

РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ (СЛАВЯНСКИЙ) УНИВЕРСИТЕТ

Игитян Арсен Сергеевич

**СОЗДАНИЕ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМЫХ МЕМРИСТИВНЫХ
СТРУКТУР И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК**

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по
специальности Ц.04.10 – «Физика полупроводников»

Научный руководитель: кандидат
физ.-мат. наук, Е. А. Кафадарян

Ереван – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Аббревиатуры и обозначения	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. РЕЗИСТИВНАЯ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМАЯ ПАМЯТЬ ..	14
1.1 Обзор и анализ литературы.....	11
1.2 Основы резистивного переключения	18
1.3 Типы резистивных переключений: биполярное и униполярное резистивные переключения	20
1.4 Анионные и катионные мемристоры	22
1.5 Электроформовка мемристорной структуры	22
1.6 Механизмы проводимости	25
1.7 Химические и физические процессы, происходящие при резистивном переключении.....	30
1.8 Практические аспекты применения мемристоров.....	33
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА И ОКСИДА ЛАНТАНА, И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	36
2.1 Получение тонких пленок методом вакуумного электронно-лучевого напыления.....	36
2.2 Метод вакуумного термического напыления	39
2.3 DC – магнетронный метод напыления	39
2.4 Создание МОМ и МОП структур	39
2.5 Получения пленок La_2O_3 путем термического окисления LaB_6	40
2.6 Измерительные методы	42
ГЛАВА 3. СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ZnOLi	53
3.1 Элементы ячеек памяти на основе ZnOLi/LaB_6	58
3.2 Эффект УРП в структурах на основе ZnO_{10}Li с платиновым нижним электродом	82
3.3 Эффект переключения сопротивления в пленках ZnOLi , напыленных на прозрачный FTO электрод	85
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ЛАНТАНА	97
4.1 Влияние –ОН связей на электрические и оптические свойства La_2O_3 ..	97
4.2 Электрические характеристики пленок La_2O_3 , полученные термическим окислением LaB_6	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	120

Аббревиатуры и обозначения

RRAM – resistive random-access memory, резистивная энергонезависимая память

NAND – обозначение логической операции «NOT AND» («И-НЕ»), обозначение flash памяти

NVM – nonvolatile memory, энергонезависимая память

ОЗУ – оперативное запоминающее устройство

DRAM – dinamic random-access memory, динамическое ОЗУ

PRAM – phase random-access memory, память на основе фазового перехода

MRAM – magnetoresistive random access memory, запоминающее устройство с произвольным доступом, которое хранит информацию при помощи магнитных моментов, а не электрических зарядов.

МОМ – металл-оксид-металл

ОДП– отрицательная дифференциальная проводимость

ROM – read-only memory, постоянное запоминающее устройство

HRS – high resistance state

LRS – low resistance state

ВАХ – вольтамперная характеристика

РП – резистивное переключение

КМОП – комплементарная структура металл-оксид-полупроводник

ВС – высокоомное состояние

НС – низкоомное состояние

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Мемристор - новый тип энергонезависимой памяти, основанный на изменении сопротивления в зависимости от протекающего по нему тока и является прототипом нового резистивного запоминающего устройства - RRAM (resistive random-access memory) [1–11]. Мемристор хранит информацию в виде значения электрического сопротивления, а не электрического заряда как флеш-память и динамическая RAM, что способствует стабильности, повышению плотности и скорости записи данных. Память, основанная на подобных структурах может быть организована в виде многослойной 3D структуры (кроссбар), позволяющей реализовать терабайтовый объем памяти и использоваться в маломощных масштабируемых системах, комбинированных мемристор-CMOS чипах. Память RRAM может вместить 1 ТБ данных в чип площадью 200 кв. мм, работает в 20 раз быстрее по сравнению с NAND-памятью и обладает в 10 раз большим сроком службы. Подобные скорости приближают характеристики энергонезависимой памяти RRAM к скоростям работы оперативной памяти. Мемристоры способны не только хранить информацию, но и совершать логические операции, выполнять функции ОЗУ и постоянного хранилища, и, следовательно, устройства, созданные на их основе, могут выполнять операции прямо на чипах, хранящих информацию. Этот прогресс может сделать возможным разработку компьютерных систем новой архитектуры с памятью, которая позволит в десятки раз повысить плотность хранения данных при многократном увеличении производительности и снижении энергопотребления. Одно из приложений исследования мемристоров может быть создание нового типа компьютерной памяти, которая дополнит, а затем и вытеснит широко распространенную динамическую ОЗУ (DRAM). Компьютеры с DRAM-памятью не имеют возможности сохранить информацию при отключении

электрического питания, и для запуска компьютера необходим процесс загрузки данных с магнитных дисков, что употребит дополнительную энергию. В отличие от этого, компьютер, основанный на мемристорах будет сохранять информацию после отключения энергии и не потребует процесса загрузки, сокращая потребление энергии и время.

Энергонезависимая память типа NAND-флеш имеет сравнительно низкую устойчивость к износу. По мере снижения топологических норм производства интегральных микросхем износ увеличивается. Используются альтернативные типы энергонезависимой памяти - PRAM (фазовая) или MRAM (магниторезистивная), но у этих типов памяти слишком низкая плотность записи [12–14]. В этой связи реальным кандидатом на роль NAND-флеш претендует резистивная память (RRAM). Кроме того, схемы, созданные на основе мемристора, аксимально точно имитируют работу синапса головного мозга, т.е. являются потенциальными элементами для создания искусственного мозга.

Со дня создания мемристора на рутиле (TiO_2) в лаборатории Hewlett Packard в 2008 г. [4, 5] эффекты резистивного переключения исследовались в оксидах переходных металлов [15, 16] TiO_2 [17–26], NiO [27–33], ZrO_2 [34–36], ZnO [37–42], Nb_2O_5 [43], Gd_2O_3 [44], Fe_2O_3 [45], HfO_2 [46], Al_2O_3 [10], SiO [47, 48], TaO_x [49], VO_2 [50], Cu_2O [51] и тройных системах BiFeO_3 [52, 53], YMnO_3 [54], BaTiO_3 [55], SrTiO_3 [56–59], манганитах [60–64], графене [65], халькогенидах [66] и органических материалах [67].

В данной работе разработаны новые системы, основанные на легированных литием оксиде цинка (ZnOLi), сочетающего в себе сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства в зависимости от содержания лития Li , и на оксиде лантана, модифицированного гидроксильными группами ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$). Подобные системы могут найти широкое применение для создания компактных устройств с памятью со встроенной логикой, где логические функции и функции хранения объединены.

Оксид цинка и оксид лантана, являются широкозонными полупроводниками, обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения, что находит большое применение в прозрачной электронике. ZnO в зависимости от легированной примеси (Li, Ga, Al, Cu, Ag) может изменять как тип проводимости (р- дырочный или n- электронный) так и величину, которая может варьировать от значений, характерных для диэлектриков до значений металлической проводимости [68–72]. Такие возможности стимулируют широкое использование ZnO в электронике для формирования функциональных элементов, таких как электроды, элементы памяти, светодиоды, транзисторы, солнечные элементы, аккумуляторные батареи, дисплеи.

Гексагональный оксид лантана ($h\text{-La}_2\text{O}_3$) имеет высокую диэлектрическую проницаемость (25–30) и успешно применяется в качестве подзатворного слоя в транзисторах, что позволяет реализацию легко масштабируемой cross-point архитектуры с размером ячеек до десятков нанометров [73–76]. В настоящей работе в пленках La_2O_3 , модифицированных гидроксильными группами ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$), впервые обнаружена отрицательная дифференциальная проводимость, на основе которой можно разработать ячейки памяти RRAM.

Насущной на данный момент задачей является разработка мемристорных структур, позволяющих изготавливать элементы RRAM с контролируемыми параметрами и изучение механизма резистивного переключения в зависимости от процессов, происходящих на границах между слоями в MOM и МОП структурах.

Цель исследования.

Разработка элементов энергонезависимой памяти с резистивным механизмом переключения в структурах, основанных на сегнетоэлектрических и полупроводниковых пленках ZnOLi и пленках $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$.

Основные задачи исследования.

- Оптимизация синтеза тонких пленок ZnOLi и La₂O₃-OH методом вакуумного электронно-лучевого напыления и отработка способов нанесения электродов, совместимых с существующими технологиями.
- Получение пленок La₂O₃ с помощью температурного отжига пленок гексаборида лантана, LaB₆, в кислородной среде.
- Измерение структурных, транспортных и оптических характеристик МОМ и МОП структур, основанных на пленках ZnOLi и La₂O₃-OH в зависимости от содержания примеси и материала электродов с целью выявления новых элементов резистивной памяти.
- Определение основных характеристик мемристоров: время хранения информации, диапазон изменения сопротивления, ток резистивного переключения, число циклов перезаписи без деградации характеристик.
- Изучение механизма резистивного переключения и электронного переноса в МОМ и МОП структурах, находящихся в различных резистивных состояниях.
- Выявление структур с оптимальными RRAM параметрами.

Положения, выносимые на защиту.

- Механизм биполярного резистивного переключения (БРП) в МОМ структурах на основе ZnO₁Li/LaB₆ и ZnO₁₀Li/LaB₆ обусловлен ТОПЗ, зависит от материала электродов и физико-химических процессов, происходящих на контактах.
- БРП в гетероструктуре с двойным оксидным слоем Au/p-ZnO₁₀Li/n-ZnO₁Li/LaB₆, где переключающим элементом является p-n переход.
- Стабильное БРП в структуре Au/p-ZnO₁₀Li/FTO и механизм инверсии токовременных характеристик в Ag/p-ZnO₁₀Li/FTO.
- Отрицательная дифференциальная проводимость в структурах Al/La₂O₃-OH/Si, обусловленная протонной проводимостью в результате диссоциации гидроксильных групп.

– Термическое окисление (100)LaB₆ пленок как один из технологических приемов получения тонких слоев *c*-La₂O₃.

Научная новизна.

Впервые получены следующие результаты:

- биполярное резистивное переключение (БРП) без электроформовки в структурах M/n-ZnO₁Li/LaB₆ (M=Ag, Al, Au), в которых ток, напряжение записи и стирания данных увеличиваются с увеличением работы выхода электрона из верхнего электрода;
- униполярное резистивное переключение (УРП) и моностабильное пороговое переключение в структурах M/p-ZnO₁₀Li/LaB₆ (M=Al, Ag) в зависимости от полярности приложенного поля т.е. данная структура при отрицательном напряжении смещения может работать как элемент доступа (диод), при положительном - как резистивная ячейка памяти (1D1R);
- БРП на p-n переходе ZnO₁₀Li/ZnO₁Li с высокой стабильностью проявления мемристорного эффекта;
- БРП в структуре Au/p-ZnO₁₀Li/FTO с количеством циклов перезаписи 10³, механизм проводимости ТОПЗ;
- изменение направления полярности БРП в структуре Ag/ZnO₁₀Li/FTO в зависимости от величины приложенного напряжения;
- структура Ag/p-ZnO₁₀Li/Pt демонстрирует УРП с высоким соотношением сопротивлений 5·10² при приложении достаточно низкого напряжения вкл/выкл ~ 0.6/0.24 В.
- отрицательная дифференциальная проводимость в пленках La₂O₃-ОН, которая объясняется протонной проводимостью;
- пленки *c*-La₂O₃ кубической симметрии путем термического отжига пленок LaB₆ в кислородной среде.

Достоверность результатов. Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов обеспечена использованием современных экспериментальных методов изучения электрофизических, оптических и структурных свойств тонкопленочных структур, воспроизводимостью результатов при повторных измерениях, а также их согласием с экспериментальными данными, опубликованными в научной литературе.

Практическая значимость.

Полученные в работе данные позволяют расширить имеющуюся научную информацию о свойствах RRAM, а также выработать рекомендации по изготовлению пленок с характеристиками, необходимыми для практического применения. Научная ценность этих исследований в том, что некоторые исследованные структуры на основе $ZnO_{10}Li$ могут быть одновременно и диодным селектором и переключающим элементом памяти (1D1R) в отличие от систем, где отдельные структуры из разных материалов играют эту роль по отдельности, что очень важно не только для хранения информации, но и доступа. Впервые получена ОДП в La_2O_3-OH/Si , которая может быть использована для разработки RRAM. Подобные структуры имеют возможность 3D интеграции для создания кроссбаров, требуемых для повышения объема памяти и применения в различных устройствах микро- и наноэлектроники.

Личный вклад автора заключается в проведении эксперимента, в непосредственном участии анализа данных, обобщении полученных результатов исследования и подготовке материалов к публикации. Автор лично докладывал полученные результаты на международных конференциях. Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в международных журналах и доложены на конференциях.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на международных конференциях:

1. A. Kafadaryan, S. I. Petrosyan, G. R. Badalyan, V. G. Lazaryan, G. H. Shirinyan, N. R. Aghamalyan, R. K. Hovsepyan, H. S. Semerjian, **A. S. Igityan**, A. M. Kuzanyan, *Structural Characteristics of La_2O_3 Films Grown on LaB_6* , Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser. **15**, 61–66 (2012) (poster).
2. **A. Igityan**, *Effect of Annealing on Structural and Electrical Characteristics of LaB_6 films*, Международный Аспирантский форум “Современная наука: тенденции развития, проблемы и перспективы”, Российско-Армянский (Славянский) Университет, 23-25 сентября, Ереван, 2013 (oral).
3. Aghamalyan N., Gambaryan I., **Igityan A.**, Kafadaryan A., Hovsepyan R., *Optical and electrical properties of lanthanum oxide films*, IONS Armenia 2013, Yerevan, Armenia, 14-16 September (poster).
4. **A. Igityan**, *Effect of free carriers on optical functions of Erbium-doped ZnO films*, IONS 5 Asia Hokkaido Conference, Sapporo, Japan, 2014 (poster).
5. **A. Igityan**, Y. Kafadaryan, N. Aghamalyan, S. Petrosyan Badalyan, I. Gambaryan, R. Hovsepyan, *Composition, optical and electrical properties of lanthanum oxide films*, 2nd International Symposium "Optics and its Applications" (OPTICS-2014), Yerevan, Armenia, 1-5 September 2014 (poster).
6. N. Aghamalyan, G. Badalyan, A. Eganyan, I. Gambaryan, R. Hovsepyan, **A. Igityan**, V. Lazaryan, Y. Kafadaryan, S. Petrosyan, A. Kuzanyan, *Structural and electrical properties of thin La_2O_3 film grown on lanthanum hexaboride by annealing in oxygen*, International Laser Physics Conference, IPR of NAS, 2013 (poster).
7. **A. Igityan**, *Resistance switching behavior of lithium-doped ZnO film memory device*, 10th International Conference on Semiconductor Micro- and Nanoelectronics ICSMN-2015, September 11-13, Yerevan, 2015 (poster).

8. **A. Igityan**, *Memristive Properties of Transparent Li-doped ZnO films on metal and transparent oxide substrates*, Laser Physics conference LP 2015, October 6-9, Ashtarak, Armenia, 2015 (oral).
9. **A. Igityan**, Y. Kafadaryan, N. Aghamalyan, S. Petrosyan, *The resistive switching behavior of ZnO films depending on Li dopant concentration and electrode materials*, CIMTEC 7th Congress 2016, 5th International Conference, Smart and Multifunctional Materials, Structures and Systems, June 5-9, Perugia, Italy (oral).

Список статей и трудов конференций по теме диссертации

1. A. Kafadaryan, S. I. Petrosyan, G. R. Badalyan, V. G. Lazaryan, G. H. Shirinyan, N. R. Aghamalyan, R. K. Hovsepyan, H. S. Semerjian, **A. S. Igityan**, A. M. Kuzanyan, *Structural Characteristics of La₂O₃ Films Grown on LaB₆*, Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser. **15**, 61–66 (2012).
2. **A. Igityan**, Y. Kafadaryan, N. Aghamalyan, S. Petrosyan, G. Badalyan, R. Hovsepyan, I. Gambaryan, A. Eganyan, H. Smerjian, A. Kuzanyan, *Structural and electrical characteristics of lanthanum oxide formed on surface of LaB₆ film by annealing*, Thin Solid Films, **564**, 415–418 (2014).
3. **Igityan, A.S.**, Kafadaryan, Y.A., Aghamalyan, N.R., Petrosyan, S.I., Badalyan, G.R., Gambaryan, I.A., Hovsepyan, R.K., Semerjian, H.S., *Study of the thermally processed lanthanum hexaboride surface*, J. Contemp. Phys. **49**, 277–285 (2014).
4. **A. Igityan**, Y. Kafadaryan, N. Aghamalyan, S. Petrosyan, G. Badalyan, V. Vardanyan, M. Nersisyan, R. Hovsepyan, A. Palagushkin, B. Kryzhanovsky, *Resistivity switching properties of Li-doped ZnO films deposited on LaB₆ electrode*, Thin Solid Films **595**, 92–95 (2015).
5. Kafadaryan Y., **Igityan A.**, Aghamalyan N. and Petrosyan S., *The effect of bottom LaB₆ electrode and La₂O₃ interlayer on resistance switching in devices based on Li-doped ZnO films*, Phys. Status Solidi A **213**, 1592–1597 (2016).

6. **Igityan, A.S.**, *Resistive switching effect in metal–oxide–metal structures with ZnO:Li oxide layer*, J. Contemp. Phys. **51**, 168–173 (2016).
7. Y. Kafadaryan, **A. Igityan**, N. Aghamalyan, S. Petrosyan, I. Gambaryan, V. Vardanyan, H. Semerjian, R. Hovsepyan, G. Badalyan, *Bipolar resistance switching characteristics of Ag/ZnO:Li/SnO₂:F device on glass*, Thin Solid Films, **616**, 815–819 (2016).
8. **A. Igityan**, Y. Kafadaryan, N. Aghamalyan, S. Petrosyan, *The resistive switching behavior of ZnO films depending on Li dopant concentration and electrode materials*, Advances in Science and Technology **99**, 75–80 (2017).
9. **A. Igityan**, N. Aghamalyan, S. Petrosyan, I. Gambaryan, G. Badalyan, R. Hovsepyan, Y. Kafadaryan, *Electrical and optical properties of lanthanum oxide-based films prepared by electron beam evaporation*, Applied Physics A **123**, 448–6 (2017).
10. **A. Igityan**, N. Aghamalyan, S. Petrosyan, G. Badalyan, Y. Kafadaryan, *Resistive switching in Li-doped ZnO films*, Phys. Status Solidi **215**, 1700353–1700361 (2018).
11. **A. S. Igityan**, N. R. Aghamalyan, S. I. Petrosyan, Y. A. Kafadaryan, *Memristive effect in two-layered structures based on lithium doped ZnO Films*, Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences) **53**, 58–64 (2018).

В других изданиях

Научно – популярная статья: **Ա. Իգիթյան**, Ե. Շաֆարյան, *Մենրիստոր. Աշագառ էլեկտրոնիկայի հեռանկարային տարր*, Գիտություն աշխարհ, N4, ՀՀ ԳԱԱ հրատարակչություն, Երևան (2016), N4, 30–37.

Публикации

Материалы диссертационной работы опубликованы в 11 реферируемых статьях в армянских и зарубежных журналах, принадлежащих перечню ВАК, в том

числе 1 научно-популярная статья в армянском журнале «В мире науки», а также 2 статьи в сборниках трудов международных конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 169 наименований. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 64 рисунков и 6 таблиц.

ГЛАВА 1. РЕЗИСТИВНАЯ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМАЯ ПАМЯТЬ

1.1 Обзор и анализ литературы

Развитие вычислительных технологий за последние десятилетия привело к появлению компьютеров с мощными возможностями благодаря высоким плотностям памяти и высоким скоростям процессоров. Полупроводниковая память в настоящее время делится на оперативную память (RAM – Random Access memory) и память доступную только для чтения (ROM – read-only memory). В RAM памяти, время записи и чтения почти одинаково, в то время как в ROM запись длится дольше чем чтение. RAM память может быть классифицирована на энергозависимую и энергонезависимую (nonvolatile memory - NVM). У энергозависимой памяти информация исчезает, как только питание выключено, в то время как энергонезависимая память может хранить информацию долгое время безо всякого питания. Flash-память является примером полупроводникового NVM на основе кремния. Однако у flash-памяти есть определённые недостатки, такие как низкая выносливость, сравнительно медленный процесс записи и чтения, а также высокие напряжения, требуемые для их функционирования. Чтобы обойти эти проблемы, рассматриваются разработки альтернативных видов NVM. В частности, интерес представляют NVM, которые основаны на электрически-переключаемом сопротивлении, такой тип памяти обобщенно называют оперативной памятью, основанной на резистивном переключении (RRAM). В таких устройствах в зависимости от подаваемого напряжения может изменяться сопротивление [1–7].

Как известно, электричество основано на четырех связанных между собой величинах – заряд (q), ток (I), напряжение (U) и магнитный поток (φ). Основные пассивные схемотехнические элементы – конденсатор, резистор и катушка описываются соотношением перечисленных величин. Исходя из

соотношений между четырьмя фундаментальными схемотехническими переменными и симметрии, Леон Чуа в 1971 г. предположил, что должен существовать другой элемент цепи, который будет описываться соотношением заряда q и «магнитного потока» (потокосцепления) φ [2, 3]. В качестве данного элемента он предложил «мемристор» (обозначив его буквой M), который описывается соотношением $d\varphi = M dq$, где M - будет описывать свойства элемента – мемристивность. Математическое описание «недостающего» элемента, он опубликовал в статье под названием “Memristor - the missing circuit element” [2]. Мемристор является обычным пассивным элементом цепи, однако их функции невозможно заменить какой-либо комбинацией резисторов, конденсаторов и индуктивностей [3]. Реальный мемристор удалось получить в компании HP Labs (Hewlett-Packard) лишь 37 лет спустя [4, 5]. Однако наноконструкция, созданная в HP фактически представляет собой аналоговое запоминающее устройство, которое вообще не требует для своей работы эффектов магнетизма и описывается соотношением двух переменных величин q и φ , которые представляют собой соответственно интегралы тока $i(t)dt$ и напряжения $v(t)dt$ по времени t [1]:

$$q(\tau) = \int_{-\infty}^{\tau} i(t)dt \quad \varphi(\tau) = \int_{-\infty}^{\tau} v(t)dt \quad (1)$$

Сопrotивление мемристора зависит от пропущенного через него количества заряда, что и позволяет использовать его в качестве ячейки памяти. Это свойство было названо мемристивностью (M). Величина M зависит от количества заряда, прошедшего через элемент, то есть от того, как долго через него протекал электрический ток. Радикальное отличие нового элемента от других элементов электросхемы заключалось в том, что только мемристор несет в себе память о своем прошлом. На практике это означает, что элемент действует как резистор, у которого значение сопротивления изменяется в соответствии с током, через него проходящим, причем это значение

запоминается после того, как ток в цепи исчезает. Однако такого рода устройства и материалы были известны и описаны многими исследователями [10, 11] задолго до открытия HP Labs. Но только никто не называл их мемристорами по причине несоответствия теоретической модели Чуа. Принцип работы мемристора показан Д. Б. Струковым и его соавторами в 2008 году [4, 5]. Такой мемристор изготовлен из отожженного TiO_2 . В данном случае отжиг используется для создания кислородных вакансий. Кислородные вакансии имеют основополагающее значение для функционирования мемристора. Уравнения (2) описывают идеальный мемристор и созданную идеальную математическую модель:

$$v(t) = \left(\frac{R_{ON} w(t)}{D} + R_{OFF} \left(1 - \frac{w(t)}{D} \right) \right) i(t) \quad \frac{dw(t)}{dt} = \frac{\mu_v R_{ON}}{D} i(t) \quad (2)$$

Напряжение на выводах и ток через устройства задаются переменными $v(t)$ и $i(t)$. w – переменная функция описывающее устройство, которое в данном конкретном случае совпадает с зарядом. Толщина TiO_2 является постоянной и задается величиной D . Самые низкие и самые высокие значения сопротивления, которые может достигать мемристор – R_{ON} и R_{OFF} , соответственно. Подвижность кислородных вакансий μ_v как известно, $\sim 10 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Рис. 1 объясняет принцип действия представленных уравнений. Легированная область соответствует отожженному слою TiO_{2-x} , а нелегированная область представляет собой часть TiO_2 , которая была слишком глубоко и процесс отжига не оказал на нее влияния. Если положительное напряжение подается с легированной стороны, то вакансии будучи положительно заряженными будут отталкиваться и двигаться к нелегированной области. В итоге, w станет равной D , что приведет к состоянию ON, как показано на рис. 1. Если напряжение изменять в противоположную сторону, то кислородные вакансии будут смещаться в первоначальное состояние, что приведет к $w=0$, а значит

мемристор будет в отключенном состоянии, поскольку вакансии полностью будут находиться на одной стороне оксидного слоя.

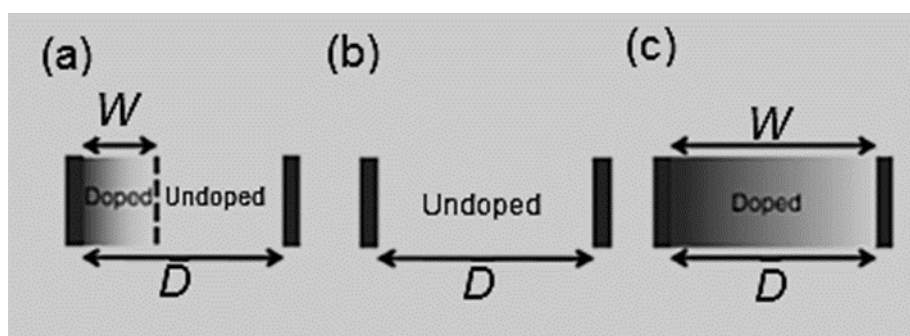


Рис. 1. Иллюстрация процесса окисления/восстановления в TiO_2 , который приводит к резким изменениям проводимости МОМ-структуры. а - операции между переключением, b - состояние ВЫКЛ (OFF), c - состояние ВКЛ (ON) [4, 5].

Таким образом, в зависимости от концентрации вакансий кислорода и их распределения в оксиде МОМ-структура может находиться в высокоомном или низкоомном состояниях. Для достижения стабильного эффекта резистивного переключения необходимо уметь контролировать концентрацию вакансий кислорода в оксидном слое. Вольтамперная характеристика мемристора, похожая на фигуру Лиссажу, имеет закрепленный “pinched” гистерезис $[v(t), i(t)]$ для всех значений t , за исключением, где кривая проходит через начало координат и (рис. 2). Контур и ширина линии могут изменяться как от амплитуды, так и от скорости изменения приложенного напряжения [1–6].

Мемристоры соответствуют критериям новых технологий - они могут быть реализованы в размерах меньше 10 нм и иметь быстрые, энергонезависимые резистивные переключения с низким потреблением энергии. Основным применением таких элементов являются RRAM устройства, но их динамичный нелинейный эффект переключения подсказывает и о массе других видов применений в вычислительных логических микросхемах.

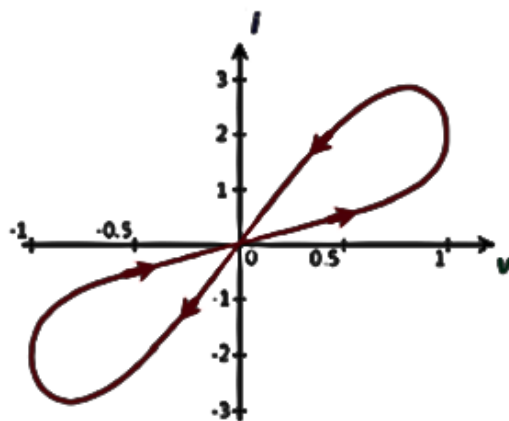


Рис. 2. ВАХ мемристора в виде фигуры Лиссажу [3].

1.2 Основы резистивного переключения

Резистивное переключение - это значительное и обратимое изменение величины проводимости материала под действием электрического поля, сохраняющееся при отключении напряжения. Эффект резистивного переключения наблюдался в оксидах переходных металлов [15, 16] TiO_2 [17–26], NiO [27–33], ZrO_2 [34–36], ZnO [37–42], Nb_2O_5 [43], Gd_2O_3 [44], Fe_2O_3 [45], HfO_2 [46], Al_2O_3 [10], SiO [47, 48], TaO_x [49], VO_2 [50], Cu_2O [51], тройных системах BiFeO_3 [52, 53], YMnO_3 [54], BaTiO_3 [55], SrTiO_3 [56–59], манганитах [60–64], графене [65], халькогенидах [66] и органических материалах [67]. Однако полного понимания физических явлений, лежащих в основе резистивного переключения до сих пор не получено, и существует несколько моделей для объяснения этого явления. Известно, что вольтамперные характеристики (ВАХ) некоторых МОМ структур имеют гистерезис, при котором ток изменяется в зависимости от сканирующего напряжения и зависит от скорости сканирования – чем выше скорость, тем меньше гистерезис. Если длительность между ступенями изменяющегося напряжения больше, чем время зарядки/разрядки конденсатора, то гистерезисная петля исчезает. Тем не менее,

при достижении порогового значения определенные МОМ ячейки показывают гистерезис даже при подаче медленно-изменяющегося постоянного напряжения. Такое переключение является энергонезависимым.

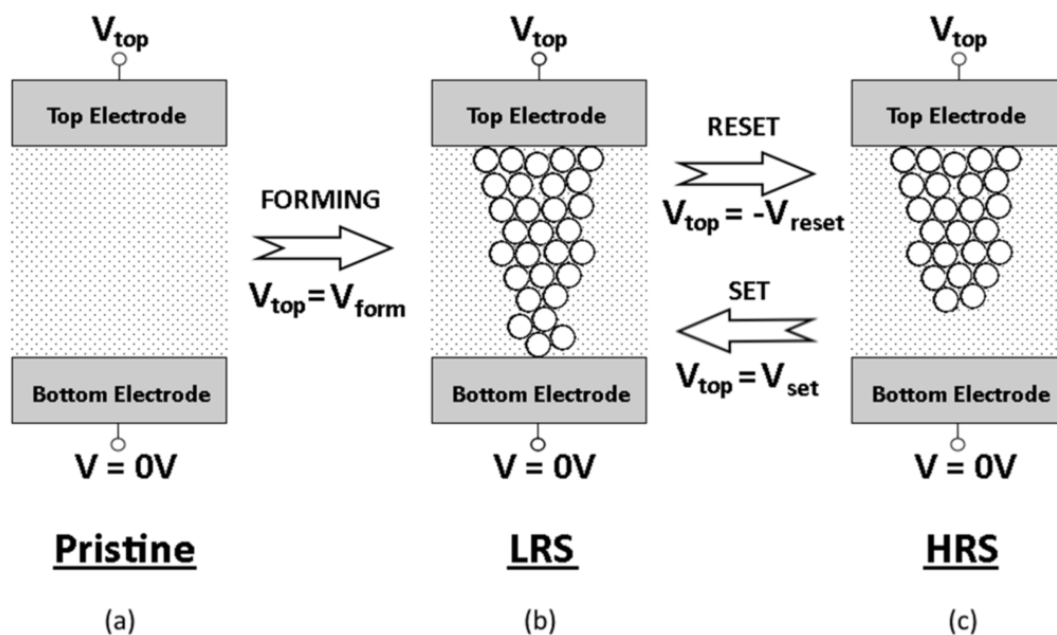


Рис. 3. Схема резистивных переключений [82].

Стабильных резистивных состояний в этом пороговом регионе как минимум два, что позволяет записывать информацию двоичным кодом. Переключение между разными резистивными состояниями может происходить множество раз, что становится основой для нового поколения энергонезависимых RRAM. Бистабильные МОМ ячейки могут переключаться между состоянием высокой проводимости (BC) (High Resistance State - HRS) и состоянием низкой проводимости (HC) (Low Resistance State - LRS) при приложении соответствующего напряжения на электроды. Такое изменение сопротивления в основном связано с образованием и обрывом проводящих каналов (филаментов, нитей) в оксидном слое как результат окислительно-восстановительных реакций вблизи электрода и миграции ионов [1–9]. Эти процессы изображены на рис. 3. Электрические переключения ограничены

химическими, барьерными и локализованными явлениями, описанные в обзорных публикациях [9].

1.3 Типы резистивных переключений: биполярное и униполярное резистивные переключения

Резистивное переключение можно разделить на биполярное, если основную роль играет полярность подаваемого напряжения и униполярное, когда полярность электрического поля не влияет на переключения. На рис. 4 схематично показаны биполярная и униполярная вольтамперные характеристики [1], где два состояния ВС и НС соответствуют положениям выключен (OFF) и включен (ON). При биполярном переключении процессы в основном обусловлены барьерными и контактными явлениями. Канал проводимости, который возникает в таком случае при одной полярности напряжения, исчезает, когда полярность изменяется (рис. 4b). Увеличение же роли термического эффекта приводит к униполярному переключению (рис. 4a), где при одной и той же полярности напряжения может происходить включение и выключение устройства. Физика униполярного переключения до сих пор противоречива. С одной стороны, тепловой эффект, возникающий при прохождении тока через образец, может создавать канал проводимости состоящий, из кислородных вакансий, переводя устройство в состояние ON. С другой стороны, процесс включения первоначально представляет собой мягкий пробой диэлектрика электрическим полем. Скорее всего, это комбинированный двухступенчатый процесс, где пробой создает канал, а затем по нему происходит движение ионов [78]. Изменение сопротивления проводящего канала происходит из-за изменения состава и геометрии канала, что приводит к эффекту электрически-индуцированного вертикального дрейфа и термически усиленной продольной диффузии [79]. Процесс отключения униполярного устройства обычно описывается как разрыв проводящего канала, вызванного

тепловой диффузией, возникшей из-за градиента концентрации или понижения свободной поверхностной энергии филамента [80] или изменением его фазового состояния нагревом при прохождении тока [81]. С увеличением тока, при определенном значении тока проводящий канал внезапно становится металлическим, что сопровождается

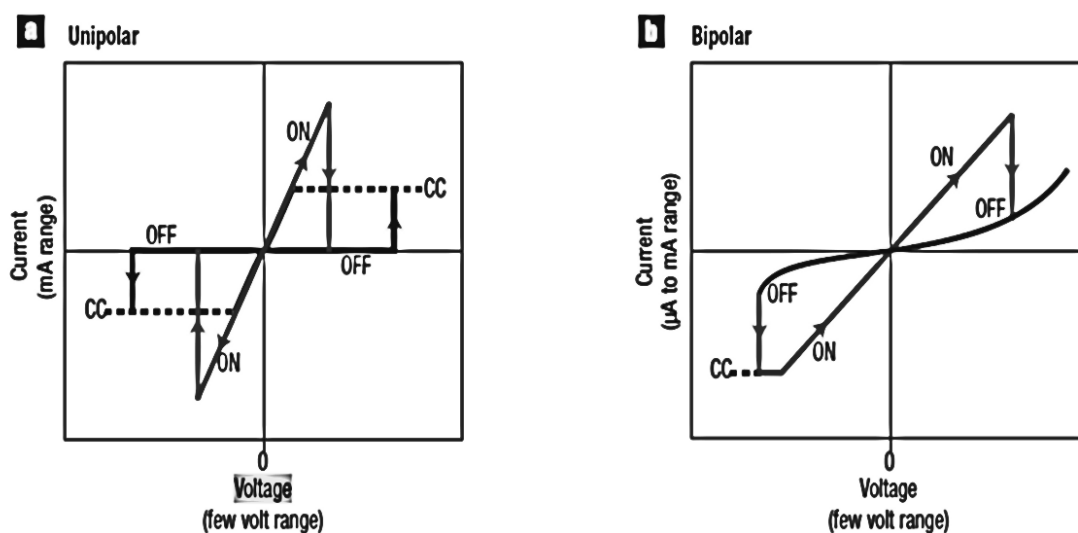


Рис. 4. Типы резистивного переключения: униполярное переключение (a) и биполярное переключение (b) [1].

скачком тока на вольтамперной характеристике. После уменьшения тока, устройство снова становится диэлектрическим, что объясняется спонтанным разрывом филаментов из-за высокой температуры [27]. Чаще пороговое переключение наблюдается вблизи контакта металл-диэлектрик [83], где наблюдается эффект отрицательного дифференциального сопротивления, например, в структурах на основе VO_2 , NbO_2 и Ti_2O_3 , и локализованная высокая температура джоулевского нагрева изменяет материал от диэлектрика до металла, создавая резкое увеличение тока. Понижение тока уменьшает локальную температуру ниже температуры перехода метал-диэлектрик, возобновляя диэлектрическое состояние в результате теплового/электрического эффекта. Переключения в униполярном (рис. 4a) и биполярном (рис. 4b)

режимах [1, 18, 31] принципиально зависят от структуры вещества, асимметрии МОМ структуры, в частности от материала верхнего и нижнего электродов.

1.4 Анионные и катионные мемристоры

Мемристорные устройства можно классифицировать по различным признакам, таким как механизм переключения, тип переключения и материалы, на которых основано устройство.

1.4.1. Мемристоры анионного типа

Переключательные материалы - это диэлектрики, бинарные оксиды переходных металлов [12, 13, 23, 24, 27, 28, 30, 56, 68], сложные оксиды [52, 54, 57, 60, 105], сегнетоэлектрики [53], полупроводники с широкой запрещенной зоной [39] и халькогениды [66]. В большинстве металлических оксидов положительно-заряженная вакансия кислорода (V_o) считается подвижной частицей. Движение кислородных вакансий приводит к изменению валентности металла, что приводит к изменению сопротивления в оксиде металла. Из-за этого, такие устройства иногда называют валентно-изменяющейся памятью [6]. Переключение сопротивления может возникать из-за различных дефектов, которые изменяют электронное движение, а не электронную структуру материала, и таким образом, почти все диэлектрические оксиды проявляют поведение резистивного переключения. В принципе, резистивное переключение возможно получить и в других диэлектрических соединениях, таких как галиды, бориды, карбиды и фосфиды. Принцип получения контролируемого резистивного переключения состоит во внедрении химических или структурных дефектов в процессе синтеза [84] или электрическим путем. С момента первого выявления эффекта резистивного переключения в оксидах около 50 лет назад [10], активно изучались оксиды в

качестве переключаемых материалов на анионной основе [29, 56, 59, 64], в том числе оксиды редкоземельных металлов.

