

ՌՈՒՍ-ՀԱՅԿԱԿԱՆ (ՍԼԱՎՈՆԱԿԱՆ) ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Իգիթյան Արսեն Սերգեյի

ԷՆԵՐԳԱՆԿԱԽ ՄԵՄՐԻՍՏՈՐԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ ՍՏԵՂԾՈՒՄԸ ԵՎ  
ԴՐԱՆՑ ԷԼԵԿՏՐԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Ա.04.10 – Կիսահաղորդիչների ֆիզիկա մասնագիտությամբ  
Ֆիզիկամաթեմատիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի  
հայցման ատենախոսության  
ՍԵՂՄԱԳԻՐ

Երևան 2018

---

РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ (СЛАВЯНСКИЙ) УНИВЕРСИТЕТ

Игитян Арсен Сергеевич

СОЗДАНИЕ ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМЫХ МЕМРИСТИВНЫХ СТРУКТУР И  
ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по  
специальности

Ա.04.10 – «Ֆիզիկա թվարկարկարիչի»

Ատենախոսությունը անթեման հաստատվել է Ռուս-Հայկական  
 (Սլավոնական) համալսարանում  
 Գիտական ղեկավար՝ **Ֆիզ.-մաթ. գիտ. թեկնածու,**  
 դոցենտ  
**Ե. Ա. Կաֆադարյան**  
 Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝  
 պրոֆեսոր **տեխ. գիտ. դոկտոր,**  
**Վ. Վ. Բունյան**  
 պրոֆեսոր **Ֆիզ.-մաթ. գիտ. դոկտոր,**  
**Ս. Վ. Մելքոնյան**

Առաջատար կազմակերպություն՝ **ՀՀ ԳԱԱ Ռադիոֆիզիկայի և**  
**Էլեկտրոնիկայի ինստիտուտ**

Պաշտպանությունը կայանալու է 2018թ. մայիսի 26-ին, ժամը 12:00  
 Երևանի պետական համալսարանի 049 ֆիզիկայի մասնագիտական  
 խորհրդի նիստում: Հասցե՝ ք. Երևան, Ալեք. Մանուկյան 1  
 Ատենախոսությունը կարելի է ծանոթանալ ՌՀՀ գրադարանում:  
 Սեղմագիրն առաքված է 25. 04. 2018  
 Մասնագիտական խորհրդի  
 Գիտական քարտուղար՝ **Ֆ.մ-գ.դ., պրոֆեսոր**  
**Վ. Մ. Ղամբարյան**

Тема диссертации утверждена в Российско-Армянском (Славянском) Университете

Научный руководитель: кандидат физ.-мат. наук, доцент  
**Е. А. Кафадарян**  
 Официальные оппоненты: доктор техн. наук, профессор  
**В. В. Буниатян**  
 доктор физ.-мат. наук, профессор  
**С. В. Мелконян**

Ведущая организация: **Институт радиопизики и электроники НАН РА**

Защита диссертации состоится 26 мая 2018 г., в 12:00  
 на заседании специализированного совета 049 по физике Ереванского государственного  
 университета по адресу: Алека Манукяна 1  
 С диссертацией можно ознакомиться в библиотека РАУ.  
 Автореферат разослан 25.04.2018

Ученый секретарь  
Специализированного совета:

д.ф.-м.н., профессор  
К. М. Гамбарян

## Общая характеристика работы

### 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) [1–4]. 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. Время чтения RRAM составляет 10–60 нс, время записи и стирания – около 1–6 нс, когда современная Flash память на кремнии имеет скорость записи десятки-сотни микросекунд.

Мемристоры способны не только хранить информацию, но и совершать логические операции, выполнять функции ОЗУ и постоянного хранилища наподобие flash-памяти, 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 вида 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. В этой связи реальным кандидатом на роль NAND-флеш претендует резистивная память RRAM. Кроме того, схемы, созданные на основе мемристора, максимально точно имитируют работу синапса головного мозга, т.е. являются потенциальными элементами для создания искусственного мозга. Со дня создания мемристора в 2008 г. на рутиле ( $\text{TiO}_2$ ) в лаборатории Hewlett Packard, эффекты резистивного переключения исследовались в оксидах переходных металлов ( $\text{NiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{VO}_2$  [5] и ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ) [6], тройных системах ( $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{YMnO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , PZT,  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ) [7] и халькогенидах ( $\text{GeTe}$ ) [8]. Однако механизмы переключения сопротивления в этих структурах не однозначны, что не

позволяет считать проблему решенной и стимулирует поиск возможных механизмов резистивной памяти.

В данной работе исследованы новые системы и механизмы электронного переноса в структурах, основанных на оксиде цинка легированного 1 ( $\text{ZnO}_1\text{Li}$ ) и 10 ( $\text{ZnO}_{10}\text{Li}$ ) ат.% лития, сочетающего в себе сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства в зависимости от содержания Li, и оксиде лантана с адсорбированными молекулами воды ( $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$ ). Подобные системы могут найти широкое применение для создания компактных устройств с памятью со встроенной логикой, где логические функции и функции хранения объединены.

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. В настоящей работе в пленках  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$  впервые обнаружена отрицательная дифференциальная проводимость, на основе которой можно разработать RRAM.

### **Цели исследования**

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

### **Основные задачи исследования**

- Оптимизация синтеза тонких пленок  $\text{ZnOLi}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$  методом вакуумного электронно-лучевого напыления и отработка способов нанесения электродов, совместимых с существующими технологиями.
- Получение пленок  $\text{La}_2\text{O}_3$  с помощью температурного отжига пленок  $\text{LaB}_6$  в кислородной среде.
- Измерение структурных, транспортных и оптических характеристик МОМ и МОП структур, основанных на пленках  $\text{ZnOLi}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$  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 бистабильного резистивного переключения в МОМ структурах на основе  $\text{ZnO}_1\text{Li/LaB}_6$  и  $\text{ZnO}_{10}\text{Li/LaB}_6$  обусловлен током, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ), зависит от материала электродов и физико-химических процессов, происходящих на контактах.
- БРП в гетероструктуре с двойным оксидным слоем  $\text{Au/p-ZnO}_{10}\text{Li/n-ZnO}_1\text{Li/LaB}_6$ , где переключающим элементом является p-n переход.
- Стабильное БРП в структуре  $\text{Au/p-ZnO}_{10}\text{Li/FTO}$  и механизм инверсии токовременных характеристик  $\text{Ag/p-ZnO}_{10}\text{Li/FTO}$ .
- Отрицательная дифференциальная проводимость в структурах  $\text{Al/La}_2\text{O}_3\text{-OH/Si}$ , обусловленная протонной проводимостью в результате диссоциации гидроксильных групп.

– Термическое окисление (100)LaB<sub>6</sub> пленок как один из технологических приемов получения тонких слоев c-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **Научная новизна**

Впервые получены следующие результаты:

- биполярное резистивное переключение (БПП) без электроформовки в структурах M/p-ZnO<sub>1</sub>Li/LaB<sub>6</sub> (M=Ag, Al, Au), в которых ток и напряжение записи и стирания данных увеличиваются с увеличением работы выхода электрона из верхнего электрода;
- униполярное резистивное переключение (УПП) и моностабильное пороговое переключение в структурах M/p-ZnO<sub>10</sub>Li/LaB<sub>6</sub> (M=Al, Ag) при разных полярностях приложенного поля т.е. данная структура при отрицательном напряжении смещения может работать как элемент доступа (диод), при положительном - как резистивная ячейка памяти (1D1R);
- БПП на p-n переходе ZnO<sub>10</sub>Li/ZnO<sub>1</sub>Li с высокой стабильностью проявления мемристорного эффекта;
- БПП в структуре Au/p-ZnO<sub>10</sub>Li/FTO с количеством циклов перезаписи 10<sup>3</sup>, механизм проводимости ТОПЗ;
- изменение полярности (инверсия) БПП в структуре Ag/ZnO<sub>10</sub>Li/FTO в зависимости от величины приложенного напряжения;
- структура Ag/p-ZnO<sub>10</sub>Li/Pt демонстрирует УПП с высоким соотношением сопротивления 5·10<sup>2</sup> при приложении достаточно низкого напряжения вкл/выкл ~ 0.6/0.24 В;
- отрицательная дифференциальная проводимость в пленках La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH, которая объясняется протонной проводимостью;
- получены пленки c-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кубической симметрии путем термического отжига пленок LaB<sub>6</sub> в кислородной среде.

