



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ФАКУЛТЕТ ТЕХНИЧКИХ НАУКА У  
НОВОМ САДУ



Наташа Самарџић

**АНАЛИЗА КВАНТНИХ МЕХАНИЗАМА  
ТРАНСПОРТА ПРИСУТНИХ У  
МЕМРИСТИВНИМ УРЕЂАЈИМА НА БАЗИ  
НАНОМАТЕРИЈАЛА**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Ментор:  
Проф. др Горан Стојановић

Нови Сад, 2016



**КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА**

Редни број, <b>РБР:</b>			
Идентификациони број, <b>ИБР:</b>			
Тип документације, <b>ТД:</b>	Монографска документација		
Тип записа, <b>ТЗ:</b>	Текстуални штампани материјал		
Врста рада, <b>ВР:</b>	Докторска дисертација		
Аутор, <b>АУ:</b>	Наташа Самарџић		
Ментор, <b>МН:</b>	Проф. др Горан Стојановић		
Наслов рада, <b>НР:</b>	Анализа квантних механизма транспорта присутних у мемристивним уређајима на бази наноматеријала		
Језик публикације, <b>ЈП:</b>	Српски		
Језик извода, <b>ЈИ:</b>	српски/енглески		
Земља публикавања, <b>ЗП:</b>	Србија		
Уже географско подручје, <b>УГП:</b>	Аутономна Покрајина Војводина		
Година, <b>ГО:</b>	2016.		
Издавач, <b>ИЗ:</b>	Ауторски репринт		
Место и адреса, <b>МА:</b>	Факултет техничких наука, Трг Доситеја Обрадовића 6, Нови Сад		
Физички опис рада, <b>ФО:</b> (поглавља/страна/ прилог	9 поглавља/150 страна/160 цитата/2 табеле/43 слика/50 графика/ 1 прилог		
Научна област, <b>НО:</b>	Електротехничко и рачунарско инжењерство		
Научна дисциплина, <b>НД:</b>	Наноелектроника		
Предметна одредница/Кључне речи, <b>ПО:</b>	мемристори, наноматеријали, квантни транспорт		
<b>УДК</b>	Монографска документација		
Чува се, <b>ЧУ:</b>	Библиотека Факултета техничких наука, Универзитет у Новом Саду		
Важна напомена, <b>ВН:</b>			
Извод, <b>ИЗ:</b>	Истаживања у оквиру докторске дисертације имају за циљ да пруже допринос дубљем разумевању физичких механизма присутних код мемристора, с обзиром да у стручној литератури и даље постоје отворена питања везана за кључни процес који индукује мемристивни ефекат у материјалу. Као функционални материјал за меморије на бази промене валенце, на ком се испитује мемристивни ефекат, одабран је титанијум диоксид јер се већ показао као добар кандидат за резистивно-прекидачке меморије. Експериментални резултати показују ефекат квантизације проводности за $\text{TiO}_2$ мемристоре, што захтева развијање и примену модела балистичког транспорта за описивање електричних карактеристика узорка.		
Датум прихватања теме, <b>ДП:</b>	22.10.2015.		
Датум одбране, <b>ДО:</b>			
Чланови комисије, <b>КО:</b>	Председник:	Др Љиљана Живанов, редовни професор	Потпис ментора
	Члан:	Др Зоран Јакшић, научни саветник	
	Члан:	Др Станиша Даутовић, доцент	
	Члан:	Др Миљко Сатарић, редовни професор	
	Члан, ментор:	Др Горан Стојановић, редовни професор	



## KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, <b>ANO</b> :	
Identification number, <b>INO</b> :	
Document type, <b>DT</b> :	Monograph documentation
Type of record, <b>TR</b> :	Textual printed material
Contents code, <b>CC</b> :	PhD thesis
Author, <b>AU</b> :	Nataša Samardžić
Mentor, <b>MN</b> :	Dr Goran Stojanović, full professor
Title, <b>TI</b> :	Analysis of quantum transport mechanisms in nanometarial based memristive devices
Language of text, <b>LT</b> :	Serbian
Language of abstract, <b>LA</b> :	Serbian/English
Country of publication, <b>CP</b> :	Serbia
Locality of publication, <b>LP</b> :	Autonomous Province of Vojvodina
Publication year, <b>PY</b> :	2016
Publisher, <b>PB</b> :	Author's reprint
Publication place, <b>PP</b> :	Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, Novi Sad
Physical description, <b>PD</b> : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graph s./appendixes)	9 chapters/150 pages/160 references/2 tables/43 figures/ 50 graphs/1 appendix
Scientific field, <b>SF</b> :	Electrical and Computer Engeneering
Scientific discipline, <b>SD</b> :	Nanoelectronics
Subject/Key words, <b>S/KW</b> :	memristors, nanomaterials, quantum transport
<b>UC</b>	
Holding data, <b>HD</b> :	Library of the Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad
Note, <b>N</b> :	
Abstract, <b>AB</b> :	Research topics in this PhD thesis aims to provide contribution in deeper understanding of physical mechanisms which drives resistive-switching mechanism in memristors, as existing literature provides open questions for key mechanism processes which influences memristive effect in materials. In order to test response of Valance Change Memories, TiO <sub>2</sub> nanomaterial was used as the functional layer, as this material was already shown suitable for these applications. Measured results show conductance quantization effect for TiO <sub>2</sub> based memristors, which requiers ballistic transport model for interpretation of electrical response of the device.
Accepted by the Scientific Board on, <b>ASB</b> :	22.10.2015.
Defended on, <b>DE</b> :	
Defended Board, <b>DB</b> :	President: Ljiljana Živanov, PhD, full professor
	Member: Zoran Jakšić, PhD, research fellow
	Member: Staniša Dautović, PhD, assistant professor
	Member: Miljko Satarić, PhD, full professor
	Member, Mentor: Goran Stojanović, PhD, full professor
	Menthor's sign

# Садржај

Глава 1 .....	1
Увод .....	1
Глава 2 .....	5
Предмет, проблем и циљ истраживања.....	5
2.1 Циљеви истраживања .....	8
2.2 Образложење о потребама истраживања:.....	9
2.3 Програми истраживања (фазе) докторске дисертације: .....	9
Глава 3 .....	12
Преглед стања у области .....	12
3.1 Резистивно прекидачке меморије на бази редокс реакција .....	15
3.1.1 Електрохемијске металizacione меморије.....	15
3.1.2 Термохемијске меморије .....	17
3.1.3 Меморије на бази промене валенце.....	18
3.1.3.1 Ефекат квантизације проводности код мемристора филаментарног типа .....	22
3.2 Фероелектрични мемристоры.....	26
3.2.1 Транспортни механизми фероелектричних филмова .....	28
3.2.1.1 Шотки емисија.....	28
3.2.1.2 Пул-Френкелов транспортни механизам .....	32
3.2.1.3 Фаулер-Нордхајмово тунеловање.....	33
3.2.1.4 Струје ограничене просторним наелектрисањем.....	35
3.2.1.5 Директно тунеловања кроз ултра танак филм.....	36
3.3 Мултифеорични мемристоры .....	38
3.4 Спински мемристоры .....	40
Глава 4 .....	42
Теоријски модели .....	42
4.1 Моделовање квантизације проводности за мемристоры редокс типа .....	42
4.2 Моделовање струјно напонске карактеристике мемристора са метал-фероелектрик спојевима .....	51
Глава 5 .....	56
Материјали и методе.....	56
5.1 Структурна карактеризација .....	57

5.1.1 Дифракција рендгенским зрацима (XRD).....	57
5.1.2 Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) .....	57
5.2 Електрична карактеризација .....	58
5.2.1 Струјно-напонске карактеристике.....	58
5.2.2 Импедансна спектроскопија.....	59
5.2.3 Диелектричне карактеристике .....	60
Глава 6 .....	63
Физичка реализација мемристивних узорака .....	63
6.1 Структурна анализа.....	67
Глава 7 .....	74
Резултати и дискусија .....	74
7.1 Редокс тип мемристори на бази наночестица $TiO_2$ .....	74
7.1.1 Струјно-напонске карактеристике и ефекат квантизације проводности ИТО/ $TiO_2$ /Ag мемристора.....	75
7.1.1.1 Ефекат квантизације проводности ИТО/ $TiO_2$ /Ag мемристора.....	81
7.1.2 Транспортни параметри активног слоја ИТО/ $TiO_2$ /Ag мемристора.....	83
7.1.3 Импедансна спектроскопија ИТО/ $TiO_2$ /Ag мемристора.....	85
7.2 Фероелектрични мемристори структуре Pt/ $BaTiO_3$ /Au .....	88
7.2.1 Струјно-напонске карактеристике Pt/ $BaTiO_3$ /Au мемристора.....	89
7.2.2 Импедансна спектроскопија Pt/ $BaTiO_3$ /Au мемристора.....	97
7.2.3 Диелектричне карактеристике Pt/ $BaTiO_3$ /Au мемристора .....	102
7.3 Мултифероични мемристор Pt/ $BaTiO_3$ / $NiFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ /Au .....	105
7.3.1 Струјно-напонске карактеристике Pt/ $BaTiO_3$ / $NiFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ /Au мемристора.....	106
7.3.2 Импедансна спектроскопија Pt/ $BaTiO_3$ / $NiFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ /Au мемристора.....	111
7.3.3 Диелектричне карактеристике Pt/ $BaTiO_3$ / $NiFe_2O_4$ / $BaTiO_3$ /Au мемристора .....	114
Глава 8 .....	117
О применама реализованих мемристора.....	117
8.1 Мемристори као температурни сензори .....	117
8.2 Примена фотонски побуђених мемристора.....	120
8.3 Мемристори у биоелектроници .....	126
Глава 9 .....	130
Закључак.....	130
Списак објављених научних радова .....	134

Додатак.....	137
Документ тока фабриционог процеса у чистим собама за синтезу $TiO_2$ мемристивних узорка .....	137
Литература .....	139

# Списак слика

Слика 1.1. Релације између четири базичне пасивне компоненте теорије кола [3].	2
Слика 1.2. Архитектура Pt/TiO <sub>2</sub> /Pt мемристивне структуре снимљена микроскопом атомских сила [8].	2
Слика 3.1. Типична струјно-напонска карактеристика мемристора.	13
Слика 3.2. Класификација резистивних прекидачких ефеката [32].	14
Слика 3.3. Типична струјна-напонска карактеристика за електрохемијске металizacione меморије на примеру Ag/Ag-Ge-Se/Pt структуре [33].	16
Слика 3.4. Симулирана температурна мапа дуж филамента (зелена линија) за повећане амплитуде напонског импулса (са лева на десно). Филамент је дужине 160 nm, [38].	17
Слика 3.5. Елингхемов дијаграм температурна зависност енергије формирања оксида неких прелазних метала [33]. Једињења истог метала су приказана истом бојом.	18
Слика 3.6. Шематски приказ промене концентрације вакансија кисеоника у близини споја метал-оксид. Стање ниске отпорности (а) наступа при већој концентрацији вакансија, у односу на стање високе отпорности (б).	19
Слика 3.7. ТЕМ микрограф Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub> нанофиламента.	20
Слика 3.8. Структурално (а) и хемијско (б) мапирање функционалних мемристора методом скенирајуће трансмисионе микроскопије рендгентским зрацима.	21
Слика 3.9. Нормализована проводност у функцији напона за мемристор на бази SiO <sub>x</sub> са израженим квантизованим умношцима $G_0$ [24].	22
Слика 3.10. SEM микрограф атомског прекидача са израженим ефектом квантизације проводности [51].	23
Слика 3.11. Шематски приказ распореда енергетских нивоа фероелектричних тунелских спојева, састављених од две металне електроде раздвојене фероелектричном баријером нанометарских димензија [64].	27
Слика 3.12. Енергетски дијаграм између површине метала и вакуума. Радна функција метала је $e\Phi_M$ . Ефективна радна функција метала (или баријера $e\Phi_B$ ) је смањена када се примени електрично поље на површину. Смањење баријере је комбиновани ефекат између поља и силе лика [67].	30
Слика 3.13. Шематски дијаграм транспортног механизма Шоткијеве емисије [69].	31
Слика 3.14. Шематски приказ Пул-Френкел транспортног механизма [69].	33
Слика 3.15. Потенцијал на метал-фероелектрик споју пре примене напона (а) и након примене напона који доводи до Фаулер-Нордхајмовог тунеловања [66].	34

Слика 3.16. ТЕМ микрограф ултра танког тунелског споја $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ на $\text{SrTiO}_3$ подлози [83].	37
Слика 3.17. Спој $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$ у неполаризованом случају (слика горе) и за два смера фероелектричне поларизације (слике доле) [88].	39
Слика 3.18. Шематски приказ спинског мемристора реализованог преко споја полупроводник/полу метал [92].	40
Слика 4.1. Шематски приказ ИТО/ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ мемристора за примену балистичког Омовог закона.	45
Слика 4.2. Модел 1Д потенцијалне баријере ширине $b$ и висине $U_0$ са три енергетска нивоа.	47
Слика 4.3. Временска зависност мемристансе за узорак ИТО/ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ .	49
Слика 4.4. Изглед правоугаоне потенцијалне баријере за напонске регије : регија 1 ( $V \approx 0$ ) (а), регија 2 ( $V < \Phi B/e$ ) (б) и регија ( $V > \Phi B/e$ ) (в), [101].	52
Слика 5.1. Облик напонског имулса за снимање биполарног одзива.	58
Слика 5.2. Облик напонског импулса за снимање униполарног одзива.	59
Слика 5.3. Микроструктурни модел материјала састављеног од две фазе: зрна и границе зрна [105].	61
Слика 6.1. Штампани $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ мемристор.	63
Слика 6.2. Таласни облик актуационог напона коришћеног за штампање $\text{TiO}_2$ мастила. .	64
Слика 6.3. Таласни облик напона који се примењује на пиезоелемент активан у току поставке параметара штампе.	65
Слика 6.4. Изглед капљица при изласку из ДМП кертрица.	65
Слика 6.5. $\text{TiO}_2$ мастило на подлози: а) капљице; б) линија.	66
Слика 6.6. SEM микрографија $\text{TiO}_2$ мемристора.	68
Слика 6.7. Површински FE SEM микрограф $\text{TiO}_2$ слоја просечне величине честица $\sim 50$ nm.	68
Слика 6.8. XRD облик за нередуковани $\text{TiO}_2$ наночестични слој.	69
Слика 6.9. XRD облик за редуковани $\text{TiO}_2$ наночестични слој.	70
Слика 6.10. SEM микрограф $\text{BaTiO}_3$ мемристора.	70
Слика 6.11. Снимак горње стране узорка $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ добијен уређајем NuVitz Bioimager HRM-300.	71
Слика 6.12. XRD анализа $\text{BaTiO}_3$ филма [103].	71
Слика 6.13. Снимак горње стране узорка $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ добијен уређајем NuVitz Bioimager HRM-300.	72
Слика 6.14. Профилметријски снимак вишеслојне структуре $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ ....	72
Слика 6.15. XRD анализа $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ вишеслојне структуре.	73
Слика 7.1. Мерна поставка за снимање струјно-напонске карактеристике ИТО/ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ структуре.	75
Слика 7.2. Струјно-напонска карактеристика инк-џет штампаног мемристора ИТО/ $\text{TiO}_2/\text{Ag}$ у облику уштинутог хистерезиса.	76



Слика 7.3. Поновљена струјно-напонска мерења брзином са $\Delta t=10\text{ms}$ .	77
Слика 7.4. Вредности високоотпорног и нискоотпорног стања $\text{TiO}_2$ .	78
Слика 7.5. Узастопна струјно-напонска мерења брзином од $\Delta t=1\text{ s}$ доводе до сужавања хистерезиса.	78
Слика 7.6. Одзив $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ узорка за променљиве напонске амплитуде.	79
Слика 7.7. Униполарна побуда штампаног мемристора.	80
Слика 7.8. а) I-V крива за негативне напонске побуде ( $0\text{V} \rightarrow -6.5\text{ V}$ ) на основу којих су екстраховани јединични кораци проводности ( $G_0$ ), б) G-V крива са одговарајућим квантима проводности.	82
Слика 7.9. Хистограм дискретних вредности проводности услед поновљивих I-V циклуса.	82
Слика 7.10. Cole-Cole дијаграм $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ мемристора, мерене и фитоване вредности. Унутрашња слика- Еквивалентно коло за фитовање резултата.	85
Слика 7.11. Мерени резултати зависности $Z_{\text{imag}}$ у функцији фреквенције за $\text{ITO}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ мемристор.	85
Слика 7.12 Шематски приказ $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ структуре и одговарајућих енергетских профила за укључено ON стање (а) и искључено OFF стање (б). Стрелица у оквиру $\text{BaTiO}_3$ филма означава смер вектора поларизације.	88
Слика 7.13. Струјно-напонска карактеристика фероелектричног мемристора $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ .	89
Слика 7.14. Део хистерезисног одзива на позитивну полупериоду (а) и на негативну полупериоду (б).	90
Слика 7.15. Напонск циклус уписа нискоотпорног и високоотпорног стања мемристора (а) и читане вредности отпорности при напону $V_R=-1\text{ V}$ (б).	91
Слика 7.16. Фаулер-Нордхајмов график за OFF стање структуре $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ .	92
Слика 7.17. Фаулер-Нордхајмов график за ON стање структуре $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ .	93
Слика 7.18. Одзив $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ структуре за различите амплитуде троугаоног напонског импулса.	94
Слика 7.19. Мерна поставка за снимање струјно-напонске карактеристике при повишеним температурама.	95
Слика 7.20. Фаулер-Нордхајмов график на повишеним температурама до $200^\circ\text{C}$ за структуру $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ .	96
Слика 7.21. Зависност јачине струје од температуре при константном напону од $1.5\text{V}$ за $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ структуру.	97
Слика 7.22. Мерени резултати импедансне анализе за еквивалентно коло паралелно везане капацитивности $C_p$ (а) и отпорности $R_p$ (б) за структуру типа $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ .	98
Слика 7.23. Импедансни одзив за $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ структуру: а) Cole-Cole дијаграм б) Имагинарна импеданса у функцији фреквенције	99
Слика 7.24. Cole-Cole дијаграм за $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ фреквенцијски опсег од $1\text{ MHz}-3\text{ MHz}$ .	100
Слика 7.25. Мерна поставка за високотемпературну анализу импедансе.	101

Слика 7.26. Термовизијске фотографије узорка Pt/BaTiO <sub>3</sub> /Au и мерне поставке на температури од 100°C (а) и од 40°C (б).	101
Слика 7.27. Cole-Cole дијаграм за Pt/BaTiO <sub>3</sub> /Au структуру на повишеним температурама.	102
Слика 7.28. Реални (а) и имагинарни део диелектричне константе структуре Pt/BaTiO <sub>3</sub> /Au.	103
Слика 7.29. Шематски приказ распореда мултифероичног Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au мемристора.	105
Слика 7.30. Струјно-напонска карактеристика мултифероичне мемристивне структуре Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au.	106
Слика 7.31. Промена јачине струје у времену за структуру Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au.	107
Слика 7.32. Фаулер-Нордхајмов график за високоотпорно OFF стање за структуру Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au.	108
Слика 7.33. Фаулер-Нордхајмов график за нискоотпорно ON стање за структуру Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au.	109
Слика 7.34. Фаулер-Нордхајмов график за структуру на повишеним температурама до 200°C за структуру Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au.	109
Слика 7.35. Зависност јачине струје од температуре при константном напону од 1.5V за структуру Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au.	110
Слика 7.36. Одзив Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au структуре за различите амплитуде троугаоног напонског импулса.	111
Слика 7.37. Мерени резултати импедансне анализе за еквивалентно коло паралелно везане капацитивности Ср (а) и отпорности Rp (б) за мемристивну структуру типа Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au.	112
Слика 7.38. Импедансни одзив за Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au структуру: а) Cole-Cole дијаграм б) Имагинарна импеданса у функцији фреквенције.	113
Слика 7.39. Cole-Cole дијаграм за Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au структуру на повишеним температурама.	113
Слика 7.40. Фреквенцијска зависност реалног дела диелектричне константе ( $\epsilon'$ )/тангенса угла губитака ( $\text{tg}\delta$ ) за структуру Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au.	114
Слика 8.1. Зависност отпорности од температурае за мемристивни узорак Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au у опсегу од 400K- 470K где је доминантан механизам термичке инјекције.	119
Слика 8.2. Мерна поставка за испитивање одзива мемристора на фотонску побуду.	120
Слика 8.3. УВ спектар соларног симулатора Solar Simulator Sun 2000.	121
Слика 8.4. Спектар зрачења соларног симулатора за опсега таласних дужина 300-1200 nm.	121
Слика 8.5. Струјно-напонска карактеристика Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au мемристора без фотонске побуде (црвена линија) и са фотонском побудом.	123

---

Слика 8.6. Шематски приказ могућих стања мултифероичног мемристора као реакција на фотонску и електричну побуду. ....	123
Слика 8.7. Зависност отпорности од напона за Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au мемристор у случају када је узорак изложен дејству соларног симулатора (црвена линија) и када узорак није осветљен (зелена линија). ....	124
Слика 8.8. Веза отпорности и напона за узорак Pt/BaTiO <sub>3</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /BaTiO <sub>3</sub> /Au у неосветљеном стању (црвена линија) и када се пропусте таласне дужине из УВ спектра (плава линија). ....	125
Слика 8.9. Шематски приказ неуроморфног система који користи мемристоре као синапсе између неурона [158]. ....	126
Слика 8.10. Струјно-напонска карактеристика сукцесивног побуђивања Pt/BaTiO <sub>3</sub> /Au мемристора позитивним напонским импулсом. ....	128

# Списак скраћеница

**AE** *Active electrode*

**BST** *Barium Strontium Titanate  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$*

**CNRS** *Centre national de la recherche scientifique*

**CMI** *Center of Micronanotechnology*

**DMP** *Dimatix Material Printer*

**ECM** *Electrochemical Metallization Memory*

**EPFL** *Ecole polytechnique fédérale de Lausanne*

**HAXPES** *Hard X-ray photoelectron spectroscopy*

**HP** *Hewlett-Packard*

**HRS** *High Resistive State*

**ITO** *Indium Tin Oxide*

**LTD** *Long-term depression*

**LTP** *Long-term potentiation*

**LRS** *Low Resistive State*

**MIM** *Metal-Isolator-Metal*

**MIS** *Metal-Insulator-Semiconductor*

**MS** *Metal-Semiconductor*

**PGMEA** *Propylene glycol monomethyl ether acetate*

**PVDF** *Polyvinylidene difluoride*

**REELS** *Reflection electron energy loss spectroscopy*

**SCLC** *Space-charge-limited currents*

**SEM** *Scanning Electron Microscopy*

**SRO** *Strontium ruthenate  $\text{SrRuO}_3$*

**STO** *Strontium titanate  $\text{SrTiO}_3$*

**TCM** *Thermochemical Memory*

**TEM** *Transmission Electron Microscopy*

**TER** *Giant Tunnel Electroresistance*

**VCM** *Valance Change Memory*

**XRD** *X-Ray Diffraction*





# Глава 1

## Увод

---

Интензивна истраживања у правцу креирања субмикрометарских, нанометарских, молекулских чак и атомских електричних уређај [1], имају за циљ да испрате тенденција пораста броја електронских компоненти у интегрисаним колима, са развојем технологије, како је предвиђено Муровим законом [2]. Нанометарске димензије система доводе у први план квантно механичке ефекте као што су различити типови тунеловања, Кулонова блокада, балистички транспорт, Кондов ефекат и други, који се морају узети у обзир како би се успешно описао одзив оваквих система.

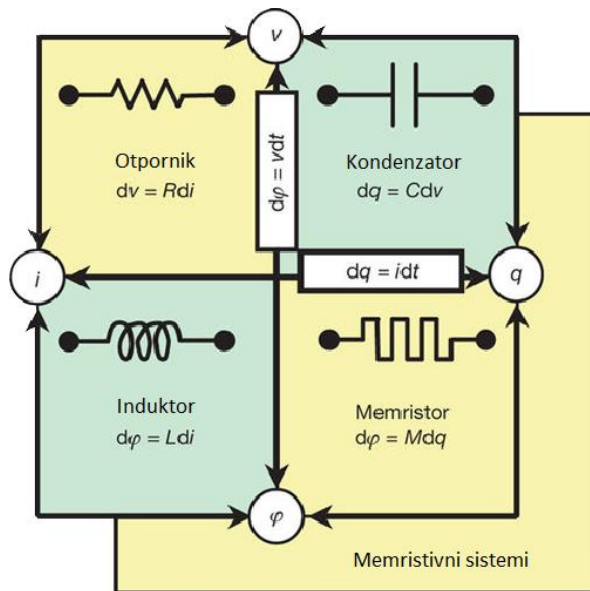
Паралелно са развојем нових наноелектронских уређаја и физичких модела, који репрезентују њихово понашање, развија се и нова теорија електричних кола, са циљем да подржи, испрати и предвиди технолошки развој нових компоненти. Веома утицајна, а у време настанка крајње визионарска теорија професора Леона Чуе представљена у раду из 1971. године, “*Memristor-the missing circuit element*”, претпоставила је постојање четврте пасивне електронске компоненте, мемристора акроним од *engl. memory resistor* отпорника са меморијом. У својој конститутивној релацији, мемристор повезује количину наелектрисања и магнетни флуks, последњу од шест могућих комбинација основних величина електричних кола (струја, напон, флуks и количина наелектрисања). Заједно са линеарним отпорником, калемом и кондензатором чини базу пасивних електричних компоненти, Слика 1.1.



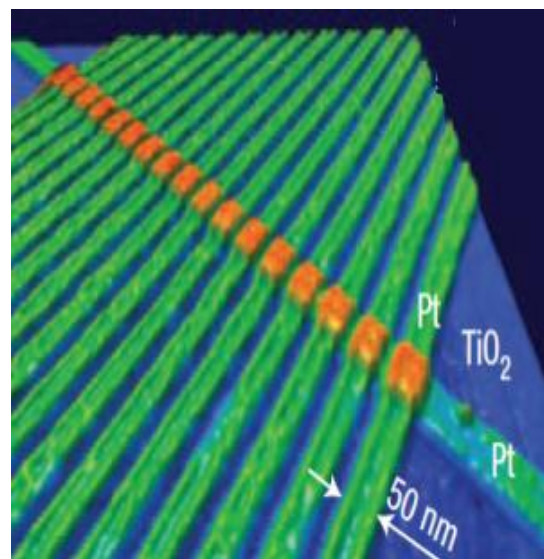
Мемристоры дуго времена остају само теоријски концепт, до радова истраживачке групе *Hewlett-Packard*, *HP* лабораторија из 2008 године [3], који су окарактерисали електрични одзив  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ , Слика 1.2 нанометарске структуре као мемривни. Препознатљив уштинуту хистерезис струјно-напонске карактеристике, постао је главни показатељ мемривности неког уређаја. Тренутно је компанија *Hewlett-Packard* водећа у погледу броја пријављених патената са мемристорима, где се у најновијим пријавама наводе различити материјали за активан слој и електроде као методе фабриковања мемристора [4], [5].

У прегледном раду из 2011. године [6], илустровани су бројни примери мемривних структура, објављених пре открића из 2008. године, што сведочи у прилог чињеници да је мемривност честа особина материјала, на нанометарској и микрометарској скали.

Теорија професора Чуе је проширена даље на читаву класу фундаменталних компоненти електричних кола, преко периодичног система, који се пореди са Менделејевим системом хемијских елемената. У оквиру периодичног система елемената кола, сваки елемент вишег реда се карактерише вишим степеном зависности од фреквенције у односу на елемент претходог реда [7].



Слика 1.1. Релације између четири базичне пасивне компоненте теорије кола [3].



Слика 1.2. Архитектура  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$  мемривне структуре снимљена микроскопом атомских сила [8].

Поред меморијских отпорника, важну класу представљају мемкондензатори и меминдуктори [9], тј. кондензатори и индуктори чије особине зависе од променљиве стања и историје система, [10]. Мемкапацитивни системи испољавају меморијски ефекат на основу промене геометрије (растојања између облога кондензатора и/или њиховог облика) или на основу промене пермитивности. Дуално, меминдуктивни системи имају способност складиштења енергије и одзив зависан од претходног стања, при чему меморијски ефекат настаје или као промена геометрије (као код мемкондензатора) или као промена магнетске пермеабилности [11]. Комбинација фракционог рачуна са постојећом теоријом доводи до нове парадигме тзв. мемфрактора који поседују интерполирану карактеристику мемкондензатора, мемристора, индуктора и мемристора другог реда [12].

Елементи са меморијом, нарочито мемристор, завређују велику пажњу научне јавности, због бројних предности и потенцијалних примена како у дигиталним тако и у аналогним доменима. Најизвеснија примена мемристора је у сфери нових меморија [13], где би бинарна “1” одговарала нискоотпорном стању мемристора, а бинарна “0” високоотпорном стању, или чак за меморије које могу да очувају више стања у оквиру исте ћелије што је недавно демонстрирано на примеру мултифероичних мемристора [14]. У дигиталним логичким колима мемристор се могу користити као прекидачи или за извршавање логичких операција [15]. У оквиру аналогних израчунавања мемристор могу да се користе као кључни елемент неуроморфних кола, која опонашају рад (људског или животињског) мозга [16], [17]. У неуроморфичним колима мемристивни системи су нарочито погодни са становишта минимизације, с обзиром на то да је густина паковања мемристивних компоненти на чипу иста као густина синапси у људском мозгу ( $\sim 10^{10}$  синапси/ $\text{cm}^2$ ) [18].

Резултати истраживања приказани у оквиру ове дисертације, имају за циљ да представе допринос интензивном истраживању мемристивних уређаја, њихових перформанси и физичких механизма коју су одговорни за резистивно прекидачки ефекат. Дисертација је организована на следећи начин:

У глави 2 су описани: предмет, проблем и циљ истраживања, као и оквирне фазе рада. Глава 3 садржи преглед тренутног стања у области, са акцентом на основне типове

мемристора. Теоријски модели за интерпретацију експерименталних резултата, су дати у поглављу 4. Детаљи везани за синтезу активних материјала, метода и техника за експериментални део истраживања приказани су у глави 5. Физичка реализација узорака је описана у поглављу 6. Најважнији резултати истраживања у оквиру докторске дисертације и дискусија су представљени у глави 7. Могуће примене реализованих мемристивних уређаја са карактеристичним одзивом (мемристор као температурни сензор, фотонски побуђени мемристор са могућношћу чувања више од два меморијска стања и мемристор у биоелектроници) су приказани у глави 8. Закључци и сумирање резултата као и смернице за даља истраживања дати су у глави 9.

## Глава 2

# Предмет, проблем и циљ истраживања

У оквиру докторске дисертације, најпре ће се размотрити доступне технологије фабрикације мемристора (мемристивних уређаја), који представљају четврту базичну пасивну компоненту, теоријски постулирану 1971. од стране проф. Леона Чуе [19]. Први експериментни доказ који је окарактерисан као мемристивни ефекат је део активности истраживачке групе ХП лабораторија 2008. године [3] за нанометарску Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt структуру добијену поступком нано-литографије. Након тога и друге технологије су се показале као погодне за фабрикацију мемристора: депозиција атомских слојева [20], спатеровање [21], капљично наношење [22] и наношење спинером [23]. Акцент у току истраживања је стављен на технологију инк-џет штампе услед предности контролисане адитивне депозиције слојева, мале потрошње материјала и потенцијала за нискобуџетску масовну производњу. За фабрикацију фероелектричних и мултифероичних мемристора, представљених у дисертацији, коришћена је техника наношења спинером, која је такође економична и омогућава брзо и униформно наношење филмова.

За реализацију штампаних мемристора, коришћени функционални материјал је наночестично мастило на бази титанијум диоксида, TiO<sub>2</sub>, који се већ показао као добар кандидат за ову примену [3]. Мемристор са активним TiO<sub>2</sub> слојем раде на принципу промене валенце (*engl. Valence Change Memory-VCM*). Да би се остварила промена валенце, неопходно је извршити редукцију TiO<sub>2</sub> слоја у контролисаним условима, како би

материјал отпустио одређену количину кисеоника формирајући високопроводну Магнели фазу. Стога се проблематика истраживања делом састоји од проналажења оптималних услова наношења  $\text{TiO}_2$  слоја инк-џет штампом, као и утврђивања одговарајућих услова редукције који ће формирати VCM ефекат. Униформност нашампаног слоја, као и присуство кристалне фазе у материјалу, проверава се преко структуралне анализе (SEM и XRD анализа).

Надаље се предмет истраживања усмерава на испитивање и идентификовања ефекта квантизације проводности за фабриковане  $\text{TiO}_2$  мемристоре. Дискретна проводност је до сада уочена у оквиру резистивних-прекидачких меморија на бази  $\text{SiO}_x$  [24],  $\text{HfO}_2$  [25],  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [26] и  $\text{ZnO}$  [27], али не и за  $\text{TiO}_2$  мемристоре.

Струјно-напонска карактеристика мемристора је изразито нелинеарна, у форми уштинутог хистерезиса (енгл. “*pinched hysteresis loop*“) са пресеком у координатном почетку и уочљивим прелазима из високоотпорног у нискоотпорно стање. Пошто  $\text{TiO}_2$  мемристивни уређај не подлеже класичном Омовом закону, за моделовање одзива у оквиру предмета истраживања предложен је балистички тип транспорта. За нанометарске електричне структуре балистички транспорт је доминантан у односу на дифузиони, из разлога што је средњи слободан пут материјала већи или једнак са физичком дужином коју носиоци треба да пређу тј. растојању од једне до друге електроде. Под тим условима носиоци наелектрисања, који учествују у процесу провођења струје, не размењују енергију са околином, а интеракције уколико до њих дође имају чисто еластичну природу (не долази до губитака енергије). У оквиру истраживања је претпостављено да нанометарски филаменти  $\text{TiO}_2$  матрице, подлежу закону балистичког транспорта.

Са становишта моделовања одзива мемристора, модели се разликују према степену сложености, разматраном прекидачко-меморијском механизму и физичким процесима које узимају у обзир. До сада коришћени: квазистатички термални модел [28], Симонсов модел тунеловања [29], модел променљивог напонског прага [30], линеарни [3] и нелинеарни [8] модел јонског дрифта, нису узимали у обзир ефекат квантоване проводности, који се објашњава балистичким транспортом.

Број нивоа (корака) елементарне проводности се може предвидети преко апроксимације, 1Д потенцијалне јаме, чија ширина зависи од пречника филамента кроз који се успоставља провођење, а висина од разлике Фермијевих нивоа фаза  $\text{TiO}_2$  (Магнели фаза и полупроводна анатаз фаза). Динамика наизменичног формирања и прекидања филамента, која наступа и току једног циклуса хистерезиса и одговара нискоотпорном и високоотпорном стању, респективно, се интерпретира преко линеарног модела дрефта јона. У том моделу се узима у обзир редна веза високоотпорног и нискоотпорног елемента, чија се дужина мења у зависности од примењеног напона. Комбинацијом наведених ефеката, се може предвидети промена струје кроз елемент у зависности од структурних промена унутар материјала, тј. промена кристалне фазе, и предвидети динамика електричног одзива мемристора.

У оквиру докторске дисертације разматране су још две релативно нове класе мемристивних узорака, фeroелектрични и мултифероични тип. Активан материјал фeroелектричног мемристора је поликристални  $\text{BaTiO}_3$ , са уделом кубичне и тетрагоналне фазе, док је активни материјал за мултифероичне мемристореве вишеслојни филм  $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ , при чему је дебљина сваког слоја  $\sim 50$  nm. Оба типа мемристивних структура, због физичких ефеката који доводе до резистивно-прекидачког понашања, представљају поузданије и издржљивије меморијске елементе у односу на класичан тип VCM мемристора.

Транспортни механизми који формирају проток струје за фeroелектричне и мултифероичне мемристореве типа  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$  и  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ , су последица интеракција на споју метал-фeroелектрик и фeroелектрик-фeромагнетик. Интеракције могу довести до следећих типова транспорта носилаца наелектрисања: Шотки емисија, Пул-Френкел (*engl. Poole-Frenkel*) емисија, Струје ограничене просторним наелектрисањем (*engl. Space-charge limited currents*), Фаулер-Нордхајмово (*engl. Fowler-Nordheim*) тунеловање и директно тунеловање. Који ће ефекат наступити зависи од дебљине активног материјала, висине баријере на интерфејсу метал-фeroелектрик, радне температуре и јачине електричног поља. Најчешће се ови ефекти јављају у комбинацији, како је предвиђено и математички престављено у радовима Симонса (*engl. Simmons*) [29]. У оквиру истраживања представљених у овој дисертацији

размотриће се кад је који од ефеката транспорта доминантан за мултифероичне и фероелектричне мемристивне структуре, снимајући одзив узорака при различитим условима. Накони идентификовања наступајућег транспорта, могуће је екстраховати електричне параметре материјала.

## 2.1 Циљеви истраживања

Циљеви истраживања у оквиру докторске дисертације могу се класификовати на следећи начин:

- 1) Фабриковање мемристивних уређаја у инк-џет штампаној технологији и технологији наношења спинером.
- 2) Испитивање утицаја појединачних параметара фабрикације на перформансе уређаја.
- 3) Тестирање електричних карактеристика узорака.
- 4) Тестирање структуралних карактеристика узорака.
- 5) Идентификовање, испитивање и статистичка обрада квантизованих корака проводности узорака код VCM типа мемристора.
- 6) Идентификовање присутних механизма транспорта за фероелектричне и мултифероичне мемристоре.
- 7) Моделовање електричног одзива мемристора.
- 8) Проверавање усаглашености експерименталних резултата и теоријског модела.

## 2.2 Образложење о потребама истраживања:

Истраживања имају за циљ да пруже допринос дубљем разумевању физичког механизма присутног код мемристора, с обзиром на то да у стручној литератури и даље постоје отворена питања везана за кључни процес који индукује мемристивни ефекат у различитим материјалима. Као функционални материјал за VCM меморије, на ком се испитује мемристивни ефекат, одабран је титанијум диоксид, јер се већ показао као добар кандидат за резистивно-прекидачке меморије. Експериментални резултати показују ефекат квантизације проводности за  $\text{TiO}_2$  мемристор, што захтева развијање и примену модела балистичког транспорта за описивање електричних карактеристика узорка. За фероелектричне мемристоре користи се  $\text{BaTiO}_3$  танак филм, који формира метал-фероелектрик-метал спој. Овај систем је разматран из разлога што се показало да су фероелектрични мемристор, са становишта перформанси и одрживости меморисаног стања у предности у односу на VCM меморије, које имају проблем поновне оксидације редукованих слојева и враћање у систем јединствене линеарне отпорности. Мултифероични мемристор приказани у оквиру ове дисертације, су новија класа резистивно прекидачких меморија са комбинованим магнетским и електричним својствима. Испитивањем перформанси оваквих структура, понуђен је упоредни приказ одзива, основних карактеристика и ефеката који доводе до провођења струје.

## 2.3 Програми истраживања (фазе) докторске дисертације:

**Прва фаза** истраживања обухвата преглед литературе и упознавање са тренутним стањем у области моделовања и фабрикације мемристивних уређаја. Разматране су карактеристике материјала погодних за мемристор, методе синтезе материјала, доступне фабриционе технологије као и појединачни кораци у току поступка фабрикације и њихов утицај на перформансе уређаја.



**Друга фаза** је заснована на оптимизацији поступка фабрикации инк-џет штампаних узорака кроз тестирање различитих параметара и процеса редукције активног слоја  $\text{TiO}_2$  наночестичног мастила. Добро подешени параметри штампе, резултују униформним слојем активног материјала, са уједначеном дебљином дуж површине узорка, добрим квашењем на нивоу активан слој-подлога као и оптималним контактним углом. С друге стране правилно аплициран поступак редукције се показао као кључан за прелаз  $\text{TiO}_2$  из полупроводничке анатаз фазе у високо проводну Магнели фазу, што је основа за појаву резистивно-прекидачког меморијског ефекта. Фероелектрични  $\text{BaTiO}_3$  мемристори су фабриковани техником nanoшења спинером, како би се постигла минимална ширина баријере метал-фероелектрик. За мултифероичне мемристоре,  $\text{BaTiO}_3$  је фабрикован под истим условима као и фероелектрични, а између два  $\text{BaTiO}_3$  слоја налази се феромагнетски танак филм  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

**Трећа фаза** се састоји од мерења електричних својстава узорака. У току ове фазе снимају се струјно-напонске карактеристике са променљивим амплитудама напонског импулса, променљивом брзином побудног сигнала и тестира се одзив на униполарну и биполарну побуду. С обзиром на то да се ради о узорцима са меморијским ефектом, динамика тестирања и претходно стање утичу на тренутне електричне карактеристике узорака. Поред тога испитује се поновљивост резултата на истом узорку и поновљивост на узорцима фабрикованим под идентичним условима. Такође се мери поновљивост промена проводности са напонском побудом у циљу статистичке обраде резултата.

**Четврта фаза** обухвата структурну карактеризацију коришћењем методе дифракције X-зрака (XRD) и скенирајуће електронске (SEM) микрографије. Присуство одговарајућих кристалних фаза у  $\text{TiO}_2$  материјалу би требало да потврди порекло прекидачког механизма. SEM микрограф приказује распоред и униформност појединачних слојева узорка,  $\text{TiO}_2$  слоја, електрода и подлоге. SEM микрографијом утврђује се униформност слојева фероелектричног и мултифероичног мемристора, а XRD скенирање идентификује присутне фазе у материјалу и доприноси разматрању природе транспорта носилаца.

**Пета фаза** истраживања представља систематизацију претходних резултата и развој теоријског модела који ће одговарати резистивно-прекидачком меморијском механизму унутар узорка. Услед специфичности нанометарских структура филамената код VCM меморија очекује се балистички тип транспорта са израженим дискретним вредностима квантоване проводности. Филаментарни тип провођења, карактеристичан за мемристоре, подразумева постојање потенцијалне баријере између које се успоставља транспорт, што такође треба да се узме у обзир. За фероелектричне и мултифероичне мемристоре разматрају се могући транспортни ефекти који доводе до формирања струје, и идентификује се под којим температурним и напонским условима доминирају појединачни механизми.

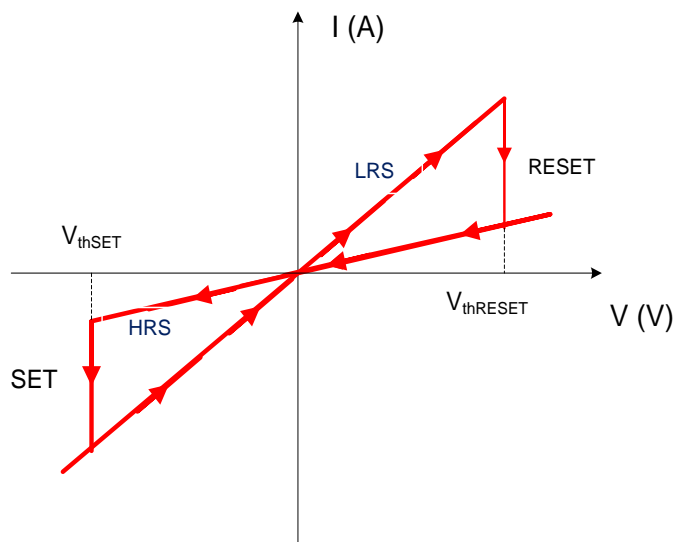
## Глава 3

# Преглед стања у области

Основна карактеристика према којој се систем или материјал може препознати као мемристивни је уштинити хистерезис у оквиру струјно напонске карактеристике [31], где уштинуће наступа за вредност напона  $V=0$  и јачине струје  $I=0$ , Слика 3.1. Карактеристика представља петљу, Лисажуову фигуру, уштинуту у координатном почетку. Мемристивни елемент може бити контролисан напоном или струјом. У случају периодичне напонске побуде (струјне у случају струјом контролисаних мемристора), при истој вредности напона (струје), могу постојати више различитих вредности струја (напона). Смер обиласка око петље зависи од специфичности самог материјала од којих је мемристор сачињен. У случају на Слици 3.1, прелаз из нискоотпорног стања (engl. *Low Resistive State-LRS*) у високоотпорно стање (engl. *High Resistive State-HRS*) наступа у позитивној полупериоди напонске побуде у току ресет процеса (за  $V=V_{thRESET}$ ). Обрнуто прелаз из високоотпорног у нискоотпорно стање настаје у негативној полупериоди побуде, у тзв. сет процес.