1.4.2. Мемристоры катионного типа

В устройствах на базе катионов подвижными частицами являются металлические катионы. Впервые о них было опубликовано в 1970-х годах [84] и они были исследованы до поздних 1990-х [6, 85–87]. Особенностью устройств, основанных на катионах является то, что электроды сделаны из электрохимически активного материала, такого как Cu, Ag [88, 89], или сплавов, например, CuTe. Катионный механизм переключения соответствует механизму анионных устройств. Электроформинг в катионных устройствах приводит к структурным изменениям в электролите и формирует наноразмерные каналы, которые содержат активные металлы для последующих переключений [87]. Большинство катионных переключений является биполярным, что указывает на барьерный эффект. Униполярное переключение может происходить и в катионных устройствах [34] из-за джоулевского нагрева. Для некоторых электролитов, таких как структура Ag/H₂O/Pt, процесс переключения объяснен сравнительно хорошо: в процессе включения, при положительной полярности высокого напряжения на активном электроде (Ag) атомы Ag окисляются и превращаются в катионы Ag⁺, которые растворяются в электролите. Эти катионы под воздействием электрического поля дрейфуют в электролите к противоположному электроду (Pt), электрохимически восстанавливаются до Ag и осаждаются на поверхности Pt. Таким образом атомы Ag постепенно прорастают от Pt электрода к Ag электроду, создавая серебряный филамент, соединяющий два электрода и структура переходит в состояние НС. Когда же положительное напряжение прикладывается на Pt электрод, оно разрушает филамент и устройство переходит в состояние ВС

(OFF). В описанной модели играет роль направление электрического поля, а джоулевский нагрев пренебрегается. Для более глубокого понимания микроскопических процессов переключения в катионных устройствах требуются дальнейшие исследования.

1.5 Электроформовка мемристорной структуры

Для получения переключателей с устойчивыми характеристиками некоторые устройства обычно подвергают «электрической формовке» [90–92]. Этот процесс представляет собой предварительное приложение высокого напряжения к МОМ структуре. Процесс формовки необходим для перевода структуры из исходного высокоомного состояния в состояние, в котором наблюдается резистивное переключение с устойчивыми характеристиками.

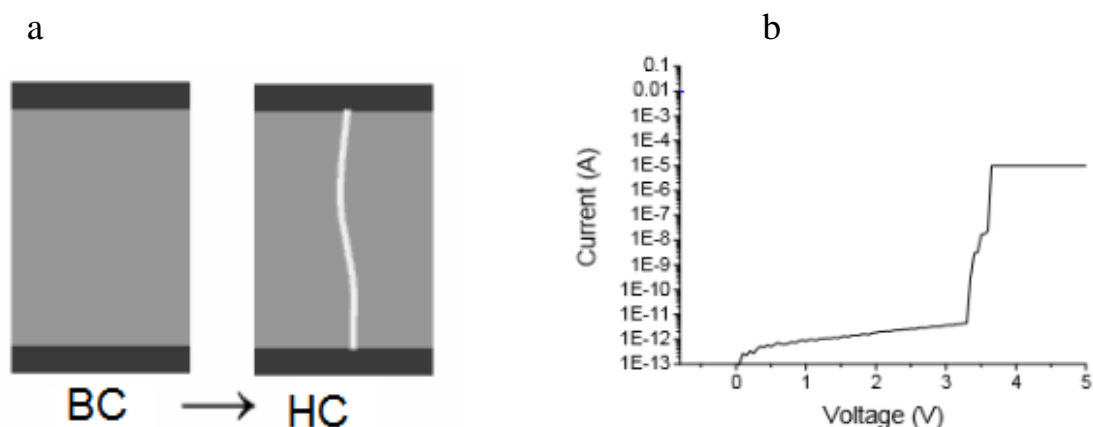


Рис. 5. Схематическое изображение канала проводимости после формовки (а), ВАХ оксида гафния после формовки [51].

Формовка производится следующим образом: на верхний электрод структуры подается линейно-нарастающее напряжение, нижний электрод при этом заземлен. В процессе формовки возможный ток через структуру ограничен заранее задаваемым значением (при помощи последовательно включенного

сопротивления). Переход структуры в новое состояние происходит при некотором пороговом напряжении V_{th} , которое зависит от толщины пленки и материала электрода. После формовки в МОМ структурах возникает резистивное (униполярное или биполярное) переключение между двумя состояниями, которые соответствуют высокоомным и низкоомным ветвям ВАХ. Процесс формовки носит черты диэлектрического пробоя в оксиде. Существует достаточно много механизмов пробоя диэлектрических пленок. Однако общим является то, что пробоем протекает в два этапа. На первом этапе, за счет электронного или электротермического процесса наблюдается локальный рост проводимости диэлектрика, в результате чего он утрачивает электрическую прочность. На втором этапе происходит локальное выделение энергии, что приводит к росту температуры и локальной модификации диэлектрика, которая заканчивается формированием высокопроводящего шнура, химический состав которого может отличаться от состава диэлектрика (рис. 5). Для данной работы практически не важен механизм, приводящий к потере диэлектриком электрической прочности. Можно предположить, что в результате формовки в слое диэлектрика образуется локальный участок с высокой проводимостью. Если предположить, что распределение плотности тока по площади является равномерным, то обнаруживается разброс величин удельного сопротивления $\rho=RS/d$ от 10^9 до 10^{13} Ом·см. Это говорит о том, что в исходном состоянии распределение плотности тока не является равномерным, т.е. имеются участки повышенной проводимости. По-видимому, именно по таким "дефектам" и происходит образование каналов в процессе электрической формовки.

1.6 Механизмы проводимости

Эффект резистивного переключения МОМ-структуры заключается в изменении проводимости оксидной пленки на нескольких порядков под

действием электрического поля, в результате дрейфа ионов кислорода и, соответственно, вакансий кислорода по глубине слоя оксида. Вакансии кислорода являются ловушками для электронов, по которым происходит перенос заряда от одного металлического электрода к другому.

Существует несколько общепринятых механизмов переноса заряда таких как эмиссия Шоттки, Пула-Френкеля, Фаулера-Нордгейма и ток ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ) [93].

1.6.1 Эмиссия Шоттки

Эмиссия Шоттки или термическая эмиссия происходит, когда термически активированные электроны инжектируются из металла в зону проводимости оксидного слоя как показано на рис. 6.

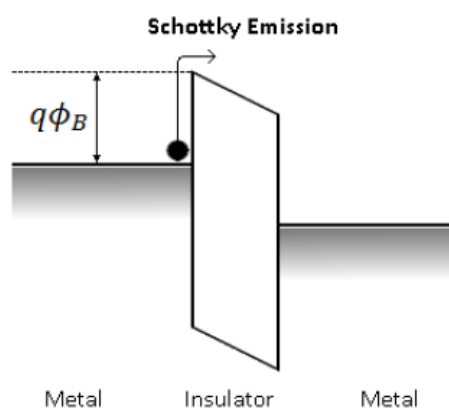


Рис. 6. Схематическое изображение эмиссии Шоттки [93].

Такой вид эмиссии является наиболее часто встречаемым видом проводимости в оксидах, особенно при высокой температуре [94]. Плотность тока зависит от приложенного напряжения и температуры и определяется уравнением Шоттки:

$$J_{SE} = \frac{4\pi q m^* (kT)^2}{h^3} \exp \left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon})}{kT} \right] \quad (3)$$

где m^* - эффективная масса электрона, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, h - постоянная Планка, E - напряженность приложенное электрического поля, Φ_B - высота Шоттки барьера, ϵ - коэффициент диэлектрической проницаемости.

1.6.2. Туннелирование Фаулера-Нордгейма

В присутствии высокого электрического поля, в оксиде может происходить туннелирование

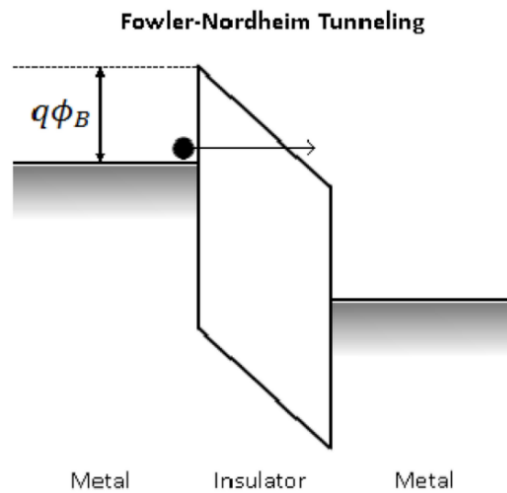


Рис. 7. Туннелирование Фаулера-Нордгейма [94].

Фаулера-Нордгейма или прямое туннелирование. В целом, прямое туннелирование доминирует в пленках, которые тоньше 3 нм, а туннелирование Фаулера-Нордгейма при более толстых пленках, и наблюдается в модулях памяти с плавающим затвором. На рис. 7 представлено схематическое изображение туннелирования Фаулера-Нордгейма. Плотность тока задается выражением:

$$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \phi_B} E^2 \exp \left[\frac{-8\pi \sqrt{2qm^*}}{3hE} \phi_B^{3/2} \right] \quad (4)$$

где J_{FN} - плотность тока эмиссии, E - напряжённость электрического поля, Φ_B – высота барьера.

1.6.3 Эмиссия Пула – Френкеля

В запрещенной зоне диэлектрика наряду с ловушками могут находиться доноры. Свойства доноров принципиально отличаются от свойств ловушек. Во-первых, ловушки не имеют своих электронов, они только захватывают «чужие» электроны. Доноры же имеют свои электроны и эти электроны частично забрасываются в зону проводимости (рис. 8). Электрическое поле уменьшает энергию ионизации доноров, и соответственно, кулоновский потенциальный барьер электронов, т.е. увеличивает вероятность их термического возбуждения [94, 95].

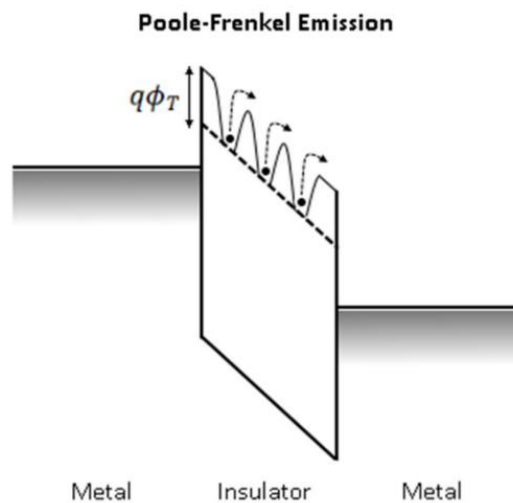


Рис. 8. Схематическое изображение туннелирования Пула-Френкеля [94].

Экспоненциальная составляющая выражения для тока Пула-Френкеля (5) схожа с эмиссией Шоттки с той разницей, что высота контактного барьера Φ_B заменена глубиной потенциальной ямы ловушки Φ_T . Плотность тока определяется выражением:

$$J_{PF} = q\mu NE \exp\left[\frac{-q(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{kT}\right] \quad (5)$$

J_{PF} - плотность тока, μ - подвижность, N - концентрация носителей, E – напряженность электрического поля, ϵ - коэффициент диэлектрической проницаемости.

1.6.4 Ток ограниченный пространственным зарядом (ТОПЗ)

При омическом контакте из электрода (катода) в диэлектрик инжектируется объемный заряд, который распределен в непосредственной близости у границы электрод-диэлектрик. При приложении электрического поля инжектированные в диэлектрик электроны втягиваются вглубь диэлектрика и, проходя сквозь диэлектрик, вызывают протекание тока. Это будет ток, связанный не с собственными электронами в зоне проводимости, а с инжектированными из катода. Проводимость в данном случае обусловлена ловушками и имеет 3 составляющие: омическая область, квадратная зависимость по закону Чайлда ($I \sim V^2$), и крутой подъем в высоком электрическом поле [96–99]. В слабом электрическом поле в механизме преобладают термически генерированные свободные электроны. Плотность тока определяется выражением [168, 169]:

$$J = \frac{9}{8} q\mu\theta \frac{V^2}{d^3} \quad (6)$$

J - плотность ТОПЗ, ϵ - диэлектрическая проницаемость оксида, μ - подвижность носителей, d - толщина диэлектрического слоя, θ – соотношение «занятых» (shallow traps) и свободных ловушек, V - напряжение приложенного

поля. При напряжении $>V^2$ все ловушки оказываются заполненными ток ступенчато повышается за счет инжектируемых носителей $J \sim V^n, n > 2$.

1.7 Химические и физические процессы, происходящие при резистивном переключении

Разнообразные химические и физические взаимодействия [17, 100] могут происходить внутри MOM устройства из-за высокого электрического поля и джоулевского нагрева, поэтому нужно учитывать структуру целиком (рис. 9). Как электрод [101], так и материал подложки [65, 105] могут участвовать в процессе переключения. Во многих случаях в процессе напыления или электроформовки образуется фаза, ответственная за переключения [90–92, 106]. Важными вопросами для понимания механизма переключения являются: какая фаза ответственна за переключение и какие носители заряда участвуют под действием электрического возбуждения. Считается, что вакансии кислорода или междоузельные катионы являются подвижными частицами, участвующими в резистивном переключении, что подтверждается экспериментально [15, 26, 65, 58, 108]. Подвижность и концентрация вакансий кислорода или междоузельных катионов достаточно хорошо изменяются при изменении температуры особенно в оксидах переходных металлов [1, 6, 109]. Оксиды могут быть также полупроводниками с собственными примесями, образованными из-за дефицита кислорода (TiO_{2-x}) или избытка кислорода ($Co_{1-x}O$) [24, 110]. Перемещение собственных примесей, инициированное тепловым или электрическим воздействием, приводит к изменению валентного состояния. Для идентификации подвижных частиц и их роли в резистивном переключении часто используют технику изотопного сканирования [111]. В катионных мемристорах кроме собственных дефектов, примеси, например, водород, играют роль в переключении [23, 61, 112]. Переключательная область

представляет собой локализованный проводящий канал диаметром от десятков до сотен нанометров [26, 108], который обычно создается при помощи электроформовки [90, 92, 113], при котором на первоначальное состояние структуры подается напряжение больше обычного. Для симметричного биполярного устройства, полярность переключения обычно определяется из полярности процесса электроформовки [22, 32, 110, 114, 115]. В случае асимметричного биполярного устройства полярность переключения часто контролируется асимметричностью структуры, т.е. интерфейсными барьерными эффектами, а не полярностью электроформовки [90], а резистивное переключение в отличие от объемного переключения локализовано в продольной области, параллельной поверхности электрода [22, 60, 116]. В большинстве случаев, один контакт биполярного устройства омический, а другой контакт барьерный (резистивный). Падение напряжения имеет место в резистивной области, инициируя переключение. Полярность выпрямления вольтамперной характеристики может быть использована для определения интерфейса, который блокирует ток, и этот интерфейс в основном и бывает переключающим [116]. Тем не менее, возможен случай, когда при определенных обстоятельствах оба интерфейса участвуют в процессе переключения [5, 21, 57, 117]. Целый ряд наноустройств в МОМ структурах продемонстрировали переключательное поведение, где роль играют два связанных интерфейса. Униполярные устройства могут переключаться в интерфейсной области [22, 33, 115] или в объеме пленки [80]. Смещающее поле приводит к двум основным эффектам в области переключения: электрическому полю и джоулевскому нагреву. Джоулевский нагрев происходит при высоких плотностях токов (порядка 10^6 А/см²), которые необходимы для достижения эффекта переключения в мемристорах с использованием анионов и этот факт подтверждается как в биполярных, так и в униполярных устройствах [66, 67, 74–78]. Электрическое поле и джоулевский нагрев имеют место во всех мемристивных переключениях, однако их важность зависит от исследуемой

структуры, материалов, истории электрического воздействия и так далее. Роль джоулевского нагрева более сложна, и пока не до конца исследована. Высокие температуры значительно повышают диффузию и дрейф. Более того, высокая температура локализована у канала проводимости, что создает температурный градиент. Так же, как и градиенты электрического потенциала или

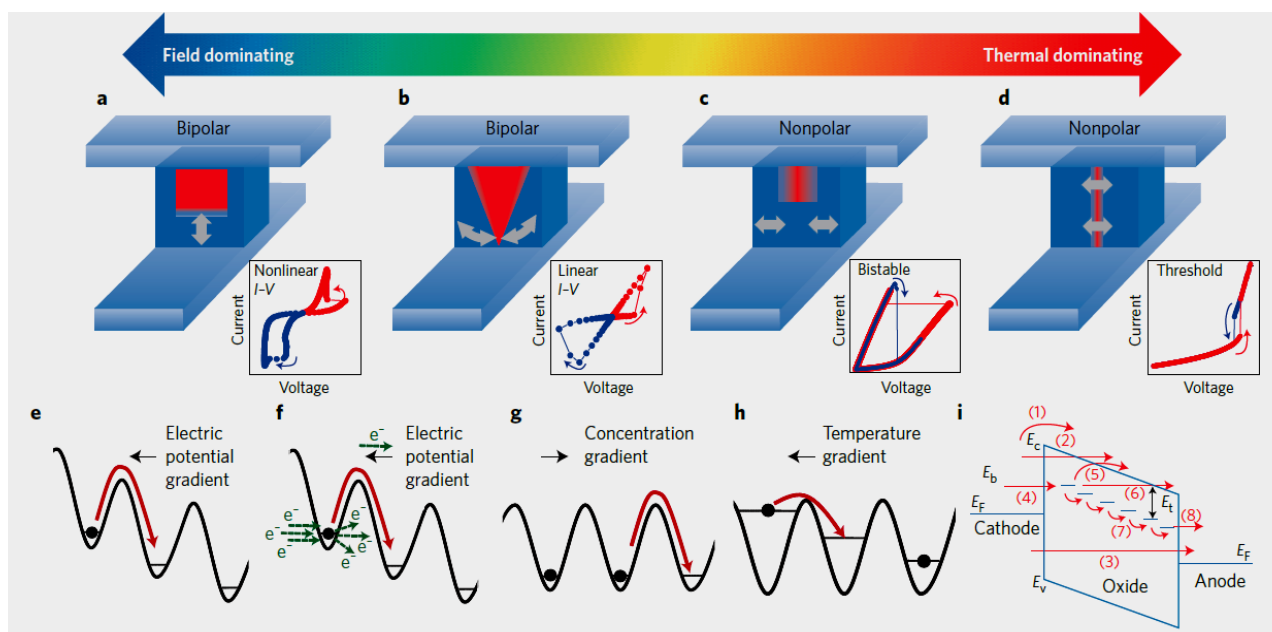


Рис. 9. Иллюстрация физических и химических процессов в структурах, приводящих к резистивному переключению [167].

концентрации, температурный градиент также создает массовое передвижение атомов. Дрейф и электромиграция перемещают примесь вдоль проводящего канала, тогда как температурный градиент или градиент концентрации могут приводить к поперечному движению примеси. Для каждого микроскопического устройства с определенным распределением примесей и дефектов, ВАХ является ключевой характеристикой электронного устройства и дает важную информацию о механизме переключения. В катионных и анионных устройствах в механизме переключений задействованы химические реакции. Существуют также переключения, где происходят электронные, магнитные, сегнетоэлектрические и микроструктурные процессы, которые приводят

соответственно к переключению электрического сопротивления, магнитным туннельным переходам [119], феррорезистивным переходам [53, 118] и фазовым переходам [12, 13]. Наиболее изученные среди них - переключения на магнитном и фазовом переходах.

1.8 Практические аспекты применения мемристоров

Основная мотивация для исследований устройств с резистивным переключением - это нахождение идеального модуля памяти.

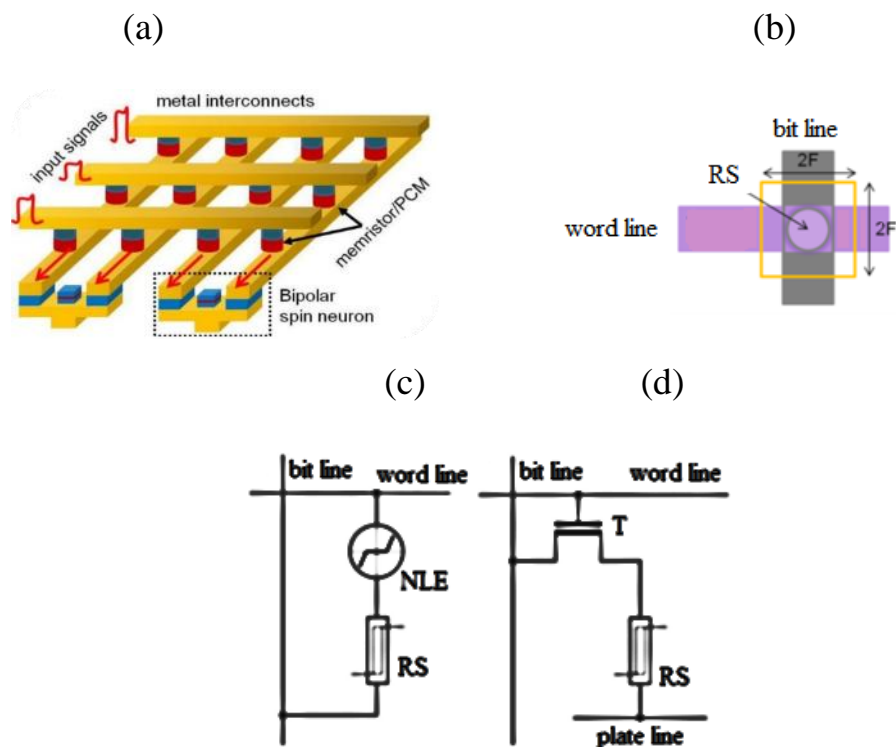


Рис. 10. Схематическое изображение кроссбара (a) и узлов RRAM: минимальный размер ячейки кроссбара (b), пассивная матрица с нелинейным элементом NLE (c), активная матрица (d), RS - ячейка с резистивным переключением, T – транзистор, bit line – строка битов, word line – строка слова. Bipolar spin neuron – ячейка, которая иммитирует синапс головного мозга.

Гибридные КМОП мемристорные схемы с кроссбарной (crosspoint array) архитектурой (рис.10), могут потенциально совмещать в себе все свойства «универсальной памяти», такие как высокая скорость, низкая энергия потребления, высокая устойчивость оперативного запоминающего устройства.

Кроссбары (crosspoint memory) - это 3D массив памяти в виде многослойной (stackable) структуры, образованной пересечением металлических проводников с ячейками памяти расположенными в точках пересечения (мемристоров). Такая память позволяет реализовать терабитовый объем памяти [120].

Мемристоры могут заменить все существующие на сегодняшний день виды памяти NVRAM (Non Volatile Random Access Memory), включая флеш-память NAND (Charge Trap Flash). Несмотря на то что исследования проводятся в основном на отдельных мемристорных устройствах, демонстрация более крупных схем, основанных на кроссбарах (рис. 10) также встречается [121], где плотность интеграции для ячейки памяти определяется масштабным фактором NF^2 , где F^2 – площадь занятая под элемент памяти, а число перед ним показывает фактическую площадь ячейки за счет размежевания ячеек друг от друга и наличия периферийных схем. Так переход от транзистора в качестве селекторного элемента (1T) к диоду (1D) уменьшает масштабный фактор от $6F^2$ до $4F^2$. Минимальные параметры могут быть достигнуты с использованием литографии.

Настоящая работа направлена на создание RRAM устройств, основанных на пленках ZnO и La_2O_3 для таких применений, как нейроморфические системы, сенсорные платформы, схемы на базе мемристоров, программируемые процессоры, включая прозрачную электронику. Прозрачные мемристоры (T-memristor), которые могут быть интегрированы в устройства с прозрачной электроникой (тонкопленочные транзисторы, диоды) потенциально полезны для большеразмерной электроники. Более того, мемристоры с оптической бистабильностью могут найти свое потенциальное применение в

создании функциональных элементов для опто-нано-электроники (высокоскоростные оптические переключатели, модуляторы света, элементы для создания оптических и нейрокомпьютеров) и дисплеев интегрированных, например, в окна и лобовые стекла.

Наноразмерные мемристоры, встроенные в КМОП элементы с плотностями до $4 \cdot 10^{12}$ элементов на см^2 (что соответствует 50 нм технологии) позволят получать терабайтовые размеры памяти.

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА И ОКСИДА ЛАНТАНА И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе описаны технология создания тонких пленок оксида цинка с примесью лития (ZnOLi), оксида лантана, модифицированного гидроксильными группами ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$) и гексаборида лантана (LaB_6) с помощью вакуумного электронно-лучевого испарения, тонких оксидных слоев La_2O_3 путем термического окисления пленок LaB_6 , способы нанесения металлических электродов с помощью термического (Al , Au , Ag) и магнетронного (Pt) напыления для создания МОМ и МОП структур, методы их измерения и тестирования.

Выбор данных структур основывается на степени изученности оксидных пленок и возможности получения стабильных пленок при низких температурах синтеза.

2.1 Получение тонких пленок методом вакуумного электронно-лучевого напыления

В данной работе тонкие пленки ZnO , допированные 1 и 10 ат. % лития (ZnO_1Li и ZnO_{10}Li), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$ и LaB_6 наносились на подложки методом электронно-лучевого испарения керамических мишеней в вакууме (10^{-6} Торр) на установке ВУ-1А (рис. 11). Мишень изготавливалась следующим образом: размельченные порошки ZnO и оксида лития (Li_2O) высокой чистоты (99.9%) тщательно перемешивались и прессовались в форме таблетки диаметром 16 мм под давлением 115 кг/см^2 с последующим отжигом на воздухе при температуре $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин. В качестве подложек использовались стекло (BK-7), сапфир (Al_2O_3), кварц (SiO_2), окись магния (MgO), кремний (p-Si, n-Si) и

ситалл (GC). Очистка подложек (кроме кремниевых) проводилась серной кислотой с добавлением перекиси водорода. Кремниевые подложки толщиной 500 мкм подвергались травлению 10-процентным раствором фтористого водорода HF (для удаления поверхностного оксидного слоя SiO₂) в течении пары минут, затем промывались дистиллированной водой и протирались спиртом. Мишень помещалась на расстоянии 160 мм от подложки. Температура подложки измерялась при помощи хромель-копелевой термопары и в зависимости от структуры пленки составляла 200, 250, 300 и 850 °С. Вакуумная система откачки, состоящая из диффузионного и форвакуумного насосов, обеспечивала вакуум порядка 10⁻⁵ - 10⁻⁶ Торр. Принцип работы электронно-лучевой напылительной установки состоит в том, что на поверхность испаряемого вещества (мишени), помещенного в испаритель, направляется поток электронов, который

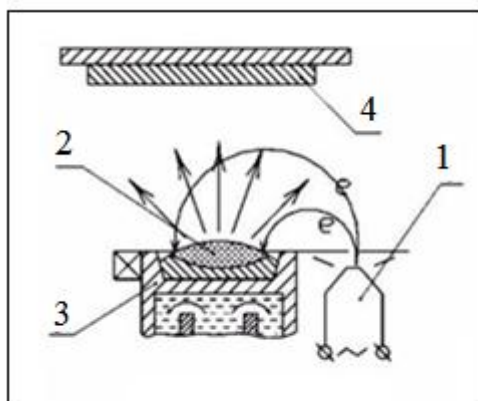


Рис. 11. Схема вакуумного электронно-лучевого испарения. 1 - вольфрамовый катод, 2 - мишень, 3 - испаритель, 4 - подложка.

нагревает вещество до температуры плавления, а затем и испарения. Поток электронов от нагретого током (20–50 А) вольфрамового катода (рис. 11-1) при помощи электромагнитной линзы направляется на испаритель (рис 11-3) и в результате взаимодействия с поверхностью мишени (рис. 11-2), испаренные частицы оседают на подложку (рис. 11-4), температура которой составляла

200, 250 и 300 °С для пленок с разным содержанием лития. Указанные значения примеси в ZnOLi пленках соответствуют содержанию лития в мишенях, используемых для электронно-лучевого напыления. Время напыления изменялось от 5 до 20 минут, в зависимости от желаемой толщины пленки, которая варьировалась от 100 до 600 нм. Например, для получения пленок ZnOLi толщиной ~ 100 нм требовалось 15 минут, а скорость напыления составляла 60 Å/сек. Пленки La₂O₃-ОН напылялись таким же способом при температуре подложки 250 °С. Для получения пленок использовались керамические мишени La₂O₃, которые синтезировались из оксида лантана 99% чистоты, прессовались при давлении 115 кг/см² и отжигались на воздухе при температуре 1430 °С в течении 120 минут. Пленки LaB₆ напылялись от керамических мишеней фирмы CERAC на (100)-ориентированные подложки из окиси магния (MgO) или при температуре 850 °С в вакууме 10⁻⁶ Торр и скорости напыления 3.7 Å/с.

2.2 Метод вакуумного термического напыления

Нанесение электродов производилось в вакуумной установке ВУП-2К при давлении 10⁻⁵ Торр с использованием азотной ловушки. Испарение вещества происходит обычным нагревом. Распыление металлов Au, Ag и Al проводилось при помощи испарителей из вольфрама и молибдена. Использование различных испарителей позволяет оптимизировать условия получения электродов с минимальным загрязнением материалом испарителя, которые влияют на электрические свойства электродов. Температура подложек измерялась при помощи хромель-копелевой термопары. Для улучшения адгезии пленок в системе имеется заслонка, исключая попадание крупных частиц и адсорбируемой воды в момент разогрева от резистивного нагревателя. В зависимости от желаемой толщины пленки подавалось разное весовое количество металла от 60 до 80 мг. Толщины верхних электродов площадью 0.785 мм² варьировались в пределах 100–300 нм.

2.3 DC – магнетронный метод напыления

Для напыления платиновых (Pt) электродов на кварцевые подложки использовался DC-магнетронный способ напыления. Принцип действия магнетронного метода с использованием источника энергии постоянного тока (DC) основан на распылении мишени ускоренными ионами рабочего газа (Ar) для получения локализованной плазмы высокой плотности и, соответственно, высокой плотности ионных токов (1 А) под действием прикладываемого на мишень отрицательного потенциала (1500 В). Полученные платиновые пленки толщиной 100 нм имели удовлетворительную адгезию к кварцевой подложке.

2.4 Создание МОМ и МОП структур

МОМ структуры создавались в следующей последовательности: на очищенную поверхность подложки (стекло, сапфир, кварц, ситал, окись магния, корунд) наносился сплошной тонкий слой нижнего электрода (Pt, Au, Ag, Al, LaB₆) толщиной 100–300 нм. В качестве прозрачных нижних электродов использовались нанесенные на стекло пленки из окиси олова SnO₂, допированного 20 ат.% фтора (FTO) фирмы Solaronix с поверхностным сопротивлением 14–16 Ω/□ и с 9–10 Ω/□. Далее тонкие оксидные слои (ZnO, ZnO:Li) напылялись на сплошной слой нижнего электрода, оставляя место для нижнего контакта. Отжиг пленок осуществлялся на воздухе при температуре 350 °С в течение 1 часа, после чего образец медленно охлаждался до комнатной температуры. Выбор температуры отжига диктовался тем, что кристаллическая структура пленок заметно улучшалась в результате понижения дефектов и неоднородностей в пленках.

В случае La₂O₃ пленки напылялись на p- и n-типа кремниевые и кварцевые (SiO₂) подложки и отжигались при температуре 650 °С в течение 40 минут в вакууме (10⁻³ Торр).

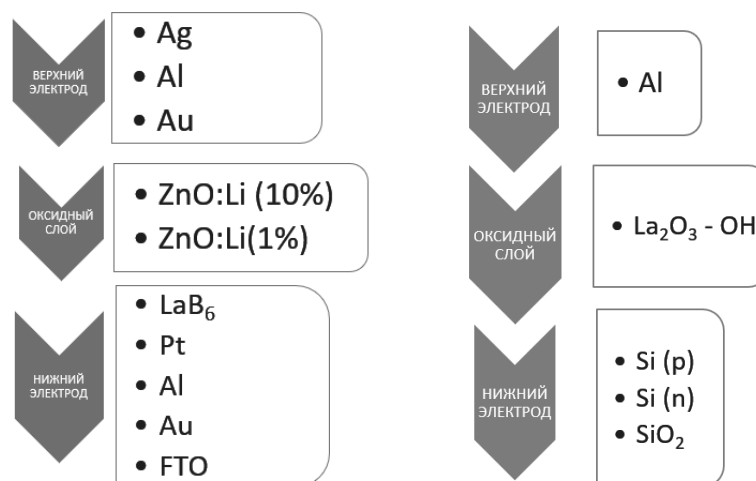


Рис. 12. Схема исследуемых структур.

Заключительной стадией является нанесение верхних электродов (Al, Ag, Au) площадью 0.785 мм^2 на поверхность оксидной пленки с помощью специальной маски термическим методом. Синтезирован и экспериментально изучен набор MOM и МОП структур и гетероструктур на основе, ZnOLi и La₂O₃. Схемы структур представлены на рис. 12.

В такой конфигурации выбор материала электрода и оксидного слоя в зависимости от работы выхода электрона, ширины запрещенной зоны и типа проводимости полупроводникового слоя может влиять как на тип переключения, так и на характеристики мемристора.

2.5. Получение тонких пленок La₂O₃ методом термического окисления LaB₆

LaB₆ обладает структурой типа CsCl (пространственная группа *Pm3m*), в которой (100)-ориентированная поверхность LaB₆ (далее - (100)LaB₆) состоит из атомов лантана, а (111)-поверхность состоит из атомов бора [122]. В работах [122–124] показано, что лантан на поверхности (100) взаимодействует с кислородом, образуя La–O связи даже при хранении на воздухе при комнатной температуре.

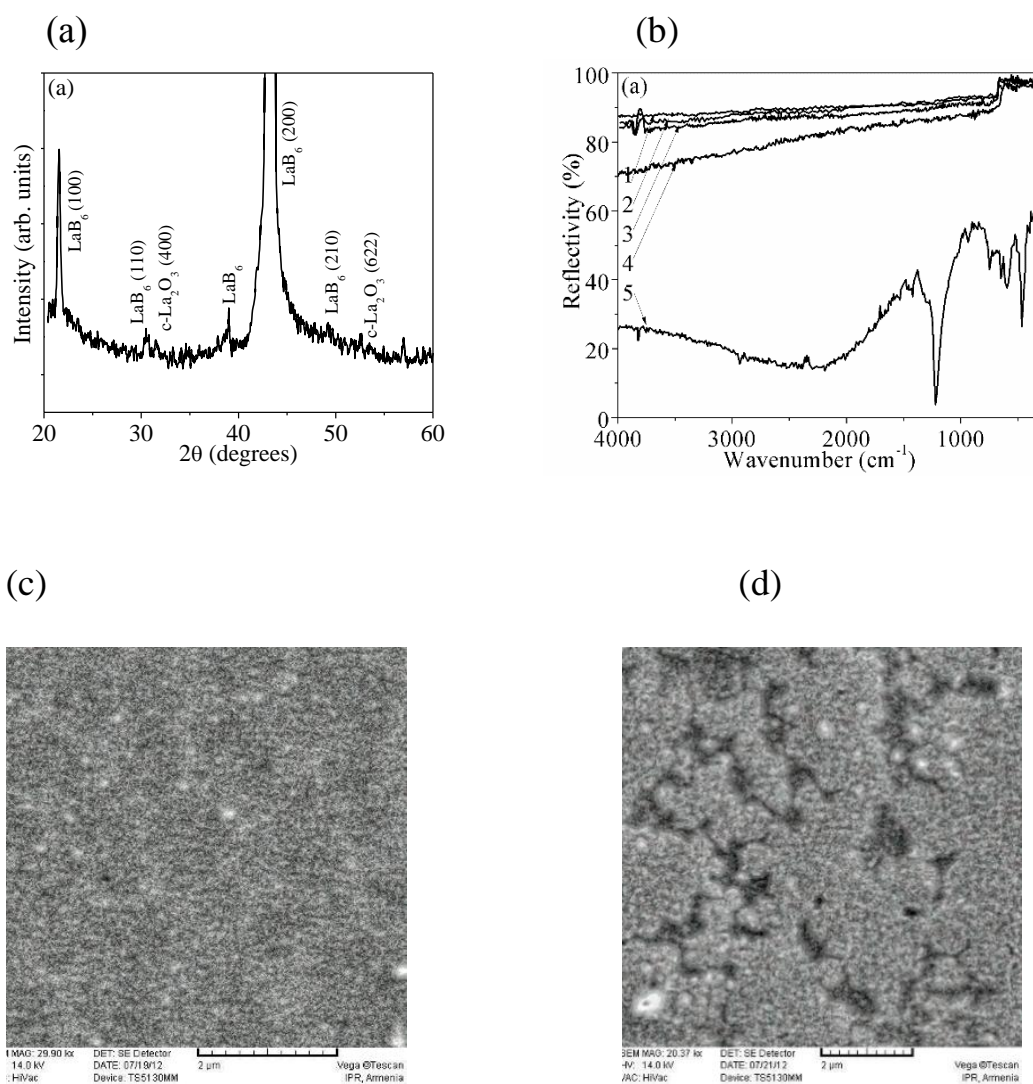


Рис. 13. (a) XRD и (b) ИК спектры отражения структуры $\text{La}_2\text{O}_3/(\text{100})\text{LaB}_6$ (1- до отжига, 2- после отжига при 400 °С в кислороде, 3-после погружения в дистиллированную воду, 4 - после отжига при 650 °С в вакууме, 5 - спектр пленки LaB_6 после отжига на воздухе). SEM микрофотографии LaB_6 пленки после отжига в кислородной среде при 400 °С (c) и после отжига при 650 °С в вакууме (d).

В этой связи разработан метод получения пленок La_2O_3 путем отжига (100)-ориентированных пленок LaB_6 [125]. В данном случае пленки (100) LaB_6 толщиной 280 нм наносились на (100)-ориентированные подложки из окиси магния (MgO) и отжигались в электропечи при температуре 400 °С в течение 30

минут в кислородной среде ($2/3 \text{ Ar} + 1/3 \text{ O}_2$). После отжига температура печи понижалась естественным путем до комнатной в той же среде. Далее образцы погружались в дистиллированную воду на 30 минут и повторно отжигались при 650°C в вакууме при давлении $2.7 \cdot 10^{-2}$ Торр в течение 30 минут.

