#### МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

На правах рукописи

## КОРЯЖКИНА МАРИЯ НИКОЛАЕВНА

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

Специальность 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микрои наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

#### **Диссертация на соискание ученой степени** кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук, доцент ННГУ им. Н.И. Лобачевского Горшков Олег Николаевич

Нижний Новгород – 2018

## Список основных сокращений и обозначений:

RRAM (англ.: Resistive Random Access Memory) – устройства резистивной памяти

с произвольным доступом;

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

ВАХ – вольт-амперные характеристики;

ВФХ – вольт-фарадные характеристики;

МДМ – металл-диэлектрик-металл;

МДП – металл-диэлектрик-полупроводник;

НЧ – наночастицы;

ОПЗ – область пространственного заряда;

ПС – поверхностные состояния;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РП – резистивное переключение;

СВС – состояние с высоким сопротивлением;

СДЦ – стабилизированный диоксид циркония (англ.: YSZ – yttria stabilized zirconia);

СКЗМ – сканирующая Кельвин-зонд-микроскопии;

СНС – состояние с низким сопротивлением;

ТОПЗ – тоги, ограниченные пространственным зарядом.

Введение 6
ГЛАВА 1. Мемристорные структуры на основе оксидов переходных
металлов (Обзор литературы)14
1.1. Эффект резистивного переключения в мемристорных структурах на
основе оксидов переходных металлов14
1.2. Эффект резистивного переключения в мемристорных структурах на
основе диоксида циркония и стабилизированного диоксида циркония 21
1.3. Механизмы электроформовки и резистивного переключения в
мемристорных структурах на основе переходных металлов 27
1.4. Выводы по главе 1
ГЛАВА 2. Формирование мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе
стабилизированного диоксида циркония и методики исследования их
структурных и электрических характеристик 37
2.1. Формирование мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе
стабилизированного диоксида циркония 37
2.2. Методики электронно-микроскопических и микрозондовых
исследований мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе
стабилизированного диоксида
циркония
2.3. Методики исследования электрических характеристик мемристорных
МДМ- и МДП-структур на основе стабилизированного диоксида циркония 40
ГЛАВА 3. Структурные и электрические характеристики исходных (до
проведения электроформовки) мемристорных МДМ- и МДП-структур на
основе стабилизированного диоксида циркония
3.1. Структурные характеристики мемристорных структур на основе
стабилизированного диоксида циркония 45
3.2. Электрические характеристики мемристорных МДМ-структур на основе
стабилизированного диоксида циркония 50

3.2.1. Диэлектрические характеристики и механизм электронной
проводимости мемристорных МДМ-структур на основе
стабилизированного диоксида циркония 51
3.2.2. Ионная миграционная поляризация в плёнках стабилизированного
диоксида циркония 58
3.3. Влияние наночастиц Аи в стабилизированном диоксиде циркония на
электрические характеристики мемристорных МДМ-структур на основе этих
плёнок
3.4. Электрические характеристики мемристорных МДП-структур на основе
стабилизированного диоксида циркония70
3.5. Основные результаты главы 3 74
ГЛАВА 4. Электроформовка и резистивное переключение в МДМ-
структурах на основе стабилизированного диоксида циркония
4.1. Электроформовка и резистивное переключение в МДМ-структурах на
основе стабилизированного диоксида циркония. Влияние токов
ограничения76
4.1.1. Характеристики резистивного переключения в МДМ-структурах,
прошелицих электроформорку при рысоком зизиении токор

ограничения.....77 4.1.2 Характеристики резистивного переключения в МДМ-структурах, электроформовку при прошедших низких значениях токов 4.1.3 Модель резистивного переключения в исследованных МДМ-4.1.4 Влияние температуры на параметры резистивного переключения в МДМ-структурах основе стабилизированного диоксида циркония ..... 889 4.2 Вольт-фарадные МДМ-структур характеристики на основе стабилизированного диоксида циркония ...... 92

4.3. Электроформовка и резистивное переключение в лабораторных макетах
мемристорных устройств на основе стабилизированного диоксида
циркония97
4.4. Основные результаты главы 4 102
ГЛАВА 5. Стимулированное оптическим излучением резистивное
переключение мемристорных МДП-структур на основе стабилизированного
диоксида циркония
5.1. Электрические характеристики мемристорных МДП-структур на основе
стабилизированного диоксида циркония, демонстрирующие
стимулированное оптическим излучением резистивное переключение 104
5.2. Основные результаты главы 5 109
Заключение110
Список публикаций по теме диссертации112
Список цитируемой литературы 114

#### Введение

#### Актуальность темы

В последнее время выполняемые прикладные научные исследования ориентированы на создание нового поколения устройств энергонезависимой памяти, так как современная технология энергонезависимой флэш-памяти приблизились к пределу масштабирования и сталкивается с фундаментальными и инженерными трудностями [1]. В связи с этим, крупнейшие компаниипроизводители электронной компонентной базы (IBM, Samsung, Intel, Sharp, Hewlett Packard, SONY, Panasonic и др.) в последние несколько лет 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 — структура металл-диэлектрик-металл (МДМ), способная изменять проводимость диэлектрика под действием приложенного напряжения И сохранять состояние С определённым сопротивлением длительное время без затрат дополнительной энергии [4]. 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  $HfO_x$ ,  $TaO_x$ ,  $ZrO_x$ , а также  $SiO_x$  и  $GeO_x$ . Общепринятым на сегодняшний день механизмом РП в мемристорах на основе указанных материалов считается обратимое разрушение и восстановление в толще 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

7

повышенную стабильность их функционирования. К таким оксидам относится, например, стабилизированный иттрием диоксид циркония (СДЦ). Использование СДЦ при создании устройств RRAM позволяет, отличие В OT нестехиометрических оксидов, контролируемо управлять концентрацией кислородных вакансий и, как следствие, параметрами ячеек памяти.

