

*На правах рукописи*

**Коряжкина Мария Николаевна**

**Резистивное переключение в мемристорах на  
основе стабилизированного диоксида циркония**

Специальность 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Научный руководитель: **Горшков Олег Николаевич**  
кандидат физико-математических наук, доцент, директор Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур» ННГУ

Официальные оппоненты: **Итальянцев Александр Георгиевич**,  
доктор физико-математических наук, профессор, начальник отдела функциональной электроники акционерного общества «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники» (г. Зеленоград)

**Зенкевич Андрей Владимирович**,  
кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией функциональных материалов и устройств для наноэлектроники, Национальный исследовательский университет «Московский физико-технический институт» (Московская обл., г. Долгопрудный)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина)», г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится “26” декабря 2018 г. в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.166.01 при ННГУ им. Н.И. Лобачевского по адресу:

603950 Нижний Новгород, пр-т Гагарина, 23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ННГУ им. Н.И. Лобачевского и на сайте <https://diss.unn.ru/875>

Автореферат разослан “\_\_\_” ноября 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.166.01,  
кандидат физико-математических наук

Марычев Михаил Олегович

### **Актуальность темы диссертации.**

В последнее время эффект резистивного переключения и создание мемристорной памяти являются предметом интенсивных исследований. Данное обстоятельство связано с тем, что, современная технология энергонезависимой флэш-памяти приблизились к пределу масштабирования и сталкивается с фундаментальными и инженерными трудностями. Значительный объём исследований, выполненных к настоящему времени, указывает на то, что мемристорная память может обладать высокими эксплуатационными характеристиками и быть использована для создания запоминающих и логических устройств нового поколения, а также широкого спектра нейроморфных устройств [1]. В связи с этим, крупнейшие компании-производители электронной компонентной базы (IBM, Samsung, Intel, Sharp, Hewlett Packard, SONY, Panasonic и др.) активно занимаются разработкой принципиально новых элементов энергонезависимой памяти с высокими рабочими характеристиками и возможностями масштабирования.

На сегодняшний день, значительный интерес вызывают устройства резистивной памяти с произвольным доступом (англ.: Resistive Random Access Memory – RRAM) [2]. Функционирование RRAM основано на эффекте резистивного переключения (РП) [3]. Резистивное переключение – обратимое бистабильное (мультистабильное) изменение электропроводности диэлектрика под действием внешнего электрического поля. Ключевым элементом такой памяти является мемристор — конденсатор, способный изменять проводимость диэлектрика под действием приложенного напряжения и сохранять состояние с определённым сопротивлением длительное время без затрат дополнительной энергии [4] (обычно это структура металл-диэлектрик-металл (МДМ)). Технологии создания мемристоров и физика РП находятся в фокусе внимания ведущих мировых исследовательских центров. Задачами исследований в области мемристорной электроники являются установление закономерностей, механизмов и построение физических моделей процессов РП, оптимизация характеристик РП, которые существенно зависят от параметров мемристорных структур, материалов диэлектрика и электродов, а также топологии мемристорных приборов [5]. Благодаря способности непрерывно изменять проводимость в зависимости от подаваемого электрического сигнала, мемристоры рассматриваются как элементная база нового поколения не фон-Неймановских компьютеров с многоуровневой логикой [6], а также электронных синаптических устройств и нейроморфных компьютеров [7].

К настоящему времени опубликовано значительное количество работ, посвящённых поиску материалов активного слоя, технологий формирования и конструкции мемристорных структур, а также разработке теоретических моделей процесса РП. Вместе с тем, вопросы выбора материалов активного слоя и электродов, обеспечивающих оптимальные параметры элементов памяти, их термическую устойчивость и стабильность параметров, а также интеграции в стандартный КМОП процесс остаются недостаточно изученными [8]. С точки зрения технологии создания мемристорных устройств, перспективными диэлектрическими материалами считаются оксиды переходных металлов, например  $\text{HfO}_x$ ,  $\text{TaO}_x$ ,  $\text{ZrO}_x$  и др. Общепринятым на сегодняшний день механизмом РП в мемристорах на основе указанных материалов считается обратное разрушение и восстановление в слое диэлектрической плёнки проводящих шнуров (филаментов). Эти филаменты формируются в процессе электроформовки из вакансий кислорода под действием электрического поля между электродами [9]. Концентрация вакансий кислорода в оксидных плёнках – ключевой параметр процесса РП в мемристорах на базе оксидных материалов. Необходимая для РП концентрация вакансий кислорода в них обычно достигается осаждением нестехиометрических оксидов либо отжигом диэлектрических слоёв в вакууме после осаждения. Следует отметить, что в мемристорах на основе нестехиометрических оксидов возможна деградация параметров РП вследствие поглощения кислорода из окружающей атмосферы [10].