Скорость нагрева была $0.6^\circ\text{C}/\text{сек}$. Схема получения La_2O_3 следующая: отжиг пленок $(100)\text{LaB}_6$ в кислороде при 400°C создает структуру $\text{La}(\text{OH})_3/\text{La}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}/\text{LaB}_6$ [125]. $\text{La}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21}$ представляет собой аморфный переходный слой, который переходит в гидроксид лантана, $\text{La}(\text{OH})_3$, и борную кислоту, H_3BO_3 после гидратации: $2\text{La}_2\text{B}_{12}\text{O}_{21} + 42\text{H}_2\text{O} = 4\text{La}(\text{OH})_3 + 24\text{H}_3\text{BO}_3$. H_3BO_3 растворяется в воде из-за его высокой растворимости, а $\text{La}(\text{OH})_3$ после отжига при 650°C в вакууме переходит в La_2O_3 : $4\text{La}(\text{OH})_3 = 2\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}\uparrow$. Толщина оксидного слоя составляет 60 нм. Кристаллическая структура, фазовый и элементный состав полученных слоев исследовались методами сканирующего электронного микроскопа (SEM), EDS, рентгеновской дифракции (XRD, Дрон-4) и инфракрасной (ИК) спектроскопии (Specord M-80). В соответствии с данными *XRD JCPDS* полосы, наблюдаемые на спектрах XRD полученного слоя (рис.13), могут быть отнесены к кубическому оксиду лантана. Результаты представлены на рис. 13, которые демонстрируют образование тонкого слоя $c\text{-La}_2\text{O}_3$ кубической симметрии на поверхности LaB_6 . Следует отметить, что в случае отжига на воздухе LaB_6 превращается в $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_8$, ИК спектр которого представлен на рис. 13 b (спектр 5).

2.6 Измерительные методы

2.6.1 Электрофизические измерения

Основные методы исследования электрофизических свойств полученных структур это вольтамперные ($I-V$) характеристики (ВАХ) в режиме развертки по напряжению, токовременные характеристики ($I-t$) в импульсном режиме,

вольтфарадные ($C-V$) и поляризационные ($P-V$) измерения. Тип проводимости (n или p) полупроводниковых пленок определялся по эффекту Зеебека по термоЭДС.

2.6.2 Вольтамперные характеристики

ВАХ были получены при помощи генератора Agilent 33500В, работающем в режиме треугольных сигналов низкой частоты (8-30 мГц). Амплитуда сигналов и ограничение тока устанавливались вручную.

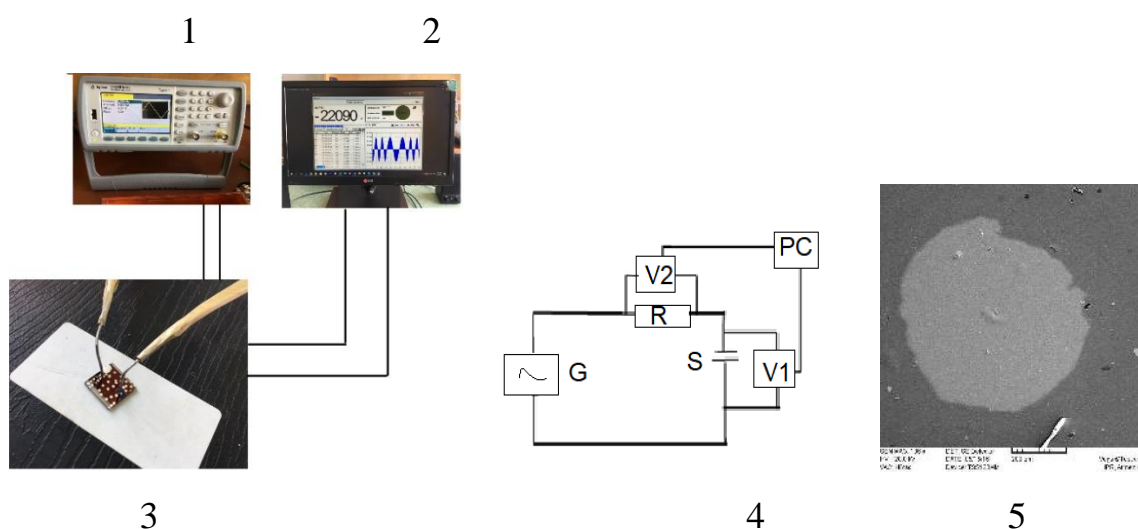


Рис. 14. Стенд для измерения ВАХ. 1 - генератор сигналов Agilent 33500В, 2- PC компьютер, 3 - зондовая площадка, 4 - измерительная схема: V1, V2 - мультиметры, S - исследуемый образец, G - генератор, R - резистор, подключенный последовательно к образцу, 5- SEM изображение напыленного на пленку электрода.

Скорость сканирования напряжения в основном составляла 0.032 В/с. Стенд и схема измерения ВАХ микроструктур в режиме сканирования при подаче постоянного напряжения представлены на рис. 14.

Стенд состоит из генератора (источника напряжения) Agilent 33500В (1), зондовой площадки (3) и мультиметров Uni-T UT61С, подключенных к

персональному компьютеру (2), где данные от мультиметров обрабатывались с помощью программы Origin 8 и строились ВАХ. Исследуемый образец помещался на зондовую площадку с прижимными контактами - зондами (3). Длина зондов составляла 8 см, диаметр - 450 мкм. Зонды помещались на субмикронные верхние электроды размером 0.785 мм^2 , SEM изображение которых показано на рис. 14 (5). Кроме прижимных контактов использовались медные проволоки, которые с помощью серебряной пасты присоединялись к электродам, но они вводили дополнительную ошибку в измерения, т.к. иногда паста растекается, площадь контакта увеличивается или замыкается с другими контактами. На образец подавалось линейно-нарастающее напряжение в виде треугольных колебаний от генератора сигналов Agilent 33500В до определенной величины в зависимости от образца. Напряжение затем также понижалось до нулевого значения и нарастало при обратной полярности. Полярность подаваемого на структуры напряжения соответствует знаку напряжения на верхнем электроде.

Agilent 33500В представляет собой генератор волновых форм со встроенным набором разных волновых и импульсных сигналов. Генератор Agilent 33500В использовался как стабильный источник напряжения и основной его особенностью является управление формой подаваемого сигнала программой с персонального компьютера. Напряжение от генератора подавалось на зондовую станцию, где оно распределялось между образцом (S) и последовательно включенным сопротивлением R. При помощи мультиметров измерялись напряжения на образце и сопротивлении. Ток рассчитывается исходя из напряжения, падающего на сопротивление R.

2.6.3 Измерение временных характеристик

Наряду с вольтамперными характеристиками стенд на рис. 14 позволяет измерять и временные ($I-t$) характеристики, с той разницей, что вместо

мультиметров, целесообразнее использовать осциллограф (Bordo B-423) из-за импульсного характера сигналов. С генератора на образец через последовательное сопротивление величиной 100 Ом подается сигнал, указанный на рис 15. Тестирование $I-t$ характеристик заключается в том, чтобы запечатлеть резистивное переключение в зависимости от предыстории прикладываемого на него напряжения (эффект памяти, мемристивный эффект).

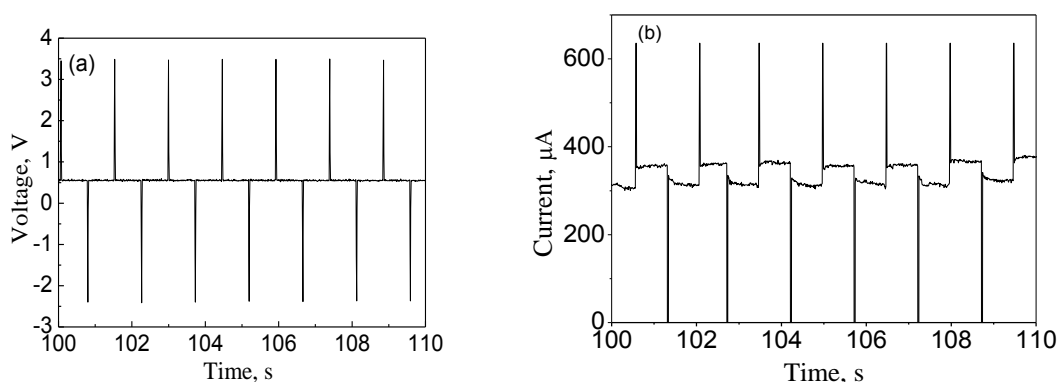


Рис. 15. Вид сигналов подаваемого напряжения (а) и тока, измеренного при тестировании переключений в образце (b).

Для этой цели измеряется величина тока, проходящего по образцу при одном и том же приложенном напряжении до и после сравнительно коротких положительных/отрицательных импульсов напряжений (процесс чтения). После таких импульсов ток измеренный на определенном небольшом по значению постоянном напряжении будет разным. Положительные импульсы, называемыми импульсами записи, включают устройство с биполярной памятью в состояние высокой проводимости. Отрицательные импульсы, называемые импульсами стирания, наоборот, переключают устройство в состояние с высоким сопротивлением. Между такими импульсами, подается напряжение чтения для измерения тока и сопротивления структуры. При наличии биполярной памяти в структурах, величина тока, соответствующая напряжению чтения будет отличаться после импульсов записи и стирания, так как структура

будет находиться в разных состояниях проводимости. На рис. 15 в указан примерный вид тока при наличии биполярной памяти.

2.6.4 Измерение вольтфарадных характеристик

Измерение зависимостей емкости и проводимости структур от приложенного напряжения проводилось при помощи цифрового LCR измерителя E7-8. Устройство напрямую подключается к контактам образца, находящегося на зондовой площадке. Соединительные кабели попарно подключались к каждому электроду, как показано на рис. 16.



Рис. 16. Измеритель LCR E7-8 и схема подключения прибора к исследуемому образцу (Z_x), I, I' и U, U' - токовые и потенциальные выводы.

Сканирование по напряжению с шагом 0.5 В в положительной и отрицательной полярностях, с несущей частотой 1 kHz проводилось вручную. Амплитуда приложенного напряжения меняется от нуля до требуемого значения. При обратной полярности, соединительные кабели меняются местами и производится повторное сканирование напряжения. Значения емкости и проводимости отображаются на цифровом экране установки. Эти значения записываются для каждого установленного значения напряжения с временем стабилизации в среднем 60 с, после чего выстраивается зависимость емкости (или проводимости) от подаваемого напряжения.

2.6.5 Измерение сегнетоэлектрических характеристик

Тестирование сегнетоэлектрической поляризации пленок $ZnO_{10}Li$ проводилось по схеме Сойера-Тауэра [126], приведенной на рис. 17. Синусоидальный сигнал от генератора Agilent 33500В через исследуемый образец (C_x) и последовательно соединенные с ним конденсаторы (C_3) попадает на первый канал осциллографа, а сигнал с конденсатора C_3 - на второй канал. Если $C_x \ll C_3$, то можно считать, что падение напряжения происходит полностью на исследуемом образце. Таким образом, при непрерывном изменении напряжения, значение на втором канале осциллографа пропорционально поляризации кристалла, а значение на первом канале – величине приложенного к образцу напряжения.

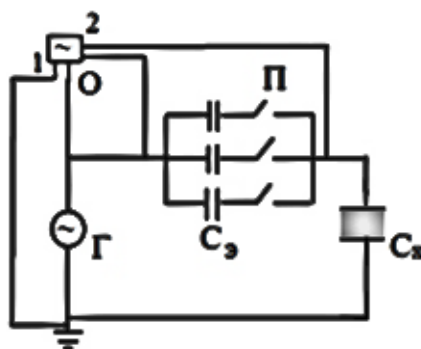


Рис. 17. Схема Сойера-Тауэра для измерения петли гистерезиса. Г – генератор Agilent 33500В, О – цифровой осциллограф (Bordo В-423), C_x - исследуемый образец, C_3 – эталонные конденсаторы, П – выключатели, 1 и 2- входные каналы осциллографа.

Для последовательно соединенных конденсаторов C_3 и C_x :

$$C_x U_x = C_3 U_3 = q = \sigma S = P \quad (7)$$

где q – заряд на конденсаторах, σ – поверхностная плотность заряда, S – площадь d - толщина пленки.

$$C_x = \frac{C_0 U_0}{U_x} = \frac{\epsilon_x \epsilon_0 S}{d} \quad \epsilon_x = \frac{C_0 U_0}{\epsilon_0 S E} \quad (8)$$

Используя выражения (7) и (8) и учитывая, что P численно равно σ , можно записать:

$$P = \frac{C_0 U_0}{S} \quad E = \frac{U_x}{d} \quad \epsilon_x = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (9)$$

2.6.6 Определение типа проводимости пленок с помощью термоэдс.

Для определения типа проводимости (n или p) исследуемых пленок использовался эффект Зеебека, когда разность температур контактов между двумя полупроводниками приводит к разности потенциалов между ними. В случае полупроводника n-типа, на горячем конце за счет внешней тепловой энергии будет освобождено гораздо больше электронов, чем на холодном конце. Таким образом у горячего конца полупроводника концентрация свободных носителей заряда (электронов) будет больше, чем у холодного, и начнется их диффузия от горячего к холодному концу, где концентрация свободных носителей меньше. Вследствие этого потока электронов горячий конец заряжается положительно, а холодный - отрицательно. Между холодным и горячим областями полупроводника возникает разность потенциалов - ЭДС. Под действием ЭДС внутри полупроводника возникает электрическое поле, которое вызывает обратный поток электронов от холодного конца к горячему.

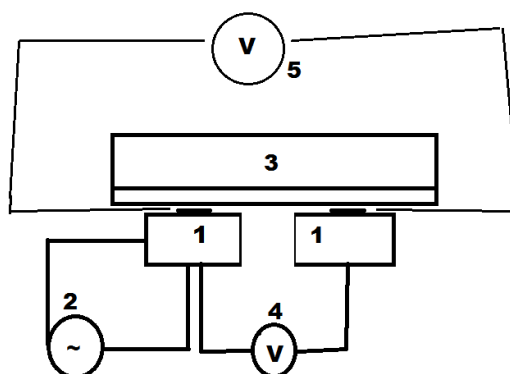


Рис. 18. Схема измерения типа проводимости полупроводниковых пленок. 1- элемент Пельтье, 2- источник тока, 3- образец, прижатый пленкой к элементу Пельтье, 4- вольтметр В7-21, 5- нановольтметр Keithley-181.

Как только два противоположных потока уравновешиваются, устанавливается стационарное состояние. В случае р-типа, наоборот, в нагретом конце за счет тепловой энергии большее число электронов будет переброшено из заполненной зоны на акцепторные уровни примесей по сравнению с холодным концом. На горячем конце возникает избыточная концентрация дырок. Из горячего конца в холодный начнется диффузия дырок, и он получается заряженным отрицательно по отношению к холодному концу. Полярность концов полупроводника, а, следовательно, и тип электропроводности определяется с помощью вольтметра V , подключенного к двум концам испытуемой пленки. Схема измерительной установки показана на рис. 18. Тип проводимости определялся по измерению термоЭДС и его направления, «знака». Для нагрева участка полупроводника, т.е. для создания на нем градиента температуры, в нашем эксперименте использовался элемент Пельтье. Элемент Пельтье (1) нагревался из-за подачи тока источником ТЕС-14 (2). На самом элементе Пельтье нанесена медная пластина, на которой находится индиевый (In) контакт, обеспечивающим хорошую теплопроводность. Чтобы

определить напряжение на элементе Пельте, к нему подключена термопара (медь/константан) с универсальным вольтметром В7-21 (4). Исследуемый образец (3) прижимался пленкой к элементу Пельтье так, чтобы пленка контактировала с индиевыми (In) контактами на Пельтье. Термоэдс, возникающая на пленке в результате градиента температур, определялась нановольтметром Keithley 181 (5) подключенным к контактам. По знаку полученного термоэдс определялся тип электропроводности пленки.

2.6.7 Измерение толщины пленки

Толщину исследуемых пленок определяли профилометром, EDS и оптическим методом.

Метод измерения толщины пленки профилометром

Стилусный профилометр XR, Ambios Technology, является компьютеризированным, высокочувствительным профилометром, способный измерять шероховатость, рельефность и ступенчатую высоту. Он обладает возможностью вертикального измерения высоты порогов начиная от 10 ангстремов до 100 микронов с помощью оптического отклонения и системы магнитостатического силового контроля, что значительно уменьшает давление на поверхность образца и уменьшает инерцию измеряющего стилуса. Данные сканирования стилусом образца обрабатываются компьютером и выдается усредненное цифровое значение высоты порога (т.е. толщины пленки).

Оптический метод определения толщины пленки

При прохождении (или отражении) света сквозь плоскопараллельные слои полупроводника, толщина которых соизмерима с длиной волны света, возникают интерференционные полосы. Из интерференционных экстремумов

(можно рассчитать более точно толщину пленки по следующим формулам [127]):

$$t = \frac{(1-R)^2}{1+R^2-2R\cos\delta} \quad nd = \frac{\lambda_m \lambda_{m-1}}{2(\lambda_{m-1} - \lambda_m)} \quad \delta = \frac{4\pi}{\lambda} nd, \quad (10)$$

где t - пропускание, n - показатель преломления, R - отражение, λ_{max} ($m=2,4,6$), λ_{min} ($m=1,3,5..$) - интерференционные максимумы и минимумы.

2.6.8 Сканирующий электронный микроскоп (SEM) и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS)

Поверхностную структуру пленок, размеры гранул и толщину пленки определяли с помощью (SEM), а с помощью EDS - элементный состав образцов. Сканирующий электронный микроскоп SEM VEGA - это тип электронного микроскопа, который производит изображение образца, сканируя его сфокусированным лучем электронов. Пучок электронов «считывает» поверхность образца, получая таким образом изображение, путем получения вторичного и обратного рассеяния. Изображения получаются с высоким разрешением и большим увеличением, что дает возможность регистрировать объекты размером 5–10 нм.

Микроскоп работает в паре с устройством EDS INCA Energy 300, позволяющий определить элементный состав исследуемых пленок. С помощью EDS определяли также толщину пленок.

Результаты совпадали со значениями, полученными другими методами.

2.6.9 Рентгеновский структурный анализ

Дифракционные рентгенограммы (XRD) получены на установках Дрон-1 и Дрон-4 с источником излучения (CuK_α). Для полного исследования структуры

пленки необходимо не только установить положение, но и измерить интенсивности как можно большего числа дифракционных отражений, которые могут быть получены от поликристаллической пленки при всех возможных ориентациях образца. Расшифровка рентгенограммы проводилась методом сравнения полученных данных со стандартными рентгенометрическими данными оксидных фаз, приведенных в базе данных *JSPDS*. Так как интенсивность линий фазы на рентгенограммах зависит от доли данной фазы в общем количестве, то по рентгенограмме оценивалось количественное соотношение различных фаз, присутствующих в пленке.

2.6.10 Спектрофотометрические измерения

Спектрофотометрические измерения проводились для определения коэффициентов пропускания и отражения пленок в областях спектра 200–2500 нм, 190–900 нм и 200–4000 см⁻¹ (50–2.5 μm) соответственно на спектрофотометрах СФ-8, Specord M-40, и Specord M-80 (Карл Цейс Йена). Оптические характеристики (пропускание и отражение в видимом диапазоне спектра, показатель преломления, край поглощения, ширина запрещенной зоны) измерены на Specord M-40. По колебательным спектрам пропускания в диапазоне 4000–2700 см⁻¹ определялось присутствие гидроксильных ОН-групп, а также углеродных СО₂ и некоторых нежелательных примесей в пленках.

ГЛАВА 3. СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ZnOLi

Развитие электроники происходит одновременно с модернизацией элементной базы. ZnO со структурой вюрцита является прозрачным (75–85 %) для видимого диапазона электромагнитного излучения широкозонным полупроводником ($E_g=3.37$ эВ) группы A^{II}B^{VI} и

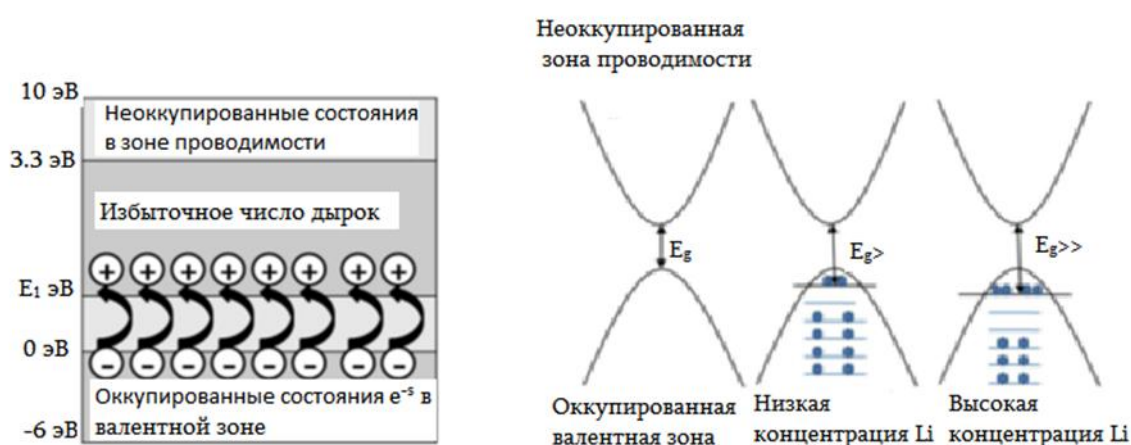


Рис. 19. Иллюстрация сдвига Мосса–Бурстейна в пленках ZnO допированных литием [128].

перспективным материалом для создания нового типа функциональных устройств в электронных, сегнетоэлектрических и оптоэлектрических приложениях и прозрачной электронике. Даже без введения примесей ZnO проявляет проводимость n-типа, благодаря тому, что энергия ухода кислорода в междоузельное пространство меньше энергии ухода катиона [128–134]. Концентрация собственных носителей заряда в ZnO (за счет возбуждения зона-зона) мала и может быть рассчитана по следующей формуле:

$$n_i = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (11)$$

где m_e^* и m_h^* - эффективные массы электронов и дырок соответственно, n_i - концентрация свободных носителей заряда, E_g - ширина запрещенной зоны, T - температура, h и k - постоянные Планка и Больцмана. Принимая $m_e^* = 0.27m_0$ и $m_h^* = 0.5m_0$, $E_g = 3.3$ eV для ZnO, получаем $n_i = 1.4 \cdot 10^{-13}$ см⁻³, что меньше, чем для кремния ($E_g = 1.1$ eV). Необходимая концентрация носителей заряда и их знак в ZnO определяются контролируемым введением соответствующих примесей (легирование), играющих роль донорных или акцепторных центров, что очень важно для получения резистивного переключения. Низкие энергии образования внутренних дефектов одного типа затрудняет изменение типа проводимости посредством дополнительного легирования дефектами, обеспечивающими появление носителей другого знака. Подобные примеси должны иметь энергии ионизации более низкие по сравнению с энергиями ионизации основных внутренних дефектов. В противном случае, при введении дефектов, например, акцепторного типа, моментально приводит к формированию внутренних дефектов противоположного типа - доноров, которые нейтрализуют влияние внешней примеси. Наоборот - введение дефектов донорного типа в оксидный полупроводник p-типа увеличивает концентрацию дефектов акцепторного типа [131]. Известно, что в зависимости от содержания лития в ZnO и его расположения в междоузлиях или узлах решетки изменяется тип электрической проводимости и может возникнуть спонтанная поляризация [129]. Литий мобилен при нормальных условиях и легко может диффундировать в ZnO [128]. На рис. 19 и 20 представлены иллюстрация сдвига Мосса–Бурстейна в пленках ZnO допированных литием [128] и сдвиг края поглощения исследуемых пленок ZnO в зависимости от концентрации лития [135]. Промежуточный литий (Li_i^+) может находиться в октаэдрическом (стабильное состояние) и тетраэдрическом окружении, а также располагаться в центре связи (нестабильное состояние) и является донором (рис. 21).

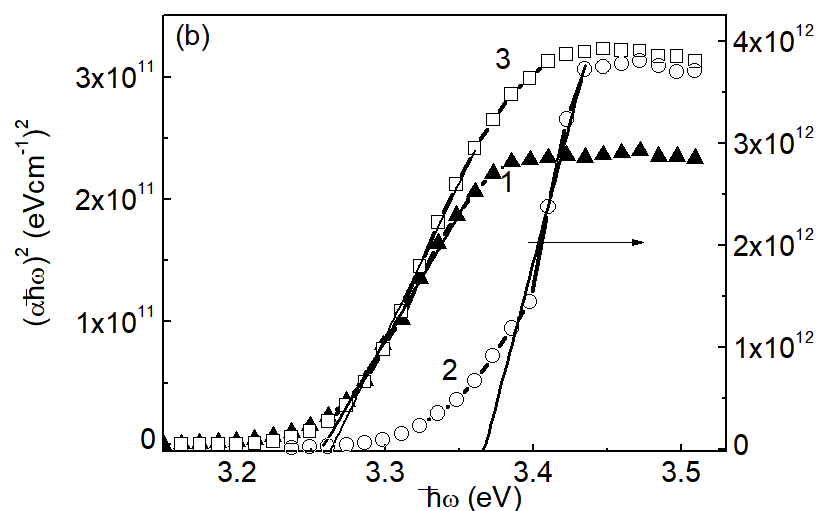


Рис. 20. Сдвиг края оптического поглощения с увеличением концентрации лития в ZnOLi/SiO₂ (1-Li₁ZnO, 2-Li₁₀ZnO, 3- ZnO) [135].

Диффузионный барьер для перемещения лития в направлении оси *c* и в плоскости *ab* составляют $\Delta E_c=0.67$ (0.64) и $\Delta E_{ab}=0.72$ (0.58) эВ, соответственно.

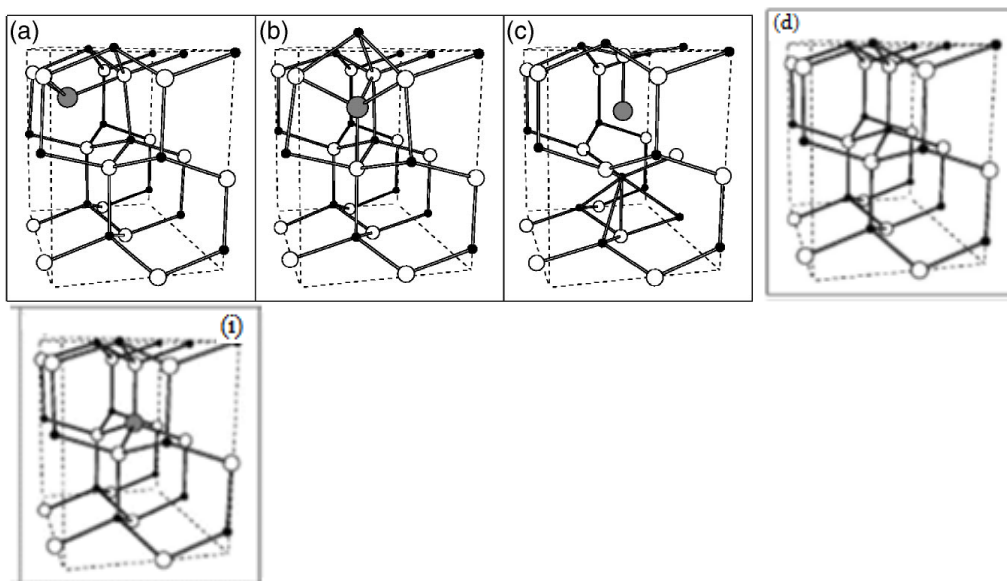
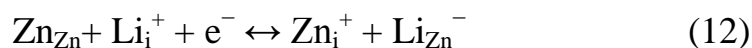


Рис. 21. Три типа расположения междуузельного лития в решетке ZnO (a) – октаэдрическая симметрия, (b) - тетраэдрическая и (c) - в центре связи [111]. Для сравнения представлена решетка беспримесного ZnO (d) и решетка, где Li замещает Zn (i). Черные кружочки - Zn, белые - кислород, серые - литий.

Как показано в работе [112] при высоких уровнях допирования концентрация междоузельных ионов лития (Li_i) с достаточно высокой подвижностью, например, в $ZnO_{10}Li$, заметно уменьшается по сравнению с концентрацией практически неподвижного лития в узлах решетки (Li_s^-) по следующей схеме:



Замещающий цинк литий в узлах решетки (Li_{Zn}^-) является акцептором и $ZnOLi$ приобретает проводимость р-типа. Однако присутствие доноров междоузельного лития могут стать компенсирующими допантами, делая р-тип проводимости труднодоступным. Li_{Zn}^- может быть центром захвата для Li_i^+ при его диффузии по механизму выталкивания как показано на рис. 22.

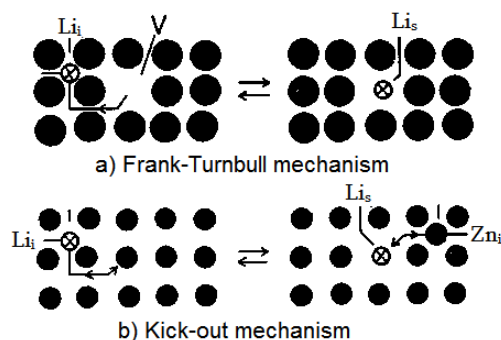


Рис. 22. Схема механизма Франка-Турнбалла (а) и механизма выталкивания (б) [139].

Энергетический барьер для пары $Li_{Zn}-Li_i$ составляет 0.37 эВ [133], что намного меньше энергии барьера для непосредственной диффузии Li_i^+ . Изменение сопротивления связано с переходом от высоко мобильных междоузельных ионов лития Li_i^+ к практически неподвижным ионам Li_{Zn}^- посредством механизма выталкивания или механизма Франка-Турнбалла (Frank-Turnbull) (рис. 22) [139]. Замещение Li_i в междоузлиях литием в узлах решетки (Li_{Zn}^-) в качестве акцептора приводит к р-типу проводимости. В Li-допированном ZnO , в работе [133] показано присутствие мелких акцепторных

уровней (E_v+165 meV) вблизи валентной зоны, обусловленных Li_{Zn}^- . Однако промежуточный межузловой Li_i^+ дающий мелкие донорные уровни существенно повышает n-типа проводимость. В настоящей работе ZnO допированный 10 ат. % Li приобретает p-тип проводимости и сегнетоэлектрические свойства. Механизм возникновения сегнетоэлектрической поляризации в $Li_{10}ZnO$ связывают с $Li_{Zn}^- - Zn_i^+$ диполями, где Li_{Zn}^- -ионы лития, замещающие цинк в узлах решетки, а Zn_i^+ - междоузельный цинк. Существует предположение, что комплекс $Li_{Zn}^- - Li_i^+$ также может образовывать электрический диполь, где Li_i^+ – междоузельный литий [136, 137].

Исследования по резистивному переключению в беспримесном ZnO и слабо легированном литием ZnO описаны в работах [138, 141]. Однако разработка мемристоров, основанных на ZnO пленках с высоким содержанием лития более 1 ат.% до сих пор не проводилась, что дает возможность их использования в более широком частотном диапазоне, поскольку примесь лития расширяет область прозрачности ZnO, сдвигая край поглощения в область коротких длин волн (сдвиг Мосса–Бурстейна) (рис. 19 и 20).

Из-за малой энергии связи (60 эВ) и небольшой разницы ионных радиусов лития (76 пм) и цинка (74 пм), Li хорошо растворяется в ZnO, замещая цинк (Li_{Zn}) в узлах решетки создавая мелкие акцепторные уровни, что приводит не только к p-типу проводимости, но и к возникновению спонтанной (сегнетоэлектрической) поляризации в пленках $ZnO_{10}Li$. С другой стороны Li может легко оккупировать междоузлия и действовать как донор (1 ат.% Li), увеличивая проводимость пленок n- ZnO_1Li по сравнению с беспримесным n-ZnO.

В этой главе исследуются электрофизические свойства структур на основе пленок ZnOLi, допированных 1 и 10 ат. % лития, где литий в первом случае играет роль донора, а во втором - акцептора. В ряде работ показано [1, 6, 7, 22, 24, 140, 141, 142], что при соответствующем выборе металлических

контактов на одной из границ оксидной структуры может формироваться барьер Шоттки, а изменение концентрации кислородных вакансий будет изменять размер области пространственного заряда барьера, что будет приводить к изменению проводимости структуры. Основным является определение характеристик мемристоров: время хранения информации, чтобы не было необходимости ее постоянно перезаписывать, и чтобы ее всегда можно было считывать, диапазон изменения сопротивления, напряжение переключения сопротивления и стойкость, т.е. число циклов переключений, которое способен выдержать один элемент памяти без деградации своих характеристик.

В данной работе в качестве электродов используются металлы с разной работой выхода электронов и разной реактивностью: Ag, Al, Pt, LaB₆, Au, FTO.

3.1 Элементы ячеек памяти на основе ZnO_{Li}/LaB₆

В этом параграфе рассматриваются структуры, где в качестве нижнего электрода впервые используется металлический гексаборид лантана 100-ориентации (100LaB₆). Из-за низкой работы выхода электрона (2.5–2.7 эВ) из 100-поверхности, 100LaB₆ может рассматриваться как резервуар электронов и инжектор зарядов и создавать Шоттки барьер или омический контакт в зависимости от типа проводимости ZnO_{Li} [122-124, 143]. Поскольку асимметрия и гистерезис вольтамперной характеристики ($I-V$) являются характерными признаками мемристора [1], исследуются вольтамперные ($I-V$) и токовременные ($I-t$) импульсные характеристики структур с асимметричными электродами.

3.1.1 Эффект резистивного переключения в структурах, основанных на ZnO_{Li}/LaB₆

В данном параграфе приведены результаты резистивного переключения в пленках ZnO легированных 1 ат.% Li, где литий является донором (n-ZnO₁Li).

На рис. 23а представлен рентгеновский спектр пленки ZnO₁Li (температура напыления $T_{\text{нап}} = 290$ °C) толщиной $d = 177$ нм. Дифракционный пик $2\theta = 34.399^\circ$ шириной $\Delta = 0.38^\circ$ согласуется с (002) ориентированной ZnO пленкой гексагональной симметрии с параметром решетки $c = 0.521$ нм. По данным EDS соотношение O/Zn = 1.5. Размеры гранул на поверхности составляет ~ 35 нм (рис. 23b).

На рис. 24 представлены вольтамперные характеристики структур M/ZnO₁Li/LaB₆, где в качестве материала верхнего электрода (M) используются алюминий (Al), серебро (Ag) и золото (Au). Схема структуры представлена на рис. 25 (слева). На всех структурах наблюдается биполярное резистивное переключение: скачок тока при переключении из ВС в НС при положительном смещении, и из НС в ВС при отрицательном. Соотношение $R_{\text{BC}}/R_{\text{HC}} \approx 2$, что достаточно, чтобы зарегистрировать РП без процесса электроформовки. Пороговое напряжение, необходимое для активации переключения ($V_{\text{вкл}}/V_{\text{выкл}}$), равное $V_{\text{Al}} = 1.37$, $V_{\text{Ag}} = 2.2$

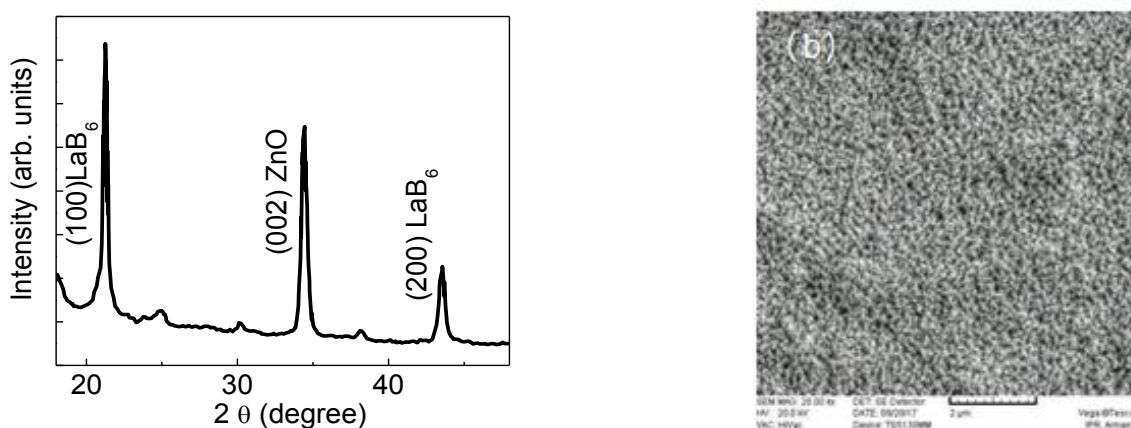


Рис. 23. Дифрактограмма ZnO₁Li/LaB₆ (а) и SEM микрофотография ее поверхности (b).

и $V_{Au} = 5.0$ В, увеличивается с увеличением работы выхода электрона (Φ) соответственно из Al (4.2 эВ), Ag (4.4 эВ) и Au (5.1 эВ). Известно, что омический контакт на переходе металл-полупроводник образуется при соотношениях работ выхода металла и полупроводника: $\Phi_M < \Phi_P$ для полупроводника n-типа и $\Phi_M > \Phi_P$ (для полупроводника p-типа). В данном случае, n-ZnO₁Li является полупроводником n-типа, поэтому он создает омический контакт с нижним электродом LaB₆, поскольку энергия сродства к электрону у оксида цинка ($\chi \cong 3.7$ эВ) [102] больше работы выхода электрона из LaB₆ (2.6 эВ). Барьер Шоттки, равный разности работ выхода между полупроводником и металлом, образуется в приконтактном слое ZnO₁Li, граничащим с верхним электродом. В структурах Al/n-ZnO₁Li/LaB₆ и Ag/n-ZnO₁Li/LaB₆ с низким барьером Шоттки ~ 0.5 эВ незначительное падение напряжения на контакте достаточно, чтобы инициировать переключение.