### **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<sub>10</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 нанoeлектроники.

**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 результатов работы**

Основные результаты диссертационной работы были доложены на международных конференциях в виде устных и стендовых докладов (тезисы и труды опубликованы в соответствующих сборниках): Международный Аспирантский форум “Современная наука: тенденции развития, проблемы и перспективы”, Российско-Армянский (Славянский)

Университет, 23-25 сентября, Ереван, 2013 (oral); IONS Armenia 2013, Yerevan, Armenia, 14-16 September (poster); IONS 5 Asia Hokkaido Conference, Sapporo, Japan, 2014 (poster); 2nd International Symposium "Optics and its Applications" (OPTICS-2014), Yerevan, Armenia, 1-5 September, 2014 (poster); International Laser Physics Conference, IPR of NAS, 2013 (poster); 10th International Conference on Semiconductor Micro- and Nanoelectronics ICSMN-2015, September 11-13, Yerevan, 2015 (poster); Laser Physics conference LP 2015, October 6-9, Ashtarak, Armenia, 2015 (oral); IMTEC 7th Congress 2016, 5th International Conference, Smart and Multifunctional Materials, Structures and Systems, June 5-9, Perugia, Italy (oral).

### **Публикации**

Материалы диссертационной работы опубликованы в 11 реферируемых статьях в армянских и зарубежных журналах, принадлежащих перечню ВАК, в том числе 2 статьи в сборниках трудов международных конференций и 1 научно-популярная статья в армянском журнале «В мире науки». Список статей и тезисов докладов приведен в конце автореферата.

### **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.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, и списка литературы. Диссертация содержит 136 стр., включая 64 рисунков, 6 таблиц и 169 наименований библиографических ссылок.

### **Краткое содержание работы**

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, отмечается новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведен анализ литературы о современных достижениях в области по исследованию RRAM, приведены материалы, основополагающие исследования, механизмы, на которых RRAM основана, существующие представления о различных физических явлениях, которые имеют место в подобных структурах, и объяснен интерес к ним с практической точки зрения.

Во второй главе описаны экспериментальные установки и методики, используемые в работе для получения и изучения состава, морфологии, электрических и оптических характеристик тонкопленочных структур. МОМ и МОП структуры создавались в следующей последовательности: на поверхность подложки (стекло, сапфир, кварц, ситал, окись магния, корунд) наносился тонкий слой нижнего электрода толщиной 100–300 нм вакуумно-термическим методом. Для напыления платиновых (Pt) электродов использовался DC - магнетронный способ напыления. В качестве прозрачного нижнего электрода использовались пленки из окиси олова SnO<sub>2</sub>, допированные 20 ат.% фтора (FTO) фирмы Solaronix с поверхностным сопротивлением 9–10 Ω/□, нанесенные на стекло. Оксидные (ZnO, Li, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) слои толщиной 40÷545 нм и электрод LaB<sub>6</sub> наносились вакуумным электронно-лучевым способом, оставляя место для контакта. Содержание лития в пленках соответствовало содержанию лития в мишенях для напыления. Для понижения неоднородностей в пленках осуществлялся их отжиг на воздухе при температуре 350 °C в течение 1 часа, после чего наносились верхние электроды (Al, Ag, Au)

толщиной 200 нм, площадью 0.785 мм<sup>2</sup> термическим методом. Пленки La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 40, 140 и 545 нм напылялись на протравленные р- и п-типа кремниевые и кварцевые (SiO<sub>2</sub>) подложки, некоторые образцы отжигались при 650 °С в вакууме (10<sup>-3</sup> Торр). Разработана также методика получения тонких оксидных слоев с-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кубической симметрии путем термического окисления 100-ориентированных пленок LaB<sub>6</sub>.

Вольтамперные  $I-V$  (BAX) (2-зондовый метод) и токовременные  $I-t$  характеристики получены при помощи генератора Agilent 33500В, работающем в режиме треугольных сигналов низкой частоты (8–30 мГц), осциллографа (Bordo В-423) и мультиметров, подключенных к персональному компьютеру, где данные обрабатывались и строились  $I-V$ ,  $I-t$  и  $P-V$  зависимости. Амплитуда сигналов и ограничение тока устанавливались вручную. Скорость сканирования напряжения составляла 0.032 В/с для всех образцов. Вольтфарадные зависимости ( $C-V$ ) измерены на LCR E7-8 измерителе. Сегнетоэлектрическая поляризация пленок ZnO<sub>1</sub>Li измерялась по схеме Сойера-Тауэра. Тип проводимости пленок определялся по эффекту Зеебека измерением термоЭДС с помощью нановольтметра Keithley-181. Толщину исследуемых пленок определяли 3 способами: оптическим, профилометром и сканирующим электронным микроскопом (SEM). Кристаллическую структуру пленок, состав, размеры гранул определяли методами XRD и SEM. С помощью EDS определяли элементный состав образцов.

В третьей главе представлены результаты исследований структурных, оптических и электрических характеристик пленок ZnO<sub>1</sub>Li и ZnO<sub>10</sub>Li. Согласно SEM измерениям составы имеют гранулированную структуру, размеры гранул которых увеличиваются от 35 до 100 нм соответственно для ZnO<sub>1</sub>Li (а) и ZnO<sub>10</sub>Li (b). Обсуждаются механизмы возникновения сегнетоэлектрической поляризации, р- и п-типа проводимости пленок ZnOLi в зависимости от содержания и расположения Li в узлах и междоузлиях кристаллической решетки ZnOLi. Поскольку асимметрия и гистерезис вольтамперной характеристики ( $I-V$ ) являются характерными признаками мемристора, измерены вольтамперные ( $I-V$ ), время-ток ( $I-t$ ) и вольтфарадные ( $C-V$ ) характеристики структур с асимметричными электродами. Исследовано влияние верхнего (Au, Ag, Al) и нижнего электродов (Al, Ag, Au, LaB<sub>6</sub>, Pt, FTO) на характеристики резистивной памяти пленок ZnO<sub>1</sub>Li и ZnO<sub>10</sub>Li. Для анализа механизма проводимости исследуемых структур в состояниях ВС и НС использовались представления Пула–Френкеля  $I/V \sim \exp V^{1/2}$ , Шоттки  $I \sim \exp V^{1/2}$ , Фаулера–Нордгейма  $I/V^2 \sim \exp(-1/V)$  и токов ( $I \sim V^n$ ), ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [9].

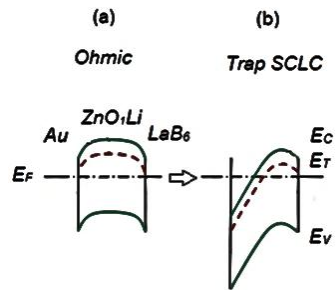
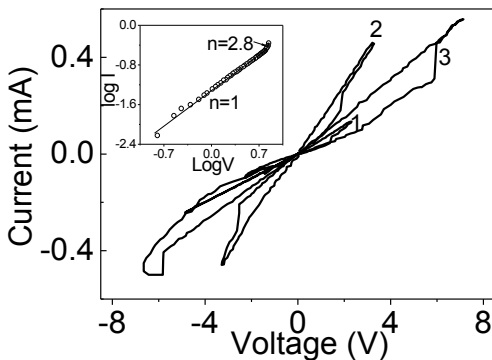


Рис. 1. Слева - BAX  $M/n\text{-ZnO}_1\text{Li/LaB}_6$  [ $M=\text{Al}$  (1),  $\text{Ag}$  (2),  $\text{Au}$  (3)], верхняя вставка - BAX в координатах  $\log I - \log V$  для  $\text{Au}/n\text{-ZnO}_1\text{Li/LaB}_6$ . Справа – зонная структура  $M/n\text{-ZnO}_1\text{Li/LaB}_6$  ( $M=\text{Au}, \text{Ag}, \text{Al}$ ).  $E_C, E_V, E_T, E_F$  соответствуют уровням энергии зоны проводимости, валентной зоны, неглубоких ловушечных центров и уровню Ферми с учетом инжектированных носителей.

