

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*

Бобылев Андрей Николаевич

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

01.04.15 – Физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.ф.-м.н., профессор  
Удовиченко Сергей Юрьевич

Тюмень – 2021

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Глава 1. Обзор. Применение мемристоров, материалы и технологии изготовления мемристоров.....	14
1.1.Механизм переключения сопротивления мемристора.....	14
1.2.Технические и технологические требования к мемристорам .....	21
1.3.Влияние материалов активного слоя и электродов на характеристики мемристора.....	23
1.4.Промышленные и лабораторные методы нанесения тонких плёнок .....	29
1.5.RRAM и универсальная память.....	36
1.6.Аппаратные искусственные нейросети. Комбинированный мемристорно-диодный кроссбар для биоморфного нейропроцессора.....	39
1.7.Выводы к главе 1 .....	44
Глава 2. Технология изготовления мемристора в одном технологическом магнетронном модуле .....	46
2.1.Выбор материала активного слоя мемристора .....	46
2.2.Методика контроля стехиометрии оксида в магнетронном модуле.....	47
2.3.Изготовление плёнки смешанных оксидов металлов в магнетронном модуле . .....	54
2.4.Выбор материала проводящих дорожек кроссбара.....	59
2.5.Технология изготовления масок методом электронно-лучевой литографии .	61
2.6.Изготовление тонкой пленки оксида и проводящих дорожек мемристорного кроссбара.....	64
2.7.Выводы к главе 2 .....	66

Глава 3. Исследования пленки смешанных оксидов металлов .....	68
3.1. Исследование морфологии пленки оксидов металлов .....	68
3.2. Исследование пленки смешанных оксидов с помощью оптической спектрометрии .....	70
3.3. Измерение однородности состава плёнок смешанных оксидов по толщине .	74
3.4. Выводы к главе 3 .....	79
Глава 4. Электрические свойства изготовленных мемристоров .....	80
4.1. Обеспечение электрического контакта мемристоров с измерительной техникой .....	80
4.2. Исследование зависимости электрических характеристик мемристора от доли примесного металла в пленке смешанных оксидов.....	81
4.3. Подобие электрических свойств мемристора свойствам живого синапса .....	86
4.4. Выводы к главе 4 .....	89
Заключение .....	91
Список литературы .....	93
Приложение 1 .....	103
Приложение 2 .....	105

## ВВЕДЕНИЕ

В наши дни человечество накопило колоссальный объем информации, для обработки которой требуются не менее колоссальные вычислительные мощности. С каждым годом темпы накопления и обработки информации увеличиваются. Но современная микроэлектроника неумолимо приближается к своим фундаментальным максимумам.

Во всем мире активно разрабатывается вопрос повышения энергоэффективности и скорости вычислительной техники. Работы ведутся по трём путям: первый — применение современных наноматериалов (нанотрубки, графен и т.д.) в традиционных электронных компонентах; второй — внедрение квантовых компьютеров; третий — поиск новых электронных компонентов, совместимых с кремниевой технологией, в особенности компонентов для компьютерной памяти. Так, в данный момент идут работы над компонентами новых архитектур памяти, например, таких как: RRAM (resistive random access memory), в основе которой лежит мемристор, двухполюсник с гистерезисом в вольт-амперной характеристике (ВАХ); PCRAM (phase change random access memory), в основе которой лежит двухполюсник, сопротивление которого зависит от фазового состояния активного вещества (кристаллическое или аморфное); MRAM (magnetoresistive random access memory), в основе которого квантовомеханический эффект гигантского магнетосопротивления, проявляющийся в многослойных металлических структурах. Все перечисленные архитектуры обладают энергонезависимостью хранения информации и скоростью, сопоставимой с современными энергозависимыми архитектурами.

Мемристор (от англ. memory — память и resistor — сопротивление) — «потерянный» четвертый нелинейный пассивный элемент электроники, способный менять свое сопротивление в зависимости от протекшего через него заряда и сохранять его в полученном состоянии. Концепт мемристора был предложен Леоном Чуа в 1971 г. [1], как элемент, устанавливающий соотношение

между прошедшим зарядом и изменением магнитного потока. Однако, позже автор расширил определение на любые двухполюсники, способные изменять свое сопротивление и энергонезависимо сохранять состояние.

Способность мемристора сохранять состояние без потребления энергии позволяет использовать его, как основу для перспективных энергонезависимых устройств памяти высокой плотности. Также, исходя из характеристик мемристора, сходных с характеристиками синапса мозга, компьютер на основе мемристоров может быть построен на базе нейроморфной архитектуры. Это позволяет максимально широко использовать преимущества параллельных вычислений, что должно значительно увеличить производительность такого компьютера. Кроме того, энергонезависимость каждого мемристорного элемента при сохранении состояния в таком компьютере позволит значительно сократить энергопотребление.

**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.

Но 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 (CVD) и физического вакуумного осаждения (PVD), 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 перовскитоподобных 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 ( $W/Ti_{0,93}Al_{0,07}O_x/TiN$ ), а также бóльшим отношением сопротивлений в выключенном и включенном состояниях  $R_{off}/R_{on}$  по сравнению с чистым диоксидом титана ( $W/TiO_2/TiN$ ).

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  $\sigma/\mu(\text{конц. Ti}) = (0,549...2,918\%)$ ;  $\sigma/\mu(\text{конц. Zr}) = (5,644...7,591\%)$ ) 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 нанoeлектроники, 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 наноиндустрии 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.

## **Глава 1. Обзор. Применение мемристоров, материалы и технологии изготовления мемристоров**

Механизм работы мемристора далёк от первоначально изложенной концепции зависимости изменения магнитного потока элемента от прошедшего через него тока [1] и до сих пор не имеет исчерпывающего описания. Сам автор расширил определение мемристора до элемента, способного к обратимому переключению сопротивления под действием приложенного напряжения или прошедшего тока и сохранения полученного состояния в отсутствие внешних воздействий. Механизм переключения сопротивления зависит от применяемых материалов активного слоя и электродов, так же влияние на физику мемристора оказывает геометрия устройства.

В первой главе будут рассмотрены явления, протекающие в тонких плёнках диэлектриков во время переключения сопротивления, будет приведена классификация резистивных переключений в соответствие с характерными вольтамперными характеристиками, будут обозначены микроскопические начала резистивных переключений в оксидах и показана роль кислородных вакансий. Так же будет проведен сравнительный анализ влияния материалов активного слоя и технологий его изготовления на характеристики мемристора.

### **1.1. Механизм переключения сопротивления мемристора**

В зависимости от критериев сравнения, мемристоры классифицируют либо по типу переключения, как в работе Дж.С. Ли и др. [6], либо по типу ионов, транспорт которых лежит в основе механизма переключения, как в работе Дж. Дж. Янга и др. [7]. Поскольку в основе одного типа переключения могут лежать разные внутренние механизмы, целесообразнее рассматривать мемристоры с точки зрения типа ионов, ответственных за переключение сопротивления.

В основе работы устройств катионного типа, называемых так же устройствами электрохимической металлизации, атомными вентилями или ячейками программируемой металлизации, лежит обусловленный электрическим полем перенос катионов металлов внутри активного слоя. Такие устройства могут иметь один электрод из электрохимически-активного металла или активный слой, легированный таким металлом. Наиболее часто применяются медь [8] и серебро [9], так же возможно использование сплава таких металлов, например, CuTe [10]. Материалом второго электрода выбирается инертный металл (Au, Pt, Mo, W...) или электрохимически-инертный полупроводник (легированный Si, TaN, TiN...). В роли матрицы активного слоя обычно выступают твердые электролиты: сульфиды ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{2-x}\text{S}$ ...), иодиды ( $\text{AgI}$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_3$ ...), теллуриды ( $\text{Ge}_x\text{Te}_y$ ), селениды ( $\text{Ag:Ge}_x\text{Se}_y$ ), тройные халькогениды (Ge-Sb-Te). Могут использоваться органические полупроводники (метилсилоксан, полианилин...), аморфный кремний, вода и даже вакуумные щели между электродами. Так же, в качестве твердого электролита, могут использоваться оксиды и нитриды, такие как  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  [7].

С точки зрения технологической совместимости в первую очередь стоит рассматривать мемристоры на основе анионных материалов. Это оксиды переходных материалов, сложные смешанные оксиды, некоторые нитриды и халькогениды. Некоторые из них уже применяются в КМОП технологии в качестве подзатворных диэлектриков, интеграция других в технологические процессы не представляется сложной. В большинстве оксидов металлов процесс переключения происходит за счет транспорта анионов кислорода, или, что равноценно, положительно заряженных кислородных вакансий. Транспорт анионов в свою очередь вызывает изменение валентного состояния катионов металла матрицы оксида. Поэтому такие устройства называются устройствами памяти изменения валентности. В результате частичного восстановления атомов металлов в матрице активного слоя, происходит уменьшение сопротивления устройства, по-другому – переключение мемристора в проводящее состояние. На переключение сопротивления может влиять скорее наличие множества дефектов

кристаллической решетки, изменяющих электронный транспорт, нежели электронная структура самих диэлектрических материалов. Соответственно, многие диэлектрические оксиды (в особенности, оксиды переходных металлов) демонстрируют переключение сопротивления. Так же, переключение сопротивления должно проявляться и в диэлектрических материалах других классов, таких как галогениды, бориды, фосфиды, карбиды, теллуриды и селениды [7].

Что касается непосредственно механизма переключения, стоит учитывать, что под действием электрического поля и джоулева нагрева внутри устройства возможно протекание множества химических реакций. Область интереса включает в себя всю структуру послойно. Например, значительное влияние на процесс переключения сопротивления может оказывать как материалы электродов [11], так и даже материал подложки [12]. В большинстве случаев, новая фаза материала активного слоя, образующаяся во время начальной электроформовки устройства, оказывает наибольшее влияние на параметры переключения [13]. Стоит отметить, что влияние так же может оказать влажность среды, в которой происходят производство и измерение характеристик устройств. Соответственно, определение материала, оказывающего наибольшее влияние на переключение сопротивления, является первым ключевым шагом для точного описания механизма переключения. Так же важно определить локализацию области подвижности ионов (или других частиц) внутри устройства, вынуждающую их движение силу и характер этого движения.

В устройствах с площадью порядка микрона область переключения обычно представляет собой проводящий канал диаметром в десятки нанометров [14]. Проводящий канал образуется в процессе электроформовки (или просто – формовки), в ходе которой на образец подается напряжение (или ток), превосходящее рабочее напряжение (или ток) переключения. Полярность симметричного биполярного устройства определяется полярностью этого первого воздействия на него [15]. В случае ассиметричного биполярного устройства, полярность чаще зависит от структуры устройства, а не от полярности формовки

[16]. Возможна так же и локализация области переключения в приконтактной области устройства.

Влияние интерфейса электрод-активный слой в переключении проявляется нелинейной вольтамперной характеристикой устройства в непроводящем состоянии. В большинстве случаев, в асимметричных устройствах один интерфейс можно считать омическим контактом, в то время как второй интерфейс – выпрямляющим. Наибольшее падение напряжение в таком случае происходит на выпрямляющем контакте, что позволяет рассматривать приконтактную область устройства, как область переключения, и обуславливает общую полярность устройства. Выпрямляющую ветвь вольтамперной характеристики в таком случае можно использовать для определения области переключения [15]. Тем не менее, возможно и существование обеих полярностей переключения в одном устройстве, что указывает на сложность обеспечения омического контакта в таком устройстве и возможность переключения в обеих приконтактных областях. Переключение неполярных устройств так же может быть локализовано как у интерфейсов, так и в объеме активного слоя [7].

Подача напряжения на мемристор приводит к возникновению электрического поля и джоулева нагрева внутри активного слоя. Джоулев нагрев является результатом высокой плотности тока (порядка  $10^6$  А/см<sup>2</sup>), сопровождающей переключения в наноразмерных устройствах. Нагрев и поле сосуществуют во всех переключениях сопротивления, но их влияние на переключение разнится в зависимости от конструкции, состава и истории работы мемристора. В зависимости от преобладания влияния поля или нагрева выделяют четыре типа переключений: биполярный нелинейный; биполярный линейный; неполярный бистабильный; неполярный пороговый (рисунок 1 a-d). Во всех случаях выделяют четыре сосуществующих движущих силы, оказывающих влияние на перераспределение вещества в активном слое: электрическое поле; кинетическая энергия электрона; градиент концентрации ионов (или кислородных вакансий); температурный градиент (рисунок 1 e-h).

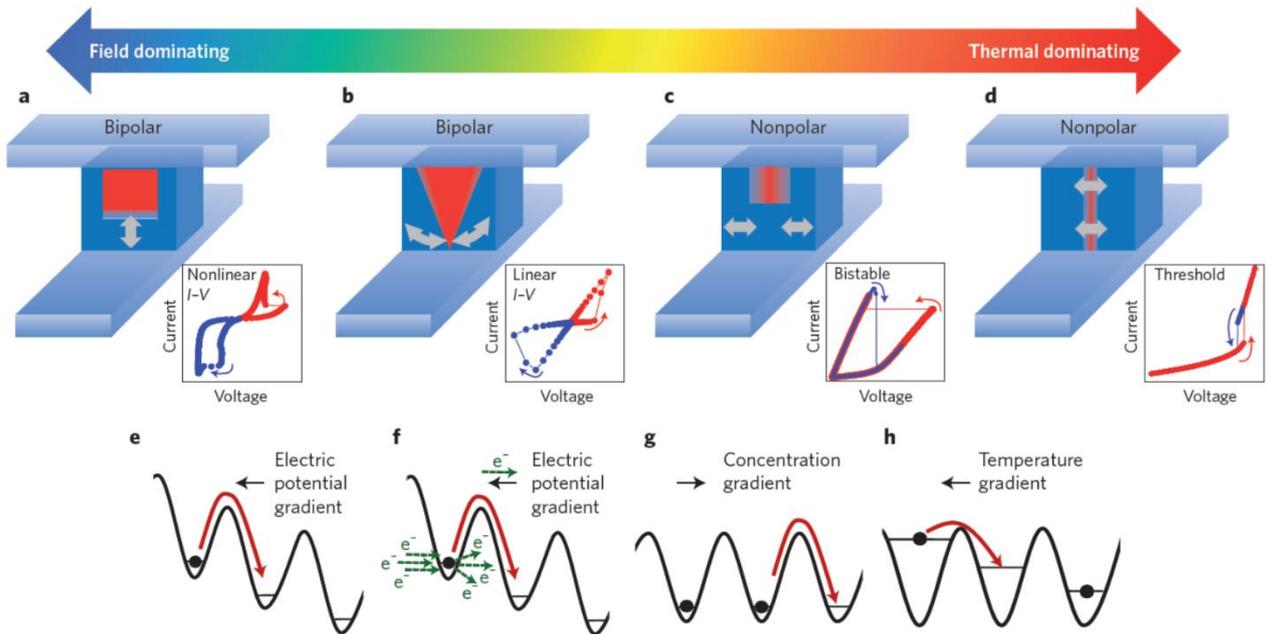


Рисунок 1. Движущие силы, механизмы транспорта ионов и соответствующие вольтамперные характеристики разных типов переключения. a-d – схематичное представление проводящих каналов (красные) внутри матрицы активного слоя (синие) в соответствие с типами переключения и соответствующие им вольтамперные характеристики. Серыми стрелками показаны схематичные направления движения ионов при переключении. e-h – схематическое представление движения ионов в потенциальном поле матрицы оксида под действием факторов, вызывающих это движение [7].

Электрическое поле может само по себе двигать ионы кислорода и/или примесей сквозь матрицу активного слоя (рисунок 1 e). Вызванное полем движение электронов так же может передавать импульс ионам (рисунок 1 f). Направление действующей силы этих двух природ зависит от полярности приложенного напряжения, соответственно, эти силы преобладают при биполярном переключении. Нагрев увеличивает дрейф (рисунок 1 e) и диффузию (рисунок 1 g) ионов. Высокие температуры, локализованные вдоль проводящего канала, провоцируют возникновение температурного градиента. Так же, как градиент электрического потенциала и градиент концентраций носителей, температурный градиент вызывает массоперенос частиц. Транспорт кислородных

вакансий под действием электрических сил происходит вдоль проводящего канала, в то время как транспорт под действием термодинамических сил происходит перпендикулярно каналу. Диффузия может возникать в любых направлениях, поскольку градиент концентрации меняется как под действием электрических, так и под действием термодинамических сил [7].

Дополняют картину механизмы электронного транспорта. Во многом именно особенности электронного транспорта определяют финальный вид вольтамперной характеристики устройства. Возможные механизмы электронного транспорта представлены на рисунке 2.

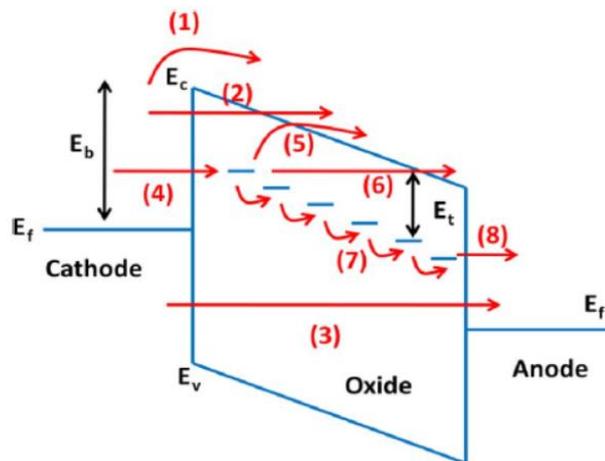


Рисунок 2. Механизмы проводимости в структурах металл-диэлектрик-металл: 1) эмиссия Шоттки; 2) туннелирование Фоулера-Нордхайма; 3) прямое туннелирование; 4) туннелирование катод-ловушка; 5) эмиссия Пула-Френкеля; 6) Ф-Н-подобное туннелирование ловушка-зона проводимости; 7) туннелирование ловушка-ловушка; 8) туннелирование ловушка-анод [17].

1) эмиссия Шоттки – инжекция термически-активированных электронов в зону проводимости над барьером; 2) туннелирование Фоулера-Нордхайма – туннелирование электронов с катода в зону проводимости, обычно возникающее при высоких полях; 3) прямое туннелирование – туннелирование электрона непосредственно из катода в анод, возникающее при достаточно тонком слое оксида. При наличии должного количества электронных ловушек (таких, как кислородные вакансии) в дело вступают следующие механизмы: 4)

туннелирование из катода в ловушки; 5) эмиссия Пула-Френкеля – эмиссия электронов из ловушек в зону проводимости; 6) подобное туннелированию Фоулера-Нордхайма туннелирование из ловушек в зону проводимости; 7) туннелирование ловушка-ловушка в форме моттовской прыжковой проводимости между локализованными в ловушках состояниями электронов или в форме металлической проводимости в случае наложения областей локализации электронов (при большом количестве ловушек); 8) туннелирование из ловушек на анод [17].

Обобщая выше изложенное, можно сказать, что переключение в мемристорах анионного типа при доминировании электрического поля в механизме переключения будет наблюдаться биполярное переключение и при доминировании термодинамических эффектов будет наблюдаться неполярное переключение. При проращении проводящего канала в приконтактной области, будет наблюдаться нелинейная выпрямляющая вольтамперная характеристика непроводящего состояния мемристора, указывающая на присутствие барьера Шоттки, и нелинейная характеристика проводящего (включенного) состояния, говорящая о присутствии остаточного туннельного барьера. Если проводящий канал пронизывает весь активный слой и связывает электроды, вольтамперные характеристики включенного и выключенного состояния мемристора будут существенно линейными. В таком случае переключение происходит в результате изменения состава, объема и геометрии проводящего канала, что происходит в результате дрейфа ионов, индуцированного электрическим полем и термически обусловленной горизонтальной диффузией. Увеличение термодинамического влияния на переключение приводит к его неполярному характеру. Обратное переключение в непроводящее состояние обычно объясняется термическим разрывом (подобно предохранителю) проводящего канала, обусловленным термодиффузией, усиленной градиентом концентрации. Пороговые переключения наблюдаются в материалах с переходом металл-диэлектрик, демонстрирующих явление отрицательного дифференциального напряжения (таких, как  $\text{VO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ). Во время такого переключения локальный нагрев под действием тока

высокой плотности переводит область переключения в проводящее состояние, уменьшение тока ведет к обратному переходу при близком напряжении. Точный механизм на данный момент не ясен. Такие переключения не являются энергонезависимыми, поэтому представляют наименьший интерес.

## 1.2. Технические и технологические требования к мемристорам

В первую очередь, чтобы избежать удорожания производства, нужно обеспечить соответствие применяемых материалов существующим технологическим процессам. В современной КМОП технологии уже широко применяются оксиды металлов в качестве подзатворных диэлектриков ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TaO}_2$ ...). Металлы (Pt, Au, W, Ti...) так же уже внедрены в технологию. В целом, метод молекулярно-пучковой эпитаксии, являющийся основным промышленным методом осаждения, позволяет работать с любыми достаточно чистыми однородными твердотельными материалами. Следственно, из всех предлагаемых мемристорных устройств для промышленного внедрения на данный момент не подходят только мемристоры на основе органических материалов и мемристоры с применением наночастиц в активном слое.

Во вторую очередь, внедряемое устройство должно удовлетворять требования архитектур, с которыми оно интегрируется, и общие требования производительности, диктуемые актуальным уровнем развития техники. Рабочие параметры мемристора на данный момент далеки от уровня, необходимого для массового внедрения технологии в товары потребительского уровня. На данный момент главным требованием является обеспечение стабильности рабочих параметров мемристоров от элемента к элементу и отсутствие значительной деградации параметров в минимум  $10^6$  циклических переключениях у каждого из них. При этом время переключения мемристора должно быть в пределах 0,1 нс, а время сохранения состояния должно превышать 10 лет ( $>3 \times 10^8$  с). Кроме того,

существуют проблемы интеграции мемристоров в традиционные КМОП системы, связанные с несоответствием рабочих напряжений мемристоров  $V_{set}/V_{reset}$  к интегрированным кремниевым транзисторам и слабым отношением сопротивления в выключенном состоянии к сопротивлению во включенном состоянии  $R_{off}/R_{on}$ . Пригодный для внедрения мемристор должен переключаться при напряжениях в пределах 1,8 В при работе с узлами, произведенными по 90 нм КМОП техпроцессу, а при работе с 10 нм FinFET транзисторами, напряжение переключения должно уменьшиться до 0,7 В. При этом токи не должны превышать 100 мкА [18, 19]. Несмотря на массовость исследований, в коммерческое производство мемристор до сих пор не внедрен: есть образцы, соответствующие отдельным условиям, но удовлетворяющих всем требованиям сразу нет. Одним из путей, облегчающих внедрение является уточнение требований для разных нужд. Соответствующие данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. требования к параметрам мемристора в зависимости от предполагаемой области применения [7].

Характеристика	Хранение (ПЗУ)	Память (ОЗУ)	Логика	Нейросети
Воспроизводимость – допустимый процент брака	< 10%	< 1%	< 20%	< 50%
Выносливость – количество переключений без деградации	> $10^4$	> $10^{16}$	> 100	$100-10^6$
Энергия переключения, пДж	< 1	< $5 \times 10^{-3}$	не важно	не важно
Скорость переключения, нс	< $10^4$	< 0,1	не важно	не важно
Время сохранения состояния, с	> $3 \times 10^8$	$10^2-10^6$	> $10^4$	$10^0-10^4$
Отношение $R_{off}/R_{on}$	> 10	> 50	> 100	> 500
Сопротивление $R_{off}$ , Мом	> 1	> 0,1	> 10	> 100
Нелинейность, $I(V_{set})/I(V_{set}/2)$	$10^2-10^4$	$10^2-10^3$	> 10	не важно
Количество доступных состояний	2-16	2	2-16	2-32
Плотность расположения на кристалле	> $(10 \text{ нм})^{-2}$ > 4 слоёв	> $(10 \text{ нм})^{-2}$	> $(20 \text{ нм})^{-2}$ > 4 слоёв	> $(10 \text{ нм})^{-2}$ > 4 слоёв

Ключом к получению мемристора с контролируемым переключением сопротивления, удовлетворяющего все технологические и технические требования выглядят проектирование и контроль процесса производства устройств на основе материалов с заданными структурными и/или химическими дефектами. Все приведенные данные опираются на уже существующие архитектуры, внедрение архитектур на основе мемристоров может значительно изменить и требования к ним. Работа по улучшению характеристик мемристора идет по нескольким путям: 1) поиск новых материалов; 2) исследование влияния геометрии электродов и их состава на параметры мемристора; 3) купирование недостатков базовых архитектур.

### 1.3. Влияние материалов активного слоя и электродов на характеристики мемристора

С точки зрения материаловедения работы по улучшению характеристик можно разделить на три основные ветви: 1) исследование мемристоров на основе бинарных неорганических оксидов переходных металлов [11, 20-27]; 2) исследование мемристоров на основе органических плёнок и наночастиц, электролитических материалов, халькогенидов и гетерогенных плёнок [28-31]; 3) исследования влияния добавок к бинарным оксидам переходных металлов [32-35].

Так, актуальная волна интереса к мемристорам началась с работы Д.Б. Струкова и др. [20], в которой был получен мемристор на основе диоксида титана. При всей простоте изготовления таких мемристоров и соответствии рабочих напряжений напряжениям КМОП систем, их рабочие характеристики, особенно, в части выносливости в циклах и скорости деградации оставляют желать лучшего (таблица 2) [11]. Дальнейшие работы охватывают спектр оксидов многих d- и даже нескольких f-элементов, некоторые из которых обладают отдельными удовлетворительными характеристиками, но ни один из представленных

бинарных оксидов так и не достиг заветных значений во всех аспектах. Так оксид цинка в работе Чиу [21] демонстрирует удовлетворительные  $R_{off}/R_{on}$  и выносливость, но слишком большое время переключения. Оксид циркония в работе Авайса и др. [22] удовлетворяет только текущим требованиям по напряжению переключения. Оксид гафния в работе Говорону и др. [23] обладает отличными напряжениями переключения и выносливостью, хорошим временем переключения, но не удовлетворяет требованиям по времени сохранения состояния. Оксид тантала в работе Взя и др. [24] демонстрирует выдающиеся время сохранения состояния и выносливость, но не удовлетворяет даже текущие требования к напряжениям переключения. Оксиды же лантанидов, таких как  $GdO_x$  в работе Дебаньян и др. [25] и других редкоземельных элементов не демонстрируют каких-либо выдающихся параметров. Кроме того, стоимость сырья для их производства относительно высока по причине относительно редкой распространенности и сложности обработки минералов, что делает их менее перспективными, по сравнению с большей частью переходных металлов.

Таблица 2. Сравнение параметров мемристоров на основе бинарных оксидов.