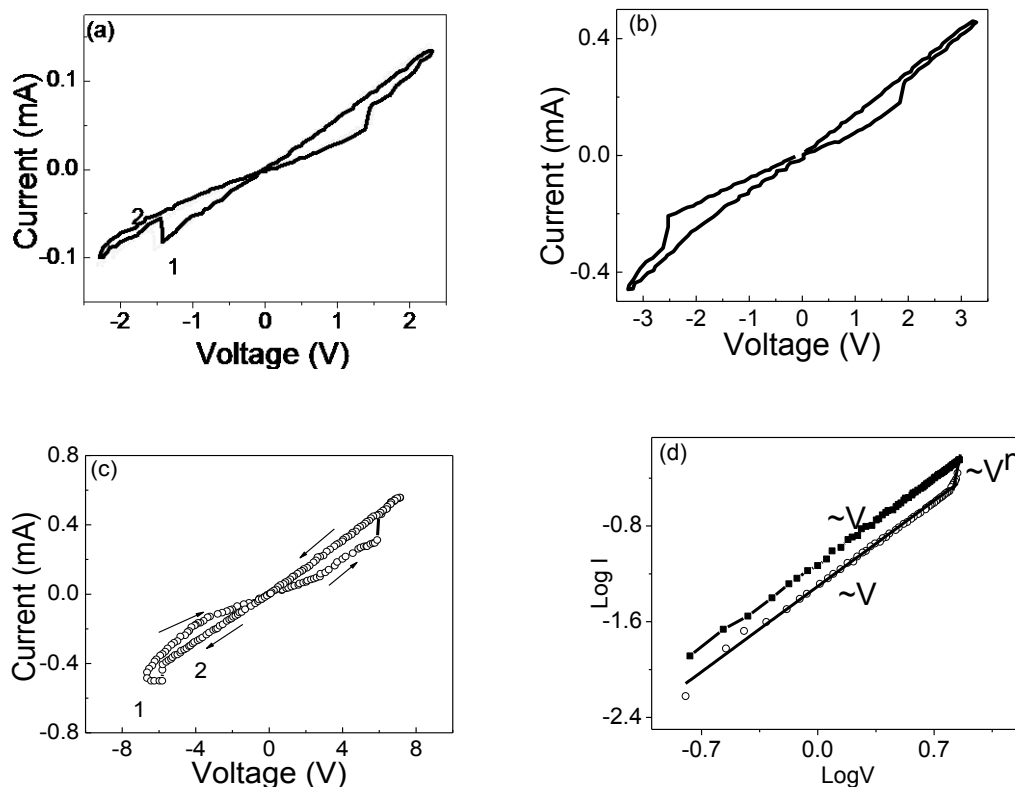


Рис. 24. Вольтамперные характеристики структур Al/ZnO₁Li/LaB₆ (a), Ag/ZnO₁Li/LaB₆ (b) и Au/ZnO₁Li/LaB₆ (c) зависимость logI–logV для ВС структуры Au/ZnO₁Li/LaB₆.

Порог переключения в Au/ZnO₁Li/LaB₆ увеличивается в 3.6 раза по сравнению с Al/ZnO₁Li/LaB₆, что соответствует увеличению величины барьера почти в 3 раза (Таблица 1). Изменение полярности напряжения смещения не отражается на характере наблюдаемых закономерностей, т.е. переход из НС в ВС происходит практически при тех же пороговых напряжениях и соотношениях сопротивления. Зависимость logI–logV до порогового напряжения демонстрирует омический характер проводимости ($I \sim V^n$, $n = 1$), что подтверждается линейными ветвями ВАХ, тогда как переход из ВС в НС происходит по механизму ТОПЗ ($I \sim V^{2.8}$). Необходимым условием механизма ТОПЗ является достаточно высокий уровень инжекции носителей в объем пленки. В данном случае подразумевается инжекция электронов из LaB₆. При низких напряжениях, когда плотность термически генерированных носителей заряда в объеме намного выше, чем эмиссия из нижнего LaB₆ электрода, наблюдается линейная зависимость тока от напряжения. При напряжениях выше $V_{пор}$ проводимость скачком увеличивается за счет инжектированных

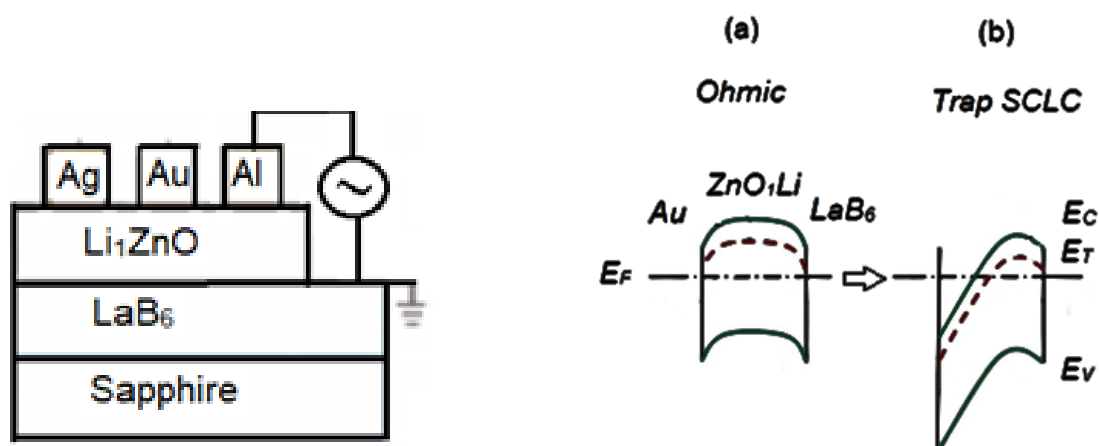


Рис. 25. Схема структуры (слева) и зонная структура $M/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ ($M= \text{Al}, \text{Ag}, \text{Au}$).

Таблица 1. Электрические характеристики структур $M/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ ($M= \text{Al}, \text{Ag}, \text{Au}$), $d = 177$ нм - толщина пленки ZnO_1Li , Φ_M - работа выхода электрона из металла, $R_{\text{BC}}/R_{\text{HC}}$ - соотношение сопротивлений в ВС и НС, ΔI - диапазон изменения тока, ΔV -область подаваемых на образец напряжений. $V_{\text{reset}}/ V_{\text{set}}$ - пороговые напряжения переключения.

$M/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$	Φ_M (eV)	$R_{\text{BC}}/R_{\text{HC}}$	$V_{\text{reset}}/ V_{\text{set}}$ (В)	ΔV (В)	ΔI (mA)	R_{BC} (kOm)	R_{HC} (kOm)	$\Delta\phi_B$ (eV)
$\text{Al}/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$	4.2	1.8	1.38	2.3 ÷ – 2.3	0.14 ÷ – –0.11	30	16	0.5
$\text{Ag}/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$	4.4	1.6	2.2	3.2 ÷ – 3.2	0.46 ÷ – –0.46	12	7	0.7
$\text{Au}/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$	5.1	1.7	5.0	7.2 ÷ – 7	0.56 ÷ – –0.53	20	12.6	1.4

электронов. На рис. 24d представлена вольтамперная характеристика структур в двойном логарифмическом масштабе отчетливо демонстрирующая процесс включения. При увеличении напряжения зависимости спрямляются с несколькими характерными областями: $I \sim V$, $I \sim V^n$ где $n > 2$. Участок с линейной (омической) зависимостью I от V в ВС сменяется резким переходом через степенную зависимость к ТОПЗ и выход на линейную зависимость в НС. ТОПЗ зависит от соотношения концентраций свободных зарядов (n) и зарядов в ловушках (n_T) $\theta = n/n + n_T$ (см. параграф 4.3.1). При $\theta < 1$ имеет место ТОПЗ. Ловушками в ZnO_1Li могут быть кислородные вакансии V^+_O , которые формирует проводящие каналы при РП, где важную роль при переключениях играет барьер Шоттки, а не джоулевский нагрев. Следует отметить, что РП получены без предварительной электроформовки. Зонная структура для омического и ТОПЗ режимов представлена на рис. 25. E_C , E_V , E_T E_F

соответствуют уровням энергии зоны проводимости, валентной зоны, неглубоких ловушечных центров и уровню Ферми с учетом инжектированных носителей. Можно предположить, что БРП в этих структурах носит не объемный, а интерфейсный характер и зависит от плотности ловушечных центров у контакта.

Механизм переключения в пленках $n\text{-ZnO}_1\text{Li}$ с электронной проводимостью обусловлен процессами инжекции и захвата подвижных носителей заряда противоположного знака ловушечными центрами (V^+_{O}). Порог резистивного переключения зависит от материала верхнего электрода и работы выхода электрона из металла. Предпочтительным является Al электрод, так как запись и стирание данных достигается при малых токах (0.05 мА) и напряжении (1.36 В) по сравнению со структурой с Au электродом, где ток и напряжение возрастают в 6 и 4 раза соответственно. Следует заметить, что отсутствие процесса электроформовки, указывает на то, что резистивное переключение не основывается на предварительном создании проводящего канала, а обусловлено инжекцией электронов из LaB_6 и высвобождением электронов ловушечными центрами. Отсутствие электроформовки очень важно с практической точки зрения.

3.1.2 Эффект резистивного переключения в структурах, основанных на $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$

Рентгенограмма пленки $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6/\text{GC}$ (GC - подложка из ситалла) толщиной 270 нм представлена на рис. 26а. Пик $2\theta = 34.601^\circ$ соответствует плоскости (002) ZnO гексагональной сингонии с пространственной группой $R\bar{6}_{3mc}$ (структура типа вюрцит). Интенсивность пика и константа решетки $c = 5.19729 \text{ \AA}$ занижены относительно беспримесного ZnO ($c = 5.20753 \text{ \AA}$), что

допустимо при высоких уровнях допирования. Дифракционные пики при $2\theta = 21.354^\circ$ (100), 43.6° (200) и 67.56° (300) обусловлены 100-ориентированным LaB_6 (JCPDS card 34–0427). Плотнo-гранулированная морфология поверхности показана на рис. 26с. EDS ZnO_{10}Li с помощью StrataGem software показала, что атомное соотношение кислорода к цинку (O/Zn) равно 1.9.

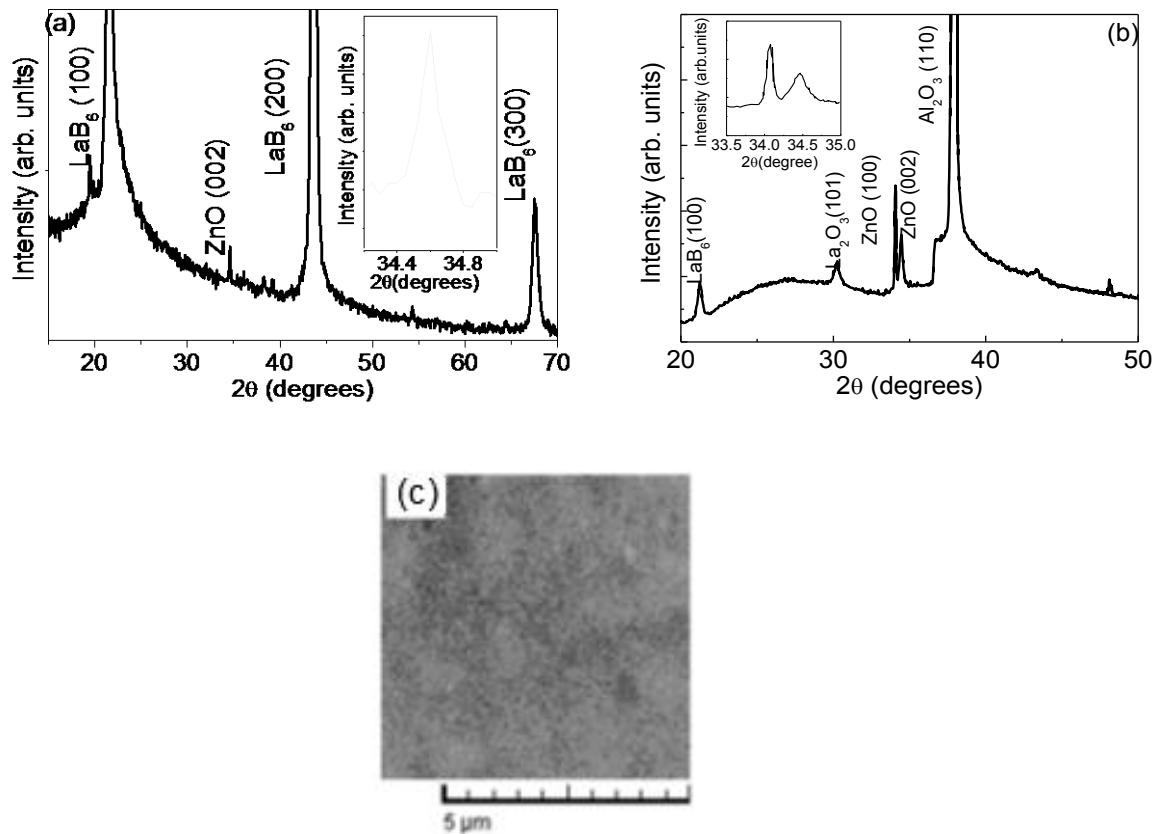


Рис. 26. Дифрактограммы ZnO_{10}Li пленок, напыленных на LaB_6/GC (a) и на $\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) подложки. На вставках изображены рефлексы от (002) ZnO в увеличенном масштабе. (c) SEM изображение поверхности пленки ZnO_{10}Li .

По результатам измерений термоэдс и зависимости поляризации от напряжения ($P-V$), ZnO_{10}Li имеет проводимость р-типа и спонтанную поляризацию. Сегнетоэлектрическая петля гистерезиса ZnO_{10}Li при симметричных Al электродах ($\text{Al}/\text{ZnOLi}_{10}/\text{Al}$) представлена на рис. 27а, где остаточная поляризация $P_r = 6.7$ и $-6.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ и коэрцитивное поле $E_c = \pm 36.9$

kV/cm. При замене нижнего Al электрода на LaB₆ петля гистерезиса искажается за счет тока утечки: $P_r = 9.05$ и $-7.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 15.5$ и $-10.7 \text{ kV}/\text{cm}$ (рис. 27b).

ВАХ Al(100 нм)/ZnO₁₀Li(270 нм)/LaB₆(600 нм) структуры с верхним Al и нижним LaB₆ электродом представлены на рис. 28. Начальная кривая соответствует процессу электроформовки при приложении напряжения 3.2 В (рис. 28a), что создает в пленке проводящий канал. В зависимости от направления приложенного поля и числа переключений в Al/ZnO₁₀Li/LaB₆/GC выявлены 3 режима резистивного переключения (УРП, МПП, БРП), два из которых обусловлены резистивной памятью [142].

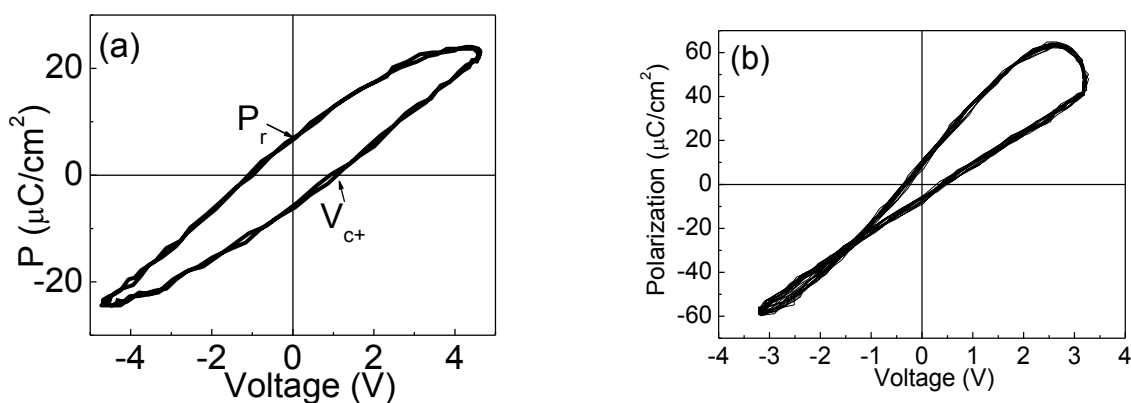


Рис. 27. Зависимости спонтанной поляризации от электрического поля структур Al/ZnO₁₀Li₁₀/LaB₆ (a) и Al/ZnO₁₀Li₁₀/Al (b), измеренных на частоте $f=70 \text{ Hz}$.

1. УРП (униполярное резистивное переключение).

Режим УРП с памятью наблюдается в области положительной полярности смещающего напряжения при последовательном изменении напряжения по этапам $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ (рис. 28b). Структура, изначально находящаяся в ВС переключается в НС при напряжении 2.9 В, что может рассматриваться как процесс включения (отрезок 1). При повторном сканировании напряжения структура остается в НС (отрезок 2), обусловленное эффектом резистивной памяти. Когда напряжение возрастает до 1.85 В ток резко падает (отрезок 3) и система переключается из НС (вкл) в ВС, что

соответствует выключенному состоянию (выкл). Переход в ВС ($V_{\text{выкл}} < V_{\text{вкл}}$) происходит через промежуточные резистивные состояния, что приводит к ступенчатому виду вольтамперной характеристики. Соотношение сопротивлений в выключенном состоянии и включенном ($R_{\text{BC}}/R_{\text{HC}} \sim 20$ [121]).

Структура $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ с верхним Ag электродом также демонстрирует УРП (рис. 29) из НС в ВС при $V_{\text{выкл}} > V_{\text{вкл}}$ с разбросом $\Delta V \sim 40\%$. (Таблица 2).

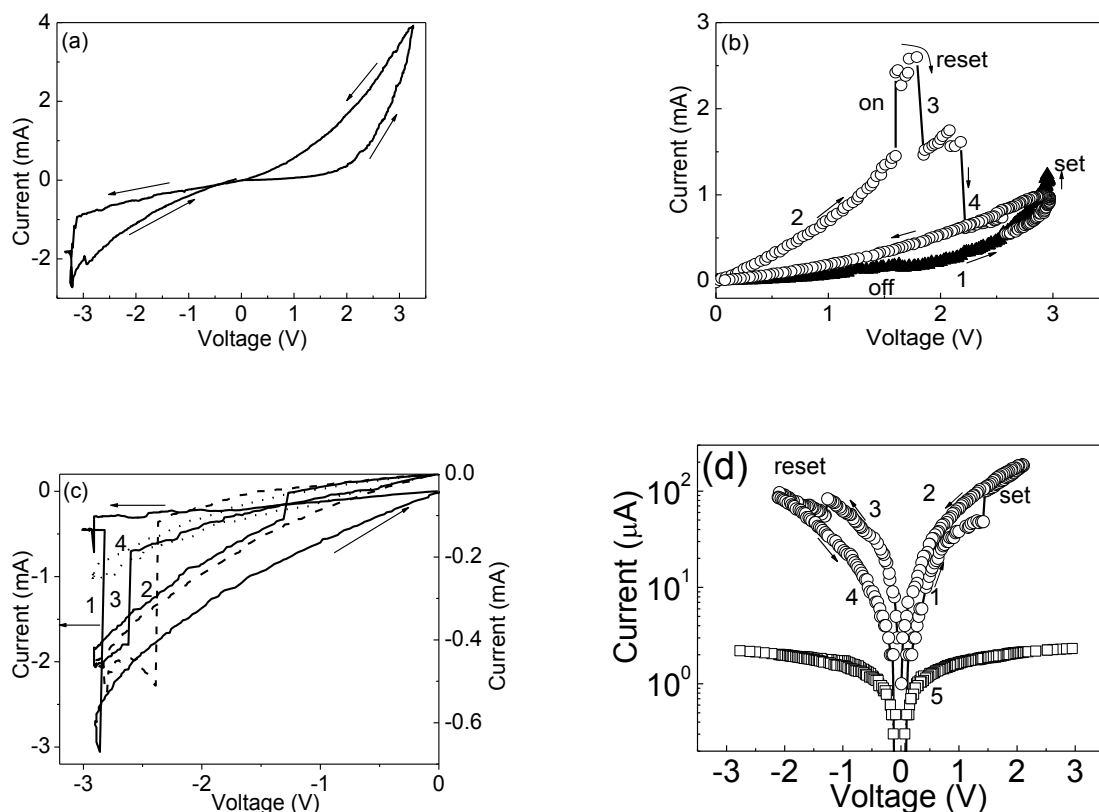


Рис. 28. ВАХ структуры $\text{Al}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ для разных режимов переключения: формовка (a), УРП (b), МРП (c), БРП после 20 циклов, кривая 5 демонстрирует прекращение переключений после определенного числа циклов (d). Стрелки показывают направление изменения приложенного напряжения.

Механизм УРП в оксидных пленках с р-типом проводимости можно объяснить, тем, что наряду с перемещением кислородных ионов к аноду

промежуточные положительно заряженные ионы цинка и лития, а также свободные дырки распространяются от анодной границы к катоду, а переключение сопротивления обусловлено изменением объемного заряда у катода, где переход из ВС в НС происходит по закону ТОПЗ, рассматриваемый ниже.

Это контрастирует с процессами, которые наблюдаются в ZnO_1Li с n-типом проводимости, где переключение происходит вблизи анода. Кроме того в ZnO_{10}Li с высокой концентрацией лития, промежуточные ионы Li^+ , обладающие большей подвижностью ($3.86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) по сравнению с Li^- , могут формировать проводящий канал в НС состоянии [88]. Учитывая, что ZnOLi является компенсированным полупроводником, Li^+ захватывая электрон может перейти в нейтральный атом лития. Восстановленные атомы лития образуют металлический проводящий канал, что переводит мемристор во включенное состояние. При понижении прикладываемого напряжения происходит разрушение проводящих каналов, переводя систему в высокоомное состояние (ВС). Можно предполагать, что ступенька на рис. 28b обусловлена дополнительными каналами проводимости, сформированные цинком и литием.

2. МПП (моностабильное пороговое переключение).

При отрицательном смещении поля устройство переходит из режима бистабильного УРП в режим моностабильного МПП (без эффектов памяти) при пороговых напряжениях $V_{th} = -2.8 \div -2.35 \text{ В}$ (рис. 28с). МПП возвращается в режим УРП при приложении положительного напряжения к верхнему электроду. Переход от бистабильного состояния с памятью в МПП при изменении полярности прикладываемого напряжения является обратимым, сохраняется в пределах нескольких циклов (~ 10). В работе [143] характер переключения и переход от УРП к МПП качественно объясняются различными характеристиками проводящих каналов в двух режимах РП.

3. БРП (биполярное резистивное переключение).

С увеличением числа циклов перезаписи устройство $\text{Al}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ переходит необратимо в биполярный режим переключения (БРП), т. е. структура переключается из ВС в НС при разных полярностях смещающего напряжения.

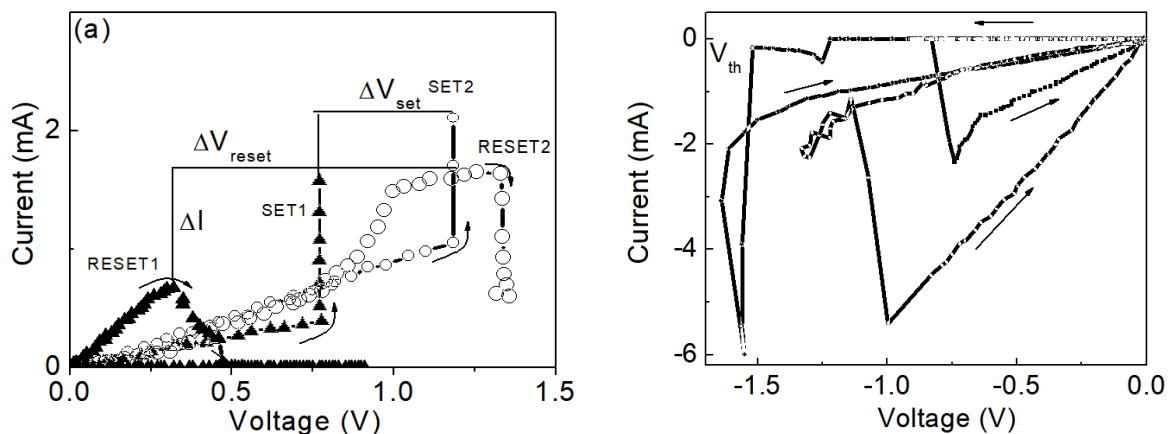


Рис. 29. ВАХ структуры $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ в режимах УРП (a) и МПП (b).

Токовый гистерезис в последовательности $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ на рис. 28d показывает, что прямое смещение переводит устройство в НС (вкл), тогда как обратное смещение переключает устройство в ВС (выкл). Соотношение сопротивлений $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$ составляет ~ 2.5 и сохраняется десятки циклов в течение $7 \cdot 10^4$ с [120]. Биполярное переключение в устройстве $\text{Al}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ объясняется наличием барьера Шоттки на границе раздела $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$. При многократных переключениях в результате локального роста нестехиометрии и образования связей $\text{La}-\text{O}$ на интерфейсе $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ переключения блокируются, гистерезис исчезает и система переходит в режим работы выпрямительного диода (рис. 28d, кривая 5) с понижением проводимости на 2 порядка. Исходя из факта, что поверхность $(100)\text{LaB}_6$ состоит из атомов La (рис. 30a), который легко взаимодействует с кислородом даже при комнатной температуре при невысокой энергии активации (102 кДж/моль) [94-96], можно предположить, что на границе $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ с увеличением числа циклов перезаписи формируется структура La_xO_y (рис. 30b), которая создает

промежуточные состояния в запрещенной зоне ZnOLi и может быть причиной искривления зон.

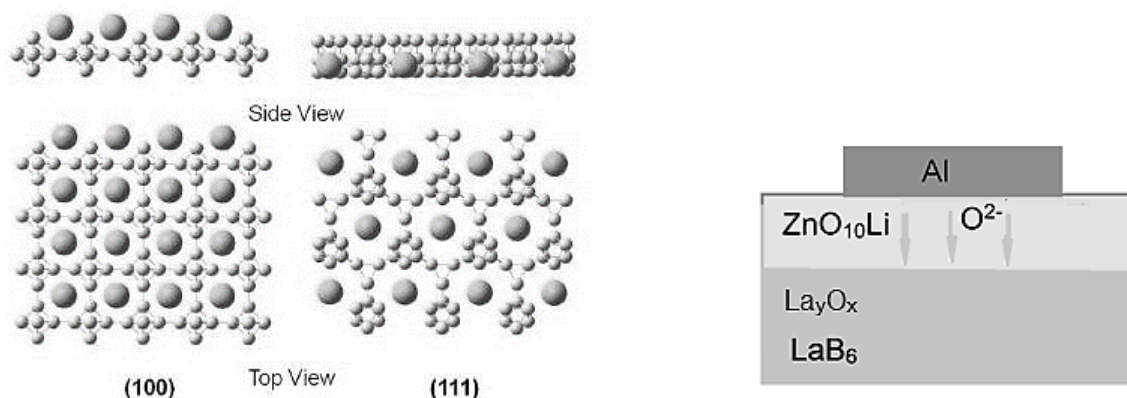


Рис 30. Расположение лантана (крупные точки) и бора (мелкие точки) на поверхностях (100) и (111) (а), схема структуры Al/ZnO₁₀Li/La_yO_x/LaB₆/Al₂O₃ (b) [122].

Высота барьера на контакте ZnO₁₀Li/LaB₆ увеличивается, что приводит к изменению типа РП от УРП к БРП. Для проверки этого предположения синтезирована гетероструктура ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆/Al₂O₃ с промежуточным La₂O₃ ($E_g = 5$ эВ) слоем толщиной $d=160$ нм. Присутствие оксидного слоя La₂O₃ гексагональной сингонии (пространственная группа $P3m1$) подтверждается рентгеновским (101) рефлексом ($2\theta = 30.23^\circ$) на спектрах XRD (рис. 26b). ZnO₁₀Li имеет структуру вюрцита (XRD пики $2\theta=34.07^\circ$ и 34.46°). EDS анализ подтверждает присутствие оксида лантана при соотношении O/Zn ~ 1.45 .

$I-V$ зависимости Al/ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆/Al₂O₃, измеренные в последовательности 1→2→3→4, демонстрируют режим БРП с $R_{BC}/R_{HC} \sim 2.5$ в течение 20 циклов, причем величина тока в 6 раз меньше при напряженности поля $6 \cdot 10^4$ В/см по сравнению с Al/ZnO₁₀Li/LaB₆ (рис. 31а). Время хранения данных были получены путем измерения R_{BC} и R_{HC} со временем при напряжениях 2 и 3 В, соответственно, для Al/ZnO₁₀Li/LaB₆/GC и Al/ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆/Al₂O₃. Соотношения $R_{BC}/R_{HC} = 2$ и 2.5 для

Al/ZnO₁₀Li/LaB₆/GC и Al/ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆/Al₂O₃ сохраняются соответственно в течение 7·10⁴ с (~ 20 часов) и 3·10⁵ (3.5 дня) без проявления деградации. Можно заметить, что сопротивление обеих структур в НС изменяется слабее со временем, чем в ВС, когда процесс включения затрудняется, после чего структуры переходят в высокоомное состояние и переключения больше не происходят.

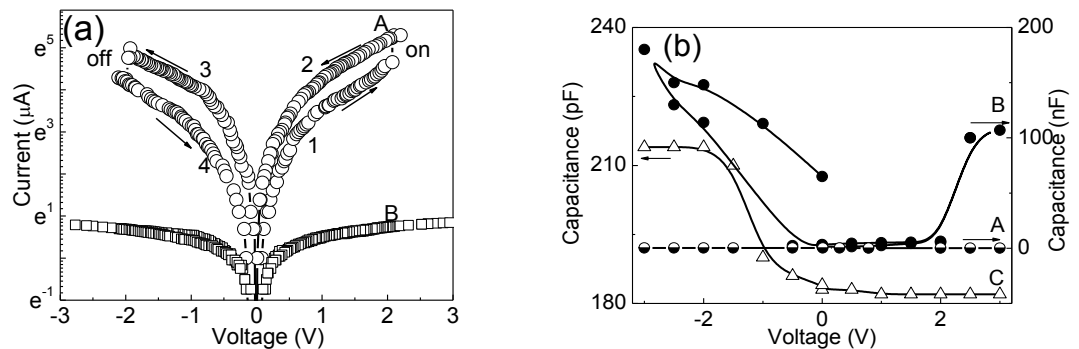


Рис. 31. ВАХ структуры Al/ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆, В - после прекращения переключений (а). (b)- C–V для Al/ZnO₁₀Li/LaB₆ структуры в начальном состоянии (А) и после многократного числа переключений (В); C–V зависимость Al/ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆ (кривая С).

Вольтфарадные характеристики (C–V) Al/ZnO₁₀Li/LaB₆ и Al/ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆ структур представлены на рис 31b. Сдвиг плоских зон в отрицательную область подтверждают р-тип проводимости пленки ZnO₁₀Li и присутствие поверхностных состояний в запрещенной зоне. В результате многократных переключений переход от УПП к БПП в Al/ZnO₁₀Li/LaB₆ сопровождается изменением емкости, причем C–V зависимость Al/ZnO₁₀Li/LaB₆ с увеличением числа переключений становится подобной Al/ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆. I–V и C–V измерения показывают, что УПП вызвано объемной проводимостью, тогда как БПП обусловлено барьером Шоттки и изменением его величины из-за электрохимических процессов на границе

$\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$. Для подтверждения этого предположения измерены $I-V$ характеристики структур $\text{Al}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{Al}$ и $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{Al}$, где нижний LaB_6 электрод заменен Al омическим контактом (рис. 33).

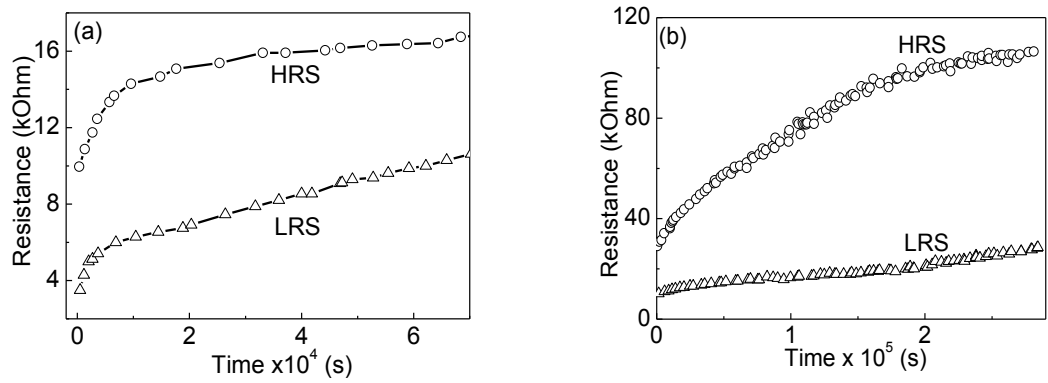


Рис 32. Время хранения данных для БПД в структурах $\text{Al}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ (a) и $\text{Al}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$ (b).

В данных структурах мемристивный эффект не выявлен: $\text{Al}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{Al}$ имеет почти линейную зависимость ($V > 0$), а ВАХ $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{Al}$ проявляет четкую диодную зависимость с высоким отношением прямого и обратного тока (10^3) из-за барьера Шоттки на контакте $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}$.

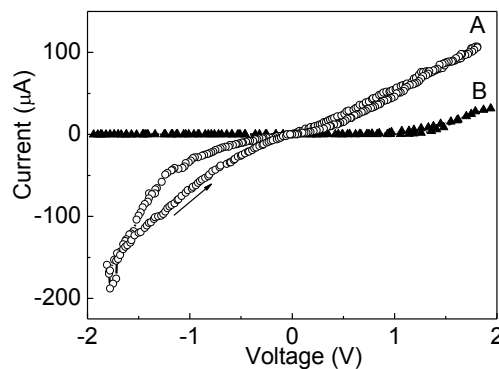


Рис. 33. Вольтамперные зависимости $\text{Al}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{Al}$ (A) и $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{Al}$ структур.

Экспериментально вычисленная высота барьера Шоттки $\varphi_B = 0.698$ эВ на контакте Ag/ZnO₁₀Li, если принять $-I_0/A = A^*T^2 \exp(-\Phi_B/\Phi_T)$, где I_0 – ток насыщения, коэффициент Ричардсона $A^* = 1.2 \cdot 10^6$ А·м⁻²·К⁻², $T = 300$ К, $\Phi_T = kT = 0.026$ эВ, A – площадь электрода (м²). Для идеального контакта Шоттки высота потенциального барьера на границе раздела определяется как $\varphi_B = \varphi_M - \chi_S$, где φ_M и χ_S есть работа выхода электрона из металла и электронное сродство полупроводника, соответственно. Если принять электронное сродство ZnO $\chi_{ZnO} = 3.7$ эВ, работу выхода электрона из Ag $\varphi_{Ag} = 4.4$ эВ, то величина барьера $\varphi_B = \varphi_{Ag} - \chi_{ZnO} = 0.7$ эВ. Контактные эффекты в мемристорах могут иметь разное происхождение и разные механизмы проводимости. Для определения механизма проводимости в структурах Al/ZnO₁₀Li/LaB₆ и Al/ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆ I – V кривые были построены в координатах эмиссии Шоттки ($\ln I - V^{1/2}$) [40, 41], Пула-Френкеля ($\ln I/V - V^{1/2}$), туннелирования Фаулера-Нордгейма ($\ln(I/V^2) - 1/V$) и ТОПЗ ($I \sim V^n, n \geq 2$) [93, 98, 99]. Результаты линейной подгонки показаны на рис. 34, где графические зависимости в пределах погрешности измерений хорошо аппроксимируются прямыми, соответствующие закону Ома и ТОПЗ. В униполярном режиме линейная I – V зависимость с наклоном $n = 1$ подчиняется закону Ома в НС (рис. 34а). В высокорезистивном УРП режиме зависимость сложнее, и разделяется на две области (рис. 34а). В области низких напряжений структура подчиняется закону Ома, когда плотность свободных носителей в пленке больше, чем инжектированные из электрода носители заряда (электроны). Запись и стирание данных при напряжениях не более 2 В происходят по закону Ома (рис. 34а), выше 2 В происходит рост тока $I \sim V^n$ ($n = 4$), когда происходит переход к механизму ТОПЗ. Важно отметить, что собственно переключение в низкоомное состояние (вкл) и его последующее запоминание происходят только после выхода вольтамперной характеристики на ветвь $I \sim V^4$, соответствующая полностью заполненным ловушкам.

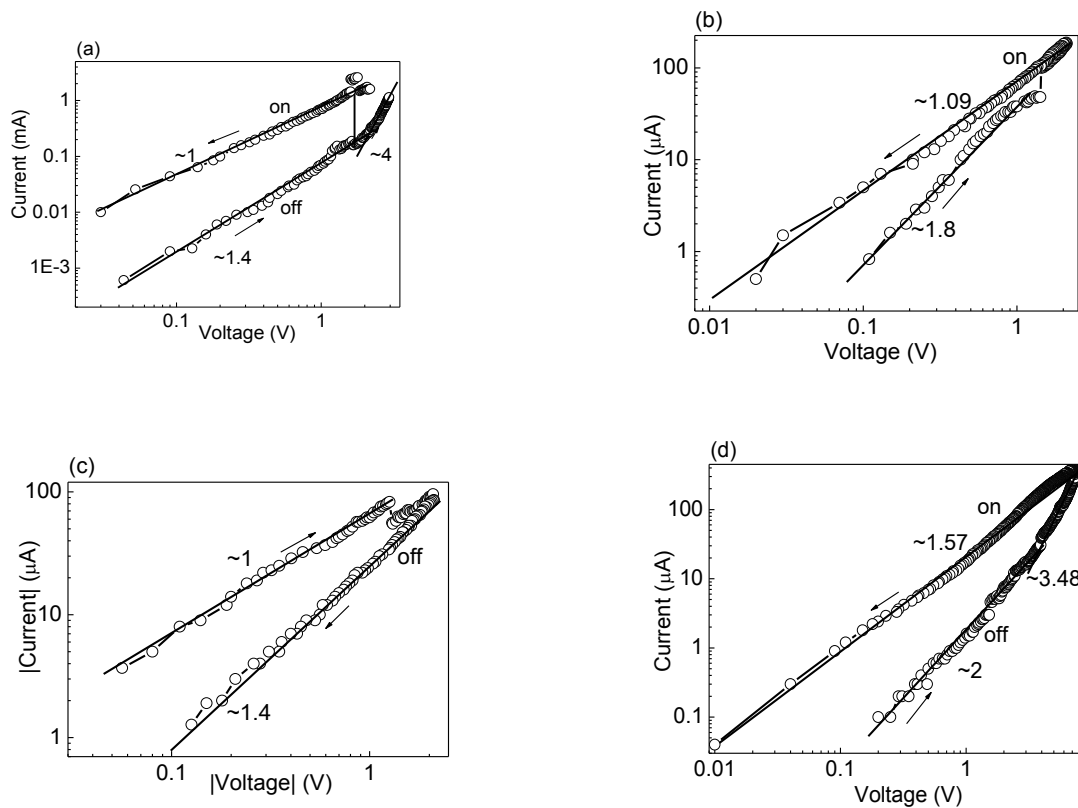


Рис. 34. $\text{Log}I\text{--}\text{log}V$ зависимость $\text{Al}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ в ВС и НС в режиме УРП (а) и БРП для положительной (b) и отрицательной (c) полярности. $\text{Log}I\text{--}\text{log}V$ зависимость $\text{Al}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$ в режиме БРП (d). Числа у кривых означают наклон (n) соответствующего участка.

