

УДК 54.053

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУР

¹Мясоедова Т.Н., ¹Моисеева Т.А., ¹Петров В.В., ²Кошелева Н.Н.

¹ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»,

Ростов-на-Дону, e-mail: nazarova@hotmail.ru;

²ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет» Воронеж, e-mail: nazarova@hotmail.ru

Освещена актуальность проблемы создания резистивных элементов памяти (мемристоров). Показано, что наиболее перспективными материалами для создания рабочих элементов мемристоров являются оксиды переходных металлов, в частности CuO . Для формирования данного материала в виде тонкой пленки была разработана технология на основе цитратного золь-гель метода. Проведены исследования фазового состава полученных материалов. Показано, что материалы имеют нестехиометрический состав с одновременным присутствием фаз CuO и Cu_2O , что является характерным для использованных температур обработки. Для получения более стабильной фазы Cu_2O , используемой в качестве основы для производства рабочих элементов мемристоров, следует использовать относительно низкую температуру отжига материала. Толщина полученных тонкопленочных материалов, измеренная посредством метода интерференционной спектроскопии, составила порядка 0,1 мкм. Методом рентгенофазового анализа показано одновременное присутствие фаз CuO и Cu_2O . Поверхность пленочных материалов изучена методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Размер кристаллитов оксидов меди составил порядка 70 нм.

Ключевые слова: мемристор, тонкопленочный материал, золь-гель метод, оксиды меди

DEVELOPMENT OF OXIDE MATERIALS FORMATION TECHNOLOGY FOR MEMRISTORS APPLICATION

¹Myasoedova T.N., ¹Moiseeva T.A., ¹Petrov V.V., ²Kosheleva N.N.

¹Southern Federal University, Rostov-on-Don, e-mail: nazarova@hotmail.ru;

²Voronezh State University, Voronezh, e-mail: nazarova@hotmail.ru

The urgency of creating resistive memory elements (memristors) is described. Shown that the most promising materials for the work items memristors are transition metal oxides, in particular CuO . In order to form the material into a thin film technology has been developed on the basis of citrate sol-gel method. The investigation of the phase composition, the materials received. It is shown that the materials have a non-stoichiometric composition with the simultaneous presence of phases CuO and Cu_2O , which is characteristic of the used processing temperatures. For a more stable phase Cu_2O , used as a basis for work items memristor, use a relatively low annealing temperature of the material. The thickness of thin-film materials, as measured by the method of interference spectroscopy was about 0,1 nm. By X-ray analysis showed the simultaneous presence of phases CuO and Cu_2O . The surface of the thin film materials was studied by scanning electron microscopy (SEM). Crystallite size of copper oxides was about 70 nm.

Keywords: memristor, thin film material, sol-gel technique, copper oxides

Твердотельные транзисторы в свое время сделали большой прорыв в мире микроэлектроники и обеспечили нас дешевыми и быстрыми методами обработки данных. Однако современные транзисторы имеют большие ограничения по размерам. При приближении размеров транзисторов к нанометровому диапазону возникают проблемы, связанные с квантовыми эффектами, а именно с повышением величины туннельного эффекта [6]. Другой проблемой современных твердотельных транзисторов является их нестабильная природа: они требуют большой запас энергии для поддержания текущего состояния памяти. Таким образом, разработки в области создания новых методов и электронных приборов обработки и хранения информации продолжают. Решением вышеназванных проблем, связанных с созданием низкоразмерных и энергонезависимых приборов, обладаю-

щих эффектом памяти, может служить разработка мемристоров [4,5].

В качестве материалов для создания рабочих элементов мемристоров применяют материалы на основе оксидов переходных металлов, таких, как TiO_2 , VO_x , NiO , ZrO_2 , ZnO , CuO_x , которые получают в виде нанокompозитных слоев или многослойных структур [2]. Наиболее распространенным и более всего изученным является TiO_2 , однако современные темпы развития микроэлектроники требуют поиска новых материалов и технологий их создания для развития данного направления. Довольно перспективными являются материалы на основе оксидов меди CuO и Cu_2O [3,7], что может быть связано, например, с подвижностью ионов Cu^+ и их способностью диффундировать сквозь кристаллическую решетку, в которой создаются вакансии для заполнения их кислородом.