Материал	$V_{set}/V_{reset}$	$R_{off}/R_{on}$	Время переключения	Время сохранения состояния	Выносливость	Ссылка
$TiO_2$	1 В/-1,5 В	10	1 мкс	$10^4$ с	$10^4$ циклов	[20, 26]
ZnO	1 В/-0,5 В	100	10 мс	н.д.	$10^6$ циклов	[21]
$ZrO_2$	1 В/-1 В	>10	н.д.	106 с при 300 К	>50 циклов	[22]
$HfO_2$	0,5 В/-0,5 В	>50	5 нс	105 с при 200 °С	$5 \times 10^7$ циклов	[23]
$TaO_x$	2 В/-1,5 В	>600	10 нс	10 лет при 85 °С	$10^9$ циклов	[24, 27]
$GdO_x$	4 В/-4 В	>70	н.д.	$3 \times 10^4$ с	$10^5$ циклов	[25]
Цель	1,8 В/-1,8 В (0,7 В/-0,7 В)	>500	0,1 нс	$>3 \times 10^8$ с	$10^6$ циклов	[18, 19]

Некоторые мемристоры на основе таких экзотических материалов, как титанат стронция ( $SrTiO_3$ ) [28], система медь – оксид кремния [29], система

полианилин – электролит (PANI) [30], сульфид меди [31], демонстрируют удовлетворительные отдельные характеристики. Тем не менее, в связи со слабой совместимостью с КМОП технологией (или полной несовместимостью) и нестабильными физическими свойствами, они представляют меньший интерес для дальнейших исследований [18].

Использование смешанных оксидов в качестве активного слоя мемристора с одной стороны незначительно усложняет технологию производства, с другой, позволяет очень тонко настраивать важные характеристики мемристора и их соотношения. Введение примесей в бинарные оксиды способно улучшить как их характеристики, так и стабильность этих характеристик. В одной из первых работ, сообщивших о таком улучшении, К.-С. Пенг и др. [32] проводят сравнительный анализ бинарного оксида гафния, оксидов гафния с тремя разными примесями. В таблице 3 приведены значения относительных погрешностей некоторых параметров мемристора. Видно, что некоторые примеси способны улучшить стабильность параметров мемристора.

Таблица 3. Сравнение стабильности характеристик мемристоров [32].

Материал	$\sigma/\mu(R_{off})$ , %	$\sigma/\mu(R_{on})$ , %	$\sigma/\mu(V_{set})$ , %	$\sigma/\mu(V_{reset})$ , %
HfO <sub>2</sub>	18,8	34,1	8,2	5,8
Hf <sub>x</sub> Gd <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub>	9	15	3,37	н.д.
Hf <sub>x</sub> La <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub>	36	35	14,5	13,8
Hf <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> O <sub>y</sub>	6,86	5	5	2,75

При добавлении примеси атомов алюминия в оксиды четырехвалентных переходных металлов могут улучшаться не только стабильность, но и абсолютные значения характеристик мемристора. Так, соединение Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> в работе А.П. Алёхина и др. [33], демонстрирует увеличение отношения  $R_{off}/R_{on}$  в сравнении с бинарным оксидом TiO<sub>2</sub>. Это обусловлено увеличением объемной плотности кислородных вакансий в материале. Также уменьшается энергия связи ион кислорода – ион металла, что приводит к увеличению подвижности кислородных

вакансий. Увеличение подвижности кислородных вакансий в свою очередь приводит к уменьшению напряжения переключения состояния мемристора, что позитивно сказывается на энергопотреблении и расширяет перспективы интеграции с КМОП компонентами.

Диоксид циркония в чистом виде демонстрирует потенциал для внедрения в роли активного материала мемристора. А.Н. Михайлов и др. в своей работе показывают [34], что внесение примеси оксида иттрия способно еще улучшить характеристики этого материала. Так, отношение  $R_{off}/R_{on}$  стабилизированного иттрием диоксида циркония возрастает практически на порядок по сравнению с этим отношением бинарного диоксида. Стоит отметить, что авторы в своей работе использовали широко распространенную техническую керамику YSZ (yttria-stabilized zirconia) с молекулярным содержанием  $Y_2O_3$  в оксиде равным 12%.

В работе Жанга и др. [35], с помощью моделирования изучалось влияние примесей алюминия, титана и лантана на образование и движение кислородных вакансий в релаксированных и нерелаксированных решетках кристаллов диоксида гафния и диоксида циркония. Показано, что энергия образования вакансий в диоксидах гафния и циркония может уменьшаться при внесении примесей алюминия и лантана (рисунок 3 **a,b**). Такое влияние позволяет судить о увеличении количества вакансий при внесении примеси. Кроме того, показано, что внесение примесей может облегчать движение вакансий в зависимости от направления движения (в сторону примесного иона или от него) (рисунок 3 **с**).

Эти результаты указывают на возможность улучшения характеристик мемристоров (уменьшения напряжения переключения, увеличения скорости переключения) с помощью легирования мемристорных материалов. Несмотря на то, что моделирование проводилось для кристаллических материалов, качественно эти результаты распространяемы и на аморфные оксиды, поскольку учитывают влияние иона примеси на окружение в целом.

Работы по улучшению характеристик за счет внесения примесей в оксиды металлов, составляющих плёнку активного слоя мемристора, охватывают широкий круг веществ и демонстрируют преимущества данного направления. До

сих пор не проводилось исследования влияния изменения количества примеси на характеристики мемристора. Результаты такой работы представлены в четвертой части IV главы диссертации.

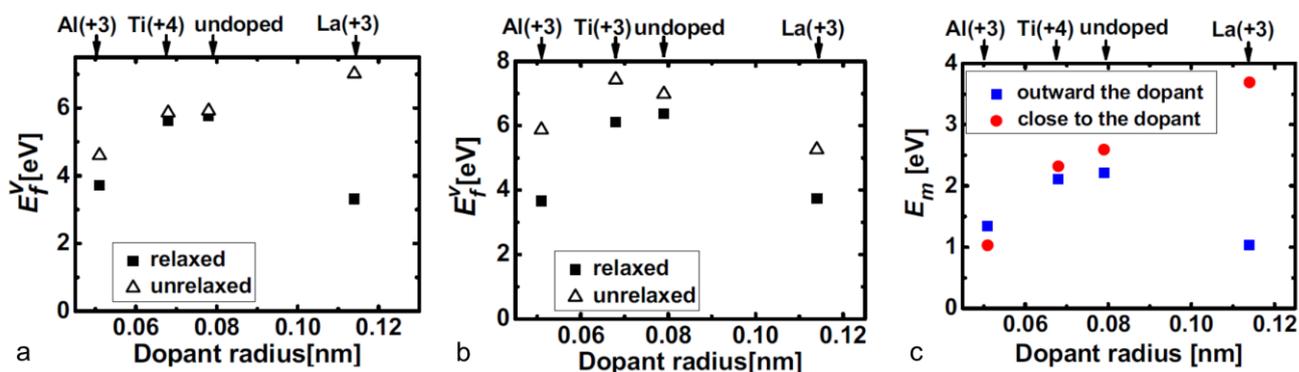


Рисунок 3. **a** – энергии образования кислородных вакансий в решетках чистого и легированных HfO<sub>2</sub>; **b** – энергии образования кислородных вакансий в решетках чистого и легированных ZrO<sub>2</sub>; **c** – энергии активации кислородной вакансии в зависимости от направления движения в чистом и легированных ZrO<sub>2</sub> [35].

Влияние электродов распространяется на многие характеристики мемристора. Как было показано в параграфе 1.1, в зависимости от выбора электрода может меняться и внутренний механизм переключения, что сказывается на вольтамперной характеристике устройства. Применение большинства металлов в качестве материала электродов в сочетании с оксидным активным слоем приводит к образованию барьера Шоттки на интерфейсе электрод-активный слой, что приводит к выпрямляющему характеру вольтамперной характеристики мемристора. В целом это не оказывает негативного влияния, даже наоборот, для применения мемристора в некоторых устройствах требуется значительная нелинейность, что указано во втором параграфе этой главы [7]. Металлические электроды просты и технологичны, а использование благородных металлов позволяет избежать деградации материала активного слоя, поскольку мигрирующие ионы кислорода задерживаются на интерфейсе электрод-активный слой, не взаимодействуя с металлом и не диффундируя в окружающую среду. Это обстоятельство позволяет им

участвовать в обратном переключении, что положительно сказывается на количестве переключений, которое способно выдержать устройство.

Зачастую, для улучшения адгезии электродов применяют нанесение тонкого адгезивного под слой непосредственно электрода. Для этого применяются активные металлы-геттеры, такие как титан, цирконий, хром, тантал. Такие подслои под верхним электродом контактируют непосредственно с активным слоем, что приводит с одной стороны к задержке в них ионов мигрирующих ионов кислорода, что несколько снижает выносливость устройства, с другой стороны такой слой служит источником дополнительных кислородных вакансий, что уменьшает напряжение переключения и может увеличивать отношение  $R_{off}/R_{on}$  [36].

Между активным слоем и электродом так же могут наноситься тонкие керамические слои, или же сам электрод может быть выполнен из проводящего керамического материала. В первом случае это может быть диэлектрический материал, ограничивающий ток через устройство. Например, четырехнанометровый слой  $Al_2O_3$  применяется в работе М. Презиосо и др. [5] между нижним электродом и активным слоем в качестве туннельного барьера, ограничивающего ток на уровне 600 мкА во включенном состоянии. Примером второго случая является применение  $TiN$  в качестве материала электрода в работе Дж.С. Квака и др. [37] (рисунок 4).

Применение такого электрода позволяет ограничивать диффузию ионов кислорода и собирать мигрирующие при переключении ионы кислорода в тонком приинтерфейсном слое, как в своеобразном депо, с возможностью обратной их миграции, поскольку при этом не образуются химических связей. Толщина такого приинтерфейсного слоя не превышает пяти нанометров (рисунок 4), что не накладывает значительных ограничений на толщину всего электрода.

В целом, функция электродов мемристора, помимо собственно проводимости, заключается в ограничении диффузии ионов кислорода в окружающую среду и, в некоторых случаях в ограничении тока или индуцировании дополнительных вакансий в активном слое. Все перечисленные

материалы либо уже используются в КМОП техпроцессах, либо их внедрение не повлечет значительных затрат.

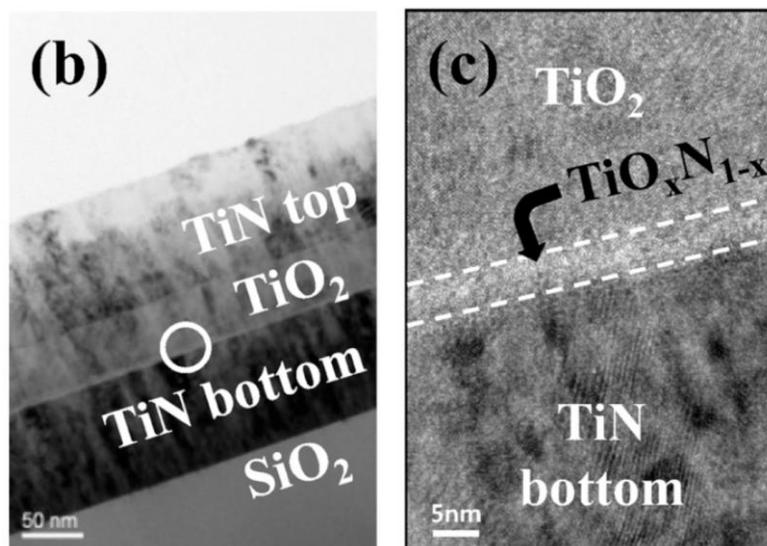


Рисунок 4. Просвечивающий электронный микрограф тонкого среза структуры TiN/TiO<sub>2</sub>/TiN и увеличенное изображение области с подслоем, агрегирующим ионы кислорода на интерфейсе электрод-активный слой [37].

#### 1.4. Промышленные и лабораторные методы нанесения тонких плёнок

В промышленных КМОП техпроцессах для нанесения металлических и диэлектрических тонких плёнок используется метод молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ). Это сверхвысоковакуумный метод, позволяющий выращивать тонкие пленки и гетероструктуры с моноатомно гладкими границами и заданным профилем легирования, исключая любые атмосферные загрязнения. В основе метода лежит осаждение испарённого в молекулярном источнике вещества на нагретую подложку. Нагрев позволяет выращивать кристалл с заданным направлением решетки, соответствующим направлению решетки подложки. Испарение вещества из тигля может происходить как термическим методом, так и за счет локального нагрева электронным лучом. К особенностям метода

относятся: сверхвысокий вакуум в рабочей камере ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$  Па); высокая чистота распыляемых материалов (99,999999%); трехступенчатая вакуумная система (форвакуумный насос, турбомолекулярный насос, адсорбционный насос); невысокая скорость роста плёнок (до 1000 нм в час). Достоинства и недостатки метода следуют из его особенностей: сверхвысокий вакуум в сочетании с исключительной чистотой материалов позволяют получать тонкие плёнки сверхвысокой чистоты и однородности, однако ограничивают скорость и гибкость процесса; многоступенчатая вакуумная система исключает влияние атмосферы, но приводит к значительному удорожанию и усложнению системы в целом.

На другом полюсе по гибкости процесса находится метод золь-гель. В основе этого метода лежит трехступенчатый процесс: 1) образование высокодисперсной коллоидной системы (золя) 2) переход золя в гель; 3) удаление растворителя из геля (сушка). В основе таких процессов лежит гидролиз органических (например, алкоксидов) или неорганических (например, хлоридов) соединений металлов в водной, спиртовой или иной среде растворителя. В ходе реакции гидролиза образуются частицы гидроксидов размером порядка 10 нм, увеличение объемной концентрации которых приводит к образованию геля. Вариации этого метода позволяют использовать множество материалов для получения плёнок, наночастиц, массивов нанотрубок и даже аэрогелей. Метод не требует вакуумного оборудования и основан на низкотемпературном гетерогенном катализе, что обеспечивает отличную гибкость и низкую стоимость процесса с одной стороны, но с другой, делает полученные таким методом плёнки подверженным влиянию атмосферы и прекурсоров, что отрицательно сказывается на однородности состава таких плёнок [38].

Еще одним гибким методом получения тонких плёнок и наиболее распространенным для изготовления мемристоров является атомно-слоевое осаждение (АСО). Метод основан на последовательных химических реакциях между паром и подложкой в низком вакууме. АСО обладает важным свойством самоограничения роста плёнок, достигаемого за счет химического насыщения поверхности плёнки в конце первого этапа осаждения. Это позволяет

контролировать состав плёнки с точностью до одного атомного слоя. Осаждаемый материал поставляется в реакторную камеру в виде пара прекурсора, содержащего осаждаемое соединение. В ходе действия первого прекурсора материал осаждается до момента полного покрытия подложки. На подложку садится именно прекурсор, реагирующий с её поверхностью. Далее реакторная камера очищается от непрореагировавшего прекурсора и продуктов реакции продувкой инертным газом. Для активации поверхности нанесенного прекурсора и удаления из плёнки всего, кроме целевого материала используется второй прекурсор, после действия которого камера вновь очищается продувкой (рисунок 5). При осаждении пленки смешанных оксидов, слои двух оксидов наносятся поочередно, количество слоёв разных оксидов определяется в соответствие с требуемым составом. Зачастую для разных оксидов применяются разные прекурсоры, что способствует дополнительному загрязнению осаждаемой плёнки.

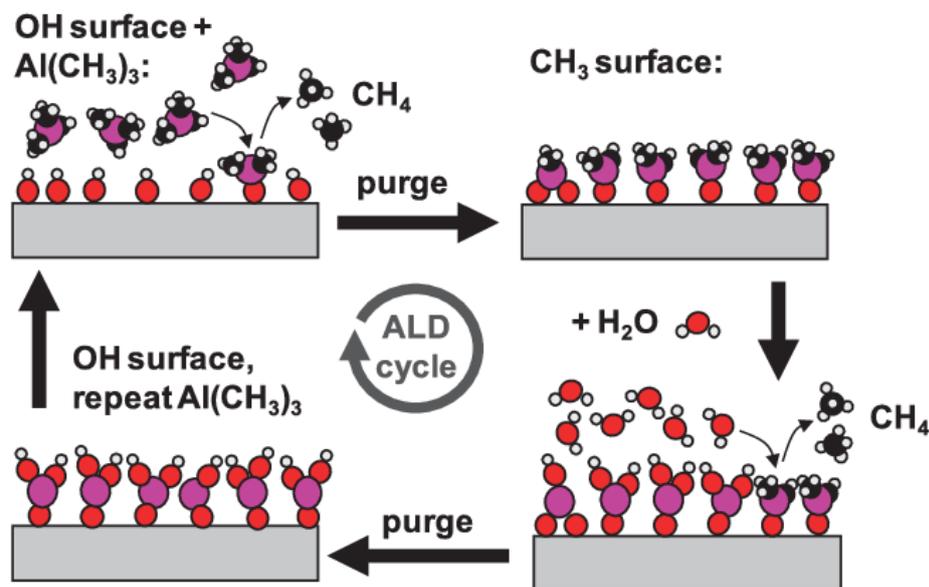


Рисунок 5. Схема процесса АСО для производства плёнок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [39].

К особенностям метода относятся послойный контроль состава плёнки, возможность работы на очень больших площадях подложки и низкая скорость роста плёнки. Типичные процессы АСО работают при давлении 100-10000 Па и температуре 20-400 °С и наносят 300-500 нм плёнки за час.

Главным недостатком АСО, наряду с низкой скоростью роста плёнок, является плохая равномерность состава получаемых плёнок по глубине, возникающая в результате того, что каждый слой осаждается в ходе отдельной химической реакции. Этот эффект усугубляется при нанесении смешанных оксидов, когда поочередно наносятся слои бинарных оксидов [40]. Следует отметить, что внесение примеси в виде металлических слоёв улучшает равномерность состава плёнки смешанных оксидов по глубине [41]. Но, такой метод нанесения снижает количество кислорода в составе плёнки, что может негативно сказаться на её удельном сопротивлении и отношении  $R_{off}/R_{on}$ , так как проводящий «шнур» мемристора и представляет из себя область со сниженным количеством кислорода. Кроме того, в процессе АСО, сопутствующие продукты реакций в виде отдельных атомов (Н, С, О, F, Cl) или радикалов (ОН) осаждаются внутри оксидных плёнок (рисунок б) и их невозможно удалить полностью [41, 42]. Это не позволяет изолировать эксперимент от влияния загрязнений.

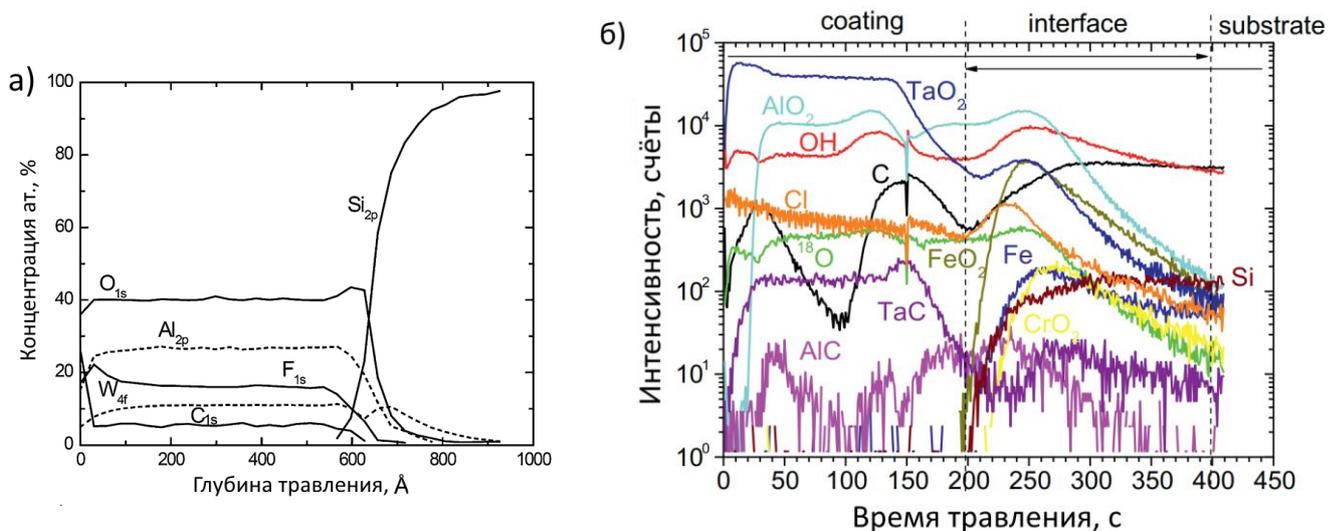


Рисунок 6. а) профиль состава АСО-плёнки по глубине, полученный методом РФЭС [41], б) профиль состава АСО-плёнки по глубине, полученный методом ВИМС [42]. В обоих случаях наблюдается наличие примесей в толще плёнки, на рисунке б) так же видно, что компоненты пленки смешанных оксидов распределены по толщине плёнки неоднородно.

Наиболее близким по чистоте плёнок к МПЭ, но гораздо более гибким с точки зрения вариации материалов является метод магнетронного распыления. Этот метод позволяет распылять металлы, диэлектрики и полупроводниковые вещества как в чистом виде, так и реактивно, получая плёнку соединения, распыляя мишень из чистого металла в среде реактивного газа. Магнетронный метод относится к высоковакуумным, с рабочим давлением в реакторной камере от 0,01 до 10 Па (типичные значения – 0,2-0,3 Па) и базовым давлением до  $10^{-5}$  Па, что позволяет изолировать процесс от влияния атмосферы. Распыление мишеней происходит за счет аномально тлеющего разряда аргоновой плазмы (рисунок 7). Применение инертного газа в качестве рабочего газа исключает его влияние на состав получаемой плёнки.

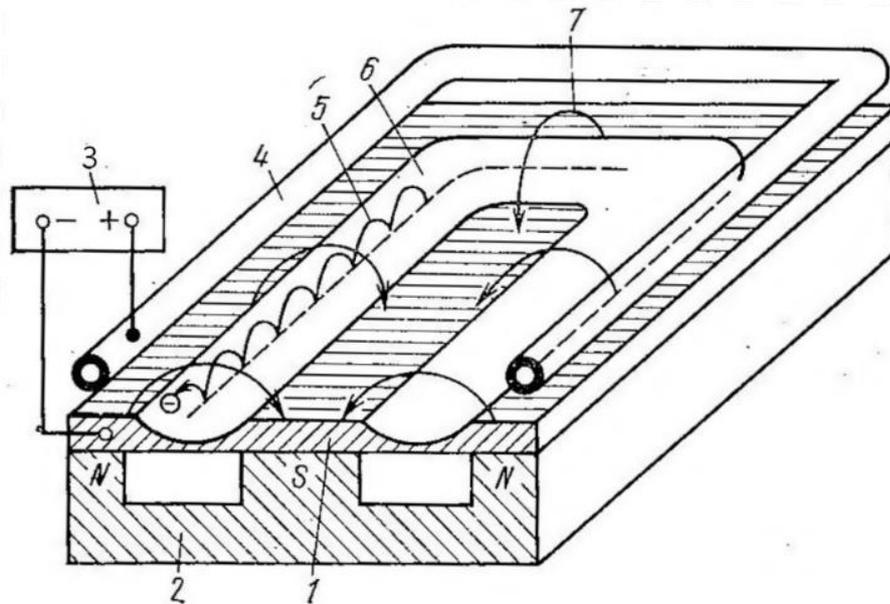


Рисунок 7. Схема магнетрона с плоским катодом. 1 – катод (мишень), 2 – постоянный магнит, 3 – источник питания, 4 – анод (подложка), 5 – траектория электронов, 6 – область распыления, 7 – силовые линии магнитного поля [43].

Возможно нанесение как на холодную подложку, так и на нагретую, для эпитаксиального роста плёнки. Одновременное распыление нескольких мишеней в одной камере позволяет получать плёнки из сплавов или смешанных соединений. Регулирование скорости распыления на каждом отдельном магнетроне позволяет в широких пределах управлять составом получаемых

плёнок. Регулирование скорости подачи реактивного газа позволяет контролировать стехиометрию получаемых плёнок. Скорость роста плёнки регулируется в широких пределах, достигая 10 мкм в час для некоторых систем. Получаемые плёнки обладают высокой однородностью как по площади, так и по толщине. Все перечисленные достоинства метода позволяют использовать его как для промышленных, так и для лабораторных нужд. Благодаря гибкости процесса, чистоте и однородности получаемых плёнок, магнетронный метод отлично подходит для опытных работ в области электроники, как наиболее близкий к промышленному методу МПЭ вакуумный метод.

Как наиболее гибкие, и при этом позволяющие получать равномерные гомогенные плёнки, для качественного сравнения выбраны общепринятый для изготовления мемристоров метод АСО и метод магнетронного распыления.

В патенте Алехина и др. [44] заявлен мемристор на основе тонкой плёнки смешанных оксидов  $Me^1_xMe^2_{1-x}O_y$ , где  $Me^1$  может быть титаном, цирконием или гафнием, и  $Me^2$  – алюминием, скандием или иттрием. Добавление в оксид четырехвалентного металла примеси трехвалентного металла с ионным радиусом равным 0,7-1,2 ионного радиуса основного металла достигается улучшение электрических свойств и их стабильности. Для проверки заявленных улучшений были получены устройства на основе плёнки смешанных оксидов титана и алюминия  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  с электродами из палладия. Активный слой смешанных оксидов толщиной 20 нм наносился методом атомно-слоевого осаждения (АСО). Устройство показало отношение сопротивлений  $R_{off}/R_{on} = 13,1$ , относительное среднее квадратическое отклонение значений сопротивлений в низкопроводящем и в высокопроводящем состояниях лежит в пределах 5,5%, а относительное среднее квадратическое отклонение значений напряжения переключения не превышает 10%.

В эксперименте, представленном в диссертации С.А. Гудковой [40], методом АСО была получена плёнка  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  толщиной 3,7 нм. Отношение количества атомов титана к количеству атомов алюминия в плёнке изменяется от 4,0 на толщине 2 нм до 11,7 на толщине 3,1 нм. Это является следствием

раздельного осаждения плёнок диоксида титана и окиси алюминия (слой окиси алюминия наносится вслед за несколькими слоями диоксида титана) и накапливающейся при этом неоднородности поверхности. Кроме этого в толще плёнки остаются примеси прекурсоров, распределенных в ходе реакций осаждения смешанных оксидов металлов. Неоднородность распределения концентраций элементов в слое и, как следствие, неоднородность электрического поля является основной причиной нестабильности электрических характеристик устройства.

Тонкие плёнки активного слоя мемристора возможно получать методом реактивного магнетронного распыления. Этот метод, при поддержании постоянной скорости распыления, обеспечивает равномерное распределение элементов по толщине пленки и отсутствие примесей (при условии использования мишеней из чистых материалов). С точки зрения одновременного распыления двух мишеней, показателен пример неактивного одновременного распыления мишеней из титана и никеля. В работе В.А. Васильева и А.В. Хошева [45] обоснована возможность и определены параметры распыления мишеней для осаждения однородных наноразмерных плёнок Ni-Ti, с воспроизводимыми параметрами состава и сопротивления, методом одновременного магнетронного распыления двух мишеней. Тонкие плёнки диоксида титана, полученные методом реактивного магнетронного распыления, тоже демонстрируют хорошую однородность состава по толщине. В работе С. Бояджиева и др. [46], плёнки чистого диоксида титана, полученные реактивным магнетронным методом, исследовались с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Результаты приведены на рисунке 8.