В разделе 3.1 рассматриваются структуры, где в качестве нижнего электрода впервые используется металлический гексаборид лантана (100)-ориентации. Из-за низкой работы выхода электрона (2.5–2.7 эВ) из плоскости (100)  $\text{LaB}_6$  может рассматриваться как резервуар и инжектор электронов и создавать Шоттки барьер с  $p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}$  и омический контакт с  $n\text{-ZnO}_1\text{Li}$ . В подразделе 3.1.1 представлены структуры  $M/n\text{-ZnO}_1\text{Li/LaB}_6$  ( $M=\text{Au}, \text{Ag}, \text{Al}$ ), где режим БПП активируется без предварительной электроформовки и носит электронный характер. «Критические» напряжения, при котором происходит переключение из высокоомного (BC) в низкоомное (HC) состояние и обратно, увеличиваются от 1.37 до 5 В с увеличением работы выхода электрона ( $\Phi$ ) из верхнего электрода от  $\text{Al}$  (4.2 эВ),  $\text{Ag}$  (4.4 эВ) до  $\text{Au}$  (5.1 эВ) в результате увеличения величины «эффективного поля», необходимого для переключения. Механизм проводимости омический в BC и HC, выше «критического» напряжения - ТОПЗ ( $I \sim V^{2,8}$ ) (вставка на рис. 1). Отсутствие процесса электроформовки, указывает на то, что резистивное переключение (РП) не основывается на предварительном создании проводящего канала, а обусловлено инжекцией электронов из  $\text{LaB}_6$  и захватом и высвобождением электронов ловушечными центрами. Наименьшее энергопотребление достигается в  $\text{Al}/\text{ZnO}_1\text{Li/LaB}_6$ , так как запись и стирание данных происходит при малых напряжениях и токе (0.05 мА, 1.36 В) по сравнению со структурой с  $\text{Au}$  электродом, при котором ток и напряжение возрастают в 6 и 4 раза, соответственно. На рис. 1 представлена зонная структура  $M/n\text{-ZnO}_1\text{Li/LaB}_6$  ( $M=\text{Au}, \text{Ag}, \text{Al}$ ).

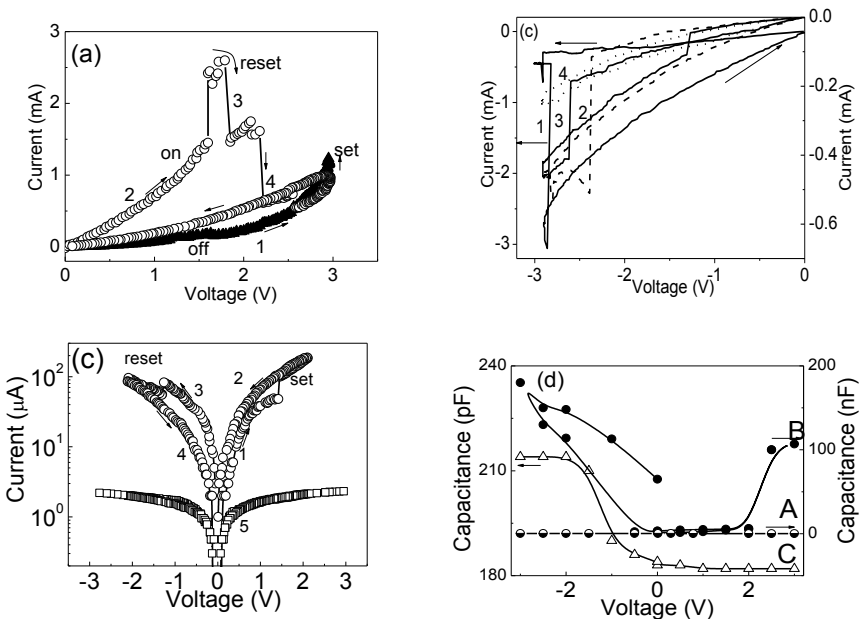


Рис. 2.  $I-V$  зависимости  $\text{Al/Li}_{10}\text{ZnO/LaB}_6$  для режимов УРП (а), МПП (б) и БРП (с). (d)  $C-V$  характеристики  $\text{Al/ZnO}_{10}\text{Li/LaB}_6$  (А- начальное состояние, В - после переключений) и  $\text{Al/ZnO}_{10}\text{Li/La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$  (кривая С), set – вкл, reset – выкл.

В подразделе 3.1.2 представлены результаты исследования  $\text{M/p-ZnO}_{10}\text{Li/LaB}_6$  ( $\text{M}=\text{Al, Ag}$ ) структур, где  $\text{ZnO}_{10}\text{Li}$  имеет дырочную проводимость и образует барьер Шоттки на контакте  $\text{ZnO}_{10}\text{Li/LaB}_6$ . Структуры продемонстрировали униполярный режим переключения при  $V>0$  (рис. 2а), где запись и стирание данных при напряжении не более 2 В соответствует закону Ома, выше 2 В происходит переход в НС по механизму ТОПЗ по закону  $I \sim V^n$  ( $n = 4$ ). Моностабильный пороговый (МПП) режим наблюдается при  $V<0$  (рис. 2б), поэтому структуру  $\text{M/p-ZnO}_{10}\text{Li/LaB}_6$  можно рассматривать как 1D1R ячейку памяти. С увеличением числа переключений в  $\text{M/p-ZnO}_{10}\text{Li/LaB}_6$  система переходит в режим БРП (рис. 2с). Показано, что БРП обусловлено барьерным эффектом, который зависит от химических процессов, происходящих на нижнем контакте  $\text{ZnO}_{10}\text{Li/LaB}_6$ , где смешивающее напряжение способствует формированию  $\text{La-O}$  связей и соответственно энергетических состояний в запрещенной зоне, модулирующие ширину и высоту потенциального барьера, т.е. изменяют изгиб зон на контакте. ВАХ и вольтфарадные характеристики ( $C-V$ ) структуры  $\text{Al/ZnO}_{10}\text{Li/La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$  подтверждают формирование тонкого слоя  $\text{La}_x\text{O}_y$ . На рис. 2d показано напряжение смещения плоских зон на интерфейсах  $\text{p-ZnO}_{10}\text{Li/LaB}_6$  и  $\text{p-ZnO}_{10}\text{Li/La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$ . Время хранения информации для БРП достигает  $7 \cdot 10^4$  с. Результаты фитирования  $I-V$  зависимостей в НС и ВС показали, что механизм проводимости имеет омический характер ( $I \sim V$ ), а проводимость при переходе из ВС в НС следует закону ТОПЗ ( $I \sim V^n$   $n \cong 2$ ).

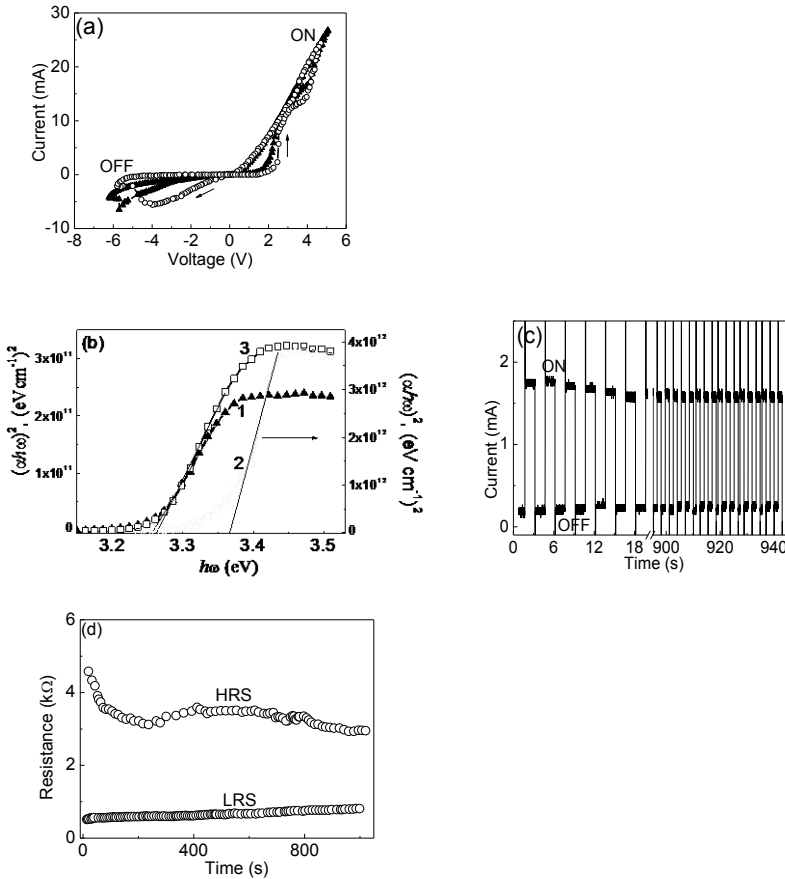


Рис. 3. (a) ВАХ, (b) зависимости  $(ahv)^2$  от  $h\nu$  (1-Li<sub>1</sub>ZnO, 2-Li<sub>10</sub>ZnO, 3- ZnO) (c) токово-временная ( $I-t$ ) характеристика, запись-стирание-чтение соответственно при 6.9, -5.1 и 0.9 V и (d) время хранения информации Au/ZnO<sub>10</sub>Li/ZnO<sub>1</sub>Li/LaB<sub>6</sub>. Кривые на рис.3а принадлежат разным ячейкам. HRS (OFF)-BC, LRS (ON)-HC.