Цель работы заключается в разработке технологии создания тонкопленочного материала на базе оксидов меди для применения его в качестве рабочих элементов мемристорных структур.

Материалы и методы исследования

Для формирования пленок состава CuO_x был использован цитратный золь-гель метод. Применение данного метода не требует сложного технологического оборудования и обеспечивает получение пленочных материалов с воспроизводимыми параметрами заданного состава при фиксированных условиях осаждения и термообработки, что является особенно важным для создания материалов с эффектом памяти. Возможность контроля свойств материала на всех стадиях технологического процесса позволяет получать материал с известной величиной ширины запрещенной зоны и заданной дефектностью структуры, которые являются одними из основных характеристик при описании свойств мемристоров.

Толщины пленок были измерены посредством метода интерференционной спектроскопии. Фазовый состав определялся с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА).

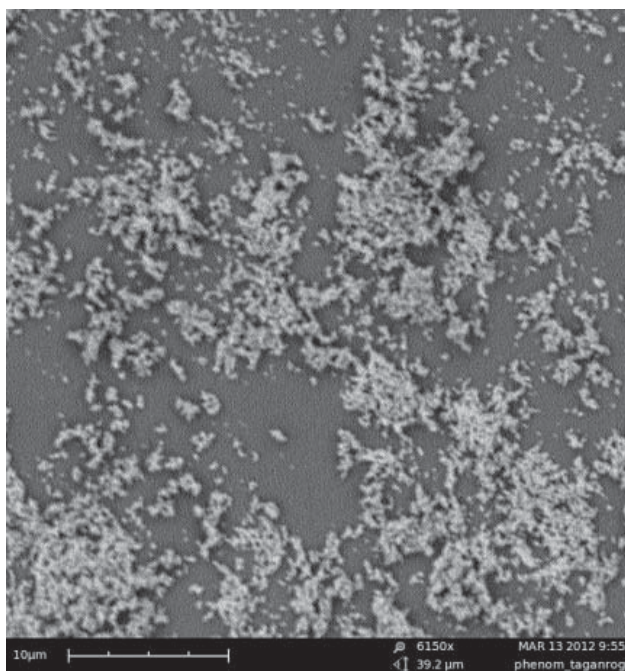
Результаты исследований и их обсуждение

В данной работе была разработана технология формирования тонкопленочного оксидного материала состава CuO_x с применением золь-гель метода. Изначально был приготовлен золь на основе этиленгликоля с добавками спиртово-водного раствора CuCl_2 и лимонной кислоты. Этиленгликоль обычно берут в избытке, поскольку гидроксильные группы стабилизируют в растворе металл-цитратные комплексы и способ-

ствуют образованию низкомолекулярных олигомеров. Лимонную кислоту добавляют для закисления золя, что способствует образованию вязкого раствора. Далее приготовленные растворы выдерживались в течение 24 часов для приобретения пленкообразующих свойств при $\text{pH} = 4$.

На следующем этапе готовый раствор наливали в чашку Петри и в него помещали термически окисленную кремниевую пластину. Пластина выдерживалась в растворе в течение нескольких дней при комнатной температуре с периодическим перемешиванием раствора. В завершении образцы проходили двухступенчатую термическую обработку: сушка при 200°C ; отжиг при 500°C . Стадия термической обработки является важной в формировании материалов с заданными характеристиками. При нагревании выше 100°C молекулы этиленгликоля и лимонной кислоты вступают в реакцию поликонденсации, которая приводит к образованию полимерного геля с включенными в него молекулами цитратов. При нагревании выше 400°C начинаются процессы окисления и пиролиза полимерной матрицы, приводящие к образованию рентгеноаморфного оксидного прекурсора. Последующая термическая обработка этого прекурсора позволяет получить нужный материал с высокой степенью однородности и дисперсности. Так, в результате были сформированы пленочные материалы толщиной порядка $0,1 \text{ мкм}$.