подход, позволяющий РΠ Другой управлять параметрами \_ ЭТО наноструктурирование диэлектрического слоя, в частности, встраивание в него (MHY) [11]. МНЧ металлических наночастиц Встраивание приводит к электрических характеристик существенным изменениям 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 (фотопроводимость) открывает возможность излучения 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 об изучении влияния оптического излучения на РП в литературе отсутствовали.

#### Цель работы

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

8

#### Основные задачи работы

- Исследование электрических характеристик мемристорных структур на основе СДЦ до проведения электроформовки, в ходе электроформовки и в процессе резистивных переключений.
- 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

- 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 Т = 300 – 500 К).
- 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 МДП-структурах на основе СДЦ.

### Научная и практическая значимость работы

 Выявлены технологические условия формирования методом магнетронного распыления мемристорных МДМ-структур на основе СДЦ, необходимые для применения в устройствах энергонезависимой памяти (число переключений до 10<sup>6</sup>, время переключения ~ 70 нс, отношение сопротивлений в состоянии с высоким сопротивлением (CBC) и состоянии с низким сопротивлением (CHC) >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 ~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.</p>
- 3. Обнаружено, что встраивание наночастиц Аu 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 °C), что свидетельствует о перспективности указанных структур для создания элементов резистивной памяти с повышенной температурной стойкостью.
- Результаты исследования влияния оптического излучения на эффект резистивного переключения могут быть использованы для создания светочувствительных элементов резистивной памяти.

#### На защиту выносятся следующие основные положения

- Изменение диэлектрических потерь в мемристорах на основе СДЦ при резистивном переключении обусловлено формированием филаментов в плёнке СДЦ.
- Нелинейность электрических характеристик мемристорных МДМ-структур на основе плёнок СДЦ с внедрёнными в них наночастицами Au обусловлены аккумуляцией заряда в наночастицах.

- 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 МДПструктурах на основе СДЦ обусловлено перераспределением напряжения между диэлектриком и полупроводником вследствие возникновения фотоЭДС на барьере диэлектрик/полупроводник.

#### <u>Личный вклад автора</u>

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 научноисследовательских 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.

<u>Достоверность полученных результатов и обоснованность научных</u> <u>положений и выводов</u> обеспечиваются использованием современного научного оборудования, соответствующего мировому уровню, совокупностью хорошо апробированных экспериментальных методов исследования, корректных

11

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 «Нанофизика 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.).

#### <u>Публикации</u>

Основные результаты работы представлены в 4 статьях, опубликованных в «Перечень Российских И зарубежных изданиях, входящих В 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 международных конференций. Права интеллектуальной И 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.

# <u>ГЛАВА 1.</u> Мемристорные структуры на основе оксидов переходных металлов (Обзор литературы)

В данной главе представлен обзор наиболее важных литературных данных по теме диссертационного исследования. Обзор посвящён мемристорным структурам на основе оксидов переходных металлов (раздел 1.1). Наибольшее внимание уделено мемристорным структурам на основе диоксида циркония и стабилизированного диоксида циркония (раздел 1.2). Также рассмотрены существующие на момент написания диссертации предположения о механизмах электроформовки и резистивного переключения в мемристорных структурах на 1.3). переходных (раздел Отмечены основе металлов некоторые экспериментальные результаты, подтверждающие филаментарную модель в таких структурах.

## 1.1. Эффект резистивного переключения в мемристорных структурах на основе оксидов переходных металлов

Впервые эффект РП обнаружен в МДМ-структурах в 1960 г в СССР [13]. В этой работе исследовалась проводимость МДМ–структуры Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag. Вольтамперные характеристики (BAX) такой структуры демонстрировали наличие максимума. Такие характеристики более детально были исследованы в работе [14] на примере структур Zr/ZrO<sub>2</sub>/Au, Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au, Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Au, Al/SiO/Au, Ti/TiO<sub>2</sub>/Au. Результаты, полученные в этом направлении за первое десятилетие, опубликованы в обзоре [15]. В этом же источнике приведены данные о МДМ– структурах с плёнками KCl, LiF, CsJ, KBr, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnF<sub>2</sub>.

В 1971 году Л. Чуа [16] предложил теоретическое описание мемристора, как резистора с памятью. В 2008 сотрудники фирмы Hewlett–Packard в работе [4] представили результаты исследования электрического транспорта в мемристорных ключах на основе диоксида титана от температуры жидкого гелия до комнатных температур. После электроформовки в таких структурах

наблюдался непрерывный переход между двумя состояниями: приблизительно омическим состоянием и состоянием, характеризуемым проводимостью через барьер. Данные интерпретируются в терминах модели, в которой электроформовка создаёт проводящий канал, который не полностью соединяет металлические контакты с плёнкой диоксида титана. В другой работе [17] сотрудниками этой же фирмы изучено биполярное резистивное переключение мемристорных устройств на основе диоксида титана, основанных главным образом на гистерезисной петле ВАХ.

В работе [18] рассмотрена концепция филаментов, основанная на разработках компании Hewlett–Packard. Определено влияние параметров переключения на параметры и характеристики мемристорных структур. Особенности ВАХ интерпретировались с использованием модели образования параллельных филаментов с их динамическим ростом и распадом.

В РΠ работе [19] продемонстрировано воспроизводимое поликристаллической тонкой плёнки редкоземельного оксида  $Gd_2O_3$ без электроформовки. Характеристика проведения переключения ЭТОГО была подобной характеристике других требующих проведение электроформовки материалов за исключением того, что его начальное сопротивление находилось в низко состоянии (HPC). Отношение сопротивлений резистивном В высокорезистивном состоянии и НРС составляло 6 – 7 порядков и было достигнуто при напряжении смещения 0,6 В. Анализ механизма переключения указывает на то, что наличие металлического Gd в плёнке Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> играет важную роль В осуществлении резистивного переключения без проведения электроформовки.

