

УДК 537.226.7

П.Е. Троян, С.Г. Нагайчук, Д.П. Аргунов, П.А. Змановский, И.В. Пилипец

Изучение электрофизических параметров пленок окислов титана, применяемых при формировании мемристорных структур

Исследованы электрофизические свойства пленок диоксида титана, полученных магнетронным распылением мишени из титана стехиометричного (TiO_2) и нестехиометричного (TiO_x) составов, используемых для создания мемристорных элементов энергонезависимой памяти. Показано, что нестехиометричные пленки TiO_x имеют более высокую проводимость. В структурах с двухслойным диэлектриком TiO_2 - TiO_x электрическая прочность определяется прочностью пленок TiO_2 . Значения диэлектрической проницаемости пленок TiO_2 и TiO_x существенно различаются.

Ключевые слова: пленки окисла титана, электрофизические параметры.

Наибольшее число разработок в области мемристоров ведется с использованием материалов, изменяющих фазовый состав при приложении напряжения. Также достаточно большое число исследований посвящено созданию мемристоров на основе твердотельных электролитов и с использованием молекулярных или полимерных материалов и сред. Вместе с тем недостатком таких материалов является их несовместимость со стандартными в области полупроводниковой индустрии процессами КМОП (комплементарная логика на транзисторах металл-оксид-полупроводник) и КНИ (кремний на изоляторе). Кроме того, подобные материалы, как правило, деградируют в условиях, характерных для условий эксплуатации электронных микросхем. Металлоксидные материалы с вакансиями кислорода, включая оксид титана, являются полностью совместимыми и используемыми в КМОП- и КНИ-технологиях [1].

Поскольку мемристорные структуры на основе оксида титана представляют большой интерес с практической точки зрения, то необходимо уделить особое внимание изучению их электрофизических параметров. Поэтому тематика данной работы будет посвящена исследованию параметров мемристорных структур на основе окислов титана.

Экспериментальная часть. В данной работе пленки диоксида титана получались магнетронным распылением, в котором титановая мишень распыляется бомбардировкой ионами газа (Ar) и испускает атомы, которые затем осаждаются в газовой смеси аргона и кислорода на подложке в виде тонкой оксидной пленки [2, 3]. Пленки TiO_x получались также магнетронным распылением, но с использованием только аргона.

Напыление пленок TiO_2 производилось в атмосфере аргона и кислорода при давлении 10^{-2} мм рт. ст., разрядный ток составлял 300 мА, время напыления 9 мин. Толщина полученных пленок ~ 54 нм. Скорость распыления пленки составляет приблизительно 6 нм/мин.

При напылении пленок TiO_x в атмосфере аргона давлении в камере было порядка 10^{-2} мм рт. ст. разрядный ток составлял 300 мА, время напыления 5,5 мин. Толщина полученных пленок ~ 25 нм. Скорость распыления пленки составляет приблизительно 4,5 нм/мин.

С помощью электронного сканирующего микроскопа Hitachi TM-1000 был проведен рентгеноспектральный микроанализ полученных пленок, нанесенных на стеклянную подложку. Для пленки TiO_2 анализ показал, что содержание кислорода составляет 69,2%, а содержание титана 30,8%. В идеальном случае, при полном окислении на каждый атом титана должно приходиться два атома кислорода (TiO_2), то есть содержание кислорода должно составлять 66%, а титана 33%. Наличие лишнего кислорода можно объяснить адсорбцией воды на поверхности пленки и окислением подложки. Из анализа состава пленки TiO_x следует, что содержание кислорода составляет 59,9%, а содержание титана 40,1%. Полученное соотношение говорит о том, что в пленке имеется избыток титана. Можно сказать, что на каждый атом титана приходится полтора атома кислорода, следовательно, она должна обладать большей проводимостью.

На стеклянных подложках были сформированы конденсаторные структуры Al-TiO₂-Al и Al-TiO_x-Al (на каждой подложке располагалось по 20 структур). На полученных структурах при помощи измерителя иммитанса Е7-23 была измерена величина электрического сопротивления. Данные измерений, а также средние значения измеренных параметров представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения сопротивления пленок TiO_x и TiO₂

Образец №	Материал диэлектрика	TiO _x	TiO ₂
1	Сопротивление, Ом	1,3·10 ³	1,8·10 ⁶
2		1,9·10 ³	3,0·10 ⁶
3		5,0·10 ³	1,5·10 ⁶
4		8,0·10 ³	5,0·10 ⁶
5		12,0·10 ³	4,0·10 ⁶
Среднее значение сопротивления, Ом		5,6·10 ³	3,1·10 ⁶

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, сопротивление пленок TiO_x на три порядка меньше сопротивления пленок TiO₂. Результаты эксперимента подтверждают высказанное ранее предположение о величине электрического сопротивления пленок TiO_x относительно пленок TiO₂.