Наличие зависимости РП от знака поля, как уже отмечалось выше, позволяет предположить, что БРП имеет барьерный характер. Контакт $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ является Шоттки барьером, высота которого определяется не только разностью контактных потенциалов металла и полупроводника, но и уровнями поверхностных состояний в запрещенной зоне полупроводника. В случае $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ поверхностные состояния создают La-O связи, сформированные на контакте в результате электрохимических процессов [142].

Таблица 2. Электрические характеристики Al/ZnO₁₀Li/LaB₆, Ag/ZnO₁₀Li/LaB₆, Al/ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆. N-число циклов, V -диапазон сканирования напряжения, I_{max} – максимальный ток, достигаемый в структуре, T – длительность хранения данных.

Структура	Тип РП	R _{ВЫКЛ} /R _{ВКЛ}	V _{НС} /V _{ВС} , Вольт	N	T (сек)	I _{max} , мА	V, Вольт
Al/ZnOLi ₁₀ /LaB ₆	УРП	20	2.9 / 2.2	10	-	2.6	0÷3
Al/ZnOLi ₁₀ /LaB ₆	БРП	2.5	1.5 /-1.4	20	7·10 ⁴	0.12	-2÷2
Al/ZnO ₁₀ Li/La ₂ O ₃ /LaB ₆	БРП	2.5	2.0/-2.0	20	3·10 ⁵	0.2	-2.2÷2.2

Вывод

На структурах M/ZnO₁₀Li/LaB₆ (M=Al, Ag) наглядно продемонстрированы все типы РП и сопровождающие их процессы. Показано сосуществование УРП и МПП (моностабильное пороговое переключение), т.е. данная структура при отрицательном смещении напряжения может работать как элемент доступа (диод), а при противоположном смещении напряжения как резистивная ячейка памяти. Этот эффект может быть использован при создании 1D1R устройств для построения 3D массивов, позволяющих реализовать терабитовый объем памяти [117].

3.1.3 Эффект резистивного переключения в двухслойных ZnO₁₀Li/ZnO₁Li структурах

Элементы тонкопленочных p-n переходов перспективны для создания оптически прозрачных p-n гетероструктур, которые применяются, например, в плазменных дисплеях и солнечных батареях [68]. Ключевой проблемой для

синтеза подобных p-n контактов является подбор соответствующего прозрачного полупроводника p-типа. В работе [143] была синтезирована гетероструктура $n^+-\text{ZnO}/n-\text{ZnO}/p\text{-SrCu}_2\text{O}_2/\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$, которая является полностью прозрачным оксидным p-n контактом с ярко выраженной диодной ВАХ. В работе [144] авторам удалось синтезировать p-n переход ZnO/алмаз как комбинацию двух широкозонных полупроводников с большой экситонной энергией связи (у алмаза до 80 мВ). Гетероструктура ZnO/алмаз продемонстрировала классическую экспоненциальную диодную характеристику без РП.

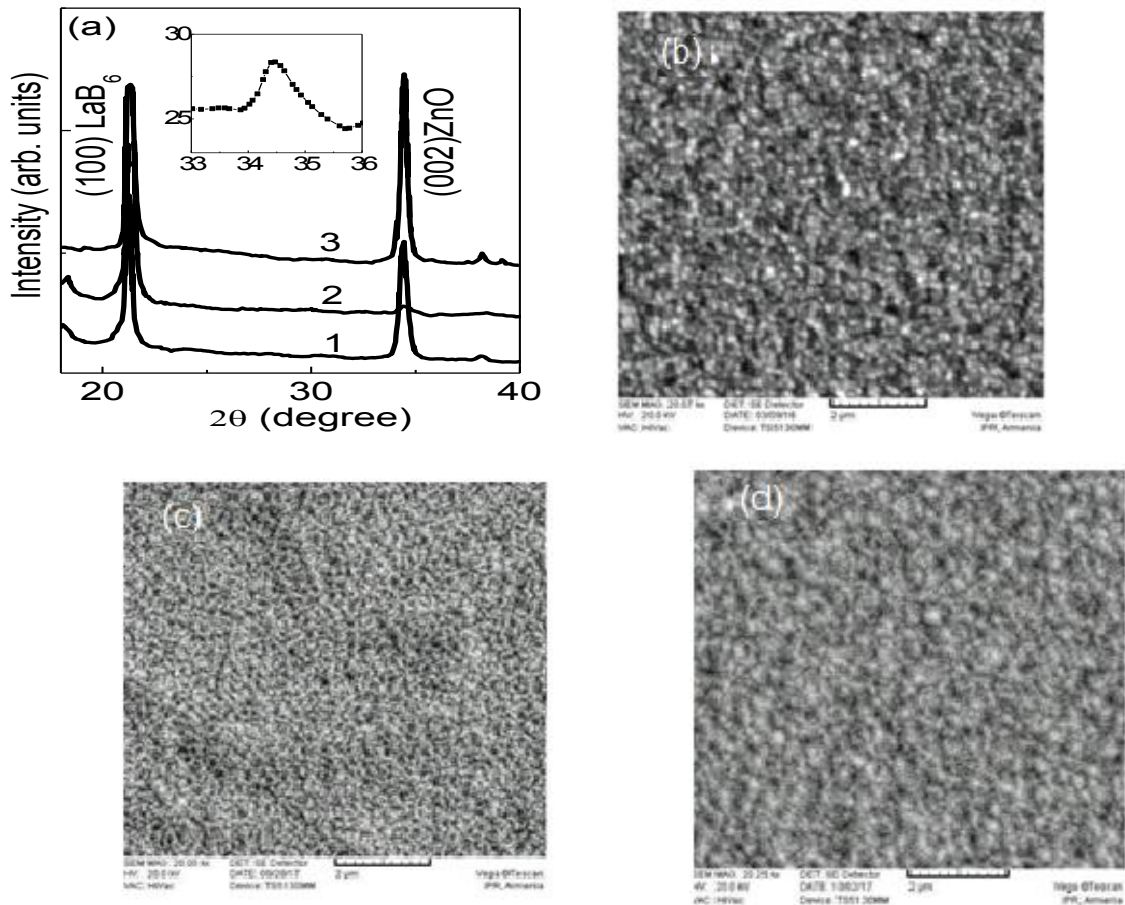


Рис. 35. Дифрактограммы пленок ZnO_1Li (1), ZnO_{10}Li (2) и $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{ZnO}_1\text{Li}$ (3), на вставке приведен рефлекс от плоскости (002) пленки ZnO_{10}Li в увеличенном масштабе (a); SEM изображения поверхностей $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$ (b), $\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ (c) и $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ (d).

Пленки Li_1ZnO и Li_{10}ZnO толщиной соответственно 400 и 100 нм напылены последовательно на подложку $\text{LaB}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 250 °С и отожжены при 350 °С в течение 1 ч на воздухе для улучшения кристалличности.

Соотношение O/Zn, полученное методом EDS составляет ~ 1.9 and ~ 1.5 для Li_{10}ZnO и Li_1ZnO , соответственно. Дифрактограммы слоев $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{ZnO}_1\text{Li}$, ZnO_{10}Li и ZnO_1Li показаны на рис. 35а. Присутствие пика (002) указывает на гексагональную симметрию *c*-ориентированных пленок (*c*-ось перпендикулярна плоскости пленки). Согласно SEM-изображениям на рис. 35b–d средний размер зерна увеличивается от 35 нм для $\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ (c) до 60 и 100 нм для пленок ZnO_{10}Li , напыленных соответственно на LaB_6 (b) и $\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ (d).

Тип проводимости пленок *n*- ZnO_1Li и *p*- ZnO_{10}Li определен по знаку коэффициента Зеебека ($-\Delta V/\Delta T$), который равен +2.62 мкВ/К (*p*-тип проводимости) для ZnO_{10}Li и –1.85 мкВ/К (*n*-тип проводимости) для ZnO_1Li . Измерения проводились при разности температур горячего и холодного полюсов $\Delta T = 1^\circ$.

Согласно спектрам оптического поглощения, представленных на рис. 20, имеется смещение края собственного поглощения пленки ZnO_{10}Li (кривая 2) относительно ZnO_1Li (кривая 1). Ширина запрещенной зоны ZnO_{10}Li увеличивается до $E_g = 3.37$ эВ по сравнению с шириной запрещенной зоны ZnO_1Li ($E_g = 3.26$ эВ) на 0.11 эВ. В области фундаментального поглощения этих оксидов существенный вклад в оптическое поглощение вносят разрешенные оптические переходы зона–зона.

Вольтамперные (*I*–*V*) и токовременные (*I*–*t*) характеристики структуры $\text{Au}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ представлены соответственно на рис. 36а и 36b. Схема исследуемой структуры показана на вставке рис. 36а. ВАХ $\text{Au}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$, полученная при изменении напряжения в последовательности $0 \rightarrow 5.87 \text{ В} \rightarrow 0 \rightarrow -5.87 \text{ В} \rightarrow 0$ имеет диодные свойства и гистерезисную зависимость, обращающуюся в нуль в начале координат, что

описывает мемристивный характер структуры. Учитывая тот факт, что p-ZnO₁₀Li и n-ZnO₁Li контактируют соответственно с металлом Au, у которого работа выхода электронов высокая (5.1 eV), и металлом LaB₆ с низкой работой выхода (2.6 eV), барьер Шоттки не может быть реализован на контактах Au/p-ZnO₁₀Li и n-ZnO₁Li/LaB₆, проводимость на контактах линейная, поэтому выпрямление обусловлено p-n переходом на контакте p-ZnO₁₀Li/n-ZnO₁Li. Известно, что прямой ток для идеального диода может быть выражен в следующей форме [93, 145]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{V}{V_t}\right) - 1 \right], \quad n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d \ln I}, \quad (13)$$

где I_0 – обратный ток насыщения, q – заряд электрона, k – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура. $V_t = kT/q$, n – фактор идеальности, который определяется по наклону линейной области зависимости $\ln I - V$ при прямом смещении. В данном случае линейная зависимость имеет наклон $q/3k_B T$ в области $V < 2.6$ В (рис. 36с), что указывает на диодный характер проводимости. ВАХ полученной диодной структуры имеет высокую плотность тока (до 40 А/см²) с отношением прямого и обратного тока $3 \cdot 10^2$. Переход образца из высокоомного состояния (ВС) в низкоомное (НС) осуществляется подачей определенного положительного смещения на p-n переход, т. е. изначально высокоомная ветка ВАХ при определенном значении напряжения (2.2 В) переходит в низкоомную (включение) и в дальнейшем при уменьшении напряжения сохраняется (рис. 36а). Переход образца из НС в ВС (выключение) осуществлялся уже подачей отрицательного смещения на p-n переход. Наблюдается устойчивое и воспроизводимое переключение сопротивления мемристивной структуры. Импульсные изменения тока на рис. 36б показывают обратимое переключение сопротивления между состояниями включения и выключение, измеренные соответственно при напряжениях записи, стирания и считывания информации 6.9, -5.1 и 0.9 В.

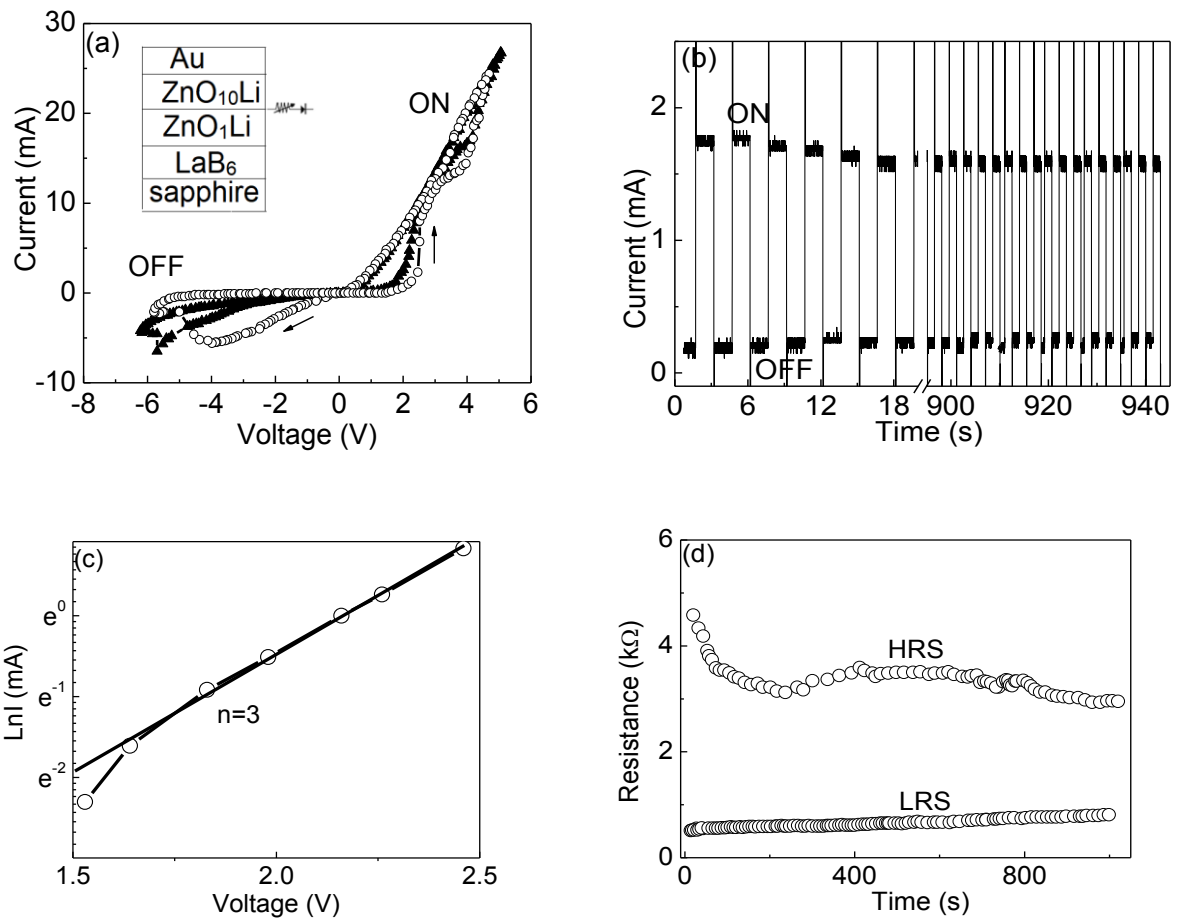


Рис. 36. ВАХ (кривые принадлежат разным ячейкам памяти, вставка - схема структуры) (а), токовременная ($I-t$) характеристика (b) и время хранения информации (d) Au/ZnO₁₀Li/Li₁ZnO/LaB₆; ВАХ в координатах $\ln I-V$ (d).

Число циклов переключений без изменения резистивного соотношения $R_{\text{ВЫКЛ}}/R_{\text{ВКЛ}} \approx 10$ составляло 300 (рис. 36d), что намного больше, чем в однослойных устройствах, напыленных при тех же условиях [145]. Относительные флуктуации (стандартное отклонение/среднее значение) $V_{\text{ВКЛ}}$ и $V_{\text{ВЫКЛ}}$ равны 10 и 13%, соответственно. Измеренные сопротивления $R_{\text{ВКЛ}}$ в НС и $R_{\text{ВЫКЛ}}$ в ВС в зависимости от времени хранения стабильны в течение 10^3 с (рис. 36d). Флуктуации $R_{\text{ВКЛ}}$ находятся в пределах 12%, а флуктуации $R_{\text{ВЫКЛ}}$ составляют 6%.

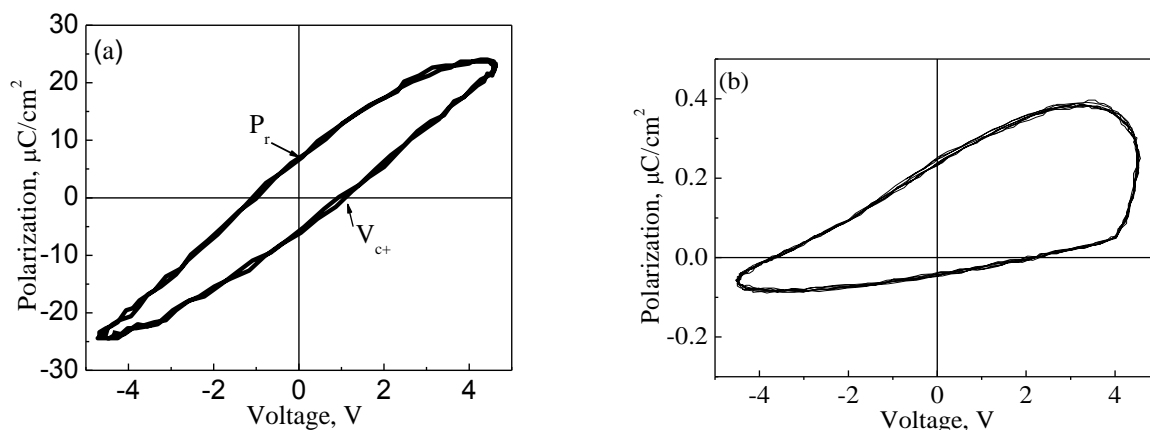


Рис. 37. Зависимость поляризации от приложенного электрического поля (P – V) для структур Al/ZnO₁₀Li/Al (a) и Au/ZnO₁₀Li/Li₁ZnO/LaB₆ (b).

Измерены зависимости поляризации от напряжения (P – V) для структур Al/Li₁₀ZnO/Al и Au/ZnO₁₀Li/ZnO₁Li/LaB₆ и представлены на рис. 37. Пленки ZnO₁₀Li имеют характерную для сегнетоэлектрика почти симметричную петлю гистерезиса, у которой величины остаточной поляризации (P_r) и коэрцитивного поля (E_c) соответственно равны $P_r = 6.75$ (–6.2) мкКл/см² и $E_c = 1.06$ (–1.06) В (рис. 37a). Зависимость P – V для структуры Au/ZnO₁₀Li/ZnO₁Li/LaB₆ (рис. 37b) имеет искаженную асимметричную форму гистерезиса ($V_c = 2.2$ (–3.7) В и $P_r = 0.24$ (–0.04) мкКл/см²), поскольку кроме сегнетоэлектрического слоя Li₁₀ZnO имеются несегнетоэлектрический проводящий слой Li₁ZnO и тонкие межграницные слои Au/ZnO₁₀Li, ZnO₁₀Li/ZnO₁Li, ZnO₁Li/LaB₆, дающие вклад в эффективную емкость, как сумма емкостей последовательно соединенных конденсаторов. Из рис. 37b видно, что величина коэрцитивного поля V_c соответствует значениям резистивного переключения напряжения при +2.2 (–4) В на ВАХ структуре Au/ZnO₁₀Li/ZnO₁Li/LaB₆ (рис. 36a). Согласно работам [54, 146], можно предположить, что резистивное переключение в Au/ZnO₁₀Li/ZnO₁Li/LaB₆ определяется спонтанной поляризацией слоя ZnO₁₀Li. Зонная диаграмма p-n перехода структуры Au/ZnO₁₀Li/ZnO₁Li/LaB₆ для

прямого (a) и обратного (b) смещения при разных направлениях поляризации представлены на рис. 38. Основываясь на механизме, в котором сопротивление p-n перехода модулируется поляризацией, можно предположить, что механизм переключения

в $\text{Au}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ следующий. Когда спонтанная поляризация в ZnO_{10}Li направлена вниз при приложении положительного смещающего поля к верхнему электроду, ток экспоненциально растет с напряжением и устройство переходит в состояние НС (рис. 38a), и, наоборот, при отрицательном смещении, когда вектор поляризации направлен вверх, ширина обедненной области p-n перехода увеличивается и система переключается в ВС (рис. 38b). Можно предположить, что ширина и высота потенциального барьера p-n перехода модулируются спонтанной поляризацией. С другой стороны, в данной структуре кислородные

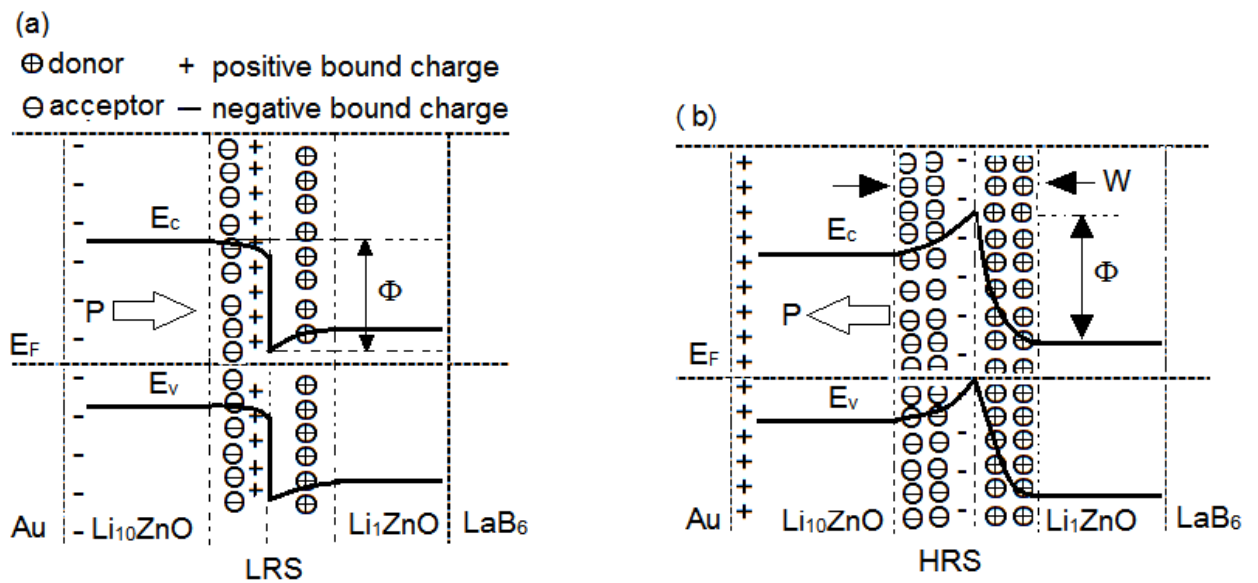


Рис. 38. Зонная диаграмма p-n перехода для $\text{Au}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ структуры при прямом (a) и обратном смещении поля (b) и противоположных направлениях вектора поляризации P . W и Φ ширина и высота потенциального барьера, соответственно.

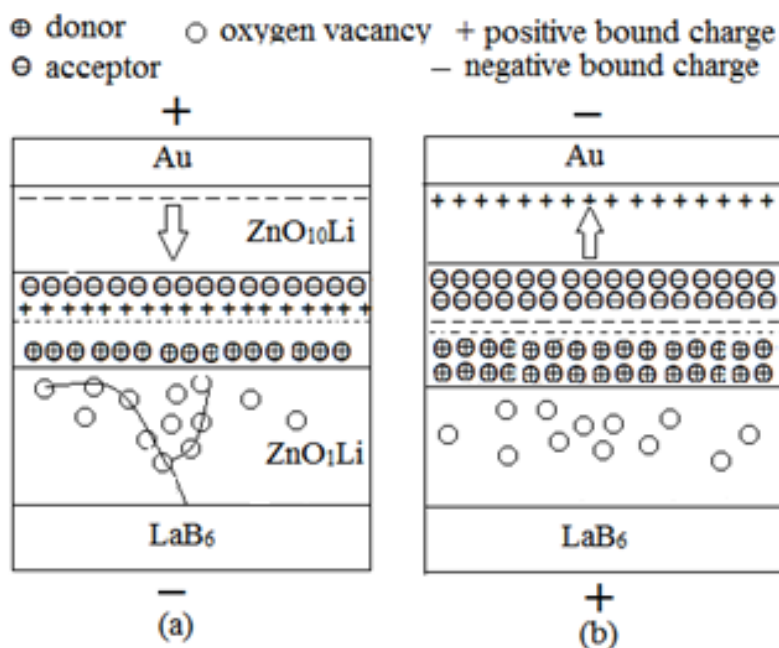


Рис. 39. Модель структуры Au/ZnO₁₀Li/ZnO₁Li/LaB₆ для прямого (a) и обратного (b) смещения поля при разных направлениях поляризации.

вакансии в n-ZnO₁Li слое обеспечивают высокую проводимость структуры. Аккумуляция кислородных вакансий создает проводящие филаменты (волокна) в ZnO₁Li при прямом смещении, которые разрушаются при обратном смещении внешнего поля, что переводит систему из НС в ВС. Модель структуры Au/ZnO₁₀Li/ZnO₁Li/LaB₆ представлена на рис. 39 [145]. Проводящие волокна ограничены в слое ZnO₁Li и не образуются в области p-n перехода из-за взаимной компенсации внутреннего и внешнего электрических полей, поэтому их образование не разрушает диодную структуру, что способствует сосуществованию резистивного переключения с диодными свойствами структуры. Для выяснения механизма проводимости Au/ZnO₁₀Li/ZnO₁Li/LaB₆ было проведено фитирование вольтамперных характеристик под известные механизмы проводимости [6]. Логарифмическая зависимость $\log I - \log V$ линейная, зарядоперенос из ВС в НС (включение) происходит согласно ТОПЗ ($I \propto V^n, n = 3.2$) [121] (рис. 40b), в НС механизм проводимости - омический (т. е. $I \propto V^n, n = 1.3$) (рис. 40a).

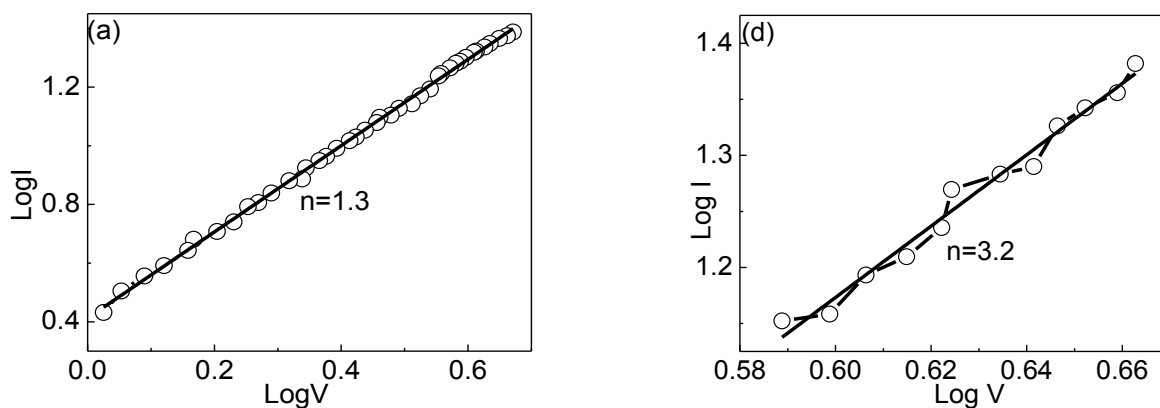


Рис. 40. Результаты фитирования ВАХ структуры Au/ZnO₁₀Li/Li₁ZnO/LaB₆ для HS (a) и BS (b).

Вывод

Полученные в данной работе результаты показывают возможность создания резистивной памяти диодного типа на основе p-ZnO₁₀Li/n-ZnO₁Li перехода. Структура обладает заметным выпрямлением, что может способствовать предотвращению информационной интерференции при их использовании как в составе RRAM, так и в простейших 3D-кроссбарах.

3.2 Эффект УРП в структурах на основе ZnO₁₀Li с платиновым нижним электродом

Основные экспериментальные результаты по УРП получены на MOM структурах с оксидными пленками NiO [33], Nb₂O₅ [43], TiO₂ [18], Fe₂O₃ [45]. В данном параграфе представлены результаты исследования ВАХ структуры Ag/p-ZnO₁₀Li/Pt. Пленки ZnO₁₀Li толщиной 106 нм напылены на платиновый (Pt) слой толщиной 220 нм (ZnO₁₀Li/Pt/SiO₂) (температура напыления T_{нап}= 290 °C). Дифрактограмма представлена на рис. 41. Присутствие пиков (100) и (002) указывают на гексагональную симметрию с-ориентированных поликристаллических пленок. Соотношение O/Zn = 1.9.

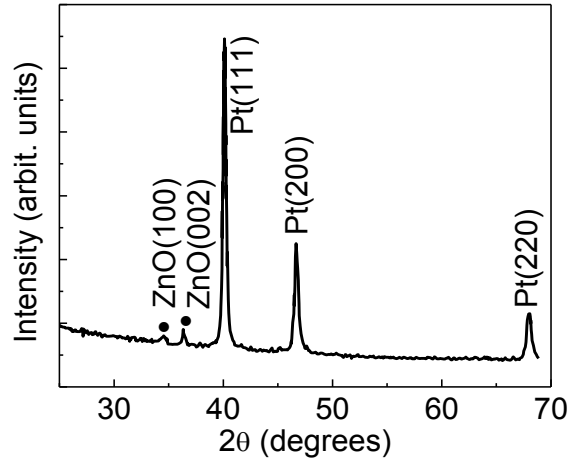


Рис. 41. Рентгенограмма пленки Li_{10}ZnO на подложке Pt/кварц.

Платина напылена на кварцевые подложки (SiO_2) магнетронным способом. В качестве материалов для верхних электродов выбраны Al и Ag. На рис. 42 изображены вольтамперные характеристики, полученные при сканировании напряжения от 0 до 1.1 В и ВАХ и в координатах $\log I - \log V$ (b). После электроформовки (кривая 1) выявлено УРП, когда для вкл/выкл системы нет необходимости применять импульсы противоположной полярности. При достижении напряжения 0.56 В (рис. 42, кривая 2), структура из ВС (выкл) переходит в НС (вкл). При повторном сканировании напряжения состояние НС сохраняется (кривая 3) что означает наличие памяти. При напряжении 0.23 В структура переходит в ВС. Переход из НС в ВС представлен в координатах $\log I - \log V$ на рис. 42b. Разброс напряжения (вкл и выкл) и тока составляет 40%. Униполярное переключение в $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{Pt}$ наблюдается при низких напряжениях записи и стирания, имеет высокое соотношение сопротивлений $R_{\text{BC}}/R_{\text{HC}} = 3 \times 10^2$ по сравнению с УРП в $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$. Согласно работам [1, 6, 9] переход из ВС в НС может быть обусловлен формированием проводящего канала в объеме пленки. ВАХ следует омическому закону, в то время как при переходе из ВС в НС в области напряжений > 0.5 В зарядоперенос в $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{Pt}$ описывается ТОПЗ ($I \sim V^{6.7}$), приводящий к нарастанию тока при полном заполнении ловушек инжектированными носителями.

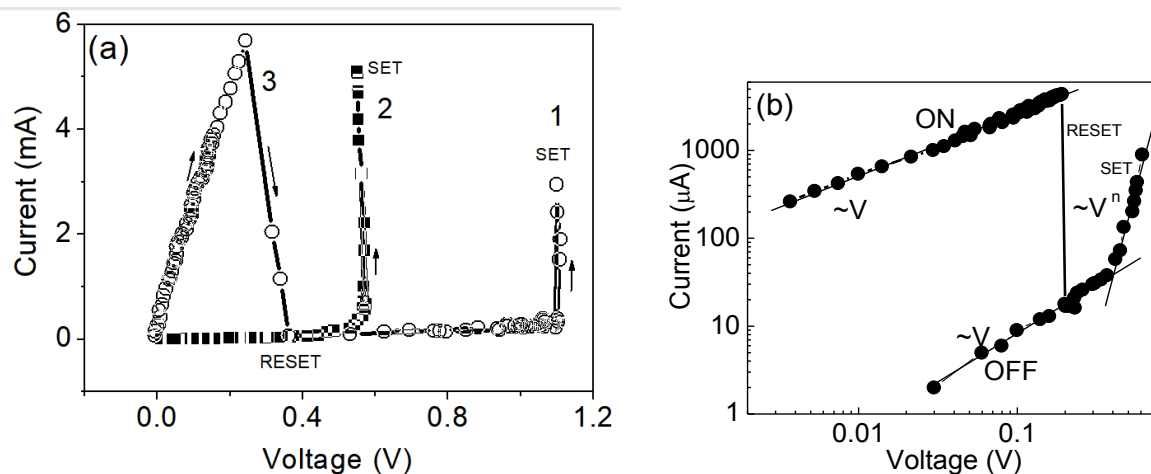


Рис. 42. ВАХ структуры Ag/ZnO₁₀Li/Pt (1,2- включение, 3- выключение) (a) и зависимость в координатах $\log I - \log V$ (b).

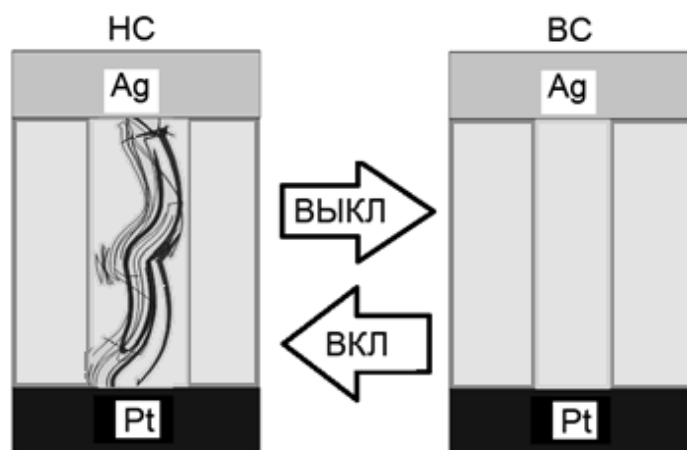


Рис. 43. Иллюстрация формирования и разрушения проводящего канала.

Именно последнее приводит к эффекту переключения сопротивления в локальной области канала, который можно объяснить как переход из упорядоченного состояния в разупорядоченное, индуцируемое захватом и высвобождением инжектированных носителей заряда (дырок) на ловушках у катода. Учитывая, что оксид цинка является компенсированным

полупроводником, можно предположить о многоканальной картине проводимости, т.е. разными типами проводящих каналов в Li_{10}ZnO , что канал проводимости в ZnO_{10}Li могут создавать наряду с анионами кислорода, катионы цинка (Zn^{+2}) с подвижностью $5.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ и лития $3.86 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. На рис. 43 представлена схема формирования и разрушения проводящего канала.

Впервые униполярное резистивное переключение наблюдалось в 1964 г. Гиббонсом и соавторами [147] и механизм переключения был объяснен формовкой/пробоем нитеобразных проводящих каналов от границы контактов сквозь пленку NiO. В ряде работ показано, что в ходе переключения при переходе от ВС в НС наблюдается переход от полупроводникового в металлическое состояние. Такое поведение может быть объяснено тем, что сформировавшийся в ходе формовки проводящий канал состоит из достаточно чистого металла.

Вывод

Показано, что структура $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{Pt}$ обладает униполярным резистивным переключением между двумя устойчивыми состояниями с соотношением сопротивлений 3×10^2 при низких напряжениях переключения 0.6/0.24. Механизм переключения ТОПЗ, т.е. эффект объемный, но разрыв и восстановление каналов проводимости локализовано у контакта.

3.3 Эффект переключения сопротивления в пленках ZnOLi , напыленных на прозрачный FTO электрод

Прозрачные электронные микросхемы, основанные на использовании прозрачных в видимом диапазоне излучения проводящих структур электрод/оксид/электрод/подложка являются одним из передовых направлений для широкого применения [148] в оптоэлектронике. Основными областями применения прозрачной электроники являются сенсорные дисплеи, гибкие дисплеи, органические светодиоды (OLED), электролюминисцентные

излучатели, тонкопленочная фотовольтаика, различные электронные и оптические покрытия. Прозрачные мемристоры в сочетании с другими прозрачными электронными устройствами могут быть использованы для производства так называемый невидимой глазом систем, включающих RRAM [95]. Наиболее широко изучаемыми прозрачными проводящими оксидными материалами являются оксид индия, оксид олова (SnO), оксид цинка и их производные с большой оптической шириной запрещенной зоны. Здесь пленки коммерческого диоксида олова SnO₂, легированного 20 ат.% фтора (FTO) с поверхностным сопротивлением 16 Ом/□ (фирмы Solaronix) используется в качестве нижнего электрода для прозрачного ZnOLi.

3.3.1 Биполярные резистивные переключения в пленках p-ZnO₁₀Li/FTO

Поликристаллические пленки p-ZnO₁₀Li, легированные литием (10 ат.%) толщиной 100 нм напылены на подложки FTO/стекло при температуре 260 °С. Напыленные пленки отжигались на воздухе при температуре 350 °С в течении 60 мин. На рис. 44 изображены рентгеновские спектры FTO/стекло (кривая А) и ZnO₁₀Li/FTO/стекло (кривая В) после отжигов. Кроме пиков FTO, идентифицированы пики (101) и (200), принадлежащие ZnO, которые указывают на гексагональную (вюрцитную) структуру пленок ZnO₁₀Li (рис. 44а). Величины пропускания FTO и ZnO₁₀Li/FTO, включая стекло, составляют соответственно 76 % и 80 % в области 500–800 нм (рис. 44b), что соответствует требованиям прозрачной электроники [149]. Вольтамперная (*I–V*) характеристика структуры с верхним золотым электродом Au/ZnO₁₀Li/FTO при сканировании подаваемого напряжения 0 В→5 В→0 В→ –5 В→ 0 В представлена на рис. 46а. При низких напряжениях *I–V* характеристика следует закону Ома (*I~V*), потому что плотность термически генерированных свободных носителей заряда в пленке больше инжектируемых, создающих объемный заряд.

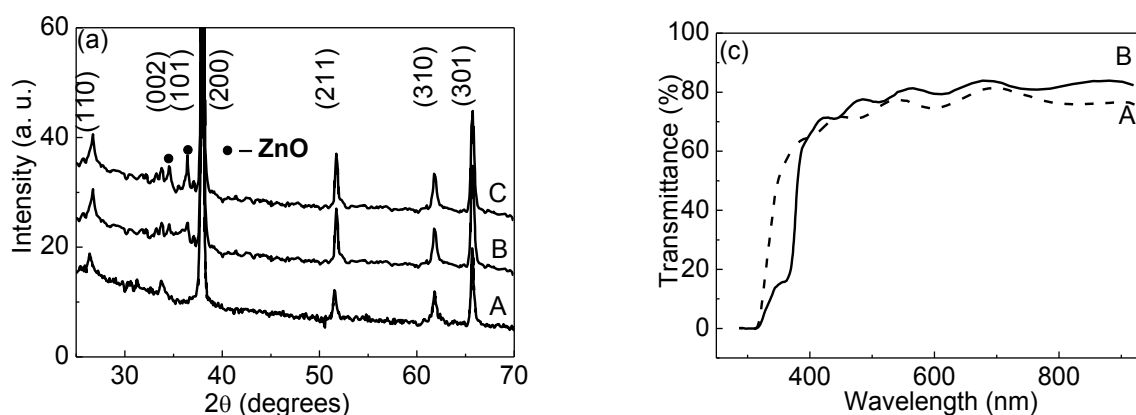


Рис. 44. Рентгенограммы FTO (A) и $ZnO_{10}Li/FTO$ после первого (B) и второго (C) отжигов (a). Спектр оптического пропускания FTO (A) и $ZnOLi_{10}/FTO$ пленки на стеклянной подложке (b).

