

УДК 535.215.9

МЕМРИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННЫХ ЛИТИЕМ ПЛЕНОК ZnO

Э.Е. ЭЛБАКЯН, Р.К. ОВСЕПЯН*, А.Р. ПОГОСЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: ruben.ovsepyan@mail.ru

(Поступила в редакцию 20 января 2015 г.)

Разработан и изучен мемристорный элемент памяти ReRAM. Разработанная структура состоит из диода Шоттки (1D) на основе гетероструктуры ZnO:Ga/ZnO:Li/ZnO и мемристора (1R) на основе гетероструктуры Pt/ZnO/ZnO:Li/Al. Тем самым получен униполярный мемристорный элемент памяти типа 1D1R. При создании гетероструктур использовался метод вакуумного электронно-лучевого напыления. Изготовлены лабораторные образцы элемента памяти и проведены исследования характеристик.

1. Введение

Одним из основных компонентов вычислительной техники являются твердотельные энергонезависимые перезаписываемые элементы памяти. Большие перспективы в этой области имеет подход, основанный на использовании мемристорного эффекта [1–3]. Мемристорные элементы памяти получили название ReRAM (resistive random-access memory). Мемристоры – это электронные устройства резистивного типа, которые имеют гистерезисные нелинейные вольт–амперные характеристики (ВАХ). ReRAM имеет размеры функциональной области ~5 нм, что существенно меньше размеров современных кремниевых транзисторных устройств. Кроме хранения информации мемристоры могут осуществлять и ее обработку. В отличие от обычных элементов мемристоры могут функционировать как в бистабильном, так и в аналоговом режиме записи и считывания информации [4,5].

Переключательные свойства оксидных пленок TiO_{2-x} и ZnO_{1-x} обусловлены миграцией кислородных вакансий под действием электрического поля [6]. Большую роль в функционировании мемристоров играют металлические контакты к оксиду. Мемристорный эффект может возникать благодаря изменению характеристик барьера Шоттки на границе металл-полупроводник; это изменение обусловлено миграцией в электрическом поле заряженных кислородных вакансий к межфазной границе [7]. В литературе обсуждаются и другие механизмы, которые определяют гистерезис и нелинейность ВАХ мемристоров, но

все они, так или иначе, связаны с нестехиометрией оксидного материала и подвижностью ионов. Надо отметить, что оксиды металлов давно привлекали внимание своими необычными электрическими свойствами, которые особенно проявлялись после электрического формирования образца импульсом тока. Основываясь на вышесказанном, можно заключить, что нестехиометрические пленки оксида цинка являются перспективными для создания прозрачных мемристоров.

Внедрению прозрачных мемристоров в микро- и наноэлектронику препятствует несколько нерешенных проблем. Одна из них заключается в необходимости снизить энергопотребление соответствующего бита памяти, вторая – в создании барьеров Шоттки с использованием прозрачных электродов, т.е. без использования металлических пленок. При выборе материалов для мемристоров важными остаются вопросы выделения тепла при записи и считывании. Этот вопрос для структуры Pt/TiO₂/Pt был подробно исследован в работе [8].

В настоящей работе получены и исследованы мемристорные гетероструктуры 1D1R с малым энергопотреблением, состоящие из диода Шоттки Pt/ZnO:Li/ZnO/Pt и униполярного мемристора Pt/ZnO:Li/ZnO/ZnO. Проведены измерения процессов переключения сопротивления в бистабильном и аналоговом режимах на постоянном токе и на частоте 200 Гц.

2. Эксперимент

Существуют многочисленные структуры мемристорного элемента памяти типа 1D1R, в которых для подавления перекрестных помех используются один диод 1D и один резистор 1R. При использовании пленок ZnO:Li оптимальными структурами для мемристоров являются однополярные схемы. Предлагаемая в настоящей работе структурная схема такого элемента памяти