У случају да се фреквенција периодичног побудног сигнала приближи теоријски бесконачној вредности, мемристивни систем се понаша као линеаран отпорник, док се у случају врло ниских фреквенција, теоријски нулте фреквенције, понаша као нелинеаран отпорник [11]. Високофреквентно понашање мемристора, је последица чињенице да при брзој промени сигнала, систем нема довољно времена да одреагује на промене побуде,

тако да се добија константна вредност отпорности при свакој амплитуди побудног сигнала. С друге стране при веома ниским фреквенцијама, сви релаксациони процеси су завршени и добија се константи одзив за исту амплитудну побуду, независано од претходног стања елемента [11].



Слика 3.1. Типична струјно-напонска карактеристика мемристора.

Битно је нагласити да је мемристор пасивни елемент и да количина енергије коју систем ослобађа не може прећи уложену количину енергије, већ се углавном део енергије претвара у топлоту која се размењује са околином. Такође мемристор не може да складишти енергију, за разлику од кондензатора и индуктора.

Генерално се могу разликовати три врсте струјно-напонске карактеристике резистивних прекидачких меморија: биполарна карактеристика (Слика 3.1), униполарна и ирверзибилна карактеристика. Уређаји са биполарном прекидачком карактеристиком, захтевају оба поларитета напона за прелаз из високоотпорног (OFF) стања у нискоотпорно (ON) стање и обрнуто. Униполарни прекидачки ефекат је углавном заснован на термичком ефекту и прелаз из два стања настаје при истом поларитету напона, с тим што је најчешће сет напон већи од ресет напона [11]. Ирверзибилно прекидање се јавља код неких типова органских материјала, код којих се инцијална вредност отпорности фабрикованог узорка пребацује у друго отпорно стање, након побуде, у којем остаје трајно. Приказ могућих

механизама који проузрокују резистивни прекидачки ефекат дат је на Слици 3.2. Резистивно прекидачке меморијске ћелије најчешће представљају МИМ (*engl. Metal-Isolator-Metal*) структуру, при чему је изолаторски материјал јонског или јонско-електронског типа провођења постављен између металних електрода.



Слика 3.2. Класификација резистивних прекидачких ефеката [32].

У већини случајева МИМ системи пре првог циклуса прекидања захтевају примену иницијално високог напонског (или струјног) импулса тј. потребно је извршити електроформирање (*engl. electroforming*), које представља вид контролисаног

диелектричног пробоја и увођења проводног канала у изолаторску матрицу, [33]. Напон електроформирања зависи од дебљине изолаторског слоја МИМ структуре.

Надаље ће бити детаљније размотрени најважнији прекидачки ефекти, са акцентом на мемристоре на бази редукционо-оксидационих процеса тзв. редокс мемристори, фероелектричне мемристоре и мултифероичне мемристоре са комбинованим магнетним и електричним својствима.

### **3.1 Резистивно прекидачке меморије на бази редокс реакција**

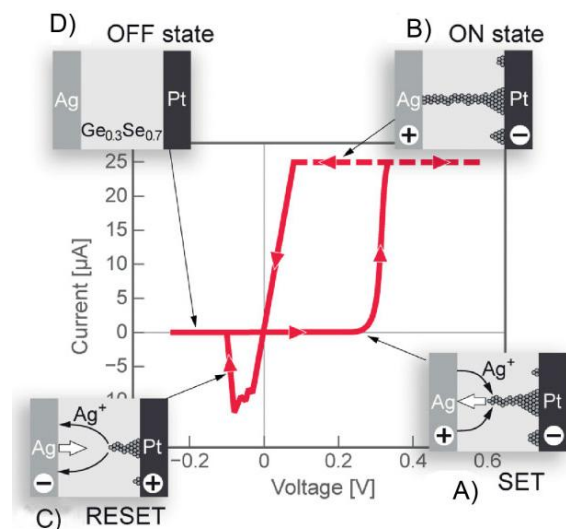
Спрегнути оксидациони и редукциони процеси у материјалу тзв. редокс реакције, где се наизменично електрони везују и отпуштају, доводе до резистивно прекидачког ефекта. Трајно отпуштање и везивање електрона за атом проузрокује промену валенце. Редокс реакције се индукују променом напона, променом температуре или у комбинацији ова два дејства [33]. У складу са тим разликујемо три типа редокс резистивно прекидачких меморија: меморије на бази електрохемијске метализације (*engl. ECM-Electrochemical Metallization Memory*), меморије на бази промене валенце (*engl. VCM-Valance Change Memory*) и термохемијски меморијски ефекат (*engl. TCM-Thermochemical Memory*).

#### **3.1.1 Електрохемијске металizacione меморије**

Електрохемијске металizacione меморије се састоје од електрохемијски активне металне електроде (АЕ) најчешће од Ag или Cu, и електрохемијски инертне електроде-ИЕ (Pt, Ir, Au, W) између којих се налази танак филм материјала јонског типа провођења, електролит или изолатор, [34]. Промена проводности овог типа меморије настаје као последица миграције јона.

У току СЕТ процеса, позитиван напонски импулс се примењује на активну электроду, нпр. Ag која се оксидује до  $Ag^+$  јона. Јони  $Ag^+$  се под дејством електричног поља дрифтоским

кретањем усмеравају према супротној инертној електроди. Шематски приказ електрохемијског металizacionог процеса за структуру Ag/Ag-Ge-Se/Pt са одзивом на троугаону напонску побуду је дат на Слици 3.3. Супротна електрода (Pt) се понаша као катода на чијој површини наступа електрохемијска редукција и кристализација материјала активне електроде (Ag). У току овог процеса се формира метални филамент који нараста према активној електроди док се не успостави електрични контакт. Минимална отпорност у стању када је метални филамент формиран целом дужином изолаторског материјала одговара укљученом ON стању, док негативан напонски импулс на активну электроду доводи ћелију у искључено OFF стање. У току ресет процеса примењује се напон супротног поларитета, што доводи до разградње филамента.

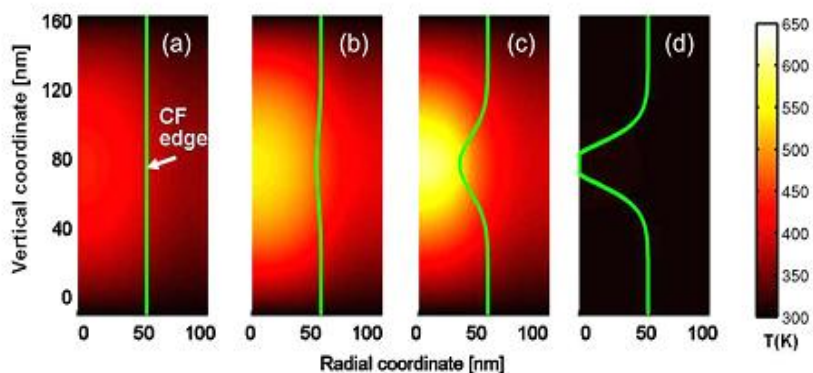


Слика 3.3. Типична струјна-напонска карактеристика за електрохемијске металizacione меморије на примеру Ag/Ag-Ge-Se/Pt структуре [33].

Показано је да резистивно прекидање код електрохемијских металizacionих меморија не зависи од дебљине и димензија меморијске ћелије, [35], што оставља простор за даље скалирање и минимизацију компоненти. Ове меморије такође показују промену отпорности меморисаног стања са променом струје уписа (*engl. writing current*), због чега имају потенцијала за вишебитно чување података. Ограничења се огледају у потреби за поступком електроформирања, пре првог прекидачког циклуса, који може бити деструктиван, као и филаментарни тип провођења који се одликује стохастичком природом локације формирања филамента.

### 3.1.2 Термохемијске меморије

Код термохемијских резистивних прекидачких меморија, термохемијски процес доминира у односу на електрохемијски, што проузрокује униполарну хистерезисну карактеристику [32]. Типичан пример је структура Pt/NiO/Pt меморијске ћелије [33], [36]. У току прекидачког циклуса формира се температурни градијент који доводи до локалне стоихиометријске варијације и редокс реакција, са последицом у промени електричне отпорности. Прекидачки механизам је филаментарног типа, тако да се постиже значајна промена отпорности и у случају електрода од истог материјала. У току процеса електроформирања, наступа термоелектрични пробој при ком се креира филамент. У укљученом ON стању, термохемијске меморије имају линеарну (отпорничку) струјно-напонску карактеристику, што одговара металној природи филамента [33], док у искљученом стању струјно-напонска карактеристика има експоненцијалну или суперлинеарну тенденцију. У OFF стању температурна зависност термохемијских меморија показује полупроводничко понашање [37]. Резултати симулација температурног мапирања филамента унутар NiO филма, [38], који доводе до ресет процеса приказани су на Слици 3.4. Температура расте параболично услед ефекта Џуловог загревања, због чега је процес разградње најизраженији на средини филамента .



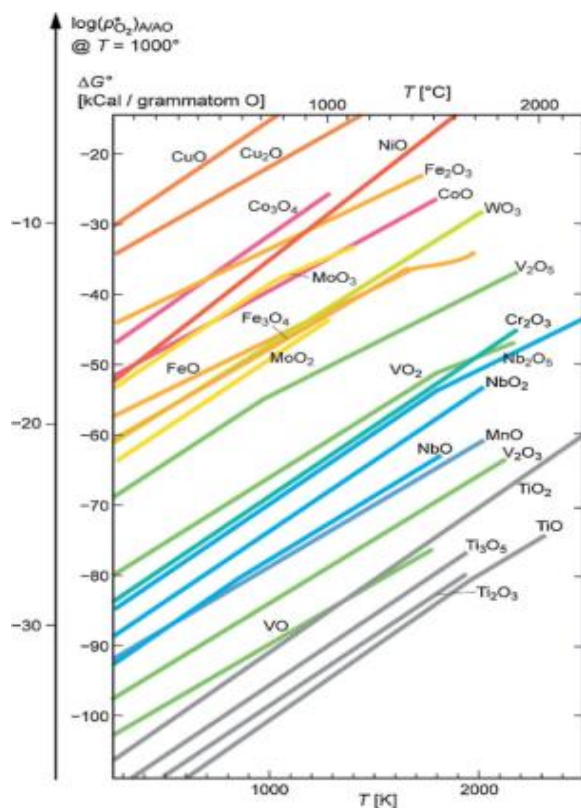
Слика 3.4. Симулирана температурна мапа дуж филамента (зелена линија) за повећане амплитуде напонског импулса (са лева на десно). Филамент је дужине 160 nm, [38].



Постепено стањивање филамента са повећањем температуре, на крају доводи до прекидања и значајног умањење проводности (искључено стање мемристора). Након отварања проводне путање престаје ефекат Цуловог загревања.

### 3.1.3 Меморије на бази промене валенце

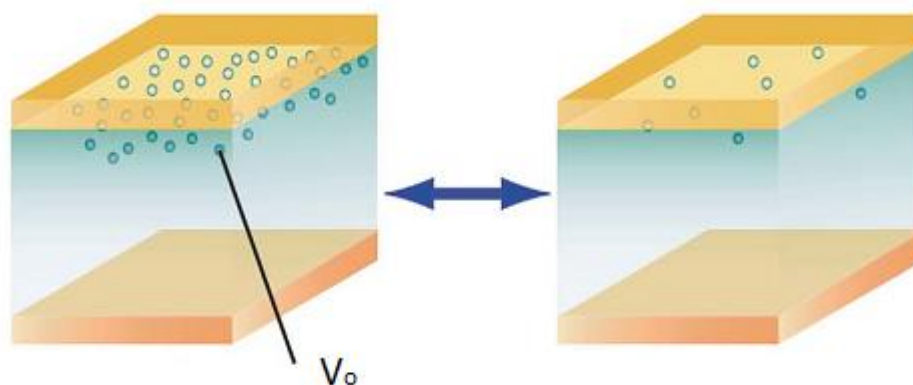
У ову класу мемристора спадају различите варијације типова електрода и активног материјала, од којих се у литератури најчешће среће варијанта са металним електродама и изолаторским слојем са комбинованим јонско-електронским типом провођења. Добри кандидати за активне материјале меморија са променом валенце су оксиди прелазних метала, који могу лако да оксидацијом и редукцијом пређу у нестехиометријску фазу. Приказ Елингхемовог дијаграма, тј. дијаграма термодинамичке стабилности, за неке типове бинарних оксида дат је на Слици 3.5. Евидентно је да термодинамичка стабилност свих оксида опада са повећањем температуре.



Слика 3.5. Елингхемов дијаграм температурна зависност енергије формирања оксида неких прелазних метала [33]. Једињења истог метала су приказана истом бојом.

Активни изолаторски слој меморија на бази промене валенце може бити сачињен од хомогеног једнослојног материјала, хомогеног двослојног материјала или хетерогеног двослојног материјала. Поред састава, разликују се и две локације прекидачког догађаја, меморија променљиве валенце: прва је прекидање проводног филамента (слично као код електрохемијских металizacionих меморија), а друга је површински дистрибуирани прекидачки догађај [33].

Површински дистрибуирано прекидање или интерфејс тип прекидачког механизма идентификовано је за ћелију  $\text{SRO/Nb:STO/Ag}$  [39], [40] где резистивно прекидање настаје на споју електрода-оксид. Наиме, електрохемијска миграција вакансија кисеоника у близини споја електрода-оксид доводи до промене отпорности, тј. до мемристивног ефекта, Слика 3.6. Ова претпоставка је експериментално потврђена синтеровањем мемристивне ћелије  $\text{SRO/Nb:STO/Ag}$  у  $\text{O}_2$  атмосфери на температури од  $400^\circ\text{C}$ . У току синтеровања  $\text{Nb:STO}$  слој је оксидисао тако да је концентрација вакансија у оксидном слоју смањена. Меморијска ћелија је прешла у високоотпорно стање, а ширина хистерезисне петље струјно-напонске карактеристике је смањена, [39].



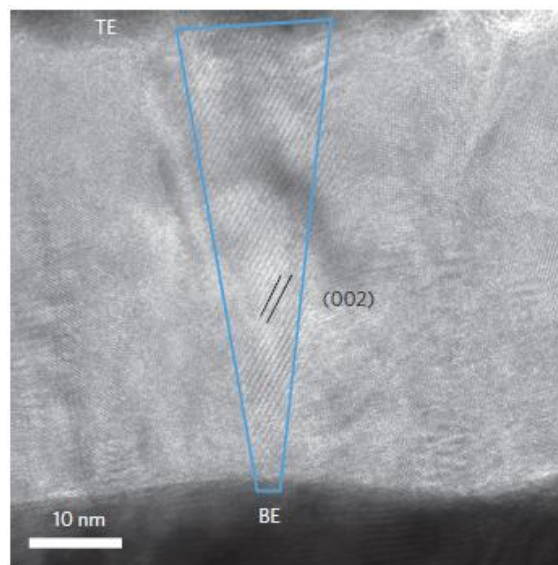
(a) Нискоотпорно (ON) стање

(б) Високоотпорно (OFF) стање

Слика 3.6. Шематски приказ промене концентрације вакансија кисеоника у близини споја метал-оксид. Стање ниске отпорности (а) наступа при већој концентрацији вакансија, у односу на стање високе отпорности (б).

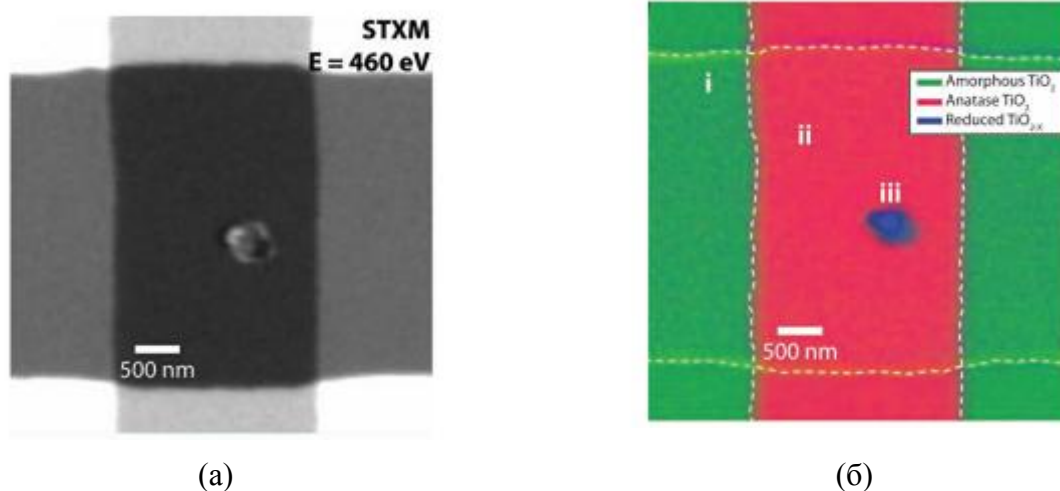
Филаментарни тип прекидачког догађаја најпре је уочен за  $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$  мемристивну структуру, детаљним разматрањем микро и нано спојева  $\text{TiO}_2$  са различитим профилима

вакансија кисеоника и објављен у раду [8] из 2008, где је показано да су вакансије задужене за промену укупне отпорности, и да се промена дешава преко локалних проводних канала-филамената. Две године касније, коришћењем трансмисионог електронског микроскопа високе резолуције први пут су директно идентификовани нанофиламенти у Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt мемривној структури [41], Слика 3.7. Филаменти или локализоване проводне путање се формирају у правцу електричног поља, нормално на површину електрода. Настају као последица прерасподеле вакансија кисеоника, у случају када њихова концентрација пређе критичну вредност након чега долази до формирања уређене структуре. Уређење може да се иницира или спољашњим електричним пољем (процес електроформирања) или термичким путем. Показано је да су филаменти у нестехиометријској високопроводној Магнели фази Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> [42], конусног облика пречника реда ~ 5 nm. На месту где је настао филамент испод горње Pt електроде је уочена уска регија “експлозије”, услед ослобађања одређене количине компресованог гаса кисеоника [41], [43], [44]. Промена поларитета спољашњег напона наизменично привлачи и одбија вакансије кисеоника, преведећи елемент из укљученог у искључено стање, уз присуство локалних редукционих процеса.



Слика 3.7. ТЕМ микрограф Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> нанофиламента.

До сличних закључака дошли су и истраживачи из ХП лабораторија испитивањем хемијских и структуралних промена функционалног мемристора, [45]. Мапирање функционалних мемристора вршено је помоћу скенирајуће трансмисионе микроскопије рендгентским зрацима (*engl. Scanning Transmission X-ray Microscopy-STXM*), Слика 3.8. Контраст на снимцима, Слика 3.8а, одговара разлици у апсорпцији рендгенских зрака на узорку; повећана апсорпција одговара тамнијим регијама, док регија на средини споја поседује уочљив хемијски контраст. Просторним мапирањем, Слика 3.8б, идентификују се три кристалне фазе титанијум диоксида: аморфна, анатаз и редукована (Магнели фаза), која се поклапа са локацијом проводног филамента (регија “експлозије”).

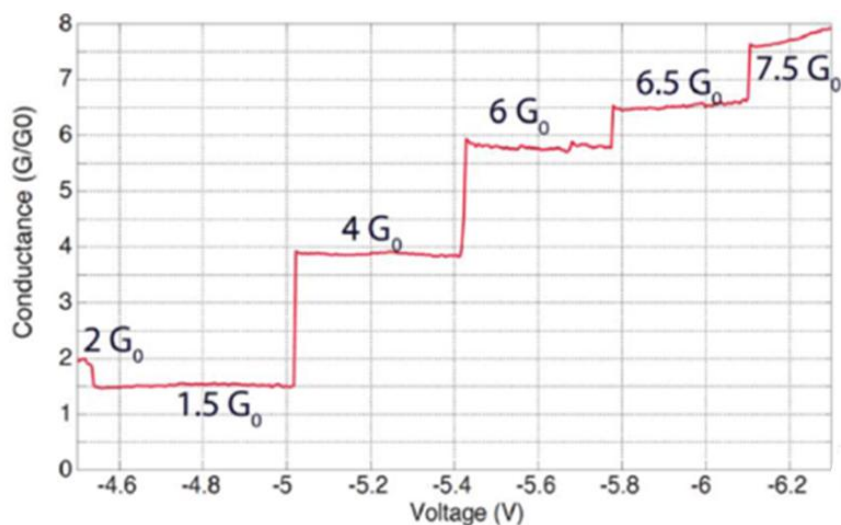


Слика 3.8. Структурално (а) и хемијско (б) мапирање функционалних мемристора методом скенирајуће трансмисионе микроскопије рендгентским зрацима.

У представљеним експерименталним резултатима [45], наводи се да проводна путања  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , не мора да се простира целом дужином од горње до доње електроде. У случају да постоји процеп, нередуковани део (део који није попуњен вакансијама, тј. филаментом) у близини једне од електроде, мемристивни ефекат се контролише преко модулације (висине или ширине) баријере између  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  филамента и електроде. Филаментарно провођење идентификовано је и за мемристивне системе типа:  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TaO}$  [46],  $\text{SrTiO}_3$  [47],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [48],  $\text{NiO}$  [49] и друге.

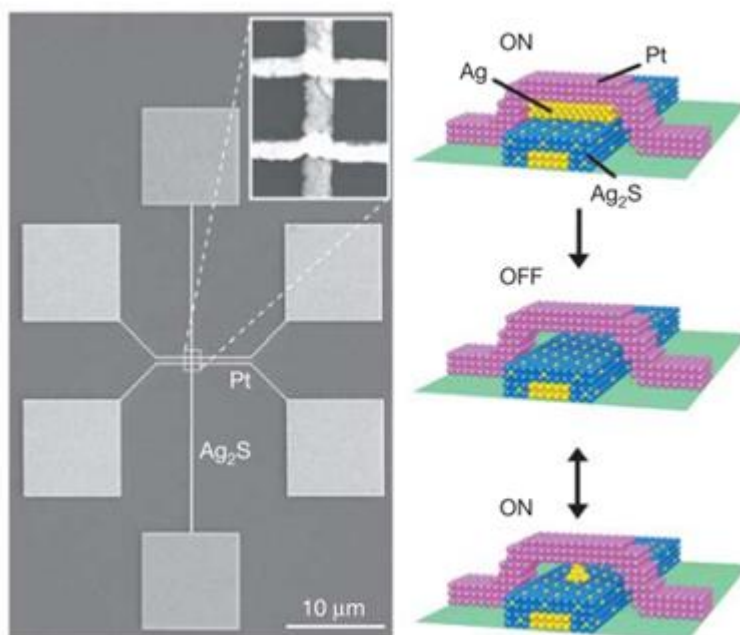
### 3.1.3.1 Ефекат квантизације проводности код мемристора филаментарног типа

За поједине мемристивне системе са филаментарним типом прекидачког механизма, како за меморије на бази промене валенце (VCM) тако и за електрохемијске меморије (ЕСМ), на електричним карактеристикама су уочени поновљиви дискретни умношци елементарне, квантне проводности  $G_0 = \frac{2e^2}{h}$ , ( $e$ -наелектрисање електрона,  $h$ -Планкова константа), Слика 3.9. Наизменично формирање и разградња филамента, у току прекидачког циклуса, може довести до смањења његових димензија на атомски ниво. У том случају је очекивано да постану доминантни квантни ефекти, с обзиром да се филамент понаша као 1Д проводни канал [27]. Нанометарске димензије пречника филамента ( $\sim 5$  nm за филамент у Магнели фази  $\text{TiO}_2$ , [50]), доводе до дискретизације енергетских нивоа, у проводној зони, кроз коју електрони пролазе. У случају да је примењени напон већи од растојања између енергетских нивоа, дискретни платои проводности прелаза се могу уочити на карактеристици зависности проводности од напона, Слика 3.9, [24].



Слика 3.9. Нормализована проводност у функцији напона за мемристор на бази  $\text{SiO}_x$  са израженим квантизованим умношцима  $G_0$  [24].

Разликују се системи са целобројним и са половинским платоима умножака елементарне проводности  $G_0$ . Својеврстан научни резултат представља атомски прекидач, са израженим ефектом целобројне квантизације проводности, [51]. Проводни део овог атомског прекидача чине Ag атоми, који формирају “мост”, филамент, између горње Pt електроде и доње електроде сачињене од  $Ag_2S$  превученог са Ag, Слика 3.10а. Растојање између електрода је  $\sim 1$  nm, а радни напон који доводи до промене стања  $\sim 600$  mV. Уређај спада у класу електрохемијских металizacionих меморија са провођењем филаментарног типа. Високопроводно (ON) стање наступа када су атоми Ag под дејством поларитета спољашњег напона испунили простор између електрода, док нископроводно (OFF) стање наступа стањивањем и разградњом Ag филамента, Слика 3.10



Слика 3.10. SEM микрограф атомског прекидача са израженим ефектом квантизације проводности [51].

Прегледни приказ свих до сада објављених мемристора са израженим ефектом квантизације и назнаком типа квантизације, дат је у Табели 3.1. Дубље разумевање квантоване проводности и начина модулације пружа прилику за развој нових полупроводничких меморија са више меморисаних стања, већом густином паковања, за процесирање квантних информација као и за неуроморфичке системе.

Битно је нагласити да у медијумима чији је средњи слободан пут електрона већи од пречника самог филамента, наступа балистички тип транспорта носилаца, тј. електрони пролазе кроз филаментарну констрикцију без расејања [24]. Пад напона на уређају проузрокује разлику у хемијским потенцијалима контаката тј. електрода. Електрични одзив у том случају се може објаснити преко Ландауерове теорије за мезоскопске системе, [52].

Табела 3.1. Преглед објављених мемристивних уређаја са ефектом квантизације.  $V_0$  је ознака за вакансије кисеоника. Наведена је разлика између целобројног и половинског умношка  $G_0$ . Напомена: Табела је проширена верзија резултата приказаних у [24].

Систем	Прекидачки механизам	Филамент	Ниво квантизације
M/a-Si:H/M [53]	/	?	$1/2G_0$
V/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V [54]	/	?	$1/2G_0$
Nb/ZnO <sub>x</sub> /Pt [27]	ECM	Nb/V <sub>0</sub>	$1/2G_0 / G_0$
ITO/ZnO <sub>x</sub> /ITO [27]	VCM	V <sub>0</sub>	$1/2G_0$
W/CeO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> /NiSi <sub>2</sub> [55]	VCM	V <sub>0</sub>	$1/2G_0$
Ag/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Pt [26]	ECM	Ag	$G_0$
Ag/Ag <sub>2</sub> S/Pt [56]	ECM	Ag	$G_0$
Pt/AgI/Ag [57]	ECM	Ag	$G_0$
Ag/GeS <sub>2</sub> /W [58]	ECM	Ag	$G_0$
Pt/HfO <sub>2</sub> /Pt [25]	VCM	V <sub>0</sub>	$G_0$
n-Si/SiO <sub>x</sub> /p-Si [24]	VCM	V <sub>0</sub>	$1/2G_0$
Ag <sub>2</sub> S [51]	ECM	Ag	$G_0$
ITO/TiO <sub>2</sub> /Ag [59]	VCM	V <sub>0</sub>	$G_0$

Ландауерова теорија или трансмисиони формализам посматра проводни канал (филамент) као квантну жицу, са више дозвољених дискретних енергетских нивоа и са добро дефинисаном дисперзионом релацијом Е-к (Е-енергија, к-таласни број), [52]. Јачина струје зависи од трансмисионе функције  $\bar{T}(E)$  према следећој базичној релацији:



$$I = (e/h) \int_{-\infty}^{+\infty} dE \bar{T}(E) [f_0(E - \mu_1) - f_0(E - \mu_2)], \quad (3.1)$$

где су  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ -хемијски потенцијали контаката, а Фермијеве функције контактних електрода 1 и 2 су дефинисане са

$$f_1(E) \equiv f_0(E - \mu_1) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - \mu_1}{k_B T}\right] + 1}, \quad (3.2)$$

$$f_2(E) \equiv f_0(E - \mu_2) = \frac{1}{\exp\left[\frac{E - \mu_2}{k_B T}\right] + 1}. \quad (3.3)$$

Успостављање струје кроз систем, настаје услед разлике у “агендама” између два контакта. У равнотежном стању за  $\mu_1 = \mu_2$  струја је нула, а у тренутку довођења напонске побуде сразмерна са разликом хемијских потенцијала контаката  $\mu_2 - \mu_1 = -eV$ . Максимална трансмисија је једнака броју дискретних енергетских нивоа у констрикцији, тзв. модова  $M$ , док се максимална проводност дефинише са

$$G = \left(\frac{e^2}{h}\right) M. \quad (3.4)$$

Ландауерова формула се може проширити на систем са више крајева, при чему је струја на  $i$ -том крају:

$$I_i = (e/h) \sum_j \widetilde{T}_{ij} [\mu_i - \mu_j], \quad (3.5)$$

где је  $\widetilde{T}_{ij}$  просечна трансмисија између  $i$ -тог и  $j$ -тог приступа, а  $\mu_i$  и  $\mu_j$ - хемијски потенцијали на одговарајућим приступима. Детаљнији развој модела ће бити приказан у Глави 4 и коришћен за интерпретацију резултата ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag типа мемристора.



## 3.2 Фероелектрични мемристори

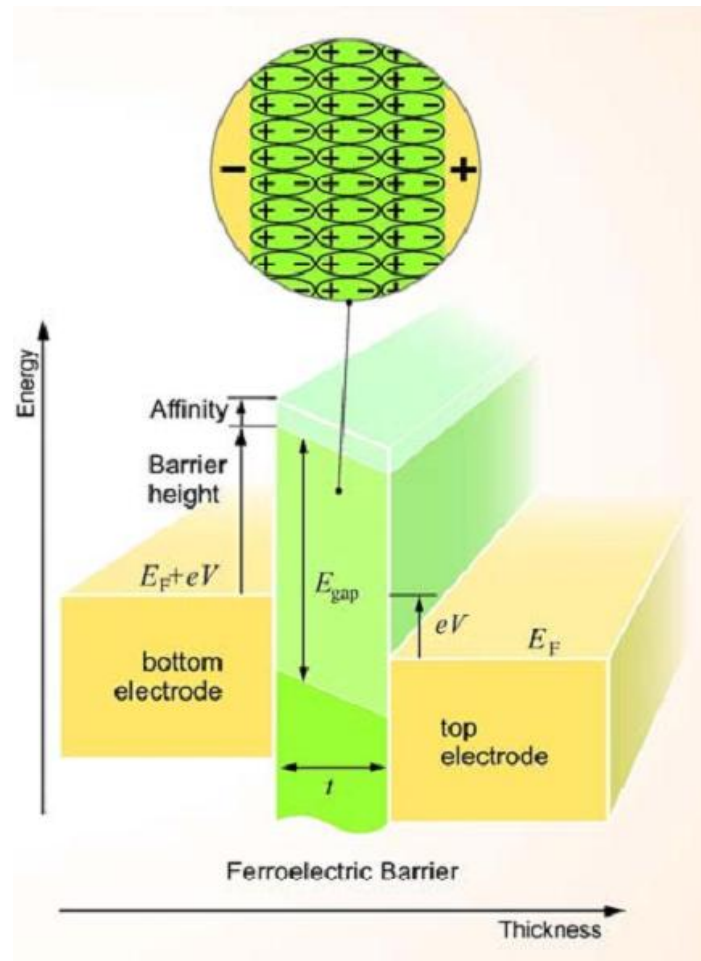
Мемристори на бази прелазних оксида метала, имају типичну вредност дебљине активног слоја реда величине од  $\sim 10$  nm до  $\sim 100$  nm, због чега се одликују високом отпорношћу и ON и OFF стања као и флукуацијом нискоотпорног стања првенствено због стохастичке природе проводног филамента [60]. Фероелектрични мемристори се с друге стране могу минимизовати до неколико јединичних ћелија чиме се постиже однос OFF/ON стања  $\sim 1000$  [60], и тиме представљају обећавајућу класу резистивних прекидачких меморија. У зависности од природе материјала, прекидачка својства могу наступити или као последица промене конфигурације фероелектричних домена (формирање и раст домена) [61], [62] или услед модулације висине баријере на споју метал-фероелектрик [60], [63]. Услед специфичности поступка синтезе фероелектричних материјала ( $\text{BaTiO}_3$ ) коришћених у оквиру ове дисертације, добијена зрна у филму су реда величине  $\sim 10$  nm, формирање домена није очекивани ефекат, па ће се даље разматрати транспортни механизми на тунелском споју метал-фероелектрик.

Поједностављена шема енергетских нивоа фероелектричних тунелских спојева (*engl. Ferroelectric Tunnel Junctions-FTJ*), тј. споја фероелектричног филма постављеног између две металне електроде је дата на Слици 3.1. Предност фероелектричних у односу на стандардне тунелске спојеве, је у томе што сам материјал поседује спонтану електричну поларизацију, која се може променити применом спољашњег електричног поља [64] и тиме снажно утицати на промену проводности. Наиме, промена поларизације мења тип наелектрисуња на споју фероелектрик (баријера)-електрода. Услед непотпуног екранирања, долази до промене профила потенцијалне баријере, која делује на транспортне електроне, тј. долази до модулације висине и ширине баријере.

Фероелектрична природа баријере мења вероватноћу трансмисије носилаца на три могућа начина [64]:

- 1) Пиезоелектрични ефекат фероелектричне баријере, који доводи до напрезања материјала и промене транспортних карактеристика баријере (ширине баријере и константе слабљења),

- 2) Непотпуна екранизација фeroелектричних везаних наелектрисања доводи до појаве електростатичког потенцијала који се суперпонира контактном потенцијалу тунелског споја,
- 3) Померање Ti атома (на примеру BaTiO<sub>3</sub> фeroелектрика [64]) утиче на атомску орбиталну хибридацију на споју електрода-фeroелектрик што доводи до тога да се вероватноћа трансмисије разликује при различитим смеровима поларизације.



Слика 3.11. Шематски приказ распореда енергетских нивоа фeroелектричних тунелских спојева, састављених од две металне електроде развојене фeroелектричном баријером нанометарских димензија [64].

### 3.2.1 Транспортни механизми фероелектричних филмова

Код фероелектрика, већина носилаца наелектрисања се инјектују из електрода, с обзиром на то да су фероелектрици углавном добри изолатори. Носиоци наелектрисања треба да превазиђу потенцијалну баријеру тј. разлику радне функције метала и електронског афинитета фероелектрика, да би доспели до фероелектричног материјала. У случају када је електронски афинитет већи од радне функције формира се омски спој [65], а у супротном наступа Шотки спој.

Транспортни механизми танких фероелектричних филмова се поклапају са механизмима који постоје код спојева метал-изолатор-метал. Генерално се механизми могу поделити на површински-ограничене процесе као што су термичке Шоткијеве струје, квантно механичке процесе (директно тунеловање и Фаулер-Нордхемово тунеловање), као и запреминске (*engl. bulk*) процесе: Пол-Френкелов ефекат, и Струје ограничене просторним наелектрисањем [65], [66]. У наставку су дати описи ових ефеката, назнаке како препознати наступање одговарајућег ефекта као и примери из литературе са математичким моделом.

#### 3.2.1.1 Шотки емисија

У метал-вакуум спојевима минимална енергија непоходна да би електрон прешао са иницијалне енергије на Фермијевом нивоу у вакуум се назива радна функција метала,  $\phi_m$ . Радна функција за већину метала је између од 2 до 6 eV. Када се електрон налази на растојању  $x$  од метала, индукује се позитивно наелектрисање на површини метала. Привлачна сила између електрона и индукованог позитивног наелектрисања једнака је сили између електрона и једнаког позитивног наелектрисање на локацији  $-x$ . Ово позитивно наелектрисање се назива наелектрисање lika (*engl. image charge*), а привлачна сила која делује између наелектрисања се назива сила lika (*engl. image force*), [67]

$$F = \frac{-e^2}{4\pi(2x)^2\epsilon_0} = \frac{-e^2}{16\pi x^2\epsilon_0}, \quad (3.6)$$

при чему је  $\varepsilon_0$  пермитивност вакуума. Рад који електрон изврши у току прелаза до тачке  $x$ , је једнак

$$E(x) = \int_{\infty}^x F dx = \frac{e^2}{16\pi x \varepsilon_0}. \quad (3.7)$$

Енергија одговара потенцијалној енергији електрона на растојању  $x$  од металне површине, Слика 3.12. Када се примени спољашње константно електрично поље  $E_0$  укупна потенцијална енергија у eV, у функцији растојања износи

$$PE(x) = \frac{e^2}{16\pi x \varepsilon_0} + eE_0 x. \quad (3.8)$$

Смањење Шоткијеве баријере (или смањење под дејством силе лика),  $\Delta\phi$  [V] и локација смањења баријере  $x_m$  [cm], Слика 3.12, су дати под условом да је  $d[PE(x)]/dx=0$ , или

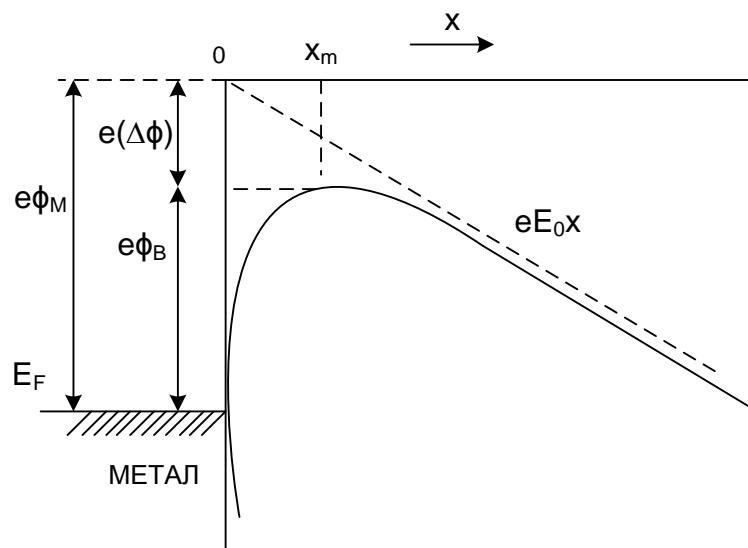
$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\varepsilon_0 E_0}}, \quad (3.9)$$

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{eE}{4\pi\varepsilon_0}} = 2E_0 x_m. \quad (3.10)$$

Смањење радне функције метала за  $\Delta\phi$ , као последица силе лика се назива Шоткијев ефекат. При вишим вредностима поља, постоји значајно умањење Шоткијеве баријере, при чему је ефективна радна функција метала за термичку емисију,  $e\phi_B$  редукована.

Резултат је применљив и на метал-полупроводничке системе, ако се поље замени, максималним пољем на интерфејсу, а пермитивност вакуума се замени одговарајућом пермитивношћу полупроводничког медијума. Ова вредност пермитивности се разликује од статичке пермитивности полупроводника, јер се у току емисионог процеса, у случају да је време прелаза електрона од метал-полупроводничког споја до максимума баријере,  $x_m$ ,

мање у односу на време релаксације диелектрика, полупроводнички медијум нема времена да се поларише и очекује се мања вредност диелектричне константе у односу на статичку пермитивност, тако да се у претходним једначинама углавном користи оптичка диелектрична константа [66].



Слика 3.12. Енергетски дијаграм између површине метала и вакуума. Радна функција метала је  $e\Phi_M$ . Ефективна радна функција метала (или баријера  $e\Phi_B$ ) је смањена када се примени електрично поље на површину. Смањење баријере је комбиновани ефекат између поља и силе lika [67].

Транспорт носилаца на бази Шоткијевог механизма код фeroелектрика, настаје као последица термичке инјекције (термички хопинг, Слика 3.13) електрона из метала према фeroелектрику. Струјно-напонска карактеристика је одређена снижавањем висине баријере, под дејством силе lika, а услед промене потенцијала. Умањење висине баријере зависи од диелектричне константе материјала. Шотки емисија се може препознати ако се посматра зависност  $\log(J/T)$  у функцији  $V^{1/2}$ , у случају да је зависност линеарног облика, наступио је механизам Шотки инјекције у формирању укупне количине струје [65].

Стандардна Шоткијева једначина је развијена за спојеве метал/вакуум и користи се за израчунавање струје цурења титанатских танких филмова у облику:

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \exp(\beta \sqrt{E_0}), \quad (3.11)$$

$$A^* = \left(\frac{4\pi e m^* k_B^2}{h^3}\right), \quad (3.12)$$

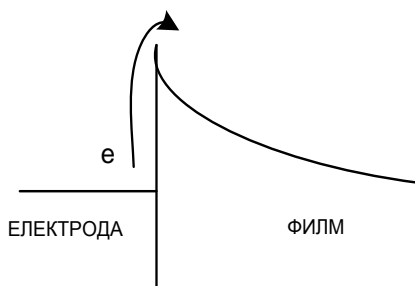
где је  $J$ -густина струје,  $\epsilon_0$ -пермитивност вакуума,  $E_0$ -јачина електричног поља,  $e$ -наелектрисање електрона,  $k_B$ - Болцманова константа,  $h$ -Планкова константа,  $\Phi_B$  - висина баријере,  $A^*$ - Ричардсонова константа и  $m^*$ -ефективна маса електрона. Константа  $\beta$  је дефинисана следећом једначином

$$\beta = \left(\frac{e}{k_B T}\right) \left(\frac{e}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2}, \quad (3.13)$$

и може се експериментално одредити из карактеристике  $J = f(V^{1/2})$  из које се такође може израчунати висина баријере. У изразу за коефицијент  $\beta$  фигурише диелектрична константа  $\epsilon$ , за коју је потврђено [66] да представља оптичку диелектричну константу

$$\epsilon = n^2, \quad (3.14)$$

где је  $n$  индекс оптичког преламања. Ова једнакост важи у случају да је средњи слободан пут електрона у датом материјалу мањи од његове дебљине. Пример одзива по моделу стандардне Шотки емисије, уз додатну модулацију висине баријере, приказан је на примеру фeroелектричног филма  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) са металном електродом од нанокмпозита ( $\text{Au-LaNiO}_3$ ), [68].



Слика 3.13. Шематски дијаграм транспортног механизма Шоткијеве емисије [69].

У радовима Симонса [70] показано је да једначина (3.11) не важи у случајевима када је средњи слободан пут електрона веома мали, већ се користи једначина модификоване Шотки емисије

$$J = \alpha T^{3/2} E_0 \mu (m^*/m_0)^{3/2} \exp(-\Phi_B/k_B T) \exp(\beta \sqrt{E_0}), \quad (3.15)$$

где је  $\alpha = 3 \times 10^{-4} \text{ A s/cm}^3 \text{ K}^{3/2}$  константа,  $\mu$ - покретљивост носиоца у изолатору, а  $m_0$  је маса слободног електрона, при чему се претпоставља да је покретљивост  $\mu$  константна при варијацији електричног поља.

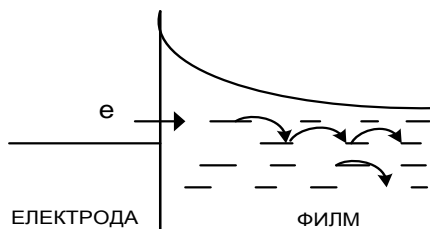
Побољшана прецизност модификоване Шотки емисије у односу на стандардну релацију Шотки емисије доказана је на већем броју експерименталних радова за фероелектричне филмове:  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  [71],  $\text{BaTiO}_3$  [72],  $\text{BiFeO}_3$  [73].

### 3.2.1.2 Пул-Френкелов транспортни механизам

Пул-Френкел емисија (*engl. Poole-Frenkel*), представља термално побуђивање носилаца под дејством електричног поља кроз интерне клопке (*engl. traps*), Слика 3.14. Механизам Шоткијеве емисије и Пул-Френкел механизам су веома слични, с тим што Пул-Френкел узрокује смањење баријере два пута веће у односу на Шотки ефекат, из разлога што су позитивно наелектрисане клопке у оквиру Пул-Френкел механизма непокретне, па је интеракција између наелектрисања два пута већа. Пул-Френкел емисија даје допринос струјно-напонској карактеристици према следећој релацији

$$J \sim E_0^2 \exp\left(\frac{-e\left(\Phi_B - \sqrt{\frac{eE_0}{\pi\epsilon_i}}\right)}{k_B T}\right), \quad (3.16)$$

где је  $k_B$  -Болцманова константа, а  $\epsilon_i$  диелектрична константа материјала.



Слика 3.14. Шематски приказ Пул-Френкел транспортног механизма [69].