В подразделе 3.1.3 исследованы ВАХ двухслойных Au/Li<sub>10</sub>ZnO/Li<sub>1</sub>ZnO/LaB<sub>6</sub> структур, имеющие p-n переход (рис. 3а). Контакты Au/Li<sub>10</sub>ZnO и Li<sub>1</sub>ZnO/LaB<sub>6</sub> имеют омический характер, диодный эффект обусловлен p-n переходом. Согласно оптическим измерениям (рис. 3б) ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) изменяется от 3.26 (ZnO<sub>1</sub>Li) до 3.37 эВ (ZnO<sub>10</sub>Li), создавая электростатический потенциал 0.11 эВ на контакте ZnO<sub>10</sub>Li/ZnO<sub>1</sub>Li. ВАХ полученной диодной структуры имеет плотность тока  $\sim 40$  A/cm<sup>2</sup> с отношением прямого и обратного токов  $3 \cdot 10^2$  и фактором идеальности 3 для  $V < 2.6$  В. На рис. 3с представлены переключения во времени ( $> 300$  циклов), запись и стирание данных происходит в импульсном режиме при  $\pm 6$  В, а чтение при 0.9 В. Соотношение  $R_{BC}/R_{HC}=10$ , относительные флуктуации (отклонение/среднее значение) напряжений вкл и выкл порядка

10 и 13 %, соответственно. Время хранения информации без деградации  $10^3$  с (рис. 3d). Флуктуации в состоянии ВС составляют 12%, а в НС - 6%. Полученные переключения объясняются наличием спонтанной поляризации в слое  $ZnO_{10}Li$ , величины коэрцитивного поля ( $\pm E_c$ ) которого совпадают с напряжениями переключения (2 и  $-4$  В) на ВАХ. Когда спонтанная поляризация в  $Li_{10}ZnO$  направлена от верхнего электрода вниз при приложении положительного смещающего поля к верхнему электроду, ток экспоненциально растет с напряжением и устройство переходит в состояние НС (рис. 4a), и, наоборот, при отрицательном смещении, когда вектор поляризации направлен вверх, ширина обедненной области p-n перехода увеличивается и система переключается в ВС (рис. 4b).

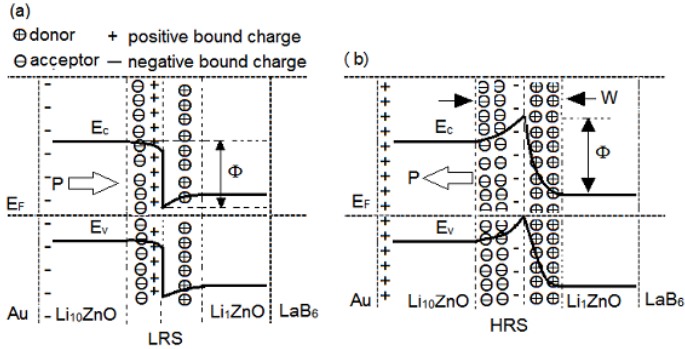


Рис. 4. Зонная структура  $Au/ZnO_{10}Li/ZnO_1Li/LaB_6$  (a - поляризация направлена вниз от верхнего электрода, b – вверх).

Экспериментальная оценка изменения величины потенциального барьера составляет 0.1 эВ. Также, в данной структуре аккумуляция кислородных вакансий в  $Li_1ZnO$  создает проводящие нитеобразные каналы из кислородных вакансий при прямом смещении внешнего поля, которые разрушаются при обратном смещении, что переводит систему из НС в ВС.

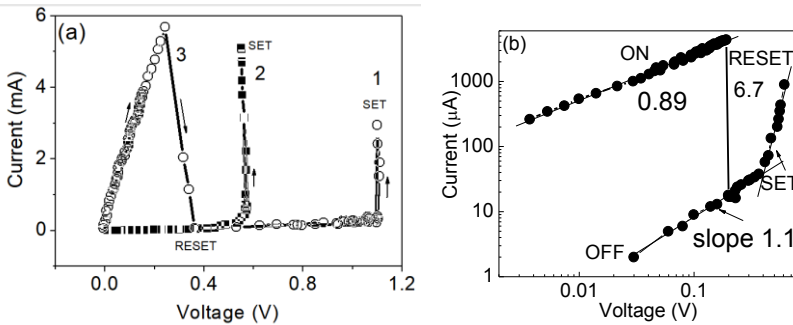


Рис. 5. (a) ВАХ структуры  $Ag/ZnOLi_{10}/Pt$  с энергонезависимым униполярным переключением в режиме развертки по напряжению; (b) зависимость  $I-V$  в координатах  $\log I - \log V$ , set (ON) – вкл, reset (OFF) – выкл.

Характеристики РП в двухслойной структуре с р-п переходом превосходят их однослойные аналоги, полученные в одной опытной партии. Результаты показывают возможность создания резистивной памяти на основе р-п-перехода.

Разделы 3.2 и 3.3 посвящены соответственно созданию структур на основе  $ZnO_{10}Li$  с нитом платиновым (Pt) и прозрачным FTO электродами,  $M/ZnO_{10}Li/Pt$  и  $M/ZnO_{10}Li/FTO$ . РП в структурах  $M/ZnO_{10}Li/Pt$  ( $M=Ag, Al$ ) имеет униполярный характер с высоким соотношением  $R_{BC}/R_{HC} = 5 \cdot 10^3$ , что обеспечивает высокую различимость логических «0» и

«1» и объясняется формированием/разрушением нитеобразных проводящих каналов при невысоких напряжениях вкл/выкл  $\sim 0.6/0.24$  В, для которых в случае  $Ag/ZnOLi_{10}/Pt$  флуктуации тока и напряжения при переключениях порядка 40% (рис. 5). Линейное фитирование следует омическому закону ( $I \sim V$ ), когда для вкл/выкл системы нет необходимости применять импульсы противоположной полярности. Переход из НС в ВС и обратно представлен на рис. 5b. ВАХ следует омическому закону, в то время как при переходе из ВС в НС в области напряжений  $> 0.5$  В зарядоперенос в  $Ag/ZnO_{10}Li/Pt$  описывается ТОПЗ ( $I \sim V^{6.7}$ ), приводящий к нарастанию тока при заполнении ловушек носителями заряда. 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 носителей заряда на ловушках.