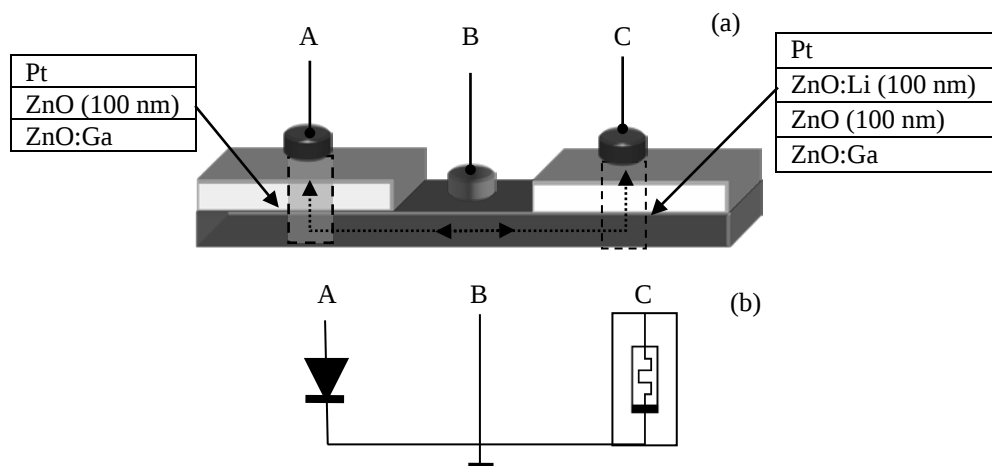


Рис.1. Структурная (a) и эквивалентная (b) схемы предлагаемой структуры. А, В и С – контакты.

(1D1R) представлена на рис.1. Гетероструктуры Pt/ZnO:Li/ZnO/ZnO:Ga и Pt/ZnO:Li/ZnO/Pt были изготовлены с использованием технологии вакуумного напыления. Был разработан и изготовлен диод Шоттки (1D) на основе гетероструктуры ZnO:Ga (40 nm)/ZnO:Li (100 nm)/ZnO (40 nm) и мемристор (1R) на основе гетероструктуры Pt/ZnO (100 nm)/ZnO:Li (100 nm)/Al, а также униполярный мемристорный элемент памяти 1D1R. На этих тестовых структурах были проведены измерения электрических характеристик диодов 1D, мемристоров 1R и униполярного мемристорного элемента памяти 1D1R.

Пленки ZnO были получены методом вакуумного электронно-лучевого напыления на подложках из сапфира, покрытых металлическим слоем Pt [9]. Платиновые электроды получены методом высокочастотного катодного напыления. В качестве мишеней для напыления использовались синтезированные керамические таблетки из порошка ZnO, ZnO:Li (1 вес%), ZnO:Li (8 вес%) и ZnO:Ga (2 вес%) [6]. Все образцы были изготовлены в одинаковых условиях: энергия электронов была ~6 кэВ, температура подложки поддерживалась при $250 \pm 1^\circ\text{C}$ и скорость роста составляла $1.45 \text{ \AA}/\text{с}$.

Используемый метод обеспечивает получение пленок с дефицитом кислорода; в результате получены компенсированные полупроводники, содержащие как донорные (кислородные вакансии), так и акцепторные (Li^+) центры [10]. Отжиг на воздухе приводил к изменению их соотношения, т.е. к изменению степени компенсации.

Кристаллическое качество и ориентация пленок оценивались методом рентгеновской дифракции. Для исключения фотохимических процессов на поверхности пленок их покрывали защитным слоем MgF_2 [11].

3. Результаты и обсуждение

На рис.2 показаны ВАХ полученных структур. Измерение осуществлялось синусоидальным сигналом с частотой $f = 200 \text{ Гц}$. Полученные ВАХ аппроксимированы формулой

$$j = j_{s0} [\exp(U/nU_{th}) - 1], \quad (1)$$

где j_{s0} – плотность тока насыщения, n – коэффициент неидеальности, который обычно принимает значения между 1 и 2 (для диффузионного тока) и выше 2-х (для рекомбинационного тока), $U_{th} = k_B T/q$ – тепловое напряжение (thermal voltage), которое при температуре 290K равно $25 \times 10^{-3} \text{ В}$. Структуры имеют низкий ток утечки и почти симметричные кривые ВАХ в положительной и отрицательной областях смещения. Это связано с барьером Шоттки на Pt/ZnO переходе, блокирующем инжекцию электронов. Напротив, большой ток утечки и линейная ВАХ наблюдаются в Pt/ZnO:Ga/Pt структурах, что связано с омическим характером контактов на Pt/ZnO:Ga.