Сотрудники фирмы Samsung исследуют мемристорные структуры с диэлектрическим слоем на основе NiO. Так, в работе [20] наблюдался переход переключения между бистабильным переключением памяти и моностабильным пороговым переключением в структуре Pt/NiO/Pt. Бистабильное переключение может быть изменено переходом к моностабильному пороговому переключению приложением положительного электрического импульса амплитудой 2 В и

15

длительностью от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  с. Это изменение является обратимым с помощью приложения отрицательного электрического импульса с теми же значениями амплитуды и длительности. Предложена модель, в которой миграция ионов кислорода  $O^{2-}$  является ответственной за переход переключения в Pt/NiO/Pt.

Исследования резистивных элементов памяти и на основе других оксидов (см., например [21]) показали, что в энергонезависимых резистивных устройствах памяти ток в состоянии с низким сопротивлением связан с током в оксидных материалах через локализованные филаменты. Эти проводящие каналы (филаменты) были характеризованы лишь непрямыми способами, ЧТО ограничивает наше понимание механизма переключения. В этой работе при использовании высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии исследованы непосредственно филаменты в системе Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt в процессе резистивного переключения. ВАХ и низкочастотные измерения проводимости подтверждают то, что переключение существует благодаря образованию и разрыву Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> филаментов. Знание композиции, структуры и размеров этих филаментов возможность прояснения механизма резистивного даст для переключения в оксидных тонких плёнках. В работе [22] при использовании растворов предложены прозрачные устройства памяти на основе  $TiO_r$ . Электронно-активный  $TiO_x$ был приготовлен золь-гель методом при использовании прекурсора, которым служил изопропоксид титана (IV) на стекле, покрытом оксидом индиевого олова. Приготовленная плёнка TiO<sub>x</sub> является полностью прозрачной в видимой области и имеет аморфную структуру. Изготовленные таким образом приборы резистивной памяти на основе TiO<sub>x</sub> демонстрировали резистивное переключение под действием периодической развёртки напряжения с амплитудой ± 2 В. Этот прибор проявляет также хорошие характеристики памяти, включая быстрое переключение под действием импульса длительностью 1 мкс, стабильную работу при числе циклов свыше 1000 и отличные характеристики хранения при температуре до 125 °C. В дополнение на основе анализа ВАХ в двойном логарифмическом масштабе и данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии сделан вывод о том, что работа

изготовленного прибора обусловлена обратимым образованием/разрывом филаментов в слое TiO<sub>x</sub> с дефицитом кислорода.

В обзоре [23] обобщены последние исследования поведения резистивного переключения в нескольких системах, основанных на тонких пленках бинарных оксидов. В работе [24] сообщаются детальные измерения ВАХ и зависимостей ток - время энергонезависимых резистивных приборов памяти Cu/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt, чтобы изучить поведение их электроформовки и переключения. С этими приборами вначале может быть проведён процесс SET (переключение из состояния CBC в состояние CHC), когда низкое положительное напряжение смещения прикладывается к электроду Си. Эта первая операция SET соответствует образованию металлической нити Си посредством неоднородной нуклеации и последующего формирования филамента из атомов меди вплоть до Pt электрода, в результате миграции ионов Cu в матрице Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. После электроформовки прибор проявляет поведение биполярного резистивного переключения (процессы SET при положительном смещении и RESET (из CHC в CBC) при отрицательном смещении) с возрастанием сопротивления от нескольких сотен Ом к нескольким кОм. Из измерений температурной стабильности СНС был сделан вывод о том, что RESET процесс заключается в окислении атомов Cu, что сопровождается джоулевым нагревом, в наиболее тонкой части металлической нити, следуемым за диффузией и дрейфом ионов Си под действием их собственного градиента концентрации и приложенного электрического поля, разъединяя металлическую нить. Эта модель переключения может быть применена к работе резистивных устройств памяти на основе других оксидных материалов, использующих миграцию катионов.

В работе [25] показаны высокостабильные и воспроизводимые эффекты биполярного резистивного переключения на приборах Cu/AlN/Pt. Были продемонстрированы большое характеристики памяти, включая окно памяти (10<sup>3</sup>), большое время хранения (10<sup>6</sup> с) и хорошую продолжительность работы. Сделан вывод о том, что ток в процессе RESET уменьшается, если уменьшается ток ограничения, что дает возможность уменьшать потребление

мощности. Доминирующие механизмы проводимости в состоянии с низким сопротивлением и в состоянии с высоким сопротивлением соответственно имели омическое поведение и являлись токами, ограниченными пространственным зарядом, который был обусловлен ловушками. Эффект памяти объяснён моделью, связанной с реакциями восстановления и окисления, обуславливающими образование и разрыв филаментов в AlN плёнке.

С целью выяснения механизма резистивного переключения в приборах Al/аморфный TiO<sub>2</sub>/Al, в работе [26] исследованы микроскопические изменения в плёнках аморфного диоксида титана и в слоях на границах раздела после процесса SET в зависимости от температурами осаждения плёнки. Для низкой температуры (< 150 °C) образцов толщина верхнего слоя на границе раздела уменьшалась после процесса SET из–за дислокаций верхнего слоя на границе раздела, возникающих в результате однородной миграции вакансий кислорода. Для высокой температуры изготовления мемристорной структуры формировались кристаллические фазы TiO, что означало формирование филаментов из локальных кластеров вакансий кислорода в неоднородной плёнке оксида титана.

В работе [27] исследован эффект обратимого резистивного переключения гетероструктур  $Al/TiO_x/TiO_2/Al$ . Это переключение было обусловлено механизмом токов, ограниченных пространственным зарядом, контролируемым локализованными ловушками в слое TiO<sub>x</sub>. Общепринятая теория была обобщена, чтобы описать резкое изменение сопротивления. Была развита аналитическая модель, включающая в рассмотрение отношение плотностей свободных и захваченных носителей, которое было определено из экспериментальных данных, экспоненциальное распределение ловушек И показывающая ПО энергии. Предложенная модель может быть использована при рассмотрении явления резистивного переключения, индуцируемого ловушками на границе раздела в других материалах.

Отдельную группу работ составляют исследования структур с резистивным переключением с использованием сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). В обзоре [28] отмечается, что универсальные возможности СЗМ существенно

расширили понимание механизма РП. Обобщены последние достижения в понимании механизма эффекта РП с особым акцентом на исследование с помощью СЗМ. Обсуждаются поверхностные эффекты и возможные артефакты СЗМ.