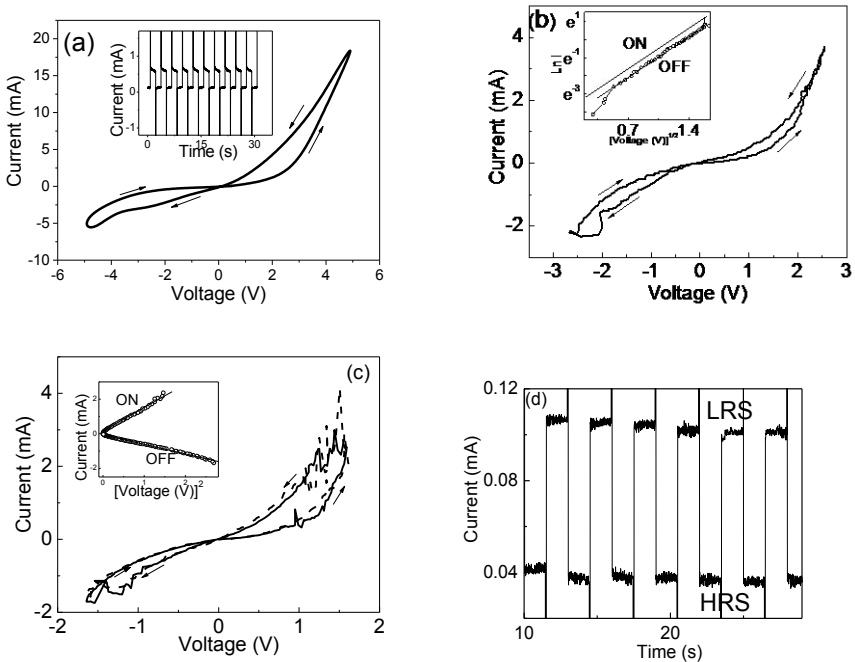


Рис. 6.  $I-V$  и  $I-t$  (вставки) характеристики  $Au/ZnO_{10}Li/FTO$  (a),  $Ag/ZnO_{10}Li/FTO$  - после 1-ого отжига (b) и 2-го отжига (c); время-ток переключения образца  $AgII/ZnO:Li/FTO$  при напряжении чтения 140 мВ (d).

Стабильные БРП наблюдаются в структуре Au/ZnO<sub>10</sub>Li/FTO. Показано, что состав Au/ZnO<sub>10</sub>Li/FTO способен выдержать без деградации число циклов перезаписи более 10<sup>3</sup> при R<sub>BC</sub>/R<sub>HC</sub> = 5 без предварительной электроформовки (рис. 6а). В состояниях вкл и выкл механизм проводимости квадратичный ( $I \sim V^2$ ); переход из ВС в HC происходит при 4.3 В, механизм проводимости ТОПЗ ( $I \sim V^n$ ,  $n = 3.6$ ). При замене верхнего Au электрода на Ag (Ag/ZnO<sub>10</sub>Li/FTO), механизм проводимости в HC и BC характеризуется эмиссией Шоттки ( $I \sim \exp V^{1/2}$ ) (рис. 6а, верхняя вставка) и низким значением R<sub>BC</sub>/R<sub>HC</sub>=1.3 (рис. 6б). Это указывает на то, что существуют два встречно включенных барьера Шоттки. После повторного отжига при 350 °С на воздухе в течение 1 часа, R<sub>BC</sub>/R<sub>HC</sub> Ag/ZnO<sub>10</sub>Li/FTO увеличивается соответственно в 5 раз, а проводимость 2.5 раза и описывается ТОПЗ ( $I \sim V^2$ ), что обусловлено повышением соотношения кислорода к цинку O/Zn от 1.5 до 2.9 у поверхности пленки р-ZnO<sub>10</sub>Li (рис. 6с). Переход из ВС в HC происходит в Ag/ZnO<sub>10</sub>Li/FTO при напряжении < 1 В, когда ТОПЗ, управляемый квадратичным законом переходит в ТОПЗ, контролируемый ловушками по механизму  $I \sim V^n$  ( $n=8.45$ ). В отличие от структуры Au/ZnO<sub>10</sub>Li/FTO у Ag/ZnO<sub>10</sub>Li/FTO возникает инверсия на токовременных  $I-t$  переключениях, изменение полярности переключения от + к – на противоположное от – к + (рис. 6д), т.е. РП в HC происходит у нижнего ZnO<sub>10</sub>Li/FTO контакта с улучшенными параметрами (R<sub>выкл</sub>/R<sub>вкл</sub> = 6, число циклов ~ 40). Инверсия зависит от плотности пространственного заряда и структурного упорядочения у контактов.

В итоге получены УРП и БРП в структурах на основе р-ZnO<sub>10</sub>Li соответственно с нижним Pt и FTO электродом (Таблица 1).

**Таблица 1.** Параметры резистивного переключения структур. No – число циклов, T – длительность хранения данных, I<sub>max</sub> – максимальный ток структуры, V – диапазон приложенного напряжения и V<sub>HC</sub>/V<sub>BC</sub> – напряжения вкл и выкл.

Структура	Тип РП	R <sub>выкл</sub> /R <sub>вкл</sub>	V <sub>HC</sub> /V <sub>BC</sub> , Вольт	No	T (с)	I <sub>max</sub> , мА	V, Вольт
Al/ZnO <sub>1</sub> Li/LaB <sub>6</sub>	БРП	1.8	1.38/ -1.38	-	-	0.14	2.3 ÷ -2.3
Au/ZnO <sub>1</sub> Li/LaB <sub>6</sub>	БРП	1.7	5.0/-5.0	-	-	0.56	-7 ÷ 7.2
Al/ZnOLi <sub>10</sub> /LaB <sub>6</sub>	УРП	20	2.9 / 2.2	10	-	2.6	0 ÷ 3
Al/ZnOLi <sub>10</sub> /LaB <sub>6</sub>	БРП	2.5	1.5 /-1.4	20	7·10 <sup>4</sup>	0.12	-2 ÷ 2
Al/ZnO <sub>10</sub> Li/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /LaB <sub>6</sub>	БРП	2.5	2.0/-2.0	20	3·10 <sup>5</sup>	0.2	-2.2 ÷ 2.2
Au/Li <sub>10</sub> ZnO/Li <sub>1</sub> ZnO/LaB <sub>6</sub>	БРП	10	2 /-4	300	3·10 <sup>3</sup>	20	-6 ÷ 4.5
Ag/ZnO <sub>10</sub> Li/Pt	УРП	3·10 <sup>2</sup>	0.6/0.24	10	-	5.75	0 ÷ 1.1
Ag/ZnO <sub>10</sub> Li/FTO	БРП	6	1.5/-1.05	40	-	4	-1.6 ÷ 1.5
Au/ZnO <sub>10</sub> Li/FTO	БРП	5	2.6 /-3.7	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	18	-5 ÷ 5

Глава 4 посвящена исследованию пленок оксида лантана (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), полученных вакуумным электронно-лучевым напылением и путем термического отжига пленок

(001)LaB<sub>6</sub>. Параграф 4.1 описывает структурные, оптические и транспортные свойства пленок La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесенных на кремниевые Si(p), Si(n) и кварцевые (SiO<sub>2</sub>) подложки вакуумным электронно-лучевым способом. Структура, морфология поверхности и элементный состав пленок La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 40, 140 и 545 нм идентифицированы с помощью XRD, SEM, EDS и инфракрасных (ИК) спектров пропускания. XRD спектры пленки толщиной 140 нм протонировали гексагональную (*h*-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) симметрию, тогда как пленки толщиной 545 нм состоят из *h*-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, кубического *c*-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и гексагонального гидроксида лантана *h*-La(OH)<sub>3</sub>. На ИК спектрах пропускания полоса 3450 см<sup>-1</sup> (рис. 7а) зарегистрирована непосредственно после извлечения образцов из напылительной установки (спектр 1), а полоса 3586 см<sup>-1</sup> (спектр 2) появляется после 120 дней хранения образцов в камере с низким вакуумом ( $5 \times 10^{-2}$  Торр) или сразу же после хранения на воздухе. Причина возникновения двух колебательных полос заключается в присутствии двух форм сорбированной воды: 1) –ОН группы (3450 см<sup>-1</sup>) стабильно связанной с соседними атомами лантана, сформированные в камере синтеза после запуска воздуха, 2) молекулярная вода (или изолированные гидроксильные группы), адсорбированные из воздуха после хранения в камере с низким вакуумом или на воздухе (3586 см<sup>-1</sup>). После отжига при температуре 650 °С в вакууме 10<sup>-3</sup> Торр в течение 40 мин полоса 3586 см<sup>-1</sup> исчезает, а 3450 см<sup>-1</sup> сохраняется и практически не зависит от условий хранения и отжига (рис. 7а). Установлено изменение ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) и толщины ( $d$ ) пленок в зависимости от условий их хранения

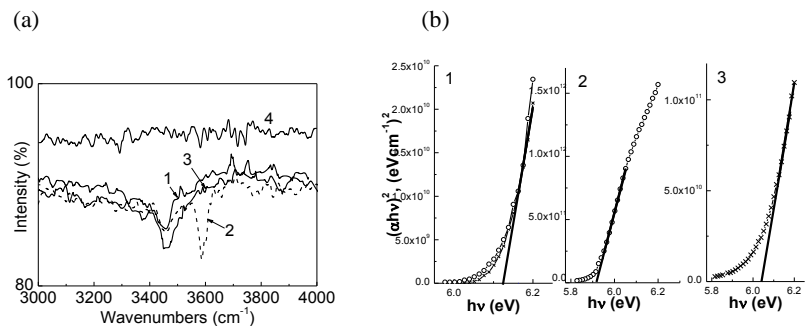


Рис 7. (а) ИК спектры La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/SiO<sub>2</sub> структуры 1 - после синтеза, 2 - хранения в вакууме, 3 - после отжига, 4 - спектр подложки SiO<sub>2</sub>; (б) зависимости  $(\alpha hv)^2$  от  $hv$ : после синтеза - 1, хранения в вакууме - 2 и отжига - 3 для пленки La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/SiO<sub>2</sub> толщиной 140 нм.