Ефекат генерисања носилаца услед интерних клопки, може се препознати преко линеарне зависности  $\log(J/T)$  у функцији  $V^{1/2}$ . Квалитативно раздвајање Пул-Френкелове емисије од Шоткијеве (или од Фаулер-Нордхајмовог механизма тунеловања) се може извршити ако се горња и доња електрода начине од различитих метала и мере асиметрије струја цурења у односу на позитиван и негативан поларитет напона [65]. Пул-Френкел транспорт је симетричан у односу на поларитет под овим условима, јер не зависи од карактеристика интерфејса.

Најчешће се проводни механизми не јављају одвојено, већ у комбинацији са другим ефектима. Комбинација других механизма са Пул-Френкел емисијом приказан је на примеру Метал-Изолатор-Полупроводник (*engl. MIS-Metal-Insulator-Semiconductor*) и Метал-Полупроводник (*engl. MS-Metal-Semiconductor*) структуре Au/BaTiO<sub>3</sub>/n-GaN и Au/n-GaN, респективно [74]. Под условом да је структура директно поларисана за ниже вредности постоји линеарна зависност струје и напона, а за више наступа ефекат струје лимитиране просторним наелектрисањем, док у случају инверзне поларизације и за Метал-Полупроводник и за Метал-Изолатор-Полупроводник структуру наступа Пул-Френкел емисија.

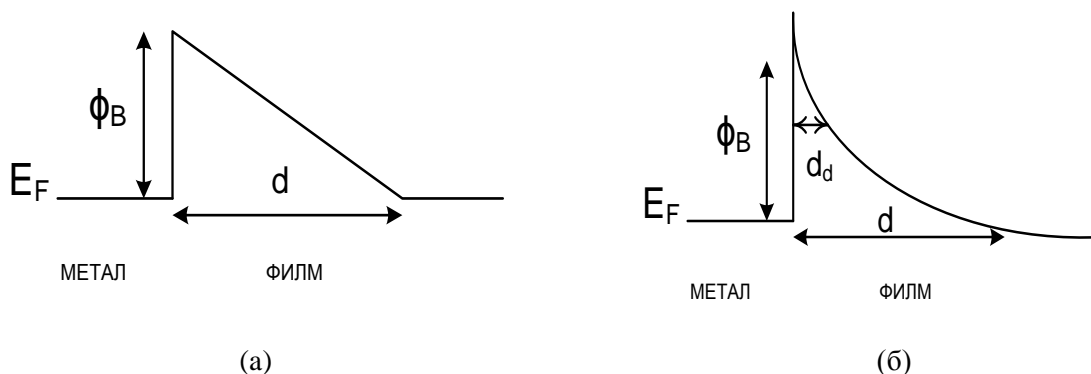
### 3.2.1.3 Фаулер-Нордхајмово тунеловање

Осим класичног директног тунеловања кроз филм нанометарских димензија, могуће је тунеловање кроз потенцијалну баријеру у близини металних електрода, при великим вредностим јачине електричног поља тзв. Фаулер-Нордхајмово (*engl. Fowler-Nordheim*) тунеловање [75]. Наиме, при високим вредностима електричног поља, облик



потенцијалне баријере се мења и тунеловање наступа само по танкој регији  $d_d$  дуж дебљине филма, много мањој у односу на физичку дебљину филма  $d$ , Слика 3.15.

Електрони из метала су ограничени у потенцијалној јами са баријером, чија је висина одређена радном функцијом метала и Фермијевом енергијом, при чему се дебљина баријере смањује са повећањем спољашњег електричног поља. За довољно мале ефективне дебљине баријере  $d_d$ , постаје могуће тунеловање електрона кроз ту потенцијалну баријеру.



Слика 3.15. Потенцијал на метал-фероелектрик споју пре примене напона (а) и након примене напона који доводи до Фаулер-Нордхајмовог тунеловања [66].

Веза струје и електричног поља у оквиру Фаулер-Нордхајмовог (Ф-Н) ефекта дата је следећом релацијом

$$\frac{J}{E_0^2} = A \exp\left(-\frac{B}{E_0}\right), \quad (3.17)$$

при чему је  $J$  густина струје  $E$  јачина електричног поља, а коефицијенти  $A$  и  $B$  су одређени са:

$$A = \frac{e^3 m_m^*}{8\pi t_f^* \phi_B h}, \quad (3.18)$$

$m_m^*$  - маса електрона у металу,  $m_f^*$  - ефективна маса електрона у материјалу кроз који наступа тунеловање,  $\Phi_B$  - висина баријере,  $h$  - Планкова константа,

$$B = \frac{8\pi(2m_f^*\Phi_B^3)^{1/2}}{3eh}. \quad (3.19)$$

Фаулер-Нордхајмов механизам транспорта се идентификује приказивањем зависности  $\log(I/V^2)$  у функцији  $1/V$ , која би у случају настанка овог механизма требала да буде линеарна са негативним нагибом [76], [77], [78].

### 3.2.1.4 Струје ограничене просторним наелектрисањем

За све до сада наведене транспортне механизме (Шотки емисија, Пул-Френкел транспортни механизам и Фаулер-Нордхајмова емисија), или за случај да у материјалу постоји комбинација тих механизма, када јачина струје пређе одређену граничну вредност, наступа режим ограничења струје од стране просторног наелектрисања. У том случају, струја више не зависи од детаља споја електрода-фероелектрични филм, већ постаје ограничена инјектованим просторним наелектрисањем у фероелектрику. Нагомилано наелектрисање попуњава простор између две електроде, због чега се и назива просторно наелектрисање и доводи до кашњења у трансмисији нових носилаца. Струја не зависи линеарно од напона  $V$  већ зависи од квадратне вредности напона  $V^2$ , а при константном напону  $V$ , не зависи од растојања електрода као  $1/d$ , већ као  $1/d^3$

$$J \sim \frac{V^2}{d^3}, \quad (3.20)$$

познатији као Мот-Гурнијев (*engl. Mott-Gurney*) закон који је применљив и за фероелектрике [66]. За идентификацију овог ефекта, потребно је снимити електричне карактеристике филмова при различитим дебљинама.

У нисконапонском режиму густина струје SCLC механизма је дата са

$$J(V, d) = \frac{9}{8} e t_R \mu_n \mu_p N V^2 d^{-3}, \quad (3.21)$$

где је  $t_R$  време рекомбинације,  $\mu_n$  и  $\mu_p$  покретљивост електрона и шупљина, респективно, а  $N$  густина центара за рекомбинацију.

У високонапонском режиму густина струје SCLC механизма је одређена са

$$J(V, d) = \frac{125}{18} \epsilon t_R \mu_n \mu_p V^3 d^{-5}, \quad (3.22)$$

где је  $\epsilon$  диелектрична константа материјала.

Прелаз између два режима наступа при напону прага

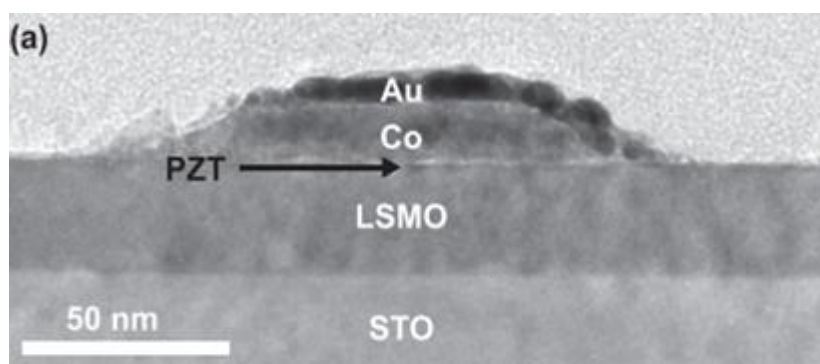
$$V_{th} = const \frac{d^2}{2\mu_n \mu_p}. \quad (3.23)$$

У случају да је карактеристика зависности струје и напона квадратна наступио је механизам транспорта, карактеристичан по ограничењу струје просторним наелектрисањем. Наведени механизам може наступити и у комбинацији са Шотки емисијом, где промена у транспортном механизму наступа при промени поларитета побудног напона. Недавно је транспорт струје ограничене просторним наелектрисањем коришћен за интерпретацију резултата резистивних прекидачких меморија структуре Au/PVDF/W [79], са проширеним аналитичким изразом везе висине баријере и ефекта струјног ограничења, где се као предност механизма наводи могућност инжењеринга дефеката, као методе модулације баријере.

### 3.2.1.5 Директно тунеловања кроз ултра танак филм

Тунеловање кроз фeroелектрик може да наступи у виду директног тунеловања за дебљине филма од неколико nm [60], [80]. Утврђено је да ефекат директног тунеловања кроз ултра танке фeroелектрике BaTiO<sub>3</sub> [60], Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> [81], може проузорковати гигантску тунел електроотпорност (*engl. Giant Tunnel Electroresistance-TER*), и постићи однос OFF/ON отпорности  $\sim 10^4$ , [82]. На примеру ултра танког мемристора структуре Co/

$\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (Слика 3.16), [83], са дебелином фероелектричног филма од 3-4 јединичне ћелије ( $\sim 1.2 \text{ nm}-1.6 \text{ nm}$ ) показано је да је транспортни механизам квантног тунеловања, док се резистивно прекидачки ефекат интерпетира преко фероелектричног прекидања. Струјно-напонска карактеристика се моделује преко Бринкманове (*engl. Brinkman*) апроксимације једначине тунеловања на основу чега се прорачунавају параметри материјала. Механизам директног тунеловања представља интеракцију продирања таласне функције метала из електрода у фероелектрични филм и фероелектричне поларизације материјала.



Слика 3.16. TEM микрограф ултра танког тунелског споја  $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  на  $\text{SrTiO}_3$  подлози [83].

У јединственом типу резистивних прекидачких меморија могуће је да се јави више различитих механизма, у зависности од температуре, поларитета напона [84], [85] и јачине електричног поља [80], смера промене напонског импулса [85] или да се при истим вредностима температуре и напона јављају два механизма у комбинацији, где је доминантан онај који даје већи допринос укупној отпорности [86].

Веома систематична теоријска анализа транспортних механизма код ултратанких фероелектричних тунелских спојева приказана у [87], наводи комбинације: директног тунеловања, термионске емисије и Фаулер-Нордхајмовог тунеловања у оквиру истог узорка. При разматрању тих ефеката, уочена је сложена зависност између параметара материјала као што су диелектрична константа, висина баријере, спој метал-фероелектрик и ефективна маса електрона, од границе при којој наступа прелаз из једног режима транспорта у други. Генерално се може закључити да је механизам директног тунеловања

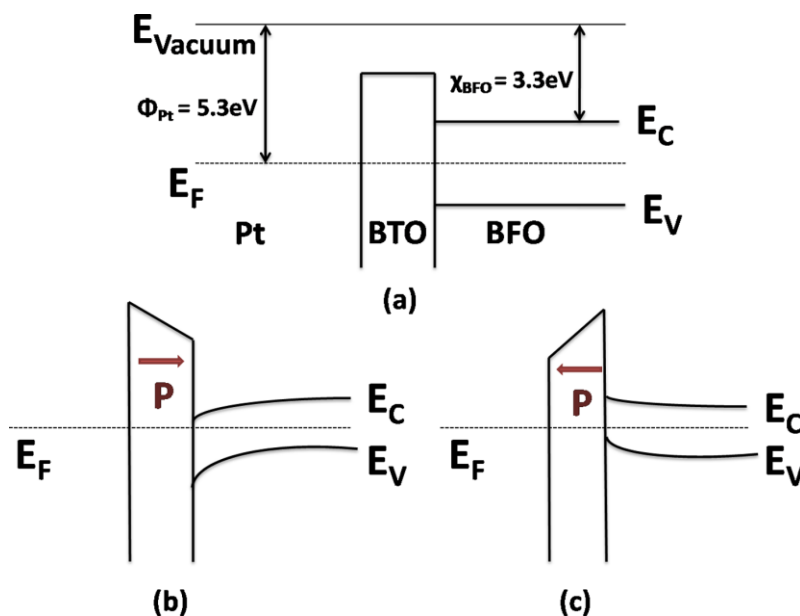
доминантан код веома танких филмова, при нижим напонима. Остала два механизма су компетитивна за дебље баријере, а доминација зависи од других параметара система (висине баријере, дужине екранирања, ефективне масе итд.). Специфична идентификација насталог транспортног механизма се може засигурно утврдити проверавајући независно температурну и напонску промену јачине струје.

### 3.3 Мултифероични мемристори

Нова класа резистивних прекидачких меморија комбинује фероелектрична и феромагнетска својства у оквиру активног материјала, тзв. мултифероика. Мултифероични материјал може бити састављен од више слојева од којих сваки поседује фероелектрично или феромагнетско својство, док друга врста мултифероика поседује оба својства у оквиру исте структуре какав је  $\text{ViFeO}_3$  или  $\text{ViMnO}_3$  [64]. Међусобни утицај фероелектричних и феромагнетских особина мења фероелектричну поларизацију, спој фероелектрик/феромагнетик и струје тунеловања.

Промене баријере са поларизацијом и интеракција споја фероелектрик-феромагнетик, приказана је на примеру двослојне структуре  $\text{ViFe}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$  [88], Слика 3.17. У случају када је фероелектрична поларизација усмерена према  $\text{ViFe}_2\text{O}_3$ , позитивна везана наелектрисања из  $\text{BaTiO}_3$  се групишу у близини споја  $\text{ViFe}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ . Присуство позитивних наелектрисања доводи до акумулације електрона на страни  $\text{ViFe}_2\text{O}_3$ .

У случају када је вектор фероелектричне поларизације  $\text{BaTiO}_3$  усмерен супротно од површине  $\text{ViFe}_2\text{O}_3$  филма, нагомилавају се негативна везана наелектрисања у околини споја  $\text{ViFe}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$  са стране  $\text{BaTiO}_3$  филма. Негативна везана наелектрисања одбијају електроне од  $\text{ViFe}_2\text{O}_3$  површине и формирају област осиромашења на споју феромагнетик-фероелектрик. Нагомилана наелектрисања на споју, повећавају укупну отпорност структуре, док се са смањењем амплитуде побудног напона, количина наелектрисања нагомиланог на споју смањује, а јачина струје се повећава.



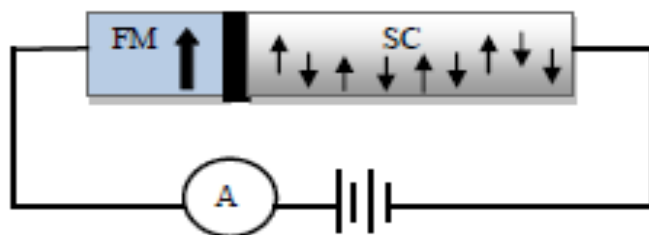
Слика 3.17. Спој  $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$  у неполаризованом случају (слика горе) и за два смера фeroелектричне поларизације (слике доле) [88].

Идентификовани механизам транспорта за структуру  $\text{BiFe}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$  је проводност омског типа при јачинама поља нижим од  $\sim 150 \text{ kV/cm}$ . За више вредности електричног поља, наступа Фаулер-Нордхајмово интерфејсом ограничено тунеловање [88].

Прва мултифероична меморија на бази танког мултифероичног филма  $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Mn}_3$  дебљине  $2 \text{ nm}$ , са четири меморијска стања, презентована је од стране CNRS истраживачке групе из Француске, [89]. Филм је коришћен као баријера у магнетским тунел спојевима и као спински филтер на феромагнетској баријери. Спински филтери су тунелски спојеви код којих баријера зависи од правца спина. У структури су истовремено присутни тунелска магнетоотпорност (*engl. Tunnel Magnetoresistance*) и тунелска електроотпорност (*engl. TER*). Побољшање односа тунелске електроотпорности може се постићи додавањем диелектрика на споју фeroелектрик-феромагнетик, услед повећања асиметрије електростатичке модуларације висине баријере [90]. Могуће је комбиновати спински поларизовани транспорт са мултифероицима [91], где се спинска поларизација електрона који тунелују мења преко промене фeroелектричне поларизације на баријери.

### 3.4 Спински мемристори

Постојећи недостаци претходних класа мемристора, као што су ограничења у могућностима минимизације, поновљивости, контроли брзине одзива довеле су до развоја нове класе мемристора-спински мемристори. Засебну категорију спинских мемристора представљају полупроводнички спински уређаји [92] чије транспортне особине зависе од нивоа електрон-спин поларизације у полупроводнику, контролисане спољашњим параметром, нпр. примењеним напонем. Пример таквог уређаја представља спој полупроводник/полуметал (феромагнет са 100% спинском поларизацијом око Фермијевог нивоа), Слика 3.18.



Слика 3.18. Шематски приказ спинског мемристора реализованог преко споја полупроводник/полу метал [92].

Физички механизам промене нивоа отпорности се заснива на спинској блокади, тј. на чињеници да се полуметали понашају као савршени спински филтри. Полуметал прихвата електроне једног спинског смера, нпр. горњег. Електрони чији су спинови усмерени према доле не могу да уђу у регију полуметала и формирају “облак“ у близини контакта, док год струја протиче кроз систем. Овај “облак“ расте са повећањем струје. При критичним вредностима густине струје, густина електрона са горњим спином у близини контакта постаје недовољна да се обезбеди даље повећање струје. Наиме, транспорт електрона са горњим спином кроз контакт постаје блокиран “облаком“ електрона са доњим спином у близини контакта, што доводи до сатурације струјно-напонске карактеристике. Електронска-спинска дифузија и релаксациони процеси доводе систем у равнотежно стање, а структура се понаша као струјом контролисан мемристивни систем.

Фреквенцијски одзив ове структуре је такав да се на ниским фреквенцијама побудног напона, понаша као нелинеаран отпорник, јер електронска-спинска поларизација

има довољно времена да се прилагоди тренутној вредности напона, али је формирана струја независна од претходног стања. На високим фреквенцијама електронска-спинска поларизација нема довољно времена да се редистрибуира у осцилујућем периоду, тако да се контактна отпорност може сматрати константном, а уређај функционише као линеаран отпорник. Предност спинских мемристивних система је лакша контрола рада заснована на додатном степену слободе спина електрона, за разлику од јонских мемристора, чији се одзив тешко контролише у нано-размерама.

*Резиме:* У поглављу је дат преглед стања у области, најпре као навођење основних типова мемристора као и прегледа материјала који су се показали као погодни кандидати за дату класу резистивних прекидачких меморија. Детаљније су објашњени ефекти код мемристора на бази промене валенце, и ефеката који настају код структура фероелектричног и мултифероичног типа мемристора из разлога што структуре даље испитиване у оквиру дисертације припадају тим подкатегијама. За мемристоре на бази промене валенце где је наступио филаментарни тип провођења, анализиран је ефекат квантизације проводности кроз примере у литератури, понуђен је физичка механизам и излистани су система са наведеним механизмом. Посебна пажња је посвећена транспортима на спојевима фероелектрик-электрода, јер одговарају структури две класе тестираних узорак (мултифероичним и фероелектричним мемристорима). Дате су математичке интерпретације тих механизма транспорта као и новији експериментални примери из литературе, који се описују помоћу наведених ефеката.



## Глава 4

# Теоријски модели

Од постојећих модела који се користе за описивање карактеристика мемристора, у овом поглављу се разматрају два модела: 1) балистички транспорт кроз јонским дрејфом формиран филамент за мемристор типа ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag, 2) Симонсов модел транспорта на спојевима метал-фероелектрик за описивање мултифероичних и фероелектричних мемристора. За модел балистичког транспорта детаљно је анализиран ефекат квантизације проводности, који је идентификован на узорцима ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag и параметри једначина су усаглашени са карактеристикама коришћених материјала. За Симонсов модел транспорта, дате су основне једначине, описана су разграничења која настају у зависности од јачине електричног поља, као и повезаност физичких и геометријских карактеристика система (дебљина филма, Фермијев ниво, радна функција метала) са механизмом транспорта.

### 4.1 Моделовање квантизације проводности за мемристоре редокс типа

У циљу моделовања електричних карактеристика ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag мемристора, конкретно ефекта квантизације проводности, потребно је узети у обзир балистички механизам провођења у оквиру нанометарских структура [93], код којих је средњи слободан пут  $\lambda$  истог реда величине или већи у односу на димензију структуре (дужину

проводног пута  $L$ ). У том случају електрон пролази кроз структуру балистички, без размене енергије, тј. све интеракције у току транспорта електрона, ако до њих дође, су еластичне по својој природи. Модел идеалног еластичног отпорника, подразумева да се комплетна Џулова топлота у виду губитака ослобађа на контактима и на интерфејсу контакт-наноматеријал.

Отпорност балистичког проводника може да изрази као:

$$R_B = \frac{h}{e^2} \frac{1}{M_c}, \quad (4.1)$$

где је  $e$ - елементарно наелектрисање електрона,  $h$ -Планкова константа, а  $M_c$ -целобројна вредност која одговара броју ефективних канала, тј. модова који су на располагању за провођење. Канал представља паралелне путање кроз које се врши транспорт.

На основу једначине (4.1) отпорност за кратке и дуге проводнике се може изразити у следећем облику

$$R = \frac{h}{e^2 M_c} \left( 1 + \frac{L}{\lambda} \right). \quad (4.2)$$

Наиме, балистички и дифузиони проводник нису два појма, већ континуум који настаје како се дужина проводника повећава. За нанометарске проводне путање чија је дужина много мања од средњег слободног пута електрона, тј.  $L \ll \lambda$  израз (4.1) се редукује до балистичког израза отпорности,  $R_B$ . За веће дужине проводних путања, када је испуњен услов  $L \gg \lambda$ , добија се стандардни Омов закон. Балистичка проводност  $G_B = \frac{1}{R_B}$  не опада линеарно са површином узорка, већ представља вредности целобројних умножака кванта проводности

$$G_B = \frac{e^2}{h} M_c. \quad (4.3)$$

Експериментално је утврђено да се проводност 1Д балистичког проводника ( $\sim 25 \text{ k}\Omega$ )<sup>-1</sup> умножава са фактором дегенерације  $g$ . Фактор дегенерације представља број еквивалентних стања, нпр. за немагнетске материјале где постоје по два спинска стања са идентичним енергијама  $g = 2$ . Већина метала и полупроводника укључујући и  $\text{TiO}_2$  имају  $g = 2$  и елементарну балистичку проводност (за  $M_c = 1$ )  $G_0 = (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$ .

У оквиру овог модела, реални проводник се посматра као “ $M_c$ ” независних канала у паралели чије се проводности сабирају и дају коначну проводност материјала.

Показано је да у оквиру 1Д канала, величина  $M_c$  одговара тачно једном каналу и има вредност 1, док у случају 2Д и 3Д проводника, величина  $M_c$  представља број де Брољевих таласних дужина у оквиру попречног пресека, слично као модови таласовода [94].

Једначина балистичког транспорта повезује густину струје са променом електрохемијског потенцијала по дужини  $\mu(z)$

$$\frac{I}{A} = -\frac{\sigma}{e} \frac{d\mu}{dz}, \quad (4.4)$$

где је  $\sigma$ - проводност,  $\mu$ - електрохемијски потенцијал,  $A$ -површина попречног пресека канала кроз који је успостављен транспорт,  $z$ - оса дуж које се транспортују, носиоци.

За 1Д структуре у равнотежном стању, струја мора бити иста дуж свих тачака осе  $z$ , како би се задовољила једначина континуитета:

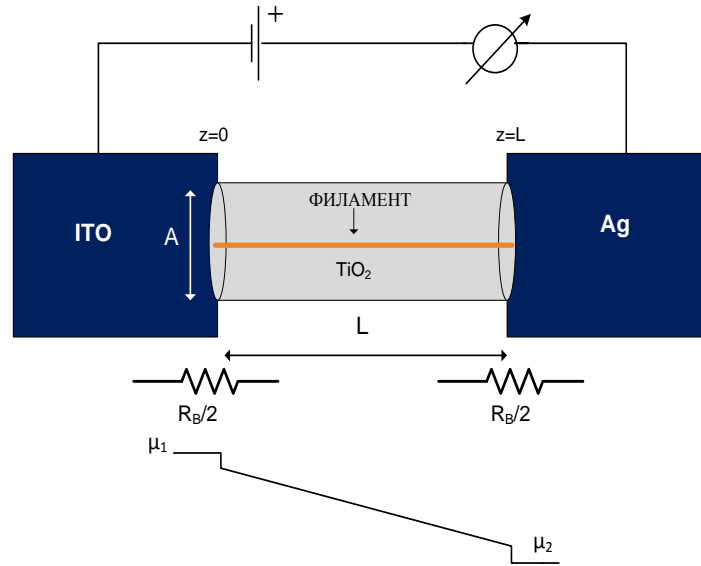
$$\frac{dI}{dz} = 0. \quad (4.5)$$

Стандардни приступ се састоји у томе да се једначина (4.4) реши у складу са граничним условима :

$$\mu(z = 0) = \mu_1 - \frac{eIR_B}{2}, \quad (4.6)$$

$$\mu(z = L) = \mu_2 + \frac{eIR_B}{2}, \quad (4.7)$$

где су  $\mu_1$  и  $\mu_2$  електрохемијски потенцијали електрода,  $L$ -дужина проводника, а  $R_B$  балистички отпорник.



Слика 4.1. Шематски приказ ITO/TiO<sub>2</sub>/Ag мемристора за примену балистичког Омовог закона.

Такви гранични услови који узимају у обзир отпорност на интерфејсу електрода-активни материјал, (јер се на том месту и очекују губици), Слика 4.1, а примењени на структуру ITO/TiO<sub>2</sub>/Ag, доводе до новог израза за струју (тзв. модификовани Омовог закон)

$$I = \frac{\sigma A}{e} \frac{\mu(0) - \mu(L)}{L}. \quad (4.8)$$

Комбиновањем једначина (4.6)- (4.8) добија се

$$I = \frac{\sigma A}{e} \left( \frac{\mu_1 - \mu_2}{L} - \frac{eIR_B}{L} \right). \quad (4.9)$$

За примењен напон  $V$ , заменом израза за балистичку проводност полупроводног материјал (4.3) и почетних услова (4.6)-(4.7) добија се струјно-напонска карактеристика мемристора

$$I = \frac{\mu_1 - \mu_2 + eV}{e\left(\frac{L}{\sigma A} + \frac{h}{e^2 M_c}\right)}. \quad (4.10)$$

За случај штампаног мемристивног узорка специфична отпорност за анатаз фазу  $\text{TiO}_2$  износи  $\sigma_{min} = 10^{-10} S/m$ , док за Магнели фазу износи  $\sigma_{max} = 10^{-2} S/m$ . Вредности електрохемијског потенцијала електрода су:  $\mu_1 = 4.7 eV$  за ПТО превлаку и  $\mu_2 = 5.5 eV$  за Ag електроду. За одговарајуће димензије дужине филамента и попречног пресека респективно,  $L = 400 nm$  и  $A = 4 \cdot 10^{-6} mm^2$ , добија се минимална струја за напонску побуду  $V = 1 V$ , у случај када ниједан филамент није формиран, тј. струје кроз нередукван  $\text{TiO}_2$

$$I_{min} = \frac{\sigma_{min} A}{eL} (\mu_1 - \mu_2 + eV) = 0.2 nA. \quad (4.11)$$

С друге стране, за случај комплетне редукције  $\text{TiO}_2$  слоја, када је потпуно површина слоја испуњена филаментима, тј.  $N \rightarrow \infty$  и  $\sigma \rightarrow \sigma_{max}$ , максимална струја износи

$$I_{max} = \frac{\sigma_{max} A}{eL} (\mu_1 - \mu_2 + eV) = 20 mA. \quad (4.12)$$

Струја кроз један филамент се такође може изразити преко балистичког транспорта као :

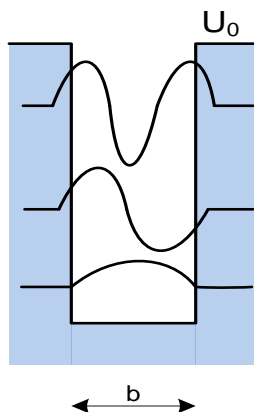
$$I_e = \frac{(\mu_1 - \mu_2 + eV)G_0}{e} = 15.4 \mu A. \quad (4.13)$$

Просечан број нивоа проводности, може бити процењен на основу 1Д Шредингерове једначине за коначну потенцијалну јаму. Број проводних нивоа  $G_0$  је у корелацији са бројем енергетских нивоа (подзона), унутар филамента, који је последица просторног ограничења унутар нанометарског филамента у Магнели фази. У моделу 1Д потенцијалне

јаме, дубина ове јаме,  $U_0$ , може да се дефинише као разлика Фермијевог нивоа матрице у анатаз  $TiO_2$  фази и Ферми нивоа филамента  $Ti_4O_7$  Магнели фазе

$$U_0 = (1.3 - 0.77)eV = 0.53 eV, \quad (4.14)$$

при чему се ширина јаме  $b$  сматра једнаком са пречником филамента 5 nm, Слика 4.2.



Слика 4.2. Модел 1Д потенцијалне баријере ширине  $b$  и висине  $U_0$  са три енергетска нивоа.

Решавањем Шредингерове једначине за горе дефинисане параметре и са одговарајућим граничним условима, добијамо пречник графичког решења Шредингерове једначине :

$$r = \frac{b\pi}{h} \sqrt{2m^*U_0}, \quad (4.15)$$

где је  $m^*$ - ефективна маса електрона у  $TiO_2$  Магнели фази ( $\sim 5 \cdot 10^{-31}$  kg), а  $h$ - Планкова константа.

Број енергетских нивоа  $N_s$  графичког решења је дат следећом зависношћу

$$N_s = \frac{r}{\pi/2} = 3.12, \quad (4.16)$$

што указује на постојање 3 поднивоа. У складу са тим очекивано је да попуњавање тих нивоа проузрокује да проводност има три дискретна поднивоа. Овај резултат се поклапа са експериментално добијеним резултатом, представљеним у поглављу 7.1.

Динамика формирања и прекидања нанометарског проводног филамента, се изводи преко израза за мемристивност из линеарног модела јонског дрефта [3]

$$M(t) = \frac{v(t)}{i(t)} = \left[ \frac{w(t)}{L} R_{ON} + \left( 1 - \frac{w(t)}{L} \right) R_{OFF} \right], \quad (4.17)$$

где мемристанса  $M(t)$  зависи од променљиве стања  $w(t)$ , дебљине  $\text{TiO}_2$  слоја  $L$ , вредности отпорности у високопроводном ON стању,  $R_{ON}$  и вредности отпорности у OFF стању,  $R_{OFF}$ . Мемристанса и променљива стања су временски променљиве величине. Променљива стања  $w(t)$  у филаментарном моделу се дефинише као дужина напоном контролисаног металног канала-филамента. У оригиналном моделу [3], променљива стања се уводи као дужина баријере између високопроводног  $\text{TiO}_{2-x}$  слоја и нископроводног  $\text{TiO}_2$  слоја активног материјала. Филамент се најчешће не простире од електроде до електроде, већ постоји сегмент који није прекривен филаментом. Овај заостали сегмент има дужину  $L - w(t)$  и отпорност  $R_{OFF}$ . На основу мерених резултата линеарна зависност променљиве стања од времена је

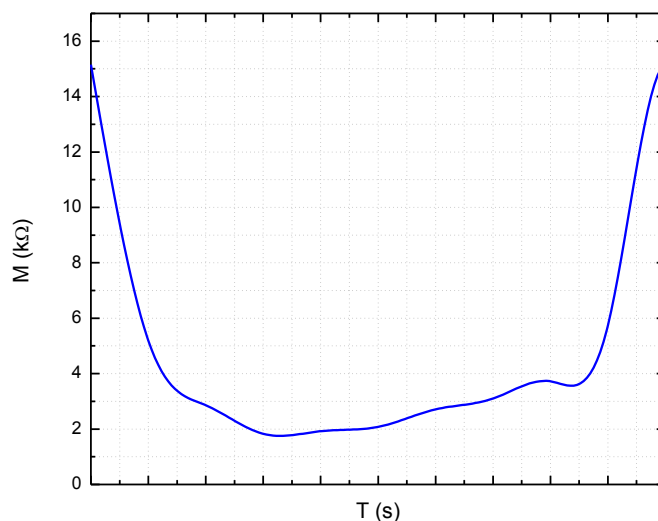
$$w(t) = (9.56 \cdot 10^{-2} t) \cdot L \quad w \in [0, L]. \quad (4.18)$$

Једначина (4.19) важи само у случају да променљива стања  $w$  припада интервалу од  $[0, L]$ . Када променљива стања достигне горњу или доњу границу интервала, остаје константна док год побудни напонски сигнал не промени поларитет, [3].

Мемристанса система, се изводи комбиновањем једначина (4.17) и (4.18)

$$M(t) = 15.15(1 - 0.035t) \text{k}\Omega, \quad (4.19)$$

и моделује временски зависну динамику формирања филамента. На основу графичког приказа мемристансе за фабриковани узорак структуре ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag (Слика 4.3) могу се утврдити временски периоди када се филамент комплетно формира дуж попречног пресека узорка (период минималне вредности мемристансе), као и моменти када је доминантна разградња филамента. Веома сличан облик функције зависности мемристансе од времена приказан је у теоријском раду проф. Леона Чуе, [9]



Слика 4.3. Временска зависност мемристансе за узорак ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag.

Поставља се питање на који начин је могуће укључити једначину балистичког транспорта у израз за мемристансу, једначина (4.17). Евидентно је да је мемристанса зависна од временски променљиве величине, променљиве стања,  $w(t)$ . Променљива стања узима вредности из опсега  $[0, L]$  и презентује тренутну дужину проводног филамента, једначина (4.18). Због једноставности посматраћемо променљиву стања у следећој релацији  $w(t) = C_1 t \cdot L$ ,  $w \in [0, L]$ , где је  $C_1$  временски независна константа. Познато је да се време преноса наелектривања,  $t$  кроз проводни канал дужине  $L$  и средњег слободног пута електрона  $\lambda$  може повезати са временом преноса балистичким транспортом  $t_B$  према следећој релацији



$$t = t_B \left(1 + \frac{L}{\lambda}\right). \quad (4.20)$$

У току успостављања проводног филамента, у временским тренуцима када је његова физичка дужина мала, тј. важи да је  $L \ll \lambda$ , време преноса  $t \rightarrow t_B$ . Имајући у виду да је време потребно за балистички пренос, знато мање од времена потребног за дрефтовски пренос (носиоци прелазе без губитака), променљива стања је такође смањена,  $w(t_B) = C_1 t_B \cdot L$ . Израз за мемристансу (4.17) се у том случају може апроксимирати на  $M(t_B) \approx R_{OFF}$ . Отпорност  $R_{OFF}$  се може представити општим изразом за отпорност  $R_{OFF} = \frac{h}{e^2 M_c} \left(1 + \frac{L}{\lambda}\right)$ , једначина (4.2) који се у случају кратких проводника своди на  $R_{OFF} = \frac{h}{e^2 M} = R_B$ . Веза струје и напона компоненте добија облик:

$$v(t_B) = \frac{h}{e^2} \frac{1}{M_c} i(t_B).$$

Уобичајен је запис  $I = M_c G_B V$ , [24], при чему је потребно нагласити да је број проводних канала  $M_c$ , временски променљива величина, која за 1Д квантне системе има облик  $M_c(t) = \frac{hD}{2t}$  и зависи од густине стања  $D$  и Планкове константе, [93].

Поступак јонског дрефта, дакле формира окружење, тзв. нано-жицу (филамент), кроз коју транспорт електрона наступа у складу са законом балистичког транспорта [59]. Филамент је састављен од кисеоничних вакансија и стационарних јона, а трансмисиона електронска микроскопија високе резолуције је утврдила да су филаменти конусног облика (Слика 3.7), [50] са пречницима основа конуса у опсегу од 5-10 nm. Таква структура филамента се одликује коначним, дискретним вредностима дозвољених стања, услед насталног просторног ограничења који проузрокује претходно описани ефекта квантизације проводности.

## 4.2 Моделовање струјно напонске карактеристике мемристора са метал-фероелектрик спојевима

У радовима Симонса [95],[96],[97],[98],[99] обједињени су аналитички и нумерички ефекти који доводе до формирања струје на споју метал-изолатор у које спадају ефекти: модификоване Шотки емисије, Пул-Френкел емисија, директно тунеловање, Фаулер-Нордхајмово тунеловање и струјно ограничење под дејством просторног наелектрисања. Симонсове релације се употребљавају за моделовање одзива елемената са меморијом, [100], а конкретно у овој дисертацији се користе интерпретацију одзива за фероелектричне и мултифероичне мемристоре.

Најпре се за анализу термичке емисије користи модификован израз Шотки емисије, [70] поменут у Глави 3

$$J = \alpha T^{3/2} E_0 \mu (m^*/m_0)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \exp(\beta \sqrt{E_0}), \quad (4.21)$$

који је валидан у случају да је средњи слободан пут електрона у изолатору мањи у односу на дебљину материјала. За фероелектричне оксиде средњи слободан пут је  $\sim 0.1$  nm, због чега је поменути услов задовољен.

Даље, Симонс је понудио јединствену теорију успостављања струје кроз генерализовану баријеру тунел споја, која наступа у случају да [29]:

- (1) Електрони у електродама поседују довољно термичке енергије да савладају потенцијалну баријеру и доспеју до проводне зоне изолатора
- (2) Баријера је довољно танка да дозволи продирање преко електронског тунел ефекта.

Струјно-напонска једначина генерализоване баријере је [29]:

$$J = J_0 (\overline{\Phi_B} \exp(-A \overline{\Phi_B}^{-1/2}) - (\overline{\Phi_B} + eV) \exp(-A(\overline{\Phi_B} + eV)^{1/2})), \quad (4.22)$$

где је константа једнака са

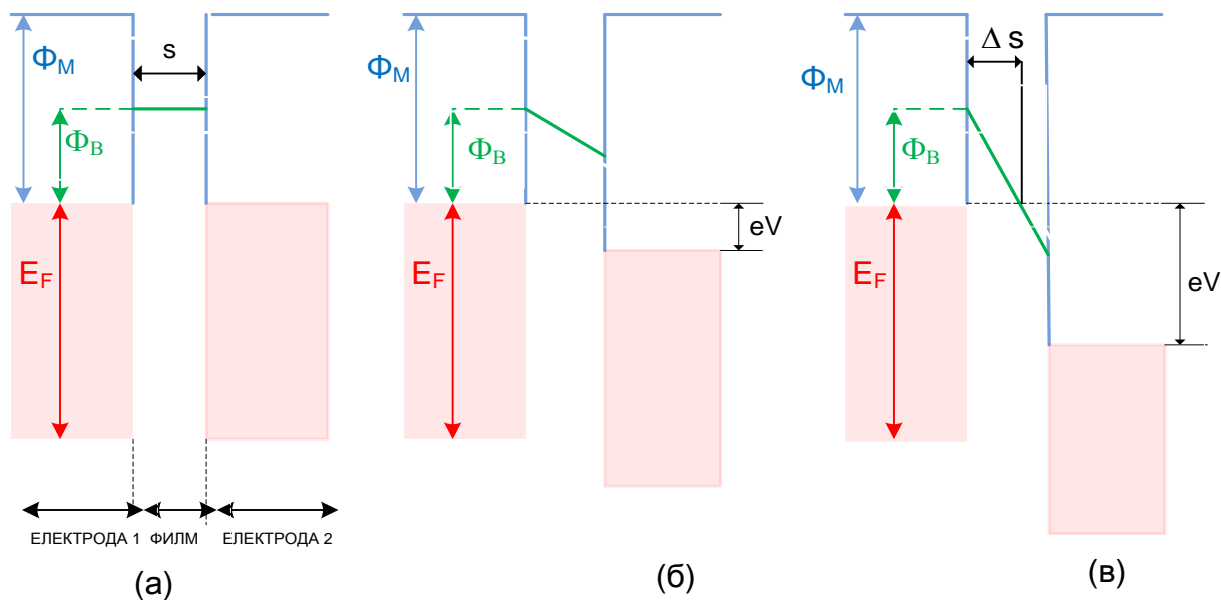
$$J_0 = \frac{e}{2\pi h(\Delta s)^2}, \quad (4.23)$$

при чему величина  $\Delta s$  представља ефективну ширину баријере, физичке ширине  $s$ , а константа  $A$

$$A = \left(\frac{4\pi\Delta s}{h}\right)(2m^*)^{1/2}. \quad (4.24)$$

Једначина (4.21) се може применити за било који облик потенцијалне баријере, ако је позната средња вредност висине баријере  $\overline{\Phi_B}$ , или обрнуто ако је позната струјно-напонска карактеристика тунел-споја може се одредити средња висина баријере. Израз (4.22) се може интерпретирати тако да део густине струје  $J_0\overline{\Phi_B} \exp(-A\overline{\Phi_B}^{1/2})$  представља струју од електроде 1 до електроде 2, а део густине струје  $J_0(\overline{\Phi_B} + eV)\exp(-A(\overline{\Phi_B} + eV)^{1/2})$  из једначине (4.22) део струје од електроде 2 до електроде 1.

Разликују се три могуће напонске регије: регија 1 ( $V \approx 0$ ), регија 2 ( $V < \Phi_B/e$ ), регија 3 ( $V > \Phi_B/e$ ), Слика 4.4.



Слика 4.4. Изглед правоугаоне потенцијалне баријере за напонске регије : регија 1 ( $V \approx 0$ ) (а), регија 2 ( $V < \Phi_B/e$ ) (б) и регија ( $V > \Phi_B/e$ ) (в), [101].

Струјно-напонска карактеристика за регију ниског напона (регија 1) има облик [29], [102]

$$J = J_L \overline{\Phi_B}^{-1/2} V \exp(-A \overline{\Phi_B}^{-1/2}), \quad (4.25)$$

где је константа густине струје при ниској вредности напона

$$J_L = \left[ \frac{(2m^*)^{1/2}}{\Delta s} \right] (e/h)^2. \quad (4.26)$$

У овом напонском режиму постоји линеарна зависност између струје и напона, тј. спој се понаша као омски. Ефективна ширина баријере  $\Delta s$  је једнака са физичком ширином баријере,  $s$ . За мемристивне узорке приказане у оквиру дисертације, због дебљине узорака  $\sim 100$  nm јачина струје ове регије је занемарљиво мала.

Средњи напонски опсег  $V < \Phi_B/e$ , Слика 4.4б, подразумева да је ефективна ширина баријере једнака са физичком  $\Delta s = s$  и средња висину баријере  $\overline{\Phi_B} = (\Phi_B - eV/2)$ , заменом ових вредности у генерализовану једначину тунеловања добија се:

$$J = J_0 \left( \left( \Phi_B - \frac{eV}{2} \right) \exp \left( -A \left( \Phi_B - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right) - \left( \Phi_B + \frac{eV}{2} \right) \exp \left( -A \left( \Phi_B + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right) \right). \quad (4.27)$$

За високонапонску регију, за  $V > \Phi_B/e$ , Слика 4.4в, Симонсова генерализована једначина (4.22) прелази у Фаулер-Нордхајмову релацију тунеловања [29], [102]

$$J/E_0^2 = \frac{e^3 m_m^*}{8\pi m_f^* \phi_B h} \exp \left( - \left( \frac{8\pi (2m_f^* \phi_B^3)^{1/2}}{3eh} \right) / E_0 \right). \quad (4.28)$$

Предвиђено сужење дебљине баријере зависи од јачине примењеног напона и квантитативно се представља преко вредности ефективне ширине баријере

$$\Delta s = s\overline{\Phi_B}/eV, \quad (4.29)$$

а средња висина баријере за високонапонску регију (регија 3) се дефинише са  $\overline{\Phi_B} = \Phi_B/2$  и замењује у генерализовану Симонс једначину како би се добио израз (4.28). Утицај примењеног напона, електричног поља је да смањи и помери максимум потенцијалне баријере, ближе негативно поларизованој електроди, као и да смањи ефективну ширину баријере. Баријера се сужава са повећањем амплитуде напона.

Промене које наступају на карактеристици у случају асиметричних метал-изолатор-метал спојева, као и компетитивно дејство термичке емисије и ефекта тунеловања предвиђени су у раду [97]. На основу Симонсове генерализоване теорије тунелских спојева, за веома танке филмове  $s < 5 \text{ nm}$ , доминира струја тунеловања за све напонске опсеге. За филмове дебљине  $s > 5 \text{ nm}$ , струја термичке инјекције доминира при нижим вредностима напона, док за веће вредности напона постаје доминантна тунелска струја пољем потпомогнуте емисије (Фаулер-Нордхајмово тунеловање). За дебље филмове и ниже баријере, повећава се напонски опсег при ком наступа термичке емисија. Закључци Симонсове генерализоване теорије тунелских спојева одговарају експерименталним резултатима за фероелектричне и мултифероичне мемристоре, приказаним у поглављу 7, а такође су у складу са савременим тумачењем одзива ових типова резистивних прекидачких меморија [80].