Исследованы свойства полученных пленок оксидов титана в структурах Al-TiO₂-Al, Al(Ni)-TiO₂-(Ni)Al и Mo-TiO_x-TiO₂-Cu. В частности, измерена величина напряжения пробоя пленок TiO₂, которая приведена в табл. 2. Толщина пленок диэлектриков составляла порядка 100 нм.

Таблица 2

Величина напряжения пробоя пленок TiO_x и TiO₂

Образец №	Параметр	Al-TiO ₂ -Al	Al(Ni)-TiO ₂ -(Ni)Al	Al-TiO _x -TiO ₂ -Al
1	U _{проб} , В	180	205	205
2		225	195	203
3		200	200	174
4		175	202	203
5		202	198	185
6		225	204	186
Среднее значения U _{проб} , В		201	201	193

Исходя из величины напряжения пробоя, можно вычислить электрическую прочность для данных пленок, зная толщину пленок диэлектрика:

$$E_{пр} = \frac{U_{пр}}{d}, \tag{1}$$

где U_{проб} – напряжение пробоя; d – толщина пленки диэлектрика.

В табл. 3 представлены рассчитанные значения электрической прочности диэлектрика для полученных структур, а также их усредненные значения.

Таблица 3

Значение электрической прочности пленок TiO_x и TiO₂

Образец №	Параметр	Al-TiO ₂ -Al	Al(Ni)-TiO ₂ -(Ni)Al	Al-TiO _x -TiO ₂ -Al
1	E _{пр} , В/м	1,80·10 ⁹	2,05·10 ⁹	2,05·10 ⁹
2		2,25·10 ⁹	1,95·10 ⁹	2,03·10 ⁹
3		2,00·10 ⁹	2,00·10 ⁹	1,74·10 ⁹
4		1,75·10 ⁹	2,03·10 ⁹	2,03·10 ⁹
5		2,03·10 ⁹	1,98·10 ⁹	1,85·10 ⁹
6		2,25·10 ⁹	2,04·10 ⁹	1,86·10 ⁹
Среднее значение E _{пр} , В/м		2,01·10 ⁹	2,01·10 ⁹	1,92·10 ⁹

Как видно из данных табл. 2 и 3, структуры с диэлектриком TiO₂ и двухслойным диэлектриком TiO_x-TiO₂ имеют приблизительно одинаковую электрическую прочность.

Исследование значений величины диэлектрической проницаемости были произведены на структурах Mo-TiO₂-Ni и Mo-TiO_x-TiO₂-Cu, полученных на подложках типа «кern» [4] (рис. 1).

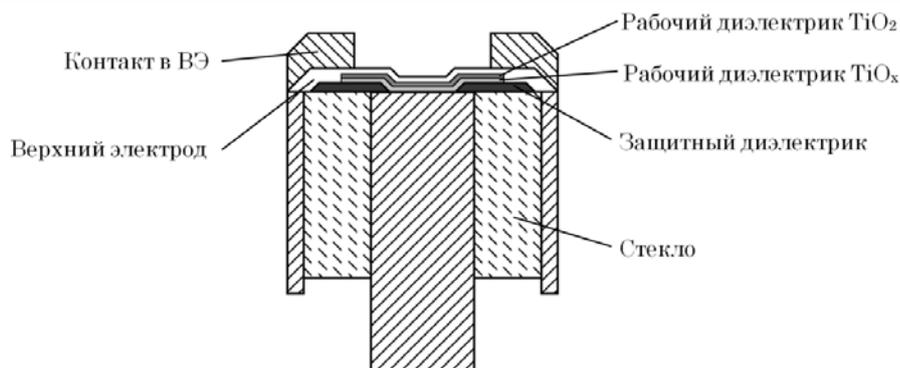


Рис. 1. Схематическое изображение полученных структур на подложке типа «кern»

В ходе эксперимента измерена величина электрической емкости полученных структур. Затем для каждой из структур был произведен расчет диэлектрической проницаемости.

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S}, \quad (2)$$

где C – электрическая емкость; d – толщина пленки диэлектрика; S – площадь конденсаторной структуры; ε_0 – электрическая постоянная.

Для структуры с диэлектриком TiO_2 рассчитанное значение совпадает с диэлектрической проницаемостью диоксида титана, в то время как для структуры, состоящей из двух последовательно соединенных диэлектриков TiO_x - TiO_2 , значение диэлектрической проницаемости слоя TiO_x можно получить из общей диэлектрической проницаемости структуры:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{\theta_{\text{TiO}_2}}{\varepsilon_{\text{TiO}_2}} + \frac{\theta_{\text{TiO}_x}}{\varepsilon_{\text{TiO}_x}}, \quad (3)$$

где θ_{TiO_2} , θ_{TiO_x} – объемные доли диэлектриков в конденсаторной структуре; $\varepsilon_{\text{TiO}_2}$, $\varepsilon_{\text{TiO}_x}$ – диэлектрические проницаемости диэлектриков.