В настоящей работе развивается инновационный подход к использованию в мемристорных структурах оксидов металлов, в которых концентрацией кислородных вакансий можно управлять путём легирования матрицы примесями с валентностью, отличной от валентности атомов металла матрицы. Это обеспечивает большие возможности управления параметрами мемристоров и повышенную стабильность их функционирования. К таким оксидам относится, например, стабилизированный иттрием диоксид циркония (СДЦ). Использование СДЦ при создании устройств RRAM позволяет, в отличие от нестехиометрических оксидов, контролируемо управлять концентрацией кислородных вакансий и, как следствие, параметрами ячеек памяти.

Другой подход, позволяющий управлять параметрами РП – это наноструктурирование диэлектрического слоя, в частности, встраивание в него металлических наночастиц (МНЧ) [11]. Встраивание МНЧ приводит к существенным изменениям электрических характеристик диэлектрических плёнок. В том числе, МНЧ могут

выполнять роль концентраторов электрического поля внутри диэлектрических плёнок, что облегчает электроформовку и РП [12].

Использование полупроводника в качестве одного из электродов мемристорной структуры позволяет облегчить интеграцию мемристоров в КМОП технологию и тем самым существенно приближает переход к производству RRAM. Кроме того, изменение электропроводности полупроводников под действием оптического излучения (фотопроводимость) открывает возможность использования мемристоров на базе структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) в оптоэлектронике: создания элементов RRAM, переключаемых оптическим сигналом, что может привести к появлению новой области науки и техники – *мемристорной оптоэлектроники*.

К началу настоящей диссертационной работы, сведения о стимулировании оптическим излучением резистивного переключения в МДП-структурах на основе СДЦ отсутствовали.

### **Цель работы**

Установление механизмов и особенностей резистивного переключения в мемристорах на основе стабилизированного диоксида циркония.

### **Основные задачи работы**

1. Исследование электрических характеристик мемристорных структур на основе СДЦ до проведения электроформовки, в ходе электроформовки и в процессе резистивных переключений.
2. Установление влияния токов ограничения и температуры на характеристики мемристорных МДМ-структур, их электроформовка и резистивные переключения.
3. Выявление механизма (механизмов) токопереноса и резистивного переключения в мемристорных МДМ-структурах на основе СДЦ.
4. Исследование влияния оптического излучения на резистивные переключения мемристорных МДП-структур на основе СДЦ.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые с помощью низкотемпературных методов исследования ионной миграционной поляризации диэлектрика в составе мемристорных структур определено значение энергии активации миграции ионов кислорода в СДЦ (0,50 – 0,55 эВ в диапазоне температур  $T = 300 - 500$  К).
2. Впервые установлено, что изменение тангенса угла диэлектрических потерь в мемристорных МДМ-структурах на основе СДЦ при резистивном переключении обусловлено формированием филаментов в диэлектрике.

3. Впервые обнаружен эффект стимулированного оптическим излучением резистивного переключения в МДМ-структурах на основе СДЦ.

#### **Научная и практическая значимость работы**

1. Выявлены технологические условия формирования методом магнетронного распыления мемристорных МДМ-структур на основе СДЦ, необходимые для применения в устройствах энергонезависимой памяти (число переключений до  $10^6$ , время переключения  $\sim 70$  нс, отношение сопротивлений в состоянии с высоким сопротивлением (СВС) и состоянии с низким сопротивлением (СНС)  $>10$ ).
2. Установленное значение энергии активации миграции ионов кислорода в СДЦ является ключевым для понимания процесса эволюции филаментов в мемристорах на основе СДЦ и других оксидов при электроформовке и резистивном переключении. Полученное значение энергии активации в  $\sim 2$  раза меньше приводимых в литературе для  $T > 900$  К, что связано с преимущественной миграцией ионов кислорода по границам зёрен в нанокристаллических плёнках СДЦ при  $T < 500$  К.
3. Обнаружено, что встраивание наночастиц Au в плёнки СДЦ приводит к нелинейности вольт-фарадных характеристик мемристоров на их основе вследствие аккумуляции электрического заряда в наночастицах. Данный эффект может быть использован при создании мемристоров с нелинейной ёмкостью. В частности, на основе таких элементов возможно создание устройств комбинированной резистивно-зарядовой памяти.
4. Установлено, что мемристоры на основе СДЦ проявляют эффект резистивного переключения при высоких температурах (до  $125$  °С), что свидетельствует о перспективности указанных структур для создания элементов резистивной памяти с повышенной температурной стойкостью.
5. Результаты исследования влияния оптического излучения на эффект резистивного переключения могут быть использованы для создания светочувствительных элементов резистивной памяти.

#### **На защиту выносятся следующие основные положения**

1. Изменение диэлектрических потерь в мемристорах на основе СДЦ при резистивном переключении обусловлено формированием филаментов в плёнке СДЦ.

2. Нелинейность электрических характеристик мемристорных МДМ-структур на основе плёнок СДЦ с внедрёнными в них наночастицами Au обусловлены аккумуляцией заряда в наночастицах.
3. Механизм токопереноса в исследованных МДМ-структурах – токи, ограниченные пространственным зарядом. Проводимость как в СНС, так и в СВС носит активационный характер. Энергия активации уменьшается с увеличением токов ограничения.
4. Влияние оптического излучения на резистивное переключение в МДП-структурах на основе СДЦ обусловлено перераспределением напряжения между диэлектриком и полупроводником вследствие возникновения фотоЭДС на барьере диэлектрик/полупроводник.