*Резиме:* Поглавље представља математичке моделе, за интерпретацију електричног одзива мемристора. Филаментарна структура ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag се може описати преко модела балистичког транспорта, где се проводни канал, филамент, понаша као еластични отпорник, а губици услед загревања се развијају на контактима. Дискретни целобројни умношци проводности подлежу квантним законима распореда енергетских нивоа, и појављују се у току прекидачког циклуса када је филамент најтањи (ресет процес). За моделовање узорака фероелектричних Pt/ $\text{BaTiO}_3$ /Au и мултифероичних мемристора Pt/ $\text{BaTiO}_3$ / $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ / $\text{BaTiO}_3$ /Au, користи се обједињен Симонсов модел транспорта, које се

дели на 3 сегмента у зависности од јачине електричног поља. Први сегмент подразумева линеарну везу струја-напон, средње напонски сегмент означава пролаз носилаца по читавој дужини филма, а високонапонски сегмент подразумева сужење баријере или Фаулер-Нордхајмово тунеловање.

## Глава 5

# Материјали и методе

Активни материјал за мемристивне узорке редокс типа је наночестично мастило  $\text{TiO}_2$  (*P25, Degussa, Evonic*) дисперговано механичком методом у органском PGMEA (*Propylene glycol monomethyl ether acetate-Sigma-Aldrich*) растварачу. Коришћена подлога је комерцијално ИТО стакло (*703184 Sigma-Aldrich*), док је горња електрода на бази проводне пасте (*CircuitWorks® Conductive Epoxy*). Депозиција се врши технологијом инк-џет штампе (*DMP 3000- Dimatix Material Printer*), детаљи фабрикације су представљени у Глави 6.

Танки керамички филмови, активни материјали фероелектричног и мултифероичног типа мемристора, синтетисани су сол-гел методом из течне фазе и наносени спинером. Солови прекурсора, ацетатни сол  $\text{BaTiO}_3$  и феритни сол са 2-метоксиетанолом као растварачем, депоновани су брзином од 3000 обртаја у минути у трајању од 30 секунди [103]-[104]. Сваки депоновани слој је прво сушен на  $500^\circ\text{C}$ , 5 минута ради одстрањивања заосталог растварача, а синтеровање је вршено на температури од  $750^\circ\text{C}$ . Солови прекурсора су наносени на силицијумске супstrate ( $\text{Si/SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ ) са проводним слојем платине дебљине  $150 \pm 10 \text{ nm}$ , просечне отпорности 1-10  $\Omega\text{cm}$  (*Vin Karola Instruments*) који представља доњу электроду мемристора. Узорак фероелектричног мемристора структуре  $\text{Pt/BaTiO}_3/\text{Au}$  као активни материјал има трослојни  $\text{BaTiO}_3$  филм, а мултифероични мемристор структуре  $\text{Pt/BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$  је настао наизменичим nanoшењем  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  једнослојних филмова.

## 5.1 Структурна карактеризација

### 5.1.1 Дифракција рендгенским зрацима (XRD)

Дифракција X зрацима је техника која се користи за утврђивање кристалне структуре материјала, и за идентификацију постојећих кристалографских равни у материјалу. Принцип функционисања заснива се на излагању узорка дејству X- зрака под различитим упадним угловима. На основу ефекта Брагове дифракције долази до преламања X- зрака на атомима кристалне решетке. У случају позитивне интерференције зрака, на заклону се јављају дифракциони максимуми на основу којих је могуће одредити растојање између две суседне кристалографске равни и константу кристалне решетке. Релација између одговарајућих параметара је дата следећом једначином:

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda, \quad n = 1,2,3 \dots \quad (5.1)$$

где је  $d$ - растојање између дифракционих максимума,  $\theta$ -упадни угао,  $n$ -ред дифракционог максимума, а  $\lambda$  таласна дужина упадног зрака.

XRD анализа је извршена помоћу инструмента *Rigaku XRD Miniflex 600*, брзином снимања 5s, опсег  $2\theta$  је од  $20^\circ$  до  $80^\circ$  са угаоним коракком  $0.02^\circ$ . У току снимања, узорак се ротира, како би се све кристалографске равни изложиле дејству зрачења, док је извор зрачења фиксиран.

### 5.1.2 Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

За испитивање топографије узорака у оквиру истраживања коришћена је техника скенирајуће електронске микроскопије (*SEM JEOL JSM 6460 LV, The JEOL Legacy, USA*). Принцип рада скенирајуће микроскопије је базиран на интеракцији снопа електрона са узорком, тј. са атомима сниманог узорка, при чему се на основу емисије електрона са побуђених атома узорка формира микрографски снимак. С обзиром на то да су снимани филмови непроводни, пре снимања се напараву танак површински слој Au, како би се обезбедила интеракција електрона са узорком. Површински слој  $\text{TiO}_2$  мемристора

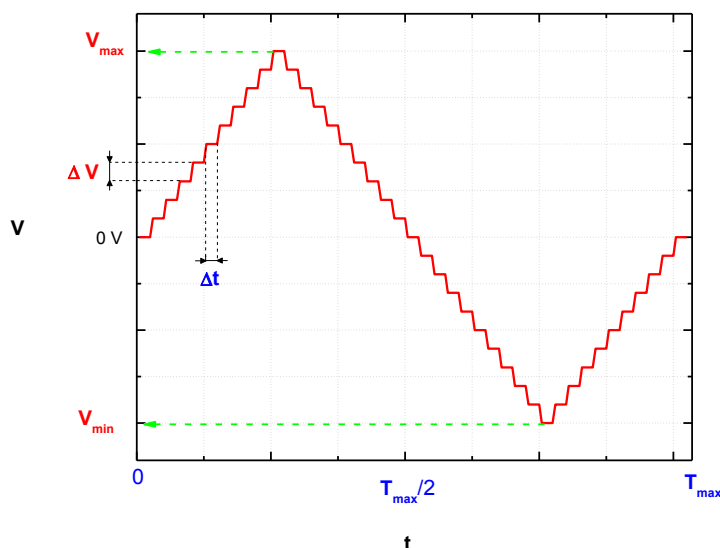


снимљен је методом скенирајуће електронске микроскопије високе резолуције на принципу емисије електрона (MERLIN –Carl Zeiss Microscopy ).

## 5.2 Електрична карактеризација

### 5.2.1 Струјно-напонске карактеристике

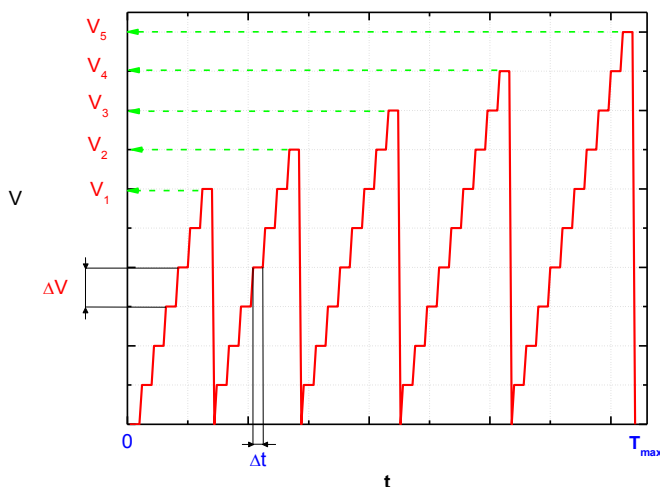
Одзив узорака на једносмерну побуду је добијен коришћењем Keithley 2410 *High-Voltage Source Meter*, у моду рада подесивог напонског извора. Уређај се преко серијског порта повезује са рачунаром и контролише преко *LabView* платформе. При испитивању биполарног одзива примењује се троугаони напонски импулс, Слика 5.1, у смеру од  $0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow V_{\min} \rightarrow 0$ . Минимална промена напона на извору је једнака са  $\Delta V$  [V], док је брзина снимања одређена са  $\Delta V/\Delta t$  [V/s]. У свим приказаним резултатима поглавља 7, за биполарну побуду, користи се симетрична побуда  $V_{\max} = -V_{\min}$ .



Слика 5.1. Облик напонског импулса за снимање биполарног одзива.

За испитивање униполарног одзива мемристора, преко *LabView* платформе контролише се генерисање тестерастог импулса, Слика 5.2 са Keithley 2410, *High Voltage Source Meter* уређаја (*Tektronix*). Напонски сигнал се мења од  $0 \rightarrow V_i$ , у корацима  $\Delta V$  и брзином  $\Delta V/\Delta t$

[V/s], при чему у свакој наредној итерацији амплитуда  $V_i$  расте. Униполарна побуда подразумева да су амплитуде примењеног импулса истог поларитета. Струјно-напонска мерења, приказана у оквиру тезе, су рађена у температурном опсегу од 27°C-200°C.



Слика 5.2. Облик напонског импулса за снимање униполарног одзива.

### 5.2.2 Импедансна спектроскопија

Мерење промене импедансе узорака са фреквенцијом, су извршене на уређају *HP Impedance Analyzer 4194A*, анализатору импедансе за фреквенцијски опсег од 100 Hz-40 MHz. У свим приказаним резултатима одабрани пар мерених величина је  $C_p$ - $R_p$  веза, тј. еквивалентна паралелна веза кондензатора капацитивности  $C_p$  и отпорника чија је отпорности једнака  $R_p$ . У оквиру *Cole-Cole* дијаграма реални и имагинарни део импедансе је одређен према следећим релацијама:

$$Z_{real} = \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2}, \quad (5.2)$$

$$Z_{imag} = \frac{-\omega C_p R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2}, \quad (5.3)$$

респективно. Фреквенцијски зависна импеданса је дата са:

$$Z(\omega) = Z_{real}(\omega) + jZ_{imag}(\omega), \quad (5.4)$$

где је  $\omega$  кружна фреквенција анализатора.

### 5.2.3 Диелектричне карактеристике

Мерење диелектричних карактеристика, је индиректно извршено помоћу *HP Impedance Analyzer 4194A*. Најпре се разматра укупна комплексна пермитивност  $\varepsilon^*$ , која моделује губитке у реалном диелектрику

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (5.5)$$

сачињена од реалне  $\varepsilon'$  и имагинарне пермитивности,  $\varepsilon''$ .

Вредност реалне и имагинарне пермитивности одређује се на основу електричног модела реалног диелектрика, као паралелне везе идеалног кондензатора ( $C_p$ ) и отпорника ( $R_p$ ).

Укупна јачина струје формирана у споју

$$I = j\omega\varepsilon_0(\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'')\frac{S}{d}U, \quad (5.6)$$

где је  $\varepsilon_0$  -диелектрична константа вакуума,  $\omega$  -кружна фреквенција,  $S$ - површина попречног пресека плочастог кондензатора, а  $d$  растојање између његових електрода.

Део јачине струје  $I$  који протиче кроз отпорник је

$$I_R = \omega\varepsilon_0\varepsilon_r''\frac{S}{d}U = \frac{U}{R_p}, \quad (5.7)$$

док је компонента струје која протиче кроз идеалан кондензатор једнака

$$I_C = j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r'\frac{S}{d}U = j\omega C_p U. \quad (5.8)$$

Реална и имагинарна компонента пермитивности у том случају износе

$$\varepsilon' = \frac{C_p d}{\varepsilon_0 S}, \quad (5.9)$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{\omega \varepsilon_0 R_p S}, \quad (5.10)$$

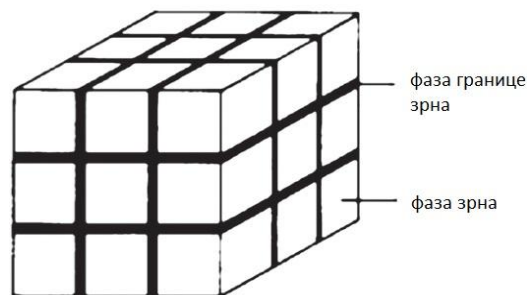
и прорачунавају се на основу мерених вредности Ср-Rp.

Губици у диелектрику најчешће се моделују преко тангенса угла губитака  $tg\delta$ , који представља однос јачина струје кроз кондензатор Ср и отпорник Rp

$$tg\delta = \frac{w\varepsilon_0\varepsilon_r''\frac{S}{d}U}{jw\varepsilon_0\varepsilon_r'\frac{S}{d}U} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}. \quad (5.11)$$

Губици су везани за енергетске губитке, услед Џулових загревања диелектрика, насталих обраћањем електричних дипола у наметнутом пољу.

Електричне карактеристике материјала снимљене методом импедансне спектроскопије, могу се представити помоћу микроструктурних модела материјала [105]. Ови модели најчешће разматрају поликристалне материјале као кубичне низове зрна (*engl. grains*), окружених са танким интергрануларним материјалом, тзв. границама зрна (*engl. grain boundaries*), Слика 5.3.



Слика 5.3. Микроструктурни модел материјала састављеног од две фазе: зрна и границе зрна [105].

Наиме, материјал се раздељује у две фазе: фазу унутрашњости зрна скраћено фазу зрна и фазу границе зрна. Свака фаза има својствене вредности транспортних параметара, тако се нпр. засебно дефинише специфична електрична проводност зрна,  $\sigma_g$  као и специфична електрична проводност границе зрна,  $\sigma_{gb}$ . Већина материјала поседују знатно већу проводност зрна у односу на проводност границе зрна,  $\sigma_g \gg \sigma_{gb}$ , тј. интергрануларни материјал представља област осиромашену носиоцима наелектрисања, [106]. Идеализовани модел кубичних зрна (Слика 5.3) уноси одступања до 5%, при процени импеданских карактеристика у односу на моделе које користе зрнасте структуре различитих облика, што је задовољавајућа тачност, због чега се веома често користи. За интерпретацију резултата импедансне спектроскопије, приказаних у Глави 7, материјали се третира као двофазни композит, кубичног низа зрна окружених слојем граница зрна.

*Резиме:* Описани су типови и укратко наведени поступци синтезе активних материјала за мемристоре. Поглавље садржи приказ техника за испитивање карактеристика узорака, као и математичке релације које се користе за приказ мерених резултата. За структуралну анализу, наведен је тип инструмента за испитивање кристалне структуре (XRD) методом дифракције рендгенским-зрацима, као и поставка тј. брзина снимања и тип инструмента којим су добијени микрографски снимци. За струјно-напонске карактеристике дати су изгледи коришћених таласних облика као и нумерација параметара електричних мерења. У оквиру импедансне анализе, изведене су везе мерених величина са другим величинама које су презентоване у поглављу са резултатима, као и веза диелектричних величина се мереним величинама.

## Глава 6

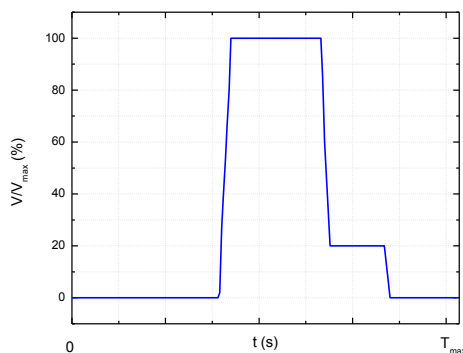
# Физичка реализација мемристивних узорака

Фабрикација узорка редокс типа мемристора је рађена у оквиру СМЦ (*Center of Micronanotechnology*) центра, комплекса чистих соба на Федералном технолошком институту у Лозани (EPFL). Садржај оригиналног документа са описом и скицама процесних корака фабрикациије и коришћених инструмената, који је приложен пре почетка рада у чистим собама је приказан у Додатку. Први сет мемристивних узорака користи штампане електроде од 20% наночестичног сребра (SunTronics, U5603) раствореног у етанолу, тако да формира  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$  структуру, Слика 6.1. Детаљнији опис транспортних карактеристика сребрног мастила представљени су раду [107].



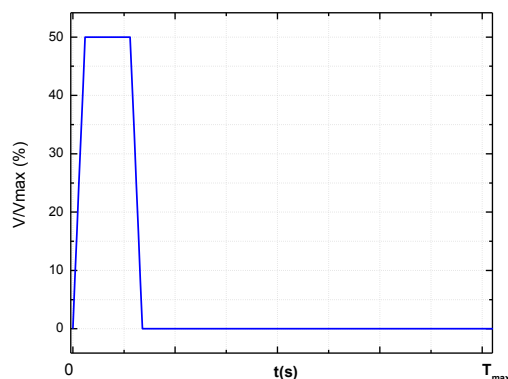
Слика 6.1. Штампани  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Ag}$  мемристор.

Коришћена подлога је микроскопско стакло, које се у току штампе загрева на  $60^{\circ}\text{C}$  како би се побољшао контактни угао мастило-подлога и избегло разливање оригиналне структуре. Активни слој је висококонцентровано  $\text{TiO}_2$  (*P25, Degussa, Evonic*) мастило у PGMEA (*Sigma-Aldrich*) растварачу. Доња електрода је правоугаоног облика  $60\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ , нанесена у једном слоју. За истраживања приказана у оквиру докторске дисертације се користи лабораторијски кертриџ (*DMC-11610*) инк-џет штампача (*DMP Dimatix*), са 16 млазница, пречника  $20\text{ }\mu\text{m}$  на међусобном растојању од  $254\text{ }\mu\text{m}$  и просечном запремином капљице  $10\text{ pl}$ . Динамика испуштања капљица из млазница се контролише уз помоћ пиезоелемента, који се налази на улазу сваке млазнице. Спољашњи напонски импулс утиче на скупљање и опружање пиезоелемента, који истискује мастило кроз млазнице. У току фабрикационог поступка могуће је подешавати таласни облик актуационог напона, амплитуду, фреквенцију и нагиб како би се стабилисао ток капљица. Актуациони напон примењен на млазнице у току наношења  $\text{TiO}_2$  мастила је  $26\text{ V}$ , фреквенција штампе  $1\text{ kHz}$ , а изглед таласног облика је дат је на Слици 6.2.



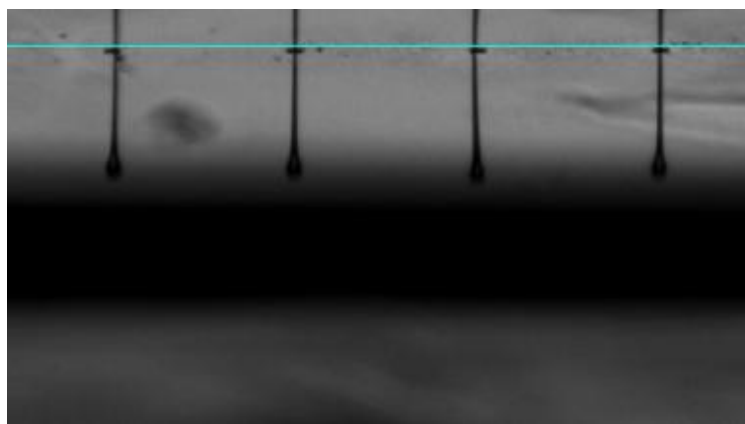
Слика 6.2. Таласни облик актуационог напона коришћеног за штампање  $\text{TiO}_2$  мастила.

У току подешавања параметара штампе, примењује се таласни облик напона мале амплитуде, у кратким временским интервалима, Слика 6.3. Тај сигнал се активира како би се избегло зачепљење млазница, у случају да се мастило брзо суши.



Слика 6.3. Таласни облик напона који се примењује на пиезоелемент активан у току поставке параметара штампе.

Подлога за штампу се вакумском пумпом фиксира за штампач, како не би дошло до смицања, а притисак менисуса који спречава изливање мастила се подешава на  $150 \text{ mmH}_2\text{O}$ . Процес штампе је оптимизован како би се остварио стабилан ток капљица из кертрица према подлози, без “сателита“ и “репова“, Слика 6.4. Скупљање капљица наступа на растојању од  $500 \mu\text{m}$  од површине кертрица, а просечна брзина капљица износи  $5 \mu\text{m/s}$ .



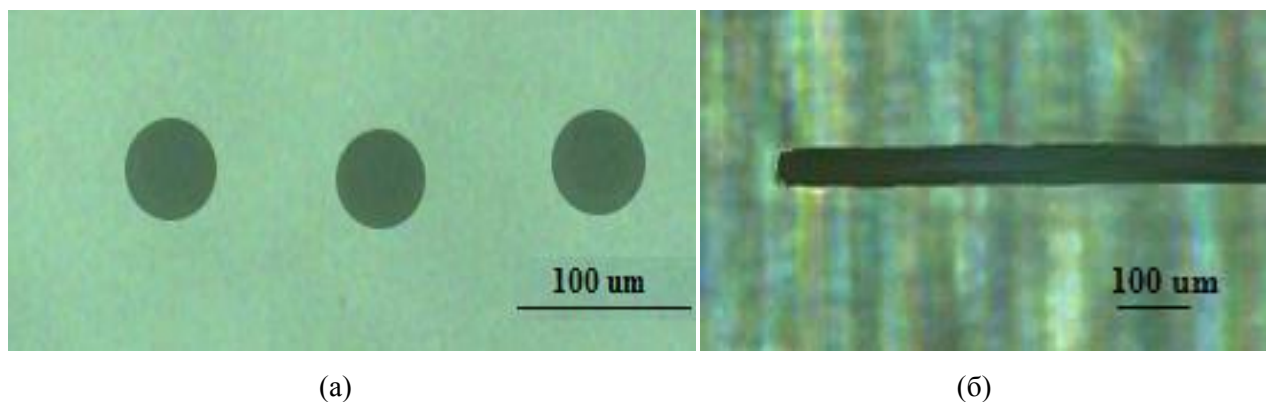
Слика 6.4. Изглед капљица при изласку из ДМП кертрица.

Резолуција штампе је  $20 \mu\text{m}$  од центра до центра капљице, подешена на основу мерења пречника једне капљице на подлози који износи  $\sim 40 \mu\text{m}$ , Слика 6.5а. Изглед



капљица на подлози је приказан на Слици 6.5а, за резолуцију 200  $\mu\text{m}$  од центра до центра капљица. Минимална могућа дебљине линије штапапног  $\text{TiO}_2$  мастила износи 50  $\mu\text{m}$ , Слика 6.5б.

Након депозиције техником инк-џет штампе уследио је тзв. “*soft bake*” процес, у току ког се мастило суши на температури од 80°C у трајању од 5 min, када се очекује да растварач PGMEA испари и да преостану наночестице  $\text{TiO}_2$  са сурфактантом.



Слика 6.5.  $\text{TiO}_2$  мастило на подлози: а) капљице; б) линија.

Затим је штампани слој  $\text{TiO}_2$  изложен процесу редукције (*Neytech Vacuum Furnace*), у азотној атмосфери на повишеној температури од 200°C у току 6h. Овај корак фабрикације је неопходан, како би се увели дефекти у материјалу у виду вакансија (места осиромашена кисеоником) и остварио фазни прелаз ка високопроводној Магнели фази  $\text{TiO}_2$ . Горња електрода од сребрне пасте (*CircuitWorks® Conductive Epoxy*) је након наношења сушена на собној температури у трајању од 24h.

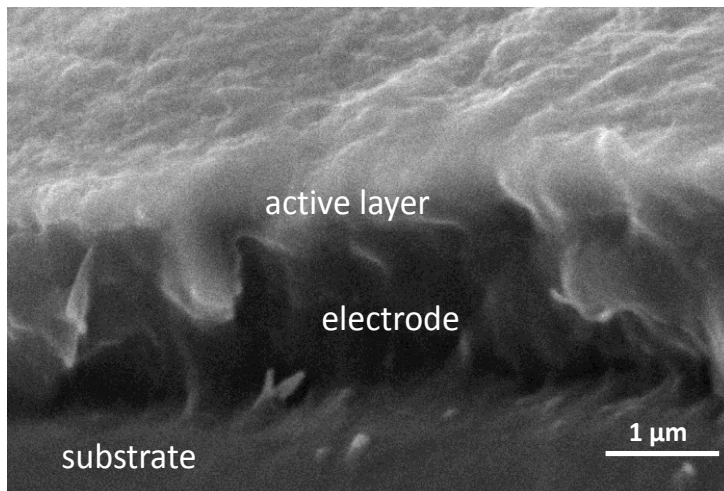
Редукција је рађена и при различитим температурама и дужини трајања процеса у циљу проналажења оптималних услова фабрикације. Утврђено је да се за ниже температуре синтеровања, не иницира процес редукције и  $\text{TiO}_2$  слој остаје изолаторски са укупном отпорношћу  $>100 \text{ M}\Omega$ . Са друге стране температуре синтеровања више од 200°C креирају сувише дефеката у активном слоју, омогућавају дифузију у материјалу од горње електроде према катоди, чиме се трајно кратко спаја уређај (укупна отпорност  $\sim 10 \Omega$ ). Другим речима, мемристивни уређај се добија само за специфичан одабир редукционих

услова ( $200^{\circ}\text{C}$  у атмосфери азота у трајању од 6h), када се уведе довољан број вакансија, за значајно смањење отпорности. При томе у материјалу постоји комбинација високопроводне Магнели фазе и анатаз фазе (потврђено XRD снимцима, поглавље 6.1), што је неопходно како би се формирао резистивно прекидачки ефекат.

Фабриковани су и тестирани вишеслојни (до четири слоја)  $\text{TiO}_2$  узорци, али је утврђено да повећање дебљине активног слоја, смањује мемристивност, као и однос два отпорничка стања, као што је предвиђено у моделу јонског дрефта. Сви приказани резултати у раду (поглавље 7), су снимљени са једнослојних узорака на којима је доња Ag електрода замењена са ИТО стаклом (703184 *Sigma-Aldrich*), јер су тестирања показала да несиметричне структуре редокс типа даје већи однос отпорности укљученог и искљученог стања мемристора у односу на симетричну структуру. Мемристор типа  $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ag}$  имају симетричну, али ужу хистерезисну петљу, у поређењу са петљом за  $\text{ITO/TiO}_2/\text{Ag}$  мемристор. Симетрија је последица истих радних функција на спојевима горња електрода (Ag)-филм и доња електрода (Ag)-филм. Ужа хистерезисна крива  $\text{Ag/TiO}_2/\text{Ag}$  узорака потиче од Цуловог загревања на електродама, који се преносе на филм, због чега је доња електрода замењена материјалом вишег топлотног капацитета (ИТО), који захтева већу енергију како би се загрејао.

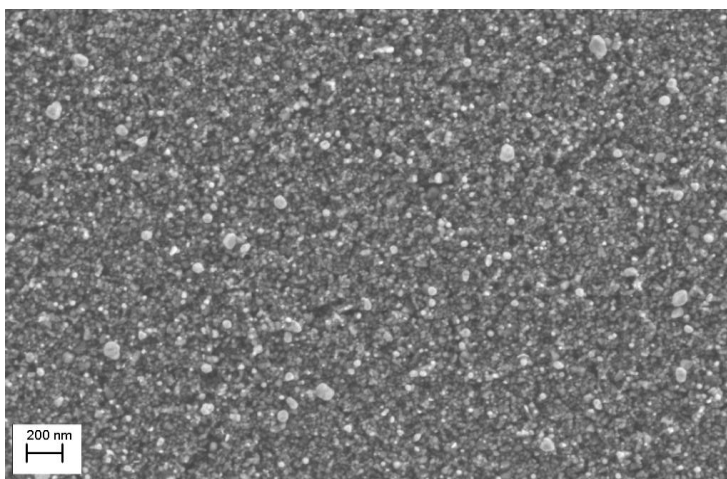
## 6.1 Структурна анализа

Структурна и морфолошка карактеризација узорака је урађена коришћењем SEM микроскопа (*Scanning Electron Microscopy-SEM JEOL JSM 6460 LV, The JEOL Legacy, USA*) и XRD анализатора. Попречни пресек  $\text{TiO}_2$  мемристора је приказан на Слици 6.6 на основу које се процењује просечна дебљина активног слоја од  $\sim 400$  nm. Униформност слоја је постигнута високом концентрацијом наночестица у мастилу, што смањује потребну концентрацију сурфактанта и везивних супстанци у оквиру мастила.



Слика 6.6. SEM микрографија TiO<sub>2</sub> мемристора.

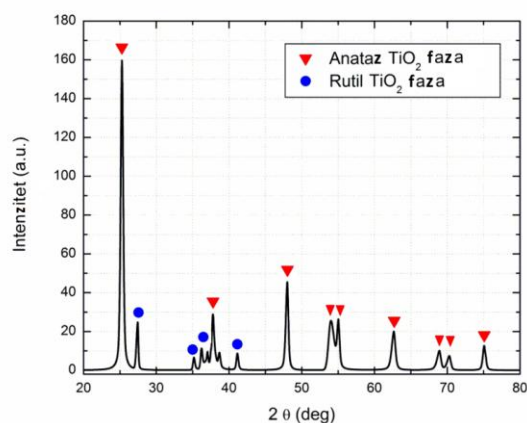
Површина активног TiO<sub>2</sub> слоја снимљена је методом скенирајуће електронске микроскопије високе резолуције на принципу емисије електрона под утицајем поља (*engl. FE SEM- Field Emission Scanning Electron Microscopy*), помоћу уређаја MERLIN (Carl Zeiss Microscopy), при радном напону од 2 kV. Коришћен је HE-SE2 секундарни електронски детектор за побољшано топографско снимање високе резолуције. Површински микрограф, Слика 6.7, показује да је филм наноструктурални, са највећим бројем честица уједначених димензија просечног пречника до ~50 nm и неколико честица пречника ~100 nm.



Слика 6.7. Површински FE SEM микрограф TiO<sub>2</sub> слоја просечне величине честица ~50 nm.

XRD анализа за идентификовање фазе материјала на основу угла преламања X-зрака дуж кристалографских равни је извршена за случај нередукованог и редукованог  $\text{TiO}_2$  слоја.

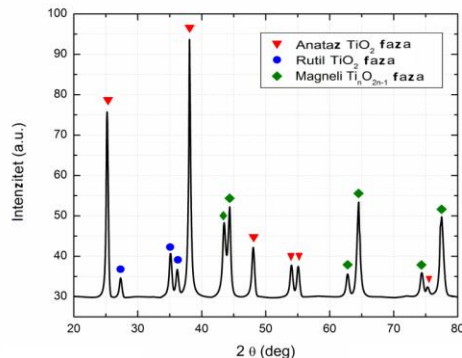
Познато је да се загревањем материјала у одговарајућој редукционој атмосфери може проузроковати промена кристалне фазе и изразита промена електричних својстава материјала. XRD скенирање је рађено у опсегу угла преламања X-зрака  $2\theta$ , од  $20^\circ$  -  $80^\circ$  и са величином корака од  $0.02^\circ$ . Мерени резултати показују присуство анатаз фазе, нанешеног слоја  $\text{TiO}_2$ , са траговима рутил минералне форме, Слика 6.8.



Слика 6.8. XRD облик за нередуковани  $\text{TiO}_2$  наночестични слој.

Редуковани  $\text{TiO}_2$  слој показује присуство високопроводне Магнели кристалне фазе, идентификоване на основу углова преламања X зрака и мешавине анатаз-рутил фазе, Слика 6.9. Промена кристалне фазе полупроводног  $\text{TiO}_2$  анатаз слоја, је неопходна како би се индуковао мемристивни ефекат у узорку. Излагање узорка редукционој атмосфери са повишеном температуром, осим што уводи дефекте у материјалу, доводи до промене кристалне фазе и значајно утиче и на електричне карактеристике. Овај фабрикациони корак, елиминише потребу за “*electroforming*” процесом, тј. инцијалним напонским импулсом врло високе амплитуде који би требало да доведе до реверзибилног пробоја у материјалу и иницира мемристивни ефекат. Међутим веома често се дешава да

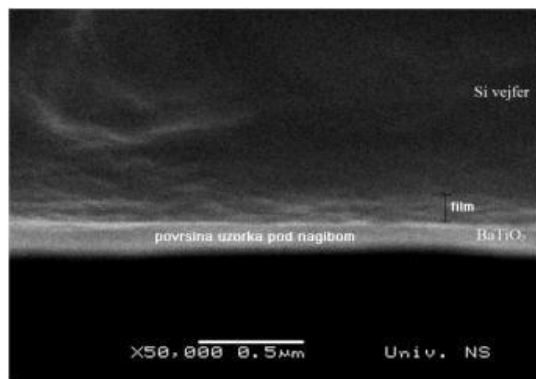
“*electroforming*” процес доведе до трајног оштећења у материјалу, због чега је боље избећи овај корак и заменити га ако је могуће редукцијом.



Слика 6.9. XRD облик за редуковани  $\text{TiO}_2$  наночестични слој.

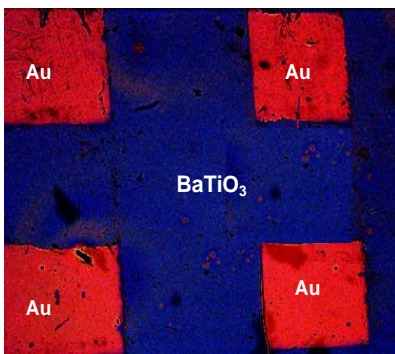
Тестирањем узорка који нису били изложени редукцији у  $\text{N}_2$  атмосфери, није уочен мемристивни ефекат услед непостојања вакансија у нередукованим узорцима, тј. добијена је константна отпорност (реда  $\text{M}\Omega$ ) за било коју вредност напонског импулса. Резултат потврђује да је Магнели фаза  $\text{TiO}_2$ , креирана у току процеса синтеровања, круцијална за пораст проводности и мемристивни ефекат код  $\text{TiO}_2$  узорка.

Снимане су и карактеристике активног филма фероелектричних мемристора. SEM микрографија  $\text{BaTiO}_3$  филма, Слика 6.10, показује униформан филм без пукотина просечне дебљине  $\sim 150$  nm. Филм има равну површину и микроструктуру на нанометарској скали са величином зрна  $\sim 10$ - $20$  nm.



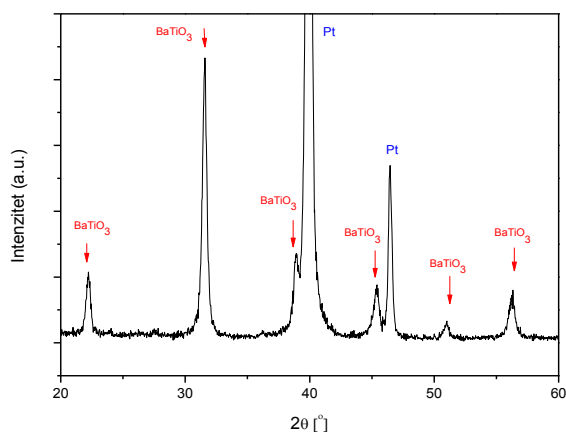
Слика 6.10. SEM микрограф  $\text{BaTiO}_3$  мемристора.

Површине мемристора на бази  $\text{BaTiO}_3$  снимљени су помоћу уређаја *Huvitz Bioimager HRM-300*. Приказ горње стране структуре  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$  са означеним електродама и филмом дат је на Слици 6.11.



Слика 6.11. Снимак горње стране узорка  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$  добијен уређајем *Huvitz Bioimager HRM-300*.

Дифрактограм X-зрака за  $\text{BaTiO}_3$  филм дат је на Слици 6.12, са означеним максимумима расејања о кристалографске равни  $\text{BaTiO}_3$  и максимумима расејања о равни Pt електроде [103]. Дифракциони максимуми за  $\text{BaTiO}_3$  филм добијени су на  $2\theta = 22.2^\circ$ ,  $31.5^\circ$ ,  $38.9^\circ$ ,  $45.1^\circ$ ,  $52.6^\circ$  и  $56.3^\circ$ , што одговара расејању на кристалографским равнима (100), (110), (111), (200), (102) и равни (112), респективно, [103].

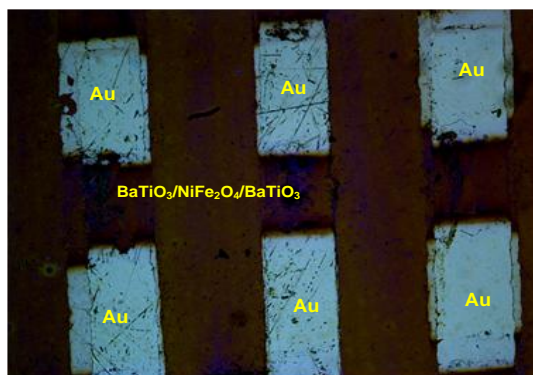


Слика 6.12. XRD анализа  $\text{BaTiO}_3$  филма [103].



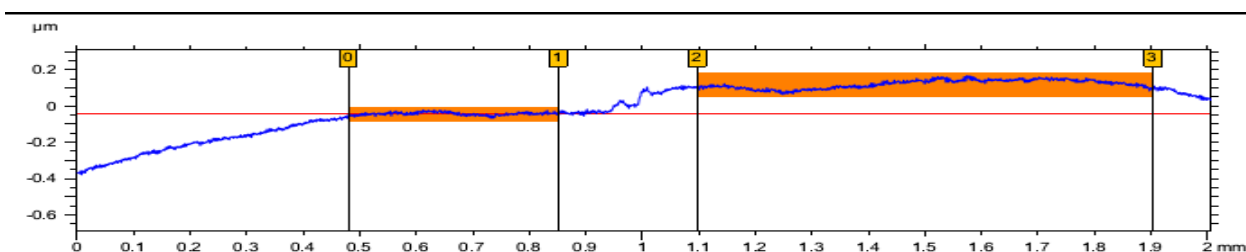
На дифрактограму није уочљиво раздвајање максимума на  $45^\circ$ , карактеристично за тетрагоналну фазу, што се објашњава релативно широким максимумом на  $45^\circ$ , где није могуће разграничити удео кубичне и тетрагоналне фазе. Присуство тетрагоналне фазе која је одговорна за фeroелектрична својства је утврђено Рамановом спектроскопијом и индиректно преко диелектричних мерења [103].

Горња површина мултифероичних узорка типа Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au је снимљена помоћу *Huvitz Bioimager HRM-300*, Слика 6.13. Обележене су површине електрода и површина филма, при чему су трагови и оштећења на електродама настали услед великог броја мерења, при контакту игличастих крајеви сонде са Au електродом.



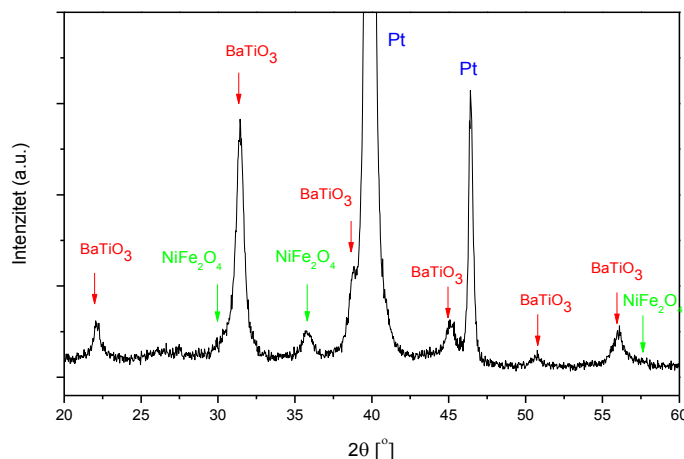
Слика 6.13. Снимак горње стране узорка Pt/BaTiO<sub>3</sub>/ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ BaTiO<sub>3</sub>/Au добијен уређајем *Huvitz Bioimager HRM-300*.

Профилметријско снимање (*Viking 100 Solarius Inc.*) вишеслојног филма BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> показује просечну дебљину структуре  $\sim 160$  nm, Слика 6.14.



Слика 6.14. Профилметријски снимак вишеслојне структуре BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>.

Дифрактограм X-зрака за  $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  мемристивну структуру, приказан је на Сlici 6.15, са назначеним карактеристичним пиковима за појединачни филм. Снимање је вршено у опсегу угла  $2\theta$  од  $20^\circ$ - $60^\circ$  са кораком  $0.03^\circ$  и брзином од  $3^\circ/\text{s}$ .



Слика 6.15. XRD анализа  $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  вишеслојне структуре.

Осим максимума кристалографских равни за  $\text{BaTiO}_3$  и Pt, јављају се и дифракциони максимуми за  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Одговарајући углови расејања су присутни за вредности угла  $2\theta=30.4^\circ$ ,  $35.7^\circ$ ,  $57.3^\circ$ , што се поклапа са кристалографским равнима спинел структуре  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (220), (311) и (511) респективно [108].

*Резиме:* Детаљно је описан поступак оптимизације процеса инк-џет штампе за узорак  $\text{TiO}_2$  мемристора, где су параметри штампе као и процесирање мастила након штампе прилагођени да се добије што израженији мемристивни ефекат. Снимљени су SEM микрографи слојева као и изглед површинских слојева структуре са електродама. Филмови су униформне дебљине и без пукотина. За  $\text{TiO}_2$  мемристор је након процеса редукције преко дифракционе методе доказано присуство Магнели фазе у материјалу, са комбинацијом рутил и анатаз фазе, за  $\text{BaTiO}_3$  филм су уочена присуства тетрагоналне и кубичне фазе, док се код  $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  филмова јављају још дифракциони максимуми расејања на Милеровим равнима  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  слоја.



## Глава 7

# Резултати и дискусија

У овом поглављу представљени су и дискутовани главни резултати дисертације. Поглавље је подељено на три дела: у првом се разматрају мемристори на бази наночестица  $\text{TiO}_2$  (редокс филаментарни тип), у другом делу фероелектрични мемристори (активни материјал је  $\text{BaTiO}_3$  танак филм) и у трећем поглављу мултифероични мемристори структуре  $\text{Pt/BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ . Најпре се за сваку класу узорака идентификује мемристивност преко појаве карактеристичног уштинутог хистерезиса у I-V равни, а затим се прелази на специфичности датих система. За редокс филаментарни тип мемристора разматра се ефекат дискретизације, квантизације проводности, а за мемристоре мултифероичног и фероелектричног типа се разматрају постојећи транспортни механизми (Фаулер-Нордхајмово тунеловање и термичка емисија) и анализирају се импедансне и диелектричне карактеристике материјала.

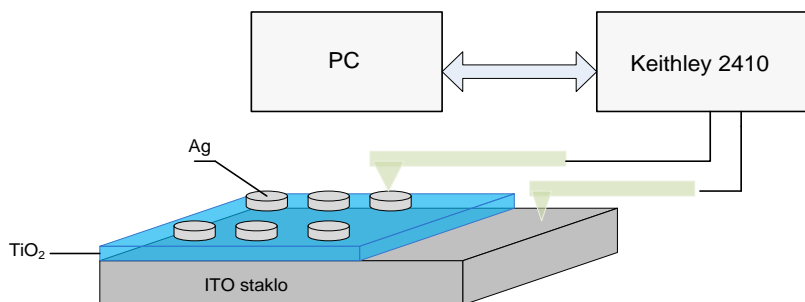
### 7.1 Редокс тип мемристори на бази наночестица $\text{TiO}_2$

Мемристори са  $\text{TiO}_2$  активним материјалом спадају у класу меморијских елемената који раде на принципу промене валенце (*engl. Valence Change Memory-VCM*). Титанијум диоксид има релативно ниску енергију везе и може лако да отпусти атоме кисеоника у току процеса редукције, при чему на упражњеним локацијама остају дефекти, тзв. вакансије. Активни слој ( $\text{TiO}_2$ ) се поставља између две металне електроде, формирајући

тзв. Метал-Изолятор-Метал. За овакве системе су преко ТЕМ микрографије високе резолуције [41] идентификовани конусни нанометарски филаменти састављени од вакансија и стационарних јона, који контролишу провођење. Услед нанометарских димензија филамената, настаје ефекат квантизације проводности. На електричној карактеристици, се уместо континуалне промене, уочавају дискретни скокови проводности, као целобројни умношци елементарне проводности  $G_0 = \frac{2e^2}{h} = (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$ . Детаљни описи овог ефеката и карактеристика ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag мемристора дати су у наставку.