В ходе эксперимента плёнка стравливалась ионным пучком, что позволило исследовать не только состав её поверхности, но и внутренний состав. Видно, что спектры при 1 и 2 минутах распыления образца (синий и голубой) полностью совпадают, что говорит об однородности материала по глубине на этом отрезке.

Результаты исследования литературы подтверждают, что магнетронный метод превосходит общепринятый метод АСО по однородности состава

получаемых плёнок чистых оксидов. Прямое сравнение двух плёнок смешанных оксидов, полученных магнетронным методом и методом АСО, будет продемонстрировано в третьем параграфе третьей главы диссертации.

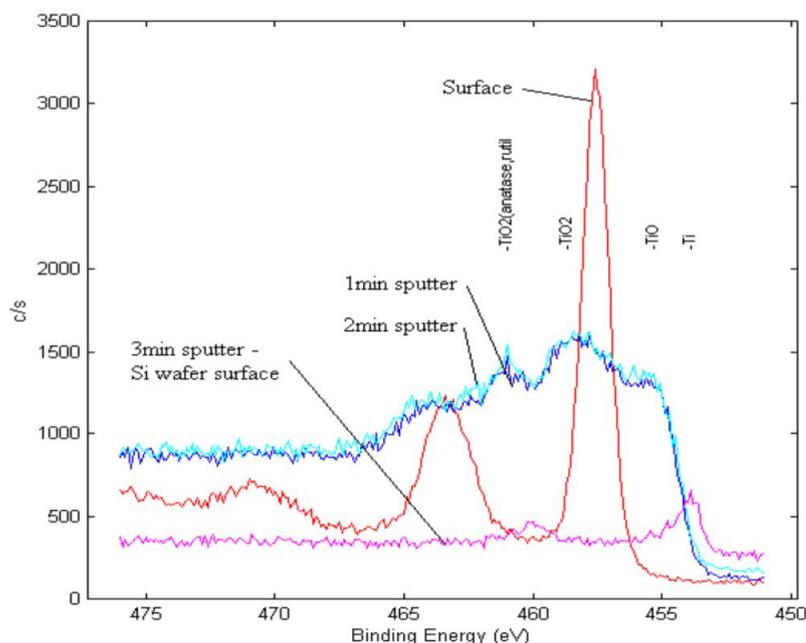


Рисунок 8. РФЭС-спектры 50 нм плёнок чистого диоксида титана. Разными цветами обозначены спектры при разном времени распыления (соответствует разным глубинам исследования плёнки) [46].

### 1.5. RRAM и универсальная память

Масштабируемость схем на транзисторах подбирается к своему пределу, кроме того, сами транзисторные логические элементы зачастую состоят из нескольких транзисторов. Присущие мемристорам высокое быстродействие, сохранение состояния без затрат энергии, малый размер и относительная простота изготовления востребованы инженерами-разработчиками сверхбольших интегральных схем. Мемристоры уже нашли применение в целом ряде концептуальных микро- и нанoeлектронных приборов: от запоминающего устройства [47] и логического вентиля [48] до персептрона [49].

Первым предложенным устройством на основе мемристора стала резистивная память Resistive Random Access Memory (RRAM или ReRAM). Первые работы, посвященные возможности использования тонких оксидных плёнок в качестве ячеек памяти появились еще в 2004-2007 годах [50-52], до объявления этих устройств, мемристорами. Ученых привлекла простота изготовления таких устройств, энергонезависимость хранения состояния в них и удовлетворительная скорость переключения, превосходящая скорость FLASH (энергонезависимая память), но недотягивающая до скорости DRAM (энергозависимая память).

Дальнейшим развитием исследований в этом направлении стала разработка архитектуры устройств RRAM на основе мемристоров. Простейшая архитектура кроссбар (crossbar) устройств (рисунок 9) при масштабировании проявляет большие токи утечек через соседние мемристоры в массиве кроссбара, что значительно осложняет идентификацию состояний выбранных мемристоров [53]. Поэтому было предложено введение селективных элементов в массив кроссбара.

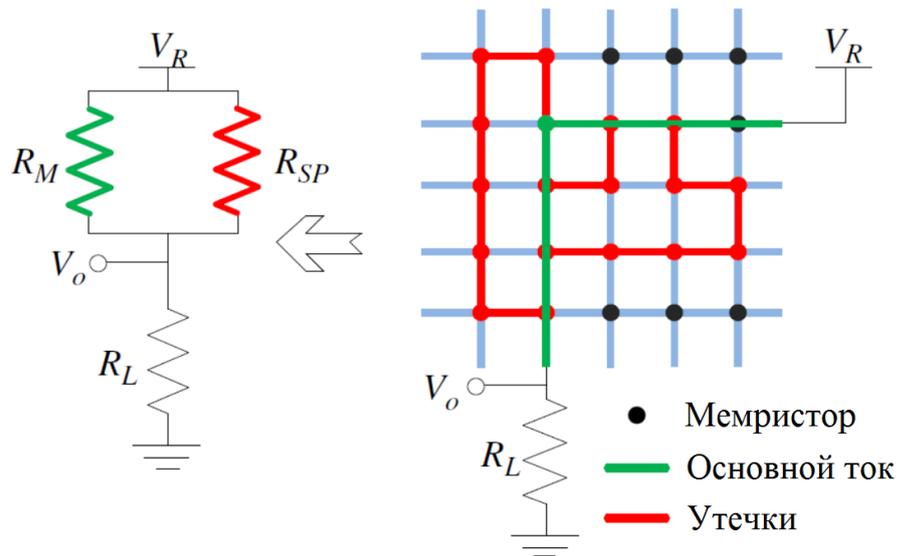


Рисунок 9. Эквивалентная схема и схематический рисунок, поясняющие возникновение утечек и невозможность однозначного определения состояния мемристора в массиве кроссбара [53].

Первые работы использовали в качестве селективного элемента транзистор. Ячейка памяти в таком случае строилась по схеме 1Т-1R (один резистивный элемент на один транзистор) (рисунок 10), по аналогии с 1Т-1С ячейкой DRAM [36].

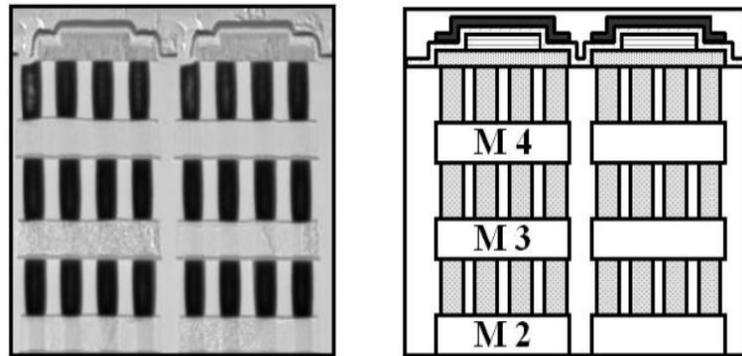


Рисунок 10. ПЭМ-микрограф среза чипа с ячейками 1Т-1R и поясняющий схематический рисунок [36].

Но такой способ организации ячеек не позволяет раскрыть преимущество мемристора по плотности упаковки, поэтому была предложена ячейка 1D-1M (один мемристор на один диод) (рисунок 11), существенно более компактная. Лиу и др. [47] заявляют, что 1D-1M архитектура в сочетании с двухслойной организацией мемристорно-диодного кроссбара позволяет значительно увеличить плотность хранения данных в сравнении с архитектурой 1Т-1R.

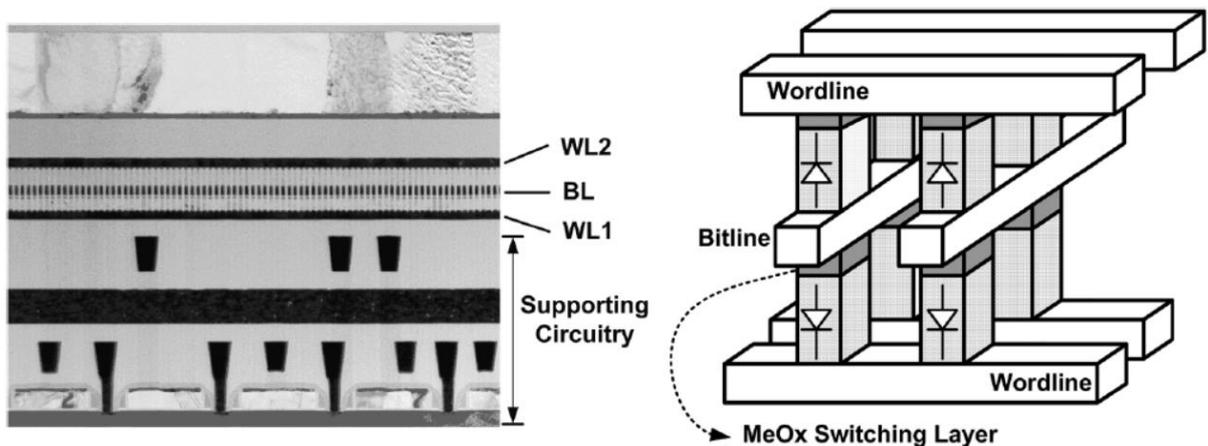


Рисунок 11. ПЭМ-микрограф среза чипа с ячейками 1D-1M и схематический рисунок мемристорно-диодного кроссбара, лежащего в основе чипа [47].

Высокие показатели производительности в сочетании с хорошей плотностью и энергонезависимостью хранения информации позволяют рассматривать мемристор и RRAM архитектуру, как основу универсальной памяти, наряду с другими перспективными устройствами [54]. Устройство универсальной памяти позволяет одновременно хранить и обрабатывать информацию, сочетая в себе скорость оперативного запоминающего устройства (ОЗУ) и энергонезависимость хранения состояний постоянного запоминающего устройства (ПЗУ). Эта концепция исключает из цикла обработки информации трансфер данных из ПЗУ в ОЗУ и обратно, являющийся одним из «бутылочных горлышек» фон-Неймановской архитектуры, ограничивающих скорость вычислений. Так же универсальная память позволяет обходиться без дополнительных шин передачи данных, что сокращает энергопотребление. Работы над такими устройствами ведутся как лабораториями IT-гигантов (Hewlett Packard), так и отдельными научными группами. Один бит информации способна хранить ячейка, состоящая из диода и мемристора, в то время как транзисторная ячейка оперативной памяти состоит из шести транзисторов. Возможность уплотнения хранения информации вкупе с энергонезависимостью, энергоэффективностью и возможностью объединения ОЗУ и ПЗУ позволяют говорить о исключительной перспективности мемристорной тематики в области IT-устройств.

#### 1.6. Аппаратные искусственные нейросети. Комбинированный мемристорно-диодный кроссбар для биоморфного нейропроцессора

Свойства мемристора и организация архитектуры кроссбар позволяют строить на их основе аппаратные искусственные нейросети. Аппаратные искусственные нейросети – это устройства распознавания и фильтрации информации, полезные при первичной обработке аудио или видео сигнала. В

частности, на основе мемристорного кроссбара можно построить аппаратный персептрон – нейросеть со всеми связанными нейронами для распознавания визуальных образов. Один из примеров таких нейросетей представлен в работе Презиосо и др. [5]. Аппаратные синапсы (изменяемые связи между нейронами) в этой работе реализованы в виде мемристорного кроссбара  $12 \times 12$ .

Уже на уровне таких устройств начинается прослеживаться биоподобность: каждый мемристор рассматривается, как синапс между нейронами, а проводимость мемристора зависит от предыстории его работы, как и проводимость синапса.

Одним из вариантов интеграции мемристоров с логическими электрическими схемами на базе КМОП структур является прототип архитектуры нейроморфного сопроцессора на основе мемристорной микросхемы, интегрированной с внешней КМОП логикой [55]. Электрическая схема сопроцессора состоит из мемристорной микросхемы, соединенной с программируемыми промышленными микроконтроллерами, и имеет возможность подключения к персональному компьютеру посредством интерфейса USB.

Мемристорная микросхема выполнена по технологии кроссбар на основе активного слоя из смешанных оксидов металлов и состоит из 128 мемристоров. Мемристоры соединены с медными проводящими дорожками, которые выводятся на края кремниевого чипа (по 8 с каждой из 4-х сторон). Активный слой мемристорной микросхемы изготовлен в магнетронном модуле комплекса NT-MDT НаноФаб-100 методом одновременного реактивного распыления двух мишеней из титана и алюминия в среде аргона и кислорода. Под активным слоем и на нём расположены взаимно перпендикулярные проводящие дорожки-электроды из нитрида титана, соединенные с концами медных проводящих дорожек, выведенных на края чипа. Маски для получения трёх слоёв структуры  $TiN/Ti_xAl_{1-x}O_y/TiN$  были изготовлены из полиметилметакрилатного резиста посредством электронно-лучевой литографии. Толщина слоя смешанных оксидов и электродов-дорожек составила по 30 нм.

КМОП-обвязка микросхемы состоит из двух микроконтроллеров семейства PIC18, взаимодействующих посредством шины I<sup>2</sup>C, и подключается к компьютеру посредством микросхемы преобразователя COM-USB. Контроллеры подключены к половинам микросхемы (по 64 мемристора на контроллер) независимо. Все мемристоры микросхемы задействуются при одновременной работе двух микроконтроллеров. На рисунке 12 представлены микрофотография рабочей зоны мемристорной микросхемы и лабораторная системная плата готового электронного устройства.

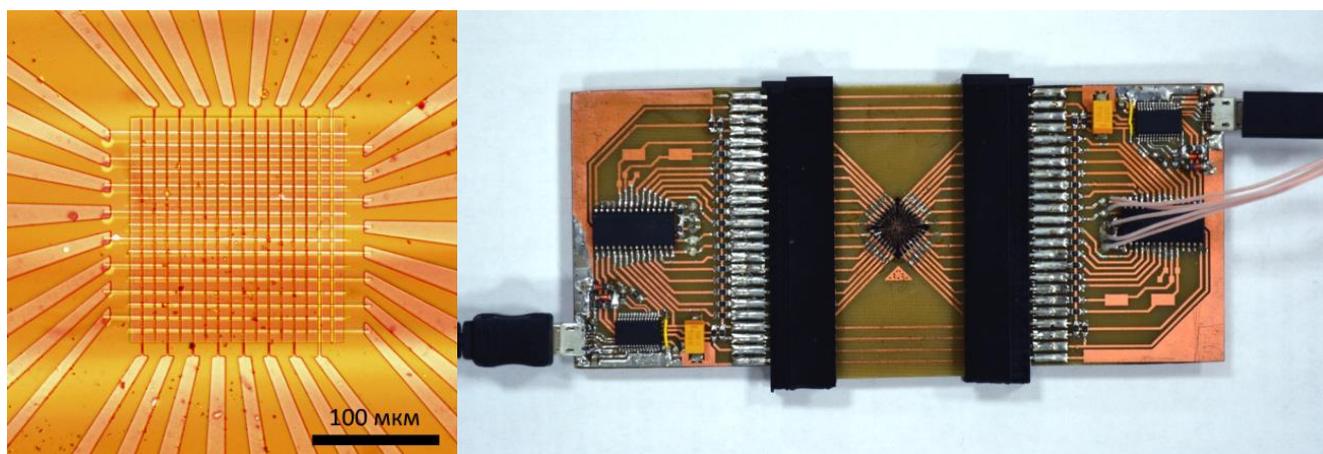


Рисунок 12. Слева представлен кроссбар-массив микросхемы, справа – лабораторная системная плата на её основе.

Известно устройство планарной запоминающей матрицы на основе комплементарной мемристорно-диодной ячейки, которая представляет собой двухслойное соединение комплементарных мемристоров и одного селектора-стабилитрона [56]. Основными недостатками построения сверхбольшой логической матрицы в планарной геометрии являются низкая степень интеграции элементов и большая длина соединительных проводников.

Дальнейшим развитием устройств на основе кроссбара явилась комплементарная мемристорно-диодная ячейка и запоминающая матрица на её основе [57], обладающая высокой степенью интеграции элементов, малым энергопотреблением и высоким быстродействием.

Комбинированный мемристорно-диодный кроссбар этой матрицы (рисунок 13) образован из ячеек, содержащих два мемристора с общим электродом, совмещенным с анодом стабилитрона, и образующихся в пересечении двух параллельных проводников с одной стороны кроссбара – шин, объединяющих соответствующие электроды мемристоров ячеек и в столбцы, и одного ортогонального к ним проводника с другой стороны, объединяющего катоды стабилитронов соседних ячеек в строки. На проводниках строк расположены стабилитроны, разделенные диэлектриком и состоящие из последовательно наносимых слоев сильнолегированного n-полупроводника, слаболегированного n-полупроводника и сильнолегированного p-полупроводника. На аноде каждого диода располагается общий металлический электрод комплементарных мемристоров, непосредственно соприкасающийся с вышележащим сплошным мемристорным слоем, на котором ортогонально проводникам строк расположены шины столбцов.

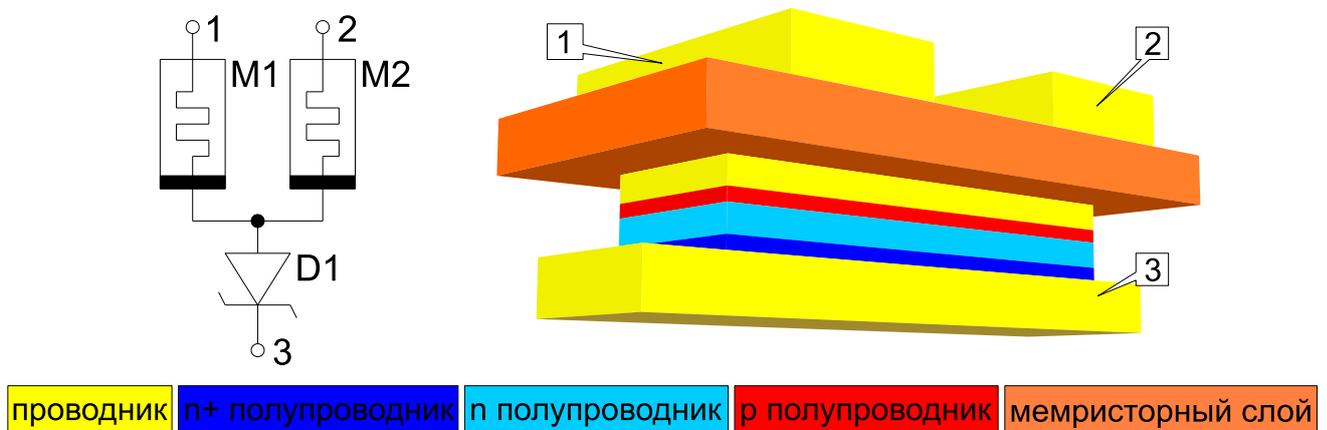


Рисунок 13. Электрическая схема и топология отдельной ячейки мемристорно-диодного кроссбара.

В матрице задействованы три из четырех возможных комбинаций включенного и выключенного состояний комплементарно включенных мемристоров. Один из мемристоров пары всегда обладает высоким сопротивлением, что позволяет уменьшить энергопотребление ячейки за счет уменьшения тока через неё в ходе операции считывания, а также уменьшает влияние неоднородности характеристик мемристоров на выходное напряжение

ячейки. Стабилитрон служит в качестве управляемого напряжением ключа и во время записи мемристоров работает в режиме пробоя. В отличие от обычного полупроводникового диода стабилитрон пропускает ток в обоих направлениях и позволяет исключить взаимовлияние ячеек при биполярном резистивном переключении. Таким образом устранены основные недостатки запоминающего устройства, построенного на униполярных мемристорах.

Предложенная 3D запоминающая матрица на основе комплементарной мемристорно-диодной ячейки может найти применение для аппаратной реализации архитектуры нейронной сети. Архитектура нейронной сети может быть предварительно запрограммирована в матрицу или изменяться в процессе работы. Сигнал на входные шины должен подаваться импульсами, в частоте следования которых закодирована информация, причем на один вход ячейки импульс приходит неизменным, а на другой – в инвертированном виде. Такой подход является биоморфным, потому что выбирается по аналогии с принципом работы биологических нейронных сетей, где информация кодируется «спайками». Импульсы на общей шине создают колебания потенциала, которые поступают на вход драйвера. Входная схема драйвера в этом случае играет роль сумматора, например, построенного по схеме интегратора, уровень напряжения на выходе которого определяется частотой поступающих импульсов на вход матрицы. Таким образом, импульсы напряжения в комплементарной паре мемристоров, работающих как делитель напряжения, взвешиваются аналогично синаптическому взвешиванию в нейронной сети, и в зависимости от записанных в мемристорах проводимостях поступают в сумматор.

Мемристорно-диодный кроссбар так же лег в основу универсальной логической матрицы, являющейся примером устройства логики на мемристорах и устройства с вычислениями в памяти, кроме того, способным работать в качестве коммутатора логических цепей в нейропроцессоре [58].

Дальнейшим развитием прототипа нейроморфного сопроцессора является биоморфный нейропроцессор [58, 59], реализующий аппаратную импульсную нейросеть для традиционных задач обработки информации, а также для

воспроизведения работы фрагмента кортикальной колонки мозга. Основной аппаратной части нейропроцессора является комбинированный мемристорно-диодный кроссбар, разработка и исследование которого были поддержаны грантом РФФИ №19-07-00272 «Электрофизические свойства комбинированного мемристорного-диодного кроссбара как нового элемента наноэлектроники, предназначенного для изготовления запоминающей и логической матриц нейропроцессора». Для изготовления сверхбольших матриц нейропроцессора необходима простая технология изготовления, пригодная для промышленного внедрения [60]. Такая технология должна обеспечить изготовление активного слоя мемристоров, слоёв диодов и проводящих дорожек в одном технологическом модуле. Таким образом, на первом этапе изготовления комбинированного кроссбара актуальным является изготовление мемристорного слоя на основе смешанных оксидов металлов и проводящих дорожек в одном технологическом модуле. С этой точки зрения, наиболее перспективным является осаждение пленок методом магнетронного распыления.

### 1.7. Выводы к главе 1

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 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. Показаны преимущества магнетронного метода. Рассмотрены перспективные варианты применения мемристоров в электронной вычислительной технике. 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.

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 финальной электрической схемы. Мемристоры на основе бинарных оксидов переходных металлов не демонстрируют требуемых параметров. Внесение металлических примесей, как правило, улучшает качества 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.

## Глава 2. Технология изготовления мемристора в одном технологическом магнетронном модуле

### 2.1. Выбор материала активного слоя мемристора

Наиболее перспективны для создания запоминающей и логической матриц мемристоры на основе оксидов переходных металлов. В мемристоре между предельными высокопроводящим и низкопроводящим состояниями имеется множество промежуточных состояний. Эти состояния можно использовать в процессах ассоциативного самообучения нейросети на основе мемристорных синапсов и одновременной обработки входных импульсов, заключающейся в их взвешивании и суммировании в запоминающей матрице. Чем шире диапазон резистивного переключения мемристора, тем больше синаптических состояний можно реализовать в нейропроцессоре. Например, в мемристоре на основе пленки диоксида титана  $\text{TiO}_2$  толщиной 30 нм и платиновыми электродами [61] отношение сопротивлений в закрытом и открытом состояниях при напряжении считывания 0,2 В имеет величину  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \approx 2$ . Чистый оксид циркония в структуре  $\text{Ti}/\text{ZrO}_2/\text{Pt}$  имеет  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} = 10^4$ , а гафния в  $\text{Pt}/\text{HfO}_2/\text{HfO}_{2-x}/\text{TiN}$ , соответственно  $10^3$  [62]. Однако такие мемристоры нестабильны с точки зрения электрических свойств во множественных переключениях. Так в работе [63] структура  $\text{Pt}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$  площадью  $1,6 \cdot 10^3 \text{ нм}^2$  и толщиной активного слоя 3 нм имеет максимальное отношение  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} = 15$  при относительных среднеквадратичных отклонениях  $\sigma/\mu(R_{\text{on}}) = 42\%$  и  $\sigma/\mu(R_{\text{off}}) = 40\%$ ; в работе [64] структура  $\text{Ti}/\text{ZnO}/\text{TiN}$  с активным слоем толщиной 23 нм и площадью  $10,4 \cdot 10^3 \text{ нм}^2$   $\sigma/\mu(R_{\text{on}}) = 30\%$ ,  $\sigma/\mu(R_{\text{off}}) = 17\%$ ; в работе [65] структура  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{TiN}$  с толщиной активного слоя 20 нм  $\sigma/\mu(R_{\text{on}}) = 50,4\%$ ,  $\sigma/\mu(R_{\text{off}}) = 68,5\%$ . Такая нестабильность сопротивлений в оксидах не дает возможности использовать их в больших мемристорных кроссбарах.

Проблему высокого разброса значений сопротивлений можно решить путем легирования оксида переходного металла. Добавление 11% ат. примеси Al в  $\text{HfO}_2$  способствует большей стабильности электрических характеристик мемристора:  $\sigma/\mu(R_{\text{on}})$  снижается с 34,1% до 5%,  $\sigma/\mu(R_{\text{off}})$  с 18,8% до 6,9% [32]. В работе [65] теоретически и экспериментально показано, что замещение 3% атомов циркония в  $\text{ZrO}_2$  атомами алюминия Al приводит к снижению  $\sigma/\mu(R_{\text{on}})$  с 50,4 % до 26,5% и  $\sigma/\mu(R_{\text{off}})$  с 68,5% до 18,3%. Наибольшая стабильность высокопроводящего состояния  $\sigma/\mu(R_{\text{on}}) = 3,3\%$  была достигнута в структуре  $\text{TiN}/\text{Ti}_{0,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_y/\text{TiN}$  [66] с толщиной активного слоя 20 нм.

Таким образом, мемристоры с примесью алюминия (в виде оксида или чистого металла) демонстрируют меньшие относительные среднеквадратичные отклонения электрических характеристик по сравнению с мемристорами на основе соответствующих бинарных оксидов.

## 2.2. Методика контроля стехиометрии оксида в магнетронном модуле

Контроль стехиометрии необходим для осаждения плёнок активного слоя мемристора с предсказуемыми свойствами. Причем полезным может быть как соблюдение естественной стехиометрии соединения, так и получение плёнок нестехиометрических составов [67, 68]. Нестехиометрические соединения (оксиды, нитриды) металлов и полупроводников активно используются в электронике и нанотехнологиях благодаря их особым физическим и химическим свойствам. Ведутся работы по созданию светодиодов на квантовых точках люминесценции – нанокристаллах кремния в пленке нитрида кремния с нестехиометрическим составом [69]. Тонкие пленки оксидов переходных металлов, изменяющие свою электропроводность при протекании через них тока, используются в качестве активного слоя мемристора [6] и мемристорного

кроссбара [70]. При изготовлении мемристоров используются и обедненные кислородом нестехиометрические пленки оксидов металлов.

