13

Зондовая микроскопия резистивного переключения в нанокристаллическом оксиде меди (Cu_xO)

© Л.Ю. Федоров,[1,2] И.В. Карпов,[1,2] А.В. Павлов,[1,2] А.М. Жилкашинова,[3] А.И. Лямкин[1,2]

[1]Федеральный исследовательский центр Красноярский научный центр СО РАН,
660036 Красноярск, Россия
[2]Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия
[3]Восточно-Казахстанский университет им. Сарсена Аманжолова,
070002 Усть-Каменогорск, Казахстан
e-mail: 1401-87@mail.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 23 апреля 2025 г.
Принято к публикации 23 апреля 2025 г.

Исследован эффект резистивного переключения в нанокристаллических пленках оксида меди (Cu_xO), синтезированных вакуумно-дуговым осаждением в аргон-кислородной атмосфере. Методами рентгеновской дифракции, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии изучены структурные и электрофизические свойства пленок с различным фазовым составом (Cu_2O, CuO, смешанные фазы). Установлено, что изменение парциального давления кислорода при синтезе позволяет управлять стехиометрией и дефектной структурой оксидов. Режимы проводящей атомно-силовой микроскопии использованы для локального анализа резистивного переключения, демонстрирующего биполярное поведение для смешанных фаз Cu_xO. Результаты подтверждают перспективность нанокристаллических оксидов меди для создания мемристоров с управляемыми характеристиками.

Ключевые слова: оксиды меди, стехиометрия, вакуумная дуга, мемристоры.

DOI: 10.61011/JTF.2025.10.61343.74-25

Введение

Эффект резистивного переключения (РП) является обратимым пробоем тонкого слоя диэлектрика. Он лежит в основе работы устройств, получивших название мемристоры (memory resistivity) [1]. Одним из требований к материалам для мемристоров является возможность изменения их электрического сопротивления между стабильными состояниями под действием электрического поля. Значительным образом были изучены диэлектрические оксиды гафния, тантала, циркония, а также ряд оксидов переходных металлов (медь, никель и др.), имеющих полупроводниковую природу. В подобных материалах для объяснения эффекта РП зачастую используется филаментарный механизм изменения проводимости. Он связан с формированием в структуре активного слоя цепочек вакансий кислорода или ионов металла (conductive bridge), обеспечивающих протекание тока во включенном состоянии ячейки.

Особенности образования и разрыва филамента в общем случае зависят от характера проводимости бинарного оксида (*p*- или *n*-тип), активных или инертных электродов. Проводящий мост в диэлектрическом слое может быть представлен атомами активного электрода по механизму электрохимической металлизации или миграции положительно заряженных вакансий.

Приложение напряжения обратной полярности (в случае биполярного переключения) приводит к диссоциации проводящего канала мемристора и соответствующему увеличению сопротивления — выключение ячейки. К недостаткам филаментарного механизма относится стохастический характер образования проводящего канала [2]. Это ограничивает стабильность формирования резистивных состояний.

Многие исследователи рассматривали применение CuO в качестве кандидата для устройств памяти следующего поколения [3 и ссылки там]. Резистивное переключение в оксидах меди в большинстве работ исследовалось на соединениях, богатых собственными дефектами. Анализировались оксиды с отклонением стехиометрии как по меди, так и по кислороду для управления количеством катионов, катионных или кислородных вакансий [4–7]. Комбинируя тип электрода и состав оксидного слоя, можно достичь эффективное переключение с широким окном между состояниями. В оксиде меди этому способствует высокая скорость диффузии ионов меди по диффузным каналам, образованным границами зерен. Эти процессы были хорошо изучены при объяснении механизма роста нанопроволок на поверхности оксида под действием температуры. В этом случае медное основание является источником ионов, транспортируемых к поверхности оксида CuO через промежуточный слой Cu_2O. [8] Принимая во внимание эти особенности, можно целенаправленно формировать структуру коммутационного слоя мемристора для упорядочения образования филаментов. Это также

объясняет частый выбор активного нижнего электрода из металлической меди. Современные исследования подчеркивают, что ключевым параметром для РП в Cu_xO является не просто плотность дефектов, а их пространственная корреляция.

Цель настоящей работы — изучение влияния фазового состава и дефектной структуры оксидов меди на характеристики резистивного переключения. В настоящей работе рассматривается нанокристаллическая пленка, представляющая собой смешанные фазы оксидов меди (Cu_xO). Особенность пленки — повышенная по сравнению со стехиометрическими оксидами плотность структурных дефектов.

1. Методика эксперимента

Формирование тонких пленок оксидов происходило в процессе вакуумно-дугового распыления [9,10] металлической меди в аргон/кислородной атмосфере с последующим осаждением на подготовленные кремниевые подложки. Ток дугового разряда составлял 90 A, рабочее давление 1 Pa, система газонапуска обеспечивала подачу реакционного ($1-20$ vol.% O_2) и буферного газа (Ar) для осуществления плазмохимических реакций. Подложки во время осаждения нагревались до 200 °C.

Были получены 3 вида оксидных пленок. Образец 1 с преимущественной фазой Cu_2O и включением металлической меди был получен при парциальном давлении кислорода соответствующем подаче 1 vol.% O_2, образец $2-5$ vol.% O_2, образец $3-20$ vol.% O_2. Образцы не были подвергнуты дальнейшему отжигу.