### 7.1.1 Струјно-напонске карактеристике и ефекат квантизације проводности ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag мемристора

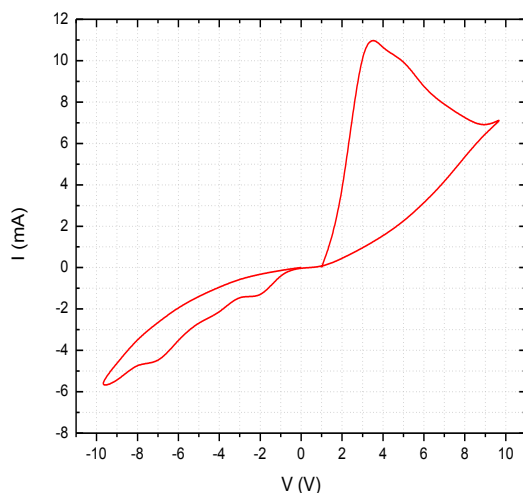
Струјно-напонске карактеристике су мерене коришћењем Keithley 2410, Tektronix, High Voltage Source Meter, уређаја контролисаног преко LabVIEW платформе. Уређај примењује задати напонски импулс (Слика 5.1), за који се у подешеном временском интервалу приказује тренутна вредност струје и отпорности. Мерења су двотерминална са уземљеном доњом електродом узорка (ИТО), Слика 7.1.



Слика 7.1. Мерна поставка за снимање струјно-напонске карактеристике ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag структуре.

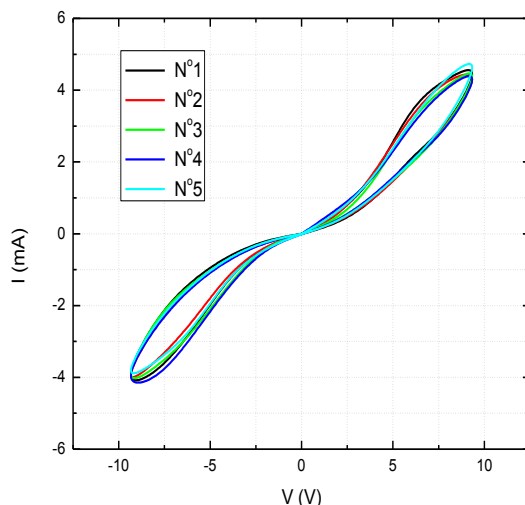
Пример излазних резултата за структуру ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag је дат на Слици 7.2, за брзину промене напонске побуде  $0.1 \text{ V/ms}$  ( $\Delta t=1 \text{ ms}$ ) и максималну амплитуду троугаоне побуде

+/-10V. Приказана карактеристика је изразито несиметрична у облику хистерезиса уштинутог у координатном почетку, што је очекивани одзив мемристивних уређаја.



Слика 7.2. Струјно-напонска карактеристика инк-џет штампаног мемристора ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag у облику уштинутог хистерезиса.

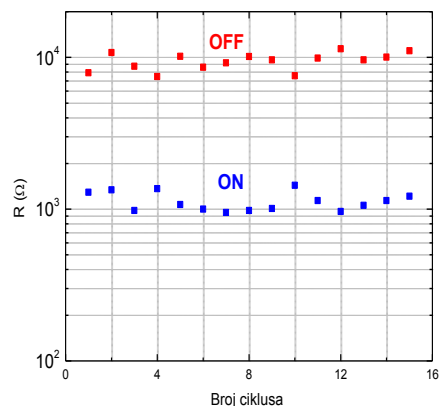
Прелаз из нискоотпорног (LRS- *Low Resistive State*) у високоотпорно стање (HRS- *High Resistive State*) настаје на око -10V (ресет процес), док у позитивној побуди на 10V, долази до повратка у нискоотпорно стање (сет процес). У првој четвртини хистерезисног циклуса (напонски циклус од 0 V  $\rightarrow$  10 V), струја континуално расте са напоном док напонске вредности од 10 V. Након тога уређај се пребацује у нискоотпорно стања одликовано наглим порастом струје. Како ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag тип мемристора поседује филаментарни тип резистивно прекидачког механизма, нискоотпорно стање се преписује проводном филаменту формираном између горње и доње електроде. Филамент је дужи и шири у ON стању (стање максималне вредности струје), у односу случај када је уређај пребачен у OFF стање. Негативни напонски сигнал индукује ресет процес, јер се вакансије кисеоника дрифтофски крећу од врха филамента, под дејством електричног поља (наступа разградња филамента). Правац обиласка хистерезисне петње (прелаз из OFF у ON стање наступа при позитивним вредностима напонске амплитуде, а прелаз из ON у OFF стање при негативним вредностима напонске амплитуде), сугерише да је ИТО електрода активна [33], тј. да се у њеној околини налази врх филамента.



Слика 7.3. Поновљена струјно-напонска мерења брзином са  $\Delta t=10\text{ms}$ .

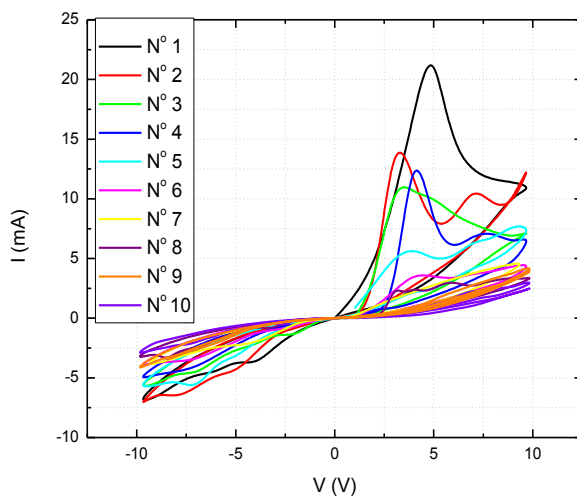
Несиметричност хистерезиса струјно-напонске карактеристике, потиче од: 1) Цуловог загревања на споју електрода- $\text{TiO}_2$ ; 2) делимичне компензације вакансија електронима у току прекидачког циклуса, (оксидациони процес), и 3) од латералног термичког дрифта носилаца наелектрисања. Компензација вакансија најчешће настаје у области осиромашења вакансија (*engl. vacancy depletion region*) у околини врха филамента, док се са друге стране губици услед термичког дрифта јављају по целој дужини филамента. Наиме, загревање ИТО електроде индукује термички дрифт носилаца наелектрисање и стимулише разградњу проводног филамента у правцу нормалном на правац протока већинских носилаца наелектрисања. Разградња филамента, поспешује ресет процес кроз смањење пречника филамента и повећањем отпорности између горње и доње електроде. Брзина прекидачког, струјно-напонског циклуса може значајно да смањи губитке услед Цуловог загревања и термичког дрифта, што доводи до смањене несиметрије између позитивног и негативног напонског циклуса, као што се види на Слици 7.3. Потпуна симетрија (непарна симетрија) струјно-напонског хистерезиса важи само за идеалне мемристоре, без енергетских губитака [19].

Вредности високоотпорног и нискоотпорног стања мемристора, за узастопне прекидачке циклусе са брзином снимања од  $\Delta t = 10\text{ms}$ , Слика 7.4, показује разлику два стања  $R_{OFF}/R_{ON} \approx 10$  и стабилан, поновљив одзив.



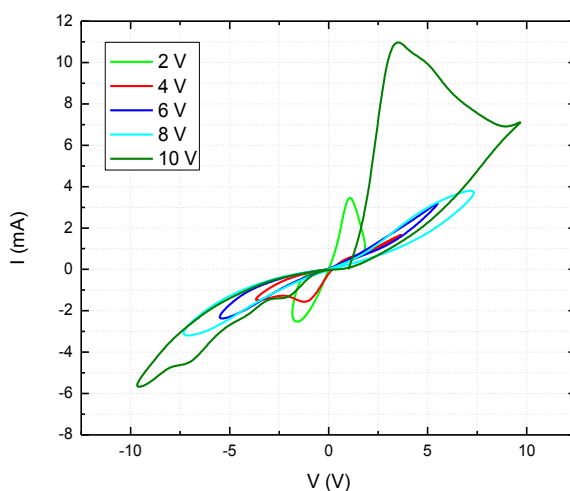
Слика 7.4. Вредности високоотпорног и нискоотпорног стања  $\text{TiO}_2$ .

Узастопна струјно-напонска мерења, са брзином снимања  $\Delta t = 1\text{ms}$ , доводе до сужења хистерезиса и смањења односа  $R_{OFF}/R_{ON}$  услед локалног загревања и термалних губитака, Слика 7.5.



Слика 7.5. Узастопна струјно-напонска мерења брзином од  $\Delta t = 1\text{s}$  доводе до сужавања хистерезиса.

Фабриковани ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag узорак, показује хистерезис на струјно-напонској карактеристици и при нижим амплитудама побудног напона, Слика 7.6, (од 2 V до 10 V) са различитим вредностима ON и OFF отпорности, што је повољна карактеристика у случају да се уређај користи као прекидачки елемент са више меморијских стања [109]. За разлику од класичних мемристора, такви уређаји могу да сачувају више од два меморијска стања, што доприноси бољој минимизацију електронских система и повећава густину паковања (*engl. package density*).



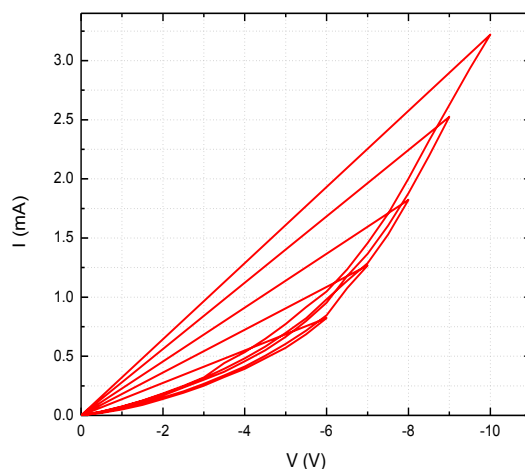
Слика 7.6. Одзив ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag узорка за променљиве напонске амплитуде.

Хистерезисна петља напонске амплитуде од 2 V је шира у односу на хистерезисе добијене при вишим вредностима напонске амплитуде (Слика 7.5). То је и очекивано, с обзиром на то да нижи напони проузрокују мање Џулове губитке загревања, који поспешује разградњу филамента [110]. Слабија разградња филамента, настала при нижим вредностима напонске амплитуде, резултује јачим струјама успостављеним кроз филамент.

Снижавање прекидачких напона код мемристивних уређаја се углавном постиже коришћењем процеса електроформирања [28], [37], [111] тј. излагања фабрикованих узорака јаком електричном пољу, које доводи до реверзибилног диелектричног пробоја у материјалу и формирања проводних путања. С друге стране, главни недостатак процеса

електроформирања је то што може трајно да оштети узорак. Показано је да слој осиромашен кисеоником, тзв. резервоар вакансија, елиминише потребу за електроформирањем [112]. С тим у вези, узорак је у току фабрикације изложен редукционом процесу (загревање до  $200^{\circ}\text{C}$  у  $\text{N}_2$  атмосфери). На тај начин је уведен довољан број вакансија у материјалу, које формирају проводну путању између електрода, чак и при нижим вредностима електричног поља. Међутим ефекат квантизације проводности, који се надаће разматра је уочљив при већим амплитудама, с обзиром на то да је више носилаца наелектрисања укључено у транспорт.

Надаље, одзив фабрикованог уређаја је тестиран на униполарну напонску побуду, Слика 7.7, применом узастопних негативних напонских импулса са растућом амплитудом (ИТО електрода је уземљена). Резултати показују да се струјно напонска карактеристика помера према вишим вредностима струје. Понашање се може објаснити преко пораста броја проводних филамената, као и ширења већ формираних филамената [24], [27], што доводи до пораста вредности проводности.



Слика 7.7. Униполарна побуда штампаног мемристора.

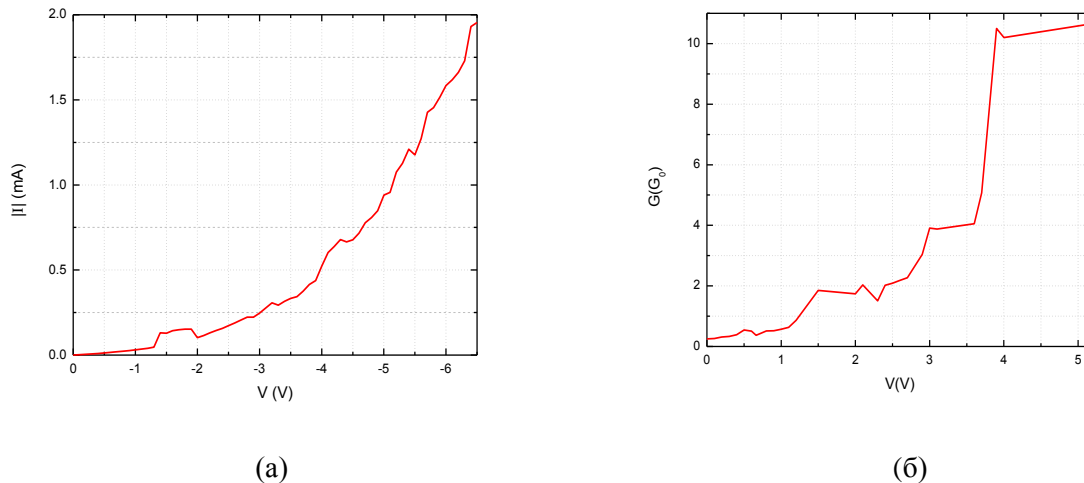
### 7.1.1.1 Ефекат квантизације проводности ИТО/TiO<sub>2</sub>/Ag мемристора

Као што је објављено у литератури, TiO<sub>2</sub> засновани МИМ системи показују меморијски ефекат на бази промене валенце (VCM), уз најчешће формирање и разградњу проводних филамената дуж попречног пресека узорака. Дрифт јонизованих допаната утиче на динамику формирања проводних филамената, при чему је прекидачки ефекат даље контролисан транспортом електрона кроз филамент.

Ефекат квантизације проводности код филаментарног типа мемристора се чешће јављају у току ресет процеса [25] који доводи до одвајања вакансија од филамента. Ово одвајање утиче на стањивања пречника филамента до нанометарске димензије где квантни ефекти постају евидентни, услед констрикције и просторне ограничености проводног канала, тј. филамента. У циљу испитивања постојања проводних филамената и на који начин они контролишу проводност, изведена су додатна струјно-напонска мерења за негативну напонску побуду која одговарају четвртини комплетне хистерезисне петље. Пример излазних резултата је дат на Слици 7.8а. Одговарајућа зависност проводности од напона је дата на Слици 7.8б, на којој се у опсегу од -1.5V до -5.0V појављују целобројни умношци квантоване балистичке проводности  $G_0 = 2e^2/h$ , док је изван тог опсега карактеристика изразито нелинеарна.

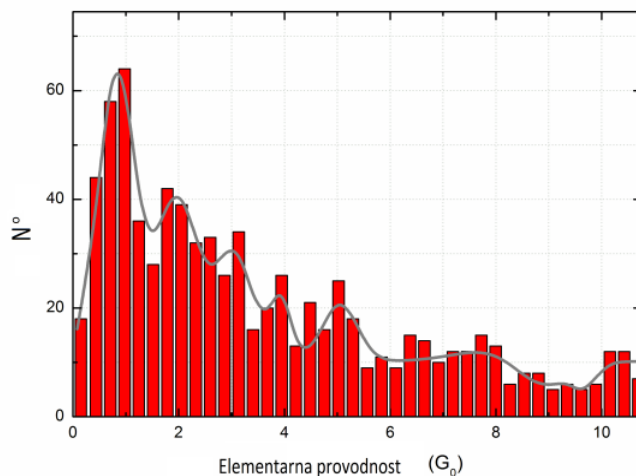
Уочени дискретни платои проводности су последица ефекта квантне констрикције [25], [27], [113], унутар Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, Магнели филамента, формираног између горње (Ag) и доње (ИТО) електроде уређаја. Наиме, дискретне вредности проводности, Слика 7.8б, су последица дискретне расподеле енергетских зона које настају услед просторног ограничења нанометарских структура филамента. Ови G<sub>0</sub> кораци јасно показују да ток носилаца кроз несиметричну МИМ (Метал-Изолятор-Метал) архитектуру наступа кроз филаменте. Филаменти представљају својеврстан пример металних нано-жица састављених од покретљивих вакансија кисеоника и стационарних јона [24], [114] кроз које се успоставља струја по једној димензији жице.





Слика 7.8. а) I-V крива за негативне напонске побуде ( $0V \rightarrow -6.5 V$ ) на основу којих су екстраховани јединични кораџи проводности ( $G_0$ ), б) G-V крива са одговарајућим квантима проводности.

Поновљивост ефекта квантизације проводности је утврђена на основу снимања 80 узастопних струјно-напонских ресет циклуса. Хистограм проводних кораџа у току ових ресет циклуса показан је на Слици 7.9. Максимуми квантоване проводности се појављују на целобројним умношцима елементарне проводности  $G_0$  и прате Гаусову расподелу вишеструких максимума, Слика 7.9.



Слика 7.9. Хистограм дискретних вредности проводности услед поновљивих I-V циклуса.

Варијације у појављивању проводних корака потичу од нестабилности и промене геометрије филамента, нарочито димензија пречника филамента, као последица прерасподеле вакансија под утицајем примењеног напона. Иако се у литератури могу пронаћи микрографи са приказима више филамената у оквиру мемристора филаментарног типа, доказано је да проводност кроз један доминантан филамент, диктира електрични одзив мемристора [113], [26].

Наведени резултати показују да је ефекат квантизације проводности, присутан и код мемристора  $\text{TiO}_2$  типа, што је новина у односу на до сада пријављене мемристивне системе са филаментарним типом провођења. Специфичности технологије инк-џет штампе утичу да је дебљина једнослојног  $\text{TiO}_2$  филма  $\sim 100\text{nm}$ , тако да се квантна констрикција приписује проводном филаменту пречника нанометарског реда (детаљније објашњено у одељку 4.1 ).

### 7.1.2 Транспортни параметри активног слоја ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag мемристора

Транспортни параметри активног  $\text{TiO}_2$  слоја мемристора мерени су помоћу уређаја HMS 300 (*Esoria*) који ради на принципу Холовог ефекта и Ван дер Пауове методе [115]. Резултати су приказани у Табели 7.1. Концентрација носилаца је означена са  $N_b$ , покретљивост- $\mu$ , Холов коефицијент- $R_H$ , специфична отпорност- $\rho$  и специфична проводност- $\sigma$ .

Табела 7.1. Транспортни параметри активног  $\text{TiO}_2$  слоја мемристора

$N_b$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$R_H$ [ $\text{cm}^3/\text{C}$ ]	$\sigma$ [ $\text{S}/\text{cm}$ ]
$-1.128 \times 10^{+12}$	$8.917 \times 10^{-1}$	$6.206 \times 10^{+6}$	$-5.534 \times 10^{+6}$	$1.611 \times 10^{-7}$

Холов коефицијент има негативан предзнак, што указује на то да су носиоци наелектрисања  $n$ -типа (електрони). Резултат је очекиван из разлога што је активан  $\text{TiO}_2$  слој изложен процесу редукције, који формира кисеоничне вакансије, [116]. Наиме, вакансије кисеоника се понашају као “плитки” донори електрона (*engl. shallow donors*) у

TiO<sub>2</sub> филму, јер допирају филм електронима [117], [118]. Специфична проводност нашег узорка је у опсегу између вредности специфичне отпорности анатаз фазе TiO<sub>2</sub> ( $\sigma=10^{12}$  S/cm) и потпуно редуковане Магнели фазе Ti<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> ( $\sigma=10^4$  S/cm), [119]. С обзиром на то да се резистивно прекидачки ефекти у редокс типу мемристора јављају ако у материјалу постоји комбинација две фазе (проводне и изолаторске), ред величине специфичне проводности иде у прилог чињеници да у TiO<sub>2</sub> слоју постоји комбинација две фазе (показано XRD анализом, поглавље 6)

Концентрација носилаца наелектрисања од  $1.128 \times 10^{+12}$  cm<sup>-3</sup> (Табела 7.1) је испод критичног нивоа од  $9 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> [117], при ком анатаз фаза подлеже прелазу из изолатора у метал што доводи до наглог пораста проводности. У том случају материјал се понаша као класичан отпорник и губи мемристивно својство, што смо и експериментално утврдили излажући TiO<sub>2</sub> слој вишим температурама и дужем трајању редукције. Строго контролисана делимична редукција, уводи мању количину вакаснија, које обезбеђују присуство више TiO<sub>2</sub> фаза и мемристивни ефекат.

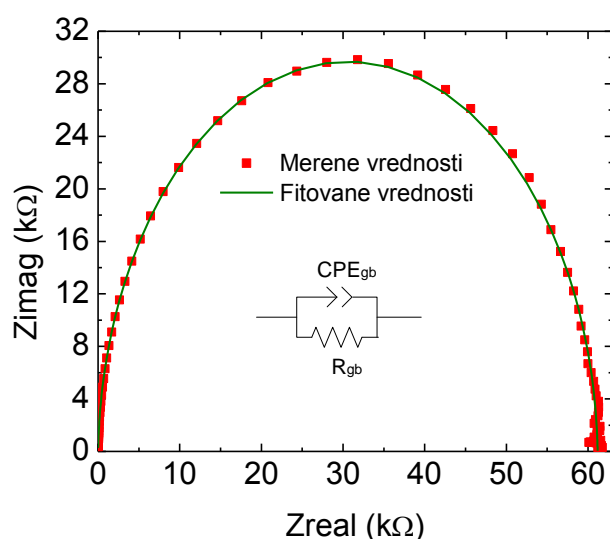
Надаље ниска концентрација носилаца, утиче и на вредност Дебајеове дужине

$$L_D = \sqrt{\epsilon \epsilon_0 k_B T / N_b e^2}, \quad (7.1)$$

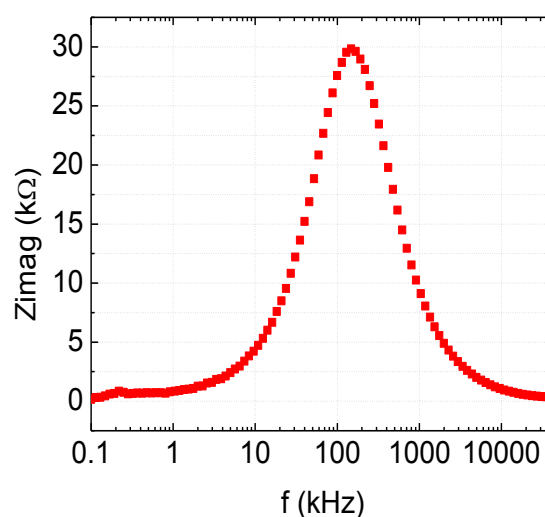
која је микрометарског реда величине. Просечна величина зрна ~50 nm, је много мања од Дебајеове дужине, што проузрокује да се област нагомилавања носилаца проширује преко зрна [106] и додатно смањује проводност. Надаље, разматрајући покретљивост носилаца,  $\mu$ , вредности добијене за делимично редуковани TiO<sub>2</sub> филм (Табела 7.1) су мање у односу на вредности потпуно редукованог TiO<sub>2</sub> филма [120]. Резултат је у складу са чињеницом да уклањање кисеоника из зрна и граница зрна (што се дешава у току редукције). повећава и концентрацију и покретљивост носилаца [106]. Смањење покретљивости може наступити и услед расејања носилаца у области граница зрна као и на нечистоћама у материјалу [121].

### 7.1.3 Импедансна спектроскопија ITO/TiO<sub>2</sub>/Ag мемристора

Импедансна анализа (*Impedance Analyzer-HP 4194A*) за мемристивни узорак ITO/TiO<sub>2</sub>/Ag, резултује *Cole-Cole* дијаграмом са једном полукружницом (Слика 7.10), што указује на јединствену временску константу. Функција зависности имагинарног дела импедансе од фреквенције (Слика 7.11), достиже максимум на фреквенцији  $f \approx 15$  MHz, одакле се прерачунава вредност временске константе,  $\tau \approx 7$   $\mu$ s.



Слика 7.10. *Cole-Cole* дијаграм ITO/TiO<sub>2</sub>/Ag мемристора, мерене и фитоване вредности. Унутрашња слика- Еквивалентно коло за фитовање резултата.



Слика 7.11. Мерени резултати зависности  $Z_{\text{imag}}$  у функцији фреквенције за ITO/TiO<sub>2</sub>/Ag мемристор.

Импедансне карактеристике поликристалних филмова, каква је TiO<sub>2</sub> филм, описују се преко електричних особина зрна и граница зрна, [119]. Специфично за TiO<sub>2</sub> мемристивне системе, узима се у обзир и електрична карактеристика проводног филамента, [122]. Отпорност проводног филамента и граница зрна се одређује на основу помераја импедансног спектра од координатног почетка [105], [122]. Како график импедансног спектра за ITO/TiO<sub>2</sub>/Ag узорак (Слика 7.10) пресеца координатни почетак, отпорност проводног филамента и зрна су веома мале и њихов утивај у даљој анализи

може бити занемарен. Генерално, границе зрна имају већу отпорност ( $R_{gb}$ ) у односу на отпорност зрна ( $R_g$ ) и њихов утицај је доминантан на електричне карактеристике филма. Границе зрна најчешће садрже дефекте и додатна енергетска стања која се понашају као клопке за слободне носиоце из зрна, због чега се у области границе зрна формира област осиромашења, што повећава отпорност, [106].

Импедансни одзив се моделује еквивалентним електричним колом паралелне везе отпорности границе зрна  $R_{gb}$  и елемента константе фазе (*engl. constant phase element*)  $CPE_{gb}$  (Слика 7.10), коришћењем *EIS Analyzer* програма, [123]. Елемент константе фазе представља неидеалан кондензатор, који узима у обзир нехомогености у материјалу, разлике у капацитивностима гранца зрна, као последица различите геометрије као и ефекте на интерфејсу [105], [124]. Импеданса елемента константне фазе је једнака

$$Z_{CPE} = A^{-1}(jw)^{-n}, \quad (7.2)$$

при чему су  $A$  и  $n$ - фреквенцијски независни параметри фитовања ( $0 \leq n \leq 1$ ), а  $w$  је угаона фреквенција [105]. Прорачунате вредности параметара електричног кола износе:  $R_{gb}=61 \text{ k}\Omega$  за отпорност зрна,  $CPE_{gb} = 16 \text{ pF}$  капацитивности елемента константне фазе и параметар фитовања  $n= 0.9$ . Фитоване вредности се добро поклапају са мереним вредностима (Слика 7.10). Високе вредности импедансе тестираног узорка, реда  $\sim \text{k}\Omega$  је последива дебљине филма ( $\sim 400 \text{ nm}$ , Слика 6.6). Тањи филмови ( $\sim 10 \text{ nm}$ ) имају ниже вредности импедансе, [122], јер је постоји већа вероватноћа да се проводни филамент прекине, ако се успоставља кроз дебљи филм, чиме се повећава укупна отпорност материјала.

На отпорност границе зрна  $R_{gb}$ , утиче и број вакансија кисеоника, формираних у току редукције. Ефикаснији редукциони процеси (загревање у азотној атмосфери) примењени на  $\text{TiO}_2$  филм, смањују 10 пута отпорност границе зрна у односу на вредности границе зрна  $\text{TiO}_2$  филм редукованог у вакууму [125]. Кисеоник присутан у области граница зрна, дифундује у унутрашњост зрна, док са друге стране електрони из зрна прелаза на њихову површину, што проузрокује повећање висине баријере, стварање

области осиромашења и повећање отпорности. Такође и капацитивност зрна расте са порастом броја слободних носилаца из вакансија.

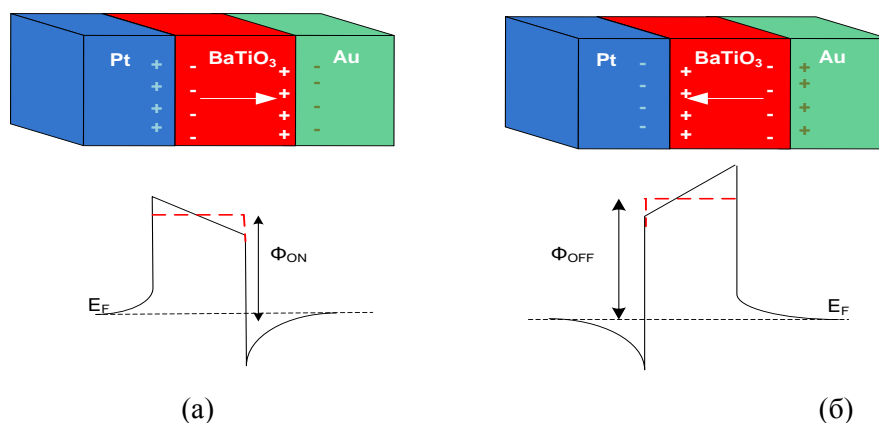
Добијене вредности отпорности границе зрна могу се користити за процену макроскопске проводности границе зрна  $\sigma_{gb}^{(mac)}$ , [126]

$$\sigma_{gb}^{(mac)} = \frac{1}{R_{gb}} (L/A), \quad (7.3)$$

где је  $L/A$  однос дужине и површине узорка. Резултујућа макроскопска проводност износи  $\sigma_{gb}^{(mac)} = 1.02 \cdot 10^{-7} \left[ \frac{S}{cm} \right]$ , што је блиско мереној вредности добијеној коришћењем Холовог ефекта (Табела 7.1).

## 7.2 Фероелектрични мемристори структуре Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au

Специфичност фероелектричних материјала као резистивних прекидачких меморија је што поседују спонтану поларизацију чији се смер може мењати са поларитетом спољашњег електричног поља [127]. За асиметричне спојеве метал-фероелектрик (када су електроде од различитог материјала) карактеристична су два ефекта: 1) због разлике у радним функцијама електрода долази до појаве интерног електричног поља унутар филма, који трансформира правоугаону потенцијалну баријеру у трапезоидну; 2) асиметрична је дистрибуција електростатичког потенцијала у оквиру фероелектричног споја, [127].



Слика 7.12 Шематски приказ Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au структуре и одговарајућих енергетских профила за укључено ON стање (а) и искључено OFF стање (б). Стрелица у оквиру BaTiO<sub>3</sub> филма означава смер вектора поларизације.

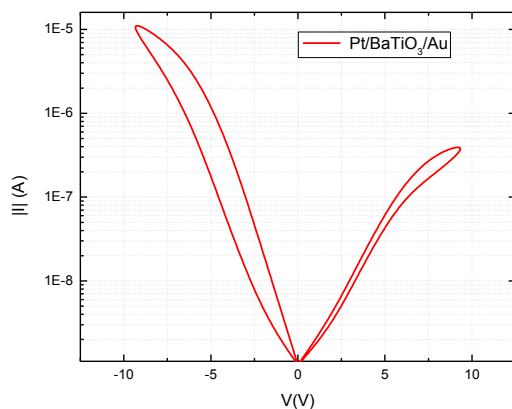
Због једноставности, претпоставићемо да је у иницијалном стању електростатичка баријера, присутна у мемристивној фероелектричној Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au структури, правоугаона (обележено црвеном испрекиданом линијом на Слици 7.12). Нагомилана поларизациона наелектрисања фероелектричног филма индукују асиметричну модулацију потенцијалног профила. Када се промени знак вектора поларизације, мења се и асиметрија профила

потенцијалне баријере, а са тим и јачина струје која се успоставља кроз спој метал-фероелектрик-метал, што је основа прекидачког ефекта.

У случају када је вектор поларизације усмерен надесно, Слика 7.12а, позитивна фeroелектрична везана наелектрисања, у  $\text{BaTiO}_3$  слоју привлаче електроне из  $\text{Au}$  контакта, а одбијају електроне на споју  $\text{BaTiO}_3$ -Pt. Овај ефекат, тзв. екранирање (*engl. screening*) није идеалан и постоје некомпензована наелектрисања која стварају поље деполаризације (супротног смера од смера вектора поларизације), [82]. У примеру са Сlike 7.12, претпостављено је да је боље екранирање на споју  $\text{BaTiO}_3$ -Pt, тако да за смер вектора поларизације надесно, поље деполаризације додатно смањује висину баријере доводећи меморију у нискоотпорно стање (ON). За промену смера вектора поларизације, повећава се висина баријере ( $\Phi_{\text{OFF}}$ ) што одговара искљученом (OFF) стању. Наведена модулација висине баријере под дејством везаних фeroелектричних наелектрисања значајно утиче на јачину струје која се успоставља кроз метал-фероелектричне спојеве.

### 7.2.1 Струјно-напонске карактеристике Pt/ $\text{BaTiO}_3$ /Au мемристора

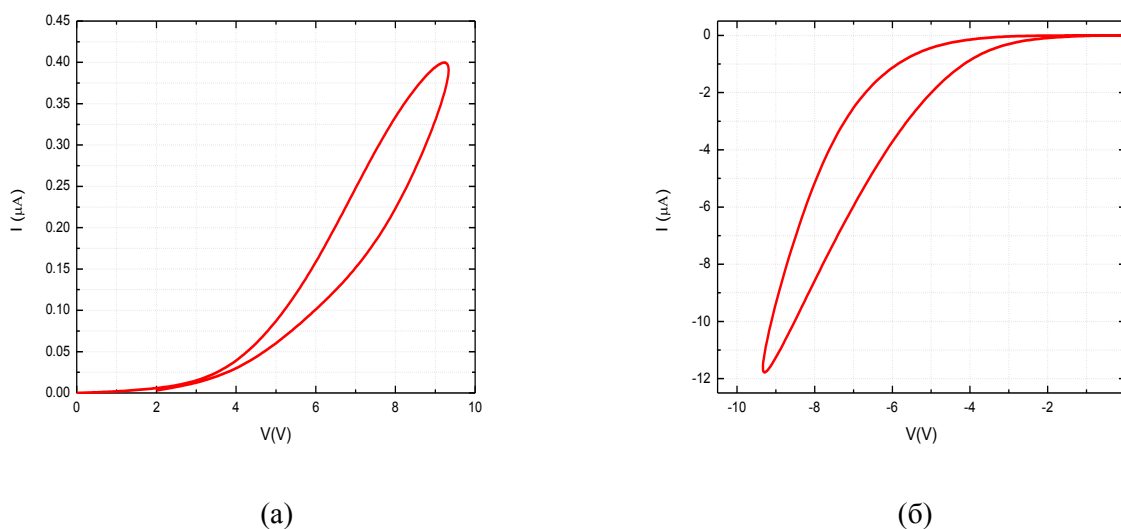
Струјно-напонске карактеристике фeroелектричног мемристора Pt/ $\text{BaTiO}_3$ /Au су снимане брзином од 0.1 V/ms, са напонском амплитудом +/- 10 V, Слика 7.13. Евидентна је разлика у максималним вредностима јачине струје за позитивну и негативну полупериоду побудног напона, при чему је референта доња Pt електрода уземљена.



Слика 7.13. Струјно-напонска карактеристика фeroелектричног мемристора Pt/ $\text{BaTiO}_3$ /Au.



Висок степен асиметрије позитивног и негативног дела хистерезиса је последица различитих радних функција на спојевима Pt/BaTiO<sub>3</sub> и Au/BaTiO<sub>3</sub> тј. висине баријере на споју метал-фероелектрик као и лошије адхезије горње Au електроде. Раздвојен приказ два дела хистерезиса (Слика 7.14), показује максималну вредност јачина струје позитивне побуде од  $\sim 0.4 \mu\text{A}$  (Слика 7.14а), а негативне побуде  $\sim 12 \mu\text{A}$  (Слика 7.14б). У негативном делу хистерезиса, значајнија струја протиче у нискоотпорном стању изнад  $\sim 3 \text{ V}$ , у високоотпорном стању изнад  $\sim 5 \text{ V}$ .

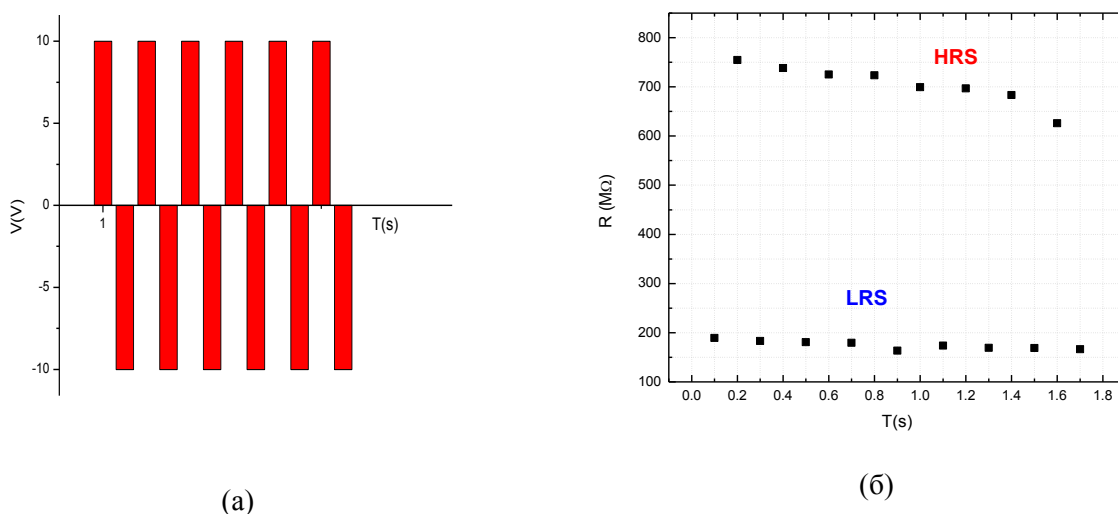


Слика 7.14. Део хистерезисног одзива на позитивну полупериоду (а) и на негативну полупериоду (б).

У току позитивног дела хистерезиса, Слика 7.14а, на крају циклуса,  $V \sim 10 \text{ V}$ , наступа прелаз у нискоотпорно стање, јер је поларизациони вектор (усмерен према Au електроди), снизио висину баријере (Слика 7.12а). У току негативног циклуса, Слика 7.14б, долази до прелаза у високоотпорно стање ( $V \sim -10 \text{ V}$ ) и повећања баријере, услед промене смера вектора поларизације (Слика 7.12б)

Стабилност меморисаних стања испитивана је наизменичним уписивањем високоотпорног (са напоном од  $V = -10 \text{ V}$ ) и нискоотпорног стања (са напоном од  $V = 10 \text{ V}$ ) и читавањем отпорности напоном  $V_R = -1 \text{ V}$ . Изглед напонског циклуса и очитане вредности отпорности приказане су на Слици 7.15. Евидентно је да се отпорност

поновљиво мења између два стања HRS и LRS. Благо опадање високоотпорног стања се може приписати загревању компоненте, након узастопних циклуса уписа и читања. Однос два меморисана стања  $R_{OFF}/R_{ON} \approx 4$ , је нижи у односу на сличне фeroелектричне мемривне системе, [60], првенствено због малог удела тетрагоналне фазе у фeroелектрику, а делимично и због дебљине филма. Наиме, показано да фeroелектрична поларизација има доминантан утицај на однос отпорности меморијских стања у поређењу са димензијама филма, [60]. Јачина поларизационог вектора одређује у којој мери је баријера модификована, тј. колико ће се укупна отпорност фeroелектричног филма променити, са променом смера поларизационог вектора. Физичке димензије, с друге стране, мењају вредности  $R_{ON}$  и  $R_{OFF}$  стања, али незнатно утичу на њихов однос.



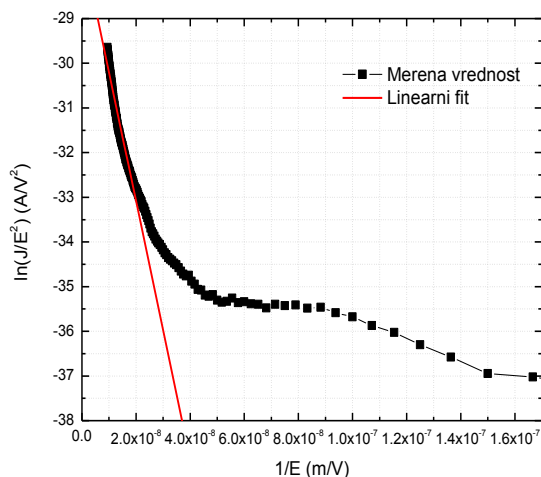
Слика 7.15. Напонск циклус уписа нискоотпорног и високоотпорног стања мемристора (а) и очитане вредности отпорности при напону  $V_R = -1 V$  (б).

Разматрајући транспортне механизме, услед дебљине фeroелектричног филма  $\sim 100$  nm и јачине напонског импулса, може се очекивати да електрично поље достигне критичну вредност ( $\sim 10^7$  V/m на собној температури, [60]), при коме наступа механизам Фаулер-Нордхајмовог (Ф-Н) тунеловања. У циљу провере те претпоставке и утврђивања доминантног проводног механизма, раздвајају се засебно високопроводно и нископроводно стање хистерезиса и приказује веза  $\ln(J/E_0^2)$  у функцији  $1/E_0$ , тзв. Фаулер-Нордхајмов график, Слика 7.16. За напонски циклус  $0V \rightarrow 16V \rightarrow 0V \rightarrow -16V \rightarrow 0V$

приказује се зависност јачине струје од реципрочне вредности електричног поља у високоотпорном и нискоотпорном стању. Добијена тенденција за регије виших напона је линеарна са негативним нагибом, што је карактеристично за пољем индуковано тунеловање [72], [86].

Област у којој механизам Ф-Н тунеловања диктира одзив узорака, препознаје се тако што се повлачи права прилагођена (*engl. fit*) мереним вредностима у регији високих вредности напона [76], [77]. Област у којој се мерене вредности поклапају са линеарном тендецијом, је напонска област Ф-Н тунеловања, а све што је ван тога припада другим механизмима и биће засебно анализирано.

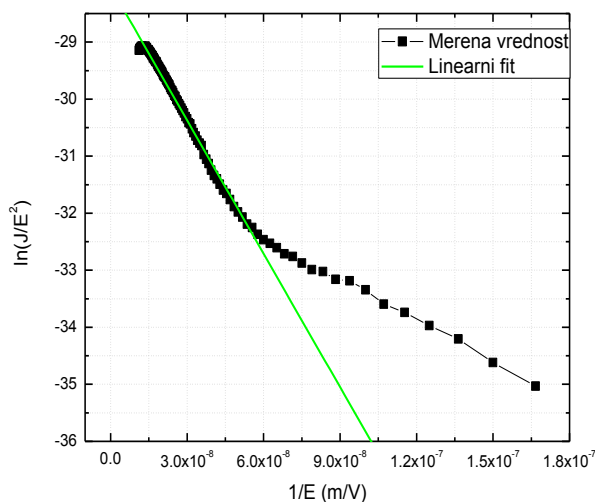
Нагиб обе карактеристике, Слика 7.16 и Слика 7.17 одговара коефицијенту  $B$  из једначине везе струје напона у режиму Ф-Н тунеловања (једначина (3.19)) при високим вредностима електричног поља (или Симонсова једначина тунеловања за регију високих напона-регија 3, Слика 4.4). На основу мерених резултата могуће је екстраховати вредност константе  $B$  за укључено и искључено стање мемристора као и висину баријере на споју метал-фероелектрик.



Слика 7.16. Фуллер-Нордхајмов график за OFF стање структуре Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

За висину баријере у OFF стању добија се вредност 0.2 eV, Слика 7.16, док је висина баријере у ON стању једнака 0.1 eV, Слика 7.17 б. Процењено сужавање дебљина баријере је  $\Delta s \sim 1-2$  nm (једначина (4.29)) за максималну вредност напона од 16V, што је у складу са дозвољеним вредностима ефективне дебљине баријере при којима може наступити Ф-Н транспорт [66], [77].

