УДК 537.5

МЕМРИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ ПЛЕНОК ZnO

А.С. ИГИТЯН, Н.Р. АГАМАЛЯН, С.И. ПЕТРОСЯН, Е.А. КАФАДАРЯН*

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: ekafadaryan@gmail.com

(Поступила в редакцию 20 сентября 2017 г.)

Исследована структура Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆, состоящая из верхнего Au и нижнего LaB₆ омических электродов и *p-n* перехода *p*-Li10ZnO/*n*-Li1ZnO, имеющая резистивную память, где одновременно совмещены две функции – адресный доступ и процесс считывания и хранения информации. Отношение сопротивлений ($R_{reset}/R_{set} = 10$), время хранения информации (> 3 часов) и число циклов переключения (> 350) улучшены по сравнению с соответствующими однослойными структурами. Резистивная память объясняется модулирующим эффектом слоя Li10ZnO, сегнетоэлектрическая поляризация которого в зависимости от ориентации изменяет ширину и высоту барьера *p-n* перехода, образованного на контакте *p*-Li10ZnO/*n*-Li1ZnO.

1. Введение

Элементы тонкопленочных *p-n* переходов перспективны для создания оптически прозрачных *p-n* гетероструктур, которые применяются, например, в плазменных дисплеях и солнечных элементах [1]. Ключевой проблемой для синтеза подобных *p-n* контактов является подбор соответствующего прозрачного полупроводника *p*-типа. В работе [2] была синтезирована гетероструктура n^+ -ZnO/*n*-ZnO/*p*-SrCu₂O₂/In_{2-x}Sn_xO₃, которая является полностью прозрачным оксидным *p-n* переходом с ярко выраженной диодной вольтамперной характеристикой (BAX). В работе [3] авторам удалось синтезировать *p-n* переход ZnO/алмаз как комбинацию двух широкозонных полупроводников с большой экситонной энергией связи (у алмаза до 80 мэВ). Гетероструктура ZnO/алмаз с *p-n* переходом продемонстрировала классическую экспоненциальную диодную характеристику. Создание мемристоров, элементов резистивной энергонезависимой памяти (ReRAM), одновременно осуществляющих адресный доступ в процессе считывания и хранение информации представляет интерес, поскольку связано с конструированием 3D массива ячеек памяти в виде кроссбаров с объемом ~1000 терабайт [4, 5]. Это требует разработки диод-транзисторной логики, основанной на использовании *p-n* переходов или барьеров Шоттки.

В настоящей работе исследуется структура Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆, состоящая из двойного слоя Li10ZnO/Li1ZnO, заключенного между электродами Au и LaB₆, и представляющая собой мемристор с диодными свойствами, где одновременно совмещены две функции – адресный доступ и хранение информации.

2. Методика эксперимента

Пленки LaB₆ с (100)-ориентацией и толщиной 600 нм были изготовлены вакуумным электронно-лучевым напылением на сапфировых (Al₂O₃) подложках при 850°С. Пленки ZnO, легированные 1% (Li1ZnO) и 10% (Li10ZnO) лития, с толщинами 400 и 100 нм, соответственно, нанесены на LaB₆/Al₂O₃ при 250°C и отожжены при 350°С в течение 1 ч на воздухе для улучшения кристалличности. Указанные значения примеси в пленках LiZnO соответствуют содержанию лития в мишенях, используемых для электронно-лучевого напыления. Состав и структурные характеристики Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆/Al₂O₃ изучены методами рентгеновской дифрактометрии с излучением CuK_α (дифрактометр Дрон-4). Поверхностная структура пленки изучалась сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) VegaTS-5130MM с использованием системы INCA Energy 300 (ЭДС) для элементного анализа. Спектры оптического пропускания были измерены UV–VIS спектрофотометром (Specord M-40). Поскольку Li10ZnO, легированный 10 ат% Li, проявляет сегнетоэлектрические свойства, измерения поляризация-напряжение (*P*-*V*) проводились по схеме Сойера-Тауэра на частоте 80 Гц с использованием цифрового осциллографа В-423. ВАХ структур были измерены в области напряжений от -10 до +10 В при помощи генератора Agilent 33500В. Верхние Al электроды толщиной 100 нм и площадью 0.785 мм² были нанесены термическим напылением при комнатной температуре. Толщины пленок определялись оптической интерференцией, СЭМ и профилометром Ambios XP-1.