В работе [29] сообщается о высокопроизводительной и потребляемой малую мощность резистивной памяти. Использование слоя GeO<sub>x</sub> на SrTiO<sub>x</sub> реализовано для изготовления структур Ni/GeO<sub>x</sub>/SrTiO<sub>x</sub>/TaN с потребляемой мощностью 1 мкВт (0,9 мкА при 1,2 В). Создание маломощных резистивных элементов памяти рассмотрено также в работе [30]. Отмечается, что снижение RESET тока имеет решающее значение для получения высоких плотностей записи на элементах памяти с резистивным переключением. Сообщается также об униполярной переключающейся структуре Ni/HfO<sub>2</sub>/Si с низким RESET током (50 мкА) и мощностью RESET (30 мкВт).

В одной из последних работ [31] в качестве диэлектрического материала резистивного элемента памяти используется ZnO. Проведено сравнение ассиметричных BAX в CBC для структур Cu/ZnO/Pt и Cu/ZnO/Al. Установлено, что разрыв медной нити и её восстановление происходит на катоде. Утверждается, что нити, скорее всего, имеют коническую форму: основание конуса расположено на аноде, а вершина – на катоде.

В работе [32] в качестве диэлектрического материала резистивного элемента памяти используется углерод, легированный медью (C(Cu)). Показана улучшенная стабильность переключений RRAM. Быстрый отжиг устройств, изготовленных из C(Cu), показал, что они обладают улучшенными параметрами переключения. Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии, Оже–спектроскопии, проводящей атомно–силовой микроскопии показали, что атомы Cu были агломерированы в процессе быстрого отжига и сформировали Cu–нити в пленках C(Cu). Таким образом, отпадает необходимость в процессе электроформовки, что хорошо для практического применения RRAM.

Ряд работ посвящён теоретическому рассмотрению резистивных элементов памяти. Так, в работе [33] ВАХ и распределение дефектов рассчитаны для

твердотельных приборов, в которых акцепторы являются подвижными. Приборы имеют вид МДМ-структур, в которых диэлектрик является проводником со проводимостью. смешанной ионно-электронной Электроды являются блокирующими для материального обмена. Результаты проявляют нелинейные ВАХ, аккумулирование энергии, гистерезис, отрицательное сопротивление и [34] физически-обоснованные квази-переключение. В работе описаны предельные оценки потенциала производительности и предела физического масштабирования резистивной памяти. Исследования были направлены на обеспечение физического понимания тех параметров и эффектов, которые определяют производительность устройства и масштабные свойства. Механизм резистивного переключения основан на перестановке атомов материала. Существуют три модели: 1) формирование непрерывного филамента между двумя 2) электродами в диэлектрической матрице, формирование прерывистых проводящих атомных цепочек между двумя электродами в диэлектрической матрице и 3) перестройка заряженных дефектов/примесей вблизи границы раздела полупроводниковой матрицы и электродов, в результате изменения сопротивления контакта. Авторы утверждают, что эти три модели механизмов или их комбинации определяют работу всех известных элементов резистивной памяти. В работе рассмотрены две связанные задачи: 1) изменение сопротивления за счет добавления или удаления нескольких атомов, 2) стабильность малоатомной системы. В работе [35] отмечается, что для энергонезависимых RRAM потенциал масштабирования является наиболее важным вопросом и понимание возможностей масштабирования RRAM требует правильной интерпретации переключения сопротивления. Эта работа посвящена явления анализу зависимостей параметров переключения от размеров элементов. В частности, на базе анализа температурной зависимости сопротивления изучается режим зависимости от размеров сопротивления RRAM B филаментов. Возврат характеристик в исходное состояние из различных состояний сопротивления объясняется окислением ЭТОГО филамента вследствие джоулева нагрева. В работе [36] неэмпирические методы ускоренной молекулярной динамики

20

используются для исследования диффузии кислорода в аморфном оксиде гафния (HfO<sub>x</sub>, x = 1,97; 1,0; 0,5). Результат компьютерного моделирования кинетики находится в согласии с экспериментальными измерениями.

## 1.2. Эффект резистивного переключения в мемристорных структурах на основе диоксида циркония и стабилизированного диоксида циркония

В последнее десятилетие, когда интерес к рассматриваемым структурам возрос в связи с их перспективностью в качестве основы для создания энергонезависимых запоминающих устройств нового поколения [37], был диоксид циркония как использован ОДИН ИЗ основных материалов микроэлектроники. В работе [38] исследования резистивного переключения и ЭТОГО переключения В тонких пленках механизма диоксида циркония были нестехиометрического состава выполнены c целью создания энергонезависимых запоминающих устройств. Структура Pt/ZrO<sub>x</sub>/p<sup>+</sup>-Si была сформирована, используя реактивное распыление, и показывала два стабильных состояния сопротивления. Состав тонких пленок ZrO<sub>x</sub> контролировался рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, которая показывала три слоя: верхний слой ZrO<sub>2</sub> с высоким сопротивлением, переходная область со средним сопротивлением, и проводящий объемный слой ZrO<sub>x</sub>. Резистивное переключение быть объяснено захватом электронов избыточными Zr<sup>+</sup> ионами и их эмиссией в переходном слое, что контролирует распределение электрического поля внутри оксида и, таким образом, плотность электрического тока.

Авторы работы [39] отмечают, что бинарные оксиды металлов, такие как  $ZrO_2$ , являются более простыми при изготовлении по сравнению с такими соединениями как  $SrZrO_3$  и Pb( $Zr_xTi_{1-x}$ )O<sub>3</sub>. Кроме того, бинарные оксиды металлов являются более совместимыми с общепринятой технологией изготовления МДП-структур. Отмечается [39], что оксид циркония имеет более хорошие характеристики по сравнению с другими бинарными оксидами переходных металлов, особенно в отношении стабильности характеристик и отношении

значений максимального и минимального токов. Поэтому  $ZrO_2$  может быть одним из основных кандидатов для приборов энергонезависимой памяти, так как он имеет такие положительные качества как простой состав, высокое поле пробоя и высокая термическая стабильность.