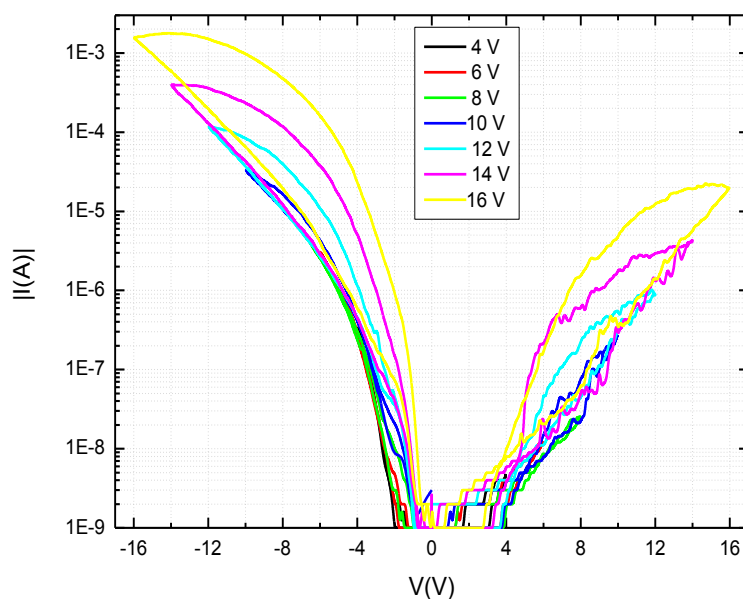
Гранична вредност одступања зависности  $\ln(J/E_0^2)$  у функцији реципрочног електричног поља ( $1/E_0$ ) од Ф-Н механизмом предвиђене тенденције, наступа у OFF стању, при вредностима електричног поља  $\sim 3 \times 10^7$  V/m (Слика 7.16), што одговара напону од  $\sim 5$  V за филм дебљине 150 nm. У укљученом стању почетак Ф-Н механизма провођења наступио је при јачини поља  $\sim 2 \times 10^7$  V/m (Слика 7.17), тј. при амплитуди побудног напона  $\sim 2.5$  V.



Слика 7.17. Фуллер-Нордхајмов график за ON стање структуре Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

Добијене вредности су у сагласности са резултатима приказаним, на Слици 7.14a и 7.14б, где је уочено да у нискоотпорном стању струја значајно расте изнад напона од 3 V, док је у високоотпорном стању, пораст струје наступа у околини од 5 V. Испод наведених напонских лимита, јачина струје је занемарљиво мала на собној температури, због чега се остале регије Симонсовог транспорта не разматрају.

На Слици 7.18 је приказан одзив  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$  структуре, при растућим вредностима амплитуде троугаоног напонског импулса  $V_{\text{max}}$  од 4V до 20V. Са порастом амплитуде напона, повећава се и јачина струје што је уочљивије у нискоотпорном стању мемристора, јер је потенцијална баријера на контакту метал-  $\text{BaTiO}_3$  мања. Нестабилност одзива при позитивним напонским побудама потиче од лоше адхезије горње  $\text{Au}$  електроде на  $\text{BaTiO}_3$  филм, у чијој се околини формира потенцијална баријере за  $V > 0$ . Повећање јачине струје, са порастом амплитуде напонског импулса, Слика 7.18, је очекивано за Фаулер-Нордхајмов тип провођења. Наиме веће вредности електричног поља више деформишу баријеру и она прелази из трапезоидног у троугаони облик што доводи до даљег смањења ефективне ширине потенцијалне баријере (Слика 3.15).

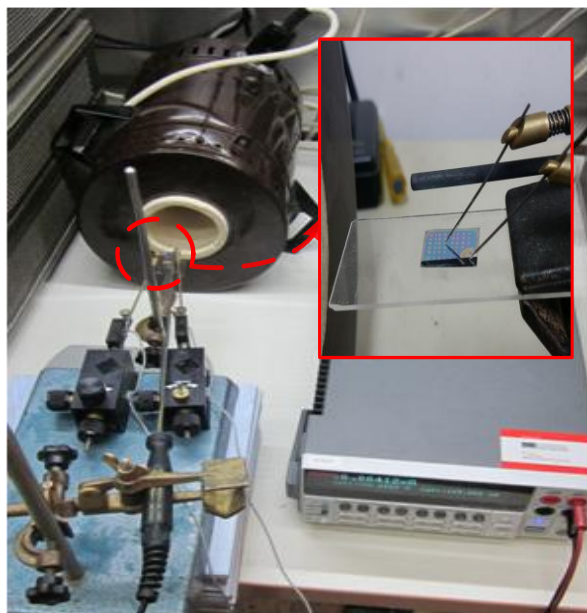


Слика 7.18. Одзив  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$  структуре за различите амплитуде троугаоног напонског импулса.

Процењено сужавање ефективне ширине баријере (на основу Симонсовог модела регије 3, једначина (4.29)) у нискоотпорном стању је од 5 nm до 2 nm за повећање амплитуде напонског импулса од 4V до 16V.

Изнад 16 V (за негативну напонску побуду) наступа диелектрични пробој, тј. струја нагло расте, а отпорност постаје константа реда  $\sim\Omega$ , због чега су вредност напона на карактеристици приказани до 16 V.

Снимљене су и промене струјно-напонске карактеристике на повишеним температурама од собне до 200°C. Мерна поставка и начин позиционирања контаката на узорак приказани су на Слици 7.19.

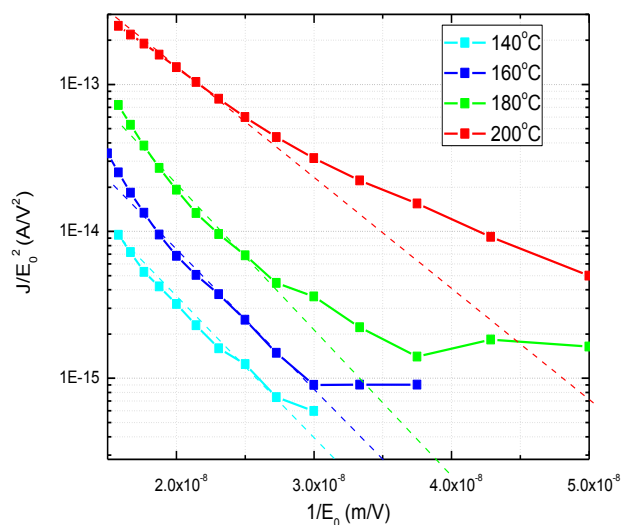


Слика 7.19. Мерна поставка за снимање струјно-напонске карактеристике при повишеним температурама.

Резултати су представљени преко Ф-Н графика зависности  $J/E_0^2$  у функцији  $1/E_0$  за температурни опсег од 140°C до 200°C, Слика 7.20. Испод 140°C промене на карактеристици су незнатне.

Тенденција пораста струје са температуром код Ф-Н механизма је уочена и код танких филмова  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  [77] као и код  $BaTiO_3$  филмова [72]. Ефекат се објашњава преко додатне термиче активације носилаца, са порастом температуре. Критична вредност јачине електричног поља при коме наступа ефекат пољем индукованог тунеловања (граница поклапања мерених и фитованих резултата) расте од  $\sim 3 \times 10^7$  V/m (Слика 7.16) на собној температури до  $\sim 4 \times 10^7$  V/m на температури од 200°C (Слика 7.20, црвена

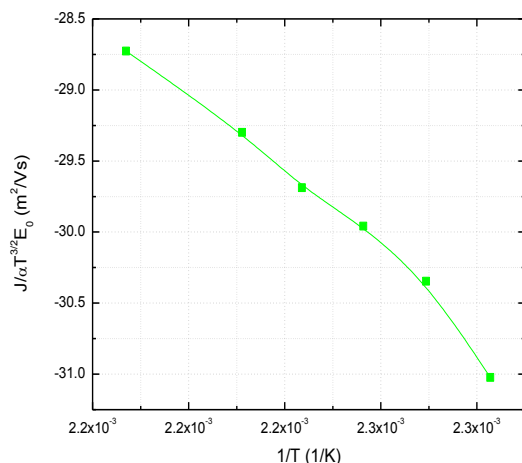
линија). Померање граничне вредности јачине електричног поља, које активира Ф-Н тунеловање са температуром снимљено је и за BST филмове, [77]. Поставља се питање, који се ефекат у том случају смењује са Ф-Н тунеловањем у нисконапонским регијама. Оправдано је испитивати присуство ефекта термичке инјекције (Симонсов модел модификоване Шотки емисије, једначина (4.21)).



Слика 7.20. Фуллер-Нордхајмов график на повишеним температурама до 200°C за структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

Идентификација и провера термичке инјекције или Шотки механизма, врши се приказивањем гуштине струје у функцији температуре. Како би се очекивана карактеристика термичке инјекције линеаризовала приказује се зависност  $J/\alpha T^{3/2} E_0$  у функцији  $1/T$ , (једначина (4.21), поглавље 4.2), [128], Слика 7.21. Резултати су представљени при константном напону амплитуде 1.5 V, коме одговара јачина поља од  $E_0 = \frac{V}{d} = 1 \times 10^7$  V/m, за нискоотпорно стања негативног дела струјно-напонског хистерезиса, када је активна Pt електрода. Узевши у обзир да вредност константа  $\alpha$  износи  $\alpha = 3 \times 10^{-4} \text{ As/cm}^3 \text{ K}^{3/2}$ , на основу нагиба карактеристике (Слика 7.21) прерачунава се вредност Шотки баријере од  $\Phi_B = 1.3 \text{ eV}$ . Резултати две спектроскопске анализе (НАХРЕС и REELS) профила потенцијалне баријере Pt-BaTiO<sub>3</sub>, показују вредност

$\Phi_B = 1.42 \pm 0.12$  eV, [129] која се добро поклапају са израчунатом вредношћу Шоткијеве баријере узорка Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au.



Слика 7.21. Зависност јачине струје од температуре при константном напону од 1.5V за Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au структуру.

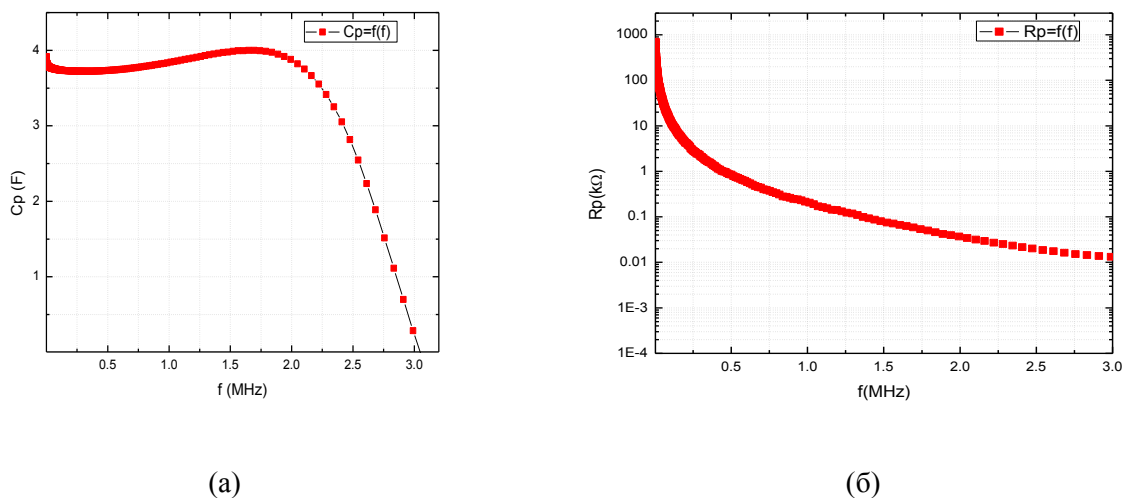
## 7.2.2 Импедансна спектроскопија Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au мемристора

Анализа импедансе за узорак Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au, вршена је у фреквенцијском опсегу од 100Hz-3MHz, преко мерења параметара еквивалентног кола  $C_p$ - $R_p$ , Слика 7.22. Капацитивност је приближно константна ( $\sim 3.8$  nF) до фреквенције од 2 MHz, Слика 7.22a. Изнад фреквенције од 2 MHz капацитивност стрмо опада. На основу вредности капацитивности могуће је проценити релативну вредност диелектричне константе  $\epsilon_r \sim 200$ . На фреквенцијама до 2 kHz отпорност еквивалентног кола  $R_p$  је висока реда  $\sim M\Omega$ , док на крају сниманог опсега опада до  $\sim 10 \Omega$ , Слика 7.22б .

На фреквентне карактеристике поликристалних филмова утичу карактеристике електрода, зрна и граница зрна [130], [131]. Познато је да границе зрна имају већу отпорност и капацитивност у односу на зрна [132], тј. важи да је  $R_{GB} > R_G$  и  $C_{GB} > C_G$  . Последично, време релаксације границе зрна  $\tau_{GB} = R_{GB}C_{GB}$  је краће у односу на време релаксације зрна,  $\tau_G = R_G C_G$ , што даје нижу карактеристичну фреквенцију релаксације границе зрна  $f_{GB} = \tau_{GB}^{-1}$ . У складу са наведеним могуће је интерпретирати смањење



капацитивности и отпорности са порастом фреквенцијом, Слика 7.22, као прелаз између активације утицаја границе зрна на утицај зрна. Снимљени резултати на фреквенцијама изнад 2 MHz подлежу утицајима мерног инструмента, као и контактних каблова.

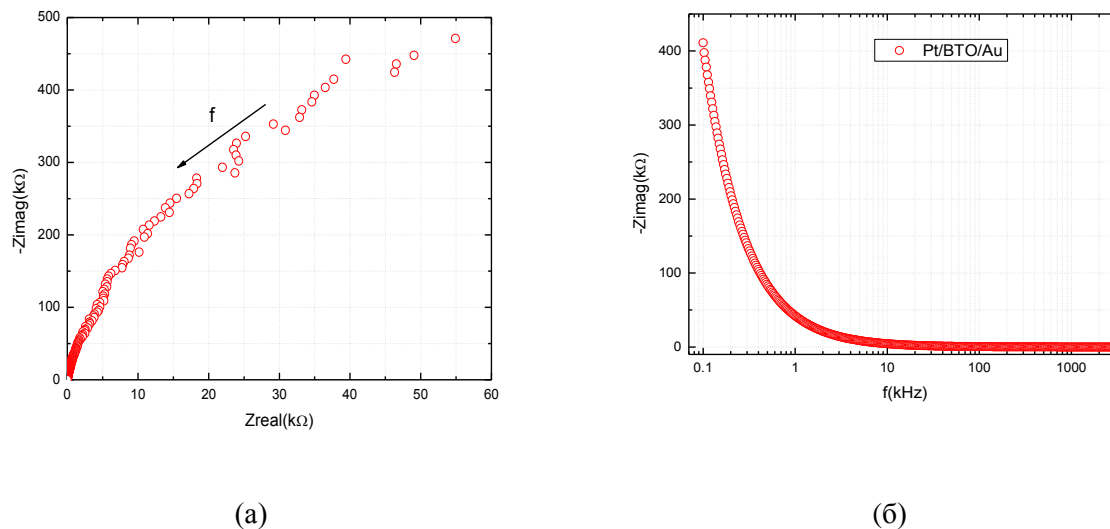


Слика 7.22. Мерени резултати импедансне анализе за еквивалентно коло паралелно везане капацитивности  $C_p$  (а) и отпорности  $R_p$  (б) за структуру типа Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

У оквиру графика импедансне спектроскопије за BaTiO<sub>3</sub> филмове,  $-Z_{\text{imag}}=f(Z_{\text{real}})$ , тзв. *Cole-Cole* дијаграма могу се очекивати до три полукружнице које представљају удео ефеката на спојевима (електрода-филм или интерним баријерним спојевима), зрна и границе зрна у укупном импедансном одзиву, [105], [132]. Свака кружница се моделује електричним колом R-C (паралелна веза отпорника R и кондензатора C) или R-CPE (паралелна веза отпорника R и елемента константне фазе CPE), одакле се поређењем модела и експерименталних резултата могу екстраховати времена релаксације.

Резултати *Cole-Cole* дијаграма за узорак Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au, снимљени у фреквентном опсегу од 100 Hz до 3 MHz (смер раста фреквенције је означен стрелицом) показују недовршену, деформисану полукружницу, Слика 7.23а. Некомплетна и деформисана полукружница импедансног спектра је последица суперпозиције различитих контрибуција на релаксационе процесе, са сличним временским константама, тако да се полукружнице преклапају (центри су им блиско позиционирани на реалној оси), због чега није могуће једноставно раздвојити појединачне контрибуције [131], [132], [133]. Максимум

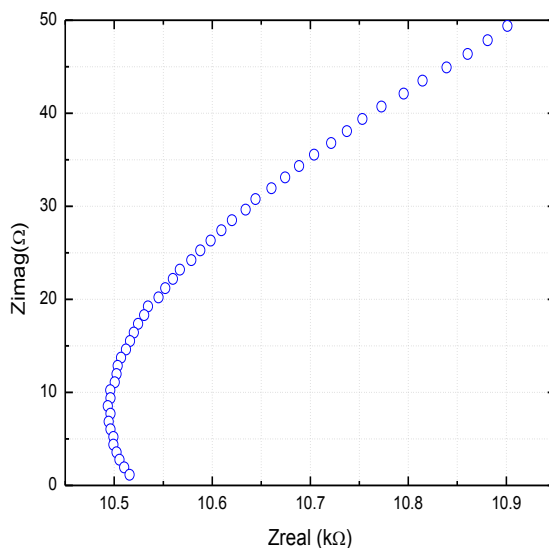
имагинарног дела импедансе се налази на фреквенцијама испод мерног опсега (Слика 7.23б) што је највероватније последица високе отпорности филма.



Слика 7.23. Импедансни одзив за Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au структуру: а) *Cole-Cole* дијаграм б) Имагинарна импеданса у функцији фреквенције

Из литературе је познато да се утицај зрна у материјалу на импедансни спектар може уочити посматрајући високофреквентну регију спектра, [105], [132]. На Слици 7.24 је издвојен *Cole-Cole* дијаграм за фреквенцијски опсег изнад 800 kHz. На графику је уочљив зачетак полукружнице, која се приписује релаксационом процесу унутар зрна. Појава више од једне полукружнице спектра означава да је време релаксације материјала дистрибуирано. Полукружница пресеца реалну осу у тачки  $Z_{\text{real}} = 10.5 \Omega$ , што одговара вредности фреквенцијски независне серијске отпорности материјала, [132]. Слично понашање импедансног спектра (некомплетна полукружнице) снимљени су за нанокристални BaTiO<sub>3</sub> (пречник зрна од 35 nm), [131] као и за BaTiO<sub>3</sub> филм (просечни пречником зрна ~ 30 nm) [134]. Узевши у обзир да је пречник зрна коришћеног BaTiO<sub>3</sub> филма ~20 nm, у сва три случаја постоји значајан удео области границе зрна у материјалу, дуж проводног пута између електрода. Удео области границе зрна је већи уколико је мањи пречник зрна. Како су границе зрна изолаторске структуре, очекивано је да је се полукружница која одговара њиховој контрибуцији налази на нижим фреквенцијама

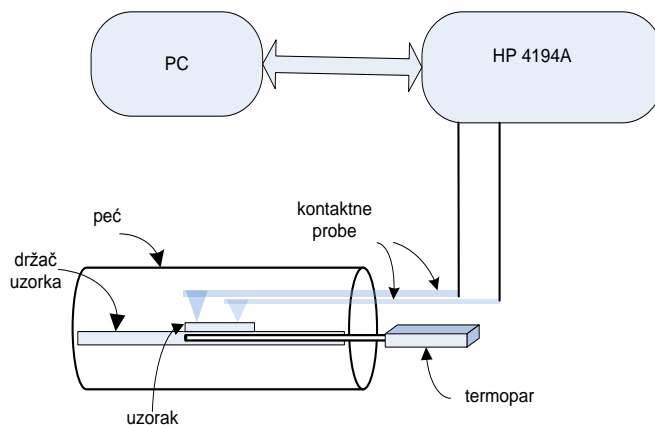
(испод мерног опсега уређаја, Слика 7.23б), а појава отворене полукружнице је последица високе отпорности граница зрна.



Слика 7.24. *Cole-Cole* дијаграм за Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au фреквенцијски опсег од 1 MHz-3MHz.

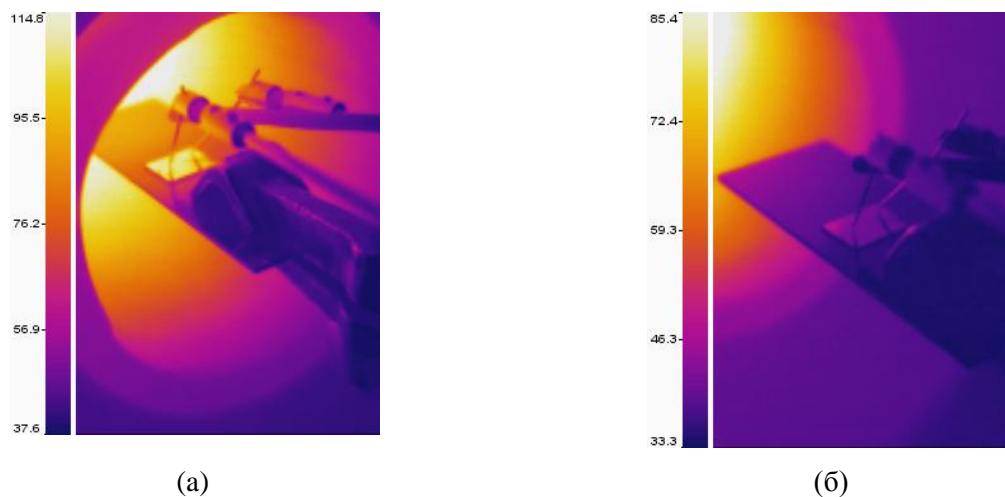
Генерално се у литератури која обрађује импедансне карактеристике BaTiO<sub>3</sub> филмова, високофреквентни одзив готово увек приписује унутрашњостима зрна, док су за нискофреквентни одзив ставови неусаглашени, [132]. Претпоставља се да за снимљени BaTiO<sub>3</sub> филм, импедансни одзив на нижим фреквенцијама зависи како од граница зрна тако и од утицаја интерних граничних спојева (*engl. internal interfacial barrier layers*) и споја електрода-филм [135].

Мерна поставка за високотемпературну анализу импедансе дата је на Слици 7.25. Узорак се поставља у цевасту пећ и загрева до 180°C. Режим рада анализатора импедансе се контролише преко *LabView* платформе на рачунару, а тренутна вредност температуре се читава са термопара. Снимање се врши при хлађењу, при чему се контактне пробе постављају унутар пећи на електроде узорка.



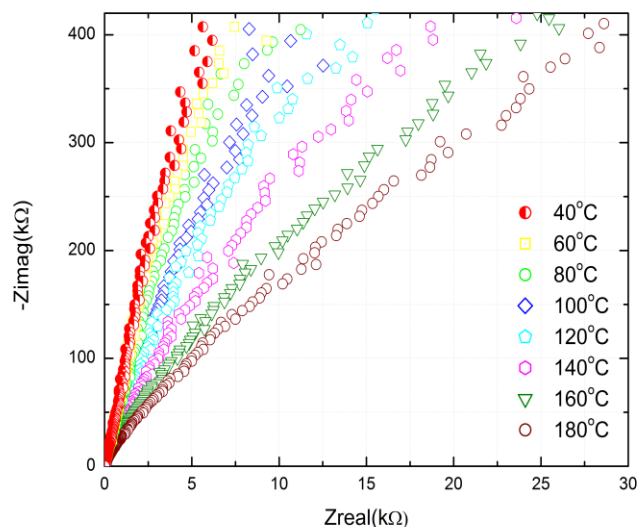
Слика 7.25. Мерна поставка за високотемпературну анализу импедансе.

Температурна расподела на узорку Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au и околини при анализи импедансе за две вредности температуре (100°C и 40°C), су приказани преко фотографија добијених термовизијском камером (TI 160, ULIRvision Technology co.), Слика 7.26.



Слика 7.26. Термовизијске фотографије узорка Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au и мерне поставке на температури од 100°C (а) и од 40°C (б).

Импедансна анализа у условима повишене температуре (од собне до 180°C) се приказује преко *Cole-Cole* дијаграма, Слика 7.27. Евидентно је смањивање пречника полукружница (спуштање полукружница према реалној оси), са повећањем температуре.

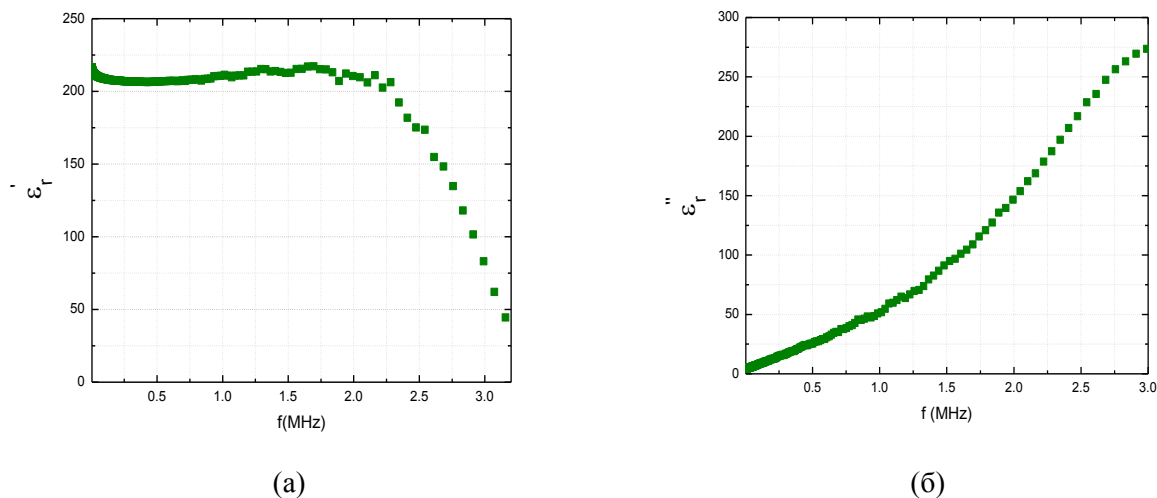


Слика 7.27. *Cole-Cole* дијаграм за Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au структуру на повишеним температурама.

Смањени пречник одговара смањеној отпорности тј. повећаној проводности са температуром, што је типично понашање за већину полупроводника. Наиме, при загревању узорка, механизам термалне активације носилаца доводи до повећања проводности, [131], што проузрокује спуштање графика  $-Z_{\text{imag}}=f(Z_{\text{real}})$  и смањење укупне површине испод графика са повећањем температуре (Слика 7.27).

### 7.2.3 Диелектричне карактеристике Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au мемристора

Реални и имагинарни део диелектричне константе BaTiO<sub>3</sub> активног филма прерачунава се на основу мерених величина  $C_p$ - $R_p$ , Слика 7.28, према релацијама из поглавља 5.2. Реална вредност диелектричне пермитивности је приближно константна до границе од 2.3 MHz, након чега стрмо опада, Слика 7.28а. Ефекат смањења реалне диелектричне константе са повећањем фреквенције се објашњава преко постојања међустања (*engl. interface states*) у материјалу, која реагују на фреквенцију побудног сигнала, [132]. За ниже вредности фреквенције, наелектрисања на међустањима могу да прате промену побудног напона, повећавајући капацитивност (Слика 7.23а) и диелектричну константу (Слика 7.28а), док са порастом фреквенције то није случај [132].



Слика 7.28. Реални (а) и имагинарни део диелектричне константе структуре Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

Просечна вредност реалне диелектричне константе BaTiO<sub>3</sub> филма (до фреквенције од 2 MHz) износи ~ 210. На вредност диелектричне константе снажно утиче величина зрна, тј. смањење пречника зрна (у нанометарском опсегу) доводи до смањења диелектричне константе, [136]. Поређења ради, диелектрична константа BaTiO<sub>3</sub> филм са величином зрна од 30-60 nm износи ~ 300, [137]. Наиме, удео границе зрна, се повећава са смањењем димензије зрна, редукујући удео зрна која поседују тетрагоналну фазу (фаза која уноси фероелектричност у материјал) и диелектричну константу [131]. Ефекат се назива ефекат величине (*engl. size effect*) у наноструктурним фероелектричним материјалима [138] и може се математички описати, ако филм моделујемо као низ сферичних фероелектричних зрна пречника  $r_G$  и диелектричне константе  $\epsilon_G$  са нефероелектричним зрнима са дебљином  $r_B$  и пермитивношћу  $\epsilon_B$ , [133]. Ефективна диелектрична константа у том случају износи,

$$\epsilon_{eff} = \frac{1 + (r_B / r_G) + 2(\epsilon_B r_B / \epsilon_G r_G)}{1 + 2(r_B / r_G) + 2(\epsilon_G r_B / \epsilon_B r_G)}. \quad (7.4)$$

За зрна са веома танким слојем у оквиру границе важи да је  $r_B \ll r_G$  и  $\epsilon_B \ll \epsilon_G$ , [133] тако да се једначина (7.4) своди на

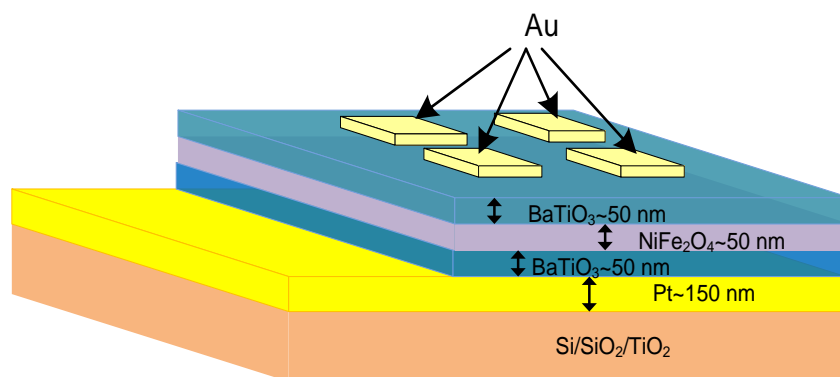
$$\frac{1}{\epsilon_{eff}} \approx \frac{1}{\epsilon_G} + \frac{r_B}{\epsilon_B r_G}. \quad (7.5)$$

Знајући да је диелектрична константа ВаТiО<sub>3</sub> керамике без утицаја границе зрна ~1500, [139], пречник зрна  $r_G \approx 20$  nm, а просечна дебљина слоја граница зрна 1-2 nm могуће је проценити диелектричну константу  $\epsilon_B \approx 10 - 20$ , што одговара очекиваним вредностима за нанокристални ВаТiО<sub>3</sub>, [133].

Имагинарни део диелектричне константе има монотono растућу тенденцију за цео фреквентни опсег (Слика 7.28б), што је последица преовлађујућег утицаја зрна са порастом фреквенције, при чему се укупна АС проводност повећава, повећавајући и  $\epsilon_r''$  (једначина (5.7) поглавље 5.2).

### 7.3 Мултифероични мемристор Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au

Мултифероични мемристор развијен у истраживањима у окрима ове дисертације, представља вишеслојну структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au на бази танких филмова, Слика 7.29, добијених технологијом наношења спинером, како је описано у Поглављу 5. На електрични транспорт и проводне механизме код мемристора овог типа, поред спојева метал-фероелектрик, значајно утичу и интерни спојеви фероелектрик-феромагнетик (BaTiO<sub>3</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [88].



Слика 7.29. Шематски приказ распореда мултифероичног Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au мемристора.

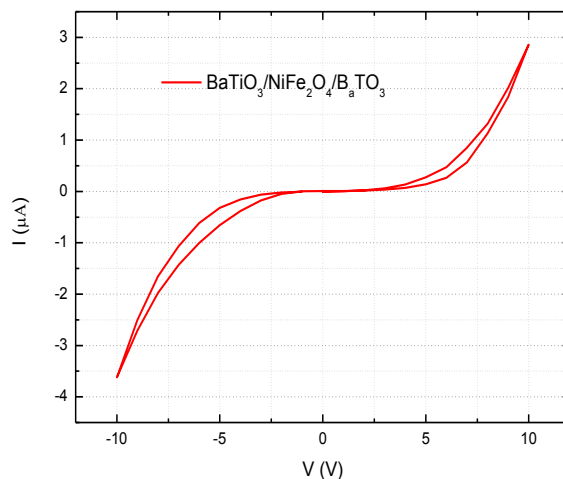
Резистивно-прекидачки ефекат се може интерпретирати у зависности од распореда наелектрисања на спојевима која су контролисана вектором поларизације. У случају када је вектор поларизације фероелектрика (BaTiO<sub>3</sub>) усмерен према феромагнетском материјалу (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), позитивна везана фероелектрична наелектрисања (из BaTiO<sub>3</sub>) привлаче електроне према споју BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Како екранирање није идеално (слично код метал-фероелектрик спојева), формира се поље за деполаризацију које смањује висину фероелектричне баријере и доводи уређај у нискоотпорно (ON) стање. Дуално, за смер вектора поларизације (у BaTiO<sub>3</sub> филму) према електроди, негативна фероелектрична везана наелектрисања повећавају број шупљина на споју BaTiO<sub>3</sub>-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а поље за деполаризацију повећава висину баријере (мемристор прелази у OFF стање). Поред наведеног, на споју фероелектрик-феромагнетик најчешће долази до ефекта савијања зона



(*engl. band bending*), као последица прерасподеле наелектрисања [88], како је илустровано на примеру  $\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$  (Слика 3.17). Ефекат је нарочито изражен у високоотпорном стању мемристора, где носиоци наелектрисања треба да пређу област осиромашења која је индукована фeroелектричном поларизацијом баријере, што може додатно повећати отпорност уређаја. Конкретни резултати за систем  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$  дати су у наставку.

### 7.3.1 Струјно-напонске карактеристике $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ мемристора

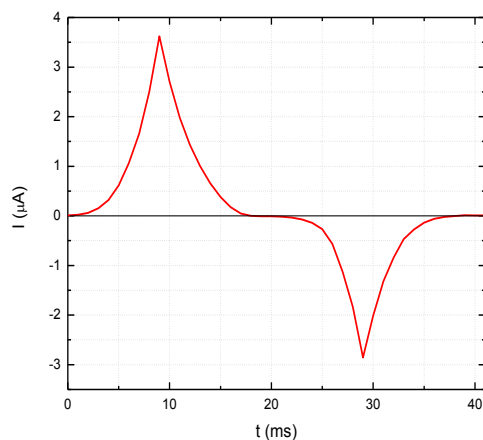
Одзив на троугаону напонску побуду (максималне амплитуде 10V и брзине 0.1 V/ms) за вишеслојни мултифероични узорак  $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$  на  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  подлози са горњом електродом од Au је приказан на Слици 7.30. Однос високоотпорног и нискоотпорног стања износи  $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} \approx 3$ . Максимална јачина струје у позитивној полупериоди напона износи  $\sim 3 \mu\text{A}$ , а у негативној полупериоди  $\sim 3.5 \mu\text{A}$ .



Слика 7.30. Струјно-напонска карактеристика мултифероичне мемристивне структуре  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ .

У односу на претходне типове мемристивних структура уочава се већа симетрија позитивног и негативног дела хистерезис, глатке струјно-напонске криве, као и мање

шума у оквиру позитивне полупериоде. Предности мултифероичних структура, као мемристора, са становишта повећане симетрије објашњава се помоћу комбинованог дејства магнетних, електричних и транспортних својстава, као и на основу других још недовољно истражених физичких ефеката [14]. Сматра се да за структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au, интерфејс BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> утиче на формирање профила поларизације и модификује тунел баријеру, са променом поларитета напонског импулса [14]. Наиме, смер фероелектричне поларизације, диктира тип и распоред наелектрисања на споју BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ако је поларизација усмерена према површини NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> споја (позитивна напонска побуда), позитивна везана наелектрисања се гомилају на интерфејсу, а са друге NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> стране споја се акумулирају електрони, који доводе до снижавања потенцијалне баријере.

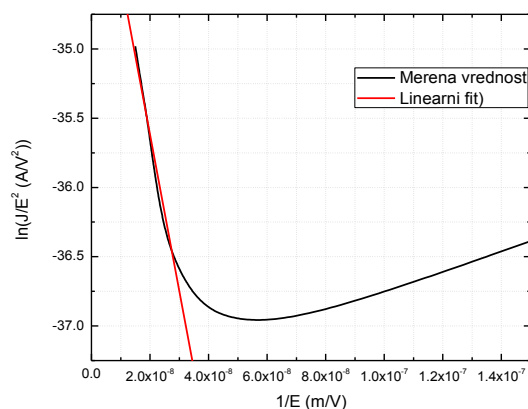


Слика 7.31. Промена јачине струје у времену за структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> /Au.

За други смер поларизације (негативан напон), према електроди, негативна везана наелектрисања се нагомилавају на BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> споју са стране BaTiO<sub>3</sub>, која одбијају електроне из околине споја и стварају област осиромашења. Ова област осиромашења представља повећану потенцијалну баријеру (engl. *band bending effect*) и отежава провођење. Са повећањем амплитуде негативне напонске побуде, област осиромашења расте и смањује фероелектричну поларизацију, повећава баријеру, а смањује отпорност. Како је наведени интерфејс ефекат BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> доминантан у односу на ефекат метал-фероелектрик, добија се симетричан одзив мемристора. Надаље се разматра зависност

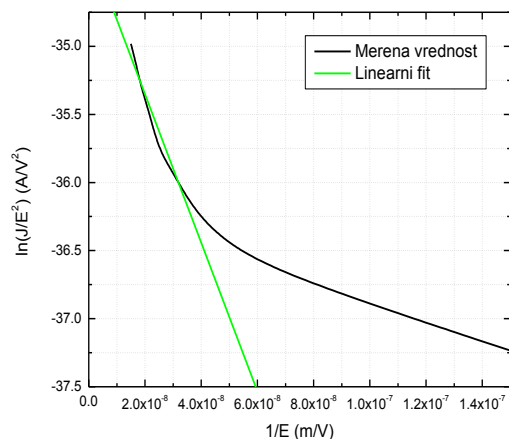
струје у функцији времена за приказани график где је такође евидентна симетричност одзива и мале промене амплитуде позитивне и негативне полупериоде, Слика 7.31.

Узевши у обзир јачину поља и димензије вишеслојног филма, очекивано је да се при већим амплитудама напона јави ефекат пољем индукованог (Ф-Н) тунеловања. Да би се утврдило присуство тог ефекта и граничне вредности напона, приказује се Ф-Н график  $\ln(J/E_0^2)$  у функцији  $1/E_0$ , засебно за високоотпорно (Слика 7.32) и за нискоотпорно стање (Слика 7.33), као у случају фероелектричних мемристора. Напонски циклус приказаних мерења се креће од  $0V \rightarrow 10V \rightarrow 0V \rightarrow -10V \rightarrow 0V$  (троугаона напонска побуда) брзином од  $0.1 V/ms$ .



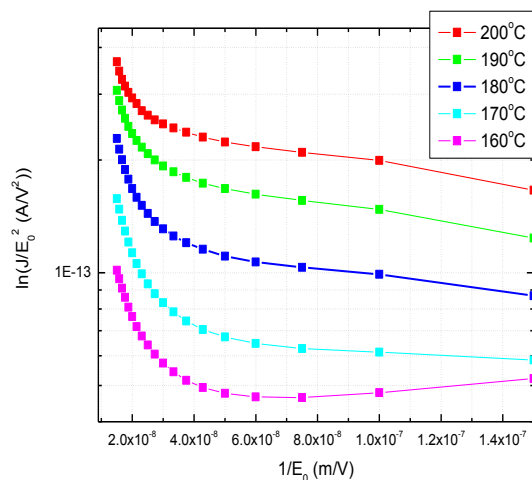
Слика 7.32. Фулер-Нордхајмов график за високоотпорно OFF стање за структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

У искљученом стању, Слика 7.33, евидентна је линеарна тенденција, за јачине поља изнад  $\sim 3.3 \times 10^7 V/m$ , што имплицира да је Ф-Н механизам доминантан за амплитуде напона веће  $\sim 5V$ . За ниже вредности напона, успостављена јачина струје је занемарљиво мала  $\sim nA$ . У нискоотпорном стању, почетак тунеловања се запажа при вредностима поља  $\sim 2.5 \times 10^7 V/m$ , изнад напона од  $\sim 3 V$ . На основу нагиба линеарног фита са Сlike 7.32 процењује се вредност висине баријере искљученог стања од  $0.23 eV$ , а за укључено стање, Слика 7.33, износи  $0.18 eV$ .



Слика 7.33. Фаулер-Нордхајмов график за нискоотпорно ON стање за структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

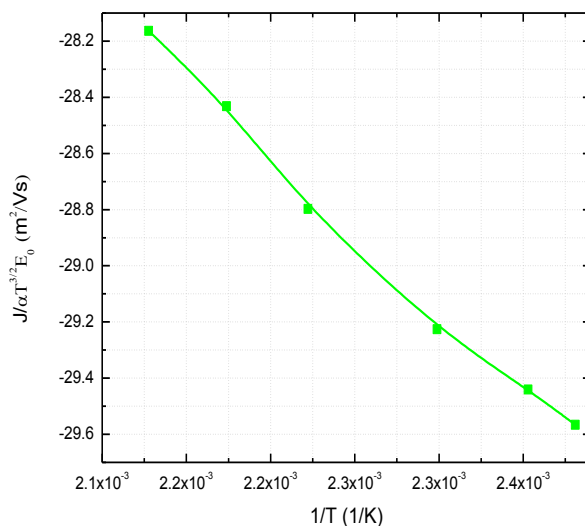
Извршена су и струјно-напонска мерења у условима повишене температуре до 200°C, резултати су приказани на Слици 7.34. Мерна поставка је иста као и за узорак Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au (Слика 7.19). Уочено је повећање прага јачине електричног поља при коме наступа Фаулер-Нордхајмов механизам провођења до вредности од  $\sim 5 \times 10^7$  V/m за температуру од 200°C.



Слика 7.34. Фаулер-Нордхајмов график за структуру на повишеним температурама до 200°C за структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

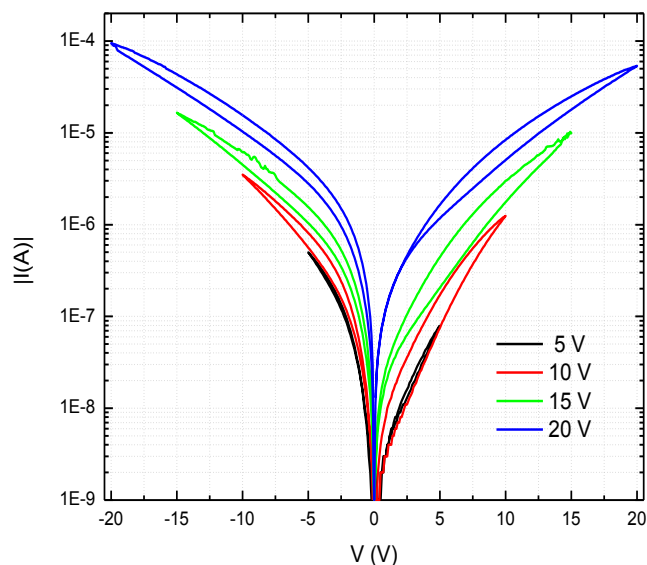
На нижим вредностима електричног поља доминантан је ефекат термичке емисије, где носиоци не пролазе кроз баријеру метал-филм, већ прескачу баријеру под комбинованим дејством електричне и термичке енергије.

Шотки термичка емисија испитује се при константном напону од 1.5 V, при ком се није активирао Ф-Н механизам и приказује се зависност  $J/\alpha T^{3/2} E_0$  у функцији  $1/T$ , Слика 7.35. Висина баријере (ОН стање) процењује се на  $\Phi_B = 1.3$  eV, што се подудара са резултатима мемристора типа Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au, и потврђује чињеницу да се транспорт врши преко споја метал-BaTiO<sub>3</sub>.



Слика 7.35. Зависност јачине струје од температуре при константном напону од 1.5V за структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

Одзив на троугаоне напонске импулсе растуће амплитуде од 5V-20V, (Слика 7.36), показује да се струја повећава са порастом максималне вредности напона. Резултат је у складу са тенденцијом предвиђеном Ф-Н механизмом, ширина троугаоне потенцијалне баријере се смањује са порастом електричног поља (једначина (4.29)), што проузрокује пораст јачине струје. Илустрације ради за пораст напона од 5 V до 20 V, ефективна ширина баријере се смањи од 5 nm до 1 nm (при напону од 20 V).