Мотт и Герни [168, 169] первыми показали, что если контакт металл–диэлектрик омический, то ток утечки через МОМ структуру может быть током, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ), изменяющимся по квадратичному закону:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu_p \frac{V^2}{d^3} \quad (14)$$

где J - плотность тока, V - подаваемое напряжение, μ_p - подвижность носителей заряда (в данном случае дырок), ε - диэлектрическая проницаемость, ε_0 - электрическая постоянная (диэлектрическую проницаемость вакуума), d - толщина диэлектрика. При выводе формулы (14) основным является предположение об отсутствии в материале ловушек. Это на практике встречается достаточно редко, особенно, если речь идет о поликристаллическом материале с примесью. Ламперт и Марк [99] привели зависимость (14) к следующему виду:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu_p \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (15)$$

В данном случае $\theta = p/p+p_t$, где p плотность свободных носителей (дырок), p_t - плотность носителей в ловушках. Когда область $I-V$ изменяется от омического к ТОПЗ при возрастании приложенного напряжения $I_\Omega \ll J$:

$$q p \mu_p \frac{V}{d} \ll \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu_p \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (16)$$

Для Au/ZnO₁₀Li/FTO неравенство превращается в равенство, когда напряжение возрастает до 2.2 В, т.е. наблюдается переход от линейной зависимости к квадратичной. Гистерезис ВАХ при $\theta < 1$ в основном определяется объемным зарядом, как результат инжекции. В работе [150] показано, что при высоком инжекционном токе, ТОПЗ принимает следующий вид:

$$J = q^{1-l} \mu_p N_V \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{N_t} \right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (17)$$

где $l = T_c/T$, а $T_c = E_t/k$ - характеристическая температура связанная с распределением ловушек, N_V – эффективная плотность состояний в валентной зоне, q - заряд свободных носителей, k - постоянная Больцмана. Подобный вид ВАХ позволяет утверждать, что основным механизмом электронного транспорта в материале с высоким содержанием ловушечных центров является ТОПЗ, показатель степени напряжения которого существенно зависит от концентрации ловушечных центров, распределения их по энергиям и по толщине образца. Маленькие величины E_t ведут к распределению ловушек, изменяющиеся резко с энергией, большие величины E_t определяют медленное изменение ловушек [150]. В Au/p-ZnO₁₀Li/FTO структуре выше 4.3 В

квадратичный механизм переходит в ТОПЗ контролируемый ловушками ($I \sim V^n$, $n = 3.6$) (рис. 46), а структура переходит из состояния выкл во вкл. Au/ZnO₁₀Li/FTO и демонстрируют биполярный режим переключения, когда отрицательное смещающее напряжение переводит устройство обратно в состояние выкл (рис. 45).

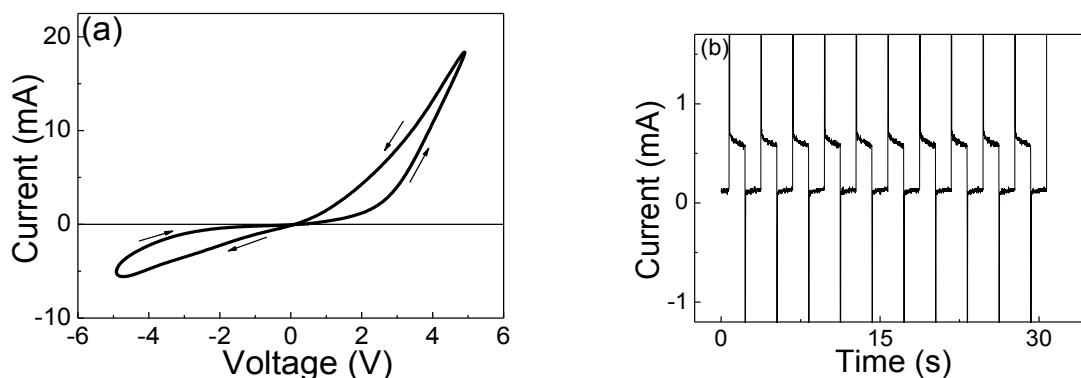


Рис. 45. ВАХ структуры Au/p-ZnO₁₀Li/FTO (a), эффект энергонезависимой памяти ($I-t$) с параметрами записи 9 В, удаления -7 В и чтения 1 В, $R_{BC}/R_{HC} = 5$, число циклов 10^3 , время хранения 10^4 .

Наглядная картина переключения и памяти показана на токовременных зависимостях, измеренных в импульсном режиме (рис. 45b). Подавались импульсы длительностью 20 мс величиной ± 8 В. Положительные «записывающие» импульсы (8 В) переключают систему в HC, в то время как отрицательные «стирающие» импульсы (-8 В) переключают систему в BC. Au/ZnO₁₀Li/FTO способен выдержать без деградации число циклов перезаписи более 10^3 при $R_{BC}/R_{HC} = 5$ без предварительной формовки. Между каждым импульсами записи и стирания происходит процесс чтения при помощи постоянного смещающего напряжения величиной 1 В. Величина напряжения чтения берется намного меньше напряжения подаваемого импульса, чтобы не влиять на характер РП. На рис. 47 представлены результаты измерения ВАХ

структуры Ag/p-ZnO₁₀Li/FTO. При замене верхнего золотого Au электрода серебряным, Ag, ВАХ Ag/ZnO₁₀Li/FTO (рис. 47a) подчиняется механизму эмиссии Шоттки $\ln I \sim V^{1/2}$ для обоих состояний вкл и выкл (рис. 47d).

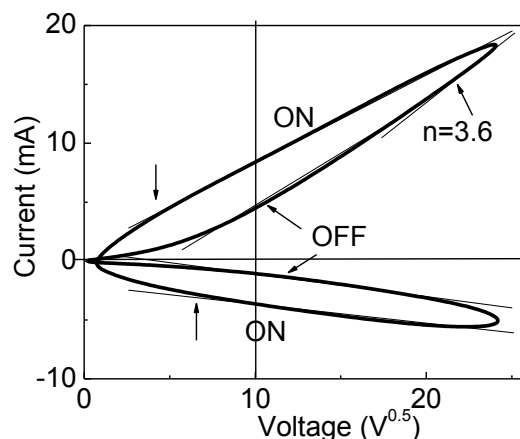


Рис. 46. $I \sim V^2$ зависимость Au/p-ZnO₁₀Li/FTO структуры в состояниях ВКЛ (ON) и ВЫКЛ (OFF) для положительного и отрицательного смещающего напряжений. Стрелками показаны переход от линейного к квадратичному и ТОПЗ ($I \sim V^n$, $n = 3.6$) механизмам проводимости.

Это указывает на то, что существуют два встречно включенных барьера Шоттки [118]. На рис. 47b представлены переключения из ВС в НС в импульсном режиме с величиной импульса ± 3 В. В этом случае РП без изменения сохраняются длительное время, число циклов достигает более, чем 10^7 . Однако соотношение $R_{BC}/R_{HC}=1.3$ очень низкое из-за незначительной разницы сопротивлений в ВС и НС, поэтому структура не является удовлетворительной для использования в RRAM устройстве. Поскольку содержание кислорода влияет на концентрацию свободных носителей, характер РП и величину R_{BC}/R_{HC} , пленка ZnO₁₀Li/FTO повторно отжигалась при тех же условиях. На рис. 48 представлены микрофотографии поверхности пленки, полученные после первого и второго отжигов. Поверхность имеет зернистую плотно-упакованную структуру, результаты EDS измерений показали, что соотношение $O/Zn \sim 1.5$ увеличивается до 2.9 после 2-ого отжига.

Дифрактограммы структуры после первого и второго отжигов показаны на рис 44а. Интенсивность пиков, следовательно, кристалличность пленки значительно увеличились после второго отжига. ВАХ и токовременные характеристики AgII/ZnO₁₀Li/FTO (AgII означает, что электрод нанесен после 2-ого отжига ZnO₁₀Li) показаны на рис. 49 и 50. Ток увеличился в 8 раз при увеличении содержания кислорода по результатам EDS в 2 раза. Наблюдается изменение ВАХ и соответственно изменение механизма РП.

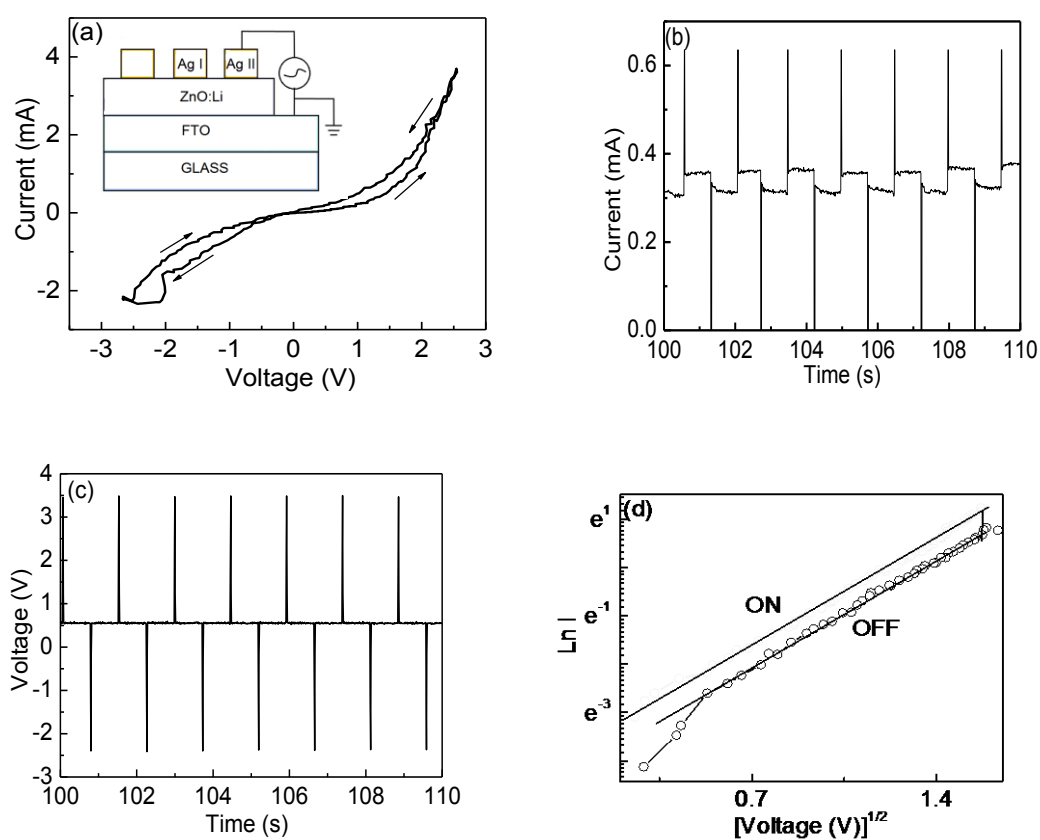


Рис. 47. ВАХ (а), токовременная зависимость (b), зависимость приложенного напряжения (± 3 V) от времени (c) и $\ln I - V^{0.5}$ для Ag/p-ZnO₁₀Li/FTO в ВС и НС (d).

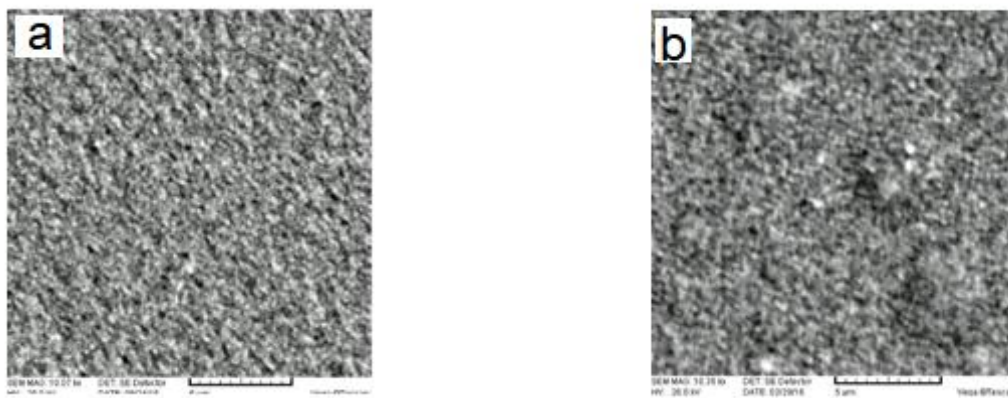


Рис. 48. SEM изображения пленки $ZnO_{10}Li$ после первого (a) и второго (b) отжигов.

Обращаем внимание на начальный участок ВАХ, где наблюдается существенное повышение проводимости структуры по сравнению с первым отжигом. Кривая зависимости $I-V$ на рис. 49 показывает, что $AgII/ZnO_{10}Li/FTO$ изначально демонстрирует УРП (кривая А).

Ток увеличивается от 0.2 мА до 1.6 мА при напряжении 0.5 В из-за адсорбции кислорода, поскольку увеличивается концентрация акцепторных уровней, т.е. уменьшается степень компенсации. Следующее сканирование переводит $AgII/ZnO_{10}Li/FTO$ из состояния УРП в БРП.

Можно предположить, что дефекты, возникающие в области разрыва проводящих волокон в состоянии УРП могут способствовать переходу в состояние БРП посредством процессов захвата и высвобождения зарядов на интерфейсах. ВАХ показывает заметный токовый шум в интервале 1.05–1.6 В (рис. 49, кривая В). Такое поведение может возникнуть, когда прикладываемое напряжение близко к напряжению пробоя. Это согласуется с воздействием амплитуды напряжения чтения на токовременные зависимости. При напряжении чтения 40 мВ и величине приложенного импульса ± 1.5 В после 10 переключательных циклов, БРП переходит в «инверсное» биполярное резистивное состояние (iБРП), в котором ток включения возникает после

приложения отрицательного импульса (-1.46 В), а ток выключения возникает после положительного импульса (1.54 В). При увеличении напряжения чтения до 90 мВ, инверсия тока появляется через 5 циклов, а соотношение R_{BC}/R_{HC} увеличивается до 6.5 для $iBPP$ (рис 50b).

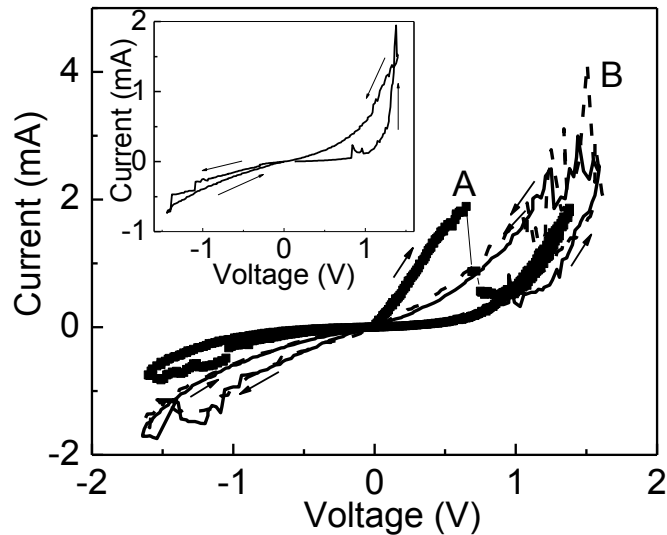


Рис. 49. Вольтамперные характеристики для образца $AgII/ZnO:Li/FTO/стекло$ после второго отжига: 1 – УПП-переключение, 2 – БПП переключение. Вкладка показывает зависимость для полностью инверсного BRS переключения.

На рис. 50 стрелкой обозначены начало инверсных переключений. Устройство демонстрирует полностью режим $iBPP$ при напряжении чтения 140 мВ (рис 50с), с числом переключений > 40 . Повторный отжиг $ZnO_{10}Li/FTO$ повысил соотношение R_{BC}/R_{HC} в 5 раз и понизил величину приложенного напряжения в два раза по сравнению с данными, полученными после первого отжига. Результат линейного фитирования ВАХ на рис. 51, согласуется с законом $I \sim V^2$ для ВС и НС, инициируемые прямым и обратным сканированием напряжения ($0\text{ В} \rightarrow 1.6\text{ В} \rightarrow 0\text{ В} \rightarrow -1.6\text{ В} \rightarrow 0\text{ В}$). Переход из ВС в НС происходит в $AgII/ZnO_{10}Li/FTO$ при напряжении 0.83 В, когда ТОПЗ, управляемый квадратичным законом переходит в ТОПЗ, контролируемый ловушками по

механизму $I \sim V^n$ ($n=8.45$). После повторного отжига механизм проводимости изменился, проводимость подчиняется ТОПЗ, а не эмиссии Шоттки. В механизме РП могут играть роль два фактора: барьер на границах электрод/ $ZnO_{10}Li$ и захват ловушками носителей заряда. После повторного отжига асимметрия ВАХ объясняется тем, что плотность состояний у верхнего электрода заметно повышается по сравнению с нижним электродом, что приводит к различным свойствам контактов.

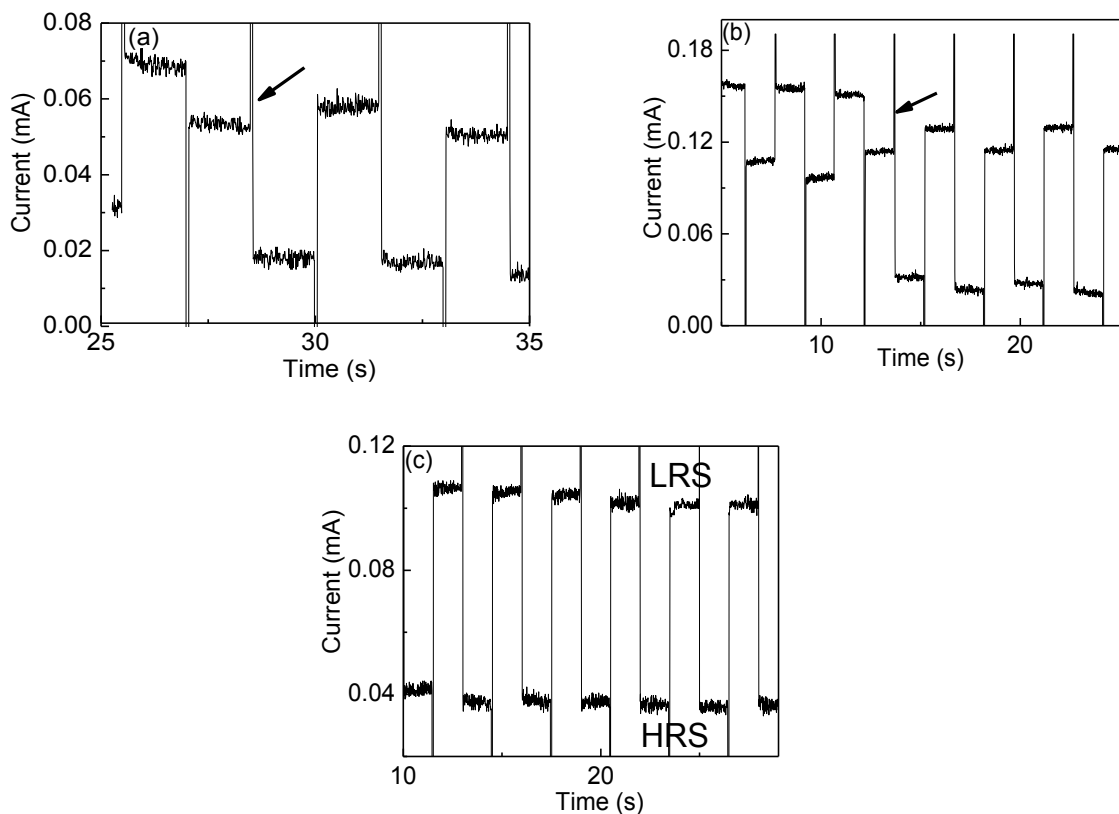


Рис. 50. Временные зависимости тока для образца $AgII/ZnO:Li/FTO/стекло$ при напряжении чтения 40 (a), 90 (b) и 140 (c) mV. Стрелками указана граница между БРП и инверсным БРП (iБРП). LRS и HRS означают НС и ВС, соответственно.

Резистивное переключение связано с проводимостью всего объема, но переключения инициируются интерфейсом, потому что доминирующие ловушки, где происходит упорядочение/разупорядочение (захват и

высвобождение носителей заряда) локализованы у верхней границы, а объем не подвергается их влиянию.

Данная структура продемонстрировала переключения, где роль играют два связанных интерфейса, причем при незначительном увеличении подаваемого напряжения, величина которого близка к величине мягкого пробоя пленки, происходит инверсия, т. е. переключения инициируются у нижнего барьерного (резистивного) контакта. Инверсия вызвана переходом от одного переключательного контакта к другому, в зависимости от напряжения чтения и структурного упорядочения на контактах под действием импульсов различной полярности.

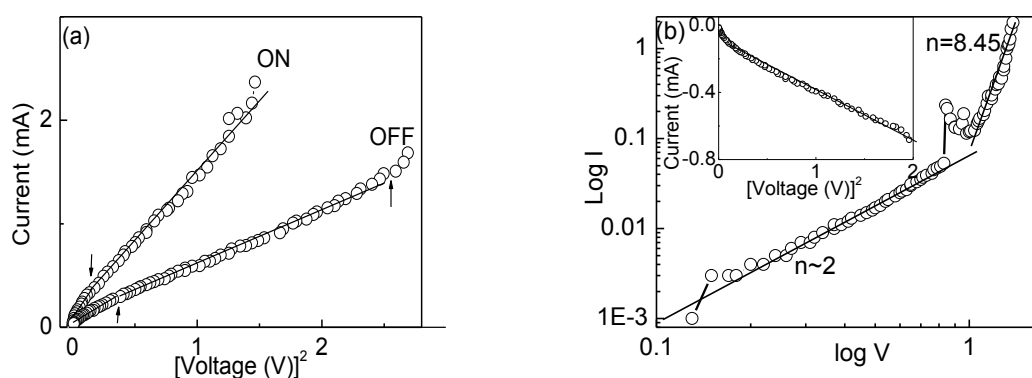


Рис. 51. (a) $I \sim V^2$ зависимость для состояний ВС (выкл) and HC (вкл) для БРП; (b) $\log\text{--}\log$ зависимость для ВС и $I \sim V^2$ зависимость для ВС (во вкладке) для случая iBRS когда образец $\text{AgII}/\text{ZnO}:\text{Li}/\text{FTO}$ полностью находится в инверсном состоянии. Одновременно из-за диффузии кислорода из ZnO_{10}Li в электрод Ag, формируется тонкий слой Ag_xO_y в результате поверхность ZnO_{10}Li обедняется кислородом, что увеличивает сопротивление межграничного слоя, и тогда РП в HC происходит у нижнего $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{FTO}$ контакта.

Вывод

Экспериментально исследованы структуры $\text{Au}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{FTO}$ и $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{FTO}$, проявляющие эффект памяти (мемристивность), где

изменение тока через структуру управляется током, ограниченным пространственным зарядом.

Таблица 3. Электрические параметры резистивного переключения структур Au/Li₁₀ZnO/Li₁ZnO/LaB₆, Ag/ZnO₁₀Li/Pt, Ag/ZnO₁₀Li/FTO, Au/ZnO₁₀Li/FTO.

Структура	Тип РП	R _{ВЫКЛ} /R _{ВКЛ}	V _{НС} /V _{ВС} Вольт	N ₀	T сек	I _{max} мА	V, Вольт
Au/Li ₁₀ ZnO/Li ₁ ZnO/LaB ₆	БРП	10	2 /-4	300	3·10 ³	20	-6÷4.5
Ag/ZnO ₁₀ Li/Pt	УРП	3·10 ²	0.6/0.24	10	-	5.75	0÷1.1
AgII/ZnO ₁₀ Li/FTO	БРП	6	-1.46 / -1.54	40	-	4	-1.6÷1.5
Au/ZnO ₁₀ Li/FTO	БРП	5	2.6 /-3.7	10 ³	10 ⁴	18	-5÷5

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ЛАНТАНА

4.1 Влияние –ОН связей на электрические и оптические свойства La_2O_3

Гексагональный оксид лантана ($h-La_2O_3$) является одним из перспективных материалов для подавления тока утечки в нанотранзисторах из-за высокой диэлектрической проницаемости (26–30), широкой запрещенной зоны (4.3–6.4 эВ), высокого пробойного напряжения (13 МВ/см) и большого сдвига зон проводимости на границе La_2O_3/Si по сравнению с широко используемыми SiO_2 , HfO_2 и Al_2O_3 оксидами [152–159]. La_2O_3 оптически прозрачен в видимом диапазоне длин волн, что позволяет его использовать для создания оксидных наногетероструктур и микросхем для прозрачной электроники. Пленки La_2O_3 могут быть получены химическим осаждением из газовой фазы, радиочастотным магнетронным распылением, термическим окислением, пиролизом и электронно-лучевым напылением [151–155]. Структурные, оптические и электрические характеристики гексагонального $h-La_2O_3$ на кремниевых подложках исследованы подробно во многих работах [151–158]. Результаты показывают высокую диэлектрическую проницаемость и возможность их использования для MOSFET интегральных схем.

Следует отметить, что La_2O_3 гигроскопичный материал, его поверхность легко притягивает молекулы воды с образованием тонкого «гидрированного» слоя и он может приобретать проводящие свойства [158, 159].

В данной главе исследованы структурные, оптические и электрические свойства $OH-La_2O_3$ структур, напыленных на кремниевые (n-Si, p-Si) и кварцевые (SiO_2) подложки вакуумным электронно-лучевым способом [159]. Рабочее давление в камере синтеза составляло около 3.7×10^{-4} Торр, температура подложки 200 °С, скорость осаждения 2 Å/сек. Структура,

морфология поверхности и элементный состав пленок La_2O_3 толщиной 40, 140 и 545 нм идентифицированы XRD, SEM и EDS. На рис. 52 представлены XRD спектры пленок La_2O_3 толщиной 545 и 140 нм, измеренные после извлечения из камеры. Рентгенограмма 140 нм пленки демонстрирует 101-ориентированную гексагональную структуру.

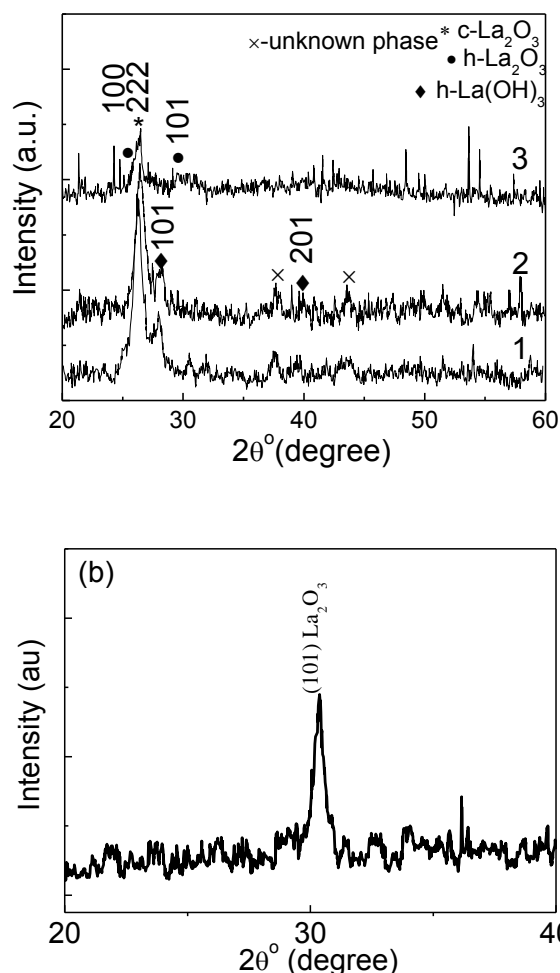


Рис. 52. Дифрактограммы $\text{OH-La}_2\text{O}_3$ пленок толщиной 545 нм (а) и 140 нм (б) на кварцевой подложке, измеренные после извлечения из камеры (спектр 1 (а) и (б)), хранения в вакууме (2) и отжига при $650\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме 10^{-3} Торг в течение 40 мин.

Толстая 545 нм пленка индексируются в виде композиции гексагонального гидроксида лантана $h\text{-La}(\text{OH})_3$ (карта XRD 83-2034) и кубического La_2O_3 (с-

La₂O₃) (04-0856). После хранения пленок в вакууме (5×10^{-2} Торр) в течение 10 и 120 дней изменения на рентгенограммах не обнаружены. После отжига 545 нм пленки рефлексы (101) и (201), обусловленные *h*-La(OH)₃ исчезают (спектр 3) из-за дегидратации. Учитывая, что процессы разложения La(OH)₃ → LaO(OH) и LaO(OH) → La₂O₃ происходят при 360 и 500 °С [156], рефлексы (222) и (101) на спектре 3 соответствуют *c*-La₂O₃ и *h*-La₂O₃ фазам [156–159]. Пленка толщиной 40 нм отжигалась сразу после извлечения из камеры, без предварительного хранения в вакууме.

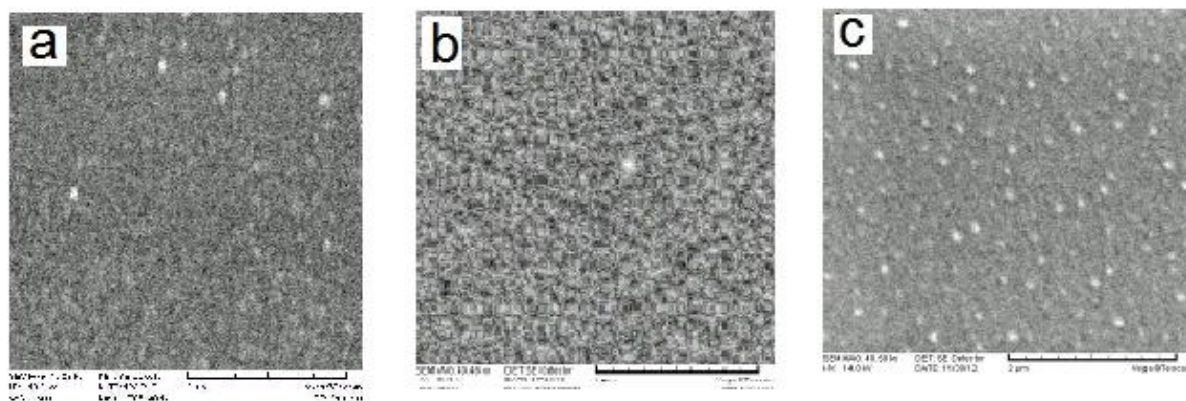


Рис. 53. SEM микрофотографии отожженных пленок La₂O₃-OH толщиной 40 (а) и 545 (b) нм; (с) SEM микрофотография пленки толщиной 140 нм после извлечения из камеры.

SEM микрофотографии поверхности пленок демонстрируют плотную микроструктуру без видимых пор (рис. 53). С увеличением энергии пучка, т.е. по мере продвижения вглубь пленки, содержание кислорода и лантана понижается. Спектр характеристического рентгеновского излучения и концентрации элементов в атомных % в 40 нм-пленке La₂O₃ (d=40 нм) представлены на рис. 54 и в таблице 4.

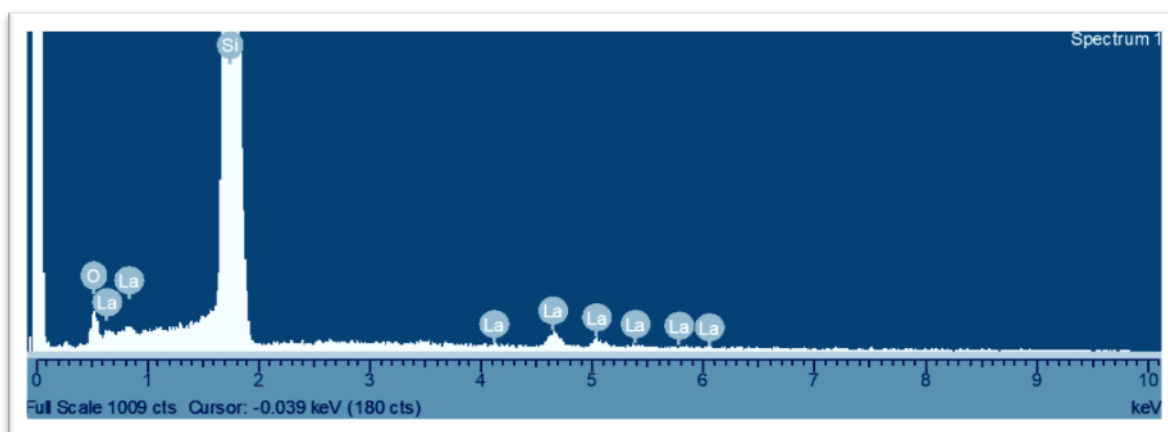


Рис. 54. Спектр характеристического рентгеновского излучения пленки La_2O_3 ($d=40$ нм), напыленной на кремниевую подложку.

Результат, полученный программой STRATAGEM на основе измерений концентраций элементов системой энергодисперсионного рентгеновского (EDX) микроанализа INCA Energy 300 (Oxford Instruments), свидетельствует о том, что пленка представляет собой смесь $-\text{OH}$ и La_2O_3 .

Таблица 4. Результаты микроанализа образца с предположительным составом La_2O_3 на подложке n-Si в зависимости от энергии зондирующего пучка (14, 18, 20 кэВ) в центре и на краю пленки толщиной 40 нм.

Край 14 кэВ			Центр 14 кэВ		
Elem ent	Weigh t%	Atomi c%	Eleme nt	Weigh t%	Atomi c%
O K	4.60	8.25	O K	4.33	7.78
Si K	88.32	90.29	Si K	88.66	90.77
La L	7.08	1.46	La L	7.01	1.45
Totals	100.00		Totals	100.00	

Край 18 кэВ			Центр 18 кэВ		
Elem ent	Weigh t%	Atomi c%	Eleme nt	Weigh t%	Atomi c%
O K	4.37	7.65	O K	4.09	7.19

Si K	91.79	91.58	Si K	91.89	91.99
La L	3.84	0.78	La L	4.01	0.81
Totals	100.00		Totals	100.00	

Край 20 кэВ			Центр 20 кэВ		
Element	Weight %	Atomic %	Element	Weight %	Atomic %
O K	4.25	7.41	O K	4.27	7.43
Si K	92.53	91.94	Si K	92.73	91.97
La L	3.22	0.65	La L	3.01	0.60
Totals	100.00		Totals	100.00	

Соотношение O/La \cong 2.7. Должно быть 1.5, что связано с адсорбцией воды и образованием водородных связей. Учитывая результаты рентгенограмм и микроанализа, можно предположить, что после вакуумного напыления возникает тонкий слой, свидетельствующий об осаждении молекул воды на поверхность пленки. EDS не тестирует легкий элемент водород, поэтому поглощаемая влага исследовалась ИК спектрофотометром Specord M-80. На рис. 55 показаны инфракрасные (ИК) спектры пропускания пленки толщиной 140 нм на кварцевой подложке после извлечения образца из камеры синтеза (спектр 1), хранения в вакууме (спектр 2) и после отжига (спектр 3). Частоты поверхностных гидроксильных мод (3450, 3586 см^{-1}) зависят от условий синтеза и хранения. Причина, по которой существуют различные поверхностные гидроксильные моды, заключается в том, что атом кислорода -ОН-группы может координировать с атомами лантана (полоса 3450 см^{-1}), тогда как полоса 3586 см^{-1} обусловлена образованием изолированных гидроксильных групп, после длительного хранения (более 120 дней) в слабом вакууме или непосредственно на воздухе. Пик при 3586 см^{-1} исчезает после отжига. Полоса при 3450 см^{-1} практически не зависит от условий хранения и отжига, из-за устойчивости координатных связей с лантаном.

Таблица 5. Результаты микроанализа образца с предположительным составом La_2O_3

	La	O	Толщина (нм)	Плотность($\text{г}/\text{см}^3$)
Край	0.2635	0.7365	30.2	6.51 (La_2O_3)
-//-	0.2635	0.7365	37.5	5.25 ($\text{La}(\text{OH})_3$)
Центр	0.2685	0.7315	29.7	6.51 (La_2O_3)
-//-	0.2685	0.7315	36.8	5.25 ($\text{La}(\text{OH})_3$)

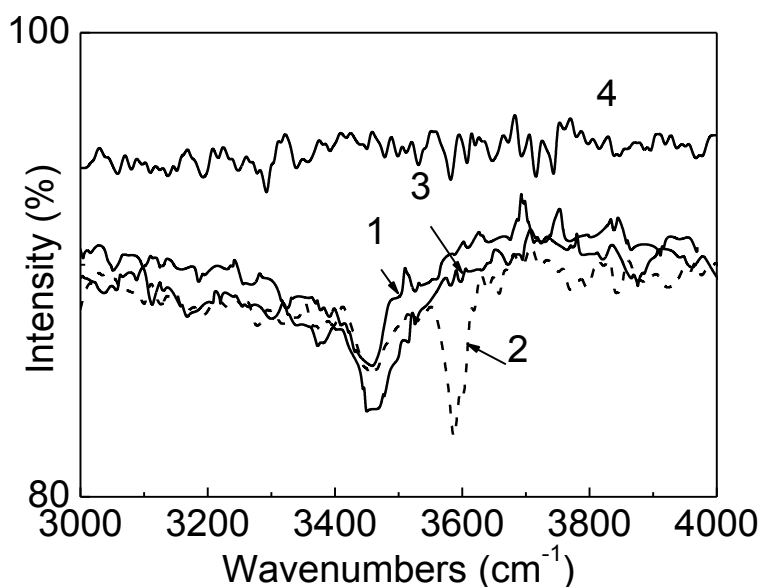


Рис. 55. Инфракрасный спектр пропускания пленки $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$ толщиной 140 нм после извлечения из напылительной установки (1), хранения в слабом вакууме более 120 дней (2) и отжига (3), спектр пропускания кварцевой подложки (4).