3. Результаты и обсуждение

Дифрактограммы Li10ZnO/Li1ZnO и отдельных слоев Li10ZnO и Li1ZnO представлены на рис.1а. На рис.1b показан пик рефлекса (002) ZnO в увеличенном масштабе для Li10ZnO. Присутствие пика (002) указывает на гексагональную симметрию *с*-ориентированных пленок (*с*-ось перпендикулярна плоскости пленки).

Тип проводимости пленок *n*-Li1ZnO и *p*-Li10ZnO определен по знаку коэффициента Зеебека ($\Delta V / \Delta T$), который равен +2.62 мкB/К (*p*-тип проводимости)



Рис.1. (а) Дифрактограммы пленок Li1ZnO (*1*), Li10ZnO (*2*) и Li10ZnO/Li1ZnO (*3*); (b) пик рефлекса (002) ZnO в увеличенном маснитабе для Li10ZnO; (c) СЭМ изображение поверхности Li10ZnO/Li1ZnO; (d) зависимости $(\alpha h \omega)^2$ от $h \omega$ пленок Li1ZnO (*1*), Li10ZnO (*2*) и ZnO (*3*).

для Li10ZnO и –1.85 мкВ/К для Li1ZnO (*n*-тип проводимости), и измерен при разности температур горячего и холодного полюсов $\Delta T = 1^{\circ}$ при комнатной температуре. Соотношение O/Zn, полученное методом ЭДС, составляет ~1.9 и ~1.5 для Li10ZnO и Li1ZnO, соответственно. Поверхностная морфология верхнего слоя представлена на рис.1с. Согласно спектрам оптического поглощения, смещение края собственного поглощения Li10ZnO (кривая 2) и изменение ширины запрещенной зоны ($E_g = 3.37$ эВ) по сравнению с $E_g = 3.26$ эВ для Li1ZnO (кривая *I*) составляет 0.11 эВ (рис.1d).

Вольтамперные (I-V) и токовременные (I-t) характеристики структуры Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆ показаны на рис.2а и рис.2b, соответственно. Схема исследуемой структуры представлена на вставке рис.2a, где в качестве нижнего



Рис.2. (а) ВАХ (I–V), (b) токовременная (I–t) характеристика и (c) время хранения информации в структуре Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆. Кривые на рис.2а принадлежат разным ячейкам, на вставке представлена схема структуры Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆. HRS – высокоомные и LRS – низкоомное состояния.

электрода используется LaB₆. BAX Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆, полученная при изменении напряжения в последовательности 0 B \rightarrow 5.87 B \rightarrow 0 B \rightarrow -5.87 B \rightarrow 0 B, имеет диодные свойства и гистерезисную зависимость, обращающуюся в нуль в начале координат, что описывает мемристивный характер структуры. Учитывая тот факт, что *p*-Li10ZnO и *n*-Li1ZnO контактируют соответственно с металлом Au, у которого работа выхода электронов высокая (4.6 эB), и металлом LaB₆ с низкой работой выхода (2.6 эB), барьер Шоттки не может быть реализован теоретически на контактах Au/*p*-Li10ZnO и *n*-Li1ZnO/LaB₆, т. е. проводимость на контактах линейная, поэтому выпрямление обусловлено *p*-*n* переходом на контакте *p*-Li10ZnO/*n*-Li1ZnO. Известно, что прямой ток для идеального диода может быть выражен как [6]