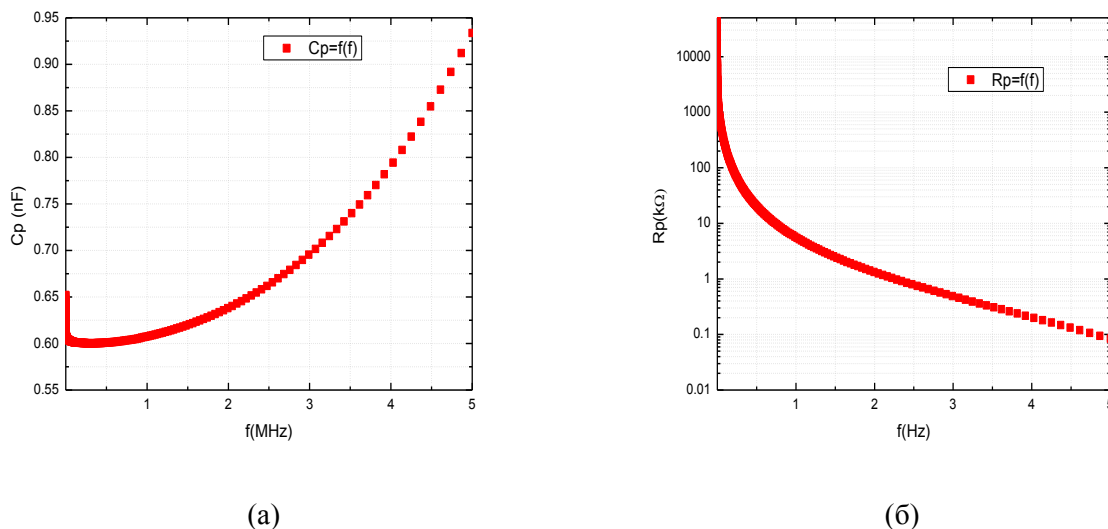


Слика 7.36. Одзив  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$  структуре за различите амплитуде троугаоног напонског импулса.

### 7.3.2 Импедансна спектроскопија $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ мемристора

Импедансни одзив  $\text{Cp-Rp}$  еквивалентног кола, мемристора типа  $\text{Pt}/\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3/\text{Au}$ , добијен помоћу анализатора импедансе HP-4194A, је приказан на Слици 7.37. Еквивалентна капацитивност је у порасту за комплетан фреквенцијски опсег (Слика 7.37а). На импедансне карактеристике мултифероичних вишеслојних структура привенствено утиче *Maxwell-Wagner* поларизације, [105]. Овај тип релаксационих процеса наступа у хетерогеним системима, са израженом микроструктуром различитих проводности, [132]. Одликује се формирањем области осиромашења на унутрашњим спојевима (околина границе зрна и спој фероелектрик-феромагнетик) и/или на спољашњим спојевима електрода-узорак

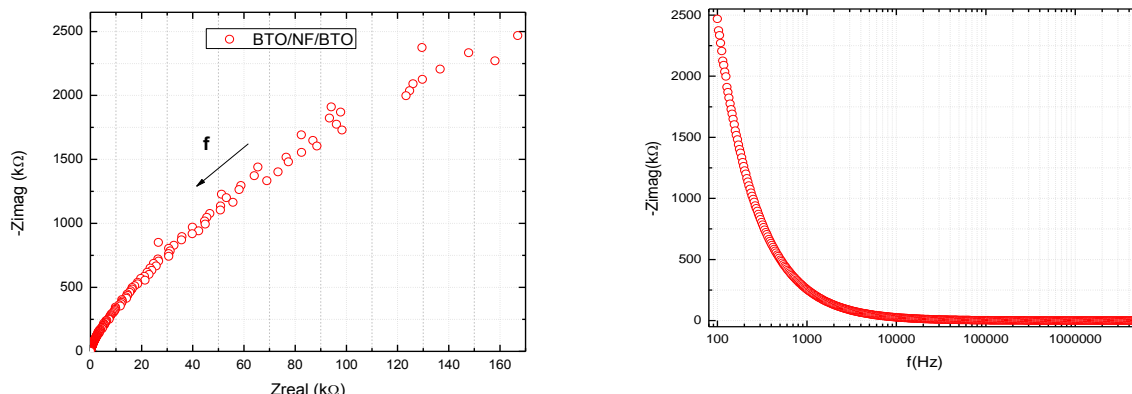
Поред тога услед мале величине зрна ( $\sim 20$  nm), границе зрна имају капацитивност истог реда величине као и сама зрна, што такође може довести до пораста укупне капацитивности са фреквенцијом.



Слика 7.37. Мерени резултати импедансне анализе за еквивалентно коло паралелно везане капацитивности  $C_p$  (а) и отпорности  $R_p$  (б) за мемристивну структуру типа Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

Отпорност опада са повећањем фреквенције, као последица доминантог учешћа зрна на електрични одзив са порастом фреквенције (Слика 7.37б). Наиме, познато је да су зрна проводнија у односу на границу зрна, како њихов утицај расте са фреквенцијом, тако се и укупна отпорност смањује.

График импедансне спектроскопије  $-Z_{\text{imag}}=f(Z_{\text{real}})$ , Слика 7.38а, показује занемарљиво малу отпорност зрна  $R_G \approx 0$  у високофреквентном делу. Реални и имагинарни део импедансе се прерачунава из мерених вредности  $C_p$ - $R_p$ , према релацијама из поглавља 5, једначине (5.2) и (5.3). Недовршена полукружница импедансне спектроскопије се приписује великој отпорности границе зрна  $\sim M\Omega$ , Слика 7.38а. Са графика зависности имагинарног дела импедансе у функцији фреквенције, чији је максимум испод опсега инструмента од 100 Hz, Слика 7.38б, није могуће екстраховати време диелектричне релаксације, такође због велике отпорности границе зрна. Импедансни максимуми на вишим фреквенцијама нису уочљиви, тако да се није могуће анализити одвојени релаксациони утицај унутрашњости зрна.

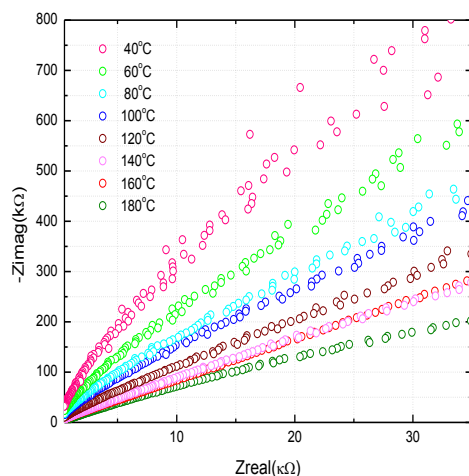


(a)

(б)

Слика 7.38. Импедансни одзив за Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub> /Au структуру: а) Cole-Cole дијаграм б) Имагинарна импеданса у функцији фреквенције.

Импедансна спектроскопија је снимана на повишеним температурама до 180°C, Слика 7.39. Смањење и спуштање пречника полукружнице *Cole-Cole* дијаграма са порастом температуре, јавља се и код других класа мултифероичних вишеслојних структура, [140], [141] Ефекат одражава типично понашање полупроводника, где проводност расте услед механизма термичке активације.

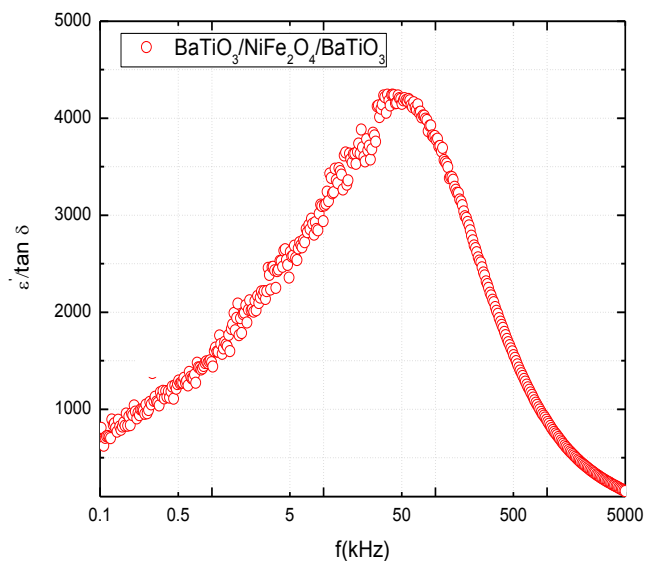


Слика 7.39. *Cole-Cole* дијаграм за Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au структуру на повишеним температурама.



### 7.3.3 Диелектричне карактеристике Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au мемристора

Фреквенцијска зависност реалног дела диелектричне константе ( $\epsilon'$ )/тангенса угла губитака ( $\tan\delta$ ), на собној температури, за структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au приказана је на Слици 7.40. На графику се запажа један максимум везан за диелектричну релаксацију, на фреквенцији од  $f \approx 50 \text{ kHz}$ . У средњем фреквенцијском опсегу диелектричних карактеристика за мултифероичне системе са вишеслојним филмовима дејствују капацитивност границе зрна и/или *Maxwell-Wagner* поларизација. На вишим фреквенцијама ( $>1 \text{ MHz}$ ) доминантан је утицај зрна, а на нижим фреквенцијама ( $<1 \text{ kHz}$ ) утицај електрода, [88].



Слика 7.40. Фреквенцијска зависност реалног дела диелектричне константе ( $\epsilon'$ )/тангенса угла губитака ( $\tan\delta$ ) за структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au.

У складу са наведеним, постојећи максимум на фреквенцији од 50 kHz, Слика 7.40, се може приписати утицају нагомиланих наелектрисања граница зрна у околини споја фероелектрик-феромагнетик, [88]. Капацитивност зрна доминира на вишим фреквенцијама, али на импедансним и диелектричним спектрима узорка

Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au није могуће раздвојено уочити дејство тог ефекта на диелектричну поларизацију.

*Резиме:* Представљене су карактеристике три типа мемристора, фабрикованих у оквиру истраживања на овој дисертацији: 1) мемристор на бази промене валенце са TiO<sub>2</sub> наночестичним мастилом; 2) фeroелектрични мемристор Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au и 3) мултифероични мемристор Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au. Акцент је стављен на електричне карактеристике мемристивних структура и на механизме транспорта који се јављају у датим системима. Титанијум диоксид мемристор је пример филаментарне класе резистивних прекидачких меморија, где се формира редукована Магнели фаза TiO<sub>2</sub> као проводни канал нанометарских димензија. Просторна ограничења у нанометарском каналу доводе до ефекта квантизације проводности, где се проводност манифестује као умножак елементарне проводности  $G_0 = 2e^2/h$ .

Мемристор фeroелектричног типа Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au показују глатку струјно-напонску карактеристику са израженом несиметријом позитивног и негативног дела хистерезиса. Снимањем одзива на повишеним температурама до 200°C и фитовањем на познате механизме провођења струје код фeroелектричних филмова уочавају се промене у тенденцији струјно-напонске карактеристике са променом температуре и напона. Утврђено је да се смењују ефекат термичке емисије и Ф-Н тунеловања. Ефекат термичке емисије је на собној температури доминантан на нижим вредностима напона (<2.5 V), док за веће вредности напона доминира ефекат Фаулер-Нордхајмовог тунеловања, или тунеловања индукованог електричним пољем. Напонска граница дејства термичке емисије се помера ка вишим напонима, када се узорак изложи већим температурама од собне. За анализу импедансног одзива се користи модел, који узима у обзир карактеристике зрна и границе зрна у материјалу. Са порастом температуре класично полупроводничко понашање подразумева повећану проводност, што се манифестује у сужавању кружности дијаграма импедансне спектроскопије.

Мултифероични мемристор класе Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au показују симетричан струјно-напонски одзив, што се може објаснити преко модулације висине баријере метал-фeroелектрик под дејством вектора поларизације фeroелектрика и зонског савијања у

околини спојева  $\text{BaTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ . И ова класа мемристора поседује прелаз из термичке емисије у Фаулер-Нордхајмово тунеловање за веће вредности електричног поља. Ефекат Ф-Н тунеловања доводи до пораста јачине струје са порастом амплитуде побудног напона, услед смањења ефективне ширине потенцијалне баријере, чиме се повећана трансмисија. Импедансна карактеристика у функцији фреквенције подлеже *Maxwell-Wagner* ефекту поларизације на унутрашњим спојевима филмова, уз изражену капацитивност зрна.

Резултати показују да је могуће синтетисати фероелектричне и мултифероичне мемристоре помоћу економичне технике наношења спинером. До сада објављени мемристори овог типа су функционисали преко јединственог прекидачког механизма закретања доменских зидова (за фероелектричне меморије) или комбинованим дејством електричне и магнетне поларизације (за мултифероичне меморије). Приложене експерименталне карактеристике у оквиру дисертације показују смењивање ефекта пољем индикованог тунеловања и термичке емисије, који су до сада били само теоријски анализирани у мемристивним уређајима.

## Глава 8

# О применама реализованих мемристора

---

Мемристори могу користити у различитим апликацијама, најпре као меморијски елементи [142],[143], затим у дизајну дигиталних [15], [144] и/или аналогних [145], [146] електронских кола и система широке намене [147], [148] у конструисању биоелектронских уређаја [17], [149], као и у сензорици [150], [151]. Нелинеарност карактеристика мемристора се имплементира у динамичким системима и нелинеарним колима у којима се испољава апериодично устаљено стање (тзв. хаос) [152], где мемристор може да се користи уместо операционих појачавача и микроконтролера чиме се редукује потрошња система. Циљ овог поглавља је да се илуструју предлози за могућу употребу реализованих мемристивних уређаја у оквиру докторске дисертације.

### 8.1 Мемристори као температурни сензори

У првим радовима професора Леона Чуе [9], који се тичу мемристора, се као један од примера раније познатих компоненти са мемристивним понашањем наводе термистори као временски променљиви струјом-контролисан мемристор. Термистор је изведеница од термички осетљивог отпорника (engl. *thermistors- thermally sensitive resistors*), или

отпорника чија се отпорност мења у зависности од температуре. Разликујемо НТЦ (термистор негативног температурног коефицијента) и ПТЦ (термистор позитивног температурног коефицијента) термистор, у зависности од знака температурног коефицијента.

У температурној области где се карактеристика зависности отпорности материјала од температуре добро описује линеарном функцијом важи следећа једначина

$$R(T) = R(T_0)(1 + \alpha(T_0)(T - T_0)), \quad (8.1)$$

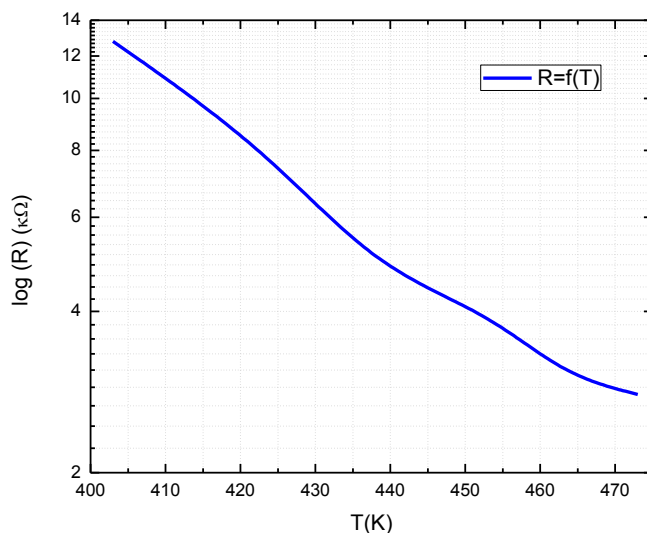
где је  $R(T)$  отпорност материјала на температури  $T$ ,  $R(T_0)$  отпорност материјала на температури  $T_0$ ,  $\alpha(T_0)$  температурни коефицијент на температури  $T_0$ .

Недавно је понуђен и тестиран модел за мемристоре [153] који разматра идеалан мемристор повезан са паразитним елементима електричних кола (мала паразитна капацитивност, једносмерни напонски извор, мала паразитна индуктивност и једносмерни струјни извор). Исправност модела са проверава преко реалних примера термистора (НТЦ и ПТЦ) мемристора.

Температурну осетљивост показују и спински мемристори [150], [154], који користе зависност кретања магнетских доменских зидова од температуре (термичких флуктација) за промену електричних карактеристика. Додатна предност ове реализације је што се варијацијом дебљине доменских зидова може модификовати радни опсег сензора.

Мемристивне структуре приказане у оквиру ове дисертације, се такође могу користити као температурни сензори, с обзиром да активни материјали показују промену транспортних параметара са температуром. Битно је нагласити да се у случају ове примене мемристора, уређај треба побудним електричним пољем и/или температуром довести у област где је доминантан ефекат термичке инјекције. У том стању се очекује значајна промена електричних карактеристика, тј. повећање проводности, јер носиоци наелектрисања (електрони) поседују већу термичку енергију, лакше прескачу баријеру и учествују у успостављању струје кроз инструмент. Ограничења у радном опсегу се одређују на основу термичких својстава материјала (тачке топљења).

За мемристивни узорак Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au приказана је зависност отпорности од температуре у опсегу од 400К-470 К, Слика 8.1, при побудном напону амплитуде 10 V. На нижим температурама је код мемристора овог типа доминантнији ефекат Фаулер-Нордхајмовог тунеловања, за који се не може идентификовати значајна температурна зависност.

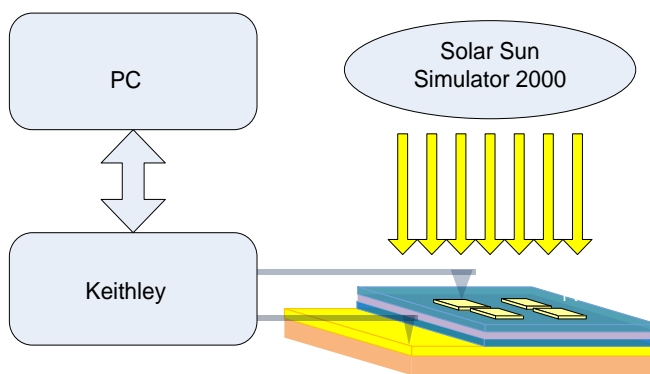


Слика 8.1. Зависност отпорности од температурае за мемристивни узорак Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au у опсегу од 400К- 470К где је доминантан механизам термичке инјекције.

Евидентна је тенденција смањења отпорности са температуром, што произилази из самог феномена термичке емисије, где се носиоци наелектрисања, електрони, додатно побуђују под дејством термичке енергије. Концентрација транспортних носилаца расте, што доводи до смањења укупне отпорности узорка. На основу нагиба карактеристика зависности отпорности од температуре процењује се осетљивост овако реализованог температурног сензора на  $\sim 140 \Omega/\text{K}$ . Промена отпорности се даље може детектовати, обрађивати и приказивати у оквиру пропратног електричног кола прилагођеног за температурни сензор.

## 8.2 Примена фотонски побуђених мемристора

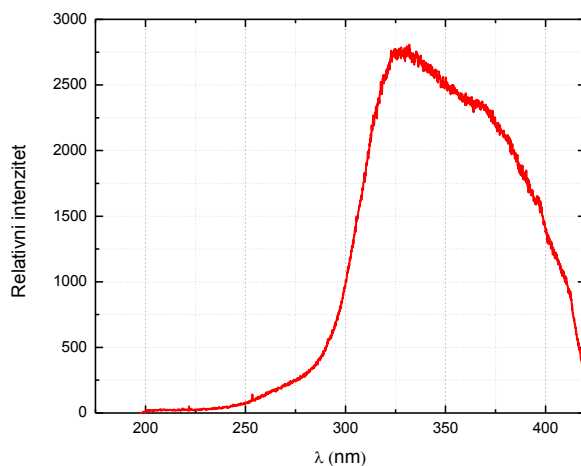
Одзив мемристора на фотонске побуде постаје нарочито интересантан, од кад су научници из ХП лабораторија, објавили нову истраживачку иницијативу са задатком да се у наредних пар година реализује и избаци ново хардверско решење за нарастајуће потребе чувања и обраде великог броја података, тзв. “*The Machine*”. Наиме, планирани уређај, тј. машина, се заснива на мемристорима и нуди нову конфигурацију рачунарске архитектуре, комбинујући електронски, фотонски и јонски транспорт. Идеја је да се у оквиру машине “електрони користе за прорачуне, фотони за комуникацију и јони за чување података”. Осветљавање као врста контроле сигнала, има бројне предности из разлога што је фотонске сигнале лакше применити на дужим растојањима у односу на електронске, а такође су отпорни на интерференцију и електромагнетске сметње. У раду [155], су демонстрирани мемристори на бази ZnO нано-жица осетљиви на фотонску побуду, са прелазом из резистивно-прекидачког у чисто резистивно стање након осветљавања ксенонском лампом.



Слика 8.2. Мерна поставка за испитивање одзива мемристора на фотонску побуду.

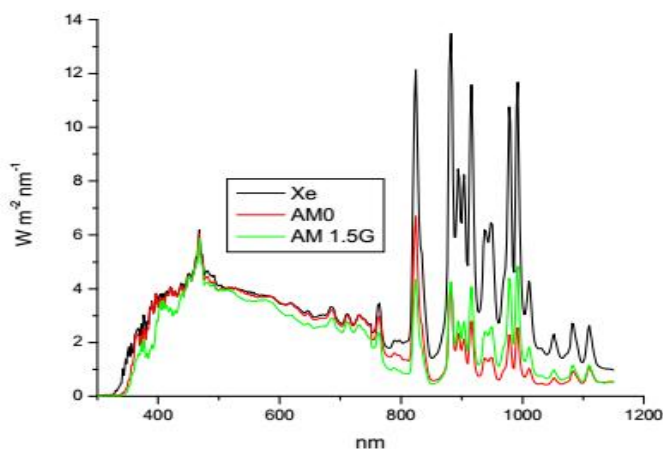
У складу са актуелним тематикама истраживања, тестиране су струјно-напонске карактеристике реализованих мемристора, када се узорци изложе дејству фотонске побуде. У случају да се детектују промене на карактеристикама, фабриковани системи, материјали су добри кандидати за уређаје нове генерације. Приказ мерне поставке за испитивање одзива мемристора на фотонску побуду дат је на Слици 8.2.

Фотонско побуђивање се врши помоћу *Solar Simulator Sun 2000* (*Abet Technologies*), који користи ксенонску сијалицу. Спектар зрачења, УВ области симулатора снимљен је помоћу *HR2000* (*Ocean optics*) спектрометра, Слика 8.3.



Слика 8.3. УВ спектар соларног симулатора Solar Simulator Sun 2000.

На Слици 8.4 је приказан спектар зрачења ксенонске сијалице за таласне дужине од 300nm-1200 nm, из каталожних података произвођача. Разликује се спектар саме сијалице (обележен са Xe) и спектри са филтрима за обликовање спектра (AM0 и AM 1.5G). Побуђивање узорака у оквиру овог истраживања се врши без филтра за обликовање спектра.



Слика 8.4. Спектар зрачења соларног симулатора за опсега таласних дужина 300-1200 nm.



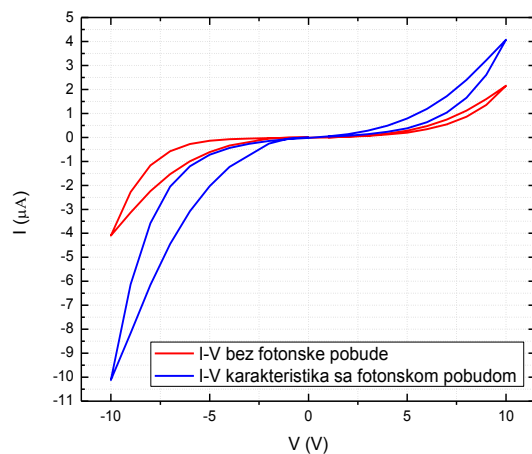
Надаље приказана електрична мерења су снимљена светлосним извором електричне снаге од 575 W, а мерене вредности озрачености (*engl. irradiance*) из УВ-А спектра (365 nm) износе 11.5 mW/cm<sup>2</sup>, а из УВ-Б спектра (302 nm) износе 3.78 mW/cm<sup>2</sup>. Униформност озрачености према каталожним подацима произвођача варира +/- 5 %.

Промене у одзиву мемристора се могу очекивати уколико таласна дужина зрачења одговара енергетском процепу, тј. енергетским нивоима активног материјала од којег је узорак састављен. У том случају могу наступити међузонски прелази електрона (из валентне у проводну зону), који би требали да доведу до активације већег броја носилаца и до пораста укупне јачине струје.

Реакције на фотонску побуду су испитиване за мултифероични мемристор Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au. Активни материјали BaTiO<sub>3</sub> и NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> имају вредност енергетског процепа ~3.46 eV [156] и ~2.04 eV [157], респективно, због чега се очекује да таласне дужине које емитује ксенонска сијалица буду довољне за наступање међузонских прелаза.

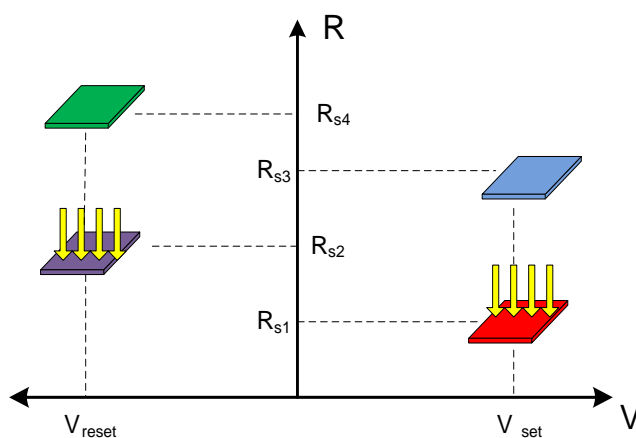
Упоредни приказ одзива Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au мемристора са и без фотонске побуде дат је на Слици 8.5, за троугаони напонски талас максималне амплитуде +/-10V, брзине промене напонских корака  $\Delta t = 1$  ms. Уочљиво је ширење хистерезисне петље као и пораст укупне проводности система. Однос отпорности искљученог (OFF) и укљученог (ON) стања је 20% већи када се узорак изложи дејству соларног симулатора, што имплицира да се на овај начин могу побољшати карактеристике мемристивних елемената.

Циклус хистерезиса мултифероичног мемристора је такав да прелаз из високоотпорног у нискоотпорно стање наступа при позитивној полупериоди напона ( $V_{set}$ ), а прелаз из високоотпорног у нискоотпорно стање при негативној полупериоди побудног напона ( $V_{reset}$ ). Генерално, у случају да се на исти узорак примењује и електрична и фотонска побуда могуће је добити четири различита отпорна стања, Слика 8.6.



Слика 8.5. Струјно-напонска карактеристика Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au мемристора без фотонске побуде (црвена линија) и са фотонском побудом.

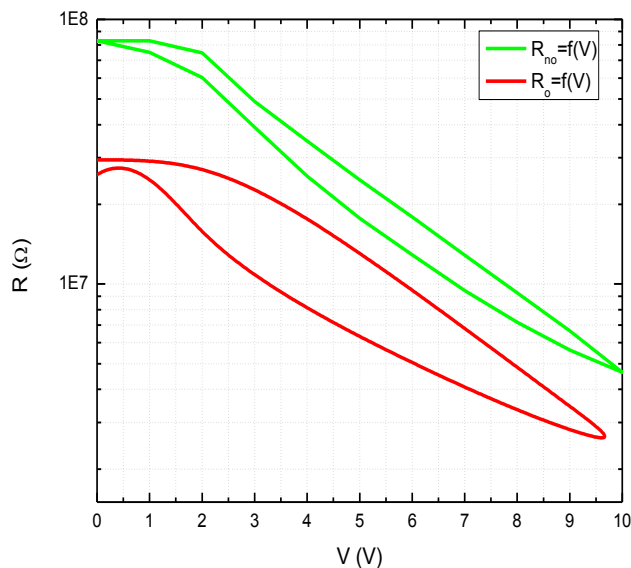
Прелаз из стања 1 ( $R_{s1}$ ) у стање 2 ( $R_{s2}$ ) наступа када је узорак изложен фотонској побуди преко соларног симулатора, и напон достигне  $V_{reset}$ . Укључивање мемристора тј. прелаз из стања два у стање један се постиже при напону  $V_{set}$ , када је узорак осветљен. Прелаз из  $R_{s3}$  у  $R_{s4}$  и обрнуто су приказани у оквиру поглавља 7.3, док се прелаз између  $R_{s1}$  и  $R_{s3}$  као и  $R_{s2}$  и  $R_{s4}$  могу остварити при истом поларитету напона, искључивањем или укључивањем фотонске побуде.



Слика 8.6. Шематски приказ могућих стања мултифероичног мемристора као реакција на фотонску и електричну побуду.

На графику зависности отпорности од напона за мултифероичне мемристоре Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au, Слика 8.7, са ознакама R<sub>o</sub> је обележена отпорно стање осветљеног мемристора, а са R<sub>no</sub> отпорност неосветљеног мемристора. Услед фотонског побуђивања електрона из валентне у проводну зону, које наступа када су узорци изложени дејству соларног симулатора, укупна проводност расте, тако да су све вредности графика R<sub>o</sub>=f(V) ниже у односу на вредности R<sub>no</sub>=f(V).

Резултати демонстрирају да је могуће променити сачувано стање мултифероичног узорка када се он изложи фотонској побуди, тј. пребацити мемристивни елемент у следеће више логичко стање са повећаном проводношћу. Тиме је показано да се мултифероични мемристори Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au, могу користити као градивни елементи меморија, које би користила фотоне за комуникацију. Са друге стране могуће је остварити више меморијских стања, конкретно до 4 стања (00, 01, 10, 11) у оквиру исте компоненте комбиновањем електричне и светлосне побуде.

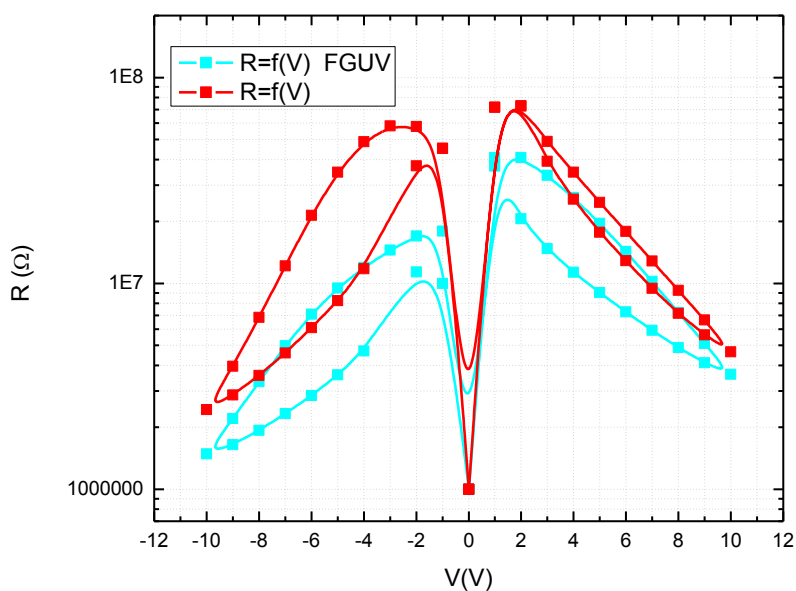


Слика 8.7. Зависност отпорности од напона за Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au мемристор у случају када је узорак изложен дејству соларног симулатора (црвена линија) и када узорак није осветљен (зелена линија).

Надаље је тестиран одзив компоненте ако се изложи дејству зрачења из УВ спектра. Мерна поставка је као на Слици 8.2, једино се између узорка и соларног симулатора поставља филтар који пропушта таласне дужине од 325-385 nm (*FGUV, Thorlabs*). Фотони наведених таласних дужина би требали да изазову прелаз из валентне у проводну зону ВаТiО<sub>3</sub> филмова.

Као резултат приказује се веза отпорности у функцији напона, за случај неосветљеног узорка (Pt/WaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/WaTiO<sub>3</sub>/Au) и узорка изложеног дејству зрачења из УВ спектра, Слика 8.8. Сходно очекивањима отпорност се смањује након излагања УВ зрацима, јер је већи број носилаца укључен у провођење.

У случају да се мемристор најпре постави у једно од два стања HRS или LRS, постоји могућност да се компонента прилагоди и употреби као активни део система за детекцију УВ зрачења.

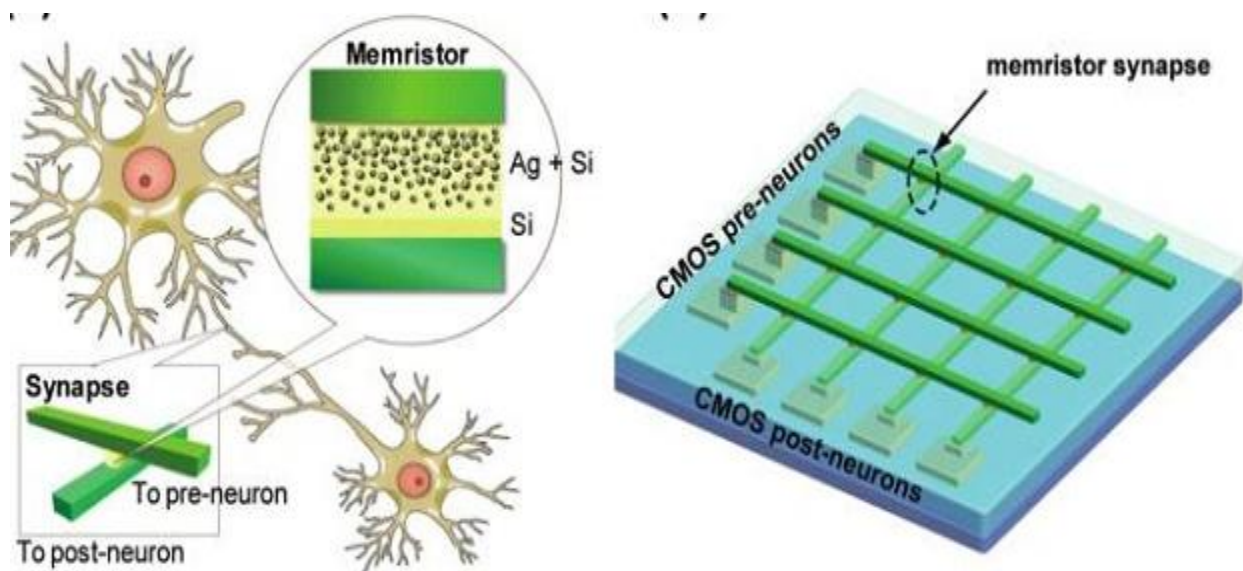


Слика 8.8. Веза отпорности и напона за узорак Pt/WaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/WaTiO<sub>3</sub>/Au у неосветљеном стању (црвена линија) и када се пропусте таласне дужине из УВ спектра (плава линија).

УВ фотодетектори се карактеришу преко фотопроводног појачања (*engl. photoconductive gain*) тј. односа струје мрака ( $I_{off}$ ) и струје добијене када се детектор изложи фотонској побуди ( $I_{on}$ ), тј. осветли [156]. Фотоодзив у статичком стању се изражава при константој вредности напона. За структуру Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au у нискоотпорном стању при напону  $V = 5 V$ , фотонапонско појачање износи  $K = I_{on}/I_{off} \approx 2$ , за опсег таласних дужина од 325-385 nm УВ радијације (интензитет 11.5 mW/cm<sup>2</sup> на  $\lambda = 365$  nm). Одзив би се могао побољшати увођењем металних слојева на површини филма [156].

### 8.3 Мемристор и биоелектроници

Биолошке синапсе се са становишта електричног одзива често пореде са двокрајном пасивном компонентом мемристором, из разлога што показују особину инкременталне промене проводности, са модификацијом количине наелектрисања или флукса [158], [159]. Експериментални приказ неуроморфног система базираног на мемристорима, [158] користи CMOS компоненте као неуроне, а мемристивне системе као синапсе, Слика 8.9.



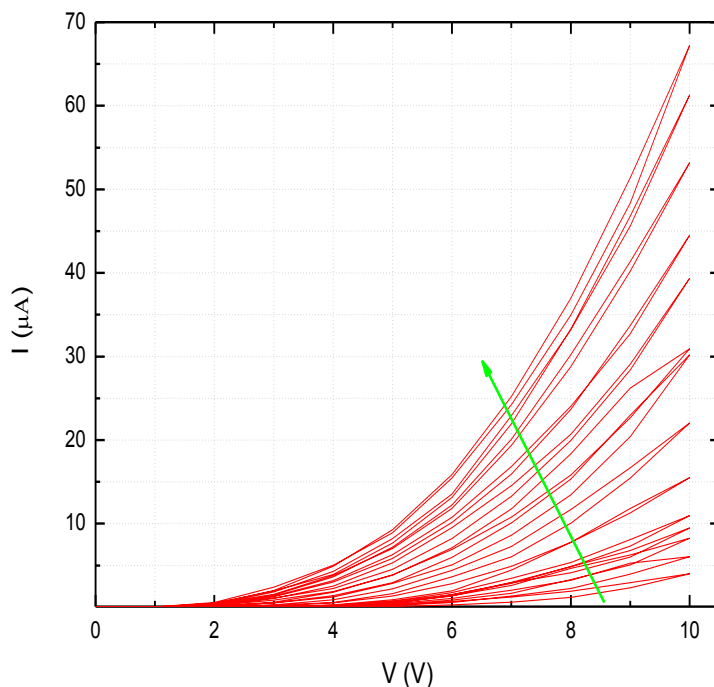
Слика 8.9. Шематски приказ неуроморфног система који користи мемристоре као синапсе између неурона [158].

Предности приказане хибридне CMOS/мемристор хардверске конфигурације састоје се у великом броју интерконекција између компонената као и високој густини паковања. Наиме, двокрајна мемристивна синапса се формира на сваком пресечном споју матрице конекција (*engl. crossbar arrays*) и повезује пре и пост-синаптички неурон. Мрежа мемристивних синапси може да функционише на начин сличан са биолошким неуронима и синапсама, с обзиром на то да висок степен повезивања омогућава паралелно извршавање задатака. Велика синаптичка густина од  $10^{10}/\text{cm}^2$  се може постићи са *crossbar* мрежом у 100 nm технологији у комбинацији са мемристорима.

Активност синапси позната као дугорочно јачање синапси (*engl. long-term potentiation, LTP*), подразумева активности које доводе до повећане трансмисије сигнала између два неурона. С друге стране смањење трансмисије синапси се дефинише као дугорочна слабење синапси (*engl. long-term depression, LTD*). Повећана трансмисија у електронском смислу означава повећану проводност, супротно смањена трансмисија означава смањену проводност.

Активност повећане трансмисије се подудара са порастом проводности мемристора као синапси. Сукцесивно повећање проводности мемристора се остварује узастопном применом низа позитивних напонских импулса.

Пример таквог одзива на троугаону напонску побуду циклуса  $0\text{V} \rightarrow 10\text{V} \rightarrow 0\text{V}$  снимљен је за мемристивни узорак типа Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au, Слика 8.10. Евидентно је постепено повећавање проводности са следећом итерацијом напонског импулса (стрелица означава тенденцију померања графика са новом итерацијом). Слични резултати струјно-напонске карактеристике мемристора-синапсе су приказани у радовима [158], [159] [160]. Резултати иду у прилог чињеници да је фероелектрични мемристор типа Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au погодан кандидат за хибридне неуроморфне системе, који могу да опонашају активности неурона и синапси.



Слика 8.10. Струјно-напонска карактеристика sukcesивног побуђивања Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au мемристора позитивним напонским импулсом.

*Резиме:* Поглавље наводи могуће примене фабрикованих мемристивних елемената са приказом резултата релевантних за дату примену. Први део се бави мемристорима-термисторима, познатом концепту још од радова Леона Чуе који доводи у везу електрична и термичка својства материјала. За мултифероични узорак приказана је веза отпорности са температуром, у области доминантне термичке емисије, где се уочава опадање укупне отпорности са температуром. У другом делу поглавља демонстрирана је могућност реализације меморије са четири стања ако се мултифероични мемристор наизменично изложи дејству електричне и фотонске побуде. Представљен је и одзив мултифероичног мемристора на зрачење из УВ спектра, при чему се овако реализован систем може користити и у сензорици као отпорнички детектор УВ зрачења. Генерално се у случају коришћења соларног симулатора побољшавају перформансе мемристора преко повећања јачина струје кроз елемент, односа  $R_{OFF}/R_{ON}$ , уведе се додатна меморијска стања и отвара

се могућност промене стања укључивањем и искључивањем фотонске побуде. На крају се наводи могућа примена мемристора у области биоелектронике и медицинске електронике, где одзив фероелектричног мемристора одговара одзиву елемената који су понуђени за изградњу неуроморфних система, тј. изградњу функција синапси.



## Глава 9

# Закључак

---

У оквиру дисертације “Анализа квантних механизма транспорта присутних у мемристивним уређајима на бази наноматеријала” развијене су три класе мемристивних уређаја: 1) Редокс филаментарни тип мемристора структуре ИТО/ $\text{TiO}_2$ /Ag, 2) Фероелектрични тип мемристора структуре Pt/ $\text{BaTiO}_3$ /Au и 3) Мултифероични тип мемристора структуре Pt/ $\text{BaTiO}_3$ / $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ / $\text{BaTiO}_3$  /Au.

Редокс филаментарни тип ( $\text{ITO/TiO}_2/\text{Ag}$ ) спада у највише испитивану класу мемристора, са и даље активним технолошким ограничењима минимизације и поновљивости одзива. Најновији резултати показали су да су димензије формираног проводног филамента, гранична димензија за ову класу мемристора [50]. Нанометарски филамент, кроз који се успоставља провођење има изражене ефекте квантоване проводности, због дискретног распореда дозвољених енергија у филаменту. Квантовани кораци проводности су идентификовани у оквиру истраживања и за  $\text{TiO}_2$  класу мемристора, за филамент сачињен од високопроводне Магнели фазе (редукован  $\text{TiO}_2$  или нестоихиометријски систем  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ) и понуђен је модел који описује електрични одзив структуре. Филамент се формира јонским дрифтом кроз матрицу  $\text{TiO}_2$  активног материјала. Механизам се надаље интерпретира преко модела балистичког транспорта кроз филамент Магнели фазе, при чему број умножака елементарне проводности директно зависи од геометрије филамента. Ефекат квантизације је доминантан у току ресет процеса, када је проводни канал (филамент) најужи.

За фероелектрични тип мемристора, потенцирају се предности, веће стабилности одзива, већи однос ON/OFF стања и већа поузданост система. Предност овог типа резистивних прекидачких меморија је чињеница да у транспортним процесима учествује само један тип налекетрисања (електрони), док код меморије на бази промене валенце наступа комбиновано дејство електронског (транспорт кроз филамент) и јонског провођења (формирање филамента). У раду је приказан одзив Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au фероелектричног мемристора, добијеног економичном техником наношења спинером. Струјно-напонска карактеристика при вишим вредностима електричног поља одговара Ф-Н тунеловању (тунеловање иницирано електричним пољем). Носиоци пролазе кроз потенцијалну баријеру чија се ширина смањује са јачином поља. За ниже вредности напона доминантан је ефекат термичке Шоткијеве емисије, где носиоци прескачу баријеру потпомогнути термичком активацијом. Импедансна спектроскопија показује да су карактеристике Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Au мемристора веома зависне од особина границе зрна (обзиром на то да је BaTiO<sub>3</sub> филм поликристални), које су високоотпорне на собној температури.

Мултифероични мемристор су такође обећавајући тип резистивних прекидачких меморија из разлога што у комбинацији електричног и магнетског уређења могу да формирају четири различита резистивна стања у оквиру истог узорка/меморијске ћелије. У дисертацији је представљен одзив Pt/BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/Au вишеслојног мултифероичног мемристора, добијеног наношењем сол-гелова спинером. Показано је да је механизам транспорта носилаца интерфејс-типа, тј. баријера на споју метал-фероелектрик диктира јачину струје, а спој фероелектрик-феромагнетик поспешује симетрију одзива. На напонима изнад ~2 V струјно напонска карактеристика се поклапа са тенденцијом пољем иницирани ефекта тунеловања, а на нижим вредностима напона доминантна је термичка емисија. Анализа импедансе за ове системе се објашњава преко *Maxwell-Wagner* поларизације, тј. формирањем области осиромашења на спојевима фероелектрични филм-электрода и фероелектрични филм- феромагнетски филм.

Правци даљег истраживања у области се могу поделити у три гране. Прва подобласт би обухватила проналажење и унапређење активних материјала, како би мемристивни ефекат био израженији (OFF/ON однос). На примеру фероелектричног типа мемристора, било би погодно оптимизовати процес синтезе и фабрикације тако да се увећа удео тетрагоналне

фазе BaTiO<sub>3</sub>, која диктира поларизацију диелектрика. У том случају, реално је очекивати веће промене облика потенцијалне баријере са променом напонског импулса а тиме и већи однос високоотпорног и нискоотпорног стања. За мемристоре мултифероичног типа, могле би се испитати магнетоелектричне карактеристике, као и начини побољшања спреге фероелектрик-мултифероик, који би могао довести до синтезе економичног мемристора са могућношћу памћења више од два стања. Поред наведеног, наставак истраживања у области могао би ићи у правцу проналажења нових апликација за овакве системе или унапређење већ постојећих.