При реактивном магнетронном распылении диоксида титана в режиме стабилизации мощности затруднен контроль за составом пленки. При малых парциальных давлениях реактивного газа идёт осаждение на подложку исходного материала катода-мишени. При напуске большего количества газа, достаточного для образования химического соединения, скорость распыления мишени резко падает и на подложку осаждается стехиометрическое соединение. При дальнейшем увеличении парциального давления реактивного газа скорость распыления/осаждения не меняется, за исключением случаев, когда весь реактивный газ осаждается на мишени в результате реакции окисления, что приводит к кардинальному уменьшению давления в камере и затуханию разряда. При уменьшении объемного расхода реактивного газа какое-то время продолжает осаждаться стехиометрическое соединение, при дальнейшем уменьшении скорости напуска, режим осаждения резко переключается на осаждение исходного материала мишени. Возникающий гистерезис (рисунок 14) не позволяет однозначно описывать процесс распыления и прогнозировать стехиометрию осаждаемой плёнки.

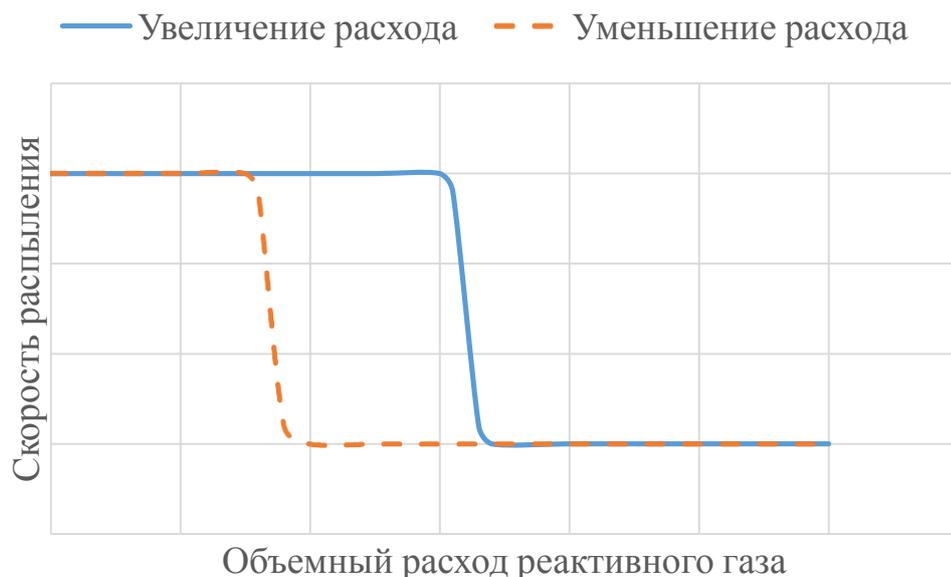


Рисунок 14. Схематический график зависимости скорости распыления от объемного расхода реактивного газа.

В данном параграфе исследуется возможность контроля состава посредством регулирования напряжения разряда и скорости натекания реактивного газа в реакторную камеру при получении нестехиометрического соединения оксида титана методом реактивного магнетронного распыления в условиях малого расхода плазмообразующего и реактивного газов.

С. Бергом и др. [71] представлена модель реактивного магнетронного распыления на примере реактивного распыления титана в среде азота. На основе моделирования показано, что отношение количества атомов азота к количеству атомов титана в осаждаемой плёнке напрямую зависит от парциального давления, и, соответственно, расхода реактивного газа. Это позволяет использовать расход реактивного газа как переменную состояния. Расчетные данные подтверждены для получения стехиометрического соединения нитрида титана. Эта модель использовалась в первую очередь для увеличения скорости нанесения стехиометрических соединений.

В [72] Б. Хоскинс и Д. Струков использовали модифицированную модель Берга для получения соединения  $TiO_x$  заданной стехиометрии. Было показано, что контроль состава осаждаемого нестехиометрического соединения возможен в условиях завихренного потока реактивного газа при относительно небольшой мощности распыления и большом отношении парциальных давлений аргона и реактивного газа. Состояние осаждаемого соединения, очевидно, зависит от парциального давления реактивного газа в реакторной камере. Поэтому переменной состояния был выбран расход реактивного газа, контроль которого осуществляется непосредственно, с помощью расходомеров. Переменная состояния была нормирована на единицу, где единице соответствовало стехиометрическое соединение, а нулю – чистый материал мишени. Нормированная переменная состояния названа окислительным фактором. Эксперимент проводился при давлении 0,08 Па и мощности разряда 150 Вт. Диаметр мишени составлял 3 дюйма. Камера откачивалась насосом Cryotorr 800 с производительностью  $1 \text{ м}^3/\text{с}$ , расход аргона составлял  $3,17 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$  (190  $\text{ссм}^3/\text{мин}$ ), расход кислорода – от 0 до  $2,67 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$  (16  $\text{ссм}^3/\text{мин}$ ). Состав

осажденных при разном окислительном факторе плёнок измерялся методом резерфордского обратного рассеяния. Экспериментальная зависимость отношения количества атомов O/Ti в осажденной плёнке от окислительного фактора  $F$  представлена на рисунке 15.

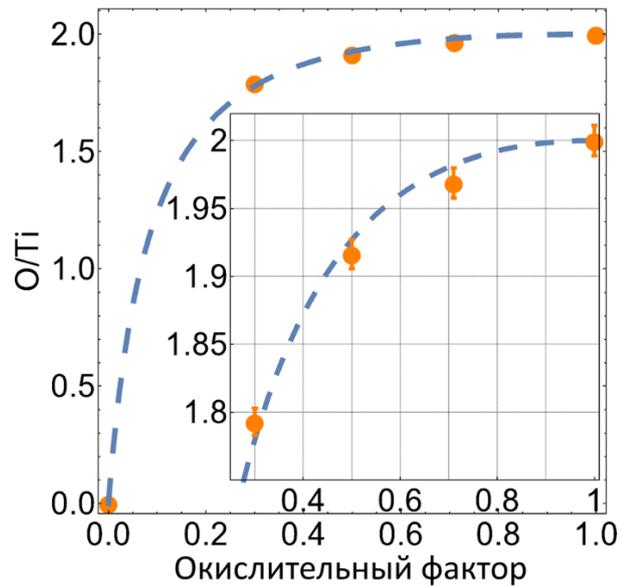


Рисунок 15. Зависимость количества кислорода в осаждаемом оксиде от окислительного фактора [72].

Настоящий эксперимент проводился в магнетронном модуле комплекса НаноФАБ-100 (рисунок 16).

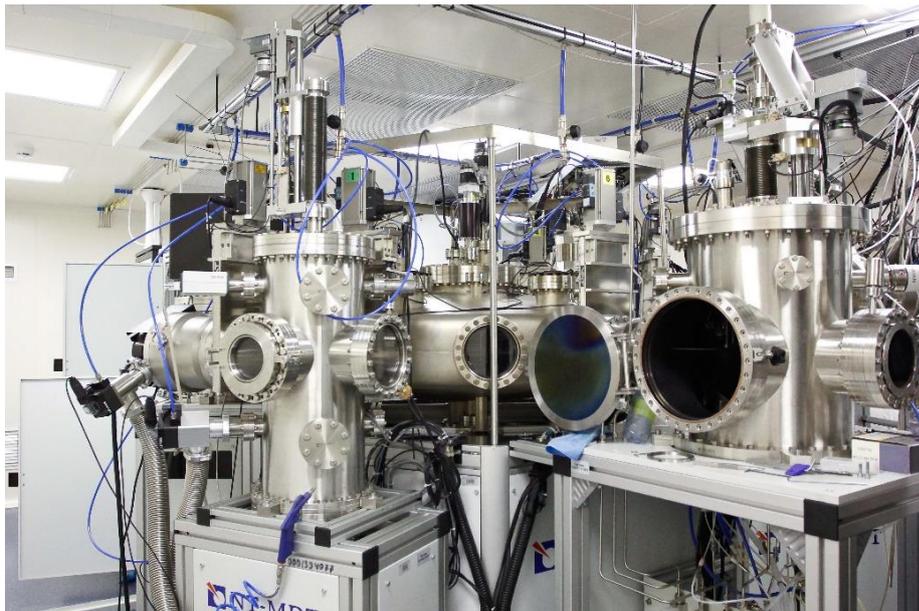


Рисунок 16. Нанотехнологический комплекс NT-MDT НаноФАБ-100. Справа находится магнетронный модуль.

Модуль оборудован турбомолекулярным насосом ВОО Edwards STP-H451 производительностью  $0,45 \text{ м}^3/\text{с}$ . Установка позволяет регулировать расход рабочего и реактивного газов с точностью до  $0,1 \text{ ссм}^3/\text{мин}$ , что соответствует  $1,67 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с}$ . Диаметр распыляемой мишени – 78 мм. Вакуумная подготовка реакторной камеры проводилась до давления  $5 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$ . Очистка поверхности мишени осуществлялась с помощью ионного источника.

Распыление проводилось при постоянной мощности 115 Вт и постоянном давлении 0,1 Па на магнетроне с импульсным драйвером. Распыляемая мишень диаметром 78 мм выполнена из титана марки ВТ1-00 (содержание титана – 99,58-99,9%). Расход аргона для поддержания рабочего давления составлял  $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$  ( $12 \text{ ссм}^3/\text{мин}$ ), расход кислорода составлял от 0 до  $2,33 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$  ( $1,4 \text{ ссм}^3/\text{мин}$ ). В первую очередь были сняты зависимости скорости роста плёнок  $\text{TiO}_x$  от объемного расхода реактивного газа (рисунок 17) и напряжения разряда от объемного расхода реактивного газа (рисунок 18). Окислительный фактор равен единице при расходе кислорода от  $2,17 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$  ( $1,3 \text{ ссм}^3/\text{мин}$ ).

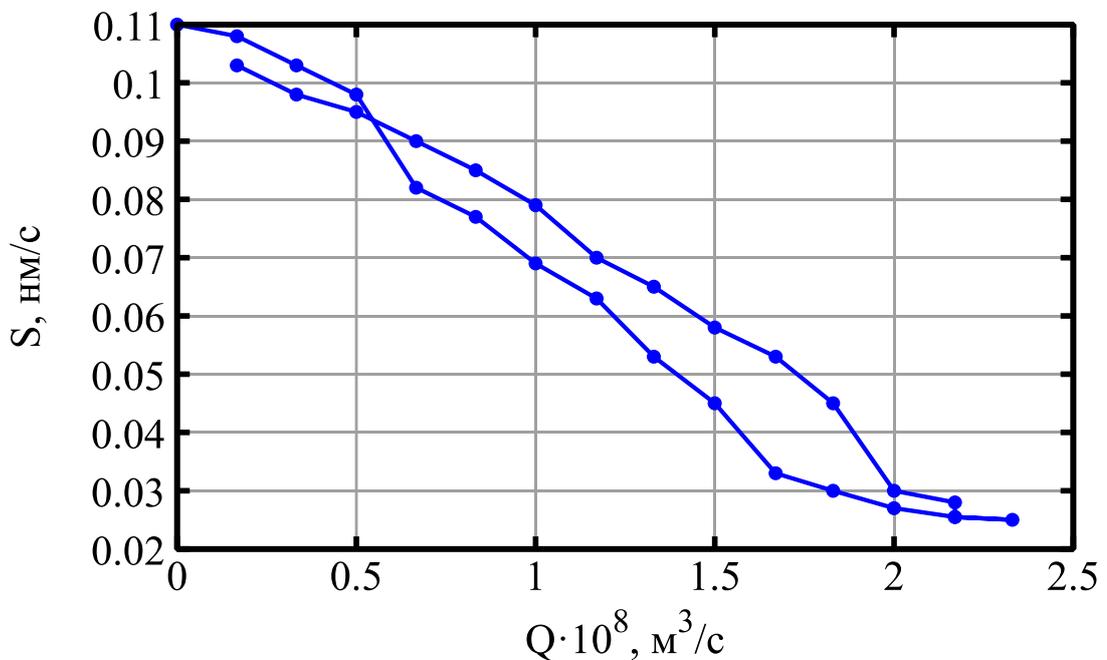


Рисунок 17. Экспериментальная зависимость скорости осаждения плёнки от расхода реактивного газа при постоянной мощности разряда и давлении в камере.

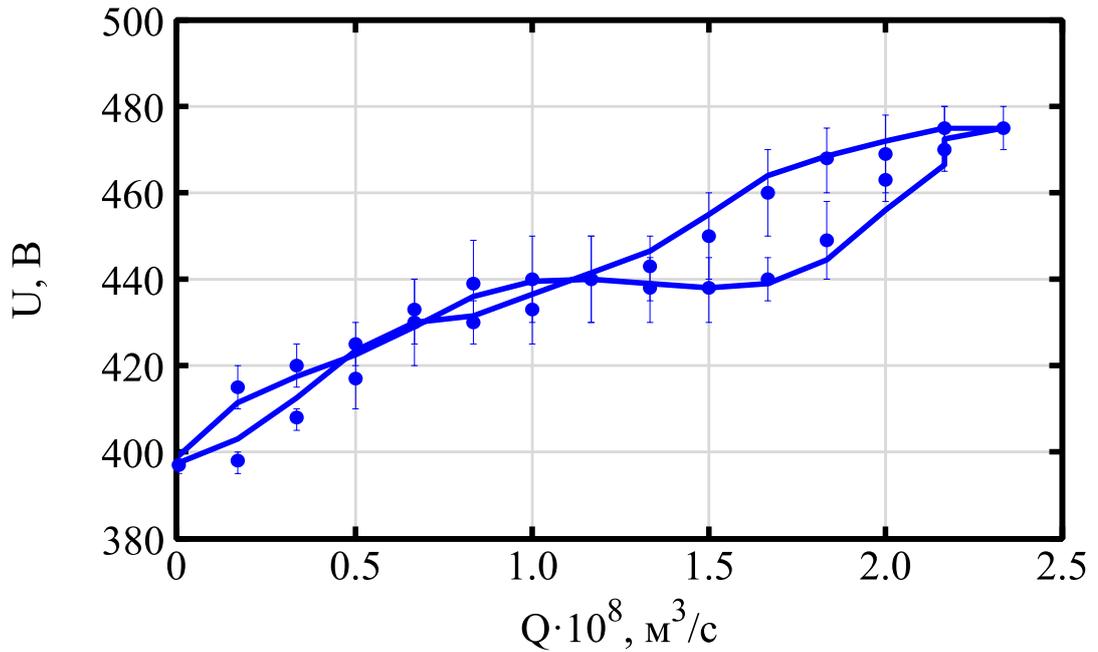


Рисунок 18. Экспериментальная зависимость напряжения разряда от расхода реактивного газа при постоянной мощности разряда и давлении в камере. Планками погрешности показаны пределы, в которых варьировалось напряжение разряда при поддержании постоянной мощности посредством обратной связи.

Экспериментальные кривые (рисунок 17, рисунок 18) показывают, что достигнутый режим распыления позволяет избежать скачкообразного поведения зависимости скорости распыления от объемного расхода реактивного газа. Тем не менее, при больших расходах кислорода и окислительном факторе более 0,5 наблюдается гистерезис зависимостей скорости распыления и (особенно) напряжения разряда от расхода кислорода. Данное обстоятельство не позволяет контролировать состав плёнки в условиях, когда он приближается к стехиометрическому. Но при достигнутом стехиометрическом режиме распыления или при  $F \leq 0,5$  характер зависимости  $U(Q)$  позволяет контролировать состав плёнки.

Для проверки стехиометрии получаемых плёнок были выбраны две точки, соответствующие окислительному фактору 0,3 и 1 и расходу кислорода  $7 \cdot 10^{-9}$  м<sup>3</sup>/с и  $2,33 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/с соответственно. Полученные при этих значениях плёнки TiO<sub>x</sub> толщиной 100 нм, осажденные на кремниевые подложки, были исследованы с

помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДРС) Oxford Instruments X-Max 20 mm<sup>2</sup> (приставка к сканирующему электронному микроскопу JEOL JSM-6510 LV) (рисунок 19). Результаты измерений приведены в таблице 4.



Рисунок 19. Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6510 LV с энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments X-Max 20 mm<sup>2</sup>.

Таблица 4. Результаты энергодисперсионной спектрометрии.

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

Отношение O/Ti при F=1 должно составлять 2. Наблюдаемое отклонение вызвано погрешностью методики измерения. Отношение O/Ti при F = 0,3 в работе [72] составляло  $\approx 1,8$ , что несколько отличается от полученного в настоящей работе значения 1,66. Различия объясняются относительно большими флуктуациями напряжения разряда при поддержании заданной мощности в магнетронном модуле и погрешностью метода ЭДРС.

Полученные результаты позволяют судить о возможности контролируемого получения нестехиометрических соединений в компактных магнетронных установках с насосами производительностью от 450 л/с. Установки с более производительными насосами позволяют устанавливать более высокие значения

расходов рабочего и реактивного газов, соответственно, регулировать отношение этих расходов в более широком диапазоне. Расходы рабочего и реактивного газов в таких условиях оказались на порядок меньше, чем в работе [72], что позволяет снизить стоимость рабочих процессов без снижения эффективности.

### 2.3. Изготовление плёнки смешанных оксидов металлов в магнетронном модуле

Для улучшения свойств мемристоров и полупроводников применяется внесение примесей в состав основного материала. В индустрии полупроводников для смещения характера полупроводника в донорную или акцепторную сторону применяется легирование основного монокристаллического материала термодиффузионным или ионно-имплантационным методом. При производстве тонких плёнок смешанных оксидов металлов или других соединений методом магнетронного распыления возможно внесение примеси непосредственно на этапе осаждения плёнки [73].

Внесение металлической примеси во время осаждения тонкой плёнки оксида металла осуществляется путем задействования дополнительного магнетрона в реакторной камере (рисунок 20). При этом возможен гибкий контроль соотношения количества атомов двух металлов в получаемом соединении. Контроль отношения количества атомов основного металла к количеству атомов примеси в получаемой плёнке смешанного соединения без дополнительного оборудования возможен только в режиме распыления полностью стехиометрических соединений с каждого из катодных узлов магнетронной распылительной системы и осуществляется с помощью акустических датчиков скорости осаждения. При постоянных скоростях распыления каждой из мишеней состав осаждаемого на подложку соединения остаётся однородным по всей толщине плёнки. Такой способ *in situ* контроля позволяет отказаться от дорогих

спектрометрических устройств в реакторной камере, при этом не теряя в точности.

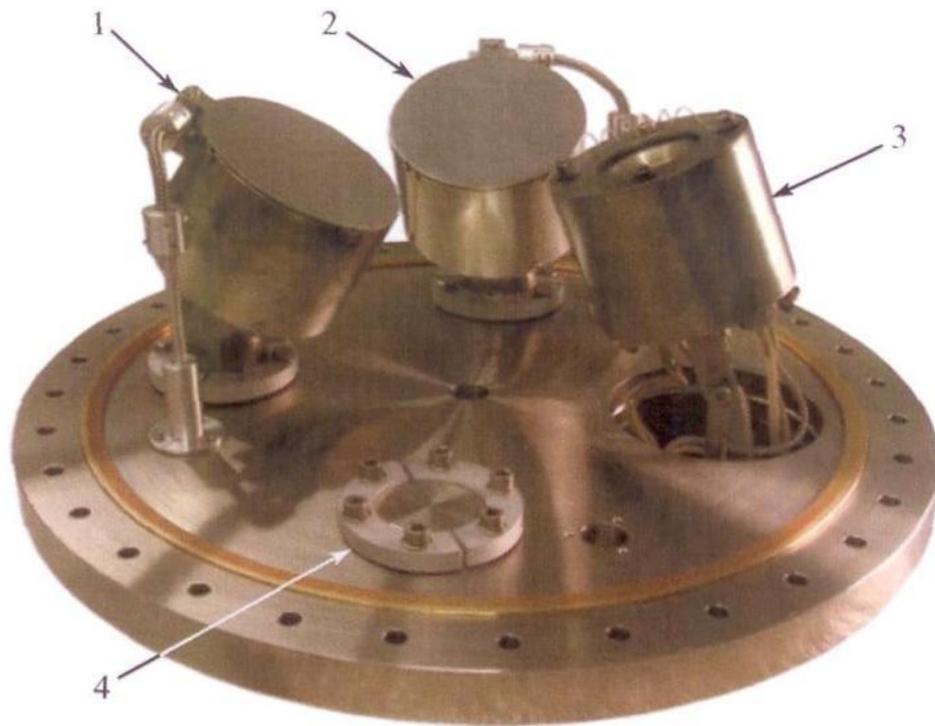


Рисунок 20. Нижний фланец магнетронного модуля НаноФАБ-100 с двумя катодными узлами и ионным источником: 1 – катодный узел постоянного тока; 2 – катодный узел импульсного тока; 3 – источник ионов; 4 – заглушка.

Исследование зависимости состава пленки смешанных оксидов металлов от скоростей осаждения при одновременном реактивном распылении двух мишеней проводилось на примере тонких плёнок смешанных оксидов  $Ti_xZr_{1-x}O_2$ . Осаждение производилось в магнетронном модуле комплекса НаноФАБ-100 (рисунок 16), на катодный узел, питаемый импульсным током устанавливалась мишень из основного металла (Ti), на катодный узел, питаемый постоянным током устанавливалась мишень примеси (Zr). Распыление производилось при давлении 0,25 Па при разных мощностях разрядов на разных катодных узлах (в зависимости от требуемого состава). Осаждение пленок производилось на подложку из монокристаллического кремния, толщина каждого образца составила 30 нм.

Для расчетов зависимости состава получаемой плёнки от скорости осаждения каждого компонента плёнки 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 собственный датчик толщины напыления. Толщина  $d$  осажденной на датчике плёнки есть

$$d = \frac{m}{\rho S}, \quad (2)$$

где  $m$  – масса пленки,  $\rho$  – её плотность, а  $S$  – площадь поверхности датчика.

Средняя скорость осаждения будет равна  $\Delta d / \Delta t$ , а отношение скоростей осаждения при одновременном распылении мишеней с постоянными скоростями будет равно отношению толщин плёнок на датчиках:

$$\frac{\Delta d_1 / \Delta t}{\Delta d_2 / \Delta t} = \frac{\Delta d_1}{\Delta d_2} = \frac{d_1}{d_2}. \quad (3)$$

Стоит отметить, что для выполнения равенства (3) необходимо изолировать акустические датчики толщины каждого катодного узла от влияния другого катодного узла (обеспечить осаждение на датчик вещества, распыленного только на целевом катодном узле). Это условие выполняется при независимости наблюдаемой скорости осаждения на датчике одного узла от наличия разряда на другом узле. Площади двух датчиков одинаковы, значит

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{m_1 \rho_2}{\rho_1 m_2}. \quad (4)$$

Для установления зависимости состава плёнки, в части отношения количества атомов металлов  $v_1/v_2$  от скоростей распыления мишеней, необходимо учесть валентность соответствующих стехиометрических соединений. Поскольку стехиометрические оксиды обоих распыляемых металлов являются диоксидами, то соотношения количества вещества оксидов и их металлов тождественно равны,  $\frac{v_{\text{TiO}_2}}{v_{\text{ZrO}_2}} = \frac{v_{\text{Ti}}}{v_{\text{Zr}}} = \frac{v_1}{v_2}$ . Отличие валентностей исходных металлов и,

соответственно, стехиометрий их оксидов (например, для диоксида титана и окиси алюминия) можно учесть с помощью коэффициента, уравнивающего количество атомов металлов в получаемых оксидах.

Записав массу, как произведение количества вещества, молярной массы и постоянной Авогадро в уравнении (4) и выполнив возможные сокращения, получаем

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{v_1 M_1 \rho_2}{v_2 M_2 \rho_1}. \quad (5)$$

Величины  $M_i$  и  $\rho_i$  являются табличными,  $v_1/v_2$  определяется условиями задачи: в эксперименте планировалось получение пленок со стехиометриями  $Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_2$  (1),  $Ti_{0,8}Zr_{0,2}O_2$  (2) и  $Ti_{0,7}Zr_{0,3}O_2$  (3), соответственно, требуемые для этого отношения средних скоростей осаждения (и толщин на датчиках) равны  $\frac{d_{TiO_2}}{d_{ZrO_2_1}} = 7,515$ ,  $\frac{d_{TiO_2}}{d_{ZrO_2_2}} = 3,409$  и  $\frac{d_{TiO_2}}{d_{ZrO_2_3}} = 1,98$ .

Исходя из указанной производителем комплекса НаноФАБ-100 точности измерения толщины наносимых плёнок в 1 нм для готовой плёнки толщиной до 100 нм, были рассчитаны погрешности косвенных измерений  $\Delta v_1(\Delta d_1, \Delta d_2)$  и  $\Delta v_2(\Delta d_1, \Delta d_2)$ . Полученные плёнки исследовались в УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Thermo Fisher Scientific K-ALPHA (рисунок 21). Расчетные погрешности представлены вместе с результатами исследования в таблице 5.

Таблица 5. Результаты исследования составов плёнок.

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



Рисунок 21. Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр Thermo Fisher Scientific K-ALPHA.

Стоит отметить ограничения, накладываемые на метод. При больших отношениях скоростей осаждения (соответственно, при малых концентрациях примеси,  $<5\%$ ) становится невозможным осаждение гомогенной плёнки. Это связано с тем, что при больших скоростях распыления возрастает ток на катод – мишень основного металла, происходит ее локальный перегрев и распыление – осаждение материала мишени в виде микрокапель. Решение этой проблемы возможно за счет увеличения распыляемой площади мишени основного металла, что влечет за собой и увеличение катодного узла в целом и требует пересмотра геометрии реакторной камеры.

Результаты эксперимента позволяют судить о достоверности модели и действенности метода. Одним из главных плюсов использования этой методики для прогноза состава осаждаемых при одновременном реактивном распылении двух разных металлов плёнок является отсутствие необходимости в дополнительных измерительных средствах. Разработанная модель по существу является универсальной, поскольку в ней учтены параметры любых оксидов металлов (плотность, стехиометрические коэффициенты и молярная масса). Оксид с примесью циркония был рассмотрен в качестве тестового.

## 2.4. Выбор материала проводящих дорожек кроссбара

Электроды мемристоров должны соответствовать ряду требований для обеспечения приемлемых электрических характеристик, кроме того, для обеспечения воспроизводимости экспериментов, необходимо зафиксировать как их состав, так и геометрические параметры. Длина электродов фиксируется за счет однотипности заготовок чипов и геометрического места пересечения осей их проводящих дорожек. Ширина электродов обеспечивается за счет литографии, для обеспечения надежности процесса выбрано значение 1 мкм, в то время как технология электронной литографии позволяет достигать значения в 100 нм. Толщина электродов контролируется датчиками толщины магнетронного модуля во время осаждения плёнок сквозь маску. При полностью зафиксированных от эксперимента к эксперименту параметрах электродов, электрические характеристики мемристоров зависят только от состава плёнок активного слоя.