Поверхность полученных материалов была исследована методом РЭМ (рисунок).



РЭМ-изображение поверхности пленочного материала состава CuO_x

На поверхности пленки можно отметить образование кристаллитов оксидов меди, фазовый состав которых был изучен методом РФА. В результате обнаружено одновременное присутствие оксидов CuO и Cu₂O. Средний размер кристаллитов, оцененный по формуле Шерера, составил порядка 70 нм.

Выводы

В результате разработана технология формирования тонкопленочных материалов состава CuO с использованием цитратного золь-гель метода. Проведены исследования фазового состава полученных материалов. Показано, что материалы имеют нестехиометрический состав с одновременным присутствием фаз CuO и Cu₂O, что является характерным для использованных температур обработки. Для получения более стабильной фазы Cu₂O, используемой в качестве основы для производства рабочих элементов мемристоров, следует использовать более низкую температуру отжига материала: порядка 250–300°C [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (гос. соглашение №14.А18.21.0107) в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Список литературы

1. Исследование фазового состава нанокompозитных материалов SiO₂CuO_x методами рентгеновской спектроскопии поглощения и фотоэлектронной спектроскопии / Г.Э. Яловега, В.А. Шматко, Т.Н. Назарова, В.В. Петров, О.В. Заблуда // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2010 – Т.4. – С. 33–37.
2. Bao D. Transition metal oxide thin films for nonvolatile resistive random access memory applications // JSC-Japan. – 2009. – Vol. 117. – P. 929–934.
3. Dong R. et al. Reproducible hysteresis and resistive switching in metal-Cu_xO-metal // Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 90. – P. 042107.

4. Leon O Chua. Memristor-The Missing Circuit Element // IEEE Transactions on Circuit Theory. – September 1971. – Vol. CT-18. – №. 5. – P. 507–519.

5. Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides // Materials Today. – June 2008. – Vol. 11, Issue 6. – P. 28–36.

6. Waser R., Dittman R., Staikov G. and Szot K. Redox-Based Resistive Switching Memories–Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21. – P. 2632–2663.

7. Yasuhara R., Fujiwara K., Horiba K., Kumigashira H., and M. Kotsugi // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 95. – P. 012110.

References

1. Yalovega G.E., Shmatko V.A., Nazarova T.N., Petrov V.V., Zablude O. Izvestiya vuzov. Materiali elektronoy tekhniki, 2010, no., pp. 33–37.
2. Bao D. –Transition metal oxide thin films for nonvolatile resistive random access memory applications // JSC-Japan. 2009. Vol. 117. pp. 929–934.
3. Dong R. et al. Reproducible hysteresis and resistive switching in metal-Cu_xO-metal // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90. pp. 042107,
4. Leon O Chua. Memristor-The Missing Circuit Element // IEEE Transactions on Circuit Theory. September 1971. Vol. CT-18. no. 5. pp. 507–519.
5. Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides // Materials Today. June 2008. Vol. 11, Issue 6. pp. 28–36.
6. Waser R., Dittman R., Staikov G. and Szot K. Redox-Based Resistive Switching Memories–Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges // Advanced Materials. 2009. Vol. 21. pp. 2632–2663.
7. Yasuhara R., Fujiwara K., Horiba K., Kumigashira H., and M. Kotsugi // Applied Physics Letters. 2009. Vol. 95. pp. 012110.

Рецензенты:

Агеев О.А., д.т.н., профессор, директор Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Южного федерального университета, г. Таганрог;

Жорник А.И., д.ф.-м.н., профессор кафедры теоретической, общей физики и технологии физико-математического факультета, ФГБОУ ВПО «Таганрогский государственный педагогический институт имени А.П. Чехова», г. Таганрог.

Работа поступила в редакцию 16.10.2012.