В работе [12] исследованы характеристики РП пленок  $ZrO_2$ , содержащих наночастицы (HЧ) Au, для приложений энергонезависимой памяти. На рисунке 1 приведено изображение поперечного сечения исследуемой структуры Au/ZrO<sub>2</sub> с HЧ Au/ $n^+$ -Si после отжига при 800 °C, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Четко различимы золотые наночастицы в слое ZrO<sub>2</sub>.



Рисунок 1. Изображение поперечного сечения структуры  $Au/ZrO_2$  с наночастицами  $Au/n^+$ -Si после отжига при 800 °C, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии

На рисунке 2 изображены типичные ВАХ структуры Au/ZrO<sub>2</sub> с HЧ Au/ $n^+$ -Si после отжига при 800 °C. Структура Au/ZrO<sub>2</sub> с HЧ Au/ $n^+$ -Si проявляла два стабильных состояния сопротивления: CBC и CHC. Как видно, наблюдается заметный гистерезис при прохождении напряжения смещения «туда и обратно». Резистивное переключение из CHC (состояние ON) в CBC (состояние OFF) происходит при повышении напряжения вплоть до значения, которое обозначено  $V_{RESET}$  и при котором наблюдается резкое уменьшение тока.



Рисунок 2. Типичные вольт–амперные характеристики структуры Au/ZrO<sub>2</sub> с наночастицами Au/*n*<sup>+</sup>-Si после отжига при 800 °C, построенная в полулогарифмической шкале

Ток в состоянии OFF увеличивается при увеличении отрицательно приложенного напряжения, и быстрое переключение из состояния OFF в состояние ON достигается при отрицательном напряжении смещения, которое обозначено  $V_{SET}$ . При данном напряжении считывания (0,5 В) отношение сопротивлений в этих двух состояниях (CBC и CHC) составляет ~ 100. Таким образом, имеется достаточный запас в различии состояний с разным сопротивлением.

Чтобы определить влияние НЧ Аu и отжигов на поведение РП были получены ВАХ контрольных образцов (без НЧ; без НЧ и с отжигом; с НЧ Au, но без отжига). Установлено, что не отожжённые структуры не проявляют или плохо проявляют эффекты РП. На большинстве отожженных образцов наблюдался воспроизводимый эффект биполярного РП. Авторами работы показано, что введенные НЧ Au с достаточно высокой плотностью значительно увеличивают выход годных приборов.

В соответствии с наблюдаемыми электрическими характеристиками авторы высказывают предположение, что РП в их структурах может быть обусловлено захватом и эмиссией электрона наночастицами Au, диспергированными в ZrO<sub>2</sub>, что сродни механизму, описанному в работе [38]. Когда электроны

инжектируются и захватываются НЧ Аи при приложенном положительном напряжении (V<sub>RESET</sub>), внутри диоксида циркония создается электрическое поле, которое понижение проводимости И, таким образом, вызывает рост RESET сопротивления, соответствует процессу. Когда приложено что отрицательное напряжение ( $V_{SET}$ ), электроны инжектируются из наночастиц, результатом чего является возрастание проводимости, соответствующее SET процессу.

Исходя из предложенного выше механизма резистивного переключения, авторы считают очевидной большую роль в этом механизме дефектов и ловушек в пленке диоксида циркония. Пленки диоксида циркония, в отличие от монокристаллов, представляют из себя далеко неидеальные объекты с большим количеством дефектов. Более того, множество материалов, проявляющих характеристики резистивного переключения, также содержат дефекты, например металлические дефекты, кислородные вакансии, дислокации и дефекты, обусловленные сильным легированием металлами.

В функциональных пленках диоксида циркония имеется главным образом два вида дефектов. Один – это естественно сформировавшиеся дефекты (дислокации, границы зерен вакансии). Второй ЭТО специально И \_ сформированные в пленках наночастицы Au, например, действующие как электронные ловушки. Очевидно, что нелегко контролировать формирование естественных для этого материала дефектов. Дефекты в функциональных пленках ZrO<sub>2</sub> варьируются от ячейки к ячейке, что приводит к нестабильному проявлению РП. Введение НЧ Аи, что более контролируемо, дает ещё одну возможность модуляции ловушек в пленках ZrO<sub>2</sub>. В результате этого выход приборов может быть значительно увеличен, так как концентрация ловушек является более однородной от ячейки к ячейке.

Таким образом, введенные наночастицы Au, действующие как электронные ловушки, представляют эффективный путь улучшения выхода годных приборов. Изготовленные приборы проявляют свойства обратимого и воспроизводимого резистивного переключения. Как результат, подтвержден высокий потенциал

24

ZrO<sub>2</sub> пленок с внедренными наночастицами Au для приложений в энергонезависимых устройствах памяти на основе резистивного переключения.

Авторы работы [40] исследовали влияние материала верхнего электрода на свойства резистивного переключения пленок на основе ZrO<sub>2</sub>, используя Pt как нижний электрод. Когда Ti использовался как верхний электрод, поведение PП становилось независимым от полярности смещения и никакого ограничения тока не требовалось в процессе переключения в высоко проводящее состояние. Полученные экспериментальные результаты предполагают, что переключение структуры в высоко проводящее состояние является процессом, управляемым полем, в то время как переключение назад (в низко проводящее состояние) является процессом, управляемым током. Основываясь на выполненных исследованиях, происхождение РП является, главным образом, связанным со свойствами не только внутреннего объема диэлектрика, но и границы раздела между электродами и диэлектриком.