Для пленок ZnO:Ga уровень Ферми находится близко к зоне проводимости, из-за этого наблюдается высокая концентрация носителей заряда, что в свою

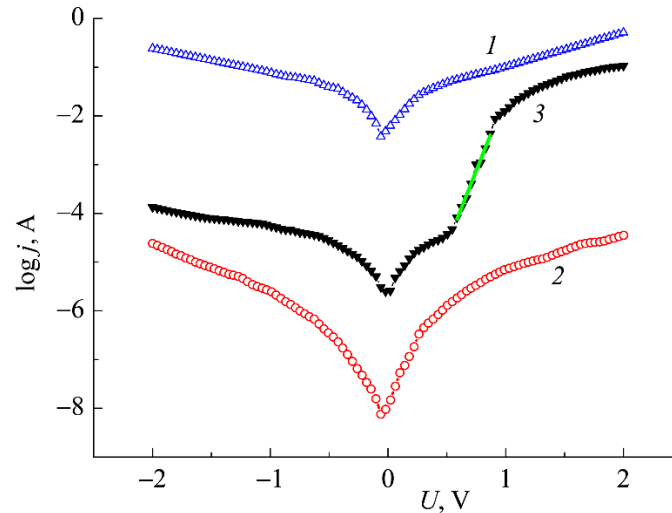


Рис.2. ВАХ структур Pt/ZnO:Ga/Al (кривая 1), Pt/ZnO:Li/Pt (кривая 2) и 1D структуры Pt/ZnO:Ga/ZnO:Li/Pt (кривая 3) с нелинейной ВАХ и коэффициентом неидеальности $n = 2.7$.

очередь приводит к сужению ширины барьера Шоттки на переходе Pt/ZnO:Ga. Вследствие этого электроны могут легко проходить через Pt/ZnO:Ga барьеры Шоттки из-за туннельного механизма. Поэтому барьер Pt/ZnO:Ga имеет омическую ВАХ, а переходы Pt/ZnO являются барьером Шоттки с нелинейной ВАХ. Структура Pt/ZnO:Ga/ZnO:Li/Pt имеет нелинейную асимметричную ВАХ; токи при прямом и обратном напряжениях смещения отличаются приблизительно в 10^3 раз при напряжении смещения ± 2 В, напряжении прямого падения $U = 0.9\text{--}1$ В и коэффициенте неидеальности $n \sim 2.7$.

На рис.3 приведены типичные кривые ВАХ униполярного резистивного переключателя (мемристора) 1R на основе Pt/ZnO/ZnO:Li/Pt. Одной из целей данной работы было создание униполярных устройств, в которых двузначность характеристик возникала бы только при одной полярности напряжения. После изготовления проводился процесс электрического формирования гетероструктуры при напряжениях, превышающих рабочие напряжения. После процесса электрического формирования переключение между состоянием высокого сопротивления R_{HRS} (high resistance state – HRS) и состоянием низкого сопротивления R_{LRS} (low resistance state – LRS) осуществлялось синусоидальным сигналом с частотой $f = 200$ Гц. Напряжение переключения из состояния HRS (U_{set}) в LRS (U_{reset}) составляло ± 1.5 В и обратно ± 0.5 В. Отношение сопротивлений ячейки в этих состояниях $R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}} \approx 100$. На рис.3 стрелками показана кинетика изменения пропускаемого через контакт тока для структуры 1R.

На рис.4 показаны типичные ВАХ для интегрированного устройства 1D1R, последовательно подключенных мемристора 1R и диода 1D. Это устройство также проходит первоначальный процесс электрического формирования. Операции переключения в отрицательных областях смещения заблокированы

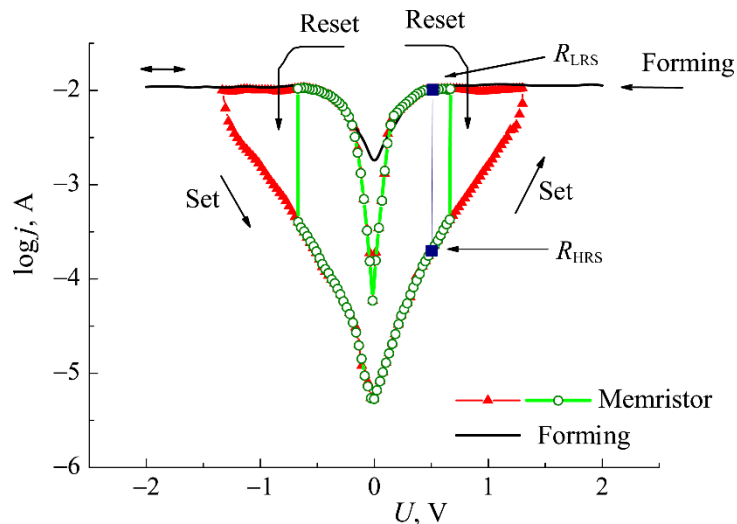


Рис.3. ВАХ униполярного мемристора 1R на основе Pt/ZnO/ZnO:Li/Al.