К материалам электродов предъявляются требования устойчивости к окислению при работе мемристора, основанной на транспорте ионов кислорода между электродами, а также изоляции ионов кислорода внутри активного слоя (что взаимосвязано), обеспечение наименьшего сопротивления и формирования надежного электрического контакта на интерфейсе электрод-активный слой. С другой стороны, остается требование совместимости с актуальными техпроцессами КМОП технологии.

С точки зрения первого требования лучше всего подходят благородные металлы: их поверхности неподвержены окислению в нормальных условиях. Так же высокую устойчивость к окислению в нормальных условиях проявляют плёнки вольфрама, окисляющиеся на воздухе на глубину не более 2 нм [74] и плёнки некоторых проводящих керамических соединений, таких как нитрид титана TiN, медленно окисляющийся на воздухе при 700-800 °С [75]. Легко окисляющийся алюминий применялся в ранних экспериментах, что приводило к резкой деградации параметров мемристора при их измерении.

Наименьшее сопротивление обеспечивает серебро, его работа выхода электрона  $W_{Ag}=4,3$  эВ достаточно близка к работе выхода диоксида титана  $W_{TiO_2}=4,7$  эВ, что необходимо для формирования омического контакта. Но образование на поверхности серебра плёнок сульфида серебра при экспозиции на воздухе, с усилением эффекта на контактах с золотом делает его неприменимым при имеющейся постановке эксперимента, обусловленной использованием чипов-заготовок с открытой активной зоной. При использовании активного слоя на основе диоксида титана  $TiO_2$ , для уменьшения выпрямительных свойств контакта лучше всего подходят золото  $W_{Au}=4,8$  эВ, иридий  $W_{Ir}=4,57$  эВ и вольфрам  $W_W=4,54$  эВ [76]. Платина  $W_{Pt}=5,3-5,55$  эВ и нитрид титана  $W_{TiN}=2,92$  эВ [76] менее пригодны по причине возможного образования барьера Шоттки на интерфейсе. Однако, практика показывает, что образование переходных барьеров на интерфейсах разных материалов зависит не только от разности работы выхода и сродства к электрону этих материалов, но и от условий производства, наноморфологии интерфейса и возможной взаимодиффузии двух контактирующих веществ. Кроме того, некоторые способы применения мемристора требуют от него существенной нелинейности вольтамперной характеристики. Поэтому, при выборе материалов проводящих дорожек условие обеспечения омического контакта будем считать вторичным, сосредоточившись в первую очередь на изоляции ионов кислорода внутри активного слоя.

Важным свойством мемристорного электрода является возможность адсорбировать ионы кислорода при выращивании проводящего филамента и отдавать их обратно в объем активного слоя при перемене полярности подаваемого напряжения. Такая возможность позитивно сказывается на ресурсе мемристора за счет многократной миграции одних и тех же ионов кислорода в процессе работы устройства. Тяжелые инертные металлы, такие как вольфрам, иридий, платина, золото. В работе [37] показано, что электрод из нитрида титана является эффективным резервуаром для ионов кислорода на интерфейсе  $TiO_2-TiN$ , при этом являясь диффузионным барьером, не позволяющим ионам кислорода дрейфовать вглубь электрода.

С точки зрения применимости в техпроцессах КМОП технологии инертные металлы платиновой группы подходят меньше, так как относительно тугоплавки, за счет чего плохо распыляются методами, используемыми в молекулярно-пучковой эпитаксии (термическим испарением и электронно-лучевым испарением), и при этом крайне дороги. Керамические же материалы, такие как нитрид титана и нитрид тантала уже достаточно широко используются в кремниевой технологии [18].

В экспериментах было решено использовать один металлический электрод для обеспечения наименьших потерь на сопротивление и один электрод из нитрида титана для увеличения ресурса мемристора. Поскольку одним из преимуществ мемристора является низкая себестоимость производства, для производства металлического электрода был выбран наиболее дешевый из устойчивых к окислению металлов (к тому же, активно применяющийся в промышленности) – вольфрам. Следует отметить, что в следствие высокой кинетической энергии атомов распыляемых тяжелых металлов (20 Эв/атом для вольфрама) нужно ограничивать скорость осаждения плёнок для сохранности масок, через которые они осаждаются. Так осаждение вольфрама со скоростью более  $1 \text{ \AA}/\text{с}$  приводит к перегреву и полимеризации маски из полиметилметакрилата, что в свою очередь препятствует растворению маски после процесса осаждения, тем самым приводя к порче образца.

## 2.5. Технология изготовления масок методом электронно-лучевой литографии

В промышленной технологии для получения заданных структур используется метод фотолитографии. В фотолитографии нужный рисунок экспонируется на слое резиста через фотошаблон. Фотошаблоны позволяют работать с очень большими поверхностями и в одном процессе готовить рисунки сразу для множества устройств. Поэтому шаблонная фотолитография не обладает

гибкостью и достаточно дорогостояща. Для лабораторных исследований наиболее подходящими являются методы электронно-лучевой литографии, двухлучевой бесшаблонной фотолитографии и лазерно-утюжной литографии (применительно к структурам размером более 100 мкм).

В качестве подложки использовались заготовки чипов производства ИПТМ РАН, подробнее рассмотренные в 4.1. Маски для нанесения электродов и активного слоя мемристоров создавались с помощью позитивной электронно-лучевой литографии. На каждый чип внутри рабочего поля по центру размером  $80 \times 80$  микрон помещалось по пять мемристоров. Для каждой функциональной группы элементов устройства (нижние электроды – ВЕ, активный слой – АЛ и верхние электроды – ТЕ) изготавливалась отдельная маска, соответственно, каждый чип проходил три этапа литографии, отличавшихся топологией масок. Все чипы предварительно очищались методом выдержки в сосуде с диметилформамидом, помещенном в ультразвуковую ванну.

На каждом этапе использовались электронный резист марки Microchem 950РММА А2, представляющий собой 2-х процентный раствор полиметилметакрилата (основа оргстёкол) молекулярной массой 950 кДа в анизоле, сополимер резиста Microchem MMA(8,5)МАА EL 6, являющийся 6-ти процентным раствором полиметилметакрилата молекулярной массой 8,5 кДа в этиллактате и проявитель Microchem МІВК/РА 1:3 содержащий метилизобутилкетон и изопропиловый спирт в пропорции 1/3 [77].

Маски выполнялись по двухслойному процессу (рисунок 22). В первую очередь на очищенную заготовку чипа наносился слой сополимера, принимающий толщину 100 нм при центрифугировании в течение одной минуты на скорости 4000 об./мин. После нанесения слой высушивался при 150 °С в течение одной минуты с плавным нагревом и остыванием. Второй слой резиста при тех же условиях принимал толщину 50 нм. Двухслойный процесс необходим для отделения плёнки, осажденной внутри окон маски от плёнки, осажденной на поверхности резиста, снимаемой растворением резиста после процесса осаждения.

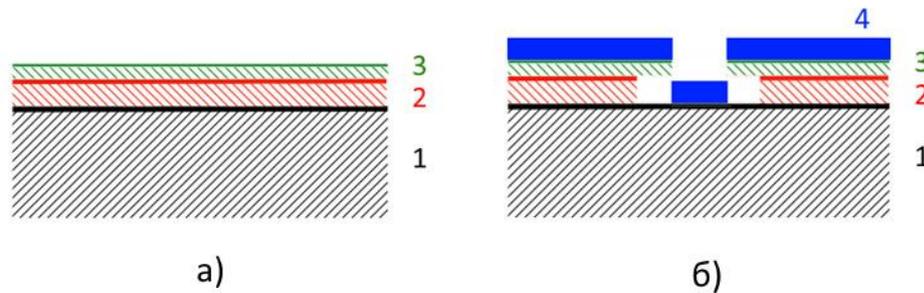


Рисунок 22. Двухслойное нанесение резиста для литографии: а) – слой резиста 3, нанесенный на слой сополимера 2, лежащий на подложке 1; б) – осажденная тонкая плёнка 4, лежащая на маске 3, 2 и на подложке 1 внутри экспонированной зоны маски.

Экспонирование масок выполнялось на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV с помощью литографической приставки Interface Nanomaker PG Elli-30. Прибор Nanomaker выполняет экспонирование заданных шаблонов (рисунок 23) путем перехвата управления разверткой сканирующего электронного микроскопа, что позволяет осуществлять литографический процесс с разрешением до 50 нм.

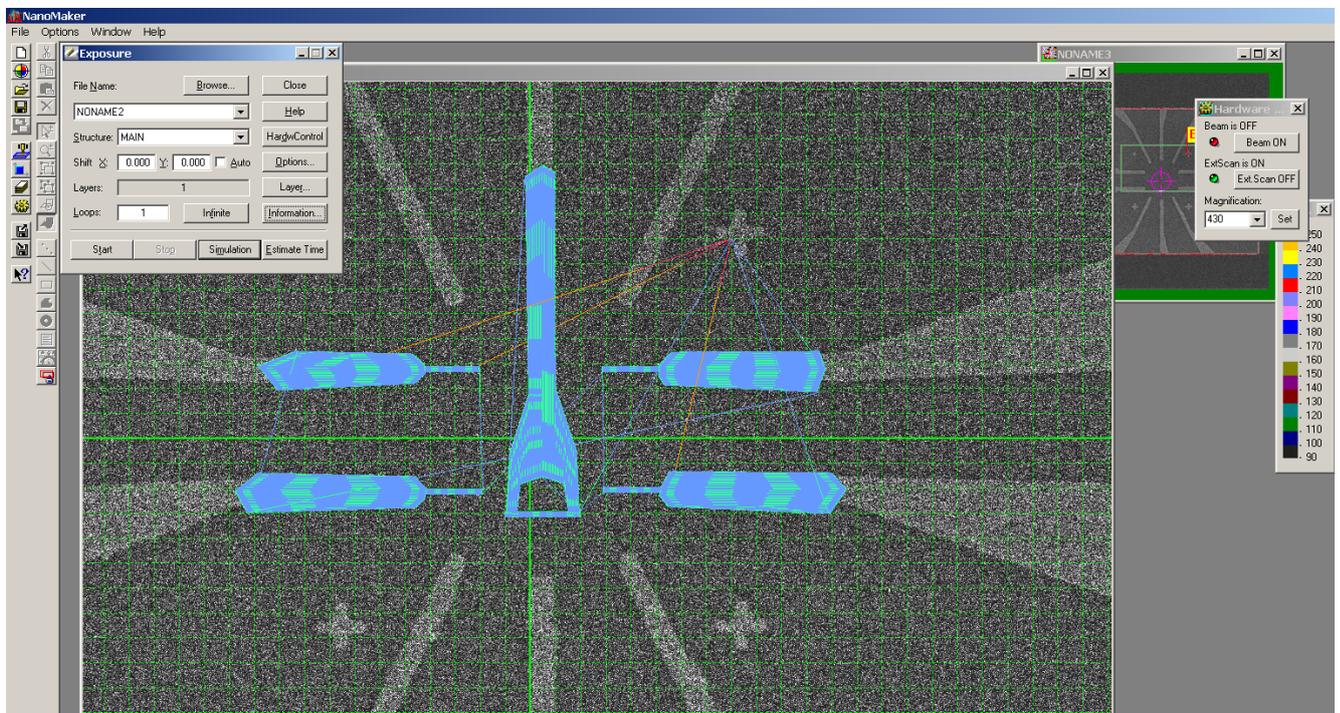


Рисунок 23. Симуляция процесса генерации развертки экспонирования маски для нанесения нижних электродов кроссбара в ПО NanoMaker.

Подбор дозы экспонирования осуществлялся посредством измерения тока электронного зонда с помощью цилиндра фарадея субмиллиметрового размера и пикоамперметра Keithley 6485, включенного в разрыв между столиком микроскопа и землей. Зарисовка требуемых элементов кроссбара производилась в ПО «Nanomaker», позволяющем рисовать элемент как в ручном режиме, так и с помощью численного ввода координат точек фигуры. Экспонирование проводилось при ускоряющем напряжении 25 кВ.

Экспонированные зоны резиста снимались с помощью проявителя. Через образовавшиеся окна в плёнке резиста осаждались функциональные элементы мемристорного кроссбара. После осаждения плёнок через маску, слой резиста снимался за счет растворения в диметилформамиде, ассистированном выдержкой в ультразвуковой ванне.

## 2.6. Изготовление тонкой пленки оксида и проводящих дорожек мемристорного кроссбара

Производство функциональных элементов кроссбаров выполнялось в магнетронном модуле комплекса NT-MDT Нанофаб-100 (рисунок 24). Вакуумная подготовка реакторной камеры проводилась при давлении  $5 \cdot 10^{-5}$  Па, обеспечиваемом двухступенчатой вакуумной системой. Перед каждым этапом осаждения плёнок функциональных слоёв мемристора проводилась очистка стенок и внутренних элементов камеры тлеющим разрядом в атмосфере аргона.

Плётки нижних электродов, состоящие из 5 нм адгезивного подслоя Ti и 30 нм слоя W осаждались через одну маску последовательно с помощью магнетрона импульсного тока (Ti) и магнетрона постоянного тока (W) в течение одного процесса. Рабочее давление в камере, достигнутое посредством подачи аргона, составило 0,33 Па. Мощность разряда составляла 75 Вт для магнетрона импульсного тока и 80 Вт для магнетрона постоянного тока, что соответствовало

скорости осаждения титана в  $0,8 \text{ \AA}/\text{с}$  и  $0,6 \text{ \AA}/\text{с}$  для вольфрама соответственно. После осаждения плёнки и снятия маски чип с оставшимися нижними электродами нагревался до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в реакторной камере при давлении  $1 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$  для улучшения адгезии слоёв металлизации и снятия с них механических напряжений.

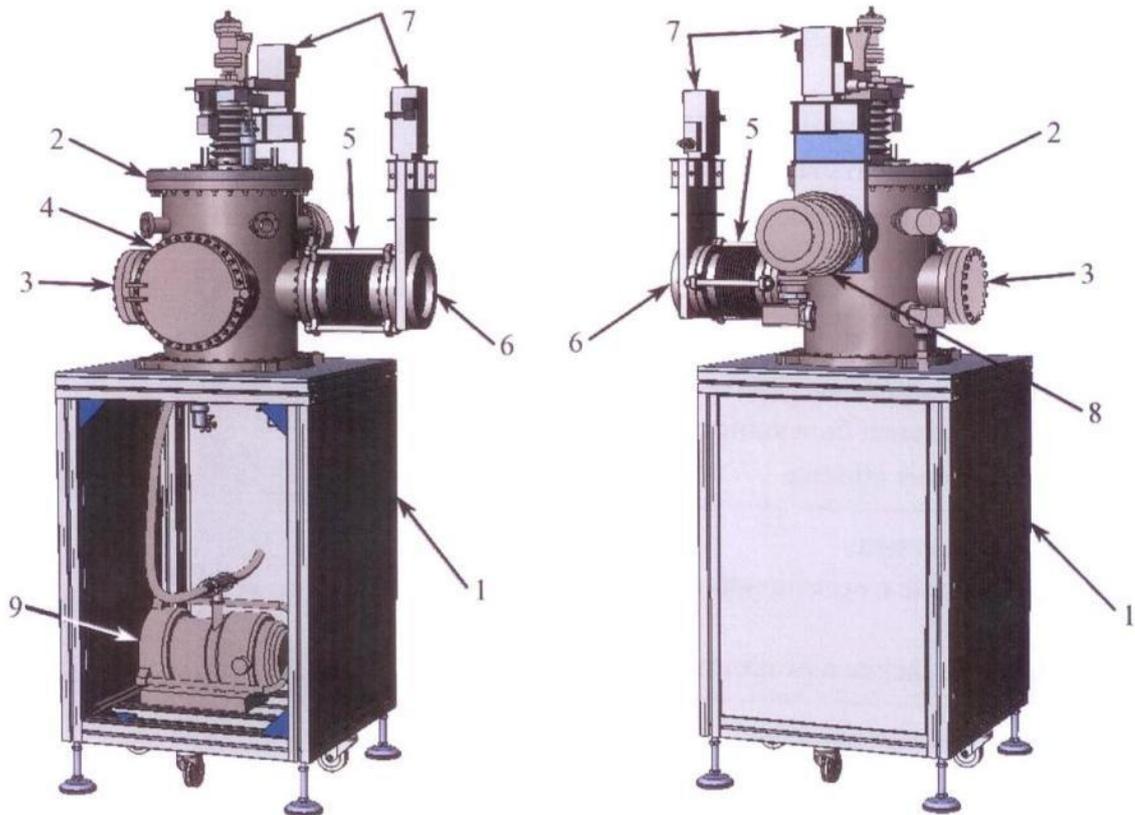


Рисунок 24. Схема модуля магнетронного распыления. 1 – каркас; 2 – реакторная камера; 3 – смотровое окно; 4 – фланец быстрого доступа; 5 – сильфон; 6 – фланец для подключения к транспортному модулю; 7 – шиберные затворы; 8 – турбомолекулярный насос; 9 – форвакуумный спиральный насос.

Активный слой мемристора толщиной  $30 \text{ нм}$  наносился посредством одновременного реактивного распыления титана и алюминия с помощью магнетронов импульсного и постоянного тока соответственно. Осаждение происходило при давлении  $0,25 \text{ Па}$  в атмосфере аргона и кислорода при объемном расходе  $\text{Ar}$  равном  $3,67 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$  и объемном расходе  $\text{O}_2$  равном  $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$ . Ранее заданное отношение титана к алюминию в оксидной плёнке достигалось за счет контроля скорости распыления оксидов алюминия и титана посредством

кварцевых акустических датчиков. Скорость осаждения окиси алюминия составляла от 0,05 Å/с до 0,15 Å/с при мощностях 50-60 Вт в зависимости от требуемого состава, соответственно, скорость осаждения диоксида титана составляла от 0,5 Å/с до 2,5 Å/с при мощностях 120-350 Вт.

Плѐнка верхних электродов из нитрида титана осаждалась до достижения толщины в 95 нм. Относительно большая толщина обусловлена меньшей, чем у металлов проводимостью TiN, верхнее ограничение на толщину накладывается двуслойным литографическим процессом с толщиной слоя сополимера 100 нм. Для получения плѐнки титановую мишень распыляли в смеси аргона и азота при объемных расходах газов  $3,33 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с и  $2,17 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с соответственно и давлении 0,25 Па. Скорость осаждения составила 0,6 Å/с при мощности 100 Вт.

Полученные в результате вышеперечисленных действий образцы, представляют собой чип, состоящий из пяти мемристоров, сосредоточенных на площадке 80×80 микрон. Электроды соединены с золотыми проводящими дорожками чипа, выводящими на крупные контактные площадки по краям чипа, посредством которых каждый мемристор можно соединить с измерительным оборудованием.

## 2.7. Выводы к главе 2

Во второй главе приведены результаты работы автора по адаптации существующих методик к имеющемуся оборудованию [67, 68], а также по внедрению новой методики контроля состава смешанных оксидов [73], пригодной для лабораторных исследований и позволяющей изолировать отдельные параметры мемристоров для анализа влияния изменяемых параметров на значимые электрические характеристики. 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.

### Глава 3. Исследования пленки смешанных оксидов металлов

#### 3.1. Исследование морфологии пленки оксидов металлов

Дальнейшая работа была сосредоточена на исследовании смешанных оксидов титана и алюминия [55, 70, 78, 79]. На первом этапе ставилась задача определения оптимальной концентрации алюминия в пленке смешанных оксидов с точки зрения гомогенности получаемой плёнки [80]. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) было проведено исследование морфологии поверхности плёнок смешанных оксидов различной толщины и с разным содержанием титана и алюминия. Исследование проводилось на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTegra Aura (рисунок 25).

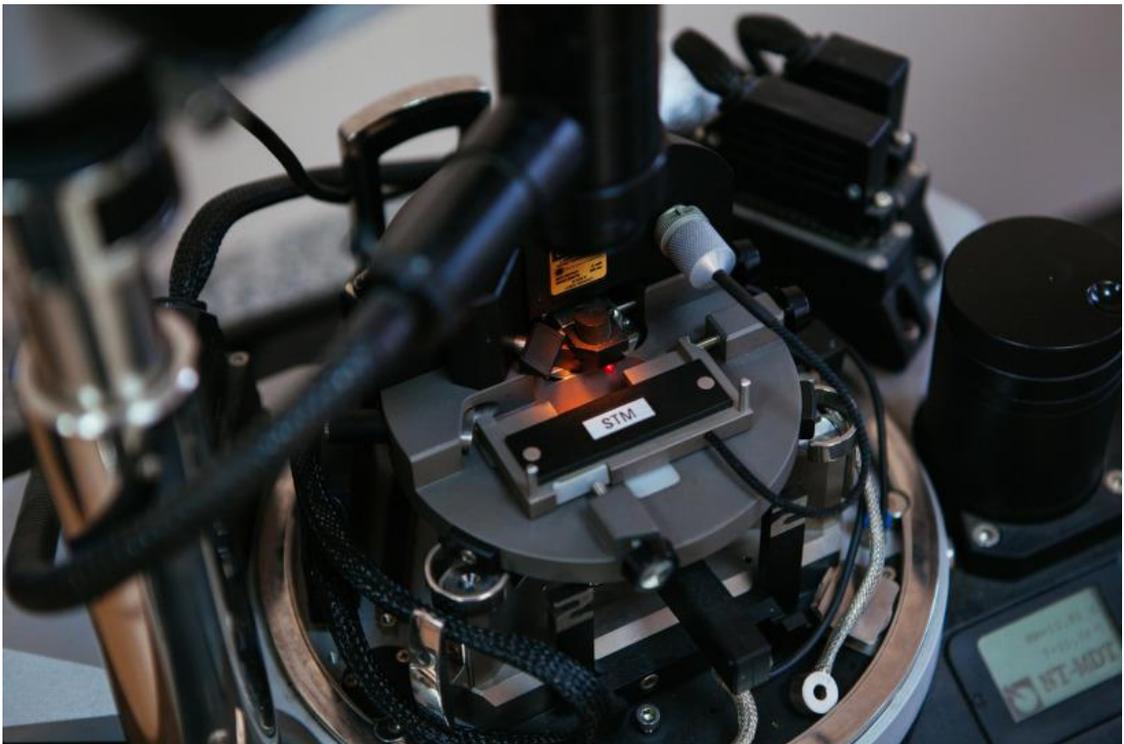


Рисунок 25. Сканирующий зондовый микроскоп NT-MDT NTegra Aura.

Плётки с содержанием алюминия в 30% ат. и титана в 70% ат., соответственно, не демонстрируют гомогенную структуру, на поверхности

проявляются крупные агрегаты (рисунок 26 а), предположительно окиси алюминия. При уменьшении концентрации алюминия до 15% ат. ухудшается гомогенность 25 нм пленки (рисунок 26 б), поверхность демонстрирует высокую неоднородность и состоит из нескольких видов перемешанных агрегатов. При уменьшении толщины пленки  $Ti_{0,85}Al_{0,15}O_x$  до 5 нм, плёнка становится гомогенной (рисунок 26 в). Такая плёнка обладает гладкой и однородной поверхностью и составлена из плотно упакованных агрегатов размерами 30-50 нм в поперечнике. При уменьшении концентрации алюминия до 8% ат. гомогенность плёнки сохраняется на толщинах более 5 нм (рисунок 26 г).

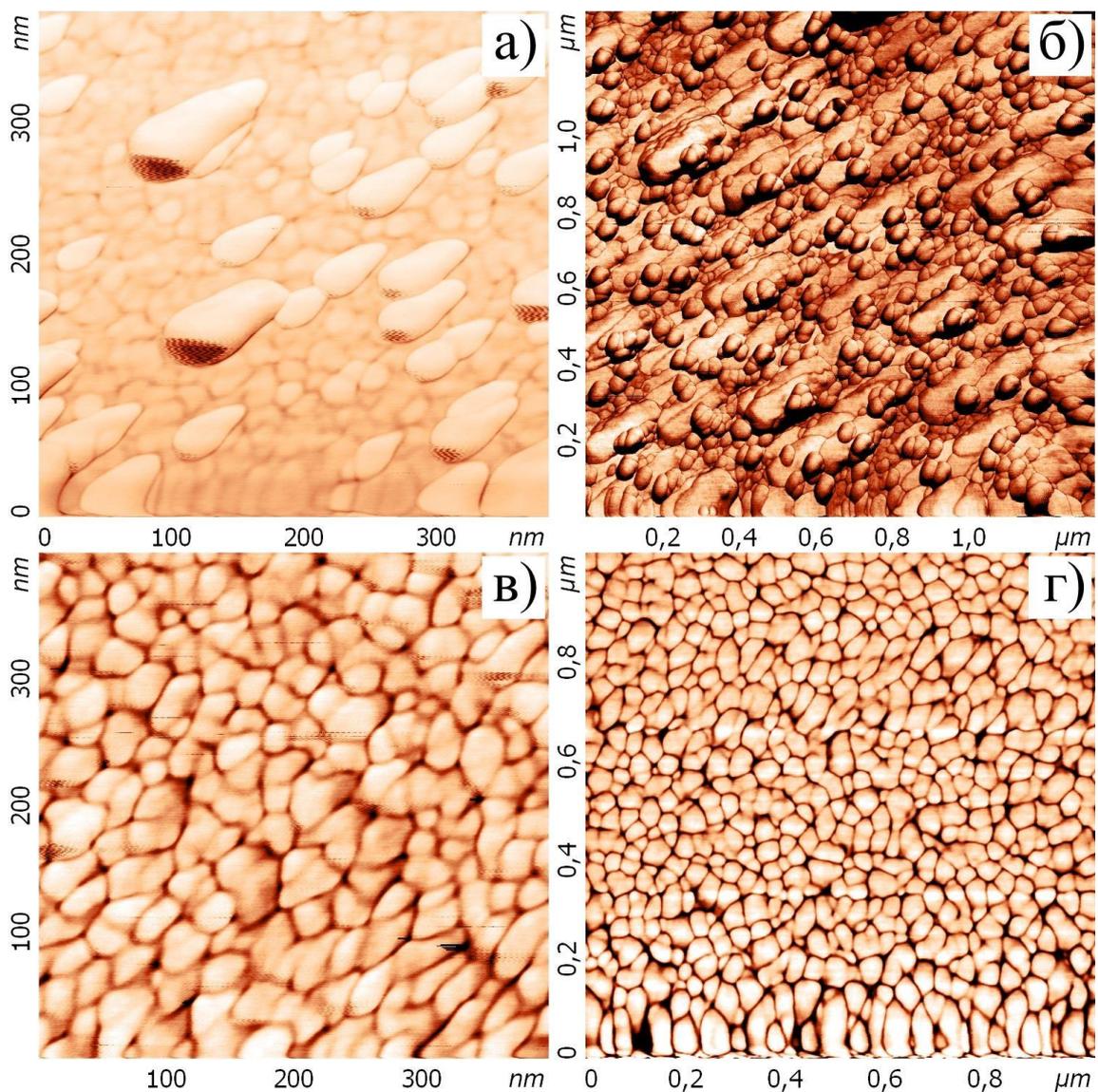


Рисунок 26. Морфология поверхности пленки. а) – содержание алюминия 30%, б) – 15%, толщина слоя 25 нм, в) – 15%, толщина слоя 5 нм, г) – 8%, толщина 20 нм.