### **Личный вклад автора**

Основные результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, были получены автором лично, либо при непосредственном его участии. Автором лично выполнен обзор имеющихся литературных данных по теме диссертационной работы. Отдельные результаты получены совместно с сотрудниками Физического факультета (ФФ) и Научно-исследовательского физико-технического института (НИФТИ) ННГУ – соисполнителями научно-исследовательских работ, в рамках которых выполнялась диссертационная работа. Изучение электрических характеристик мемристорных структур и влияния на них оптического излучения проводились совместно с доц. Кафедры Физики полупроводников и оптоэлектроники ФФ ННГУ к.ф.-м.н. С.В. Тиховым. Постановка цели и задач диссертационного исследования, планирование экспериментов, анализ и обобщение полученных результатов, формулировка выводов, подготовка докладов на научных конференциях и публикаций по теме диссертации осуществлялись совместно с научным руководителем к.ф.-м.н. О.Н. Горшковым.

**Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов** обеспечиваются использованием современного научного оборудования, соответствующего мировому уровню, совокупностью хорошо апробированных экспериментальных методов исследования, корректных теоретических представлений при анализе и интерпретации полученных экспериментальных результатов, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных данных. Исследования, выполненные в ходе диссертационной работы, опираются на результаты работ, опубликованных по данной тематике ранее и приведенных в списке цитируемой литературы.

## **Апробация работы**

Результаты работы представлены на Российских и международных научных конференциях, включая:

- Форум молодых учёных ННГУ им. Н.И. Лобачевского (г. Н. Новгород, 16 – 18 сентября, 2013);
- XXI и XXII Международные симпозиумы «Нанозлектроника и наноэлектроника» (г. Н. Новгород, 2017 – 2018);
- школы–конференции с международным участием по оптоэлектронике, фотонике и наноструктурам «SPb OPEN» (г. Санкт-Петербург, 2016, 2018);

а также на семинарах ФФ и НИФТИ ННГУ и Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (г. Санкт-Петербург).

Работа по теме диссертации выполнялась диссертантом (в качестве основного исполнителя) в рамках проекта «Исследование и разработка мемристивных наноматериалов и электронных устройств на их основе для квантовых и нейроморфных вычислений» (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», мероприятие 2.2, проект 2017-14-588-0007-7972, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI58717X0042, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.587.21.0042 от 03.10.2017 г., 2017-2018 гг., руководитель Михайлов А.Н.).

## **Публикации**

Основные результаты работы представлены в 4 статьях, опубликованных в Российских и зарубежных изданиях, входящих в «Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора и кандидата наук» ВАК и 5 публикациях в материалах Российских и международных конференций. Права интеллектуальной собственности на результаты интеллектуальной деятельности, полученные в ходе работы, защищены 1 патентом РФ.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из списка основных сокращений и обозначений, введения, 5 глав, заключения, списка публикаций по теме диссертации и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 122 страницы, включая 58 рисунков и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 95 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, обозначена цель работы и основные задачи, показана научная новизна и научная и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту и личный вклад автора в получении результатов работы, приводятся сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объёме диссертации.

В **Главе 1** приведён обзор литературы по теме РП. Проанализированы результаты исследований РП в мемристорах на основе оксидов переходных металлов, в том числе мемристорах на основе  $ZrO_2$  и СДЦ, которые являются объектами исследования в настоящей диссертации. Кратко изложены существовавшие на момент начала работы представления о механизмах электроформовки и РП в оксидах металлов, основанные на изменении валентности атомов металла в активной области мемристоров. Отмечается, что к моменту начала работы над диссертацией не была достигнута ясность в понимании механизмов РП в структурах на основе оксидов переходных металлов, нерешёнными оставались вопросы выбора материалов активного слоя и электродов мемристорных структур, обеспечивающих необходимые для практического применения в устройствах RRAM значения электрических параметров мемристоров, термической устойчивости и временной стабильности этих параметров, а также интеграции мемристорных МДМ-структур в стандартный КМОП процесс.

В **Главе 2** описаны методики формирования, электронно-микроскопических и микронзондовых исследований, а также исследования электрических свойств МДМ- и МДП-структур на основе СДЦ.