Авторы работы [41] в продолжение исследований, приведенных в работе [40], вольфрамовый использовали контактирующий 30НД, прямо с непосредственно осажденной ZrO<sub>2</sub> пленкой, чтобы исследовать резистивное переключение. Авторы работы утверждают, что после осаждения титанового верхнего электрода пробитая «восстанавливалась» структуры И снова демонстрировала резистивные переключения. Напротив, такое явление отсутствовало, если на структуру осаждались платиновые или алюминиевые электроды. Явление восстановления РП, индуцируемое титаном, могло бы быть объяснено эффектом образования слоя на границе раздела:  $TiO_z$  и  $ZrO_v$ , служащих кислорода И последовательного сопротивления, В качестве резервуара соответственно. Следует также отметить, что структуры с титановым верхним более высокий приборов электродом демонстрировали выход годных относительно платинового или алюминиевого электрода.

При изготовлении резистивных устройств памяти, в том числе на основе ZrO<sub>2</sub>, используется метод ионной имплантации. Так, в работе [42] исследованы резистивные переключения элементов памяти на основе плёнок ZrO<sub>2</sub>, облучённых

ионами Ті. Тестовые результаты демонстрируют, что легирование Ті в ZrO<sub>2</sub> может исключить процесс электроформовки и уменьшить изменения параметров переключения, таких как SET-напряжение и сопротивление в CBC. Более того, это также приводит к высокому выходу приборов (около 100 %), низкому рабочему напряжению, высоким значениям скорости переключения, большому отношению сопротивлений в состояниях с низкой и высокой проводимостями (> 10<sup>4</sup>) и большим временам хранения (> 10<sup>7</sup> s). Предполагается, что за эффект резистивного переключения отвечают образование и разрыв филаментов.

В работе [43] исследованы характеристики резистивного переключения плёнок  $ZrO_{2}$ , имплантированных ионами Au. Структура  $Au/Cr/Au^+$ - $ZrO_2/n^+-Si$ имплантированный проявляла воспроизводимое униполярное резистивное переключение. После 200 циклов запись/чтение/стирание/чтение отношение сопротивлений в состояниях с высоким и низким сопротивлениями оказалось более 180 при напряжении считывания 0,7 В. Дополнительно показано,  $Au/Cr/Au^+$ -имплантированный  $ZrO_2/n^+$ -Si имеет что структура хорошие характеристики продолжительного использования и выход годных приборов, равный почти 100%.

[44] Авторы работы исследовали характеристики резистивного переключения элементов памяти на основе плёнок ZrO<sub>2</sub> с внедрённым слоем Мо. Экспериментальные результаты показывают, что процесс электроформовки может быть исключён путём внедрения металлического слоя Мо внутрь ZrO<sub>2</sub>. Продемонстрированы отличные характеристики резистивного переключения, которые включает низкое рабочее напряжение (< 1,5 В), хорошую стойкость  $(> 10^3$  циклов), неразрушающие свойства считывания (> 10<sup>4</sup> с) и большое время хранения (> 10<sup>7</sup> с). Более того, работа этого прибора памяти с высокой скоростью (10 нс) может быть успешно обеспечена в течение 10<sup>3</sup> циклов без каких-либо операционных ошибок. Благодаря слою на границе раздела, индуцируемому верхним электродом Ti, формирование и разрыв филаментов происходит, как предполагается, вблизи границы раздела Ti/ZrO<sub>2</sub>. Сделан вывод о том, что вакансии кислорода, индуцируемые внедрённым Мо, могут усиливать формирование филаментов и улучшать далее характеристики переключения в приборах на основе ZrO<sub>2</sub>.

В работе [45] исследованы электрические свойства включений Ti/Co в резистивном элементе памяти на основе  $ZrO_2$ . Нановключения Co образуются в тонких пленках  $ZrO_2$  после отжига в атмосфере азота при температуре 600 °C в течение 60 с, причем без каких либо взаимодействий между Co и  $ZrO_2$ , что подтверждают результаты просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Напряжения электроформовки таких структур составляют 1,5 – 2,8 В, также имеется устойчивое униполярное переключение в области малых отрицательных напряжений в диапазоне 1,1 – 1,6 В. Для объяснения механизма переключения используется физическая модель, также основанная на образовании филаментов. Утверждается, что эти структуры имеют большой потенциал для создания энергонезависимой памяти ультра высокой плотности записи.

# 1.3. Механизмы электроформовки и резистивного переключения в мемристорных структурах на основе переходных металлов

На момент написания диссертации понимание механизмов резистивных переключений основано главным образом на концепции филаментов, возникающих внутри диэлектрика под действием электрического поля. Внутри филаментов происходит модификация атомной структуры материала, что приводит к локальному увеличению электронной проводимости материала.

В начальный момент времени приложение электрического поля к структуре приводит к протеканию низкого значения тока ( $\sim$  до  $10^{-6} - 10^{-7}$  A) по дефектам в диэлектрической пленке. Увеличение величины электрического поля приводит к резкому росту тока, в ходе которого происходит джоулев разогрев. Повышение температуры ускоряет все диффузионные процессы (см. рисунок 3) и массоперенос в электрическом поле и, как следствие, перестройку структуры филамента (филаментов).



Рисунок 3. Три микроскопических силы, индуцирующие перенос вакансий кислорода: дрейф под действием электрического поля, эффект Соре вследствие температурного градиента, диффузия под действием градиента концентрации [46]

Авторы работы [47] также считают, что во время электроформовки происходит формирование локальной, обогащенной металлом проводящей нити через контролируемое «мягкое разрушение» диэлектрика, путем приложения положительного смещения к верхнему электроду. Ионы кислорода движутся из диэлектрика в верхний электрод и окружающие области. Во время процесса RESET на нижний электрод подается положительное смещение и ионы кислорода движутся обратно в филамент, рекомбинируя с вакансиями и переключая устройство в состояние с высоким сопротивлением. Ожидается, что электронный будет происходить через d-орбитальное перекрытие переходных перенос металлов в активной области с введением лишь нескольких вакансий кислорода.

В работе [48] приведено схематическое изображение физической картины биполярного резистивного переключения (рисунок 4).