Стоит отметить, что концентрация примесного оксида алюминия в плёнках в ходе этого эксперимента определялась с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford X-MAX 20 mm<sup>2</sup>. Этот метод даёт большие погрешности при измерении состава тонких плёнок, поскольку сигнал генерируется не только из толщины плёнки, но и из подложки с глубины до 3 мкм с поверхности образца. Наилучшая по гомогенности плёнка с предполагаемой концентрацией алюминия в 8% далее отправилась на исследования во вторично-ионный масс-спектрометр, который показал среднее содержание алюминия в плёнке в 14,3%. Это позволяет считать данные о концентрации алюминия в эксперименте несколько заниженными и соответственно влияет на результат: при концентрации алюминия в плёнке до 15% и при любых толщинах плёнка будет оставаться гомогенной.

### 3.2. Исследование пленки смешанных оксидов с помощью оптической спектрометрии

Энергия активации кислородных вакансий в оксидах переходных металлов влияет на скорость и напряжение резистивного переключения. Энергиям активации разных вакансий (и энергиям локализации электронов на этих вакансиях, что равнозначно) соответствуют пики поглощения в оптических спектрах. Каждый из таких пиков соответствует дефектному состоянию, индуцированному вакансиями в запрещенной зоне материала, соответственно поглощенный фотон определенной энергии переводит электрон из запрещенной зоны в зону проводимости. Кислородная вакансия может служить ловушкой для двух электронов с разной энергией локализации [81]. А энергии локализации электронов (и, соответственно, энергии активации вакансий) могут отличаться при разной конфигурации кристаллической решетки соединения одной брутто-формулы [82].

Внесение примесей в оксиды металлов реорганизует их кристаллическую решетку и приводит к смещению энергий дефектных состояний или к появлению новых состояний. Новые состояния могут быть детектированы с помощью оптической спектromетрии. Поэтому, при выборе примеси, целесообразно в первую очередь исследовать оптические спектры поглощения/пропускания новых материалов на предмет появления новых пиков поглощения. Были исследованы четыре состава плёнок смешанных оксидов: два  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  и два  $Ti_xCu_{1-x}O_y$ . В следствие качественного характера исследований на предмет перспективности примеси, контроль состава соединений тоже носил качественный характер: при одинаковой скорости распыления титановой мишени, скорость распыления мишени примесного металла у одного образца из пары значительно превосходила скорость распыления мишени примесного металла у другого образца. Соответственно, образцы были промаркированы как  $Ti_xAl_{1-x}O_y(1)$  и  $Ti_xAl_{1-x}O_y(2)$ ,  $Ti_xCu_{1-x}O_y(1)$  и  $Ti_xCu_{1-x}O_y(2)$ . Образцы получены методом одновременного реактивного магнетронного распыления двух мишеней в комплексе НаноФАБ-100. Плёнки смешанных оксидов наносились на подложки из кварцевого стекла марки КВ. Толщина всех плёнок составила 100 нм. Исследования проводились на ИК фурье-спектрометре Инфраспек ФСМ 1201 и на электронном (охватывающим видимый спектр и часть УФ спектра) спектрофотометре Agilent 8453 (рисунок 27).



Рисунок 27. Слева – спектрофотометр Agilent 8453, справа – ИК фурье-спектрометр Инфраспек ФСМ 1201.

Спектры смешанных оксидов представлены на рисунках 28-31.

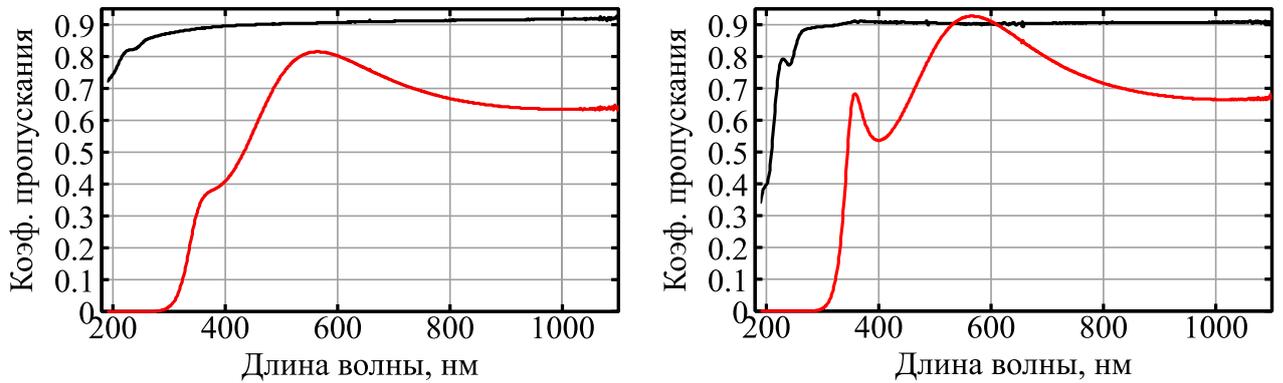


Рисунок 28. Спектры пропускания света в УФ и видимом диапазонах образцов  $Ti_xAl_{1-x}O_y(1)$  и  $Ti_xAl_{1-x}O_y(2)$  соответственно. Черная линия без значительного поглощения на каждом из спектров соответствует спектру кварцевой подложки, соответственно, нижняя линия – спектр плёнки смешанных оксидов на кварцевой подложке.

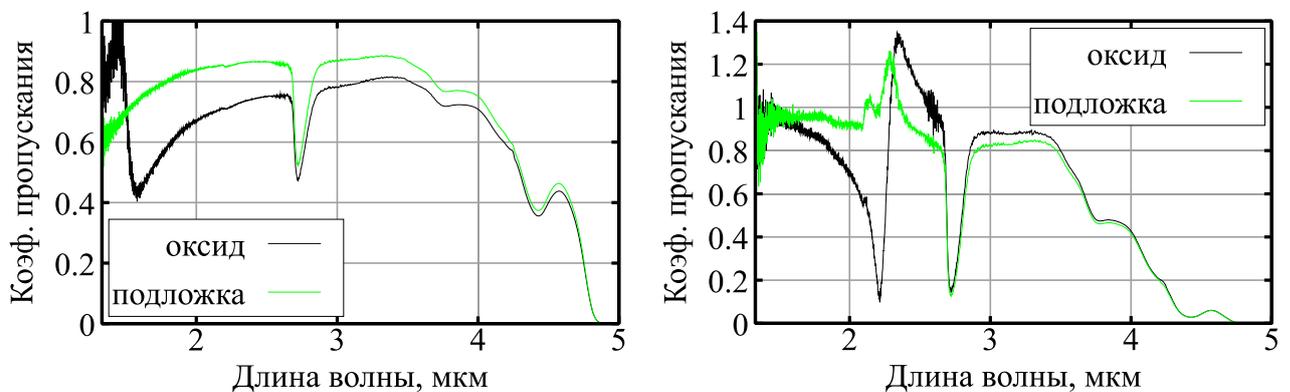


Рисунок 29. Спектры пропускания в ИК диапазоне образцов  $Ti_xAl_{1-x}O_y(1)$  и  $Ti_xAl_{1-x}O_y(2)$  соответственно. Зеленая линия на каждом из спектров соответствует спектру кварцевой подложки, соответственно, черная линия – спектр плёнки смешанных оксидов на кварцевой подложке.

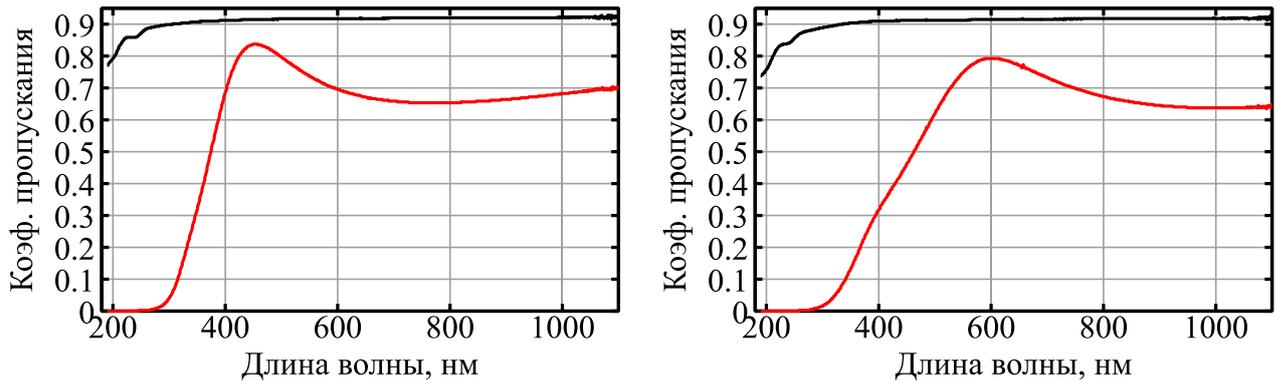


Рисунок 30. Спектры пропускания света в УФ и видимом диапазонах образцов  $Ti_xCu_{1-x}O_y(1)$  и  $Ti_xCu_{1-x}O_y(2)$  соответственно. Черная линия на каждом из спектров соответствует спектру кварцевой подложки, соответственно, красная линия – спектр плёнки смешанных оксидов на кварцевой подложке.

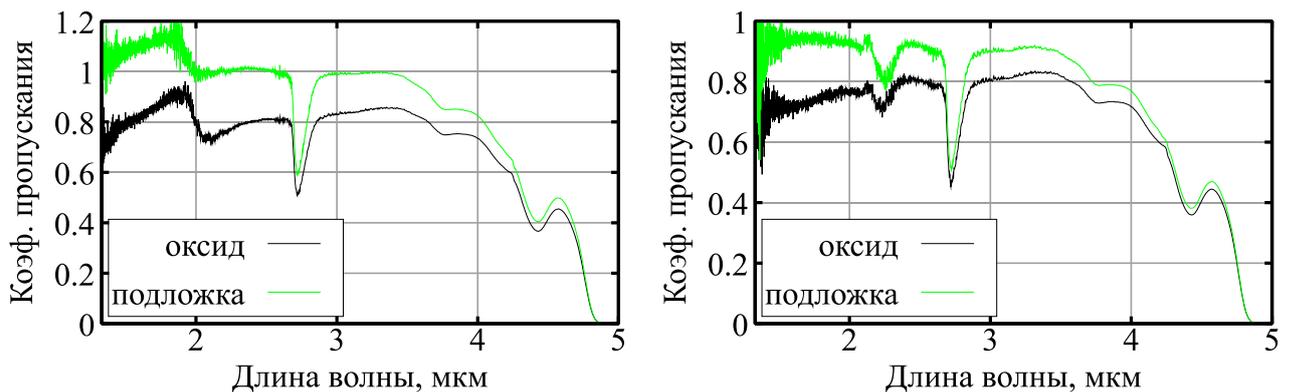


Рисунок 31. Спектры пропускания в ИК диапазоне образцов  $Ti_xCu_{1-x}O_y(1)$  и  $Ti_xCu_{1-x}O_y(2)$  соответственно. Зеленая линия на каждом из спектров соответствует спектру кварцевой подложки, соответственно, черная линия – спектр плёнки смешанных оксидов на кварцевой подложке.

Как видно из спектров, плёнки соединений  $Ti_xCu_{1-x}O_y(1)$  и  $Ti_xCu_{1-x}O_y(2)$  демонстрируют равномерное поглощение света без выраженных пиков во всех исследованных диапазонах. 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). Пики поглощения в исследованных диапазонах указывают на наличие кислородных вакансий с соответствующими энергиями активации. Наличие пика поглощения низкоэнергетичных фотонов у образца состава  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  показывает перспективность его использования при изготовлении мемристоров.

### 3.3. Измерение однородности состава плёнок смешанных оксидов по толщине

Из образцов, рассмотренных в первом параграфе текущей главы для более подробного анализа был выбран образец с наилучшей гомогенностью плёнки и предполагаемым составом  $Ti_{0,92}Al_{0,08}O_x$  [70]. Анализ распределения элементов по толщине тонкой пленки смешанного оксида металлов проводился в модуле фокусированных ионных пучков (ФИП) НТК «НаноФАБ-100» посредством послойного травливания поверхности плёнки пучком ионов галлия с энергией 30 кэВ и дальнейшей масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) системой Orsay Physics (рисунок 32).

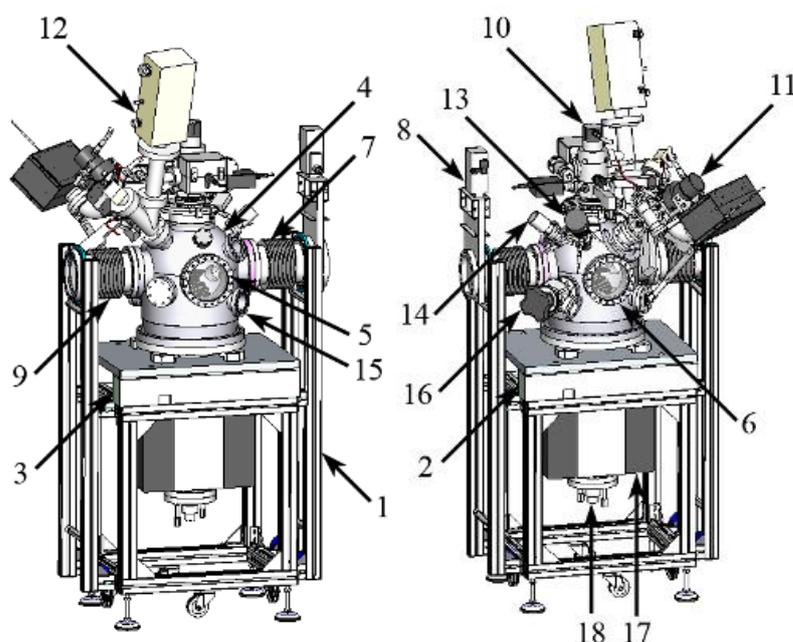


Рисунок 32. Основные узлы модуля ФИП: 4 – вакуумная камера; 10 – колонна ФИП; 12 – вторично-ионный масс-спектрометр.

На рисунке 33 показаны измеренные отношения счётов атомов алюминия к счётам атомов титана, а также отношение счётов атомов кремния к счётам атомов титана при травлении плёнки фокусированным пучком ионов. Резкое увеличение концентрации кремния в правой части графика свидетельствует об окончании процесса травления плёнки и начале травления подложки из кремния. Отношение счётов атомов титана к счётам атомов алюминия изменялось от 7,44 до 6,36 по толщине пленки, что соответствует средней концентрации алюминия по толщине плёнки в 14,3% ат.

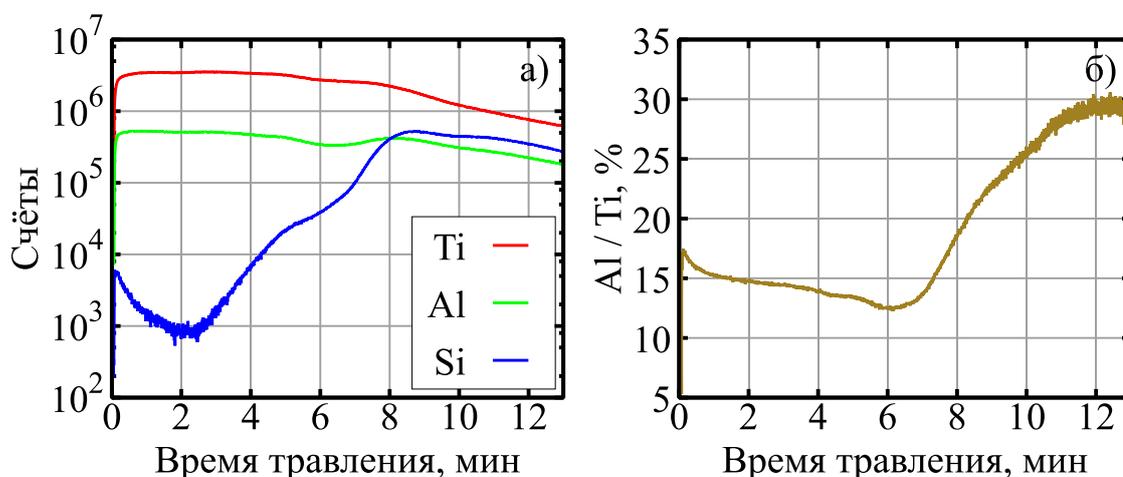


Рисунок 33. Профили ВИМС плёнки смешанных оксидов титана с 14,3% содержания алюминия. а) – сводный график профилей концентрации металлов и кремния из подложки, б) – график профиля отношения концентраций алюминия к титану.

Для тестирования расчетной модели зависимости состава пленки 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)  $Ti_{0,7}Zr_{0,3}O_2$ . Полученные плёнки исследовались с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Thermo Fisher Scientific K-ALPHA. Результаты измерений представлены на рисунке 34.

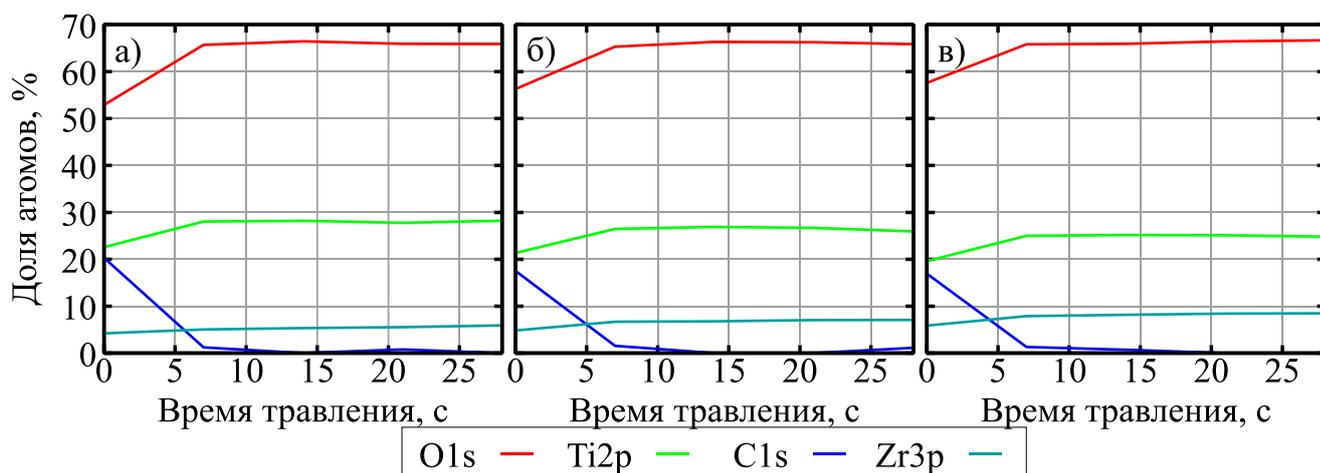


Рисунок 34. Профили состава тонких плёнок по глубине: а) – образец 1, б) – образец 2, в) – образец 3.

Видно, что профили концентрации элементов по толщине указывают на хорошую равномерность образцов по толщине. Присутствие углерода на первом этапе травления обусловлено загрязнением поверхности плёнки, возникшим в процессе транспортировки образцов из г. Тюмень в г. Екатеринбург. Характер профилей на удалении от поверхности показывает однородность состава плёнок по толщине. Учитывая поверхностный характер загрязнений, углерод был исключен из данных о составе плёнок. Для первых этапов травления были пересчитаны концентрации элементов Ti, Zr, O (таблица 6).

Таблица 6. Сравнение количественных данных РФЭС разных образцов.

№ Образца	1			2			3		
	Ti, ат. %	Zr, ат. %	O, ат. %	Ti, ат. %	Zr, ат. %	O, ат. %	Ti, ат. %	Zr, ат. %	O, ат. %
0 (поверхность)	28,340	5,279	66,381	25,884	5,855	68,262	23,608	7,048	69,344
1	28,381	5,101	66,518	26,883	6,781	66,336	25,319	7,977	66,704
2	28,203	5,344	66,453	26,900	6,772	66,328	25,366	8,229	66,405
3	27,984	5,571	66,445	26,705	7,040	66,255	25,120	8,433	66,447
4	28,208	5,898	65,893	26,238	7,147	66,615	24,833	8,486	66,682
$\sigma/\mu$ (конц.), %	<b>0,549</b>	<b>5,644</b>	<b>0,382</b>	<b>1,681</b>	<b>7,591</b>	<b>1,275</b>	<b>2,918</b>	<b>7,302</b>	<b>1,867</b>
Стехиометрия усредненная	0,84	0,16	1,97	0,80	0,20	2,01	0,76	0,24	2,04

По этим данным вычислены усредненные по толщине стехиометрические коэффициенты для образцов с нормировкой на единицу по сумме долей титана и циркония. Для наглядного сравнения, по пересчитанным данным построены профили концентраций атомов металлов по толщине плёнки (рисунок 35).

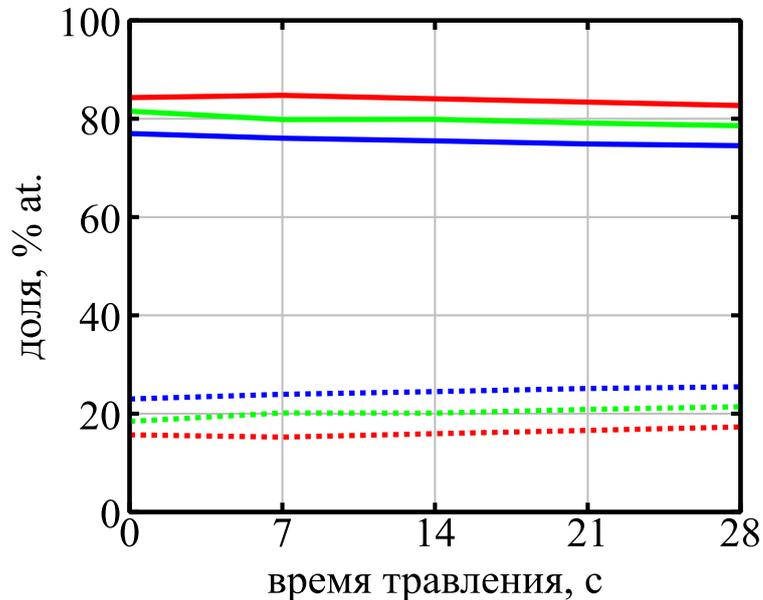


Рисунок 35. Профиль концентраций атомов металлов по толщине плёнки: красный цвет – образец 1, зеленый – образец 2, синий – образец 3. Сплошной линией показано содержание титана, а штрихованной – примеси.

Для сравнения качества плёнок, полученных методами реактивного магнетронного распыления и атомно-слоевого осаждения, по данным диссертационной работы С.А. Гудковой [40] построен профиль концентраций атомов металлов в плёнке, осажденной методом АСО (рисунок 36). Этот профиль концентраций демонстрирует степень неоднородности плёнки из смешанных оксидов, полученной методом атомно-слоевого осаждения, (относительного среднего квадратического отклонения концентраций) на уровне  $\sigma/\mu(\text{конц. Ti}) = 38,19\%$ ;  $\sigma/\mu(\text{конц. Al}) = 19,00\%$  (на глубине от 0 до 3 нм). Другие данные, представленные в обзоре технологий нанесения тонких плёнок [42], также указывают на частое возникновение неоднородностей состава по толщине и наличие примесей у таких плёнок.

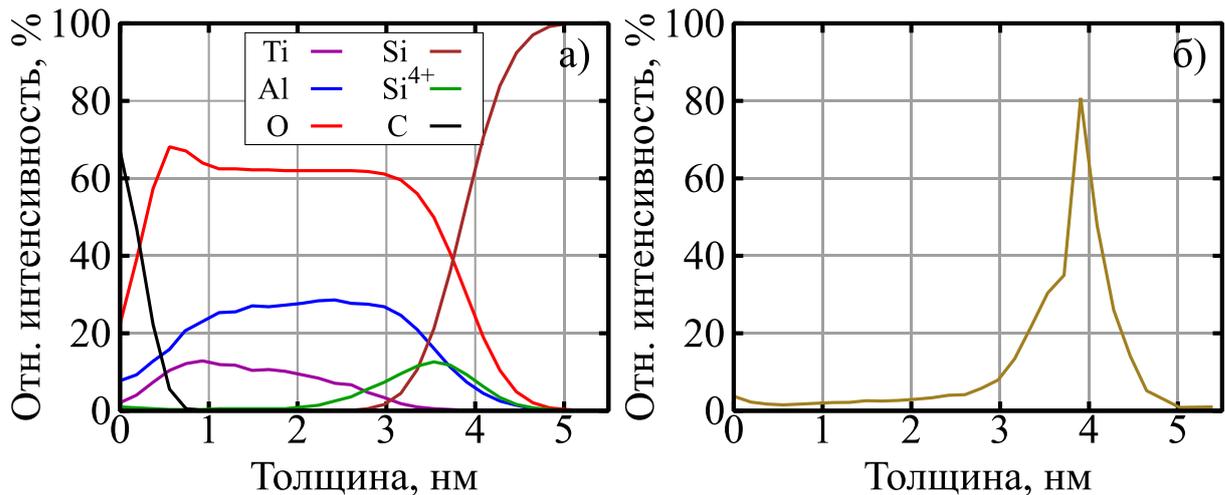


Рисунок 36. Профили концентрации атомов металлов по толщине плёнки смешанных оксидов титана и алюминия, полученной методом АСО [40]: а) распределение по толщине, б) отношение интенсивности сигнала алюминия к интенсивности сигнала титана.

Полученные данные позволяют судить об отличной однородности профиля концентрации элементов по глубине плёнок смешанных оксидов металлов, полученных с помощью одновременного реактивного магнетронного распыления двух мишеней. Относительное стандартное отклонение (ОСО) концентрации атомов титана на разных глубинах травления плёнки составило от 0,549% до 2,918% у разных образцов, ОСО концентрации атомов циркония на разных глубинах травления плёнки составило от 5,644% до 7,591%, ОСО концентрации атомов кислорода на разных глубинах травления плёнки составило от 0,382% до 1,867%. Так же в этих плёнках отсутствуют загрязнения (за исключением поверхностных, осевших на образцах в ходе транспортировки). Если же сравнивать однородность распределения атомов металлов по толщине плёнок смешанных оксидов, полученных магнетронным методом (рисунок 35) с однородностью распределения атомов металлов в плёнках, полученных методом АСО (рисунок 36), преимущество магнетронного метода становится очевидным. Кроме этого, очевидным недостатком метода АСО является низкая скорость

осаждения пленок, поскольку необходимо удалять отходы реакции после каждого нанесенного слоя.

Метод магнетронного распыления является более простым и широко применяется в электронной промышленности в то время более гибкий метод АСО [10] более предпочтителен для изготовления мемристоров в лабораторных условиях.

#### 3.4. Выводы к главе 3

В третьей главе с помощью оптической спектроскопии подтверждено наличие вакансий кислорода в пленке смешанных оксидов титана и алюминия. Посредством атомно-силовой микроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектрометрии показаны преимущества (гомогенность, однородность состава по толщине) плёнок смешанных оксидов, полученных магнетронным методом [70, 80, 83].