и отжига (рис. 7б). Согласно оптическим измерениям ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) при прямых переходах определяется по экстраполяции линейной части зависимости  $(\alpha hv)^2$  от фотонной энергии ( $hv$ ):

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g),$$

где  $A$  - постоянная,  $\alpha$  - коэффициент поглощения. После хранения в слабом вакууме толщина пленок увеличивается на 15 %, а ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) уменьшается на 3 %. Эти результаты показывают, что по мере увеличения количества водородных связей и дефектов концентрация локализованных состояний в запрещенной зоне возрастает, тем

самым уменьшая энергетическую щель. После отжига выявлена тенденция к восстановлению исследованных параметров (рис. 8с, Таблица 2).

Измерения проводимости ( $\sigma$ - $V$ ) Al/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/n-Si и Al/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/p-Si структур проводились на частоте 1 кГц в области напряжений от -10.0 до 10 В. Все зависимости  $\sigma$ - $V$  имеют диодный характер. ВАХ в области положительных значений напряжения такой системы содержит участки с отрицательной дифференциальной проводимостью (ОДП), где  $dI/dV < 0$  (рис. 8 а,с,д), т.е. существует локальный максимум тока (устройство находится в состоянии НС, т.е. включено) при напряжении  $V_{\text{ВКЛ}}$ , за которым следует область ОДП и локальный минимум тока при  $V_{\text{ВЫКЛ}}$  (устройство находится в состоянии ВС, выключено). Экспериментальные наблюдения могут быть обобщены: 1) пороговые характеристики переключения  $V_{\text{ВКЛ}}$  и  $V_{\text{ВЫКЛ}}$  зависят от толщины пленки; 2) проводимость уменьшается в области ОДП по степенной зависимости с показателем спада  $\sim 1.46$ ; 3) кривые  $\sigma$ - $V$  зависят от полярности приложенного напряжения; 4) соотношение сопротивлений  $R_{\text{ВЫКЛ}}/R_{\text{ВКЛ}} = 2$  для Al/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/n-Si и 100 для Al/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/p-Si; 5) заметный гистерезис наблюдается у Al/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/p-Si, указывающий на бистабильность и память; 6) присутствие изолированных гидроксильных групп препятствует возникновению ОДП. Свойства ОДП зависят от -ОН групп и степени их связывания с атомами металла (La). Согласно литературным данным [10] ОДП в подобных структурах может возникать в результате бистабильного межфазного переключения, окислительно-восстановительной реакции и протонной проводимости,

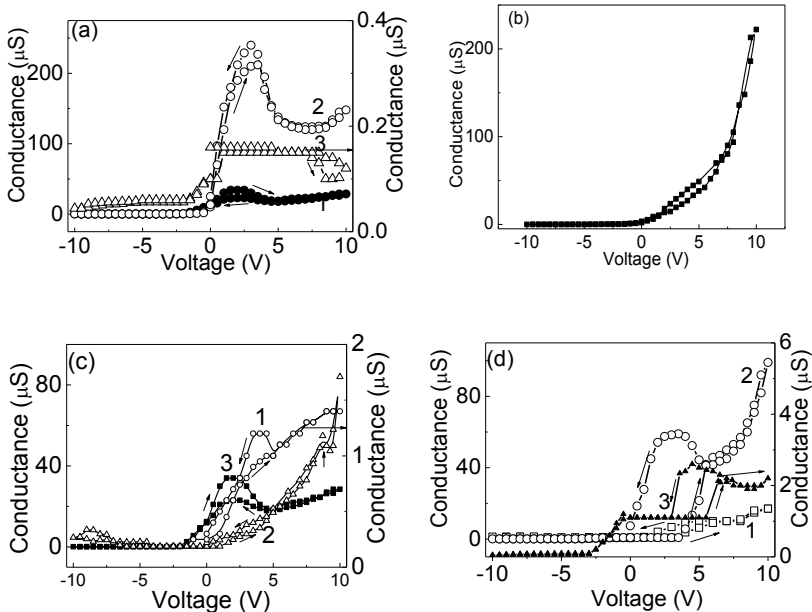


Рис. 8. Зависимость ( $\sigma$ - $V$ ) проводимости Al/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/n-Si от напряжения для только-напыленных 140 (2) и 545 (3) нм пленок, кривая 1 соответствует отожженной пленке толщиной 40 нм без хранения в вакууме (а);  $\sigma$ - $V$  характеристики пленок 140 и 545 нм после хранения в слабом вакууме (б);  $\sigma$ - $V$  характеристики пленок La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH толщиной 545 (1),

140 (2) и 40 (3) нм после отжига (с); зависимость ( $\sigma$ - $V$ ) проводимости от напряжения только-напыленных Al/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/p-Si пленок толщиной 140 (2) и 545 (3) нм, кривая 1 соответствует отожженной пленке толщиной 40 нм без хранения в вакууме (d).

обусловленные химическими реакциями у контактов. В данном случае гидроксильная группа расщепляется на кислород и протон у анодного контакта посредством электролиза. При диссоциации 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 обеднение OH групп, вызывают

уменьшение проводимости, которое инициирует ОДП. Зависимости  $\sigma$ - $V$  подчиняются закону Ома ( $I \sim V^n$ ,  $n = 1.5$  для  $V < 3$  В) для только напыленных образцов, а Шоттки механизм ( $\ln I \sim V^{0.5}$ ) является доминирующим механизмом проводимости для вакуумно-храняемых и отожженных пленок. Подбирая необходимые значения частоты и длительности импульса тока, протекающего через элемент, можно получить ОДП и обеспечить работу элемента памяти на основе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH. На основе вольтфарадных характеристик произведен расчет величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (19–22) при нулевом смещающем напряжении, которая понижается более чем в 2 раза при хранении образцов в камере с низким вакуумом ( $\epsilon \sim 7$ ).

**Таблица 2.** Частота гидроксильных групп ( $f_{OH}$ ), изменение ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) и толщины ( $d$ ) пленок La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH в зависимости от условий их обработки.

	$d$ , nm	$E_g$ , eV	$d$ , nm	$E_g$ , eV	$f_{OH}$ , cm <sup>-1</sup>	O/La
После синтеза	140	6.12	545	6.06	3450	2.7÷3.3
После хранения в вакууме 10 <sup>-2</sup> Торр	160	5.92	635	5.903	3450, 3586	
После отжига	150	6.04	560	5.958	3450	1.8÷2

В разделе 4.2 путем термического отжига (100)-ориентированных пленок LaB<sub>6</sub> получен поверхностный слой оксида лантана кубической симметрии. Из зависимостей тока утечки от напряжения показано, что получены диоды Шоттки. Диэлектрическая проницаемость пленки c-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученной на 100(LaB<sub>6</sub>), равна 11. Ток, ограниченный пространственным зарядом, является основным механизмом, отвечающим за проводимость в структурах Al/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(100)LaB<sub>6</sub>, а ток полевой эмиссии электронов из La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LaB<sub>6</sub> существенно понижается и обусловлен эффектом Фаулера-Нордгейма. Эффект резистивного переключения не наблюдался в данной структуре.

## 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-ZnO<sub>1</sub>Li) к р-типу (p-ZnO<sub>10</sub>Li) при увеличении содержания примеси лития от 1 к 10 ат.%, 2) возникновение спонтанной поляризации в пленках ZnO<sub>10</sub>Li и влияние электродов на форму петли сегнетоэлектрического гистерезиса, 3) увеличение размеров гранул от 35 нм в ZnO<sub>1</sub>Li до 70–100 нм в ZnO<sub>10</sub>Li.