$$I = I_0 \Big[\exp \big(V/nV_t \big) - 1 \Big], \tag{1}$$

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d\ln I},\tag{2}$$

где I_0 – обратный ток насыщения, q – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, $V_t = kT/q$, T – абсолютная температура и n – фактор идеальности, который определяется по наклону линейной области зависимости $\ln I - V$ при прямом смещении. Для полупроводникового диода $\ln I$ должен иметь линейную зависимость от напряжения V с наклоном q/2kT [6]. В данном случае линейная зависимость имеет наклон q/3kT в области V < 2.6 В (рис.2а), что указывает на неидеальный характер проводимости на p-n переходе. ВАХ полученной диодной структуры имеет высокую плотность тока (до 40 A/cm²) с отношением прямого и обратного токов 3×10^2 .

Наблюдалось устойчивое и воспроизводимое переключение сопротивления мемристивной структуры. Переход образца из высокоомного состояния (ВС) в низкоомное (НС) осуществлялся подачей определенного положительного смещения на *p-n* переход, т. е. изначально высокоомная ветка ВАХ при определенном значении напряжения (2.2 В) переходила в низкоомную (включение) и в дальнейшем при уменьшении напряжения сохранялась (рис.2а). Переход образца из НС в ВС (выключение) осуществлялся уже подачей отрицательного смещения на *p-n* переход. Импульсные изменения тока на рис.2b, показывающие обратимое переключение сопротивления между состояниями включение и выключение измерены при напряжениях записи, стирания и считывания информации 6.9, –5.1 и 0.9 В, соответственно. Число переключений без изменения резистивного соотношения $R_{reset}/R_{set} \approx 10$ составляло 350 (рис.2b), что намного больше, чем в однослойных устройствах, изготовленных при тех же условиях [7]. Относительные



Рис.3. Результаты фитирования ВАХ структуры Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆ для (а) НС и (b) ВС.

флуктуации (стандартное отклонение/среднее значение) V_{set} и V_{reset} равны 10 и 13%, соответственно. Измеренные сопротивления R_{set} в НС и R_{reset} в ВС в зависимости от времени хранения стабильны в течение 10³ с (рис.2с). Флуктуации R_{set} находятся в пределах 12%, а флуктуации R_{reset} составляют 6%. Эти данные согласуются с результатами, приведенными для ZnO в работе [8].

Для выяснения механизма проводимости в структуре Au/Li10ZnO/ Li1ZnO/LaB₆ было проведено фитирование BAX под известные механизмы проводимости Шоттки (ln $I \propto V^{0.5}$), Пула–Френкеля (ln $I/V \propto V^{0.5}$), Фаулера–Нордгейма (ln $I/V^2 \propto I/V$) и ТОПЗ (ток, ограниченный пространственным зарядом) ($I \propto V^n$, $n \ge 2$) [6]. Результаты фитирования показали, что зависимость logI–logV имеет омический характер (т. е. $I \propto V^n$, n = 1.3) (рис.3а) для HC, переход из BC в HC (включение) (рис.3b) происходит при V > 1.8 В согласно ТОПЗ ($I \propto V^n$, n = 3.2) [9].



Рис.4. Зависимость поляризации от приложенного электрического поля (P-V) для структур (a) Al/Li10ZnO/Al и (b) Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆.

Измерены зависимости поляризации от напряжения (P-V) для структур Al/p-Li10ZnO/Al и Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆ (рис.4). Пленки Li10ZnO имеют характерную для сегнетоэлектрика почти симметричную петлю гистерезиса (остаточная поляризация $P_r = 6.75$ (-6.2) мкКл/см², коэрцитивное поле $V_c = 1.06$ (-1.06) B) (рис.4а). Механизм возникновения спонтанной поляризации в Li10ZnO связывают с диполями Li_{Zn}-Zn_i⁺, где Li_{Zn} – ионы лития, замещающие цинк в узлах решетки, Zn_i⁺ – междоузельный цинк [10]. Существует предположение, что комплекс Li_{Zn}-Li_{Zn}⁺ также может образовывать электрический диполь, где Li_{Zn}² – междоузельный литий [11]. Зависимость P-V для структуры Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆ (рис.4b) имеет искаженную асимметричную форму гистерезиса