## Глава 4. Электрические свойства изготовленных мемристоров

### 4.1. Обеспечение электрического контакта мемристоров с измерительной техникой

Для измерения электрических характеристик мемристоров требуется скомпоновать рассмотренные ранее тонкие плёнки оксидов с металлическими или полупроводниковыми электродами. Кроме того, в отсутствие зондовой станции, позволяющей прецизионно позиционировать измеряющие зонды-контакты, являющиеся по сути электродами измерительной техники, на чипе с мемристорами, проявляется проблема обеспечения электрического контакта микроразмерных электродов мемристора с электродами измерительной техники. Лабораторные образцы создавались на основе заготовок чипов производства ИПТМ РАН. Каждая заготовка произведена с помощью метода фотолитографии на одной кремниевой пластине, что обеспечивает однородность параметров заготовок во всей партии. Каждая заготовка представляет собой кремниевый чип, имеющий по десять проводящих дорожек из золота, нанесенных на слой диэлектрической плёнки диоксида кремния. Дорожки сходятся к центру чипа, оставляя рабочее поле размером  $80 \times 80$  микрон. Ширина дорожек на границе рабочего поля – 5 мкм. Контакт обеспечивается расположением на чипе крупных контактных площадок ( $\approx 0,5 \times 0,5$  мм), соединенных с электродами мемристоров золотыми проводящими дорожками, сужающимися от краёв чипа к активной зоне размером  $80 \times 80$  мкм (рисунок 37). Проводящие дорожки нанесены на надёжно изолирующее покрытие из диоксида кремния, позволяющее исключить паразитные токи через подложку во время измерений мемристоров (сопротивление между соседними проводящими дорожками – более 10 Мом). Чипы-заготовки такой конфигурации удобно использовать как для производства лабораторных образцов, так и для их измерений.

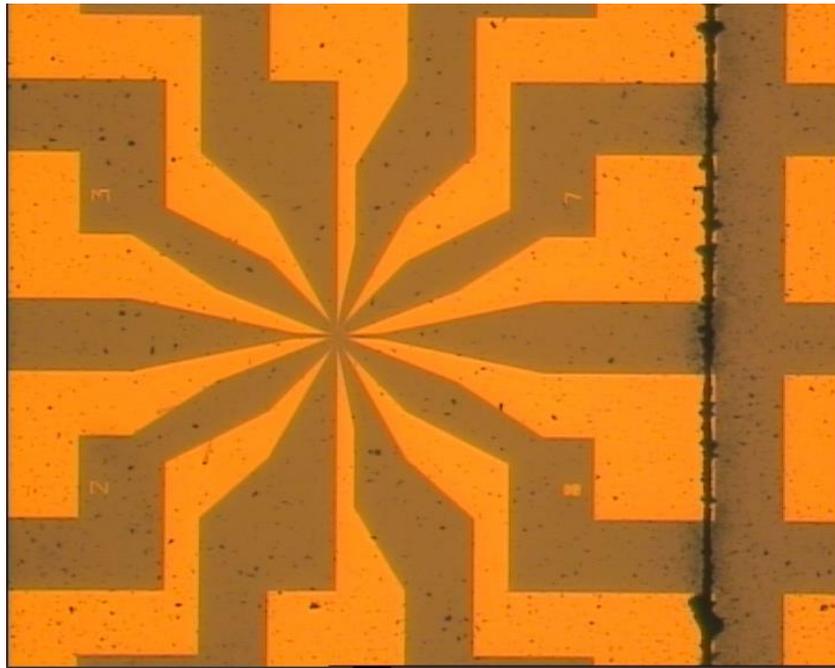


Рисунок 37. Макрофотография неочищенного чипа-заготовки. Виден надрез, разделяющий области чипов на пластине.

Проводящие дорожки кроссбара, являющиеся одновременно и электродами мемристоров наносятся таким образом, что один их конец имеет электрический контакт с узкими концами (ширина – 5 мкм) золотых проводящих дорожек чипа. Другой конец электродов находится чуть дальше геометрического места пересечения со вторым электродом мемристора (как и конец второго электрода). Для обеспечения лучшего электрического контакта, место наложения электродов мемристора на проводящие дорожки чипа имеет уширение: плёнки электродов полностью закрывают конец проводящих дорожек чипа.

#### 4.2. Исследование зависимости электрических характеристик мемристора от доли примесного металла в пленке смешанных оксидов

В работе [70] исследовалась стабильность электрических характеристик мемристоров со структурой  $\text{TiN}/\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{O}_x/\text{TiN}$  с общим нижним электродом и точечными верхними электродами диаметром 5 мкм. Измерения проводились с

помощью сканирующего зондового микроскопа NT-MDT NTegra Aura. Зонд микроскопа подводился к верхним электродам, контроль позиции осуществлялся посредством видеомикроскопа и координатного стола. На нижний общий электрод устанавливался электрический контакт, расположенный на предметном столике, соединенный с измерительной системой микроскопа. По результатам циклических измерений вольтамперных характеристик были вычислены значения удельного сопротивления мемристора в высокоомном и низкоомном состояниях при напряжении 1 В. На рисунке 38 представлен график значений удельного сопротивления мемристора в высокоомном ( $\rho_H$ ) и низкоомном ( $\rho_L$ ) состояниях в 50 последовательных измерениях.

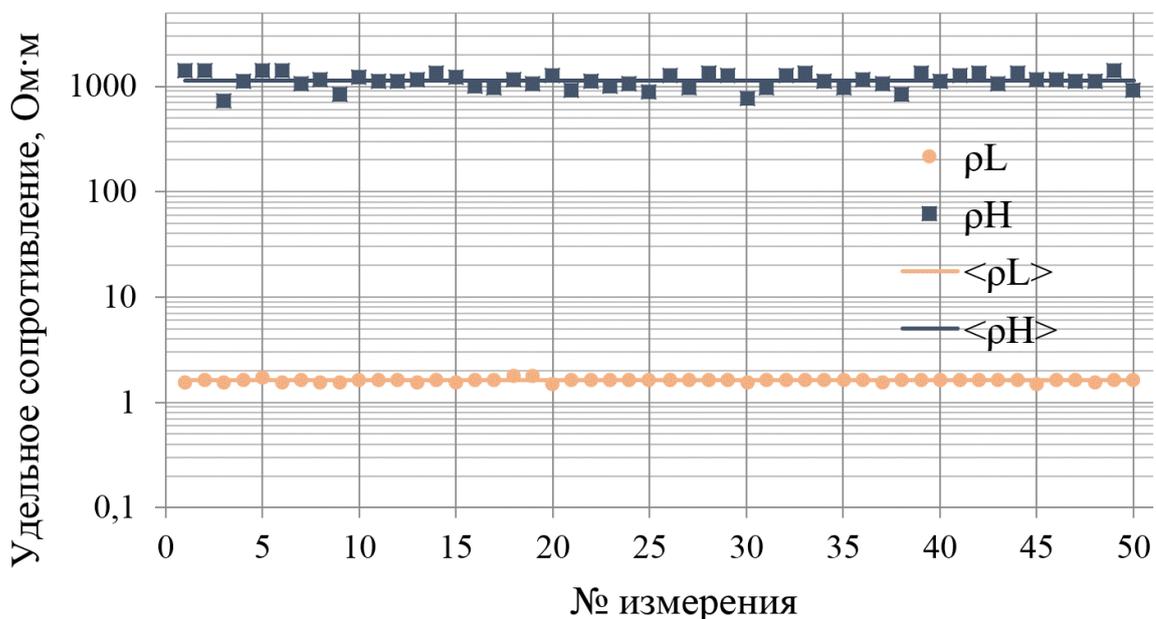


Рисунок 38. Циклические измерения удельных сопротивлений устройства  $\text{TiN}/\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{O}_x/\text{TiN}$  в высокоомном ( $\rho_H$ ) и низкоомном ( $\rho_L$ ) состояниях.

Напряжение переключения мемристора из выключенного во включенное состояние составило  $2,69 \pm 0,18$  В, удельные сопротивления в высокоомном (выключенном) и низкоомном (включенном) состояниях, измеренные при напряжении 1 В, составили  $\rho_H = 1,14 \pm 0,18$  кОм·м и  $\rho_L = 1,61 \pm 0,05$  Ом·м. Соответственно, относительное среднее квадратическое отклонение удельного сопротивления составило 3,3% для включенного состояния и 15,7% для

выключенного состояния; относительное среднее квадратическое отклонение значения напряжения переключения составило 6,64%. Большое относительное среднее квадратическое отклонение для сопротивления в выключенном состоянии объясняется тем, что токи в этом состоянии составляли  $\sim 20$  пА, то есть, измерения проходили на пределе чувствительности аппаратуры. Среднее отношение удельных сопротивлений в циклах составило  $\rho_H/\rho_L = R_{\text{off}}/R_{\text{on}} = 706$ . Стабильность результатов в циклических измерениях подтверждает преимущества магнетронной технологии для изготовления активного слоя мемристора. Высокое отношение  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$  обусловлено выпрямляющими свойствами зонда микроскопа и его измерительной схемы, предназначенной в первую очередь для сканирующей туннельной микроскопии.

В другом исследовании [84] 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 адгезивного подслоя Ti толщиной 5 нм и слоя W (структуры серого цвета на рисунке 39) толщиной 30 нм. 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 (структуры фиолетового цвета на рисунке 39). Верхний электрод из TiN толщиной 95 нм на адгезивном подслое из Ti толщиной 1 нм (структуры серо-зеленого цвета на рисунке 39). Ширина электродов (проводящих дорожек) в месте пересечения составляет 1 мкм, соответственно площадь мемристоров – 1 мкм<sup>2</sup>. Типичная топология чипов представлена на рисунке 39.

Вольтамперные характеристики полученных образцов измерялись с помощью экспериментального стенда на основе промышленных микроконтроллеров, имеющих цифро-аналоговые и аналогово-цифровые преобразователи, и реле, подключенного к ПК посредством USB интерфейса и управляемого с помощью программной оболочки, написанной в среде Delphi. Перед измерениями стенд был откалиброван с помощью эталонных резисторов и диодов. Результаты измерений представлены на рисунках 40 и 41.

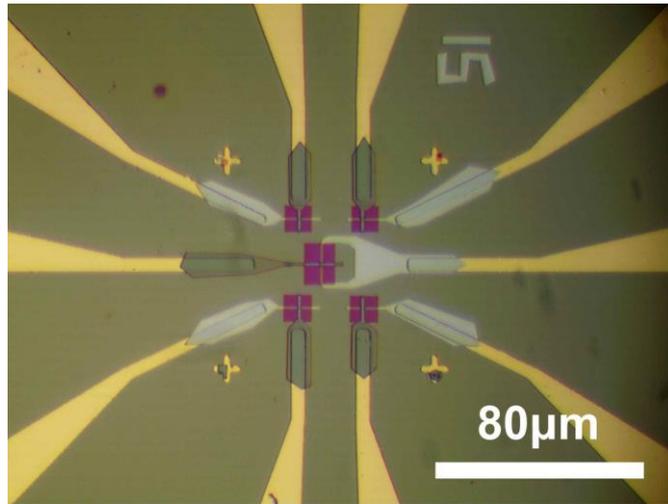


Рисунок 39. Микрофотография топологии готового чипа с пятью мемристорами.

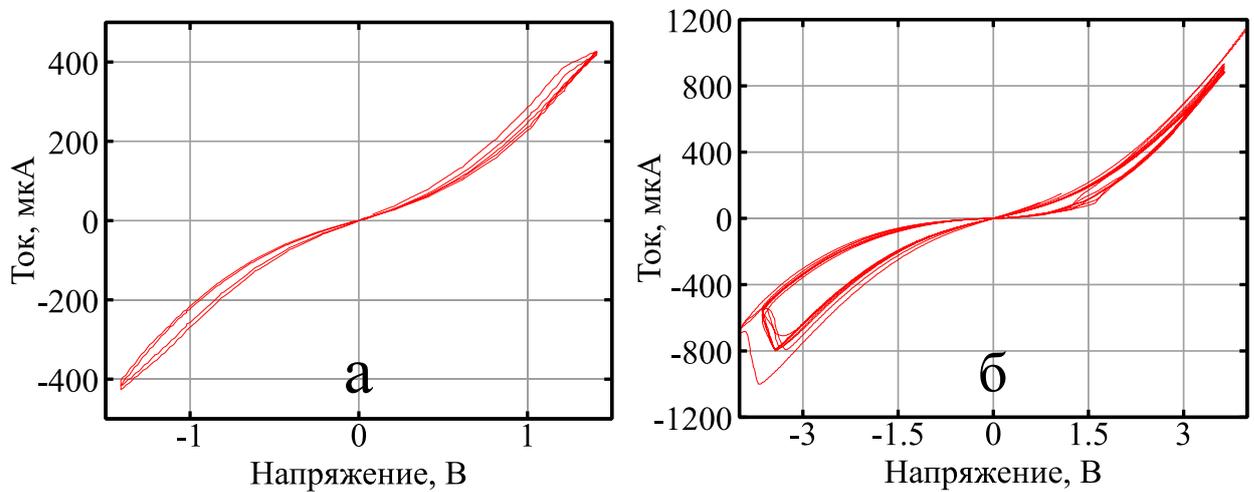


Рисунок 40. Вольтамперные характеристики мемристора с активным слоем из чистого  $\text{TiO}_2$  (а) и оксида титана с 7% примесью алюминия (б).

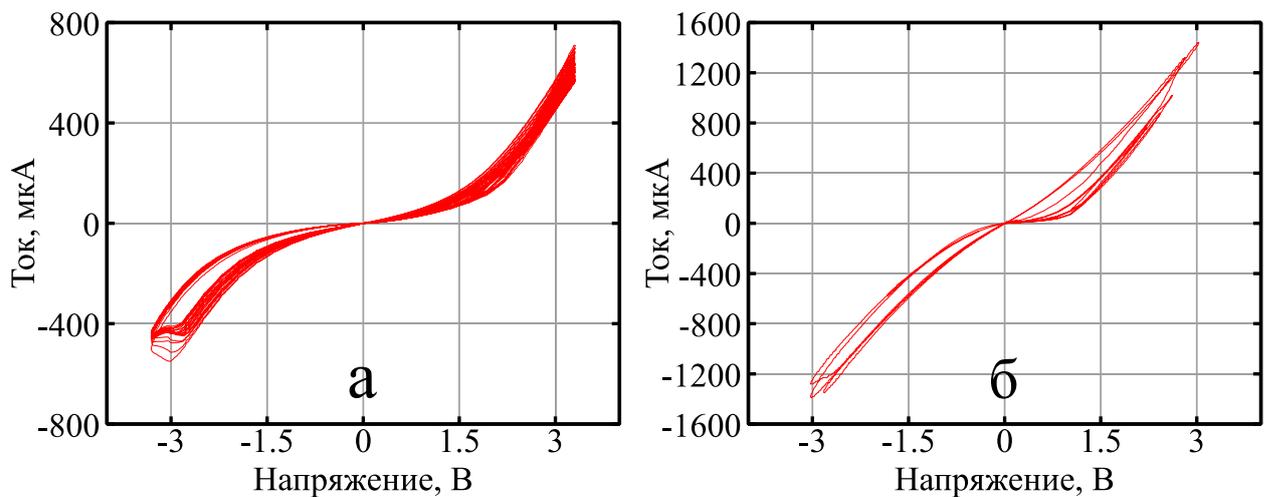


Рисунок 41. Вольтамперные характеристики мемристора с активным слоем  $\text{Ti}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_x$  (а) и  $\text{Ti}_{0,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_x$  (б).

На рисунке 42 для сравнения приведены вольтамперные характеристики мемристоров на основе трех составов в одном масштабе. Вольтамперная характеристика мемристора с активным слоем  $\text{Ti}_{0,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_x$  не представлена из-за большого отличия по масштабу. График вольтамперной характеристики мемристора на основе слоя из диоксида титана показан красным цветом. Отношение сопротивлений в выключенном и включенном состояниях достигает  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \approx 1,3$  при напряжении считывания 0,2 В. Напряжение считывания выбрано в линейной области вольтамперной характеристики. Для сравнения, в работе Гао и др. [61] это отношение в мемристоре со слоем из диоксида титана толщиной 30 нм и платиновыми электродами равняется двум. Зеленым цветом на рисунке 42 показана вольтамперная характеристика мемристора с активным слоем из  $\text{Ti}_{0,93}\text{Al}_{0,07}\text{O}_x$ . Внесение примеси Al в  $\text{TiO}_2$  до уровня 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  $\text{Ti}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_x$  при напряжении считывания 0,2 В равно 3,78 и с активным слоем  $\text{Ti}_{0,85}\text{Al}_{0,15}\text{O}_x$  соответственно 2,41.

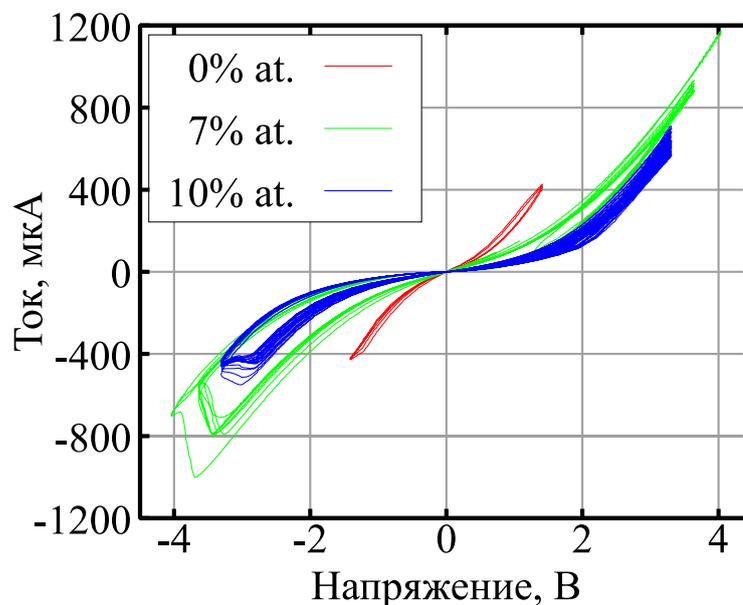


Рисунок 42. Вольтамперные характеристики мемристоров на основе активного слоя из оксида титана: красным цветом – в чистом оксиде титана; зеленым – при 7 ат.% примеси Al; синим – при 10 ат.% примеси Al.

Результаты экспериментов свидетельствуют о наличии оптимального значения доли примеси алюминия в оксиде титана вблизи 7% ат, при которой получено максимальное отношение сопротивлений в низкопроводящем и высокопроводящем состояниях  $R_{off} / R_{on}$  (рисунок 43).

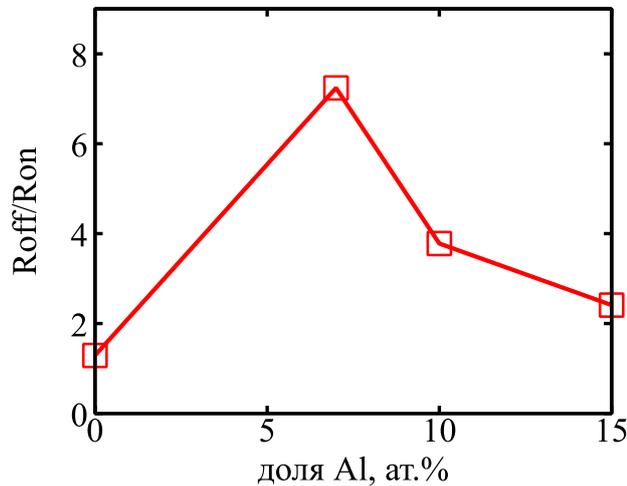


Рисунок 43. Зависимость отношения сопротивлений  $R_{off} / R_{on}$  от доли примеси Al, полученная при напряжении считывания 0,2 В.

Наиболее перспективными для дальнейших исследований, на первый взгляд, выглядят оксиды циркония, гафния и тантала с различными примесями, проявляющие лучшую производительность и стабильность характеристик в виде бинарных оксидов, в сравнении с другими бинарными оксидами переходных металлов [83].

#### 4.3. Подобие электрических свойств мемристора свойствам живого синапса

В ранних экспериментах по получению мемристора и измерению его вольтамперной характеристики мемристоры с точечными верхними электродами измерялись с помощью зондового микроскопа. В ходе этих экспериментов были замечены биоподобные свойства полученных образцов [78, 79].

Исследования вольтамперных характеристик проводились с использованием сканирующего зондового микроскопа NT-MDT NTegra Aura. Вольтамперные характеристики пленок с содержанием алюминия более 30% ат. и более 15% ат. (как уже было указано в четвертом параграфе, данные о содержании алюминия в плёнке оксида для ранних экспериментов являются заниженными) не продемонстрировали гистерезиса между кривыми нарастания и уменьшения напряжения. Вольтамперная характеристика плёнки с содержанием алюминия в 14,3% ат. (рисунок 44) демонстрирует наличие гистерезиса и переключения сопротивления. Напряжение переключения составляет 2,6 В. Обратный проход ветви ВАХ, соответствующей включенному состоянию мемристора, приводит к его выключению при напряжении  $\approx -2,6$  В.

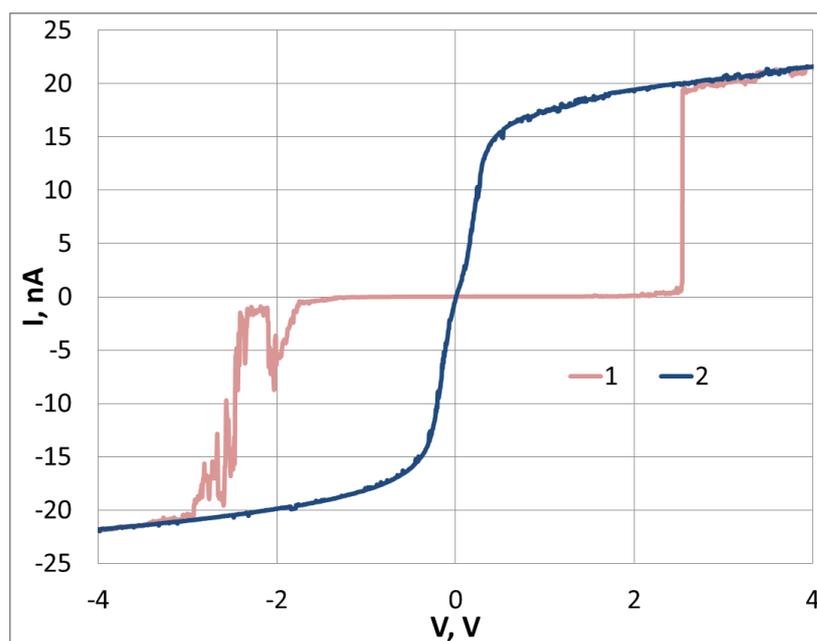


Рисунок 44. Вольтамперная характеристика резистивного переключения структуры  $\text{TiN}/\text{Ti}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{O}_x/\text{TiN}$ . 1 – ветвь увеличения напряжения, 2 – ветвь уменьшения напряжения.

Зависимость текущих электрических характеристик мемристора от предыстории его работы является первым подобием свойств мемристора свойствам живого синапса. При исследовании вольтамперных характеристик мемристора также были обнаружены и другие биоподобные эффекты.

График нелинейной ветви вольтамперной характеристики, соответствующей включенному состоянию мемристора (кривая 2 на рисунке 44) аппроксимируется функцией гиперболического тангенса  $\text{tgh}(x) = a(e^{2bx} - 1) / (e^{2bx} + 1)$  с высокой точностью, где коэффициенты,  $a$  и  $b$  определяются свойствами активного слоя и электродов мемристора. Известно, что гиперболический тангенс используется в качестве суммирующей функции в математической модели искусственного нейрона с выходным сигналом, противостоящим насыщению [85].

Обнаружено, что при быстрой повторной подаче импульса напряжения, можно обратить процесс диффузии до достижения ионами кислорода равновесного состояния в тонкой пленке (рисунок 45).

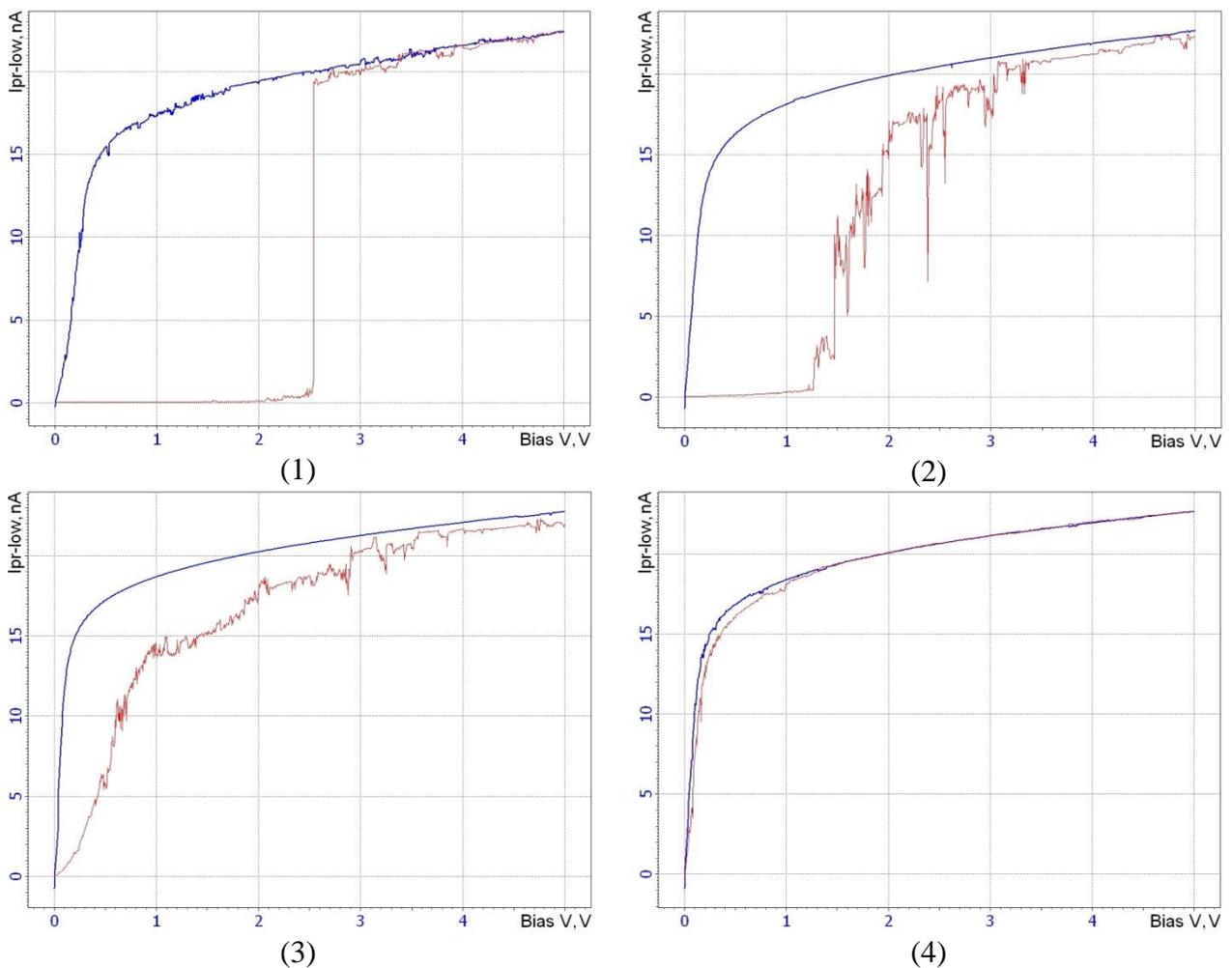


Рисунок 45. (1) – ВАХ первоначального открытия мемристора; (2), (3), (4) – ВАХ при подаче повторного зондирующего импульса с разной задержкой.