диодом с обратным смещением. Устройство 1D1R переключалось только при положительной полярности напряжения, U_{set} и U_{reset} составляли 2.5 и 1.7 В, соответственно. Сравнивая рис.3 и 4, можно сказать, что рабочие напряжения записи U_{HRS} и U_{LRS} для 1D1R устройств выше, чем для 1R структуры из-за напряжения смещения между диодом и мемристором в устройстве 1D1R. На вставке рис.4 показано, что соотношение $R(\text{ON/OFF})$ устройства 1D1R при считывании информации имеет максимальное значение ~ 80 при напряжении смещения 1В. Таким образом, сопротивления R_{HRS} и R_{LRS} можно считывать напряжением смещения 1В, что не приводит к потере информации во время считывания и резко увеличивает количество циклов считывания.

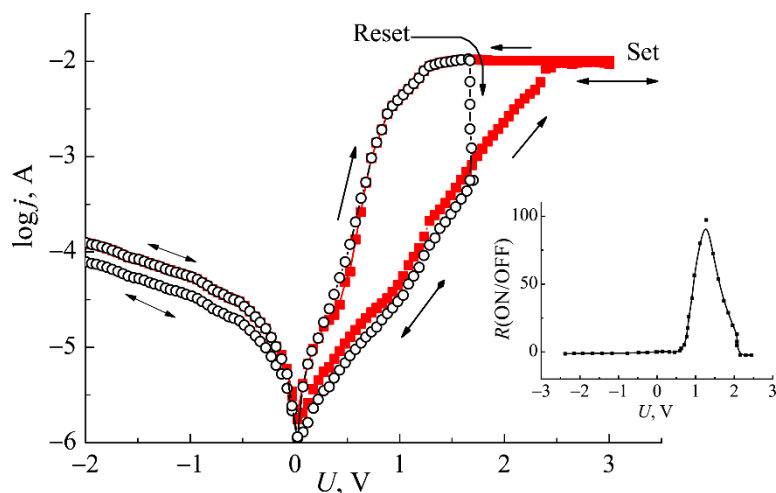


Рис.4. ВАХ интегрированного униполярного резистивного мемристора 1D1R структуры

На рис.5а представлены зависимости токов устройства 1D1R в состоянии с высоким HRS и низким LRS сопротивлениями в циклическом режиме запись–считывание. Как видно из рисунка, устройство позволяет 10^4 -кратную перезапись информации без существенного ухудшения параметров. На рис.5б представлены те же зависимости от времени считывания однократно записанной информации в состояниях HRS или LRS. Как видно из рисунка, устройство без существенного ухудшения электрических параметров позволяет считывать записанную информацию в течении 10^4 сек, если предположить время однократного считывания 10^{-6} сек, что означает 10^{10} -кратное считывание информации без ухудшения параметров.

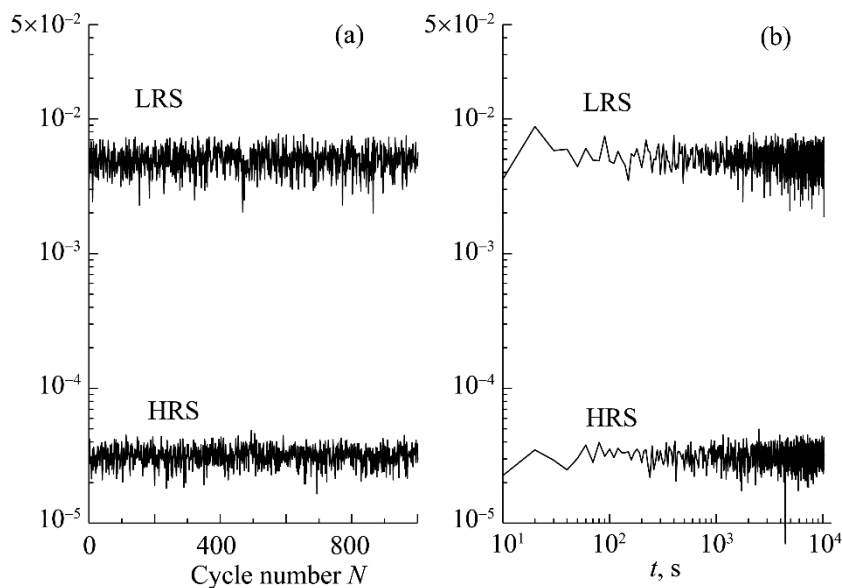


Рис.5. Тестирование устройства 1D1R (а) в циклическом режиме запись–считывание и (б) в режиме считывания однократно записанной информации в состоянии HRS и LRS при напряжении считывания 1В.