Исследованные структуры были сформированы методом магнетронного распыления в Лаборатории физики и технологии тонких плёнок НИФТИ ННГУ (инж. И.Н. Антонов) при помощи вакуумной системы Torr International 2G1-1G2-EB4-TH1. МДМ-структуры формировались на подложках Si(001), покрытых слоем  $SiO_2$  толщиной  $\approx 0,5$  мкм, поверх которого наносились слои TiN(25 нм) с подслоем Ti(25 нм). МДП-структуры формировались на подложках *n*-Si(100), покрытых слоем  $SiO_2$  толщиной  $\sim 2$  нм. С целью понижения плотности поверхностных состояний на границе диэлектрик/полупроводник в ряде случаев на поверхность  $SiO_2$  методом импульсного лазерного осаждения в НИФТИ ННГУ (с.н.с., к.ф.-м.н. Б.Н. Звонков) наносились пассивирующие слои Sb толщиной  $\sim 2$  нм. Содержание стабилизирующего оксида  $Y_2O_3$  в материале мишени, из которой формировались пленки СДЦ толщиной 40 нм, составляло  $\sim 12$  % мол. На поверхности слоя СДЦ формировались

Au контакты с подслоями Zr толщиной 3 нм. Толщина Au контакта составляла 20 или 40 нм.

Кроме того, методом послойного осаждения сэндвич-структур СДЦ/Au(1 нм)/СДЦ с последующим отжигом были сформированы МДМ-структуры с двумерными массивами наночастиц (НЧ) Au в толще плёнок СДЦ.

Морфология поверхности мемристорных структур исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью АСМ «Солвер Про» (НТ-МДТ, Россия) в Лаборатории сканирующей зондовой микроскопии Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур» (НОЦ ФТНС) (д.ф.-м.н., доцент Д.О. Филатов). Структурный анализ образцов проводился методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на поперечных срезах при помощи просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM 2100 в Лаборатории просвечивающей электронной микроскопии НОЦ ФТНС ННГУ (д.ф.-м.н., проф. Д.А. Павлов, асп. Каф ФПиО ФФ ННГУ А.И. Бобров). Электрические характеристики мемристорных структур исследовались с помощью анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A (разрешение 0,1 фА и 0,5 мкВ). Измерялись циклические вольт-амперные характеристики (ВАХ), а также высокочастотные ( $f = 100$  кГц), низкочастотные ( $f = 1$  кГц) и квазистатические вольт-фарадные характеристики (ВФХ) и  $G$ - $V$  характеристики МДМ- и МДП-структур, а также их температурные зависимости в диапазоне температур 77 – 510 К. Напряжение на структуре соответствовало потенциалу верхнего электрода относительно потенциала подложки. Для исследования процессов ионной миграционной поляризации в МДМ-структурах дополнительно измерялись динамические ВАХ и токи термодеполяризации. Из результатов указанных измерений были получены температурные зависимости заряда деполяризации и концентрации ионов кислорода, из которых была определена энергия активации миграции ионов  $E_a$ .

Для исследования процесса аккумуляции электрического заряда в НЧ Au был применён метод сканирующей Кельвин-зонд-микроскопии (СКЗМ). Для этих исследований была изготовлена специальная серия образцов с однослойными массивами НЧ Au, встроенными в плёнки СДЦ толщиной 10 нм на подложках  $n^+$ -Si(001).

На базе МДМ-структур Au (40 нм)/Zr (8 нм)/СДЦ (40 нм)/TiN (25 нм)/Ti (25 нм)/SiO<sub>2</sub> (500 нм)/Si совместно с промышленным партнёром Федеральным государственным унитарным предприятием федеральным научно-производственным центром «Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова»

была разработана топология лабораторных макетов мемристорных устройств типа «кросс-пойнт» и «кросс-бар», которая была затем реализована в тестовых кристаллах на базе Отдела твердотельной электроники и оптоэлектроники НИФТИ ННГУ.

Метод оптической микроскопии использован для контроля качества поверхности мемристорных структур, в том числе и лабораторных макетов мемристорных устройств.

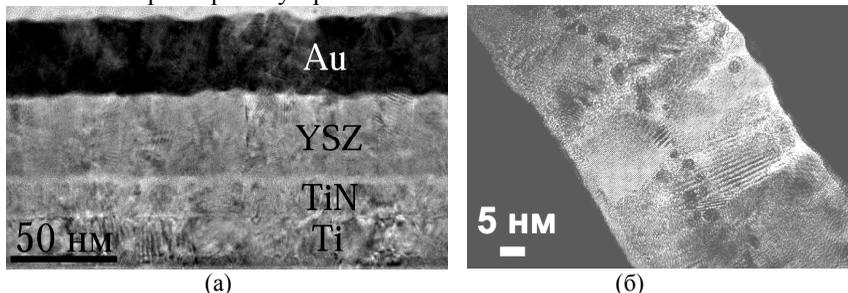


Рисунок 1. Изображения поперечного сечения структур Au/Zr/СДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (а) [A2, A6] и СДЦ/Au/СДЦ/n-Si после отжига при 450 °С в течение 2 мин. (б) [A1, A5], полученные с помощью метода ПЭМ

В **Главе 3** приведены результаты исследований электрических свойств МДМ- и МДП-структур в исходном состоянии (до электроформовки).