Данные порошковой дифракции были получены при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D8 Advance с CuK_α-излучением ($\lambda = 0.1540$ nm) и линейным детектором. Размер шага 2θ составлял 0.01°, время счета — 0.2 s на шаг. Для анализа кристаллической структуры экспериментальных рентгенограмм использовались данные PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Спектроскопию комбинационного рассеяния проводили на рамановском экспресс-анализаторе EnSpectr V532 при комнатной температуре. Длина волны лазера 532 nm, спектральное разрешение $4-6\,cm^{-1}$, рассматриваемый диапазон $160-4000\,cm^{-1}$.

Спектры фотолюминесценции при комнатной температуре получены на спектрофлуориметре Fluorolog (Horiba Jobin-Yvon) при возбуждении коротко-дуговой ксеноновой лампой с длиной волны 355 nm (3.49 eV).

Исследования методами атомно-силовой микроскопии были реализованы на сканирующем зондовом микроскопе СММ-2000 („Протон“, Россия). Для определения контактной разности потенциалов (КРП) образцов сканирование проводили в режиме атомно-силовой микроскопии зонда Кельвина (DC-KPFM в англоязычной литературе) с использованием кантилеверов марки PFQNE-AL (Bruker) с номинальной резонансной частотой 300 kHz и жесткостью 0.8 N/m. Для калибровки работы выхода зонда использованы золотые контакты. Было проведено 30 измерений на каждом образце в разных случайных положениях, с отбрасыванием экстремальных значений КРП. Эффект резистивного переключения исследовался в режиме проводящей контактной атомно-силовой микроскопии (CAFM — Conductive Atomic Force Microscopy). Поле сканирования $2.1 \times 2.1\,\mu m$ (512×512 пикселей). Обработка АСМ изображений выполнялась в программах анализа СММ-2000 из комплекта поставки.

Отдельно отметим, что качество электрического контакта между зондом и образцом в режиме контактной АСМ оказывает ключевое влияние на точность и интерпретацию измерений локальных ВАХ. Поэтому для его обеспечения были реализованы следующие процедуры:

- Использованы зонды марки Golden Silicon Probes CSG01 с радиусом острия 35 nm и проводящим PtIr покрытием, обеспечивающим стабильный омический контакт с поверхностью оксидных пленок. Выбор PtIr обусловлен его высокой стойкостью к электрохимическим процессам и стабильной работой выхода, близкой к значению с уровнями Ферми исследуемых Cu_xO-фаз ($5.1-5.4$ eV).
- Перед серией измерений кантилеверы подвергались контрольному контакту с эталонным металлическим образцом (золото), что позволяло выявить зонды с поврежденным или окисленным покрытием.
- Нагрузка на кантилевер подбиралась минимально необходимой во избежание деградации контакта.
- С целью минимизации возможных паразитных электрохимических процессов измерения проводились в сухой атмосфере при комнатной температуре, а также при коротких временных интервалах подачи напряжения и ограничения по току, предотвращая локальный перегрев.
- Основные измерения ВАХ выполнялись в диапазоне ± 6 V, что ниже порога заметного окисления поверхности для PtIr-зондов и Cu_xO.
- Исследовались участки с минимальным диаметром проводящих пятен, где филамент формируется на площади, сопоставимой с радиусом зонда. Это снижает вероятность неоднородного распределения поля.

Подобранные режимы напряжений не приводили к наблюдаемым деградационным эффектам поверхности (например, пластическим деформациям, следам анодного окисления и т. д.), что также подтверждает устойчивость контакта. Таким образом, в настоящей работе была реализована стратегия минимизации паразитных эффектов контакта и контроля стабильности соединения „зонд-образец“, что позволило достоверно регистрировать локальные резистивные переходы и их гистерезисное поведение.

Образцы для АСМ исследований РП представляли собой стандартные пластинки p-Si (001), покрытые слоем диоксида кремния SiO_2 (толщина ~ 500 nm) в качестве подложки. Нижний электрод — слой Cu (100 nm), осажденный методом магнетронного распыления. Активный слой — поликристаллическая пленка, представляющая

собой смешанные фазы оксидов меди, сформированная вакуумно-дуговым распылением. Толщина слоя Cu_xO оценена в ~ 30 nm и контролировалась временем нахождения подложек под действием плазменного облака. В качестве верхнего электрода выступал кантилевер зондового микроскопа.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны рентгенограммы полученных пленок оксида меди. Последовательное увеличение парциального давления кислорода при приготовлении каждого из образцов приводит к различному окислению меди с образованием соответствующих кристаллических фаз Cu_2O и CuO. Образец 1, осажденный при низком PO_2, показывает основные дифракционные пики при $2\theta = 29.7$, 36.5, 42.4, 52.7, 61.6 и 73.9°, которые можно соотнести с фазой Cu_2O [PDF-4+ № 78-2076], имеющего кубическую кристаллическую структуру. В оксиде Cu_2O медь имеет степень окисления (I) и каждый ион Cu^+ элементарной ячейки координируется двумя ионами кислорода. Соответствующие кристаллические плоскости отражения указаны на рис. 1. Также на рентгенограмме образца 1 присутствуют дифракционные пики при $2\theta = 43.4$ и 50.5°, соответствующие металлической меди, имеющей гранецентрированную кубическую решетку [PDF-4+ 01-085-1326].

Для образца 2 характерно присутствие смешанных фаз оксида меди. Помимо указанных дифракционных пиков Cu_2O появляются рефлексы от кристаллических плоскостей моноклинного CuO при 35.6, 38.6 и 48.8° [PDF-4+ № 45-0937]. Дальнейшее изменение условий формирования пленки оксида приводит к полной конверсии фазы Cu_2O в фазу CuO с моноклинной кристаллической решеткой, в которой ионы Cu^{2+} четырехкратно координированы кислородом (образец 3).