4. Заключение

Разработан новый мемристорный элемент памяти, основанный на структуре 1D1R (диод Шоттки 1D и мемристорный элемент 1R). Элемент памяти 1D1R переключается из состояния R_{HRS} в R_{LRS} и обратно с использованием импульсов положительной полярности напряжения, т.е. является униполярным запоминающим элементом. Предлагаемое устройство обладает большой стабильностью и выдерживает 10^4 циклов переключения в режиме запись–считывание и 10^{10} -кратное считывание однократно записанной информации без существенного ухудшения параметров.

Работа выполнена в рамках государственного финансирования Республики Армения и частичной финансовой поддержки ANSEF (грант № 3635).

ЛИТЕРАТУРА

1. **M.J. Lee, S. Seo, D.C. Kim, et.al.** Adv. Mater., **19**, 73 (2007).
2. **J.W. Seo, S.J. Baik, S.J. Kang, et.al.** Appl. Phys. Lett., **98**, 233505 (2011).
3. **Y.C. Shin, J.W. Song, K.M. Kim, et.al.** Appl. Phys. Lett., **92**, 162904 (2008).
4. **S.H. Jo, T.C.I. Ebong, B. Bhadviya, et.al.** Nano Lett., **10**, 1297 (2010).
5. **T. Chang, S.-H. Jo, W. Lu.** ACS Nano, **5**, 7669 (2011).
6. **N.R. Aghamalyan, R.K. Hovsepyan, A.R. Poghosyan, B. von Roedern, E.S. Vardanyan.** J. Optoelect. Advan. Materials, **9**, 1418 (2007).
7. **W.J. Song, Y. Zhang, C. Xu, et al.** Nano Lett., **11**, 2829 (2011).
8. **S.N. Truong, K.S. Min.** J. Semicond. Technol. Scien., **14**, 357 (2014).
9. **N.R. Aghamalyan, E.A. Kafadaryan, R.K. Hovsepyan.** Trends in Semiconductor Science. New York, Nova Science Publishers, pp.81-110, 2005.
10. **Н.Р. Агамалян, Р.К. Овсепян, С.И. Петросян.** Изв. НАН Армении, Физика, **45**, 407 (2010).
11. **Н.Р. Агамалян, Р.К. Овсепян, С.И. Петросян.** Изв. НАН Армении, Физика, **43**, 143 (2008).

ԼԻԹԻՈՒՄՈՎ ԼԵԳԻՐՎԱԾ ZnO ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՀԻՄՔԻ ՎԴԱ ՄԵՄՐԻՍՏՈՐՆԵՐ

Է.Ե. ԷԼԲԱԿՅԱՆ, Ռ.Կ. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Ա.Ր. ՊՈԴՈՍՅԱՆ

Մշակված և հետազոտված է օպերատիվ հիշողության սարքի մեմրիստորային տարր (resistance random access memory – ReRAM): Մշակված կառուցվածքը բաղկացած է Շոտկիի դիոդից (1D) հիմնված ZnO:Ga/ZnO:Li/ZnO հետերոկառուցվածքի վրա և մեմրիստորից (1R) հիմնված Pt/ZnO/ZnO:Li/Al հետերոկառուցվածքի վրա: Այդպես ստացված է միաբևեռ մեմրիստորային հիշողության տարր 1D1R տիպի: Հետերոկառուցվածքների ստեղծման ժամանակ օգտագործվել է էլեկտոնաճառագայթային վակուումային փոշեպատումը: Պատրաստված են հիշողության տարրի լաբորատոր նմուշներ և հետազոտված են նրանց բնութագրերը:

MEMRISTORS BASED ON LITHIUM DOPED ZnO FILMS

E.Y. ELBAKYAN, R.K. HOVSEPYAN, A.R. POGHOSYAN

The memristor memory cell ReRAM has been developed and studied. The developed structure consists of a Schottky diode (1D) based on ZnO:Ga/ZnO:Li/ZnO heterostructure and memristor (1R) based on Pt/ZnO/ZnO:Li/Al heterostructure. Thus the unipolar memristor memory cell of 1D1R type was obtained. The heterostructures were created by the vacuum electron-beam evaporation method. The laboratory samples of the memory cells were prepared and their characteristics were studied.