В **разделе 3.1** приводятся результаты исследований морфологии границ раздела и кристаллической структуры слоёв СДЦ в исследованных МДМ- и МДП-структурах. Исследования методом ПЭМ на поперечных срезах показали, что слои СДЦ имели колончатую нанокристаллическую структуру с развитой границей раздела с верхним электродом Zr (неровности с размерами 1 – 5 нм, рисунок 1а). Расположение этих неровностей соответствовало межзёрненным границам в СДЦ, которые проявлялись на ПЭМ изображении как светлые полосы, что отражало повышенную концентрацию вакансий кислорода в них. Также данные ПЭМ показали, что пленки Au, осаждённые между слоями СДЦ, в ходе отжига коагулировали в сферические НЧ с диаметром  $D = 2 - 3$  нм (рисунок 1б). Среднее расстояние между НЧ составляло 3 – 4 нм, поверхностная плотность НЧ  $N_s \sim 10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

В **разделе 3.2** приводятся результаты исследований электрических свойств исходных МДМ-структур. С помощью совокупности низкотемпературных ( $T < 500$  К) малосигнальных методов исследования ионной миграционной поляризации МДМ-структур было получено значение одного из фундаментальных параметров ионного транспорта

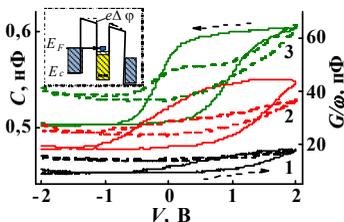


Рисунок 2. ВФХ (сплошная линия) и  $G$ - $V$  характеристики (пунктирная линия) мемристорной структуры на основе СДЦ с НЧ Au.  $f = 1$  кГц.  $T$ , К: 380 (1), 422 (2), 455 (3), 482 (4), 502 (5) [A1]. На вставке: зонная диаграмма МДМ-структуры с МЧ в слое диэлектрика

В разделе 3.3 приводятся результаты исследований электрических свойств исходных МДМ-структур на основе плёнок СДЦ, в которые были встроены НЧ Au. Установлено, что наличие НЧ Au приводило к нелинейности и гистерезису ВФХ и  $G$ - $V$  характеристик МДМ-структур (рисунок 2), связанных с аккумуляцией электрического заряда в НЧ Au. Площадь петли гистерезиса росла с повышением температуры. Инжекция электронов в НЧ приводила к изменению потенциала слоя НЧ относительно электродов МДМ-структуры на величину (см. вставку на рисунке 2):

$$\Delta\varphi = \frac{eN_sNd}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(1 - \frac{d}{d_0}\right), \quad (1)$$

где  $e$  – элементарный заряд,  $N_s$  – поверхностная плотность НЧ,  $N$  – среднее количество избыточных электронов в НЧ,  $d_0$  – толщина диэлектрика,  $d$  – расстояние между отрицательным электродом и слоем НЧ,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная. Соответственно, напряжённость электрического поля в промежутке между слоем НЧ и отрицательным электродом уменьшалась на величину  $\Delta\varphi/d$ , а с другой стороны – возрастала на величину  $\Delta\varphi/(d_0-d)$ , что являлось важным фактором, определяющим процессы электроформовки и РП. Возможность аккумуляции заряда в НЧ и продемонстрирована экспериментально методом СКЗМ (рисунок 3).

Инжекция заряда из АСМ-зонда в НЧ Au проводилась в контактной моде путём приложения напряжения -3 В между зондом и Si подложкой. Максимальное время удержания заряда в НЧ Au составляло ~5 суток. Работы по созданию нано-флеш памяти, в которой массивы НЧ использовались в качестве плавающих затворов, проводились в последние десятилетия многими исследователями [13].

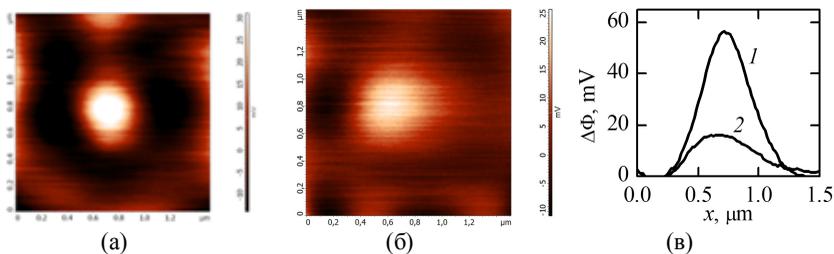


Рисунок 3. СКЗМ изображения (а, б) и профили (в) зарядового пятна на поверхности плёнки СДЦ(10 нм)/ $n^+$ -Si с НЧ Au после инжекции заряда из АСМ зонда (а, 1) и спустя 4 суток (б, 2) [A8]

Результаты настоящей работы демонстрируют возможность создания устройств комбинированной резистивно-зарядовой памяти.

В **разделе 3.4** приведены результаты исследований электрических свойств исходных МДП-структур на основе плёнок СДЦ. Установлено, что встраивание слоя Sb ( $\sim 2$  нм) между слоями  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и СДЦ приводило к существенному уменьшению плотности поверхностных состояний на границе полупроводник/диэлектрик.