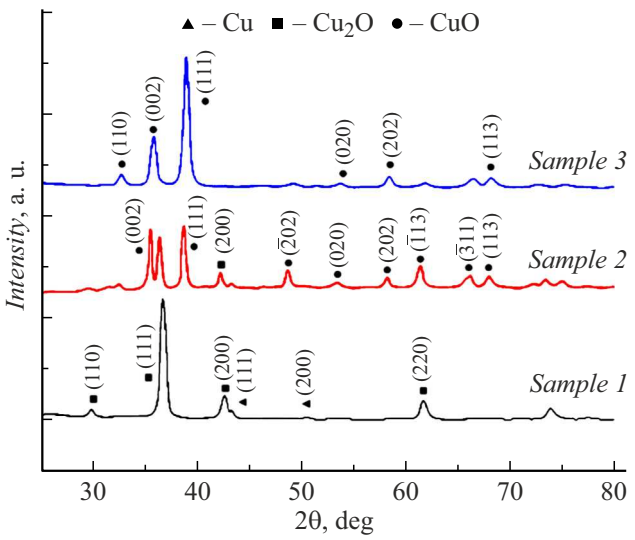

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы оксидов меди, осажденные при содержании кислорода: 1 vol.% (образец 1), 5 vol.% O_2 (образец 2), 20 vol.% O_2 (образец 3).

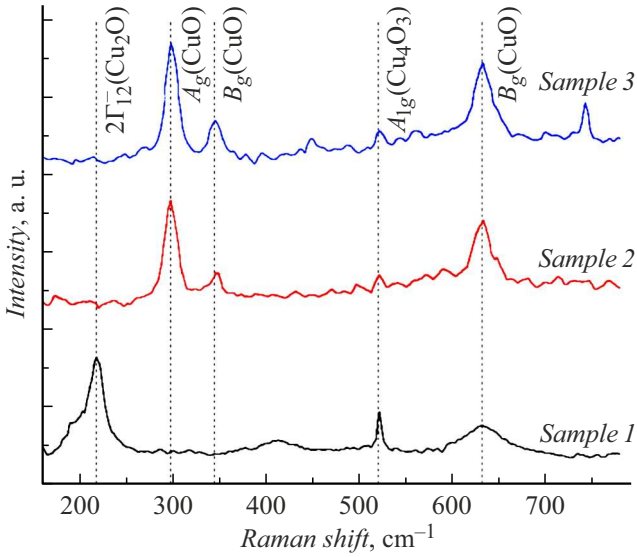

Рис. 2. Рамановские спектры оксидов меди, осажденных при содержании кислорода: 1 vol.% (образец 1), 5 vol.% O_2 (образец 2), 20 vol.% O_2 (образец 3).

Для изучения изменения фазового состава в зависимости от условий синтеза (парциального давления кислорода) была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния. На рис. 2 показаны рамановские спектры всех рассматриваемых образцов. Пики при 218 и 621 cm^{-1} соответствуют фазе Cu_2O. Дополнительный пик при 521 cm^{-1} приписывается Cu_4O_3, который является химическим и структурным промежуточным соединением CuO и Cu_2O. Пики при 298, 345 и 632 cm^{-1} принадлежат фазе CuO [11,12]. При получении оксидов медь последовательно претерпевает изменение степени окисления в ряду $Cu \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu_4O_3 \rightarrow CuO$. В этом отношении фазы Cu_4O_3 и Cu_2O являются субоксидными, но Cu_2O стабильная фаза, где каждый ион Cu^+ элементарной ячейки координируется двумя ионами кислорода, а Cu_4O_3 является метастабильным состоянием. Cu_4O_3 можно описать как фазу, происходящую из структуры CuO путем удаления атомов кислорода.

Спектр образца 1 демонстрирует пики при 218 и 621 cm^{-1}, что подтверждает образование фазы Cu_2O в процессе синтеза. При увеличении процентного содержания кислорода до 5 % в образце 2 отмечаются пики CuO с небольшим пиком Cu_2O. При дальнейшем увеличении процентного содержания кислорода до 20 % для образца 3, спектр показал пики CuO с более высокой интенсивностью. Активные моды Рамана в Cu_xO включают только перемещение кислорода [12]. Таким образом, уменьшение интенсивности пиков Рамана косвенно может являться подтверждением наличия вакансий кислорода при синтезе оксидов в кислороддефицитной атмосфере.