 $(V_c = 2.2 (-3.7) \text{ В и } P_r = 0.24 (-0.04) \text{ мкКл/см}^2)$, поскольку кроме сегнетоэлектрического слоя Li10ZnO имеются несегнетоэлектрический проводящий слой Li1ZnO и тонкие межграничные слои Au/Li10ZnO, Li10ZnO/Li1ZnO, Li12ZnO/LaB₆, дающие вклад в эффективную емкость, которая является результатом последовательно соединенных емкостей с сегнетоэлектрической емкостью. Из рис.4b видно, что величина коэрцитивного поля V_c соответствует значениям напряжения резистивного переключения при +2.2 (-4) В на BAX структуры Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆ (рис.2а).

Согласно работам [12–14], можно предположить, что резистивное переключение определяется переключением спонтанной поляризации в Li10ZnO, вызывающей изменение ширины и высоты потенциального барьера *p-n* перехода. Основываясь на механизме [13], в котором сопротивление *p-n* перехода модулируется поляризацией, можно предположить, что механизм переключения в Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆ следующий. Когда спонтанная поляризация в Li10ZnO направлена вниз при приложении положительного смещающего поля к верхнему электроду, ток экспоненциально растет с напряжением и устройство переходит в состояние HC (рис.5а) и, наоборот, при отрицательном смещении, когда вектор поляризации направлен вверх, ширина обедненной области *p-n* перехода увеличивается и система переключается в BC (рис.5b). В данной структуре кислородные вакансии в слое *n*-Li1ZnO обеспечивают высокую проводимость структуры. Аккумуляция кислородных вакансий создает проводящие нитеобразные каналы



Рис.5. Зонная диаграмма *p-n* перехода структуры Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆ для (а) прямого и (b) обратного смещения при противоположных направлениях вектора поляризации **P**; W и Φ – ширина *p-n* перехода и высота потенциального барьера, соответственно.

в LilZnO при прямом смещении, которые разрушаются при обратном смещении внешнего поля, что переводит систему из HC в BC. Проводящие волокна ограничены в слое LilZnO 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.

4. Заключение

Полученные в настоящей работе результаты показывают возможность создания резистивной памяти диодного типа на основе *p*-Li10ZnO/*n*-Li1ZnO перехода. Данная структура является одновременно и диодным селектором и переключающим элементом памяти (1D1R) в отличие от систем, где отдельные структуры из разных материалов играют эту роль по отдельности. Подобные структуры могут найти применение для создания кроссбаров.