Разработаны элементы бистабильной резистивной памяти в тонкопленочных конденсаторных МОМ и МОП структурах, состоящих из полупроводниковых однослойных

донорных  $n\text{-ZnO}_1\text{Li}$ , акцепторных  $p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}$  и двойных  $p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}/n\text{-ZnO}_1\text{Li}$  слоев заключенных между нижними  $\text{LaB}_6$ , Pt и FTO и верхними Al, Au и Ag электродами, позволяющие осуществлять запись и считывание информации.

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

Установлено:

$M/n\text{-ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$  ( $M=\text{Ag, Al, Au}$ ) структуры проявляет биполярный мемристорный эффект электронного характера, напряжение переключения которого возрастает с увеличением работы выхода электрона из верхнего электрода ( $M=\text{Ag, Al, Au}$ ). Наиболее низкий энергопотребляемый процесс записи и стирания информации достигается в  $\text{Al}/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ . Механизм проводимости - омический.

Структура  $M/p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$  ( $M=\text{Al, Ag}$ ) в зависимости от полярности приложенного поля демонстрирует УРП и МПП, т.е. данная структура при отрицательном смещении напряжения может работать как элемент доступа (диод), при противоположном смещении напряжения - как ячейка памяти (1D1R). В результате формирования  $\text{La-O}$  связей на границе  $\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$  имеет место необратимый переход от УРП к БРП с повышением времени хранения данных до  $7\cdot 10^4$  с ( $\sim 20$  часов). Вольфарадные характеристики, значения полей смещения структур  $M/p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}/\text{LaB}_6$  и  $M/p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$  подтверждают присутствие промежуточного слоя.

Измерения ВАХ и импульсных токовременных характеристик гетероструктур  $\text{Au}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{ZnO}_1\text{Li}/\text{LaB}_6$ , показывают, что резистивное переключение происходит на  $p\text{-n}$  переходе, ширина и величина которого модулируются поляризацией слоя  $\text{ZnO}_{10}\text{Li}$ . Оценено влияние поляризации на изменение потенциального барьера  $p\text{-n}$  перехода  $\Delta\Phi\sim 0.1$  эВ. Данная структура имеет наилучшие мемристоривные параметры ( $R_{\text{max}}/R_{\text{min}}=10$ ), время хранения информации более 3 часов и число циклов переключения более 300 по сравнению с однослойными аналогами.

Сформированы элементы униполярной резистивной памяти на основе пленок  $p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}$  с нижним Pt электродом. Показано, что структуры  $\text{Ag}/p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}/\text{Pt}$  имеют высокое соотношение  $R_{\text{BC}}/R_{\text{HC}}\cong 5 \times 10^3$  при низких полях смещения ( $<1$  В), что объясняется формированием/разрушением нитеобразных проводящих каналов, обеспечивая омическую проводимость в области низких напряжений и ТОПЗ при переходе из ВС в НС.

Обнаружено БРП в структурах с прозрачным нижним FTO электродом,  $M/p\text{-Li}_{10}\text{ZnO}/\text{FTO}$  ( $M=\text{Au, Ag}$ ). Наибольшее число циклов перезаписи  $10^3$  достигается в  $\text{Au}/p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}/\text{FTO}$ . Установлено влияние отжига на проводимость, инверсию БРП и механизм переноса заряда от Шоттки к ТОПЗ в  $\text{Ag}/\text{ZnO}_{10}\text{Li}/\text{FTO}$ .

Обнаружена впервые отрицательная дифференциальная проводимость в пленках оксида лантана, напыленных на кремниевые подложки ( $\text{Al}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}/n\text{-Si}$  и  $\text{Al}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}/p\text{-Si}$ ). Механизм ОДП обусловлен протонной проводимостью, в результате диссоциации гидроксильных групп на поверхности  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$ .

Термический нагрев  $\text{LaB}_6$  может являться одним из технологических приемов для изготовления  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$  диодных элементов. РП в  $\text{Ag}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaB}_6$  не обнаружено.

В пользу униполярной памяти выступает факт использования пленок  $p\text{-ZnO}_{10}\text{Li}$  с напряжением переключения менее 1 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 1DIR, позволяющая надеяться на реализацию легко масштабируемой cross-point архитектуры.

### Список статей 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  $La_2O_3$  Films Grown on  $LaB_6$* , 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  $LaB_6$  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., Hovspeyan, 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  $LaB_6$  electrode*, Thin Solid Films **595**, 92–95 (2015).
5. Kafadaryan Y., **Igityan A.**, Aghamalyan N. and Petrosyan S., *The effect of bottom  $LaB_6$  electrode and  $La_2O_3$  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  $Ag/ZnO:Li/SnO_2:F$  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. Կաֆադարյան, Մեմրիստոր. Ալիմաշ Էլ եկտրոնիկայի հենակայանի տարր, Գիտություններ** աշխարհ, N4, 33 ԳԱԱ հրատարակչություն, Երևան (2016), N4, 30–37.

### Апробация работы

Апробация результатов проходила на следующих конференциях:

1. **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).
2. 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).
  3. **A. Igityan**, *Effect of free carriers on optical functions of Erbium-doped ZnO films*, IONS 5 Asia Hokkaido Conference, Sapporo, Japan, 2014 (poster).
  4. **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).
  5. 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*, The international conference Laser Physics 2013 Ashtarak, Armenia, October 8-11 (poster).
  6. **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).
  7. **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).
  8. **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 цитируемой литературы

1. Chua L.O., Memristor – *The Missing Circuit Element*, IEEE Trans. Circuit Theory CT **18** (1971) 507.
2. Strukov D. B., Snider G. S., Stewart D. R. & Williams R. S. *The missing memristor found*. Nature **453** (2008) 80.
3. Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K. *Redox-based resistive switching memories – Nanoionic mechanisms, prospects, and challenges*. Adv. Mater. **21** (2009) 2632.
4. Sawa A. *Resistive switching in transition metal oxides*. Mater. Today **11** (2008) 28.
5. 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** (2011) 254002.
6. Hickmott T. W., *Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films*. J. Appl. Phys. **33** (1962) 2669.
7. Kawachi S., Kuroe H., Ito T., Miyake A., Tokunaga M., *Resistive memory effects in  $BiFeO_3$  single crystals controlled by transverse electric fields*. J. Appl. Phys. **118** (2015) 204104.
8. Bruns G., Merkelbach P., Schlockermann C., Salinga M., Wuttig M. *Nanosecond switching in  $GeTe$  phase change memory cells*. Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 043108.
9. S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, NY (1969).
10. H.-K. Lee and M. H.-C. Jin, *Negative differential resistance in hydrated deoxyribonucleic acid thin films mediated by diffusion-limited water redox reactions*. Appl. Phys. Lett **97** (2010) 013306.

**ԷՆԵՐԳԱՆԿԱՆ ՄԵՄՐԻՍՏՈՐԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ ՍՏԵՂԾՈՒՄԸ և ԴՐԱՆՑ ԷԼԵԿՏՐԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ**

**ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ**

**Աշխատանքի նպատակն է**

ZnOLi սեզնետոլէկտրոլիկ և կիսահաղորդիչ թաղանթների և La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH թաղանթների վրա հիմնված կառուցվածքներում ռեգիստիվ փոխարկման մեխանիզմով էներգաանկախ հիշողության տարրերի մշակումը:

**Աշխատանքի խնդիրները**

- ZnOLi և La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH բարակ թաղանթների սինթեզման օպտիմալացում էլեկտրոնա-ճառագայթային մեթոդներով և էլեկտրոդների նստեցման մեթոդների մշակում գոյություն ունեցող տեխնոլոգիաներով:
- ZnOLi և La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH թաղանթների վրա հիմնված ՄՕՄ և ՄՕԿ կառուցվածքային, տրանսպորտային և օպտիկական հատկությունների ուսումնասիրություն՝ կախված էլեկտրոդների նյութից և խառնուրդների պարունակությունից:
- Մեմրիստորների հիմնական բնութագրերի որոշում. ինֆորմացիայի պահպանման ժամանակ, դիմադրության փոփոխության ինտերվալ, առանց դեգրադացիայի վերագրանցման ցիկլերի քանակ:
- Ռեգիստիվ փոխարկման և էլեկտրոնային փոխադրման մեխանիզմի որոշումը ՄՕՄ և ՄՕԿ կառուցվածքներում
- Օպտիմալ RRAM պարամետրերով կառուցվածքների բացահայտում:

**Պաշտպանության ներկայացվող հիմնական դրույթները**

- ZnO<sub>1</sub>Li/LaB<sub>6</sub> և ZnO<sub>10</sub>Li/LaB<sub>6</sub> վրա հիմնված ՄՕՄ կառուցվածքներում ԲՌՓ մեխանիզմը հիմնված է տարածական լիցքով սահմանափակ հոսանքի վրա (SLUC) և կախված է էլեկտրոդների նյութից ու կոնտակտների վրա ֆիզիկաքիմիական պրոցեսներից:
- Երկշերտ Au/p-ZnO<sub>10</sub>Li/n-ZnO<sub>1</sub>Li/LaB<sub>6</sub> հետերոկառուցվածքը օժտված է ԲՌՓ-ով, որը տեղի է ունենում այդ շերտերով գոյացած p-n անցման վրա:
- Կայուն ԲՌՓ Au/p-ZnO<sub>10</sub>Li/FTO կառուցվածքում և հոսանքի ժամանակային բնութագրի ինվերսիա Ag/p-ZnO<sub>10</sub>Li/FTO համակարգում:
- Բացասական դիֆերենցիալ հաղորդականություն (ԲԴՀ) Al/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/Si կառուցվածքներում, ինչը բացատրվում է պրոտոնային հաղորդականությամբ՝ հիդրոքսիլ խմբերի դիսոցացման պատճառով:
- (100)LaB<sub>6</sub> թաղանթների ջերմային օքսիդացումը՝ որպես c-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> թաղանթների ստացման եղանակներից մեկը:

**Գիտական արդիականությունը**

Առաջին անգամ ստացվել են հետևյալ արդյունքները.

- Առանց էլեկտրաֆորմինգի բիպոլար փոխարկում (ԲՌՓ)  $M/n\text{-ZnO}_1\text{Li/LaB}_6$  ( $M=\text{Ag, Al, Au}$ ) համար, որի դեպքում գրանցման և ջնջման հոսանքն ու լարումը մեծանում են էլեկտրոդի ելքի աշխատանքի մեծացմանը զուգընթաց:
- $M/p\text{-ZnO}_{10}\text{Li/LaB}_6$  ( $M=\text{Al, Ag}$ ) կառուցվածքներում ունիպոլար փոխարկում (ՈւՌՓ) կախված կիրառվող լարման բևեռից, ինչը նշանակում է որ այն բացասական շեղման դեպքում կարող է օգտագործվել որպես մուտքի էլեմենտ (դիոդ), իսկ դրական շեղման դեպքում որպես հիշողության տարր:
- $\text{ZnO}_{10}\text{Li/ZnO}_1\text{Li}$  p-n անցման վրա ԲՌՓ կայուն մեմրիստորային էֆֆեկտով:
- ԲՌՓ  $\text{Au/p-Li}_0\text{ZnO/FTO}$  կառուցվածքում  $10^3$  փոխարկման ցիկլերով և  $\text{SLU} <$  մեխանիզմով:
- $\text{Ag/ZnO}_{10}\text{Li/FTO}$  կառուցվածքում ԲՌՓ փոխարկման լարման բևեռի փոփոխություն (ինվերսիա)՝ կախված կիրառվող լարման արժեքից:
- $M/p\text{-ZnO}_{10}\text{Li/Pt}$  կառուցվածքը օժտված է ՈւՌՓ-ով  $5 \times 10^2$  դիմադրությունների հարաբերությամբ և ցածր լարումների՝  $0.8/0.4$  Վ կիրառման դեպքում:
- Բացասական դիֆերենցիալ հաղորդականություն (ԲԴՀ)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH}$  թաղանթների համար, ինչը բացատրվում է պրոտոնային հաղորդականությամբ:
- $c\text{-La}_2\text{O}_3$  խորհանարդային սիմետրիայով թաղանթների ստացումը թաղանթների ջեմային թրծման միջոցով:

### **Կիրառական նշանակությունը**

Ստացված արդյունքները ավելի լայն տվյալներ են տրամադրում RRAM բնութագրերի մասին և հնարավորություն են տալիս մշակել ուղեցույցները, պահանջվող հատկություններով թաղանթների ստեղծման համար:  $\text{ZnOLi}_0/\text{ZnOLi}_1$  և  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-OH/Si}$  հիմնված կառուցվածքները միաժամանակ կարող են լինել և դիոդային սելեկտոր, և փոխարկվող հիշողության տարր, ի տարբերություն այն համակարգերի, որտեղ այդ դերերը խաղում են տարբեր կառուցվածքներ:

# THE CREATION OF NON-VOLATILE MEMRISTIVE STRUCTURES AND INVESTIGATION OF THEIR ELECTROPHYSICAL PROPERTIES

## ABSTRACT

### The aims of study

The development of non-volatile memory with resistive switching mechanism in the structures based on ferroelectric and semiconductor ZnOLi and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films.

### The tasks of the study

- Optimization of synthesis of the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH and ZnOLi films with e-beam evaporation method and adjustment of electrode deposition option according to existing technologies.
- The measurement of structural, transport and optical characteristics of the MOM and MOS structures based on ZnOLi and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH films depending on the impurity content and electrode materials to reveal new resistive memory elements.
- Determination of the main characteristics of memristors: the data retention time, the ratio of resistance change, resistance switching current, and the number of write/erase that could happen without element degradation.
- Study of the mechanisms of resistive switching and electric transport in the MOM and MOS structure in different resistance states.
- Revelation of structures with optimal RRAM parameters.

### The main statements

- The conduction mechanism of BRS in the MOM structures based on ZnO<sub>1</sub>Li/LaB<sub>6</sub> и ZnO<sub>10</sub>Li/LaB<sub>6</sub> is described by space-charge limited current (SCLC) and depends on electrode materials and physiochemical processes at contacts.
- The double layer heterostructure Au/p-ZnO<sub>10</sub>Li/n-ZnO<sub>1</sub>Li/LaB<sub>6</sub> has a BRS, and it happens on p-n junction formed by these layers.
- Stable BRS in the Au/p-ZnO<sub>10</sub>Li/FTO structure and inversion of current-time characteristics in the Ag/p-ZnO<sub>10</sub>Li/FTO.
- Negative differential conductance (NDC) in the Al/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/Si structures, explained by protonic conduction caused by dissociation of hydroxyl groups.
- Thermal oxidation of (100)LaB<sub>6</sub> films as one of the approaches to obtain thin layers of c-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### The novelty of study

For the first time, the following results are obtained:

- The bipolar RS (BRS) without electroforming in M/n-ZnO<sub>1</sub>Li/LaB<sub>6</sub> (M=Ag, Al, Au), where the current and voltage of writing and erasing increase with the increasing of electron work function of the top electrodes.
- The unipolar RS (URS) and monostable threshold switching in the structures M/p-ZnO<sub>10</sub>Li/LaB<sub>6</sub> (M=Al, Ag) depending on the polarity of applied electric field, which means at negative bias voltage the structure acts as access element (diode), and at positive bias acts as resistive memory elements (1D/1R).
- BRS at the p-n junction of ZnO<sub>10</sub>Li/ZnO<sub>1</sub>Li with highly stable memristor effect.
- BRS in Au/p-Li<sub>10</sub>ZnO/FTO structures with 10<sup>3</sup> switching cycles and SCLC mechanism.
- Change of the polarity of BRS switching (inversion) Ag/ZnO<sub>10</sub>Li/FTO depending on the applied voltage value.
- The M/p-ZnO<sub>10</sub>Li/Pt structure demonstrates URS with 5×10<sup>2</sup> resistance ration and with application of low voltages of 0.8/0.4 V.
- Negative differential conductance (NDC) in the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH films, which is explained by protonic conductance.
- c-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films with cubic symmetry are obtained through thermal annealing of LaB<sub>6</sub> films.

### **Practical significance**

The data obtained during the study allow to widen the scientific information about RRAM properties and to develop guidelines on film preparation with properties needed for applications. The scientific value of this research is that some studied structures based on ZnOLi<sub>10</sub>/ZnOLi<sub>1</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OH/Si can be simultaneously function as diode selector and switching element (1D1R), unlike the structures where separate structures with different materials have separate functions. Such structures have the ability of 3D integration for crossbar creation, which is necessary high memory capacity.