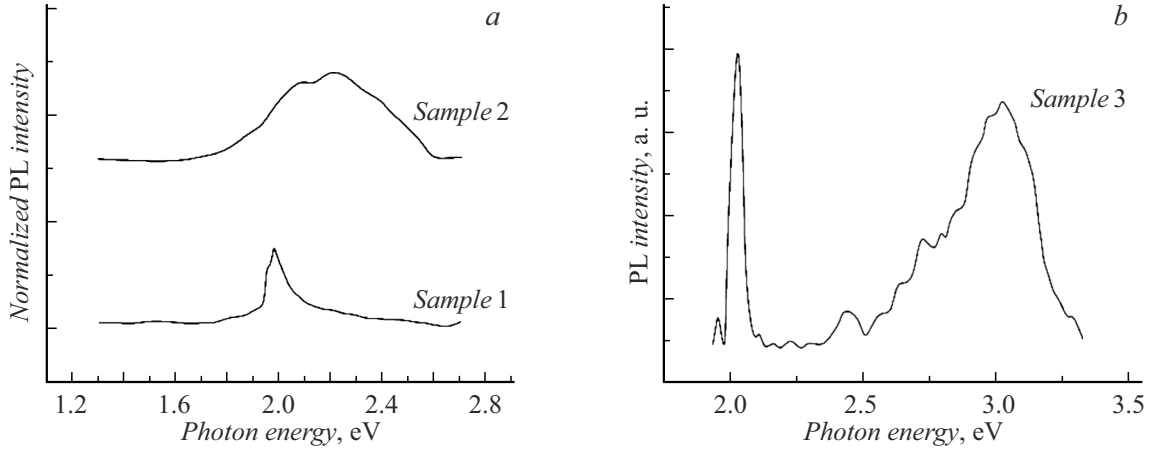

Рис. 3. Спектры ФЛ оксидов меди, осажденных при содержании кислорода: 1 vol.% (образец 1), 5 vol.% O_2 (образец 2), 20 vol.% O_2 (образец 3).

Одним из эффективных методов установления примесных и дефектных состояний кристаллической структуры полупроводниковых материалов является фотолюминесцентная спектроскопия, позволяющая дифференцировать вклад каждого типа дефекта в излучение. Она обладает высокой чувствительностью, обнаруживая примеси и дефекты в диапазоне концентраций $10^{-5} - 10^{-7}$ at.%. Фотолюминесценция в оксидах меди определяется комплексным взаимодействием межзонных переходов (экситонные серии для Cu_2O, прямые/непрямые переходы для CuO), дефектных состояний (вакансии меди/кислорода, границы зерен) и квантово-размерных эффектов. Дефектно-индуцированные полосы излучения в оксидах меди формируются вследствие возникновения ловушек для носителей заряда внутри запрещенной зоны, модифицируя зонную структуру. Динамика процессов переноса и рекомбинации пар электрон-дырка между состояниями определяют спектральные характеристики фотолюминесценции (ФЛ). В разд. 2 были рассмотрены основные типы дефектов, характерных для оксидов меди, их электронная структура и влияние на оптические свойства.

Исследования эффекта Холла по методу Ван-дер-Пау, проведенные ранее [13] для этих же образцов, показали, что пленки всех составов демонстрируют поведение проводимости *p*-типа, обусловленное отрицательно заряженными вакансиями меди. Оцененная методом Тауца в этой же работе ширина запрещенной зоны пленок оксидов меди принимала следующие значения: 1.34 eV для образцов с фазой CuO; в образце, содержащем смешанную двухфазную кристаллическую структуру CuO/Cu_2O ~ 1.87 eV, близкое к значению 1.9 eV образца 1 с фазой Cu_2O. Дефекты, связанные с отсутствием атомов меди в кристаллической решетке, формируют глубокие акцепторные уровни в запрещенной зоне. Эти состояния захватывают электроны, способствуя медленным процессам рекомбинации и вызывают ФЛ в синем и зеленом диапазонах (400–550 nm, 2.2–3.1 eV).

На рис. 3, *a* показаны нормализованные спектры ФЛ образцов 1 и 2, измеренные при комнатной температуре при возбуждении фотонами с энергией 3.49 eV ($\lambda = 355$ nm). На спектре образца 1, имеющего состав Cu_2O, наблюдается острая асимметричная полоса с центром около 2.0 eV. Люминесценция Cu_2O интенсивно изучалась в связи с экситонными состояниями (связанные электрон-дырочные пары). Интерпретация спектров, снятых при комнатной температуре и при энергии возбуждения, значительно выше ширины запрещенной зоны, осложнена шумами в спектре, однако их можно наблюдать за счет большой энергии связи экситонов. Указанная полоса ФЛ может быть отнесена к рекомбинации с участием фононов Γ_3^- ортоэкситонов желтой щели (X_O) в Cu_2O [14]. Наблюдение экситонных пиков при 300 K свидетельствует о низкой плотности дефектов ($< 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-3}$) и малой энергии фононного взаимодействия. При этом антистоксова компонента не наблюдается при комнатной температуре из-за термически подавленной населенности фононных мод. Наблюдение экситонного перехода на спектрах ФЛ свидетельствует о высоком кристаллическом качестве пленки с низким количеством кислородных вакансий.

Спектр образца смешанных фаз оксидов меди Cu_xO, напротив, демонстрирует широкую полосу излучения в видимом диапазоне с центром около 2.2 eV. Вследствие высокой интенсивности этой полосы наблюдение экситонов становится невозможным. Несмотря на то что релаксация носителей с образованием желтощелевого экситона происходит за короткий промежуток времени после генерации электрон-дырочных пар, в образце доминирует широкая полоса в рассматриваемом диапазоне значений энергии фотонов, что также наблюдалось в ряде работ [15]. Судя по всему, большая часть этой широкой полосы обусловлена переходами внешней природы, вероятно, связанными с несовершенством кристалла, вызванным образованием фазы CuO в пленке. Вблизи этих несовершенств или примесных