EDS анализ пленок определил соотношение атомных концентраций $\text{O}/\text{La} = 2.7\text{--}3.3$. После отжига соотношение O/La уменьшилось до $1.8\text{--}2$. Спектры пропускания в диапазоне UV-VIS пленок на кварцевых подложках, после извлечения их из камеры, хранения в вакууме и отжига, обладают высокой прозрачностью, край оптического поглощения пленок сдвигается в область

длинных волн с увеличением толщины пленки от 40 до 545 нм (рис. 56а) и зависит от условий обработки (рис. 56b).

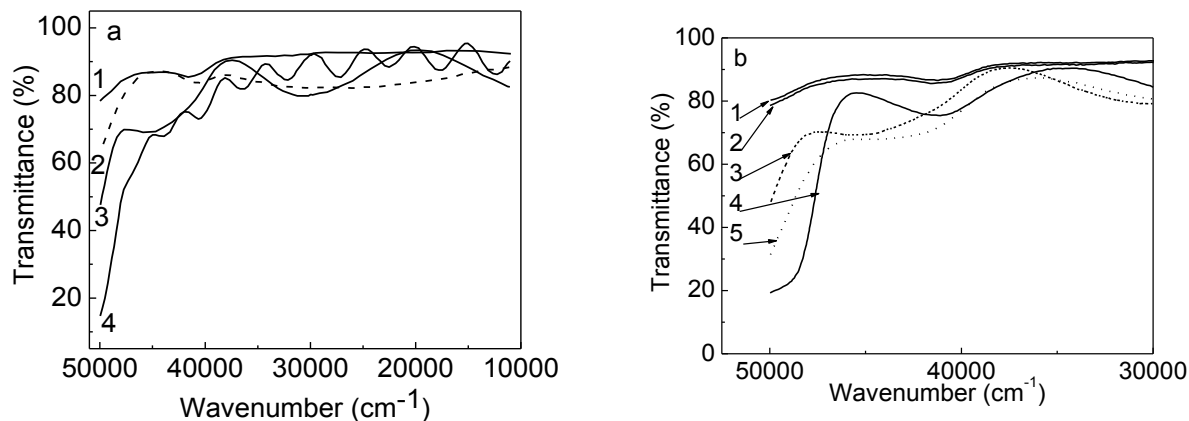


Рис. 56. UV-VIS спектры пропускания пленок La₂O₃-OH толщиной 40 (2), 140 (3) и 545 (4) нм, напыленные на кварцевые подложки SiO₂ (1) (a); спектры пропускания пленки толщиной 140 нм после извлечения из напылительной установки (3), хранения в вакууме (4) и отжига (5); кривые 1 и 2 являются спектрами подложки SiO₂ после и до отжига (b).

Коэффициент поглощения α в зависимости от энергии фотона $h\nu$ может быть выражен как

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (18)$$

где A - постоянная. Зависимости $(\alpha h\nu)^2$ построенные от энергии $h\nu$ для только извлеченного из камеры образца (140 нм), после хранения в вакууме и отжига, показаны на рис. 57.

Энергетическую щель (E_g) можно определить, предполагая прямой переход между валентной зоной и зоной проводимости, экстраполяцией линейной части кривых $(\alpha h\nu)^2$ до пересечения с осью $h\nu$ ($\alpha = 0$). Значение E_g

≈ 6.12 эВ пленки толщиной 140 нм уменьшается до 6.06 эВ при увеличении толщины пленки до 545 нм.

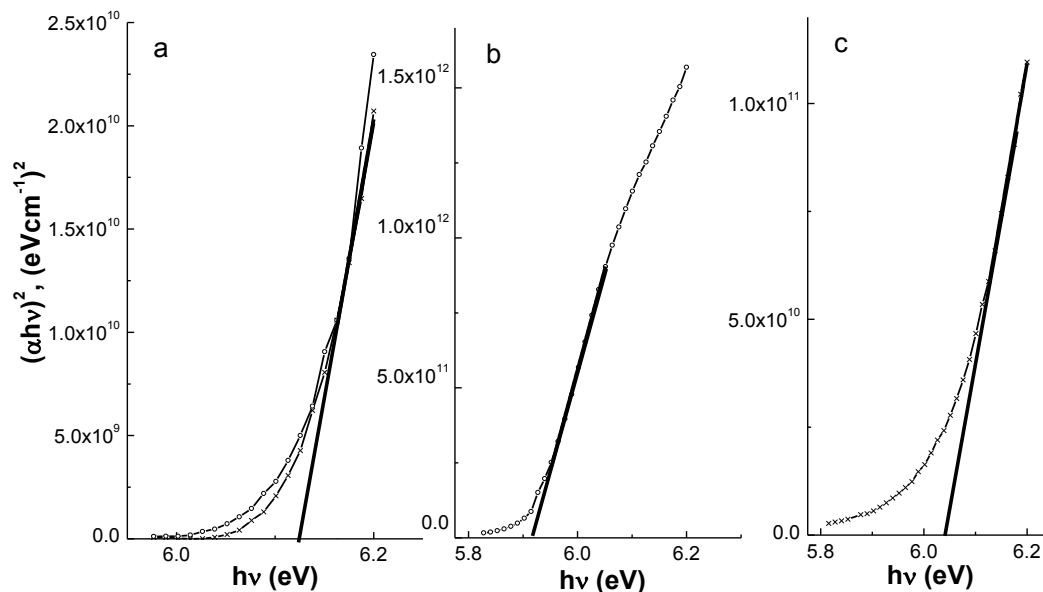


Рис. 57. Зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ пленки толщиной 140 нм после извлечения из напылительной установки (а), хранения в вакууме (б) и отжига (с).

Эти результаты показывают, что по мере увеличения количества водородных связей и дефектов концентрация локализованных состояний в зонной структуре возрастает. Следовательно, вода вызывает увеличение ширины энергии локализованного состояния, тем самым уменьшая оптическую энергетическую щель (Таблица 6). Литературные данные для запрещенной зоны La_2O_3 варьируют от 5.4 эВ для *c*- La_2O_3 до 6.4 эВ для *h*- La_2O_3 [158]. Изменение показателя преломления до и после отжига представлены на рис. 58. Изменения оптических характеристик пленок 140 и 545 нм в зависимости от толщины, хранения и отжига представлены в Таблице 5.

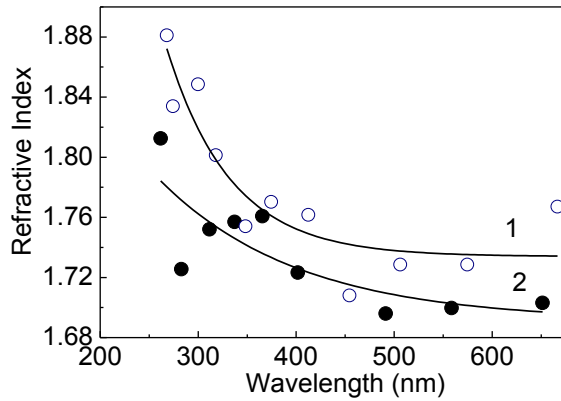


Рис. 58. Частотная зависимость показателя преломления пленки $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$ после извлечения из вакуума (черные точки) и отжига (белые точки).

Показатель преломления оценивался из интерференционных спектров пленки толщиной 545 нм после напыления и отжига с использованием метода Swanepoel [160] и равен 1.69 и 1.735 (при 600 нм), соответственно. При отжиге пленка может уплотниться и дефекты удаляются.

Таблица 6. Изменение ширины запрещенной зоны и толщины пленок в зависимости от хранения и отжига. (d – толщина пленки, E_g ширина запрещенной зоны, f_{OH} волновое число гидроксильных групп).

	d , nm	E_g , eV	d , nm	E_g , eV	f_{OH} , cm^{-1}
Только-напыленная пленка	140	6.12	545	6.06	3450
Пленка выдержанная в вакууме	160	5.92	635	5.903	3450, 3586
Отожженная пленка	150	6.04	560	5.958	3450

Измерения проводимости (σ - V) Al/La₂O₃-OH/n-Si и Al/La₂O₃-OH/p-Si структур проводились на частоте 1 кГц в области напряжений от -10.0 до +10 В с помощью цифрового RLC-измерителя E7-8. На рис. 59 показаны зависимости проводимости от напряжения (σ - V) для Al/La₂O₃-OH/n-Si и Al/La₂O₃-OH/p-Si после напыления, хранения в вакууме и отжига пленок La₂O₃-OH разных толщин. Время стабилизации каждого измерения составляло 1 мин. Кривые σ - V всех структур имеют диодный характер (выпрямление при сканировании отрицательным напряжением). Когда напряжение нарастает от нуля до положительных значений, получается «N-образная» σ - V кривая (рис. 59-2), указывающая на резистивное переключение, т. е. существует локальный максимум (устройство находится в состоянии низкого сопротивления, включено) тока при напряжении $V_{вкл}$, за которым следует область отрицательной дифференциальной проводимости ОДП (NDC) и локальный минимум тока (устройство находится в состоянии высокого сопротивления, выключено) при $V_{выкл}$. Экспериментальные наблюдения могут быть обобщены: 1) пороговые характеристики переключения $V_{вкл}$ и $V_{выкл}$ зависят от толщины пленки, 2) проводимость уменьшается в области NDC по степенной зависимости с показателем спада ~ 1.46 , 3) σ - V зависят от полярности приложенного напряжения, а в случае Al/La₂O₃-OH/p-Si имеют гистерезис, 4) соотношение сопротивлений $R_{max}/R_{min} = 2$ (рис. 59a) и 100 (рис. 59d) соответственно для Al/La₂O₃-OH/n-Si и Al/La₂O₃-OH/p-Si.

Под термином «электрическое переключение» обычно понимают резкое, значительное и обратимое изменение величины проводимости системы под действием приложенного электрического поля и протекающего тока.

Вольтамперная характеристика такой системы содержит участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС), где $dI/dV < 0$. Существование ОДС обеспечивается наличием положительной обратной связи по напряжению (N-ВАХ), однако в отличие от радиотехнических устройств эта обратная связь создаётся не элементами внешней цепи, а является внутренней.

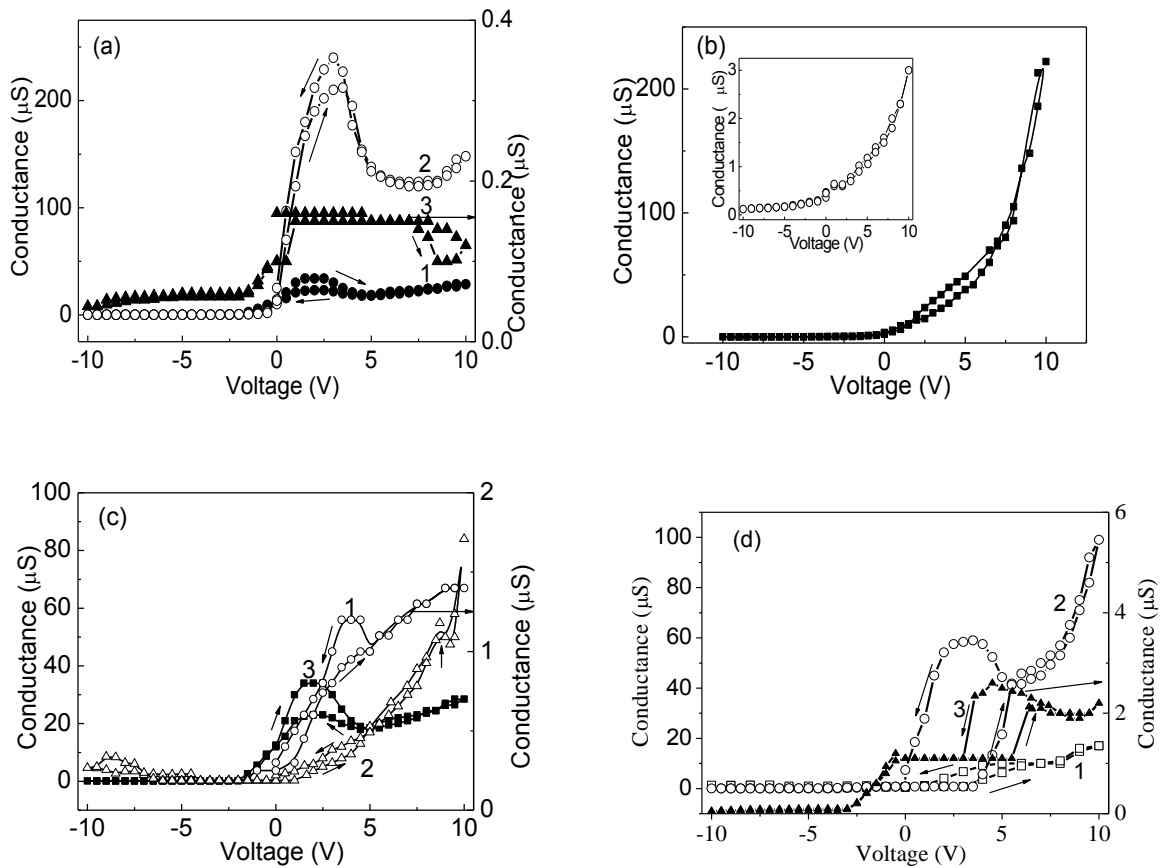


Рис. 59. Зависимость проводимости от напряжения ($\sigma-V$) для Al/La₂O₃-OH/n-Si для только-напыленных 140 (2) и 545 (3) нм пленок, кривая 1 соответствует отожженной пленке толщиной 40 нм без хранения в вакууме (a); $\sigma-V$ характеристики пленок 140 и 545 нм после вакуума (b); $\sigma-V$ характеристики отожженных пленок La₂O₃-OH толщиной 545 (1), 140 (2) и 40 (3) нм (c); зависимость проводимости от напряжения ($\sigma-V$) только-напыленной 140 (2) и 545 (3) нм Al/La₂O₃-OH/p-Si пленки, кривая 1 соответствует отожженной пленке толщиной 40 нм без хранения в вакууме (d).

Процессы, приводящие к внутренней положительной обратной связи между током и напряжением, имеют тепловую или электронную природу и в слабых полях проявляются просто в отклонении ВАХ от закона Ома. При повышении напряжения происходит развитие неустойчивости и переход системы в новое состояние с более высоким (N-ВАХ) сопротивлением. Для

таких структур характерны неоднородности в распределении поля E и плотности тока J , т. е. наличие шнуров тока высокой плотности или доменов сильного электрического поля.

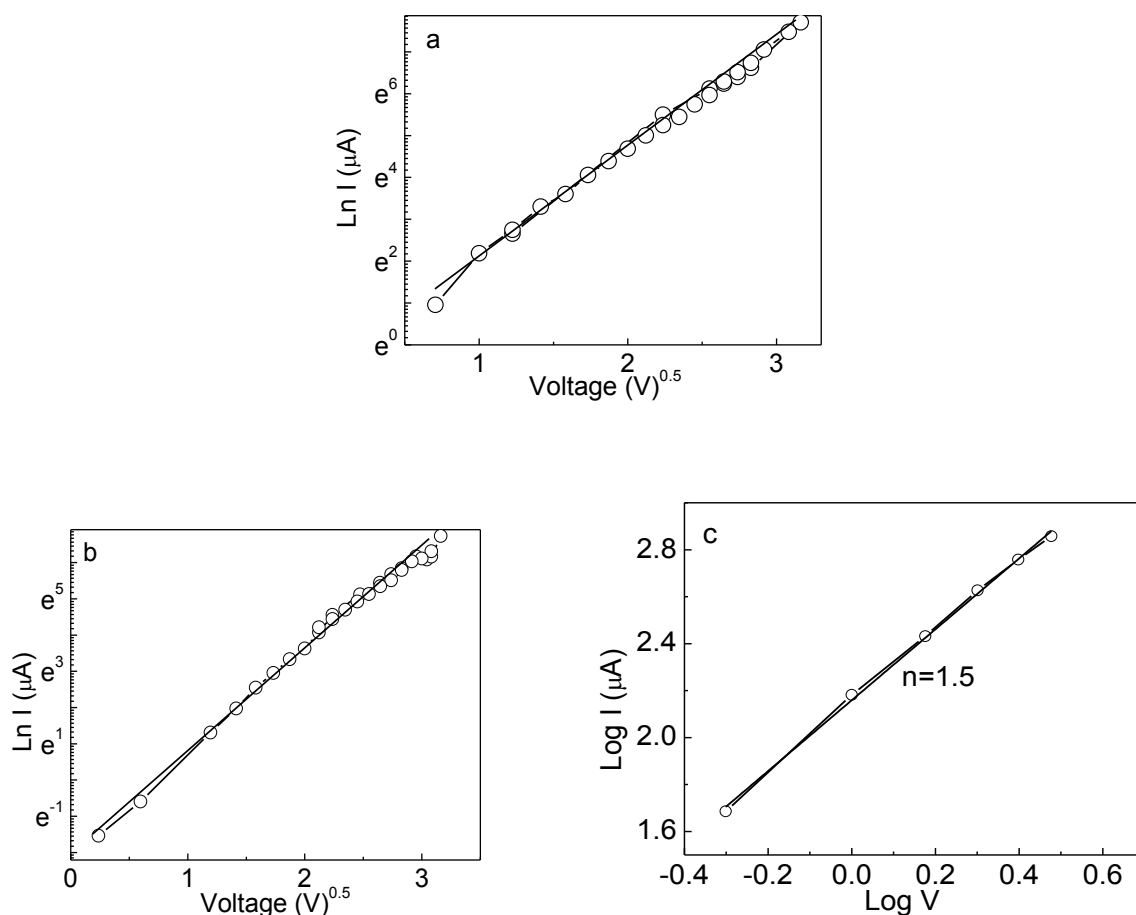


Рис 60. Зависимость эмиссии Шоттки $\ln I$ от $V^{1/2}$ (положительная часть) для выдержанной в вакууме (а) и отожженной пленки (б) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$ толщиной 140 нм; $\log I\text{-}\log V$ зависимость для пленки $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$ извлеченной из камеры (с).

Согласно литературным данным [161–165] ОДП может возникать при бистабильном межфазном переключении, окислительно-восстановительной реакции и протон-опосредованных механизмах. Во всех этих механизмах задействована химическая реакция для создания бистабильных проводящих состояний. Например, в бистабильном межфазном контакте ОДП происходит от перехода от сильного к слабому химическому связыванию у [162–164]. В

окислительно-восстановительном механизме ОДП происходит за счет окисления и восстановления активных молекул при определенном напряжении [165, 166].

В данном случае ОДП зависит от –ОН групп, их степени связывания с атомами металла и от изолированных поверхностных гидроксильных групп. Гидроксильная группа расщепляется на кислород и протон у анодного контакта посредством электролиза. Рвется связь кислород–водород, водород уходит в виде протона, без электрона. Электрон остается у кислорода. Быстрый дрейф протонов к катоду и медленная диффузия гидроксила к месту диссоциации, где происходит их обеднение, вызывают уменьшение проводимости, которое инициирует ОДП.

Для лучшего понимания механизма проводимости проведены фитирование кривых $\sigma-V$ в соответствии с ТОПЗ, эмиссией Шоттки $\ln I \propto V^{1/2}$, Пула-Френкеля $\ln (I/V) \propto V^{1/2}$ и туннелирования Фаулера-Нордгейма $\ln (I/V^2) \propto (I/V)$. Зависимости $\sigma-V$ подчиняются закону Ома ($I \sim V^n$, $n = 1.5$ для $V < 3$ В) для только напыленных образцов, а Шоттки механизм является доминирующим механизмом проводимости для вакуумно-хранимых и отоженных пленок (рис. 60). Действительно, в высокоомном состоянии сопротивление структуры имеет диодную зависимость от напряжения, характерную для барьера Шоттки. При переходе в низкоомное состояние происходит не только увеличение проводимости (в данном случае на два порядка), но и, как правило, изменение механизма проводимости в результате окислительно-восстановительной реакции молекул воды на поверхности пленки. ОДП на $\sigma-V$ характеристиках пленок La_2O_3 -ОН объясняется уменьшением протонной проводимости в результате ограниченной диффузии при окислительно-восстановительных реакциях воды на поверхности пленки. Данные показывают, что присутствие поверхностных молекул воды на пленке La_2O_3 приводит к бистабильности и эффекту переключения, которые потенциально могут быть использованы для RRAM. Эти результаты хорошо

заметны на структуре Al/La₂O₃-ОН/p-Si, вольтамперные характеристики которой представлены на рис. 59d. Заметный гистерезис наблюдается у Al/La₂O₃-ОН/p-Si с соотношением $R_{\text{ВЫКЛ}}/R_{\text{ВКЛ}} = 100$. Таким образом, подбирая необходимые значения частоты и длительности импульса тока, протекающего через элемент, можно получить ОДП и обеспечить работу элемента памяти на основе La₂O₃. По измеренной емкости структур произведен расчет величины диэлектрической проницаемости ϵ (19–22), которая понижается более чем в 2 раза при хранении образцов в камере с низким вакуумом ($\epsilon \sim 7$).

Вывод

Показано влияние адсорбированной воды, а также условий хранения и отжига на ОДП эффект, толщину оксидного слоя, ширину запрещенной зоны и показатель преломления ОН-La₂O₃. Показано, что протоны могут образовываться в результате диссоциации гидроксильных групп под действием приложенного электрического поля и изменять сопротивление структуры.

4.2 Электрические характеристики пленок La₂O₃ полученные термическим окислением LaB₆

Электрические характеристики метал–оксид–метал (МОМ) конденсаторов с пленкой La₂O₃ толщиной 60 и 100 нм, где Al используется в качестве верхнего электрода, а LaB₆ – в качестве нижнего электрода, измерялись на частоте 1 кГц при напряжениях от –10 В до +10 В. На рис. 61a,b изображены вольт–амперные (I – V) характеристики структур Al/La₂O₃/(100/110)LaB₆ и Al/La₂O₃/(100)LaB₆. Кривые I – V измерялись при увеличении напряжения от нуля до максимального значения и при понижении напряжения до нуля, $V > 0$ для Al+, $V < 0$ для Al–. На рис. 61a,b кружки соответствуют повышению напряжения, а квадраты – понижению.

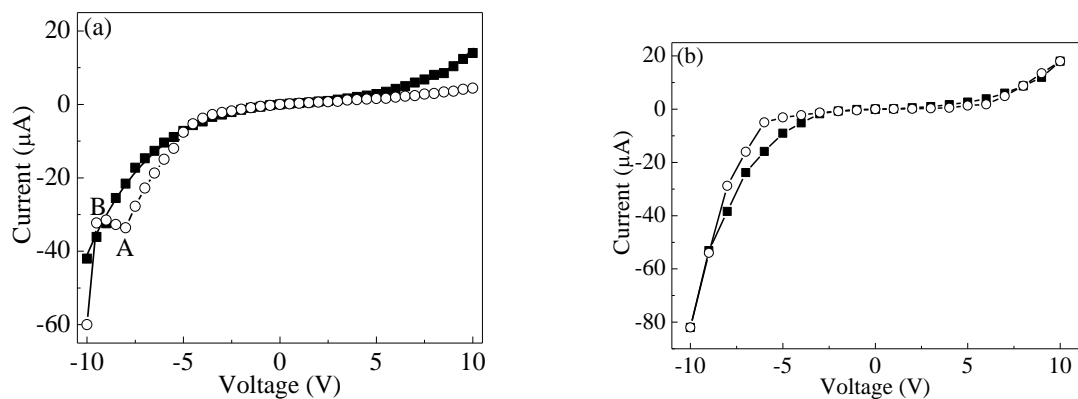


Рис. 61. Вольт–амперные характеристики образцов (a) $\text{Al/La}_2\text{O}_3/(100)\text{LaB}_6$ и (b) $\text{Al/La}_2\text{O}_3/(100/110)\text{LaB}_6$. Кружки соответствуют повышению напряжения, заполненные квадраты – понижению.

Кривые $I-V$ для $\text{Al/La}_2\text{O}_3/(100)\text{LaB}_6$ и $\text{Al/La}_2\text{O}_3/(100/110)\text{LaB}_6$ являются экспоненциальными и асимметричными по полярности, указывая на то, что механизм, ответственный за проводимость, в обоих образцах один и тот же и зависит от величины энергетического барьера на контактах $\text{Al/La}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$. Как видно из рис. 61, ток утечки I при $V < 0$ намного больше, чем при $V > 0$. Максимальный ток утечки для структуры $\text{Al/La}_2\text{O}_3/(100/110)\text{LaB}_6$ был -82 мкА (-0.24 А/см^2), а при напряженности электрического поля -1 МВ/см он уменьшился до -10.3 мкА (-0.03 А/см^2) для $\text{Al/La}_2\text{O}_3/(100)\text{LaB}_6$. Максимальный ток утечки -55 мкА (-0.12 А/см^2) для $\text{Al/La}_2\text{O}_3/(100)\text{LaB}_6$ был получен при напряженности электрического поля -1.82 МВ/см . Резкое увеличение тока при малых изменениях напряжения может быть следствием пробоя. Пробой пленок $\text{La}_2\text{O}_3/(100)\text{LaB}_6$ возникает при $V > -8 \text{ В}$ (точки А и В на рис. 61a). После пробоя кривые $I-V$ воспроизводятся при повторных измерениях, т.е. имеет место неструктурный пробой. Мотт и Герни [168] первыми показали, что большие токи могут проходить через тонкую диэлектрическую пленку, если ток управляет пространственный заряд (уравнения 14, 15). Реальные диэлектрики, особенно такие, как La_2O_3 , сформированные путем отжига LaB_6 , имеют много ловушек из-за структурных

дефектов и нестехиометричности. Для идеального диэлектрика без ловушек $\theta = 1$, а для диэлектрика с ловушками $\theta < 1$. Значения μ для диэлектриков определить нелегко. Из литературных данных эти значения находятся в области $10^{-4} - 10^{-1} \text{ см}^2/\text{Вс}$ [99]. При $\mu = 10^{-1} \text{ см}^2/\text{Вс}$, $\theta = 1$, $V = 2.5 \text{ В}$, $d = 60 \text{ нм}$ и $\varepsilon = 11$ ($2.84 \times 10^{-12} \text{ Ф/см}$) уравнение (1) дает $J \approx 10^4 \text{ А/см}^2$, что гораздо больше измеренных токов ($\sim 10^{-3} \text{ А/см}^2$ при 2.5 В) и соответствует случаю $\theta < 1$ [98, 99]. Если предположить, что $I \propto V^n$ (модифицированный закон Чайлда), то $\log - \log$ зависимость I от V дает экспоненту 1.5 [99]. При слабых электрических полях ($< |2.5| \text{ В}$) $I - V$ зависимость на рис. 5а имеет омическое поведение с наклоном $n \sim 1$. При $V > |2.5| \text{ В}$ имеем $n = 2.7$ и 2.6 соответственно для положительных и отрицательных напряжений. Такое поведение наблюдалось также для структуры $\text{Al/La}_2\text{O}_3/(100/110)\text{LaB}_6$, для которой показатель n равен 2.9 для $V > 0$ и $n = 2.7$ для эквивалентных отрицательных напряжений. Согласно Ламперту [98, 99], случай $n > 2$ означает, что в запрещенной зоне La_2O_3 имеются глубокие уровни электронных ловушек. Наблюдаемое $I - V$ поведение пленок La_2O_3 соответствует проводимости, обусловленной током, ограниченным пространственным зарядом [155]. При положительном напряжении ($\text{Al}+$) электроны инжектируются из нижнего электрода LaB_6 в La_2O_3 и захватываются ловушками, что приводит к маленьким токам утечки. Ток начинает увеличиваться с напряжением из-за высвобождения носителей заряда из ловушек.

Изменение емкости конденсаторов $\text{Al/La}_2\text{O}_3/(100)\text{LaB}_6$ и $\text{Al/La}_2\text{O}_3/(100/110)\text{LaB}_6$ с изменением напряжения представлено на рис. 62. Емкость не изменяется при $V > 0$, она незначительно понижается с увеличением напряжения, когда минус приложен на Al электрод. Такое понижение может быть связано как с подвижными, так и с локальными зарядами, захваченными ловушками. Скачок при $V = 0$ возникает в результате асимметрии МОМ структуры из-за разной величины потенциального барьера на контактах. Когда два металла с работами выхода Φ_1 и Φ_2 контактируют с диэлектриком для

создания МОМ структуры, барьер для электронной инжекции из первого металла в диэлектрик равен $\Delta\Phi_1 = \Phi_1 - \chi$, а барьер для второго перехода металл–диэлектрик есть $\Delta\Phi_2 = \Phi_2 - \chi$. Параметры, соответствующие асимметричной структуре Al/La₂O₃/LaB₆ следующие: $\Phi_1 \approx 2.6$ эВ для LaB₆, $\Phi_2 \approx 4.2$ эВ для Al, $E_g \approx 5$ эВ, $\chi \approx 1.7$ эВ, $\Delta\Phi \approx 0.9$ эВ для $\Delta V \approx 2.5$ эВ.

Диэлектрическая проницаемость La₂O₃ рассчитана по следующей формуле:

$$C_{ox} = \frac{\varepsilon_0 A}{d_{ox}} \quad (19)$$

где d_{ox} - толщина оксидного слоя, A - площадь верхнего электрода. Для структур La₂O₃/(100/110)LaB₆ и La₂O₃/(100)LaB₆ диэлектрические проницаемости соответственно равны 4 и 11.

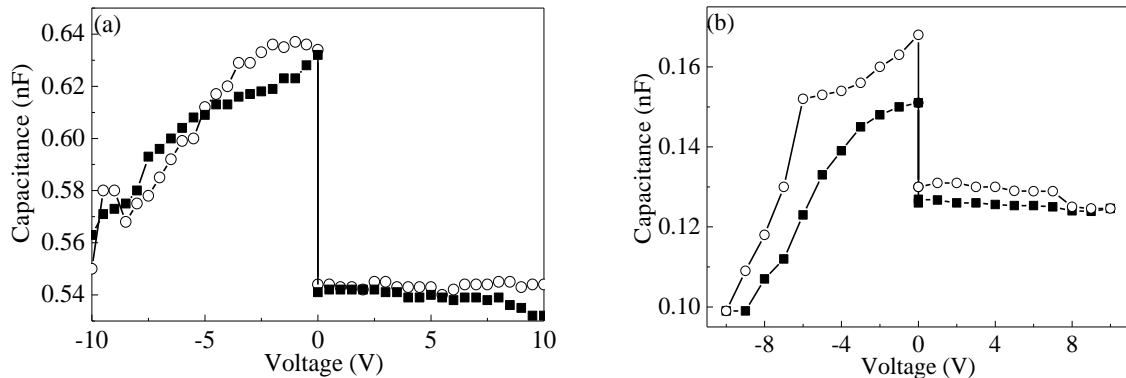


Рис. 62. Вольт–фарадные характеристики структур (a) Al/La₂O₃/(100)LaB₆ и (b) Al/La₂O₃/(100/110)LaB₆. Пустые кружки соответствуют повышению напряжения, заполненные квадраты - понижению.

На рис. 63 представлена схема для измерения плотности тока электронной эмиссии, где медная пластинка использована в качестве анода, изолированного от пленки (100)LaB₆ тефлоновой прокладкой толщиной 0.13 мм. Вакуум в камере достигал 5×10^{-3} Тор. Ток измерялся с помощью микроамперметра посто-

янного тока М-2000, напряжение подавалось от высоковольтного источника постоянного напряжения ПВ-2-2. Диаметр “сечения” тока эмиссии составлял 8 мм. Зависимости плотности тока эмиссии от напряженности поля U для пленки $(100)\text{LaB}_6$ до и после отжига представлены на рис. 64. Пороговая напряженность до отжига составляет ~ 65 кВ/см. С увеличением напряженности до 130 кВ/см ток эмиссии

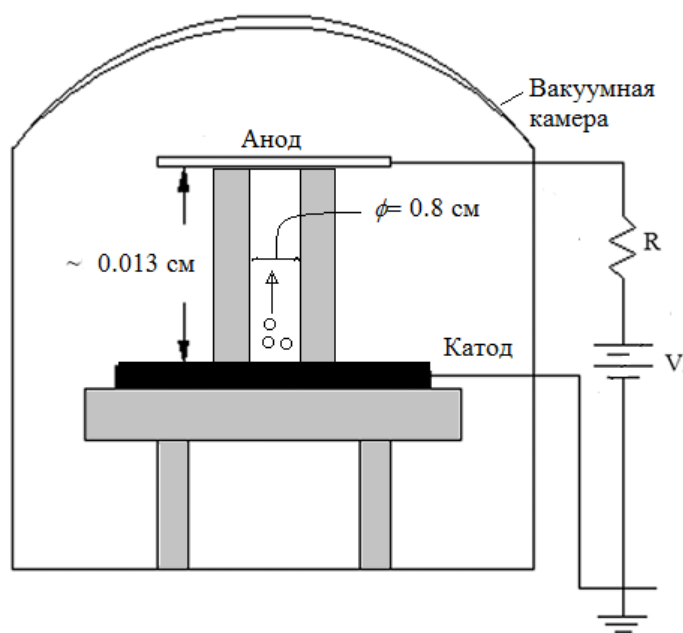


Рис. 63. Схема для измерения тока эмиссии.

возрастает до 1.2 мкА/см². Кривая 1 имеет линейный участок (для $U > 90$ кВ/см), соответствующий зависимости Фаулера–Нордгейма [93]: $J \sim U^2 \exp(-b/U)$, где b – константа, не зависящая от U . На вставке рис. 65 в координатах Фаулера–Нордгейма приведена вольт-амперная зависимость для пленки $(100)\text{LaB}_6$ до отжига. После отжига ток эмиссии заметно понизился и составил ~ 0.05 мкА/см² при пороговой напряженности ~ 100 кВ/см, что сравнимо с точностью измерения микроамперметра.

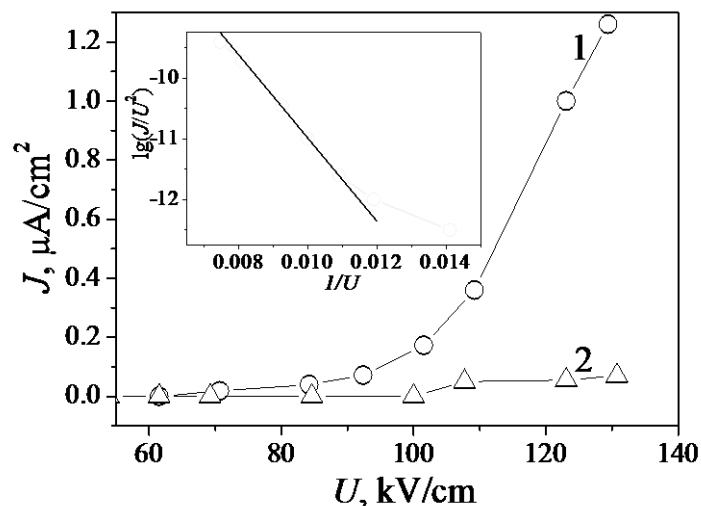


Рис. 64. Зависимость плотности тока электронной эмиссии от приложенного напряжения для $\text{LaB}_6(100)$ до (1) и после отжига (2). Вставка – вольт–амперная зависимость электронной эмиссии из $\text{LaB}_6(100)$ до отжига в координатах Фаулера–Нордгейма.

Образование на поверхности $(100)\text{LaB}_6$ оксидного слоя на 2 порядка понижает величину эмиссионного тока, что обусловлено большей работой выхода электрона из оксида лантана ($\Phi \approx 3.3$ эВ) по сравнению с LaB_6 .

Вывод

Путем термического отжига (100) - и смешанно $(100/110)$ -ориентированных пленок LaB_6 получен поверхностный слой оксида лантана кубической симметрии. Из зависимостей тока утечки от напряжения показано, что методом окисления LaB_6 получен оксид лантана кубической симметрии, вольтамперные характеристики которого демонстрируют диодный механизм проводимости. Диэлектрическая проницаемость пленки $c\text{-La}_2\text{O}_3$, полученной на $100(\text{LaB}_6)$, равна 11, что существенно превышает $\epsilon = 4$ в случае $\text{La}_2\text{O}_3/(100/110)\text{LaB}_6$. Ток, ограниченный пространственным зарядом, является основным механизмом, отвечающим за проводимость в структурах $\text{Al}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$, а ток полевой

эмиссии электронов из LaB_6 обусловлен эффектом Фаулера–Нордгейма, который существенно понижается в случае $\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы пленки ZnO с примесью лития 1 и 10 ат.% методом вакуумного электронно-лучевого напыления. Структурные, оптические и электрические измерения пленок ZnOLi, прозрачных (75–95 %) в видимом диапазоне частот показали 1) изменение проводимости пленок от n ($n\text{-ZnO}_1\text{Li}$) к p-типу ($p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}$), 2) возникновение спонтанной поляризации в пленках ZnO_{10}Li и влияние электродов на форму петли гистерезиса, 3) увеличение размеров гранул от 35 нм в ZnO_1Li до 70–100 нм в ZnO_{10}Li при увеличении концентрации лития от 1 до 10 ат.%.

Разработаны элементы бистабильной резистивной памяти в тонкопленочных конденсаторных МОМ и МОП структурах, состоящих из полупроводниковых однослойных донорных $n\text{-ZnO}_1\text{Li}$, акцепторных $p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}$, двойных $p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}/n\text{-ZnO}_1\text{Li}$ и диэлектрических La_2O_3 слоев напыленных на LaB_6 , Pt, FTO, p-Si и n-Si электроды и верхних Al, Au и Ag электродов, позволяющие осуществлять запись и считывание информации с возможностью 3D интеграции.

БРП, полученные без форминга, имеют барьерный межграничный механизм с устойчивыми переключениями до 10^3 и временем хранения данных до 10^5 с, но с маленьким соотношением $R_{\text{ВЫКЛ}}/R_{\text{ВКЛ}}=2\div 8$. Форминг способствует образованию проводящих каналов и УРП с высоким соотношением $R_{\text{ВЫКЛ}}/R_{\text{ВКЛ}}=10^3$, но с пониженной устойчивостью переключений. В зависимости от электродов, выделены три доминирующих механизма проводимости: омический, эмиссия Шоттки и ТОПЗ.

Установлено:

$M/n\text{-ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ ($M=\text{Ag}, \text{Al}, \text{Au}$) структуры проявляет биполярный мемристорный эффект электронного характера, напряжение переключения которого возрастает с увеличением работы выхода электрона из верхнего

электрода (M=Ag, Al, Au). Наиболее низкий энергопотребляемый процесс записи и стирания информации (1.36 и -1.4 В) достигается в Al/ZnO₁Li/LaB₆. Механизм проводимости - омический.