Рисунок 4. Схематическое изображение процессов SET (переход из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением) и RESET (переход из состояния с низким сопротивлением в состояние с высоким сопротивлением) в RRAM

Переход между СВС и СНС объясняется образованием и разрывом филаментов в оксиде, которые могут состоять из вакансий кислорода (служащих в качестве ловушек) или металлических образований [21, 49]. Предполагается, что важную роль при переключении будут играть джоулев нагрев [50] и миграция ионов кислорода/вакансий под действием электрического поля [51]. Ток в таких структурах в основном определяется туннелированием электронов из катода в ближайшую ловушку в диэлектрике, последующих прыжках электронов через цепочку ловушек и туннелированием электронов в анод. Допустим, тестовое напряжение подается на структуру таким образом, чтобы левый и правый электроды служили катодом и анодом, соответственно. Электрон из катода должен пробиваться через разрывную щель, прежде чем переходить через цепь к аноду с правой стороны. Поэтому проводимость через эту цепь определяется узким местом В разрыве. Поскольку вероятность туннелирования зависит от размера щели, ток через экспоненциально структуру имеет экспоненциальную зависимость от размера щели. Следовательно, изменяя размер щели можно оказывать значительное влияние на состояние СВС. Авторы работы также утверждают, что длина области разрыва филаментов является функцией напряжения и времени.

Авторы работы [52] исследовали механизм резистивного переключения в

структурах Pt/NiO/W (рисунок 5).



Рисунок 5. Вольт–амперные характеристики, демонстрирующие постепенный процесс RESET для создания промежуточных состояний мемристорной структуры Pt/NiO/W

Вольт-амперные характеристики (рисунок 5) демонстрируют полностью Это быть линейное поведение. может связано С тем, ЧТО филаменты сформированы из сплошной металлической фазы (например, Ni). ВАХ для промежуточных состояний линейны при малых напряжениях, а при более высоких напряжениях происходит сверхлинейное поведение. Это может быть объяснено прыжком носителей между локализованными состояниями В прерывистом филаменте, сформированном из точечных дефектов (например, кислородных вакансий), металлических наночастиц или состояний, вызванных структурными или химическими возмущениями. Авторы утверждают, что Pt/NiO/W CBC структуры В проявляют полупроводниковый механизм проводимости, в состоянии СНС – металлический.

Авторами работы [53] продемонстрирована модель генерации дефектов в структурах Ti/HfO<sub>2</sub>:Si/TiN (рисунок 6).



Рисунок 6. Схематическое изображение эффекта деградации структуры

Показано, что при малом количестве резистивных переключений (N<sub>C</sub>) размер филаментов контролируется величиной токов ограничения (область A), в то же время чрезмерный рост филаментов индуцирован паразитной емкостью (область B). При большом количестве резистивных переключений размер филамента в обоих случаях (область A и B) увеличивается при увеличении концентрации дефектов. Таким образом, авторы работы утверждают, что изначально резервуар дефектов относительно невелик, что приводит к относительно небольшому (область A) и большему диаметру филаментов (область B). Повторная операция SET/RESET приводит к генерации дополнительных дефектов (например, вакансий кислорода), что вызывает (i) увеличение дефектного резервуара на стороне верхнего электрода и (ii) увеличение подвижности мигрирующих дефектов из-за большой плотности вакансий. Это приводит к увеличению диаметра филаментов в области A (рисунок 6с) и в области B (рисунок 6d).

Авторы работы [54] утверждают, что механизм резистивного переключения может быть основан на проводимости примесной зоны, без ионного движения. В этом случае ловушки должны обеспечивать эффект памяти.

Авторы работы [55] показали, что миграция ионов кислорода в стабилизированном диоксиде циркония представляет собой двухступенчатый

процесс, выражающийся в формировании активных кислородных вакансий и перескоках ионов кислорода из одной активной вакансии в другую. В работе [56] предложена модель, объясняющая особенности проводимости стабилизированного циркония тем, что при низких температурах кислородные вакансии образуют малоподвижные ассоциации (кластеры), для распада которых нужна определенная энергия. Таким образом, энергия активации ионной проводимости складывается из двух величин: энергии выхода вакансии из кластера  $E_a$  и энергии миграции вакансии  $E_m$ . Анализ температурной зависимости энергии Гиббса и энтропии показал [57], что для диоксида циркония, стабилизированного 12 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $E_a = 0,52$  эВ, а  $E_m = 0,73$  эВ.

Авторы работы [58] исследовали механизмы резистивного переключения в структурах Ti/HfO<sub>x</sub>/TiN при ультра криогенной температуре (4 K) (рисунок 7).



Рисунок 7. Вольт–амперные характеристики структуры Ti/HfO<sub>x</sub>/TiN, полученные при комнатной и ультра криогенной температуре. Вставка диаграммы в нижней части рисунка является иллюстрацией изменения прерывистого сопротивления из–за квантованной атомной реакции в процессе RESET [59]

Показано, что непрерывная ВАХ, полученная при комнатной температуре, сменяется разрывной, полученной при ультра криогенной температуре. Реакция квантования вольт–амперной характеристики (вставка на рисунке 7) связана с

квантованием проводимости в наномасштабном филаменте [60, 61]. Авторы работы [58] утверждают, что во время процесса RESET механизм проводимости сменяется с омического (для CHC) на эмиссию Шоттки. Это говорит о том, что филамент в CHC окисляется слой за слоем ионами кислорода, мигрирующими с границы раздела HfO<sub>x</sub>/TiN. Реакция окисления филамента начиналась с первого слоя, близкого к TiN. Во время этого эффективное сечение филамента уменьшалось, что вызывало изменение сопротивления структуры. На рисунке 8 представлена 3D–изображение филамента в структуре в CHC.

Показано, что эффективная площадь филамента уменьшается, что приводит к повышению значения сопротивления структуры. Поскольку величина сопротивления обратно пропорциональна эффективной площади, определяемой числом атомов компонентов филаментов, отношение сопротивления с атомом і и без него равно  $R_{N-i}/R_N = N/N-i$ .