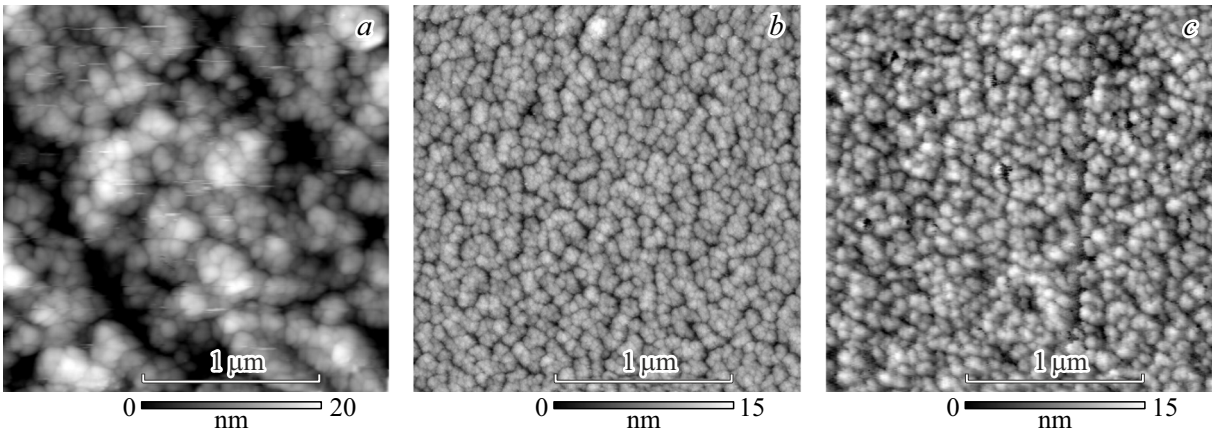

Рис. 4. АСМ изображение топографии осажденных пленок Cu_2O (*a*), Cu_xO (*b*), CuO (*c*).

кластеров кристаллические структуры Cu_2O деформируются, и симметрии желтых и зеленых щелей могут локально нарушаться, изменяя вероятности переходов или даже генерировать мелкие дефектные состояния в спектральных областях. Это облегчает излучательную рекомбинацию пар электрон-дырка на пути релаксации к более низкой энергии. Также широкая полоса ~ 2.2 eV может включать вклад от межзонных переходов в фазе CuO ($E_g \sim 1.4$ eV) и рекомбинации на границах зерен.

Спектр на рис. 3, *b* получен на образце 3 — оксиде меди фазового состава CuO. Примечательно отличие от ранее рассмотренных спектров. Наблюдается острый пик видимого оранжевого излучения с центром около 670 nm и широкий пик УФ излучения вблизи края зоны на 410 nm. Излучение вблизи края зоны приписывается излучению, возникающему в результате рекомбинации электронов и дырок свободных экситонов CuO. В наносистемах CuO значительная часть атомов находится на поверхности, формируя поверхностные ловушки. Эти состояния генерируют широкие спектры с высокой интенсивностью в УФ и видимой области. Спектр образца 3 демонстрирует пики на 350–490 nm, что указывает на поверхностные состояния.

В образцах CuO могут существовать переходные ионы Cu^+/Cu^{2+}, которые образуют ловушки для носителей заряда и проявляются на спектрах излучением на 500–700 nm (1.7–2.5 eV). Эти уровни обычно находятся в середине запрещенной зоны и могут вызывать задержки в релаксации носителей заряда. Таким образом, красные пики излучения (635–670 nm) можно связать с присутствием ионов меди в различных степенях окисления (Cu^+ и Cu^{2+}).

Полученные данные подтверждают сложную динамику дефектных состояний в пленках оксидов Cu_2O/CuO и их значительное влияние на процессы рекомбинации носителей заряда. Подводя итог, можно сказать, что все образцы демонстрируют излучательную рекомбинацию экситонов. Однако условия осаждения пленок (парциальное давление кислорода в камере) существенно влияет

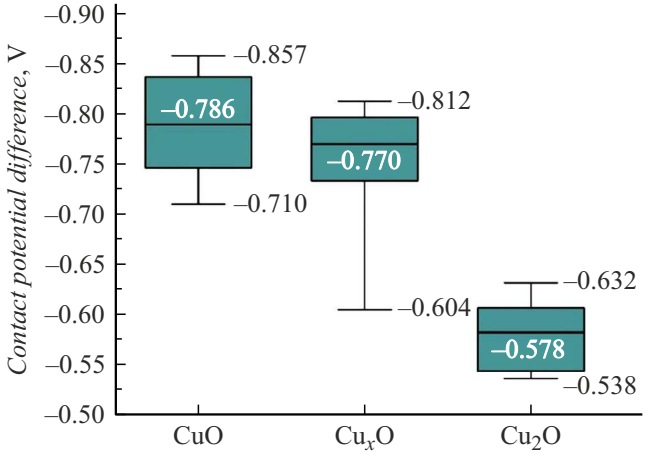

Рис. 5. Распределение значений КРП со стандартными отклонениями.

на стехиометрический состав и фазовую однородность структуры. На спектрах ФЛ это отражается сокрытием экситонных и появлением примесных полос, вызванных структурными дефектами.

Для получения дополнительной информации о локальной структуре оксидных пленок были проведены измерения методом атомно-силовой микроскопии зонда Кельвина (DC-KPFM). Значение КРП представляет собой разницу в работе выхода наконечника зонда и образца. На рис. 4 представлены АСМ изображения поверхности осажденных пленок Cu_2O, Cu_xO и CuO. На рис. 5 показаны полученные значения КРП. Отрицательные значения указывают на то, что работа выхода обеих фаз оксида меди (~ 4.96 eV для Cu_2O и ~ 5.2 eV для CuO) выше, чем работа выхода кремниевого наконечника зонда АСМ (~ 4.3 eV). Среднее значение КРП для оксида, ранее идентифицированного как Cu_2O (образец 1), составляло -578 mV. В то время как для образца с преимущественной фазой CuO (образец 3) среднее значение было -786 mV. Видно, что

значения КРП различных фаз не перекрываются даже при максимальных отклонениях. При этом φ_{CuO} выше, чем φ_{Cu2O}, что согласуется с известными результатами [16,17]. Образец 2, содержащий смешанные фазы оксида меди (Cu_xO), показал широкое распределение КРП, что подтверждает повышенную фазовую неоднородность поверхности исследуемого образца. Среднее значение составляло -770 mV и было ближе к оксиду CuO, что хорошо согласуется с нашими представлениями о структуре оксидного слоя, поверхность которого легко окисляется. Вариации значений КРП можно объяснить влиянием окружающей среды (измерения проходят на воздухе), примесями, включениями промежуточных фаз.