На рисунке 45(1) изображена ВАХ полноценного переключения мемристора, на рисунках 45(2) и 45(3) – графики при подаче напряжения после первоначального переключения с некоторыми задержками, причем задержка подачи напряжения при съёмке графика 45(2) (порядка 10 минут) была больше задержки для графика 45(3) (порядка 5 минут). Рисунок 45(4) получен при повторной подаче импульса напряжения с задержкой в 1 минуту. Описанный эффект может быть интерпретирован как обучаемость мемристора.

Представленные данные позволяют судить о возможности релаксации состояния мемристора при снятии напряжения: переключенный в проводящее состояние мемристор со временем (зависящим от толщины плёнки) самопроизвольно переключался в непроводящее состояние. Предположительно, это происходило в результате действия кулоновских сил на ионы кислорода, что вытесняло их из «депо» приинтерфейсного слоя TiN в область проводящего «шнура» и приводило к уравниванию концентрации кислорода по толщине активной плёнки [37]. С одной стороны, это говорит о энергозависимости полученных структур. С другой стороны, описанный эффект позволяет говорить о возможности существования кратковременной и долгосрочной памяти в мемристорных устройствах. О возможности существования эффекта кратковременной памяти в мемристорах также сообщалось в работах Т Ченга и др. [86, 87], в которых дано и обосновано сходство принципов работы синапса и типового мемристора.

#### 4.4. Выводы к главе 4

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 [70, 73, 80, 83]. Обнаружено оптимальное значение количества

примеси алюминия в оксиде титана вблизи 7% ат. При этом значении получено максимальное отношение сопротивлений в выключенном и включенном состояниях  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ . Показана перспективность исследований влияния количества примеси на электрические свойства мемристора на основе смешанных оксидов других металлов, не исследованных в данной работе. Отмечены особые биоподобные свойства мемристора [78, 79], полезные при разработке нейроморфных вычислительных систем.

## 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  $1,08 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$ ) 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 мемристоров  $TiN/Ti_{0.86}Al_{0.14}O_x/TiN$ , 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.

**Список литературы**

1. Chua, L.O. Memristor—missing circuit element // *IEEE Transactions: Circuit Theory*. – 1971. – №18, pp. 507–519.
2. Chevallier, C.J., Siau, C.H., Lim, S.F., Namala, S.R. et.al. A 0.13  $\mu\text{m}$  64Mb multi-layered conductive metal-oxide memory. // *IEEE International Solid-state circuits conference*. – 2010. – pp. 260-261.
3. Waser, R., Aono, M. Nanoionics-based resistive switching memories // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. №11, pp. 833-840.
4. Zidan, M. A., Strachan, J. P. & Lu, W. D. The future of electronics based on memristive systems // *Nature Electronics*. – 2018. – Vol. 1 №1, pp. 22-29.
5. Prezioso, M., Merrih-Bayat, F., Hoskins, B. D., Adam, G. C., Likharev, K. K., Strukov, D. B. Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors // *Nature*. – 2015. – Vol. 521. pp. 61-64.
6. Lee, J.S., Lee, S., Noh, T.W. Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches // *Applied Physics Reviews*. – 2015. – Vol. 2. №3, 031303.
7. Yang, J.J., Strukov, D.B., Stewart, D.R. Memristive devices for computing // *Nature Nanotechnology*. – 2013 – Vol.8. pp. 13-24.
8. Hasegawa, T., Terabe, K., Tsuruoka, T. & Aono, M. Atomic switch: Atom/ion movement controlled devices for beyond von-Neumann computers // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. pp. 252–267.
9. Jo, S. H., Kim, K. H. & Lu, W. Programmable resistance switching in nanoscale two-terminal devices // *Nano Letters*. – 2009. – Vol. 9, pp. 496–500.
10. Lu, W., Jeong, D. S., Kozicki, M. & Waser, R. Electrochemical metallization cells – blending nanoionics into nanoelectronics? // *Materials Research Society Bulletin*. – 2012. – Vol. 37. pp. 124–130.

11. Do, Y.H., Kwak, J.S., Bae, Y.C., Lee, J.H., Kim, Y., Im, H., Hong, J.P. TiN electrode-induced bipolar resistive switching of TiO<sub>2</sub> thin films // *Current Applied Physics*. – 2010. – Vol. 10. №1, pp. e71–e74.
12. Yao, J., Zhong, L., Natelson, D. & Tour, J. M. Silicon oxide: A non-innocent surface for molecular electronics and nanoelectronics studies // *Journal of American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133. pp. 941–948.
13. Gomez-Marlasca, F., Ghenzi, N., Rozenberg, M. J. & Levy, P. Understanding electroforming in bipolar resistive switching oxides // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98. №4, 042901.
14. Kwon, D.H., Kim, K.M., Jang, J.H. et al. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory // *Nature Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 5. №2, pp. 148–153.
15. Yang, J.J., Picket, M.D., Li, X. et al. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices // *Nature Nanotechnology* – 2008. – Vol. 3. №7, pp. 429–433.
16. Yang, J. J., Miao, F., Picket, M.D. et al. The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. №21, 215201.
17. Wong, H.S.P., Lee, H.Y., Yu, S. et al. Metal-oxide RRAM // *Proceedings of the IEEE*. – 2012. – Vol. 100. №6, pp. 1951–1970.
18. Li, Y., Wang, Zh., Midya, R. et al., Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenges // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2018. – Vol. 51. №50, 503002.
19. Etienne Sicard. Introducing 10-nm FinFET technology in Microwind [Электронный ресурс] / Etienne Sicard // *Archive ouverte HAL*. – 2017. – Режим доступа: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01551695>
20. Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R. & Williams, R. S. The missing memristor found // *Nature*. – 2008. – Vol. 453. №7191, pp 80–83.

21. Chiu, Fu-Chien. Resistance Switching Characteristics in ZnO-Based Nonvolatile Memory Devices // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2013. – Vol. 2013. 362053.
22. Awais, M.N., Muhammad, N.M., Navaneethan, D., Kim, H.C., Jo, J., Choi, K.H. Fabrication of ZrO<sub>2</sub> layer through electrohydrodynamic atomization for the printed resistive switch (memristor) // *Microelectronic Engineering*. – 2013. – Vol. 103. pp. 167–172.
23. Govoreanu, B., Kar, G.S., Chen, Y. et al. 10×10nm<sup>2</sup> Hf/HfO<sub>x</sub> crossbar resistive RAM with excellent performance, reliability and low-energy operation // 2011 IEEE International Electron Devices Meeting. – 2011. pp. 31.6.1-31.6.4.
24. Wei, Z., Kanazawa, Y., Arita, K. et al. Highly reliable TaO<sub>x</sub> ReRAM and direct evidence of redox reaction mechanism // 2008 IEEE International Electron Devices Meeting. – 2008, pp. 4796676.
25. Debanjan, J., Mrinmoy, D., Subhranu, S., Siddheswar, M. RRAM characteristics using a new Cr/GdO<sub>x</sub>/TiN structure // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – Vol. 9. №1, 680.
26. Xia, Q., Yang, J.J., Wu, W. et al. Self-Aligned Memristor Cross-Point Arrays Fabricated with One Nanoimprint Lithography Step // *Nano Letters*. – 2010. – Vol. 10. pp. 2909-2914.
27. Yang, Y., Sheridan, P., Lu, W. Complementary resistive switching in tantalum oxide-based resistive memory devices // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol.100. 203112.
28. Fleck, K., Böttger, U., Waser, R., Menzel, S. Interrelation of Sweep and Pulse Analysis of the SET Process in SrTiO<sub>3</sub> Resistive Switching Memories // *IEEE Electron Device Letters*. – 2014. – Vol. 35. №9, pp. 924-926.
29. Jou, S., Hwang, B.-R., Li, C.-J. Resistance Switching Properties in Cu/Cu-SiO<sub>2</sub>/TaN Device // *Proceedings of The World Congress on Engineering 2011*. – 2011. – Vol. 2. pp. 1496-1499.
30. Pincella, F., Camorani, P. & Erokhin, V. Electrical properties of an organic memristive system // *Applied Physics A*. – 2011. – Vol. 104. №4, pp. 1039-1046.

31. Yan, Y., Yang, C.P., Bärner, K., Marchenkov, V.V., Zeng, Y. Resistance switching properties of Cu<sub>2</sub>S film by electrochemical deposition // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 360. pp. 875-879.
32. Peng C.-S., Chang W.-Y., Lee Y.-H., Lin M.-H., Chen F., Tsai M.-J. Improvement of Resistive Switching Stability of HfO<sub>2</sub> Films with Al Doping by Atomic Layer Deposition // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2012. – Vol. 15. №4, pp. H88-H90.
33. Alekhin A.P., Chouprik A.A., Gudkova S.A., Markeev A.M. et al. Structural and electrical properties of Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> thin films grown by atomic layer deposition // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 2011. – Vol. 29. №1, 01A302.
34. Mikhaylov, A.N., Gryaznov, E.G., Belov, A.I., Korolev, D.S., et al. Field- and irradiation-induced phenomena in memristive nanomaterials // *Physica Status Solidi C*. – 2016. – Vol. 13. №10-12, pp. 870–881.
35. Zhang, H., Gao, B., Yu, S., Lai, L., Zeng, L., Sun, B. et al. Effects of Ionic Doping on the Behaviors of Oxygen Vacancies in HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>: A First Principles Study // *2009 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices*. – 2009. 5290225.
36. Lee, H.Y., Chen, P.S., Wu, T.Y. et al. Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO<sub>2</sub> based RRAM // *2008 IEEE International Electron Devices Meeting*. – 2008. 4796677.
37. Kwak, J. S., Do, Y. H., Bae, Y. C., et al. Roles of interfacial TiO<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> layer and TiN electrode on bipolar resistive switching in TiN/TiO<sub>2</sub>/TiN frameworks // *Applied Physics Letters*. – 2010. Vol. 96. №22, 223502.
38. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007. — 416 с.
39. Peng, Q., Sun, X.-Y., Spagnola, J. C., Hyde, G. K., Spontak, R. J., & Parsons, G. N. Atomic Layer Deposition on Electrospun Polymer Fibers as a Direct Route to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microtubes with Precise Wall Thickness Control // *Nano Letters*. – 2007. – Vol. 7. №3, pp. 719–722.

40. Гудкова С.А. Исследование структуры и свойств двух и трехкомпонентных оксидов  $Ti_xAl_{1-x}O_y$ , сформированных методом атомарно-слоевого осаждения: диссертация кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Гудкова Светлана Александровна. — Долгопрудный, 2011, 137 с.

41. Mane, A. U., Elam, J. W. Atomic Layer Deposition of W:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Films with Tunable Resistivity // *Chemical Vapor Deposition*. – 2013. – Vol. 19, №4–6 Special Issue: Functional Materials by Atomic Layer Deposition, pp. 186–193.

42. Díaz, B., Härkönen, E., S'wiatowska, J., et al. Corrosion properties of steel protected by nanometre-thick oxide coatings // *Corrosion Science* – 2014. – Vol. 82, pp. 208-217.

43. Данилин, Б.С., Сырчин, В.К. Магнетронные распылительные системы: монография / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. – М.: Радио и связь; 1982. – 72 с.

44. Алехин А.П., Батулин А.С., Григал И. П., Гудкова С.А. и др. Мемристор на основе смешанного оксида металлов // Патент РФ №2472254. Патентообладатель МФТИ, опубл. 10.01.2013.

45. Васильев В.А., Хошев А.В. Условие получения однородных наноразмерных резистивных плёнок Ni-Ti методом магнетронного распыления из двух источников // *Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика*. – 2014. – Т. 325. №2, с. 173–179.

46. Boyadzhiev, S., Georgieva, V., & Rassevska, M. Characterization of reactive sputtered TiO<sub>2</sub> thin films for gas sensor applications // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2010. – Vol. 253. 012040.

47. Liu, T., Yan, T.H., Scheuerlein, R., Chen, Y., Lee, J.K., et al. A 130.7-mm<sup>2</sup> 2-Layer 32-Gb ReRAM Memory Device in 24-nm Technology // *IEEE Journal of Solid-State Circuits*. – 2014. – Vol. 49. №1, pp 140-153.

48. Adam, G.C., Hoskins, B.D., Prezioso, M., Strukov D.B. Optimized stateful material implication logic for 3D data manipulation // *Nano Research*. – 2016. – Vol.9. №12, pp. 3914–3923.

49. Demin V.A., Erokhin, V.V., Emelyanov, A.V., et al. Hardware elementary perceptron based on polyanilin memristive devices // *Organic Electronics*. – 2015. – Vol. 25. pp. 16-20.
50. Seo, S., Lee, M. J., Seo, D.H., Jeoung, E.J., et al. Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85. №23, pp. 5655–5657.
51. Fujimoto, M., Koyama, H., Hosoi, Y., Ishihara, K., & Kobayashi, S. High-Speed Resistive Switching of TiO<sub>2</sub>/TiN Nano-Crystalline Thin Film // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2006. – Vol. 45. №11, pp. L310–L312.
52. Park, I.-S., Kim, K.-R., Lee, S., & Ahn, J. Resistance Switching Characteristics for Nonvolatile Memory Operation of Binary Metal Oxides // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 46. №4B, pp. 2172–2174.
53. Zidan, M.A., Fahmy, H.A.H., Hussain, M.M., Salama, Kh.N. Memristor-based memory: The sneak paths problem and solutions // *Microelectronics Journal*. – 2013. – Vol. 44. №2, pp. 176–183.
54. Tizno, O., Marshall, A.R.J., Fernández-Delgado, N., Herrera, M., Molina, S.I., Hayne, M. Room-temperature Operation of Low-voltage, Non-volatile, Compound-semiconductor Memory Cells // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9. №1, 8950.
55. Bobylev A.N., Busygin A.N., Pisarev A.D., Udovichenko S.Yu., Filippov V.A. Neuromorphic coprocessor prototype based on mixed metal oxide memristors // *International journal of nanotechnology*. – 2017. – Vol. 14. №7/8, pp. 698-704.
56. Удовиченко, С.Ю., Маевский, О.В., Писарев, А.Д., Бусыгин, А.Н., Комплементарная мемристорно-диодная ячейка для запоминающей матрицы нейроморфного процессора. // Сборник тезисов VIII конференции Нанотехнологического общества России. – 2017. – с. 37-40.
57. Удовиченко, С.Ю., Писарев, А.Д., Бусыгин, А.Н., А.Н. Бобылев, А.Н. Высокая интеграция элементов в логической и запоминающей матрицах нейропроцессора с помощью комбинированного мемристорно – диодного

кроссбара // Сборник тезисов IX конференции Нанотехнологического общества России. – 2018. – с. 6-7.

58. Udovichenko, S.Yu., Pisarev, A.D., Busygin, A.N., Bobylev, A.N. Memory and universal logic matrixes for neuroprocessor // First International Workshop on Nanoelectronic Memristive Devices for Quantum and Neuromorphic Computing (MEM-Q) Book of abstracts. – 2018. – p. 19.

59. Pisarev A.D., Busygin A.N., Udovichenko S.Yu., Maevsky O.V. A biomorphic neuroprocessor based on a composite memristor-diode crossbar // Microelectronics Journal. 2020. V. 102. Article 104827.

60. Pisarev A., Busygin A., Bobylev A., Gubin A., Udovichenko S. Fabrication technology and electrophysical properties of a composite memristor-diode crossbar used as a basis for hardware implementation of a biomorphic neuroprocessor // Microelectronic Engineering. 2021. V. 236. Article 111471

61. Gao, L., Hoskins, B., Strukov, D. Correlation between diode polarization and resistive switching polarity in Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt memristive device // Physica Status Solidi Rapid Research Letters. – 2016. – Vol. 10. №5, pp. 426-430.

62. Hadiyawardman, F. Budiman, D.G.O. Hernowo, et al., Recent progress on fabrication of memristor and transistor-based neuromorphic devices for high signal processing speed with low power consumption, Japanese Journal of Applied Physics. 52 (3S2) (2018) 03EA06.

63. Y. Matveyev, R. Kirtaev, A. Fetisova, et al., Crossbar Nanoscale HfO<sub>2</sub>-Based Electronic Synapses, Nanoscale Research Letters. 11 (2016) 147.

64. V.S. Klimin, R.V. Tominov, V.I. Avilov, et al., Nanoscale profiling and memristor effect of ZnO thin films for RRAM and neuromorphic devices application, Proc. SPIE 11022, International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2018. 11022. (2019) 110220E.

65. H. Zhang, B. Gao, B. Sun, et al., Ionic doping effect in ZrO<sub>2</sub> resistive switching memory, Applied Physics Letters. 96 (2010) 123502.

66. A.N. Bobylev, S.Yu. Udovichenko, Electrical Properties of a TiN /  $Ti_xAl_{1-x}O_y$  / TiN Memristor Device Manufactured by Magnetron Sputtering, Russian Microelectronics. 45 (6) (2016) 396-401.

67. Udovichenko, S.Y., Bobylev, A.N., Belotserkovtseva, D.A., Shpindyuk, D.D. Obtaining of non-stoichiometric titanium oxide using reactive magnetron sputtering // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 387. 012080.

68. Удовиченко, С.Ю., Бобылев, А.Н., Белоцерковцева, Д.А., Шпиндюк, Д.Д. Получение пленки нестехиометрического оксида титана методом реактивного магнетронного распыления // Вакуумная техника и технологии. Труды 25-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. – 2018. – с. 53-56.

69. Журавский Д В, Мисюк К В, Удовиченко С Ю и др. Разработка излучающей многослойной структуры на основе нанослоёв нитрида кремния с избыточным содержанием кремния и азота // Вакуумная техника и технология. – 2014. – Т. 23. №1, с. 65-66.

70. Bobylev, A.N. and Udovichenko, S.Yu. The electrical properties of memristor devices TiN/ $Ti_xAl_{1-x}O_y$ /TiN produced by magnetron sputtering // Russian Microelectronics. – 2016. – Vol. 45. №6, pp. 396-401.

71. Berg, S., Larsson, T., Nender, C., Blom, H.O. Predicting thin-film stoichiometry in reactive sputtering // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 63. №3, pp. 887–891.

72. Hoskins, B.D., Strukov, D.B. Maximizing stoichiometry control in reactive sputter deposition of  $TiO_2$  // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 2017. – Vol. 35. №2, 020606.

73. Бобылев, А.Н., Удовиченко, С.Ю., Бусыгин, А.Н., Ибрагим, А.Х. Увеличение диапазона резистивного переключения мемристора для реализации большего числа синаптических связей в нейропроцессоре // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2019. – №2. с. 140-152.

74. Warren, A., Nylund, A., Olefjord, I. Oxidation of tungsten and tungsten carbide in dry and humid atmospheres // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 1996. – Vol. 14. №5–6, pp. 345-353.
75. Самсонов, Г.В. Нитриды: монография / Г.В. Самсонов. – Киев: Наукова думка, 1969. – 380 с.
76. Фоменко, В.С. Эмиссионные свойства элементов и их химических соединений: справочник / В.С. Фоменко – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.
77. MicroChem. NANO PMMA and Copolymer Datasheet [Электронный ресурс] / MicroChem Corp. – режим доступа: [https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/09/PMMA\\_Data\\_Sheet.pdf](https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2019/09/PMMA_Data_Sheet.pdf)
78. Журавский, Д.В., Бобылев, А.Н., Удовиченко, С.Ю., Филиппов, В.А. Установление подобия свойств синапса и мемристора, используемого в электронном устройстве // *Нейрокомпьютеры: разработка и применение*. – 2015. – №11, с. 95-101.
79. Бобылев, А.Н., Удовиченко, С.Ю. Создание электронного запоминающего устройства, подобного по свойствам синапсу мозга // *Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники*. – 2015. – Т. 38. №4, с. 68-71.
80. Журавский, Д.В., Бобылев, А.Н., Кузьменко, А.Ю., Удовиченко, С.Ю. Исследование структуры и электрических свойств сверхтонкой пленки смешанного оксида металлов, предназначенной для электронного запоминающего устройства // *Труды 12 Международной конференции «Пленки и покрытия»*. С.-Петербург. – 2015. – с.106-108.
81. Cronemeyer, D.C. Infrared Absorption of Reduced Rutile  $\text{TiO}_2$  Single Crystals // *Physical Review*. – 1959. – Vol. 113. №5, pp. 1222–1226.
82. Mattioli, G., Filippone, F., Alippi, P., Bonapasta, A. Ab initio study of the electronic states induced by oxygen vacancies in rutile and anatase  $\text{TiO}_2$  // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 78. 241201.
83. Бобылев, А.Н., Удовиченко, С.Ю., Бусыгин, А.Н., Ибрагим, А.Х. Электрические свойства мемристорного устройства на основе смешанного оксида

металлов // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы XI Международной научно-технической конференции. – 2019. – с. 149-153.

84. Bobylev A.N., Udovichenko S.Y., Busygin A.N., Ebrahim A.H. The Effect of Aluminum Dopant Amount in Titania Film on the Memristor Electrical Properties // Nano Hybrids and Composites. 2020. V. 28. Pp. 59-64.

85. Миркес Е.Н. Нейрокомпьютер. Проект стандарта: монография / Е.Н. Миркес – Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН. 1998. – 189 с.

86. Chang, T., Jo, S.-H., Lu, W. Short-term memory to long-term memory transition in a nanoscale memristor // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. №9, pp. 7669–7676.

87. Jo, S.-H., Chang, T., Ebong, I., Bhadviya, B.B., Mazumder, P., Lu, W. Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10. №4, pp. 1297–1301.

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2697623

**3D запоминающая матрица на основе комплементарной  
мемристорно-диодной ячейки**

Патентообладатель: *федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
"Тюменский государственный университет" (RU)*

Авторы: *Писарев Александр Дмитриевич (RU), Бусыгин  
Александр Николаевич (RU), Удовиченко Сергей Юрьевич  
(RU), Бобылев Андрей Николаевич (RU), Маевский Олег  
Васильевич (RU)*

Заявка № 2017138749

Приоритет изобретения 07 ноября 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 15 августа 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 07 ноября 2037 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

*Г.П. Полежаев* Г.П. Полежаев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 697 623**<sup>(13)</sup> **C2**(51) МПК  
G11C 5/02 (2006.01)  
B82B 1/00 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**(52) СПК  
G11C 5/02 (2019.02); B82B 1/00 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2017138749, 07.11.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.11.2017Дата регистрации:  
15.08.2019Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 07.11.2017

(43) Дата публикации заявки: 07.05.2019 Бюл. № 13

(45) Опубликовано: 15.08.2019 Бюл. № 23

Адрес для переписки:  
625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6, ФГАОУ  
ВО "Тюменский государственный университет"

(72) Автор(ы):

Писарев Александр Дмитриевич (RU),  
Бусыгин Александр Николаевич (RU),  
Удовиченко Сергей Юрьевич (RU),  
Бобылев Андрей Николаевич (RU),  
Маевский Олег Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Тюменский государственный  
университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WO 2017/131628 A1, 03.08.2017. WO  
2017/039611 A1, 09.03.2017. T. POTTEIGER et  
al. "A one Zener diode, one memristor crossbar  
architecture for a write-time-based PUF", опубли.  
01.10.2015 на 4 страницах [найдено 21.02.2019],  
найдено в Интернет по адресу URL:  
<https://ieeexplore.ieee.org/document/7282123>. Г.  
КРИВУЛЯ и др. "Особенности применения  
(см. прод.)

(54) 3D запоминающая матрица на основе комплементарной мемристорно-диодной ячейки

## (57) Формула изобретения

3D запоминающая матрица на основе комплементарной мемристорно-диодной ячейки, представляющая собой электронное интегральное устройство с энергонезависимой памятью, отличающееся тем, что оно представляет собой 3D структуру, образованную из нанесенных друг на друга комбинированных кроссбаров, состоящих из запоминающих ячеек, содержащих два мемристора с общим электродом, соединенным с одним из контактов диода Зенера, и образующихся в пересечении двух параллельных проводников с одной стороны кроссбара, объединяющих соответствующие электроды мемристоров ячеек в столбцы, и одного ортогонального к ним проводника с другой стороны, объединяющего контакты диодов Зенера соседних ячеек в строки, причем соседние кроссбары ориентированы зеркально по отношению друг к другу и имеют общие шины строк или столбцов.

RU 2 697 623 C 2

RU 2 697 623 C 2

**АНГСТРЕМ-Т**

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
"Ангстрем-Т"  
124498, город Москва, город Зеленоград,  
Георгиевский проспект, дом 7

e-mail: [general@angstrem-t.com](mailto:general@angstrem-t.com)  
телефон: +7 (499) 645-52-70  
факс: +7 (499) 731-23-90  
ОГРН 1057735022377

« 02 » 10 2018 г. № 1082

Ректору федерального государственного  
автономного образовательного  
учреждения высшего образования  
"Тюменский государственный университет"  
В.Н. Фалькову

г. Тюмень, ул. Ленина, д. 25  
Факс: (3452) 59-75-59  
E-mail: [rector@tutmn.ru](mailto:rector@tutmn.ru)

Уважаемый Валерий Николаевич!

Сообщаем Вам, что компания АО «Ангстрем-Т» (г. Москва, Зеленоград), в рамках осваиваемой стандартной КМОП технологии с проектными нормами 90 нм, готова сотрудничать с НОЦ "Нанотехнологии" Тюменского Государственного Университета по тематике создания экспериментального образца аппаратного устройства биоморфного нейропроцессора, и предлагает рассматривать фабрику как производственную платформу с возможностью размещения заказов изготовления изделий в режиме MPW (мультипроектная пластина).

Начало размещения заказов на изготовление по технологическому процессу с нормами 90 нм запланировано на IV квартал 2019 года.

В связи с этим предлагаем провести встречу технических специалистов на территории АО «Ангстрем-Т» для обсуждения и организации совместных работ.

Генеральный директор

А.В. Аникин

Исп. Трубихов Д.Г.  
Тел. (499) 645-52-70 доб. 4364  
E-mail: [trubikhov@angstrem-t.com](mailto:trubikhov@angstrem-t.com)

[www.angstrem-t.com](http://www.angstrem-t.com)