Објављени научни радови који су уско везани за тему докторске дисертације су следећи:

1. **N. Samardžić**, M. Mionić, B. Dakić, H. Hofmann, S. Dautović, G. Stojanović, “Analysis of Quantized Electrical Characteristics of Microscale TiO<sub>2</sub> Ink-jet Printed Memristor”, IEEE Trans. Electron Devices, (IF: 2.358), vol. 62, no. 6, pp. 1898-1904, 2015, ISSN: 0018-9383. M21
2. **N. Samardžić**, T. Kojic, J. Vukmirovic, Dj. Trpikovic, B. Bajac, V. Srdic, G. Stojanovic, “Performance analysis of resistive switching devices based on BaTiO<sub>3</sub> thin films”, 5th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST, Mykonos, Greece, Septembar 2015. M33
3. L. Gambuzza, **N. Samardžić**, S. Dautović, M. Xibilia, S. Graziani, L. Fortuna, G. Stojanović, M. Frasca, “A data driven model of TiO<sub>2</sub> printed memristors”, 8th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ELECO2013), pp. 1-4, November 28-30, 2013, Bursa, Turkey. M33
4. **N. Samardžić**, G. Stojanović, D. Damjanović, H. Hofmann и M. Mionić Ebersold, “Fabrication and characterization of ink-jet printed TiO<sub>2</sub> based memristors“, FEMS Junior Euromat 2016, July 10-14, 2016, Lausanne, Switzerland. M34

Објављени научни радови који припадају широј области теме докторске дисертације су следећи:

1. Dj. Tripkovic, J. Vukmirovic, B. Bajac, **N. Samardzic**, E. Djurdjic, G. Stojanovic, V. Srdic, "Inkjet patterning of in situ sol-gel derived barium titanate thin films", *Ceramics International*, vol. 42, 1, pp. 1840-1846, 2016, ISSN: 0272-8842. M21
2. A. Menićanin, Lj. Živanov, G. Stojanović, **N. Samardžić**, D. Randjelović, "Transport Parameters of Inkjet Printed Nanoparticle Silver on Polyimide Substrate Measured at Room and Liquid Nitrogen Temperatures", *IEEE Transactions on Electron Devices (IF: 2.358)*, vol. 60, no. 9, pp. 2963-2967, 2013, ISSN: 0018-9383. M21
3. J. Vukmirovic, B. Bajac, Dj. Tripkovic, I. Stjepovic, **N. Samardzic**, G. Stojanovic, V. Srdic, "Fabrication of nanostructured ceramic components by ink-jet printing", 4th MC Meeting of COST IC1208, Prag, Ceska Republika, Septembar 2014. M33

## Списак објављених научних радова

### M21- Рад у врхунском међународном часопису

1. **N. Samardžić**, M. Mionić, B. Dakić, H. Hofmann, S. Dautović, G. Stojanović, “Analysis of Quantized Electrical Characteristics of Microscale TiO<sub>2</sub> Ink-jet Printed Memristor”, IEEE Trans. Electron Devices, (IF: 2.358), vol. 62, no. 6, pp. 1898-1904, 2015, ISSN: 0018-9383.
2. Dj. Tripkovic, J. Vukmirovic, B. Bajac, **N. Samardzic**, E. Djurdjic, G. Stojanovic, V. Srdic, “Inkjet patterning of in situ sol-gel derived barium titanate thin films”, Ceramics International, vol. 42, 1, pp. 1840-1846, 2016, ISSN: 0272-8842,.
3. A. Menićanin, Lj. Živanov, G. Stojanović, **N. Samardžić**, D. Randjelović, "Transport Parameters of Inkjet Printed Nanoparticle Silver on Polyimide Substrate Measured at Room and Liquid Nitrogen Temperatures", IEEE Transactions on Electron Devices (IF: 2.358), vol. 60, no. 9, pp. 2963-2967, 2013, ISSN: 0018-9383.
4. N. Jeranče, D. Vasiljević, **N. Samardžić**, G. Stojanović, “Compact inductive position sensor made by inkjet printing technology on flexible substrate”, Sensors (IF: 1.739), vol. 12, pp. 1288-1298, 2012, ISSN: 1424-8220.

### M23- Рад у међународном часопису

1. **N. Samardžić**, N. Jeranče, G. Stojanović, “Novel Solution for Flexible Inductive Position Sensor”, Sensor Letters (IF: 0.558), vol. 11, no. 10, pp. 1881-1886, 2013, ISSN: 1546-198X.
2. N. Jeranče, G. Stojanović, **N. Samardžić**, D. Kesler, “Parallel computing applied to inductance calculation for flexible inductors”, COMPEL (IF: 0.440), vol. 32, no. 3, pp. 1067-1081, 2013, ISSN: 0332-1649.

**M33- Саопштење са међународног скупа штампано у целини**

1. **N. Samardžic**, T. Kojic, J. Vukmirovic, Dj. Trpikovic, B. Bajac, V. Srdic, G. Stojanovic, “Performance analysis of resistive switching devices based on BaTiO<sub>3</sub> thin films”, 5th International Conference on Materials and Applications for Sensors and Transducers, IC-MAST, Mykonos, Greece, Septembar 2015.
2. J. Vukmirovic, B. Bajac, Dj. Tripkovic, I. Stjepovic, **N. Samardžic**, G. Stojanovic, V. Srdic, “Fabrication of nanostructured ceramic components by ink-jet printing“, 4th MC Meeting of COST IC1208, Prag, Ceska Republika, Septembar 2014.
3. L. Gambuzza, **N. Samardžić**, S. Dautović, M. Xibilia, S. Graziani, L. Fortuna, G. Stojanović, M. Frasca, “A data driven model of TiO<sub>2</sub> printed memristors”, 8th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ELECO2013), pp. 1-4, November 28-30, 2013, Bursa, Turkey.
4. N. Jeranče, **N. Samardžić**, D. Vasiljević, G. Stojanović, “An efficient computational technique for performance prediction of inductors on flexible substrates, 5. Advanced Electromagnetics Symposium – AES, 16-19 April, 2012, Paris, France.
5. **N. Samardžić**, D. Vasiljević, N. Jeranče, G. Stojanović, “Design and fabrication of flexible ink-jet printed resonant-circuit sensor”, International Spring Seminar on Electronics Technology, ISSE 2012; pp 455-458, 9-13 May 2012, Bad Aussee, Austria.
6. Menićanin A., Živanov Lj., Damnjanović M., Marić A., **Samardžić N.**: Ink-jet printed CPW Inductors in Flexible Technology, 35. International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics-MIPRO, Opatija, 21-25 Maj, 2012, pp. 239-242, ISBN 978-953-223-069-4.

**M34- Саопштење са међународног скупа штампано у изводу**

1. N. Jeranče, **N. Samardžić**, D. Vasiljević, G. Stojanović, “Design and fabrication of printed flexible capacitors and inductors”, Swiss e-Print, Basel, pp. 13, 2011.

2. **N. Samardžić**, G. Stojanović, D. Damjanović, H. Hofmann и M. Mionić Ebersold, “Fabrication and characterization of ink-jet printed TiO<sub>2</sub> based memristors“, FEMS Junior Euromat 2016, July 10-14, 2016, Lausanne, Switzerland.

**M53- Рад у научном часопису**

1. **N. Samardžić**, N. Jeranče, G. Stojanović, “Optimization and modeling of ink-jet printed flexible position sensor”, "Optimization and modeling of ink-jet printed flexible position sensor", Key Engineering Materials, vol. 543, pp. 306-309, 2013.
2. N. Jeranče, **N. Samardžić**, D. Vasiljević, G. Stojanović, “Modeling and design of passive components for flexible electronics”, Electronics, vol. 16, no 1, pp. 57-61, 2012, ISSN 1450-5843, UDK: 621.38.

**M61- Предавање по позиву са скупа националног значаја штампано у целини**

1. Kojić S., Stojanović G., Vasiljević D., **Samardžić N.**: ”Mogućnost ink-jet štampane elektronike“, 1. International Scientific Conference, Metrology and Quality in Production Engineering and Environmental Protection-ETIKUM, str. 35-38, Novi Sad, 12-13 Jun, 2013, ISBN 978-86-7892-512-2.

**M63- Саопштење са скупа националног значаја штампано у целини**

1. Kojić S., Bednar N., Vasiljević D., Radovanović M., **Samardžić N.**, “Merenje i kontrola materijala u nanotehnologijama“, 1. International Scientific Conference Metrology and Quality in Production Engineering and Environmental Protection-ETIKUM, str.27-30, Novi Sad, 12-13 Jun, 2013, ISBN 978-86-7892-512-2.

**M85- Прототип, нова метода, софтвер, стандардизовани или атестирани инструмент**

1. B. Dakić, **N. Samardžić**, G. Stojanović, “Sistem za akviziciju signala sa 2D kapacitivne matrice”, 2014.

# Додатак

## Документ тока фабрикационог процеса у чистим собама за синтезу $\text{TiO}_2$ мемристивних узорка

Lab : LTP	Téléphone : +4121 693 36817	
Operator Name : Natasa Samardzic	Office : MXD 335	
Supervisor Name : Marijana Mionic	E-mail : <a href="mailto:nsamardzic295@gmail.com">nsamardzic295@gmail.com</a>	
Date of comitee :		

Semestral Project
  Master Project
  Thesis
  Other


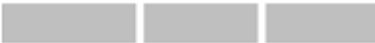

### Ink-jet printing of memristive device

#### Description

The aim of the project is to fabricate memristive device fully through ink-jet printing fabrication technique. Nanoparticle silver ink is used as electrode material, while  $\text{TiO}_2$  ink is used as active material. Each printing step is followed by soft baking and sintering process, while sintering of active layer induces oxygen vacancies in  $\text{TiO}_2$  layer.

Technologies used
Wafer dicing, ink-jet printing, soft bake, sintering, AFM, SEM
Substrate Type
Float, Pyrex, Quartz glass

#### Process outline

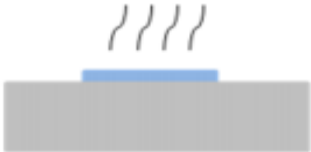
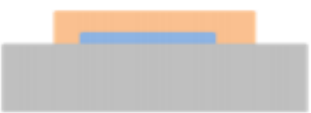


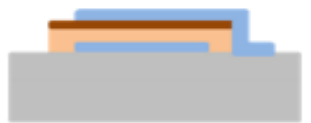
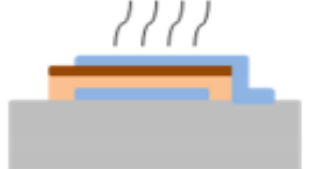
Step	Process description	Cross-section after process
01	Substrate: Float, Pyrex, Quartz glass	
02	Wafer dicing Machine: Disco DAD321	
03	Ink jet printing of a bottom electrode Material : silver ink Machine: FUJIFILM Dimatix DMP-2831	



Lab : LTP  
 Operator Name : **Natasa Samardzic**  
 Supervisor Name : Marijana Mionic  
 Date of comitee :

Téléphone : +4121 693 36817  
 Office : MXD 335  
 E-mail : [nsamardzic295@gmail.com](mailto:nsamardzic295@gmail.com)



<p><b>04</b></p>	<p><i>Soft bake and sintering</i>                  Machine: Sawatec HP200</p>	
<p><b>05</b></p>	<p><i>Inkjet printing of an active layer</i>                  Material: TiO2 ink                  Machine: FUJIFILM Dimatix DMP-2831</p>	
<p><b>06</b></p>	<p><i>Soft bake</i>                  Machine: Sawatec HP200</p>	
<p><b>07</b></p>	<p><i>Sintering</i>                  Machine: Despatch LCDI-16NV-3</p>	
<p><b>08</b></p>	<p><i>Inkjet printing of top electrode</i>                  Material : silver ink                  Machine: FUJIFILM Dimatix DMP-2831</p>	
<p><b>09</b></p>	<p><i>Soft bake and sintering</i>                  Machine: Sawatec HP200</p>	

# Литература

- 
- [1] M. Fuechsle, J. A. Miwa, S. Mahapatra, H. Ryu, S. Lee, O. Warschkow, L. C. L. Hollenberg, G. Klimeck, and M. Y. Simmons, “A single-atom transistor,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 4, pp. 242–6, Apr. 2012.
  - [2] G. E. Moore, “Cramming More Components Onto Integrated Circuits,” *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 1, pp. 82–85, Jan. 1998.
  - [3] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *Nature*, vol. 453, no. 7191, pp. 80–83, May 2008.
  - [4] X. L. L. Xia Sheng, “Memristors and methods for making the same,” US20160141492, 2013.
  - [5] M. J. S. Alexandre M. Bratkovski, Jianhua Yang, Shih-yuan Wang, “Memristors with asymmetric electrodes,” US9171613, 2011.
  - [6] L. Chua, “Resistance switching memories are memristors,” *Appl. Phys. A*, vol. 102, no. 4, pp. 765–783, 2011.
  - [7] L. O. Chua, “Nonlinear circuit foundations for nanodevices, part I: the four-element torus,” *Proc. IEEE*, vol. 9, no. 11, pp. 1830–1859, Nov. 2003.
  - [8] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. a a Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 7, pp. 429–433, Jul. 2008.
  - [9] L. O. Chua and Sung Mo Kang, “Memristive devices and systems,” *Proc. IEEE*, vol. 64, no. 2, pp. 209–223, 1976.
  - [10] M. Di Ventra, Y. V. Pershin, and L. O. Chua, “Circuit Elements With Memory: Memristors, Memcapacitors, and Meminductors,” *Proc. IEEE*, vol. 97, no. 10, pp. 1717–1724, Oct. 2009.
  - [11] Y. V. Pershin and M. Di Ventra, “Memory effects in complex materials and nanoscale systems,” *Adv. Phys.*, vol. 60, no. 2, pp. 145–227, 2011.
  - [12] M.-S. Abdelouahab, R. Lozi, and L. Chua, “Memfractance: A Mathematical Paradigm for Circuit Elements with Memory,” *Int. J. Bifurc. Chaos*, vol. 24, no. 09, p. 1430023, Sep. 2014.
  - [13] D. Sacchetto, G. De Micheli, and Y. Leblebici, “Multiterminal Memristive Nanowire Devices for Logic and Memory Applications: A Review,” *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 6, pp. 2008–2020, Jun. 2012.
  - [14] E. Y. Tsymbal, a. Gruverman, V. Garcia, M. Bibes, and a. Barthélémy, “Ferroelectric

- and multiferroic tunnel junctions,” *MRS Bull.*, vol. 37, no. February, pp. 138–143, 2012.
- [15] G. S. Rose, J. Rajendran, H. Manem, R. Karri, and R. E. Pino, “Leveraging Memristive Systems in the Construction of Digital Logic Circuits,” *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 6, pp. 2033–2049, Jun. 2012.
- [16] S. Yu, Y. Wu, R. Jeyasingh, D. Kuzum, and H.-S. P. Wong, “An Electronic Synapse Device Based on Metal Oxide Resistive Switching Memory for Neuromorphic Computation,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, no. 8, pp. 2729–2737, Aug. 2011.
- [17] H. C. Youngbae Kim, Moongu Jeon, Byunggeun Lee, Ahmad Muqem Sheri, “Synapse circuits for connecting neuron circuits, unit cells composing neuromorphic circuit, and neuromorphic circuits,” US20150088797 A1, 2013.
- [18] G. Snider, “Cortical computing with memristive nanodevices,” *SciDAC Rev.*, vol. 10, pp. 58–65, 2008.
- [19] L. Chua, “Memristor-The missing circuit element,” *IEEE Trans. Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, 1971.
- [20] B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke, “Resistive switching mechanism of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic-layer deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 3, p. 033715, 2005.
- [21] J. Joshua Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, C. N. Lau, and R. S. Williams, “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 21, p. 215201, 2009.
- [22] E. Gale, R. Mayne, A. Adamatzky, and B. De Lacy Costello, “Drop-coated titanium dioxide memristors,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 143, no. 2, pp. 524–529, 2014.
- [23] N. Gergel-Hackett, B. Hamadani, B. Dunlap, J. Suehle, C. Richter, C. Hacker, and D. Gundlach, “A Flexible Solution-Processed Memristor,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 30, no. 7, pp. 706–708, Jul. 2009.
- [24] A. Mehonic, A. Vrajitoarea, S. Cuffe, S. Hudziak, H. Howe, C. Labbé, R. Rizk, M. Pepper, and A. J. Kenyon, “Quantum Conductance in Silicon Oxide Resistive Memory Devices,” *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–8, 2013.
- [25] S. Long, X. Lian, C. Cagli, X. Cartoixa, R. Rurali, E. Miranda, D. Jiménez, L. Perniola, M. Liu, and J. Suñé, “Quantum-size effects in hafnium-oxide resistive switching,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 18, p. 183505, 2013.
- [26] T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K. Terabe, and M. Aono, “Conductance quantization and synaptic behavior in a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based atomic switch,” vol. 435705, no. 6pp, 2012.
- [27] X. Zhu, W. Su, Y. Liu, B. Hu, L. Pan, W. Lu, J. Zhang, and R.-W. Li, “Observation of Conductance Quantization in Oxide-Based Resistive Switching Memory,” *Adv. Mater.*,

- vol. 24, no. 29, pp. 3941–3946, 2012.
- [28] J. Borghetti, D. B. Strukov, M. D. Pickett, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Electrical transport and thermometry of electroformed titanium dioxide memristive switches,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, p. 124504, 2009.
- [29] J. G. Simmons, “Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 6, p. 1793, 1963.
- [30] S. Kvatinsky, E. G. Friedman, A. Kolodny, and U. C. Weiser, “TEAM: ThrEshold Adaptive Memristor Model,” *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.*, vol. 60, no. 1, pp. 211–221, Jan. 2013.
- [31] R. Tetzlaff, Ed., *Memristors and Memristive Systems*. New York, NY: Springer New York, 2014.
- [32] R. Waser, *Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices*. John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [33] R. Waser, R. Dittmann, C. Staikov, and K. Szot, “Redox-based resistive switching memories nanoionic mechanisms, prospects, and challenges,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 25–26, pp. 2632–2663, 2009.
- [34] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson, and M. N. Kozicki, “Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 28, p. 289502, Jul. 2011.
- [35] C. Schindler, “Resistive switching in electrochemical metallization memory cells,” RWTH Aachen University, Ph.D. Thesis, 2009.
- [36] J.-B. Yun, S. Kim, S. Seo, M.-J. Lee, D.-C. Kim, S.-E. Ahn, Y. Park, J. Kim, and H. Shin, “Random and localized resistive switching observation in Pt/NiO/Pt,” *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.*, vol. 1, no. 6, pp. 280–282, Nov. 2007.
- [37] D. Ielmini, R. Bruchhaus, and R. Waser, “Thermochemical resistive switching: materials, mechanisms, and scaling projections,” *Phase Transitions*, vol. 84, no. 7, pp. 570–602, Jul. 2011.
- [38] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, and A. L. Lacaita, “Self-accelerated thermal dissolution model for reset programming in unipolar resistive-switching memory (RRAM) devices,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 56, no. 2, pp. 193–200, 2009.
- [39] A. Sawa, “Resistive switching in transition metal oxides,” *Mater. Today*, vol. 11, no. 6, pp. 28–36, Jun. 2008.
- [40] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, Y. Kawazoe, H. Akoh, and Y. Tokura, “Electrical properties and colossal electroresistance of heteroepitaxial SrRuO<sub>3</sub>/SrTi<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Schottky junctions,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 16, p. 165101, Apr. 2007.

- [41] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, "Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 2, pp. 148–153, Feb. 2010.
- [42] L. Liborio, G. Mallia, and N. Harrison, "Electronic structure of the Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> Magnéli phase," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 24, p. 245133, 2009.
- [43] J. P. Strachan, J. Joshua Yang, R. Münstermann, A. Scholl, G. Medeiros-Ribeiro, D. R. Stewart, and R. Stanley Williams, "Structural and chemical characterization of TiO<sub>2</sub> memristive devices by spatially-resolved NEXAFS.," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 48, p. 485701, Dec. 2009.
- [44] D. Kwon, J.-M. Jeon, J. Jang, K. Kim, C. Hwang, and M. Kim, "Direct Observation of Conducting Paths in TiO<sub>2</sub> Thin Film by Transmission Electron Microscopy," *Microsc. Microanal.*, vol. 15, no. S2, pp. 996–997, Jul. 2009.
- [45] J. P. Strachan, M. D. Pickett, J. J. Yang, S. Aloni, A. L. David Kilcoyne, G. Medeiros-Ribeiro, and R. Stanley Williams, "Direct Identification of the Conducting Channels in a Functioning Memristive Device," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 32, pp. 3573–3577, 2010.
- [46] M.-J. Lee, C. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo, U.-I. Chung, I.-K. Yoo, and K. Kim, "A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta<sub>2</sub>O<sub>(5-x)</sub>/TaO<sub>(2-x)</sub> bilayer structures.," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 625–30, Aug. 2011.
- [47] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, "Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO<sub>3</sub>," *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 312–20, Apr. 2006.
- [48] R. Pinto, "Filamentary switching and memory action in thin anodic oxides," *Phys. Lett. A*, vol. 35, no. 3, pp. 155–156, May 1971.
- [49] Z. Sun, Y. Zhao, D. Zhao, and T. U. B. 100084, C. T. Department of Physics, "Oxygen controlled bipolar switching in NiO memristor," *APS March Meet. 2015*, 2015.
- [50] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, "Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 2, pp. 148–153, Feb. 2010.
- [51] K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, and M. Aono, "Quantized conductance atomic switch.," *Nature*, vol. 433, no. 7021, pp. 47–50, Jan. 2005.
- [52] S. Datta, *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [53] J. Hajto, B. McAuley, A. J. Snell, and A. E. Owen, "Theory of room temperature quantized resistance effects in metal-a-Si:H-metal thin film structures," *J. Non. Cryst.*

- Solids*, vol. 198–200, no. PART 2, pp. 825–828, May 1996.
- [54] E.-J. Yun, M. F. Becker, and R. M. Walser, “Room temperature conductance quantization in V/amorphous-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V thin film structures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 18, p. 2493, Nov. 1993.
- [55] Y. Wang, X. Qian, K. Chen, Z. Fang, W. Li, and J. Xu, “Resistive switching mechanism in silicon highly rich SiO<sub>x</sub> ( $x < 0.75$ ) films based on silicon dangling bonds percolation model,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 4, p. 042103, 2013.
- [56] J. J. T. Wagenaar, M. Morales-Masis, and J. M. van Ruitenbeek, “Observing ‘quantized’ conductance steps in silver sulfide: Two parallel resistive switching mechanisms,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 1, p. 014302, 2012.
- [57] S. Tappertzhofen, I. Valov, and R. Waser, “Quantum conductance and switching kinetics of AgI-based microcrossbar cells,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 14, p. 145703, 2012.
- [58] J. R. Jameson, N. Gilbert, F. Koushan, J. Saenz, J. Wang, S. Hollmer, M. Kozićki, and N. Derhacobian, “Quantized Conductance in Ag/GeS<sub>2</sub>/W Conductive-Bridge Memory Cells,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 33, no. 2, pp. 257–259, 2012.
- [59] N. Samardžic, M. Mionic, B. Dakic, H. Hofmann, S. Dautovic, and G. Stojanovic, “Analysis of Quantized Electrical Characteristics of Microscale TiO<sub>2</sub> Ink-Jet Printed Memristor,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 62, no. 6, pp. 1898–1904, 2015.
- [60] D. J. Kim, H. Lu, S. Ryu, C.-W. Bark, C.-B. Eom, E. Y. Tsymbal, and A. Gruverman, “Ferroelectric Tunnel Memristor,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 11, pp. 5697–5702, 2012.
- [61] A. Chanthbouala, V. Garcia, R. O. Cherifi, K. Bouzehouane, S. Fusil, X. Moya, S. Xavier, H. Yamada, C. Deranlot, N. D. Mathur, M. Bibes, A. Barthelemy, and J. Grollier, “A ferroelectric memristor,” *Nat Mater*, vol. 11, no. 10, pp. 860–864, 2012.
- [62] A. Q. Jiang, C. Wang, K. J. Jin, X. B. Liu, J. F. Scott, C. S. Hwang, T. A. Tang, H. Bin Lu, and G. Z. Yang, “A resistive memory in semiconducting BiFeO<sub>3</sub> thin-film capacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 10, pp. 1277–1281, 2011.
- [63] A. Chanthbouala, A. Crassous, V. Garcia, K. Bouzehouane, S. Fusil, X. Moya, J. Allibe, B. Dlubak, J. Grollier, S. Xavier, C. Deranlot, A. Moshar, R. Proksch, N. D. Mathur, M. Bibes, and A. Barthélémy, “Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 2, pp. 101–104, 2011.
- [64] E. Y. Tsymbal and H. Kohlstedt, “Tunneling across a ferroelectric,” *Science*, vol. 313, no. 5784, pp. 181–3, 2006.
- [65] M. Dawber, K. M. Rabe, and J. F. Scott, “Physics of thin-film ferroelectric oxides,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 77, no. 4, pp. 1083–1130, 2005.
- [66] J. F. Scott, *Ferroelectric Memories*, vol. 3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000.

- [67] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., 1969.
- [68] H. Wang, Y. Bai, X. Ning, and Z. Wang, “Enhanced electrical properties in ferroelectric thin films on conductive Au–LaNiO<sub>3</sub> nanocomposite electrodes via modulation of Schottky potential barrier,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 126, pp. 104203–104209, 2015.
- [69] P. Li and T. M. Lu, “Conduction mechanisms in BaTiO<sub>3</sub> thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 17, pp. 14261–14264, 1991.
- [70] J. G. Simmons, “Richardson-Schottky Effect in Solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, no. 25, pp. 967–968, 1965.
- [71] S. Zafar, R. E. Jones, B. Jiang, B. White, V. Kaushik, and S. Gillespie, “The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films,” *Appl Phys Lett*, vol. 73, no. 24, p. 3533, 1998.
- [72] O. Jong-Min, K. Hyung-Jun, and N. Song-Min, “Characterization of Leakage Current Mechanisms for Aerosol-deposited BaTiO<sub>3</sub> Thin Films at Room Temperature,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 57, no. 41, p. 1096, 2010.
- [73] T. You, X. Ou, G. Niu, F. Bärwolf, G. Li, N. Du, D. Bürger, I. Skorupa, Q. Jia, W. Yu, X. Wang, O. G. Schmidt, and H. Schmidt, “Engineering interface-type resistive switching in BiFeO<sub>3</sub> thin film switches by Ti implantation of bottom electrodes,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 18623, 2015.
- [74] V. Rajagopal Reddy, V. Manjunath, V. Janardhanam, Y.-H. Kil, and C.-J. Choi, “Electrical Properties and Current Transport Mechanisms of the Au/n-GaN Schottky Structure with Solution- Processed High-k BaTiO<sub>3</sub> Interlayer,” *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 9, pp. 3499–3507, 2014.
- [75] R. H. Fowler and L. Nordheim, “Electron Emission in Intense Electric Fields,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 119, no. 781, pp. 173–181, 1928.
- [76] T. C. T. Michaels, H. Cabrera, D. A. Zanin, L. De Pietro, U. Ramsperger, A. Vindigni, and D. Pescia, “Scaling theory of electric-field-assisted tunnelling,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 470, no. 2167, pp. 20140014–20140014, 2014.
- [77] J. F. Scott, M. Azuma, C. a. Paz de Araujo, L. D. McMillan, M. C. Scott, and T. Roberts, “Dielectric breakdown in high- $\epsilon$  films for ULSI DRAMs: II. barium-strontium titanate ceramics,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 4, no. 1, pp. 61–84, 1994.
- [78] P. Maksymovych, S. Jesse, P. Yu, R. Ramesh, A. P. Baddorf, and S. V Kalinin, “Polarization control of electron tunneling into ferroelectric surfaces,” *Science*, vol. 324, no. 2009, pp. 1421–1425, 2009.
- [79] B. B. Tian, Y. Liu, L. F. Chen, J. L. Wang, S. Sun, H. Shen, J. L. Sun, G. L. Yuan, S. Fusil, V. Garcia, B. Dkhil, X. J. Meng, and J. H. Chu, “Space-charge Effect on Electroresistance in Metal-Ferroelectric-Metal capacitors,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 18297, 2015.



- [80] V. Garcia and M. Bibes, “Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 4289, 2014.
- [81] J. Rodríguez Contreras, H. Kohlstedt, U. Poppe, R. Waser, C. Buchal, and N. A. Pertsev, “Resistive switching in metal–ferroelectric–metal junctions,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 22, p. 4595, 2003.
- [82] Z. Wen, C. Li, D. Wu, A. Li, and N. Ming, “Ferroelectric-field-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions,” *Nat Mater*, vol. 12, no. 7, pp. 617–621, 2013.
- [83] D. Pantel, H. Lu, S. Goetze, P. Werner, D. Jik Kim, A. Gruverman, D. Hesse, and M. Alexe, “Tunnel electroresistance in junctions with ultrathin ferroelectric Pb(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub> barriers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 23, p. 232902, 2012.
- [84] S. M. Sze, “Current Transport and Maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 7, p. 2951, 1967.
- [85] Z. Hu, Q. Li, M. Li, Q. Wang, Y. Zhu, X. Liu, X. Zhao, Y. Liu, and S. Dong, “Ferroelectric memristor based on Pt/BiFeO<sub>3</sub>/Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> heterostructure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 10, p. 102901, 2013.
- [86] Y. Shuai, S. Zhou, D. Bürger, M. Helm, and H. Schmidt, “Nonvolatile bipolar resistive switching in Au/BiFeO<sub>3</sub>/Pt,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 12, p. 124117, 2011.
- [87] D. Pantel and M. Alexe, “Electroresistance effects in ferroelectric tunnel barriers,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 13, p. 134105, Oct. 2010.
- [88] R. Gupta, S. Chaudhary, and R. K. Kotnala, “Interfacial Charge Induced Magnetoelectric Coupling at BiFeO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub> Bilayer Interface.,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 16, pp. 8472–9, 2015.
- [89] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert, “Tunnel junctions with multiferroic barriers.,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 4, pp. 296–302, 2007.
- [90] J. Ruan, X. Qiu, Z. Yuan, D. Ji, P. Wang, A. Li, and D. Wu, “Improved memory functions in multiferroic tunnel junctions with a dielectric/ferroelectric composite barrier,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 23, p. 232902, 2015.
- [91] D. Pantel, S. Goetze, D. Hesse, and M. Alexe, “Reversible electrical switching of spin polarization in multiferroic tunnel junctions,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 289–293, 2012.
- [92] Y. V. Pershin and M. Di Ventra, “Spin memristive systems: Spin memory effects in semiconductor spintronics,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 11, p. 113309, Sep. 2008.
- [93] S. Datta, *Lessons from Nanoelectronics A New Perspective on Transport*, vol. 1. World Scientific Publishing Company, 2012.



- [94] S. Datta, *Quantum Transport : Atom to Transistor*. 2005.
- [95] J. G. Simmons, "Transition from electrode limited to bulk-limited conduction processes in metal insulator metal systems," *Phys. Rev.*, vol. 166, pp. 912–920, 1962.
- [96] R. I. Frank and J. G. Simmons, "Space-charge effects on emission-limited current flow in insulators," *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 2, pp. 832–840, 1967.
- [97] J. G. Simmons, "Potential barriers and emission-limited current flow between closely spaced parallel metal electrodes," *J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 8, pp. 2472–2481, 1964.
- [98] J. G. Simmons, "Theory of metallic contacts on high resistivity solids—I. Shallow traps," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, no. 8, pp. 1987–1999, Jan. 1971.
- [99] J. G. Simmons, "Theory of metallic contacts on high resistivity solids (II) deep traps," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, no. 11, pp. 2581–2591, Jan. 1971.
- [100] J. G. Simmons and R. R. Verderber, "New Conduction and Reversible Memory Phenomena in Thin Insulating Films," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 301, no. 1464, pp. 77–102, 1967.
- [101] J. G. Simmons, "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 6, pp. 1793–1803, 1963.
- [102] J. G. Simmons, "Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 9, p. 2581, Jun. 1963.
- [103] B. Bajac, J. Vukmirovic, D. Tripkovic, E. Djurdjic, J. Stanojev, Z. Cvejic, B. Skoric, and V. Srdic, "Structural characterization and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films obtained by spin coating," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 8, no. 4, pp. 219–224, 2014.
- [104] B. Bajac, J. Vukmirovic, I. Tokic, S. Ognjanovic, and V. Srdic, "Synthesis and characterization of multilayered BaTiO<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 7, no. 1, pp. 15–20, 2013.
- [105] E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy*, Second Edi. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [106] J. W. Orton and M. J. Powell, "The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors," *Reports Prog. Phys.*, vol. 43, no. 11, pp. 1263–1307, 2000.
- [107] A. B. Menicanin, L. D. Zivanov, G. M. Stojanovic, N. M. Samardžić, and D. V. Randjelović, "Transport parameters of inkjet printed nanoparticle silver on polyimide substrate measured at room and liquid nitrogen temperatures," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 60, no. 9, pp. 2963–2967, 2013.
- [108] M. Kooti and A. N. Sedeh, "Synthesis and Characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles by Combustion Method," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 34–38,

- 2013.
- [109] C. O’Kelly, J. A. Fairfield, and J. J. Boland, “A single nanoscale junction with programmable multilevel memory,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 11, pp. 11724–11729, 2014.
- [110] J. P. Strachan, D. B. Strukov, J. Borghetti, J. J. Yang, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, “The switching location of a bipolar memristor: chemical, thermal and structural mapping.,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 25, p. 254015, 2011.
- [111] J. Joshua Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, C. N. Lau, and R. S. Williams, “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 21, p. 215201, May 2009.
- [112] J. P. Strachan, J. J. Yang, L. A. Montoro, C. A. Ospina, A. J. Ramirez, A. L. D. Kilcoyne, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, “Characterization of electroforming-free titanium dioxide memristors.,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 467–73, Jan. 2013.
- [113] E. Miranda, S. Kano, C. Dou, K. Kakushima, J. Suñé, and H. Iwai, “Nonlinear conductance quantization effects in CeOx/SiO<sub>2</sub>-based resistive switching devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 1, p. 012910, 2012.
- [114] C. Cagli, F. Nardi, and D. Ielmini, “Modeling of Set/Reset Operations in NiO-Based Resistive-Switching Memory Devices,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 56, no. 8, 2009.
- [115] L. J. van der Pauw, “A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape,” *Philips Res. Reports*, vol. 13, pp. 1–9, 1958.
- [116] S. G. Park, “Resistance Switching Mechanism in TiO<sub>2</sub>,” Stanford University, 2011.
- [117] H. Tang, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy, “Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 4, p. 2042, 1994.
- [118] K. Vasu, M. B. Sreedhara, J. Ghatak, and C. N. R. Rao, “Atomic Layer Deposition of p-Type Epitaxial Thin Films of Undoped and N-Doped Anatase TiO<sub>2</sub>,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 12, pp. 7897–7901, 2016.
- [119] D. Regonini, V. Adamaki, C. R. Bowen, S. R. Pennock, J. Taylor, and A. C. E. Dent, “AC electrical properties of TiO<sub>2</sub> and Magneli phases, Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>,” *Solid State Ionics*, vol. 229, pp. 38–44, 2012.
- [120] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 7, pp. 429–33, Jul. 2008.
- [121] T. Yajima, G. Oike, T. Nishimura, and A. Toriumi, “Independent control of phases and defects in TiO<sub>2</sub> thin films for functional transistor channels,” *Phys. Status Solidi*, vol. 7, p. n/a–n/a, 2016.

- [122] M. H. Lee, K. M. Kim, G. H. Kim, J. Y. Seok, S. J. Song, J. H. Yoon, and C. S. Hwang, "Study on the electrical conduction mechanism of bipolar resistive switching TiO<sub>2</sub> thin films using impedance spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 15, 2010.
- [123] G. A. Ragoisha and A. S. Bondarenko, "Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 7–8, pp. 1553–1563, Feb. 2005.
- [124] E. J. Abram, D. C. Sinclair, and A. R. West, "A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate," *J. Electroceramics*, vol. 10, no. 3, pp. 165–177, Jul. 2003.
- [125] M. A. Ponce, R. Parra, R. Savu, E. Joanni, P. R. Bueno, M. Cilense, J. A. Varela, and M. S. Castro, "Impedance spectroscopy analysis of TiO<sub>2</sub> thin film gas sensors obtained from water-based anatase colloids," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 139, no. 2, pp. 447–452, 2009.
- [126] A. J. B. T. van Dijk, "Grain Boundary Effects on Ionic Conductivity in Ceramic Gd<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2-x/2</sub> Solid Solutions," *Inorg. Chem.*, vol. 229, no. 1981, pp. 229–240, 2000.
- [127] H. Kohlstedt, N. A. Pertsev, J. Rodríguez Contreras, and R. Waser, "Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 12, pp. 1–10, 2005.
- [128] S. Zafar, R. E. Jones, B. Jiang, B. White, V. Kaushik, and S. Gillespie, "The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 24, pp. 3533–3535, 1998.
- [129] M. Minnekaev, K. Bulakh, A. Chouprik, W. Drube, P. Ershov, Y. Lebedinskii, K. Maksimova, and A. Zenkevich, "Structural, ferroelectric, electronic and transport properties of BaTiO<sub>3</sub>/Pt heterostructures grown on MgO(001)," *Microelectron. Eng.*, vol. 109, pp. 227–231, 2013.
- [130] K. H. Chen, Y. C. Chen, Z. S. Chen, C. F. Yang, and T. C. Chang, "Temperature and frequency dependence of the ferroelectric characteristics of BaTiO<sub>3</sub> thin films for nonvolatile memory applications," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 89, no. 2, pp. 533–536, 2007.
- [131] X. Guo, "Insulator-to-semiconductor transition of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> at temperatures  $\leq 200$  °C.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20420–3, 2014.
- [132] Y. K. Vayunandana Reddy and D. Mergel, "Frequency and temperature-dependent dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> thin film capacitors studied by complex impedance spectroscopy," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 391, no. 2, pp. 212–221, 2007.
- [133] M. Tyunina, B. Malič, M. Plekh, and M. Kosec, "Dielectric Response of BaTiO<sub>3</sub> Thin Film with Grain Size at Nanometer Scale," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, pp. 1333–1338, 2012.
- [134] S. S. Kumbhar, M. A. Mahadik, P. K. Chougule, V. S. Mohite, Y. M. Hunge, K. Y.

- Rajpure, A. V. Moholkar, and C. H. Bhosale, "Structural and electrical properties of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) thin films obtained by spray pyrolysis method," *Mater. Sci.*, vol. 0, no. 0, 2015.
- [135] J. M. Zeng, H. Wang, M. Wang, S. X. Shang, Z. Wang, and C. L. Lin, "Structural and electrical characteristics of thin films of BaTiO<sub>3</sub> prepared by atmospheric-pressure metal-organic chemical vapour deposition," *J. Phys. D-Applied Phys.*, vol. 31, no. 19, pp. 2416–2420, 1998.
- [136] M. T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, Z. Zhao, M. Nygren, C. Harnagea, D. Piazza, and C. Galassi, "High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 73, no. 6, pp. 1–10, 2006.
- [137] B. Lee and J. Zhang, "Preparation, structure evolution and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films and powders by an aqueous sol-gel process," *Thin Solid Films*, vol. 388, no. 1–2, pp. 107–113, 2001.
- [138] O. G. Vendik, N. Y. Medvedeva, and S. P. Zubko, "Size effects in nanostructured ferroelectric films," *Tech. Phys. Lett.*, vol. 33, no. 3, pp. 231–234, 2007.
- [139] A. G. Zembilgotov, N. A. Pertsev, and R. Waser, "Phase states of nanocrystalline ferroelectric ceramics and their dielectric properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 11, 2005.
- [140] N. Kumar, S. Patri, and R. Choudhary, "Frequency-temperature response of a new multiferroic," *Process. Appl. Ceram.*, vol. 8, no. 3, pp. 121–125, 2014.
- [141] N. Ortega, A. Kumar, P. Bhattacharya, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, "Impedance spectroscopy of multiferroic PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> layered thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 1, p. 014111, Jan. 2008.
- [142] R. K. Singh, "SPIN-BASED MEMORY : MEMRISTIVE DEVICES AND ITS APPLICATIONS," vol. 10, no. 18, pp. 230–246, 2014.
- [143] W. Lu, K. H. Kim, T. Chang, and S. Gaba, "Two-terminal resistive switches (memristors) for memory and logic applications," *Proc. Asia South Pacific Des. Autom. Conf. ASP-DAC*, pp. 217–223, 2011.
- [144] P. Rabbani, R. Dehghani, and N. Shahpari, "A multilevel memristor-CMOS memory cell as a ReRAM," *Microelectronics J.*, vol. 46, no. 12, pp. 1283–1290, Dec. 2015.
- [145] Y. V Pershin and M. Di Ventra, "Practical Approach to Programmable Analog Circuits With Memristors," *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.*, vol. 57, no. 8, pp. 1857–1864, Aug. 2010.
- [146] F. Merrikh-Bayat and S. B. Shouraki, "Memristor-based circuits for performing basic arithmetic operations," *Procedia Comput. Sci.*, vol. 3, pp. 128–132, 2011.
- [147] N. Gergel-Hackett, J. L. Tedesco, and C. A. Richter, "Memristors With Flexible

- Electronic Applications,” *Proc. IEEE*, vol. 100, no. 6, pp. 1971–1978, Jun. 2012.
- [148] D. Lencer, M. Salinga, and M. Wuttig, “Design rules for phase-change materials in data storage applications,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 18, pp. 2030–2058, 2011.
- [149] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, and W. Lu, “Nanoscale Memristor Device as Synapse in Neuromorphic Systems.”
- [150] Xiaobin Wang, Yiran Chen, Ying Gu, and Hai Li, “Spintronic Memristor Temperature Sensor,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, no. 1, pp. 20–22, Jan. 2010.
- [151] F. Puppò, M.-A. Doucey, M. Di Ventra, G. De Micheli, and S. Carrara, “Memristor-based devices for sensing,” in *2014 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, 2014, pp. 2257–2260.
- [152] A. Mazady, “Modeling , Fabrication , and Characterization of Memristors,” University of Connecticut, Ph.D. Thesis, 2014.
- [153] M. P. Sah, C. Yang, H. Kim, B. Muthuswamy, J. Jevtic, and L. Chua, “A Generic Model of Memristors With Parasitic Components,” *IEEE Trans. Circuits Syst. I Regul. Pap.*, vol. 62, no. 3, pp. 891–898, Mar. 2015.
- [154] X. Bi, C. Zhang, H. Li, Y. Chen, and R. E. Pino, “Spintronic memristor based temperature sensor design with CMOS current reference,” pp. 1301–1306, Mar. 2012.
- [155] J. Park, S. Lee, J. Lee, and K. Yong, “A light incident angle switchable ZnO nanorod memristor: Reversible switching behavior between two non-volatile memory devices,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 44, pp. 6423–6429, 2013.
- [156] S. Sharma, M. Tomar, N. K. Puri, and V. Gupta, “Ultraviolet Radiation Detection by Barium Titanate Thin Films Grown by Sol-gel Hydrothermal Method,” *Procedia Eng.*, vol. 87, pp. 1172–1175, 2014.
- [157] N. S. Y.B.Kannan, R.Saravanan, *Novel Ceramic Materials*, vol. 1. Materials Research Forum LLC, 2016.
- [158] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, and W. Lu, “Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1297–1301, 2010.
- [159] T. Chang, S. H. Jo, K. H. Kim, P. Sheridan, S. Gaba, and W. Lu, “Synaptic behaviors and modeling of a metal oxide memristive device,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 102, no. 4, pp. 857–863, Feb. 2011.
- [160] S. H. Jo, K. H. Kim, T. Chang, S. Gaba, and W. Lu, “Si memristive devices applied to memory and neuromorphic circuits,” *ISCAS 2010 - 2010 IEEE Int. Symp. Circuits Syst. Nano-Bio Circuit Fabr. Syst.*, pp. 13–16, 2010.