Стоит отметить, что невозможна прямая характеристика степени окисления путем сравнения теоретических и измеренных значений КРП. Следует обязательно учитывать отклонения, вызванные особенностями изготовления, подготовки образцов и используемых зондов. Однако относительные измерения можно проводить с хорошей воспроизводимостью.

Способность оксидов меди образовывать устойчивые резистивные состояния определяется возможностью формирования в их структуре проводящих цепочек, обеспечивающих перенос заряда. Этому процессу способствуют отрицательно заряженные вакансии меди [18] и межузельный кислород [19], приводящие к образованию дырок в зоне валентных электронов. Ионы Cu^{2+} в CuO находятся в $3d^9$ состояниях с одной хорошо локализованной $3d$-дыркой на атом. Расчеты теории функционала плотности показали, что связь Cu^{2+}-O_2 — стабилизируется искажениями Яна-Теллера путем извлечения одного электрона из d-состояния для минимизации энергии. Кислород, захваченный поверхностными ловушками в CuO, генерирует ионы Cu^{3+}, а избыточные дырки, возникающие из-за присутствия Cu^{3+}, индуцируют акцепторные уровни выше валентной зоны [20].

Этим вызвана проводимость p-типа оксидов CuO, Cu_2O. Метод атомно-силовой микроскопии является эффективным инструментом определения характеристик резистивного переключения в диэлектрике с высоким латеральным разрешением [21,22]. При таких измерениях игла кантилевера непосредственно выступает в роли верхнего электрода. Это позволяет как управлять сопротивлением диэлектрического слоя, так и осуществлять „чтение“ текущего состояния, устанавливая напряжение смещения соответствующего уровня и полярности.

Для проверки обоснованности использования зонда АСМ в качестве верхнего электрода был измерен ток в режиме „короткого замыкания“ с нижним электродом и ток при отведенном зонде. Проводящими в эксперименте считались области, в которых измеренный ток составлял более 30 pA, поскольку меньшие значения наблюдались и при разомкнутой цепи (токовые шумы). Таким образом, устанавливаемые в эксперименте резистивные состояния связаны непосредственно с действием электрического поля проводящего зонда. При исследовании

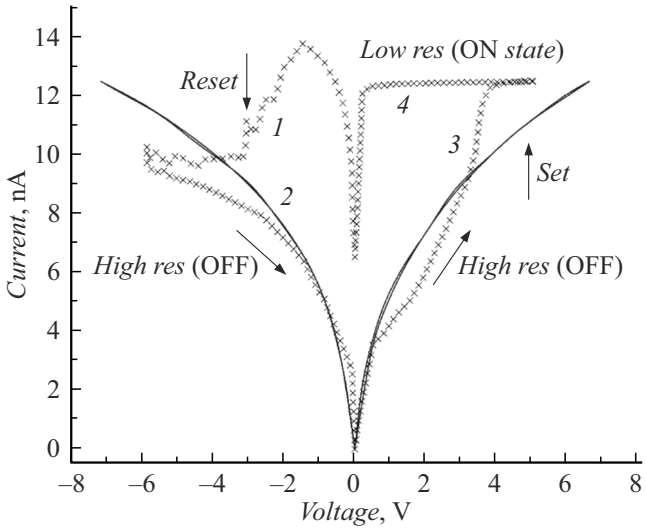

Рис. 6. Типичные ВАХ мемристорной ячейки: образец №2 (×), демонстрирующий биполярное резистивное переключение, и образец №3 (□), в котором гистерезисное поведение не наблюдается.

необходимо учитывать ограничение по величине измеряемого тока, связанного с током насыщения усилителя атомно-силового микроскопа. На результат также влияет износ острия зонда и реакции анодного окисления при проведении исследований на атмосфере.

Электрические свойства отдельных областей пленки Cu_xO были исследованы путем измерения локальных вольт-амперных характеристик (ВАХ) ($I-V$) при комнатной температуре. Верхний электрод был заземлен, а электрическое смещение было приложено к нижнему электроду. Предварительное сканирование поверхности образца позволило выявить участки повышенной проводимости. Эта процедура проходила при напряжении смещения $+10$ V, поэтому она тождественна процессу электроформовки. В дальнейшем ВАХ были измерены после иммобилизации АСМ зонда в выбранных областях. Для рассмотрения отбирались области с минимальной площадью проводящего пятна. Причина этого в малом токе, достижимом в микроскопе, которого может быть недостаточно, чтобы переключить сформированный филамент большого диаметра.