В табл. 4 представлены результаты экспериментальных измерений и расчетов величины электрической емкости полученных структур и диэлектрической проницаемости тонких пленок диэлектриков.

Таблица 4

Характеристики полученных пленок диоксида титана

Образец №	Mo-TiO ₂ -Ni		Mo-TiO _x -TiO ₂ -Cu		
	C, пФ	$\varepsilon_{\text{TiO}_2}$	C, пФ	ε	$\varepsilon_{\text{TiO}_x}$
1	1320	29,8	165	5,22	1,84
2	1300	29,4	128	4,05	1,38
3	1470	33,2	308	9,74	3,89
Среднее значение	1363	30,8	200	6,30	2,40

Как видно из данных табл. 4, емкость структур на TiO_2 на порядок больше, чем емкость структур с диэлектриком TiO_x - TiO_2 , из чего следует, что пленки TiO_x обладают меньшей величиной диэлектрической проницаемости по сравнению с TiO_2 .

Заключение. В ходе работы были исследованы структуры на основе пленок TiO_2 и TiO_x , в частности, ряд электрофизических параметров, таких как электрическое сопротивление, напряжение пробоя, емкость, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость.

Результаты экспериментов показали, что электрическое сопротивление пленок TiO_x на порядки меньше электрического сопротивления пленок TiO_2 . Это связано с наличием избыточных атомов титана в пленке TiO_x .

Эксперименты показали, что структуры с диэлектриком TiO_2 и двухслойным диэлектриком TiO_x - TiO_2 обладают приблизительно одинаковыми значениями электрической прочности. При этом электрическая емкость структур с диэлектриком TiO_2 на порядок больше, чем емкость структур с диэлектриком TiO_x - TiO_2 . Следует отметить, что пленки TiO_x обладают меньшей величиной диэлектрической проницаемости по сравнению с пленками TiO_2 .

Полученные значения электрической прочности пленок TiO_2 и TiO_x , большие чем электрические поля, при которых наблюдаются изменения в структуре пленок, сопровождающие мемристорный эффект, говорят о применимости пленок TiO_2 и TiO_x , полученных магнетронным распылением, для создания мемристорных элементов памяти.

Литература

1. Моделирование частотных и мощностных характеристик мемристора на основе оксида титана [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://technomag.bmstu.ru/doc/409216.html>, свободный (дата обращения: 17.09.2015).
2. Балагуров Л.А. Магнетронное осаждение слоев диоксида титана с диагностикой плазмы высокочастотного разряда методом оптической эмиссионной спектроскопии / Л.А. Балагуров, И.В. Кулеманов, А.Ф. Орлов, Е.А Петрова // *Материалы электронной техники*. – 2011. – № 1. – С. 4–7.
3. Сахаров Ю.В. Исследование пористых пленок диоксида кремния / Ю.В. Сахаров, П.Е. Троян // *Доклады ТУСУРа*. – 2011. – № 2 (24). – С. 77–80.
4. Троян П.Е. Электрическая формовка тонкопленочных структур металл–диэлектрик–металл в сильных электрических полях / П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров. – Томск: Изд-во Том. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2013. – 248 с.

Троян Павел Ефимович

Д-р техн. наук, зав. каф. ФЭ
Тел.: +7-904-965-94-50
Эл. почта: p.e.troyan@mail.ru

Нагайчук Сергей Геннадьевич

Студент каф. физической электроники (ФЭ) ТУСУРа
Тел.: 8-953-922-05-79
Эл. почта: sergey.nagaichuk@yandex.ru

Аргунов Дмитрий Пантелеевич

Студент каф. ФЭ
Тел.: 8-952-164-52-03
Эл. почта: uftgs@yandex.ru

Змановский Петр Алексеевич

Студент каф. ФЭ
Тел.: 8-983-340-65-48
Эл. почта: Zmanovskypetr@mail.ru

Пилипец Иван Васильевич

Магистр каф. ФЭ
Тел.: +7-904-965-94-50
Эл. почта: azlogor@yandex.ru

Troyan P.E., Nagaichuk S.G., Argunov D.P., Zmanovsky P.A., Pylypets I.V.

Electrical parameters study of the titanium oxide films used for memristor's structures' design

In this article were studied electrical properties of the titanium dioxide films, which were obtained by magnetron sputtering cathode of titanium, stoichiometric (TiO_2) and unstoichiometric (TiO_x) compositions used for creating the elements of non-volatile memristor's memory. It shown that unstoichiometric TiO_x films have higher conductivity. In structures with two layers of dielectric TiO_2 - TiO_x the electric strength is determined by the electric strength of the TiO_2 films. The values of dielectric permittivity TiO_2 and TiO_x films differ significantly.

Keywords: titanium oxide film, electrical parameters.