Полученные в главе 3 данные были использованы при интерпретации результатов исследований МДМ- и МДП-структур, результаты которых изложены в Главе 4 и 5.

В **Главе 4** изложены результаты исследований механизмов РП в МДМ-структурах на основе плёнок СДЦ.

В **разделе 4.1** приводятся результаты исследований особенностей процессов электроформовки и РП в мемристорах на основе МДМ-структур Au/Zr/СДЦ/TiN/Ni/SiO<sub>2</sub>/Si.

Было изучено влияние тока ограничения на параметры РП. Установлено, что повышение порога ограничения тока приводит к формированию филаментов с большей токнесущей способностью, а также к более резкому уменьшению тока через мемристор в ходе переключения из СНС в СВС (рисунок 4).

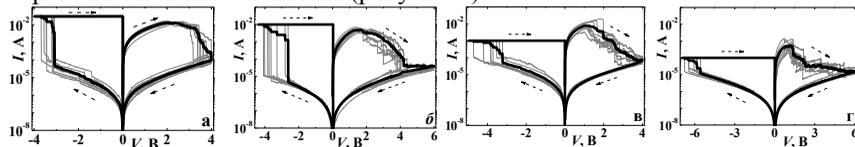


Рисунок 4. ВАХ структуры Au/Zr/СДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/n-Si, полученные при токах ограничения 30 мА (а), 10 мА (б), 1 мА (в) и 100 мкА (г). Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения

Также было установлено, что механизм токопереноса в исследованных МДМ-структурах – токи, ограниченные пространственным зарядом. Проводимость в СНС и СВС носила активационный характер. С ростом токов ограничения энергия активации проводимости в СНС уменьшалась и характер проводимости стремился к металлическому.

В разделе 4.2 приводятся результаты исследований изменения ёмкости и адмиттанса мемристоров в ходе РП. Значения  $\varepsilon$  СДЦ в исходном состоянии, СНС и СВС различались незначительно и соответствовали литературным данным [14] (таблица 1).

Таблица 1. Параметры мемристора в исходном состоянии, СНС и СВС: диэлектрическая проницаемость ( $\varepsilon$ ) и тангенс угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) СДЦ в параллельной схеме замещения на частоте  $f = 1$  кГц (1) и 100 кГц (2).

Состояние	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$tg\delta_1$	$tg\delta_2$
Исходное	23	22	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$8.9 \cdot 10^{-2}$
СНС	21	19	70.0	$8.2 \cdot 10^{-1}$
СВС	22	21	$3.5 \cdot 10^{-1}$	$9.1 \cdot 10^{-2}$

После электроформовки значения  $tg\delta$  возросли, что свидетельствовало о формировании филаментов в плёнке СДЦ, которые занимали относительно малую площадь от общей площади электрода мемристорной структуры (порядка десятков нанометров [15]). Данные результаты, наряду со слабой зависимостью тока через мемристор от площади электродов, подтверждали, что РП в исследованных структурах обусловлено процессами разрушения и восстановления филаментов.

В разделе 4.3 приведены результаты испытаний лабораторных макетов мемристорных устройств на базе МДМ-структур Au/Zr/СДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (рисунок 5).

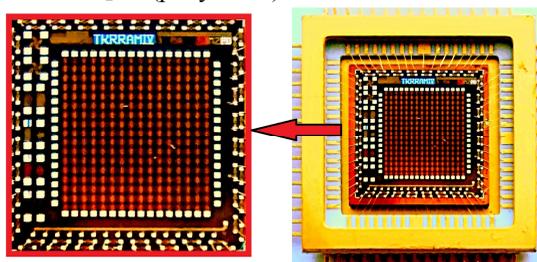


Рисунок 5. Фотография тестового кристалла с макетами мемристорных устройств

Лабораторные мемристорные устройства продемонстрировали до  $10^6$  переключений, время переключения  $\sim 70$  нс, рабочая температура до  $125^\circ\text{C}$  и отношение сопротивлений в СНС и СВС  $> 10$ .

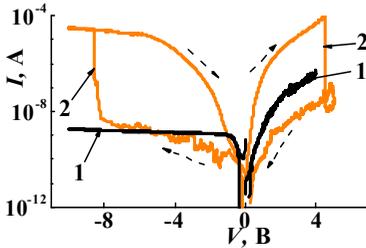


Рисунок 6. Циклические ВАХ МДП-структуры Au/Zr/CDC/Sb/SiO<sub>2</sub>/n-Si в темноте (1) и при освещении (2). Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения [A3]

В Главе 5 приведены результаты исследований влияния оптического излучения на РП в МДП-структурах Au/Zr/CDC/SiO<sub>2</sub>/Sb/n-Si. Установлено, что освещение белым светом от галогеновой лампы мощностью 50 Вт приводило к появлению гистерезиса на циклических ВАХ, обусловленного эффектом РП в слое CDC (рисунок 6). Влияние света на РП связано с перераспределением