На рис. 6 представлена типичная ВАХ рассмотренной мемристорной ячейки с коммутационным слоем из смешанных оксидов Cu_xO (образец 2). При последовательном повышении напряжения смещения до значения порядка -1.5 V происходило ступенчатое изменение протекающего тока. Это указывает на то, что рассматриваемая область пленки (находящаяся в состоянии ON, с низким сопротивлением (LRS) после предварительного сканирования) переключалась в выключенное состояние OFF с высоким сопротивлением (HRS) — режим RESET (кривая *1*). Кривая *2* демонстрирует монотонное снижение тока при понижении напряжения. Обратное

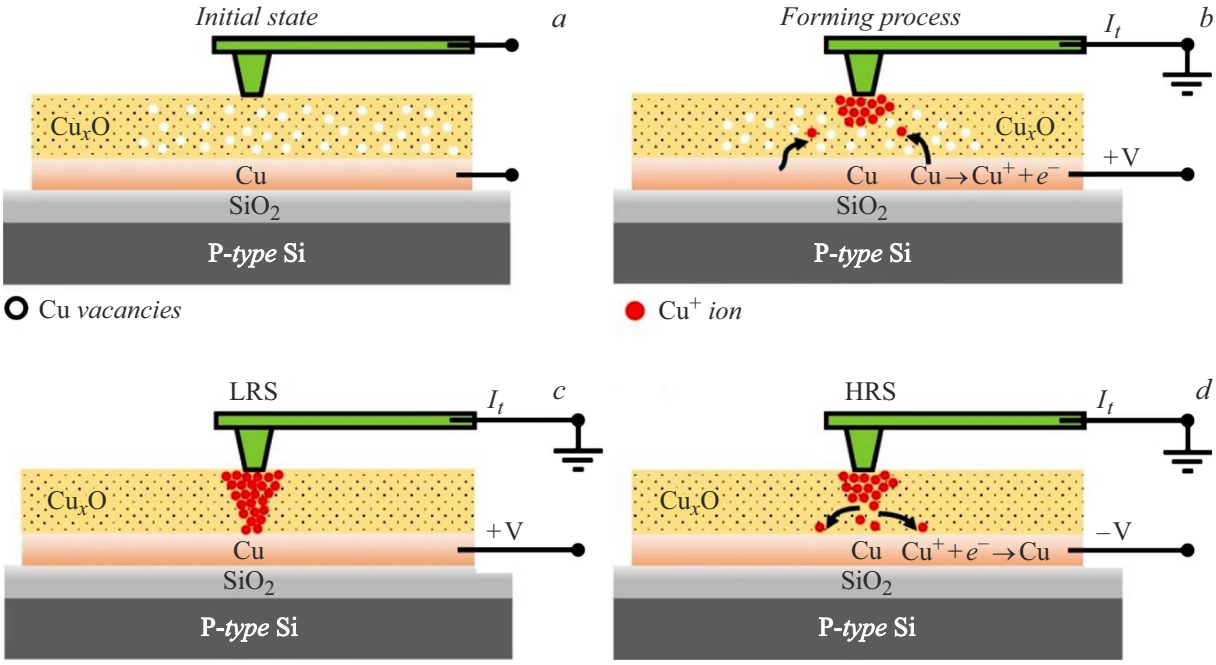

Рис. 7. Схематичное представление формирования резистивных состояний с участием проводящего филамента в мемристоре на основе структуры Cu/CuxO/Pt.

включение (режим SET — кривая *3*) происходило при напряжении около +3.5 V, а при 4 V достигало установленного ограничения по току 12.5 nA. Кривая *4* показывает, что при последовательном уменьшении напряжения, ток остается высоким, т. е. ячейка сохраняет низкое сопротивление, оставаясь во включенном состоянии. В выбранных локальных позициях регистрировалось по 5 последовательных переключений. ВАХ образца 1 не приведены ввиду высоких токов утечки, превышающих ограничение усилителя микроскопа. В свою очередь, высокие токи могут быть вызваны дефектной структурой, включениями неокисленной меди, а также высокой шероховатостью поверхности, увеличивающей площадь контакта наконечника зонда с образцом. Образец 3 стехиометрического оксида CuO не демонстрировал гистерезисного поведения. Таким образом, в рассмотренных условиях резистивного переключения не наблюдается.

Экспериментальные результаты и литературные данные свидетельствуют о том, что наиболее вероятным механизмом установления резистивных состояний в Cu_xO является миграция ионов активного электрода. При этом повышенная плотность дефектов в составе коммутационного слоя из смешанных оксидов облегчает такую миграцию (рис. 7, *a*). Медь нижнего электрода имеет энергию ионизации ниже, чем медь в оксидном соединении, поскольку в ионной форме (Cu^{2+} или Cu^+) удаление электрона требует большей энергии, чем для нейтрального атома. При приложении положительного смещения к химически активному нижнему электроду происходит образование ионов Cu^+, диффундирующих по границам зерен оксидного слоя к месту приложения зонда АСМ с PtIr-покрытием (рис. 7, *b*). Дальнейшее их накопление по толщине слоя образует проводящий филамент и переход мемристора во включенное состояние с низким сопротивлением (рис. 7, *c*). Приложение отрицательного смещения вызывает обратный дрейф атомов меди в направлении нижнего электрода и разрыв филамента в наиболее тонкой его части, отражающееся в увеличении сопротивления (рис. 7, *d*). Следующий цикл включения происходит уже при меньшем напряжении, потому что полного растворения филамента не происходит.