Структура M/p-ZnO₁₀Li/LaB₆ (M=Al, Ag) в зависимости от полярности приложенного поля демонстрирует УРП и МРП, т.е. данная структура при отрицательном смещении напряжения может работать как элемент доступа (диод), при противоположном смещении напряжения - как ячейка памяти (1D/1R). В результате формирования La-O связей на границе ZnO₁₀Li/LaB₆ имеет место необратимый переход от УРП в БРП с повышением времени хранения данных до $7 \cdot 10^4$ с (~ 20 часов). Вольтфарадные характеристики, значения полей смещения структур M/p-ZnO₁₀Li/LaB₆ и M/p-ZnO₁₀Li/La₂O₃/LaB₆ подтверждают присутствие промежуточного слоя.

Измерения ВАХ и импульсных токовременных характеристик гетероструктур Au/ZnO₁₀Li/ZnO₁Li/LaB₆, показывают, что резистивное переключение происходит на p-n переходе, ширина и величина которого модулируются поляризацией слоя ZnO₁₀Li. Оценено влияние поляризации на изменение потенциального барьера p-n перехода $\Delta\Phi \sim 0.1$ эВ. Данная структура имеет наилучшие мемристивные параметры ($R_{\max}/R_{\min}=10$, время хранения информации более 3 часов и число циклов переключения более 300) по сравнению с однослойными аналогами и является одновременно диодным селектором и переключающим элементом памяти, в отличие от систем, где отдельные структуры из разных материалов играют эту роль в отдельности.

Сформированы элементы униполярной резистивной памяти на основе p-ZnO₁₀Li пленок с нижним Pt электродом. Показано, что структуры Ag/p-ZnO₁₀Li/Pt имеют высокое соотношение $R_{\text{BC}}/R_{\text{HC}} \cong 5 \times 10^3$ при низких напряжениях переключения 0.6/0.24, что объясняется формированием/разрушением нитеобразных проводящих каналов, состоящие из кислородных вакансий, по которым электроны перемещаются, обуславливая

омическую проводимость в области низких напряжений и ТОПЗ при высоких напряжениях.

Обнаружено БРП в структурах с прозрачным нижним электродом (FTO), M/p-Li₁₀ZnO/FTO (M=Au, Ag). Наибольшее число циклов перезаписи (10^3) достигается в Au/p-ZnO₁₀Li/FTO. Установлено влияние отжига на увеличение и уменьшение проводимости p-ZnO₁₀Li и n-ZnO₁Li пленок, соответственно; обнаружена инверсия БРП (изменение полярности переключения) в Ag/ZnO₁₀Li/FTO, механизм переноса заряда изменяется от Шоттки к ТОПЗ.

Обнаружена впервые отрицательная дифференциальная проводимость в пленках оксида лантана, напыленных на кремниевые подложки (Al/La₂O₃-OH/n-Si и Al/La₂O₃-OH/p-Si). Механизм ОДП обусловлен протонной проводимостью, вызванной связанными гидроксильными группами на поверхности La₂O₃.

Термический нагрев LaB₆ может являться одним из технологических приемов для изготовления La₂O₃/LaB₆ диодных элементов. РП в Ag/La₂O₃/LaB₆ не обнаружено.

В пользу униполярной памяти выступает факт использования p-ZnO₁₀Li оксида с напряжениями переключений менее 1.5 В одной полярности и высоким соотношением $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}} \sim 10^3$. А в пользу БРП с высоким временем хранения и устойчивостью говорит возможность создания системы 1D1R, позволяющая надеяться на реализацию легко масштабируемой cross-point архитектуры.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Waser R., Aono M., Nanoionics-based resistive switching memories. *Nature Mater.* **6**, 833, 2007
2. Chua L., Memristor – The Missing Circuit Element, *IEEE Trans. CT* **18**, 507, 1971
3. Chua L., Resistance switching memories are memristors. *Appl. Phys. A* **102**, 765, 2011
4. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R. & Williams R. S., The missing memristor found, *Nature* **453**, 80, 2008
5. Feng M., Yang J. J., Borghetti J., Medeiros-Ribeiro G. & Williams R. S., Observation of two resistance switching modes in TiO₂ memristive devices electroformed at low current, *Nanotechnology* **22**, 254007, 2011
6. Waser R., Dittmann R., Staikov G. & Szot K., Redox-based resistive switching memories – Nanoionic mechanisms, prospects, and challenges, *Adv. Mater.* **21**, 2632, 2009
7. Sawa A., Resistive switching in transition metal oxides, *Mater. Today* **11**, 28, 2008
8. Xiao-Jian Zhu, Jie Shang and Run-Wei Li, Resistive switching effects in oxide sandwiched structures, *Front. Mater. Sci.* **6**, 183, 2012
9. Doo Seok Jeong, Reji Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru and Cheol Seong Hwang, Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status, *Rep. Prog. Phys.*, **75**, 076502, 2012
10. Hickmott T. W., Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films, *J. Appl. Phys.* **33**, 2669, 1962
11. Dearnaley G., Stoneham A. M. & Morgan D. V., Electrical phenomena in amorphous oxide films. *Rep. Prog. Phys.* **33**, 1129, 1970
12. Wuttig M. & Yamada N., Phase-change materials for rewriteable data storage, *Nature Mater.* **6**, 824, 2007

13. Raoux S., Welnic W. & Ielmini D., Phase change materials and their application to nonvolatile memories, *Chem. Rev.* **110**, 240, 2009
14. Parkin S., Kaiser C., Panchula A., Rice P. M., Hughes B., Samant M., Yang S. H., Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers, *Nature Mater.* **3**, 862, 2004
15. Nian Y. B., Strozier J., Wu N. J., Chen X. & Ignatiev A., Evidence for an oxygen diffusion model for the electric pulse induced resistance change effect in transition-metal oxides, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146403, 2007
16. Karg S. F., Meijer G. I., Bednorz J. G., Rettner C. T., Schrott A. G., Joseph E. A., Lam C. H., Janousch M., Staub U., La Mattina F., Alvarado S. F., Widmer D., Stutz R., Drechsler U., Caimi D., Transition-metal-oxide-based resistance-change memories, *IBM J. Res. Dev.* **52**, 481, 2008
17. Yang J. J., Strachan J. P., Miao F., Zhang M. X., Pickett M. D., Yi W., Ohlberg D. A., Medeiros-Ribeiro G., Stanley Williams R., Metal/TiO₂ interfaces for memristive switches, *Appl. Phys. A* **102**, 785, 2011
18. Jeong D. S., Schroeder H. & Waser R., Coexistence of bipolar and unipolar resistive switching behaviors in a Pt/TiO₂/Pt stack. *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, G51, 2007
19. Choi B. J., Jeong D. S., Kim S. K., Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition, *J. Appl. Phys.* **98**, 033715, 2005
20. Borghetti J., Strukov D., Pickett M., Joshua Yang J., Stewart D., Stanley Williams D., Electrical transport and thermometry of electroformed titanium dioxide memristive switches, *J. Appl. Phys.* **106**, 124504, 2009
21. Yoon K. J., Lee M. H., Kim G. H., Song S. J., Seok J. Y., Han S., Yoon J. H., Kim K. M., Hwang C. S., Memristive tri-stable resistive switching at ruptured conducting filaments of a Pt/TiO₂/Pt cell, *Nanotechnology* **23**, 185202, 2012
22. Kim K. M., Choi B. J., Shin Y. C., Choi S. & Hwang C. S., Anode-interface localized filamentary mechanism in resistive switching of TiO₂ thin films, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 012907, 2007

23. Jameson J. R. & Nishi Y., Role of hydrogen ions in TiO₂-based memory devices, *Integr. Ferroelectr.* **124**, 112, 2011
24. Kim K. M., Song S. J., Kim G. H., Seok J. Y., Lee M. H., Yoon J. H., Park J., Hwang C. S., Collective motion of conducting filaments in Pt/n-Type TiO₂/p-Type NiO/Pt stacked resistance switching memory, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1587, 2011
25. He J., Behera R. K., Finnis M. W., Li X., Dickey E., Phillpot S., Sinnott S., Prediction of high-temperature point defect formation in TiO₂ from combined ab initio and thermodynamic calculations, *Acta Mater.* **55**, 4325, 2007
26. Kwon D. H., Kim K. M., Jang J. H., Jeon J. M., Lee M. H., Kim G. H., Li X. S., Park G. S., Lee Bora, Han S., Kim M., Hwang C. S., Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory, *Nature Nanotech.* **5**, 148, 2010
27. Chang S. H., Lee J. S., Chae S. C., Lee S. B., Liu C., Kahng B., Kim D. W., Noh T. W., Occurrence of both unipolar memory and threshold resistance switching in a NiO Film, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 026801, 2009
28. Hongjun Wang, Changwei Zou, Lin Zhou, Canxin Tian, Dejun Fu, Resistive switching characteristics of thin NiO film based flexible nonvolatile memory devices, *In Microelectronic Engineering*, **91**, 144, 2012
29. Seo S., Lee M. J., Seo D. H., Jeoung E. J., Suh D., Joung Y., Yoo I., Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5655, 2004
30. Chang S. H., Chae S. C., Lee S. B., Liu C., Noh T. W., Lee J. S., Kahng B., Jang J. H., Kim M. Y., Kim D., Jung C., Effects of heat dissipation on unipolar resistance switching in Pt/NiO/Pt capacitors, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 183507, 2008
31. Goux L., Lisoni J. G., Jurczak M., Wouters D., Courtrade L., Muller Ch., Coexistence of the bipolar and unipolar resistive-switching modes in NiO cells made by thermal oxidation of Ni layers, *J. Appl. Phys.* **107**, 024512, 2009

32. Sung In Kim, Jae Hak Lee, Young Wook Chang, Sung Sic Hwang and Kyung-Hwa Yoo, Reversible resistive switching behaviors in NiO nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 033503, 2008
33. Kim K. M., Choi B. J., Song S. J., Kim G. H. & Hwang C. S., Filamentary resistive switching localized at cathode interface in NiO thin films. *J. Electrochem. Soc.* **156**, G213, 2009
34. Guan W. H., Liu M., Long S. B., Liu Q. & Wang W., On the resistive switching mechanisms of Cu/ZrO₂:Cu/Pt, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 223506, 2008
35. Gutowski M., Jaffe J., Liu C. -L., Stoker M., Hegde R., Rai R., Tobin P., Thermodynamic stability of high-K dielectric metal oxides ZrO₂ and HfO₂ in contact with Si and SiO₂, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1897, 2002
36. Seo Y., Lee S., An I., Song C., Jeong H., Conduction mechanism of leakage current due to the traps in ZrO₂ thin film, *Semicond. Sci. Technol.* **24**, 115016, 2009
37. Seunghyup Lee, Heejin Kim, Dong-Jin Yun, Shi-Woo Rhee, and Kijung Yong, Resistive switching characteristics of ZnO thin film grown on stainless steel for flexible nonvolatile memory devices, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 262113, 2010
38. Chun-Cheng Lin, Jian-Fu Tang, Hsiu-Hsien Su, Cheng-Shong Hong, Chih-Yu Huang, and Sheng-Yuan Chu, Multi-step resistive switching behavior of Li-doped ZnO resistance random access memory device controlled by compliance current, *J. Appl. Phys.* **119**, 244506, 2016
39. Simanjuntak F. M., Panda D., Wei K.-H. & Tseng T.-Y., Status and Prospects of ZnO-Based Resistive Switching Memory Devices, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, 368, 2016
40. Wang X., Qian W, Guan L., Wang W., Xing B., Yan X., Zhang S., Sha J., Wang Y., Influence of metal electrode on the performance of ZnO based resistance switching memories, *J. Appl. Phys.*, **122**, 154301, 2017
41. Kim S., Moon H., Gupta D., Yoo S., Choi Y., Resistive Switching Characteristics of Sol–Gel Zinc Oxide Films for Flexible Memory Applications, *IEEE Trans. Electr. Dev.* **56**, 696, 2009

42. Laurenti M., Porro S., Pirri S. F., Ricciardi C., Chiolerio A., Zinc Oxide Thin Films for Memristive Devices: A Review, *Critical Reviews in Solid State and Mater. Sci.* **42**, 153, 2017
43. Lin Chen, Qing-Qing Sun, Jing-Jing Gu, Yan Xu, Shi-Jin Ding, David Wei Zhang, Bipolar resistive switching characteristics of atomic layer deposited Nb₂O₅ thin films for nonvolatile memory application, *Appl. Phys.*, **11**, 849, 2011
44. Kou-Chen Liu, Wen-Hsien Tzeng, Kow-Ming Chang, Yi-Chun Chan, Chun-Chih Kuo, Chun-Wen Cheng, The resistive switching characteristics of a Ti/Gd₂O₃/Pt RRAM device, *Microelectron. Reliab.*, **50**, 670-673, 2010
45. Hu Q., Park M., Shim J. H., Yoon T. S., Choi Y. J., Kang C. J., Bipolar resistive switching behavior in Au/Pt-Fe₂O₃ core-shell nanoparticles assembly/Ti with 3×3 crossbar array structure, *Microelectron. Eng.*, **127**, 40, 2014
46. Yu S.M., Guan X.M., Wong H.S.P., Conduction mechanism of TiN/HfO_x/Pt resistive switching memory: A trap-assisted-tunneling model, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 063507, 2011
47. Yao J., Zhong L., Natelson D. & Tour J. M., Silicon oxide: A non-innocent surface for molecular electronics and nanoelectronics studies, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 941, 2011
48. Huang R., Zhang L., Gao D., Pan Y., Qin S., Tang P., Cai Y., Wang Y., Resistive switching of silicon-rich-oxide featuring high compatibility with CMOS technology for 3D stackable and embedded applications, *Appl. Phys. A* **102**, 927, 2011
49. Yang J. J., Zhang M. X., Strachan J. P., Miao F., Pickett M., Kelley D., Medeiros-Ribeiro G., Stanley Williams R., High switching endurance in TaO_x memristive devices, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 232102, 2010
50. Sung-Hwan Bae, Sangmin Lee, Hyun Koo, Long Lin, Bong Hyun Jo, Chan Park and Zhong Lin Wang, The Memristive Properties of a Single VO₂ Nanowire with Switching Controlled by Self-Heating, *Adv. Mater.* **25**, 5098, 2013

51. Hao-Yu Wang, Shyankay Jou, Bohr-Ran Huang, Wan-Jhen Song and Tzu-Zing Mao, Complementary resistive switching of annealed Ti/Cu₂O/Ti stacks, *Appl. Phys. Exp.*, **9**, 045801 2016
52. Jiang A. Q., Wang C., Jin K., Liu X., Scott J., Hwang C. S., Tang T. A., Lu H. B., Yang G. Z., A resistive memory in semiconducting BiFeO₃ thin-film capacitors, *Adv. Mater.* **23**, 1277, 2011
53. Zhongqiang Hu, Qian Li, Meiya Li, Qiangwen Wang, Yongdan Zhu, Xiaolian Liu, Xingzhong Zhao, Yun Liu, and Shuxiang Dong, Ferroelectric memristor based on Pt/BiFeO₃/Nb-doped SrTiO₃ heterostructure, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 102901, 2013
54. Wei L, Jiaa C., Zhang W., Distinguish and control the multi-level resistive switching for ferroelectric layer and interface in a YMnO₃/Nb:SrTiO₃ device, *RSC Adv.* **6**, 1445, 2016
55. Jung C. H., Woo S. I., Kim Y. S., No K. S., Reproducible resistance switching for BaTiO₃ thin films fabricated by RF-magnetron sputtering, *Thin Solid Films* **519**, 3291, 2011
56. Szot K., Speier W., Bihlmayer G., Waser R., Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃. *Nature Mater.* **5**, 312, 2006
57. Muenstermann R., Menke T., Dittmann R, Waser, R., Coexistence of filamentary and homogeneous resistive switching in Fe-doped SrTiO₃ thin film memristive devices. *Adv. Mater.* **22**, 4819, 2010
58. Janousch M., Meijer G. I., Staub U., Delley B., Karg S., Andreasson B., Role of oxygen vacancies in Cr-doped SrTiO₃ for resistance-change memory., *Adv. Mater.* **19**, 2232, 2007
59. Beck A., Bednorz J. G., Gerber C., Rossel C., Widmer D., Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 139, 2000
60. Baikalov A., Wang Y., Shen B., Lorenz B., Tsui S., Sun Y., Xue Y., Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the Ag-Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ interface. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 957, 2003

61. Magyari-Köpe B., Tendulkar M., Park S-G., Lee H. D., Nishi Y., Resistive switching mechanisms in random access memory devices incorporating transition metal oxides: TiO₂, NiO and Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, *Nanotechnology* **22**, 254029, 2011
62. Quintero M., Levy P., Leyva A. G., Rozenberg M. J., Mechanism of electric-pulse-induced resistance switching in manganites., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116601, 2007
63. Rubi D., Tesler Alposta I., Kalstein A., Ghenzi N., Gomez-Marlasca F., Rozenberg E., Levy P., Two resistive switching regimes in thin film manganite memory devices on silicon, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 163506, 2013
64. Liu S. Q., Wu N. J., Ignatiev A., Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2749, 2000
65. Standley B., Bao W., Zhang H., Bruck J., Ning Lau C., Bockrath M., Graphene-based atomic-scale switches. *Nano Lett.* **8**, 3345, 2008
66. Escudero-López M., Amat E., Rubio A., Pouyan P., An experience with chalcogenide memristors, and implications on memory and computer applications, *IEEE DCIS*, **1**, 2016 (DOI: 10.1109/DCIS.2016.7845387)
67. Stewart D. R., Ohlberg D., Beck P., Chen Y., Stanley Williams R., Jeppesen J., Nielsen K., Fraser Stoddart J., Molecule-independent electrical switching in Pt/organic monolayer/Ti devices, *Nano Lett.* **4**, 133, 2003
68. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Zinc Oxide – From Synthesis to Application: A Review, *Materials*, **7**, 2833, 2014
69. Jian Zhang, Hui Yang, Qi-long Zhang, Shurong Dong, J.K. Luo, Structural, optical, electrical and resistive switching properties of ZnO thin films deposited by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition, *Appl. Surf. Sci.*, **282**, 390, 2013
70. Aghamalyan N., Kafadaryan E., Hovsepyan R., Petrosyan S., Absorption and reflection analysis of transparent conductive Ga-doped ZnO films, *Semicond. Sci. Tech.* **20**, 80, 2005
71. Aghamalyan N. R., Kafadaryan E. A., Hovsepyan R. K., Effect of lithium and gallium impurities on opto-electrical properties of ZnO films, *Trends in*

Semiconductor Science 81-110, chapter 4, Ed. Thomas B. Elliot, Nova Science Publishers, New York, 2005.

72. Kafadaryan Y., Petrosyan S., Hayrapetyan A., Hovsepyan R., Manukyan A., Vardanyan E., Goulanian E., Zerrouk A., Infrared 45° Reflectometry of Li Doped ZnO Films, *J. Appl. Phys.*, **95**, 3005, 2004

73. Xiong K., Robertson J., Oxygen vacancies in high dielectric constant oxides La_2O_3 , Lu_2O_3 , and LaLuO_3 , *Appl. Phys. Lett.* **95**, 022903, 2009

74. Qi-Ya L., Ze-Bo F., Ting J., Shi-Yan L., Yong-Sheng T., JiaJun C., Yan-Yan Z., Band alignment and band gap characterization of La_2O_3 films on Si substrates grown by radio frequency magnetron sputtering. *Chin. Phys. Lett.* **31**, 027702, 2014

75. Wang Y., Jia R., Li C., Zhang Y., Electric properties of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ MOS capacitors with different annealing temperatures, *AIP Adv.* **5**, 087166, 2015

76. Juan T., Lin C., Shih W., Yang C., Lee J. Y., Shye D. C., Lu J. H., Fabrication and characterization of metal-ferroelectric ($\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$)-insulator (La_2O_3)-semiconductor capacitors for nonvolatile memory applications, *J. Appl. Phys.* **105**, 061625, 2009

77. Kim K-H., Gaba S., Wheeler D., Cruz-Albrecht J. M., Hussain T., Srinivasa N., Lu W., A functional hybrid memristor crossbar-array/CMOS system for data storage and neuromorphic applications, *Nano Lett.* **12**, 389, 2012

78. Strukov D., Alibart F., Stanley Williams, R., Thermophoresis/diffusion as a plausible mechanism for unipolar resistive switching in metal-oxide-metal memristors, *Appl. Phys. A* **107**, 509, 2012

79. Yang Z., Ko C., Ramanathan S., Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions, *Ann. Rev. Mater. Res.* **41**, 337, 2011

80. Ielmini D., Bruchhaus R., Waser R., Thermochemical resistive switching: materials, mechanisms, and scaling projections., *Phase Transit.* **84**, 570, 2011

81. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J. M., In situ imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch. *Sci. Rep.* **2**, 242, 2012

82. Lim E. W., Ismail R., Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey, *Electronics*, **4**, 586, 2015
83. Pickett M. D., Borghetti J., Yang J. J., Medeiros-Ribeiro G., Williams R. S., Coexistence of memristance and negative differential resistance in a nanoscale metal-oxide-metal system. *Adv. Mater.* **23**, 1730–1733, 2011
84. Jeong D. S., Thomas R., Katiyar S., Scott J., Kohlstedt H., Petraru A., Hwang C. S., Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status. *Rep. Prog. Phys.* **75**, 076502, 2012
85. Valov I., Waser R., Jameson J. R., Kozicki M. N., Electrochemical metallization memories-fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology* **22**, 254003, 2011
86. Lu W., Jeong D. S., Kozicki M., Waser R., Electrochemical metallization cells-blending nanoionics into nanoelectronics, *Mater. Res. Soc. Bull.* **37**, 124, 2012
87. Hasegawa T., Terabe K., Tsuruoka T., Aono M., Atomic switch: Atom/ion movement-controlled devices for beyond von-Neumann computers. *Adv. Mater.* **24**, 252, 2012
88. Hirose Y., Hirose H., Polarity-dependent memory switching and behavior of Ag dendrite in Ag-photodoped amorphous As_2S_3 films, *J. Appl. Phys.* **47**, 2767, 1976
89. West W. C., Sieradzki K., Kardynal B., Kozicki M. N., Equivalent circuit modeling of the Ag vertical bar $As_{0.24}S_{0.36}Ag_{0.40}$ vertical bar Ag system prepared by photodissolution of Ag. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2971, 1998
90. Yang J. J., Miao F., Pickett M., Ohlberg D., Stewart D., Lah C., Williams R., The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches. *Nanotechnology* **20**, 215201, 2009
91. Gomez-Marlasca F., Ghenzi N., Rozenberg M. J., Levy P., Understanding electroforming in bipolar resistive switching oxides, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 042901, 2011

92. Jeong D. S., Schroeder H., Breuer U., Waser R., Characteristic electroforming behavior in Pt/TiO₂/Pt resistive switching cells depending on atmosphere, *J. Appl. Phys.* **104**, 123716, 2008
93. Зи С., Физика полупроводниковых приборов, Москва, Мир, 1984
94. Chiu F.C., A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, 578168, 2014.
95. Chiu F. C., Mondal S., Pan T. M., Structural and Electrical Characteristics of Alternative High-k Dielectric for CMOS Application, *High-k Gate Dielectrics for CMOS Technology*, 111, ed. He G., Sun Z., Wiley-WCH verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012
96. Rose A., Space-Charge-Limited Currents in Solids. *Phys. Rev.* **97**, 1538, 1955
97. Seo Y., Lee S., An I., Song C., Jeong H., Conduction mechanism of leakage current due to the traps in ZrO₂ thin film, *Semicond. Sci. Tech.* **24**, 115016, 2009
98. Lampert M., Simplified theory of space-charge-limited currents in an insulator with traps, *Phys. Rev.* **103**, 1648, 1956
99. Lampert M. A., Mark P., *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, 1970
100. Yang J. J., Strachan J. P., Xia Q., Ohlberg D. A., Kuekes P., Kelley R., Stickle W., Stewart D., Medeiros-Ribeiro G., Stanley Williams R., Diffusion of adhesion layer metals controls nanoscale memristive switching, *Adv. Mater.* **22**, 4034, 2010
101. Stewart D. R., Ohlberg D., Beck P., Chen Y., Stanley Williams R., Jeppesen, J., Nielsen K., Fraser Stoddart J., Molecule-independent electrical switching in Pt/organic monolayer/Ti devices. *Nano Lett.* **4**, 133, 2003
102. Комолов С., Аляев Ю., О влиянии свойств подложки на электронную структуру интерфейсов органических пленок на неорганических подложках, *ЖТФ*, **77**, 61, 2007
103. Standley B., Wenzhong Bao, Hang Zhang, Jehoshua Bruck, Chun Ning Lau, Marc Bockrath, Graphene-based atomic-scale switches, *Nano Lett.* **8**, 3345, 2008

104. Yao J., Zhong L., Natelson D., Tour J. M., Silicon oxide: A non-innocent surface for molecular electronics and nanoelectronics studies. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 941, 2011
105. Janousch M. et al. Role of oxygen vacancies in Cr-doped SrTiO₃ for resistance-change memory. *Adv. Mater.* **19**, 2232, 2007
106. Nian Y. B., Strozier J., Wu N. J., Chen X., Ignatiev A., Evidence for an oxygen diffusion model for the electric pulse induced resistance change effect in transition-metal oxides. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146403, 2007
107. Strachan J. P., Pickett M. D., Yang J. J., Aloni S., Kilcoyne D., Medeiros-Ribeiro G., Stanely-Wiliams R., Direct identification of the conducting channels in a functioning memristive device. *Adv. Mater.* **22**, 3573–3577, 2010
108. He J., Behera R. K., Finnis M., Li X., Dickey E., Phillpot S., Sinnott S., Prediction of high-temperature point defect formation in TiO₂ from combined ab initio and thermodynamic calculations. *Acta Mater.* **55**, 4325, 2007
109. Nagashima K., Yanagida T., Oka K., Kanai M., Klamchuen A., Kim J. S., Park B. H., Kawai T., Intrinsic mechanisms of memristive switching. *Nano Lett.* **11**, 2114, 2011
110. Yajima T., Fujiwara K., Nakao A., Kobayashi T., Tanaka A., Sunouchi K., Suzuki Y., Takeda M., Kojima K., Nakamura Y., Spatial redistribution of oxygen ions in oxide resistance switching device after forming process, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 060215, 2010
111. Tsuruoka T., Terabe K., Hasegawa T., Valov I., Waser R., Aono M., Effects of moisture on the switching characteristics of oxidebased, gapless-type atomic switches. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 70, 2011
112. Kyung Min K., Doo Seok J., Cheol Seong H., Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook, *Nanotechnology* **22**, 254002, 2011

113. Strachan J. P., Strukov D., Borghetti J., Yang J., Medeiros-Ribeiro G., Stanley-Williams R., The switching location of a bipolar memristor: chemical, thermal and structural mapping, *Nanotechnology* **22**, 254015, 2011
114. Chang S. H., Chae S., Lee S., Liu C., Who T., Lee J., Kahng B., Jang J., Kim M., Kim D.-W., Jung C., Effects of heat dissipation on unipolar resistance switching in Pt/NiO/Pt capacitors, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 183507, 2008
115. Yang J. J., Pickett M., Li X., Ohlberg D., Stewart D., Stanley-Williams R., Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, *Nature Nanotech.* **3**, 429, 2008
116. Yang J. J., Borghetti J., Murphy D., Stewart D. R., Williams R. S., A family of electronically reconfigurable nanodevices. *Adv. Mater.* **21**, 3754, 2009
117. Chanthbouala A., Crassous A., Garcia V., Bouzehouane K., Fusil S., Moya X., Allibe J., Dlubak B., Grollier J., Xavier S., Deranlot C., Moshar A., Proksch R., Mathur N., Bibes M., Barthelemy A., Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions, *Nature Nanotech.* **7**, 101, 2012
118. Parkin S. S., Kaiser C., Panchula A., Rice P., Hughes B., Samant M., Yang S., Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers, *Nature Mater.* **3**, 862, 2004
119. Zhang J., Ding Y., Xue X., Ganjing Wu, Y., Xie Y., Lin Y., A 3D RRAM using stackable 1TXR memory cell for high density application, 2009 International Conference on Communications, Circuits and Systems, Milpitas, CA, 917, 2009
120. Kim K-H., Gaba S., Wheeler D., Cruz-Albrecht J., Hussain T., Srinivasa N., Lu W., A functional hybrid memristor crossbar-array/CMOS system for data storage and neuromorphic applications, *Nano Lett.* **12**, 389, 2012
121. Trenary M., Surface science studies of metal hexaborides, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **13**, 023002, 2012
122. Yamamoto N., Rokuta E., Hasegawa Y., Nagao T., Trenary M., Oshima C., Otani S., Oxygen Adsorption sites on the PrB₆ (100) and LaB₆ (100) surfaces, *Surf. Sci.* **348**, 133, 1996

123. Yorisaki T., Tillekaratne A., Ren Y., Moriya Y., Oshima C., Otani S., Trenary M., Adsorption and dissociation of water on LaB₆(100) investigated by surface vibrational spectroscopy, *Surf. Sci.* **606**, 247, 2012
124. Igityan A., Kafadaryan Y., Aghamalyan N., Petrosyan S., Badalyan G., Hovepyan R., Gambaryan I., Eganyan A., Smerjian H., Kuzanyan A., Structural and electrical characteristics of lanthanum oxide formed on surface of LaB₆ film by annealing. *Thin Solid Films* **564**, 415–418, 2014
125. Сонин А., Струков Б., Введение в сегнетоэлектричество, «Высшая школа», Москва, 1970
126. Уханов Ю., Оптические свойства полупроводников, «Наука», Москва, 1977
127. Ajay Rakkesh R., Balakumar S., Structural, electrical transport and optical studies of Li ion doped ZnO nanostructures, *Processing and Application of Ceramics*, **8-1**, 7, 2014
128. Wardle M. G., Goss J. P., Briddon P., Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping, *Phys. Rev. B* **71**, 155205, 2005
129. Wang X. S., Wu Z. C., Webb J. F., Liu Z. G., Ferroelectric and dielectric properties of Li-doped ZnO thin films prepared by pulsed laser deposition, *Applied Physics A*, **77**, 561-565, 2003
130. Fan J. C., Sreekanth K. M., Xie Z., Chang L. C., Rao K. V., p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices, *Progress in Materials Science*, **58**, 874, 2013
131. Saito Y., Morimura W., Kuratani R., Nishikawa S., Factors Controlling the Ionic Mobility of Lithium Electrolyte Solutions in Separator Membranes, *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 3619, 2016
132. Roger Wold, Investigation of defect properties of Li in ZnO: A first-principles study of vibrational frequencies, transition rates and diffusion profiles of Li and Li-complexes in ZnO, Master Thesis at the Department of Physics under the Program: “Materials, Energy and Nanotechnology” University of Oslo, December 2013

133. Rauch C., Gehlhoff W., Wagner M., Malguth E., Callsen G., Kirste R., Salameh B., Hoffmann A., Polarz S., Aksu Y., Driess M., Lithium related deep and shallow acceptors in Li-doped ZnO nanocrystals, JAP, **107**, 2, 2010
134. Igityan A., Aghamalyan N., Petrosyan S., Badalyan G., Kafadaryan Y., Resistive switching in Li-doped ZnO films, Phys. Stat. Sol. a, **215**, 1700353, 2018
135. Lu J. G., Zhang Y. Z., Ye Z. Z., Zeng Y. J., He H. P., Zhu L. P., Huang, J. Y. Wang L., Yuan J., Zhao B. H., Li X. H., Appl. Phys. Lett. **89**, 112113, 2006
136. Zeng Y. J., Ye Z. Z., Lu J. G., Xu W. Z., Zhu L. P., Zhao B. H., Appl. Phys. Lett. **89**, 042106, 2006
137. Lin C-C., Tseng Z-L., Lo K-Y., Huang C-Y., Hong C-S., Chu S-Y., Chang C-C. and Wu C-J., Appl. Phys. Lett. **101**, 203501, 2012
138. Lin C-C., Tang J-F., Su H-H., Hong C-S., Huang C-Y., Chu S-Y., J. Appl. Phys. **119**, 244506, 2016
139. Von U. Gösele, Fast Diffusion in Semiconductor, Ann. Rev. Mater.Science, **18**, 257, 1988
140. Russo U., Cagli C., Spiga S., Cianci E., Ielmini D., Impact of Electrode Materials on Resistive-Switching Memory Programming, IEEE Electron Device Letters, 30, 817, 2009
141. Kafadaryan Y., Igityan A., Aghamalyan N., Petrosyan S., The effect of bottom LaB₆ electrode and La₂O₃ interlayer on resistance switching in devices based on Li-doped ZnO films, Physica Status Solidi (A): **213**, 1592, 2016
142. Igityan A., Kafadaryan Y., Aghamalyan M., Petrosyan S., Badalyan G., Vardanyan V., Nersisyan M., Hovsepyan R., Palagushkin A., Kryzhanovsky B., Resistivity switching properties of Li-doped ZnO films deposited on LaB₆ electrode, Thin Solid Films **595**, 92, 2015
143. Atsushi Kudo, Hiroshi Yanagi, Kazushige Ueda, Hideo Hosono, Hiroshi Kawazoe, Fabrication of transparent p-n heterojunction thin film diodes based entirely on oxide semiconductors, Appl. Phys. Lett. **75**, 2851, 1999

144. Cheng-Xin Wang, Guo-Wei Yang, Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors in ZnO/diamond p-n junction diode, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2427, 2004
145. Igityan A., Aghamalyan N., Petrosyan S., Badalyan G., Kafadaryan Y., Resistive Switching in Li- doped ZnO Films, *physica status solidi (a)* **215**, 1700353, 2018
146. He Sh., Liu G., Zhu Y., Ma X., Sun J., Kang Sh., Yan Sh., Chen Y., Mei L., Jiao J., Impact of interfacial effects on ferroelectric resistance switching of Au/BiFeO₃/Nb:SrTiO₃(100) Schottky junctions, *RSC Adv.* **7**, 22715, 2017
147. Gibbons J., Beadle W., Switching properties of thin NiO films, *Solid-State Electronics*, **7**, 785, 1964
148. Wager J., Transparent electronics: Schottky barrier and heterojunction considerations, *Thin Solid Films*, **516**, 1755, 2008
149. Kafadaryan Y., Igityan A., Aghamalyan N., Petrosyan S., Gambaryan I., Vardanyan V., Semerjian H., Hovsepian R., Badalyan G., Bipolar resistance switching characteristics of Ag/ZnO:Li/SnO₂:F device on glass, *Thin Solid Films*, **616**, 815, 2016
150. Shang D. S., Wang Q., Chen L. D., Dong R., Li X. M., Zhang W. Q., Effect of carrier trapping on the hysteretic current-voltage characteristics in Ag/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt heterostructures, *Phys. Rev. B* **73**, 245427, 2006
151. Yang C., Fan H., Qiu Sh., Xi Y., Fu Y., Optical and electrical properties of La₂O₃ films prepared by ion beam assistant electron beam evaporation. *Surf. Rev. Lett.* **15**, 271, 2008
152. Chen J.B., Li A.D., Shao Q.Y., Ling H.Q., Wu D., Wang Y., Bao Y.J., Wang M., Liu Z.G., Ming N.B., Growth and characteristics of La₂O₃ gate dielectric prepared by low pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* **233**, 91, 2004
153. Wang S.Y., Wang W., Qian Y.T., Preparation of La₂O₃ thin films by pulse ultrasonic spray pyrolysis method. *Thin Solid Films* **372**, 50, 2000

154. Yang C., Fan H., Qiu Sh, Xi Y., Fu Y., Microstructure and dielectric properties of La_2O_3 films prepared by ion beam assistant electron-beam evaporation. *J Non Cryst Solids* 355, **33**, 2009
155. Adachi G., Imanaka N., The binary rare earth oxides. *Chem. Rev.* **98**, 1479, 1998
156. Kang J.G., Kim Y.I., Cho D.W., Sohn Y., Synthesis and physicochemical properties of $\text{La}(\text{OH})_3$ and La_2O_3 nanostructures. *Mater. Sci. in Semicond. Process.* **40**, 737, 2015
157. Bernal S., Botana F.J., Garcia R., Rodriguez-Izquierdo J.M., Behaviour of rare earth sesquioxides exposed to atmospheric carbon dioxide and water, *React. Solids* **4**, 23, 1987
158. Sunding M.F., Hadidi K., Diplas S., Løvvik O.M., Norby T.E., Gunnæs A.E., XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184**, 399, 2011
159. Igityan A., Aghamalyan N., Petrosyan S., Gambaryan I., Badalyan G., Hovsepyan R., Kafadaryan Y., Electrical and optical properties of lanthanum oxide-based films prepared by electron beam evaporation, *Applied Physics A* **123**, 448, 2017
160. Swanepoel R., Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214, 1983
161. Chen J., Reed M.A., Rawlett A.M., Tour J.M., Large On-Off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device, *Science* **286**, 1550, 1999
162. Zimbovskaya N.A., Pederson M.R., Negative differential resistance in molecular junctions: effect of the electronic structure of the electrodes, *Phys. Rev. B* **78**, 153105, 2008
163. Tang Q., Moon H.K., Lee Y., Yoon S.M., Song H.J., Lim H., Choi H.C., Redox-mediated negative differential resistance behavior from metalloproteins

- connected through carbon nanotube nanogap electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 11018, 2007
164. Lee H. K., Jin M.H.-C., Negative differential resistance in hydrated deoxyribonucleic acid thin films mediated by diffusionlimited water redox reactions. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 013306, 2010
165. Joung D., Anjia L., Matsui H., Khondaker S.I., Negative differential resistance in ZnO coated peptide nanotube. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **112**, 305, 2013
166. Juan T.P., Lin C.L., Shih W.C., Yang C.C., Lee J.Y.M., Shye D.C., Lu J.H., Fabrication and characterization of metal-ferroelectric ($\text{PbZr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_3$)-insulator (La_2O_3)-semiconductor capacitors for nonvolatile memory applications, *J. Appl. Phys.* **105**, 061625, 2009
167. Yang J., Strukov D., Stewart D., Memristive devices for computing, *Nature Nanotechnology* **8**, 13, 2003
168. Mott N., Gurney R., Electronic Processes in Inionic Crystals, *J. Phys. Chem* **45**, 1142, 1941
169. Dacuna J., Salleo A., Modeling Space-Charge Currents in organic Semiconductors: Extracting Trap Density and Mobility, *Phys. Rev. B* **84**, 195209, 2011