напряжения между слоем CDC и областью пространственного заряда на границе CDC/Si, обусловленным возникновением фото-ЭДС  $\Delta\Phi$  на барьере CDC/Si вследствие межзонного поглощения света с энергиями квантов  $h\nu > E_g$  ( $E_g$  – ширина запрещённой зоны Si) в подложке (рисунок 7). Величина  $\Delta\Phi$  при малой интенсивности фотовозбуждения может быть оценена по формуле [16]:

$$\Delta\Phi \cong \frac{qkT}{e} \ln \left( 1 + \frac{eI_0}{j_s} \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_p} \frac{S}{S + D_p/L_p} \right), \quad (2)$$

где  $q$  и  $B$  – константы,  $k$  – постоянная Больцмана,  $I_0$  – интенсивность фотовозбуждения,  $\alpha$  – коэффициент межзонного оптического поглощения Si,  $L_p$  и  $D_p$  – длина и коэффициент диффузии неосновных носителей заряда в  $n$ -Si (дырок),  $S$  – скорость поверхностной рекомбинации на границе CDC/Si. В соответствии с (2), влияние света на РП было более выражено в МДП-структурах с пассивирующим слоем Sb на границе CDC/Si.

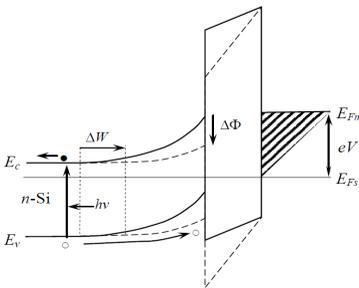


Рисунок 7. Зонная диаграмма (качественно) обратно смещённой ( $V < 0$ ) МДП-структуры Au/CDC/n-Si в темноте (сплошная линия) и при межзонном фотовозбуждении Si (пунктирная линия)

В **Заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. Впервые с помощью низкотемпературных методов исследования ионной миграционной поляризации диэлектрика в составе мемристорных структур определено значение энергии активации миграции ионов

кислорода в СДЦ (0,50 – 0,55 эВ в диапазоне температур  $T = 300 - 500$  К).  
2. Обнаружены нелинейность и гистерезис электрических характеристик мемристорных МДМ-структур на основе плёнок СДЦ с внедрёнными в них наночастицами Au. Эффект связан с аккумуляцией заряда в наночастицах. Возможность аккумуляции заряда экспериментально подтверждена независимым методом сканирующей Кельвин-зонд-микроскопии.

3. Установлено, что механизм токопереноса в МДМ-структурах на основе СДЦ – токи, ограниченные пространственным зарядом. Проводимость в СНС и СВС носит активационный характер. С ростом токов ограничения энергия активации проводимости в СНС уменьшается и характер проводимости стремится к металлическому.

4. Впервые обнаружено, что изменение тангенса угла диэлектрических потерь в МДМ-структурах на основе СДЦ при резистивном переключении обусловлено формированием (разрушением) филаментов в плёнке СДЦ.

5. Впервые обнаружено, что исследуемые структуры проявляют эффект резистивного переключения при повышенных температурах (до  $125$  °С), что свидетельствует о перспективности указанных структур для создания элементов резистивной памяти с повышенной температурной стойкостью. Изготовлены лабораторные макеты мемристорных устройств, которые демонстрировали до  $10^6$  переключений, время переключения  $\sim 70$  нс, рабочую температуру до  $125$  °С и отношение сопротивлений в СНС и СВС  $> 10$ .

6. Впервые обнаружено стимулированное оптическим излучением резистивное переключение в МДП-структурах. Эффект связан с перераспределением напряжения между диэлектриком и полупроводником, обусловленным возникновением фотоЭДС на барьере диэлектрик/полупроводник вследствие межзонного оптического поглощения в подложке *n*-Si. Влияние оптического излучения более выражено в МДП-структурах, содержащих пассивирующие слои Sb на границе раздела диэлектрик/полупроводник.

### Список публикаций по теме диссертации

[A1] Конденсаторы с нелинейными характеристиками на основе стабилизированного диоксида циркония с встроенными наночастицами золота / С.В. Тихов, О.Н. Горшков, Д.А. Павлов, И.Н. Антонов, А.И. Бобров, А.П. Касаткин, М.Н. Коряжкина, М.Е. Шенина // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40 (№ 9). – С. 9–16.

[A2] Resistive switching in the Au/Zr/ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN/Ti memristive devices deposited by magnetron sputtering / O.N. Gorshkov, A.N. Mikhaylov,

A.P. Kasatkin, S.V. Tikhov, D.O. Filatov, D.A. Pavlov, A.I. Belov, M.N. Koryazhkina, A.I. Bobrov, N.V. Malekhonova, E.G. Gryaznov, I.N. Antonov, M.E. Shenina // *J. Phys.: Conf. Series.* – 2016. – V. 741. – P. 012174.

[A3] Стимулированное светом резистивное переключение в структурах металл–диэлектрик–полупроводник на основе кремния / С.В. Тихов, О.Н. Горшков, М.Н. Коряжкина, И.Н. Антонов, А.П. Касаткин // *Письма в ЖТФ.* – 2016. – Т. 42 (№ 10). – С. 78–84.