Заключение

В ходе исследования синтезированы тонкопленочные структуры на основе оксидов меди с контролируемым фазовым составом. Установлено, что условия синтеза (парциальное давление кислорода) определяют преобладание фаз Cu_2O, CuO или их смеси, а также концентрацию структурных дефектов. Методами зондовой микроскопии продемонстрировано, что резистивное переключение в данных материалах обусловлено филаментарным механизмом, связанным с миграцией ионов меди под действием электрического поля. Наибольшая стабильность переключения наблюдалась в образце со смешанными фазами, где границы зерен могут играть значимую роль в формировании проводящих филаментов, как это следует из литературных данных, однако в рамках настоящей работы их локализация не была достоверно установлена.

Полученные результаты подчеркивают важность управления дефектной структурой и фазовым составом оксидов меди для оптимизации характеристик мемристоров. Перспективным направлением дальнейших исследований является изучение влияния легирования и модификации интерфейсов электродов на долговременную стабильность и воспроизводимость резистивных состояний. Работа вносит вклад в разработку энергоэффективных устройств памяти следующего поколения на основе оксидных материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке госзадания ES-2024-0026.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.Г. Исаев, О.О. Пермякова, А.Е. Рогожин. Микроэлектроника, **52**, 127 (2023). DOI: 10.31857/S0544126923700242
[2] C. Baeumer, R. Valenta, C. Schmitz, A. Locatelli, S.P. Rogers, A. Sala, N. Raab, S. Nemsak, M. Shim, C.M. Schneider, S. Menzel, R. Waser, R. Dittmann. ACS Nano, **11**, 6921 (2017). DOI: 10.1021/acsnano.7b02113
[3] S.M. Patil, S.S. Kundale, S.S. Sutar, P.J. Patil, A.M. Teli, S.A. Beknalkar, R.K. Kamat, J. Bae, J.C. Shin, T.D. Dongale. Sci. Reports, **13**, 4905 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-32173-8
[4] S. Rehman, J.-H. Hur, D.-K. Kim. J. Phys. Chem. C, **122**, 11076 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b00432
[5] Z. Fan, X. Fan, A. Li, L. Dong. 12th IEEE Intern., Conf. Nanotechnol. (IEEE-NANO). (Birmingham, 2012), p. 1–4, DOI: 10.1109/NANO.2012.6322196
[6] Y.-M. Hu, Z.-D. Li, C.-H. Chia, J.-W. Chiou, Y.-Y. Liao, C.-C. Yu, T.-C. Han, S.-R. Jian, J.-Y. Juang. Appl. Surf. Sci., **601**, 154215 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154215
[7] U.-B. Han, J.-S. Lee. Sci. Reports, **6**, 25537 (2016). DOI: 10.1038/srep25537
[8] M. Košiček, J. Zavašnik, O. Baranov, B.Š. Batič, U. Cvelbar. Cryst. Growth & Design, **22**, 6656 (2022). DOI: 10.1021/acs.cgd.2c00863
[9] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров, Е.А. Гончарова, М.В. Брунгардт, В.Г. Дёмин. ЖТФ, **91** (12), 1984 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51764.157-21
[10] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров, Е.А. Дорожкина, О.Н. Карпова, А.А. Шайхадинов, В.Г. Демин, А.И. Демченко, М.В. Брунгардт, Е.А. Гончарова. Материаловедение, **8**, 26 (2019). DOI: 10.31044/1684-579X-2019-0-8-26-32
[11] Y. Deng, A.D. Handoko, Y. Du, S. Xi, B.S. Yeo. ACS Catal., **6**, 2473 (2016). DOI: 10.1021/acscatal.6b002050
[12] L. Debbichi, M.C.M. de Lucas, J.F. Pierson, P. Krüger. J. Phys. Chem. C, **116**, 10232 (2012). DOI: 10.1021/jp303096m
[13] Л.Ю. Федоров, А.В. Ушаков, И.В. Карпов. Материаловедение, **1**, 28 (2024). DOI: 10.31044/1684-579X-2024-0-1-28-34
[14] M. Takahata, N. Naka. Phys. Rev. B, **98**, 195205 (2018). DOI: 10.1103/PhysRevB.98.195205
[15] G. Martínez-Saucedo, C.G. Torres-Castanedo, S. Arias-Cerón, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, O. Zelaya-Ángel. J. Lumines., **215**, 116642 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116642
[16] D. Nunes, T.R. Calmeiro, S. Nandy, J.V. Pinto, A. Pimentel, P. Barquinha, P.A. Carvalho, J.C. Walmsley, E. Fortunato, R. Martins. Thin Solid Films, **601**, 45 (2016). DOI: 10.1016/j.tsf.2015.11.077
[17] W. Zheng, Y. Chen, X. Peng, K. Zhong, Y. Lin, Z. Huang. Materials, **11**, 1253 (2018). DOI: 10.3390/ma11071253
[18] S. Dolai, S. Das, S. Hussain, R. Bhar, A.K. Pal. Vacuum, **141**, 296 (2017). DOI: 10.1016/j.vacuum.2017.04.033
[19] Y. Peng, Z. Zhang, T.V. Pham, Y. Zhao, P. Wu, J. Wang. J. Appl. Phys., **111**, 103708 (2012). DOI: 10.1063/1.4719059
[20] M. Younas, M. Nadeem, M. Idrees, M.J. Akhtar. Appl. Phys. Lett., **100**, 152103 (2012). DOI: 10.1063/1.3702465
[21] А.Г. Исаев, О.О. Пермякова, А.Е. Рогожин. ЖТФ, **93**, 1143 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.08.55976.9-23
[22] Д.О. Филатов, М.Н. Коряжкина, Д.А. Антонов, И.Н. Антонов, Д.А. Лискин, М.А. Рябова, О.Н. Горшков. ЖТФ, **89** (11), 1669 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48326.127-19