ЛИТЕРАТУРА

- N.R. Aghamalyan, E.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan. Effect of Lithium and Gallium Impurities on Opto-Electrical Properties of ZnO Films. In: Trends in Semiconductor Science. T. Elliott (Ed). New York, Nova Science Publishers, 2005, pp 81–109.
- A. Kudo, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, Y. Yano. Appl. Phys. Lett., 75, 2851 (1999).
- 3. C. Wang, G. Yanga, H. Liu, Y. Han, C. Gao, G. Zou. Appl. Phys. Lett., 84, 2427 (2004).
- 4. R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot. Adv. Mater., 21, 2632 (2009).
- 5. D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams. Nature, 453, 80 (2008).
- S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices. New York–London–Sydney–Toronto, John Wiley & Sons, 1969.
- Y. Kafadaryan, A. Igityan, N. Aghamalyan, S. Petrosyan. Phys. Stat. Sol. A, 213, 1592 (2016).
- 8. D. Xu, Y. Xiong, M. Tang, B. Zeng. J. Alloys Comp., 584, 269 (2014).
- 9. M.A. Lampert. Phys. Rev., 103, 648 (1956).
- 10. S.H. Jeong, B.N. Park, S.B. Lee, J.H.Boo. Thin Solid Films, 516, 5586 (2008).
- 11. Y.J. Zeng, Z.Z. Ye, J.G. Lu, W.Z. Xu, L.P. Zhu, B.H. Zhao. Appl. Phys. Lett., 89, 042106, (2006).
- P.W.M. Blom, R.M. Wolf, J.F.M. Cillessen, M.P.C.M. Krijn. Phys. Rev. Lett., 73, 2107 (1994).
- Sh. He, G. Liu, Y. Zhu, X. Ma, J. Sun, Sh. Kang, Sh. Yan, Y. Chen, L. Mei, J. Jiao. RSC Adv., 7, 22715 (2017).
- 14. B.B. Tian, Y. Liu, L.F. Chen, J.L. Wang, Sh. Sun, H. Shen, J.L. Sun, G.L. Yuan, S. Fusil, V. Garcia, B. Dkhil, X.J. Meng, J.H. Chu. Sci. Rep., 5, 18297 (2015).

ՄԵՄՐԻՍՏԻՎ ԷՖԵԿՏԸ ԼԻԹԻՈՒՄՈՎ ԼԵԳԻՐՎԱԾ ZnO ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑԱԾ ԵՐԿՇԵՐՏ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐՈՒՄ

Ա.Ս. ԻԳԻԹՅԱՆ, Ն.Ր. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Ս.Ի. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ե.Ա. ԿԱՖԱԴԱՐՅԱՆ

Հետազոտված է Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB6 կառուցվածքը, որը բաղկացած է վերին՝ Auh, և ստորին՝ LaB6-h, օհմական էլեկտրոդներից և *p*-Li10ZnO/*n*-Li1ZnO-h *p-n* անցումից և որն ունի մի այնպիսի ռեզիստիվ հիշողություն, որը միաժամանակ համատեղում է երկու ֆունկցիոնալ հնարավորություն՝ հասցեի մատչելությունը և տեղեկատվության ընթերցման ու պահպանման գործընթացը։ $R_{reset}/R_{set} = 10$ դիմադրությունների հարաբերակցությունը, տեղեկատվության պահպանման ժամանակը (> 3 ժամից) և փոխարկման ցիկլերի քանակը (> 350)՝ համապատասխան միաշերտ կառուցվածքների հետ համեմատած, բարելավված են։ Ռեզիստիվ հիշողությունը բացատրվում է ZnO10Li շերտի մոդուլացնող էֆեկտով, որի սեզնետաէլեկտրական բևեռացման դարձելիությունը ազդում է *p*-Li10ZnO/*n*-Li1ZnO միացման տեղում առաջացած *p-n* անցման արգելքի լայնության և բարձրության վրա։

MEMRISTIVE EFFECT IN TWO-LAYERED STRUCTURES BASED ON LITHIUM DOPED ZnO FILMS

A.S. IGITYAN, N.R. AGHAMALYAN, S.I. PETROSYAN, Y.A. KAFADARYAN

The structure of Au/Li10ZnO/Li1ZnO/LaB₆, consisting of Au upper and LaB₆ lower ohmic electrodes and *p*-*n* junction *p*-Li10ZnO/*n*-Li1ZnO which has resistive memory where two functions are simultaneously compatible, address access and the process of reading and storing information, is investigated. The resistance ratio ($R_{reset}/R_{set} = 10$), the data storage time (> 3 hours) and the number of switching cycles (> 350) are improved compared to the corresponding single-layer structures. Resistive memory is explained by the modulation effect of the Li10ZnO layer, the ferroelectric polarization of which depending on the orientation affects the width and height of the barrier of the *p*-*n* junction formed at the *p*-Li10ZnO/*n*-Li1ZnO contact.