[A4] Ion migration polarization in the yttria stabilized zirconia based metal-oxide-metal and metal-oxide-semiconductor stacks for resistive memory / S.V. Tikhov, O.N. Gorshkov, I.N. Antonov, A.I. Morozov, M.N. Koryazhkina, D.O. Filatov // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2018. – P. 2028491.

[A5] Исследование тонких плёнок стабилизированного диоксида циркония с нанокристаллами золота, сформированными методом отжига островковых металлических плёнок / И.Н. Антонов, О.Н. Горшков, Д.А. Павлов, М.Е. Шенина, А.И. Бобров, А.П. Касаткин, М.Н. Коряжкина // *Тезисы докладов форума молодых учёных ННГУ (Н. Новгород, 16–18 сентября, 2013), Т. 1.* – С. 91–93.

[A6] Resistive switching in the Au/Zr/ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN nanostacks / O.N. Gorshkov, A.N. Mikhailov, A.I. Belov, M.N. Koryazhkina, N.V. Malekhonova, I.N. Antonov, M.E. Shenina // *3<sup>rd</sup> International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «SPb OPEN 2016» (St Petersburg, Russia, March 28 – 30, 2016).* – P. 332–333.

[A7] Процессы поляризации ионов в стабилизированном диоксиде циркония в МДМ- и МДП-наноконденсаторах / С.В. Тихов, М.Н. Коряжкина, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, И.Н. Антонов, А.И. Морозов // *Труды XXI Международного симпозиума «Нанофизика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 13–16 марта 2017), Т. 2.* – С. 738–739.

[A8] Изучение процессов локальной аккумуляции заряда в пленках ZrO<sub>2</sub>(Y), HfO<sub>2</sub>(Y), SiO<sub>2</sub> с наночастицами Au методом Кельвин-зонд микроскопии / Д.О. Филатов, И.Н. Антонов, М.Н. Коряжкина, М.А. Рябова, М.С. Дунаевский // *Труды XXII Международного симпозиума «Нанофизика и нанозлектроника» (Н. Новгород, 12–15 марта 2018), Т. 1.* – С. 373–374.

[A9] Investigation of local charge accumulation in yttria stabilized zirconia films with Au nanoparticles by Scanning Kelvin Probe Microscopy / D.O. Filatov, O.N. Gorshkov, A.N. Mikhaylov, D.S. Korolev, M.N. Koryazhkina, M.A. Ryabova, I.N. Antonov, M.E. Shenina, D.A. Pavlov, M.S. Dunaevskii // *5<sup>th</sup> International School and Conference on Optoelectronics,*

Photonics, Engineering and Nanostructures «SPb OPEN 2018» (St Petersburg, Russia, April 2–5, 2018). – P. 573–574.

[A10] Способ определения электрофизических параметров конденсаторной структуры мемристора, характеризующих процесс формовки // Патент РФ № 2585963. 2016. / С.В. Тихов, О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, А.П. Касаткин, М.Н. Коряжкина, А.Н. Шараров.

### Список цитируемой литературы

1. Emerging non-volatile memories. S. Hong, O. Auciello, D. Wouters (Eds.). Springer, 2014.
2. J. Ouyang. Emerging Resistive Switching Memories. Springer, 2016.
3. Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications. D. Ielmini, R. Waser (Eds.) Wiley-VCH, 2016.
4. D.B. Strukov et al. The missing memristor found. Nature. 2008. V. 453. P. 80–83.
5. Y. Wu et al. Proc. 2012 IEEE International Integrated Reliability Workshop (South Lake Tahoe, CA, United States, October 14–18, 2012). P. 16–21.
6. I. Vourkas, G.C. Sirakoulis. Memristor-Based Nanoelectronic Computing Circuits and Architectures. Springer, 2015.
7. Memristor and Memristive Neural Networks. A. James (Ed.). IntechOpen, 2018.
8. L. Zhu et al. J. Materiomics. 2015. V. 1 (№ 4). P. 285–295.
9. I. Riess. J. Electroceramics. 2017. V. 39 (№ 1–4). P. 61–72.
10. A. Mehonic, A. J. Kenyon. Resistive Switching in Oxides. Defects at Oxide Surfaces. J. Jupille, G. Thornton (Eds.) Springer, 2015. – P. 401–428.
11. S. G. Hu et al. Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2014. V. 6 (№ 4). P. 729–757.
12. W. Guan et al. Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91 (№ 6). P. 062111.
13. Semiconductor Nanocrystals and Metal Nanoparticles: Physical Properties and Device Applications. T. Chen, Y. Liu (Eds.). CRC Press, 2016.
14. D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony. J. Appl. Phys. 2001. V. 89. P. 5243–5275.
15. U. Celano et al. Nano Lett. 2014. V. 14 (№ 5). P. 2401–2406.
16. T.S. Moss. J. Electron. Control. 1955. V. 1 (№ 2). P. 126–133.