Рисунок 8. 3D-изображение филамента в структуре в состоянии с низким сопротивлением, демонстрирующее изменение эффективной площади филамента из-за его окисления

Поэтому квантованное изменение сопротивления во время процесса RESET нужно объяснять реакциями, происходящими на атомном уровне в филаментах. В работе этот процесс [58] был смоделирован. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными. Сделано заключение, что филамент в

рассматриваемой мемристорной структуре в СНС сформирован из элементарных атомов Hf.

В работе [62] показано, что механизм проводимости в CBC структуры Ti/ZrO<sub>2</sub>/Pt согласуется с омической проводимостью в низковольтной области, что указывает на то, что количество тепловых генерируемых свободных носителей в тонкой пленке  $ZrO_2$  больше, чем у введенного заряда носителей. В области высоких напряжений механизм проводимости может быть объяснён теорией токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ). Механизм ТОПЗ вызван инжектированными избыточными носителями, доминирующими над тепловыми генерируемыми свободными носителями. Проводимость в механизме ТОПЗ связана с мелкими ловушками. Приложение еще большего напряжения приводит к заполнению ловушек и созданию пространственного заряда вблизи электрода, что, в свою очередь, препятствует их дальнейшему заполнению. По мере увеличения напряжения филаменты полностью формируются, что приводит к переходу структуры в СНС, в котором преобладает омическая проводимость.

Следует отдельно отметить работы, демонстрирующие экспериментальное обнаружение филаментов в мемристорах на основе оксидов переходных металлов. В работе [63] с применением подхода, основанного на методе Zконтраста при локальном анализе состава оксидного материала после электроформовки структур Au/Zr/CДЦ/TiN получены дополнительные детали, этот процесс. На рисунке характеризующие 9 показано изображение сканирующей ПЭМ в режиме темного поля, на котором контраст изображения зависит от атомного номера и концентрации элементов, локализованных в области исследования.



Рисунок 9. Изображение структур Au/Zr/CДЦ/TiN, прошедших электроформовку при токах ограничения 100 мА, полученное с помощью метода сканирующей ПЭМ в режиме темного поля

Яркий светлый контраст внизу и вверху снимка соответствовал слоям, содержащим тяжелые металлы Au и Ti. В центре снимка, в слое СДЦ особенности Z-контраста, наблюдались явно выраженные связанные С перераспределением состава плёнки диоксида и/или с изменением плотности материала В процессе электроформовки (в образцах, не прошедших электроформовку, такие области отсутствовали). Область в центре пленки СДЦ, отличающаяся светлым контрастом, по данным анализа с помощью метода энергодисперсионной спектроскопии, отличалась от окружающей её матрицы СДЦ повышенной концентрацией циркония. Такая локальная особенность указывала на образование филамента в процессе электроформовки в исследуемой области.

Авторам работ [64, 65] удалось наблюдать филаменты с помощью атомносиловой микроскопии (рисунок 10, 11).



Рисунок 10. Токовое изображение поверхности плёнки СДЦ/Si в CHC [64]



а

б

Рисунок 11. Топография с наложенным токовым изображением структур Hg/NiO/Pt в CBC (а) и CHC (б) [65]

#### 1.4. Выводы по главе 1

Из литературного обзора следует, что на момент написания диссертации остаются вопросы, связанные с определением механизмов резистивного переключения в структурах на основе оксидов переходных металлов и выбором материала активного слоя, обеспечивающего оптимальные значения параметров элементов памяти, интеграцию в стандартный КМОП–процесс, устойчивость по отношению к факторам радиационного и температурного воздействия.
<u>ГЛАВА 2.</u> Формирование мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе стабилизированного диоксида циркония и методики исследования их структурных и электрических характеристик

В данной главе изложены методики формирования, электронномикроскопических и микрозондовых исследований и исследований электрических характеристик мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе СДЦ.

В разделе 2.1 описаны методики формирования исследуемых структур.

В разделе 2.2 рассмотрены основные методики электронномикроскопических и микрозондовых исследований мемристорных структур (атомно-силовая микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия и оптическая микроскопия).

В разделе 2.3 изложены методики исследования электрических характеристик мемристорных структур.

## 2.1. Формирование мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе стабилизированного диоксида циркония

В данном разделе описаны методики формирования мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе СДЦ, которые являлись предметами исследования настоящей работы.

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. Метод магнетронного распыления является современным, одним из самых распространенных методов получения металлических, диэлектрических и полупроводниковых слоев высокого качества без нарушения стехиометрического состава и обладает высокой стабильностью и воспроизвоимостью [66]. Принцип магнетронного распыления основан на образовании над поверхностью катода кольцеобразной плазмы в результате столкновения электронов с молекулами рабочего газа. Положительные ионы, образующиеся в разряде, ускоряются в направлении катода, бомбардируют его поверхность, выбивая из неё частицы материала, которые оседают на подложке в виде тонкой или островковой плёнки.

В настоящей работе метод магнетронного распыления был использован для формирования металлических электродов Au/Zr, тонких пленок СДЦ и наночастиц Au в толще пленок СДЦ.

МДМ-структуры формировались на подложках Si(001), покрытых слоем SiO<sub>2</sub> толщиной  $\approx$ 0,5 мкм, поверх которого наносились слои TiN (25 нм) с подслоем Ti (25 нм). МДП-структуры формировались на подложках марки КЭФ-4,5 *n*-Si(100), покрытых туннельно-тонким слоем SiO<sub>2</sub> химическим методом (последовательной обработкой поверхности кремния вначале в плавиковой кислоте, а затем – в смеси серной кислоты с перекисью водорода). Содержание стабилизирующего оксида Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в материале мишени, из которой формировались пленки СДЦ толщиной 40 нм, составляло  $\approx$ 12 % мол. На поверхности слоя СДЦ формировались Au контакты с подслоями Zr толщиной 3 нм. В зависимости от цели исследования толщина Au контакта варьировалась (20 и 40 нм). Плёнки Au толщиной 20 нм, с одной стороны, обладали достаточной электропроводностью, а с другой были полупрозрачными в видимом диапазоне длин волн. Плёнки Au толщиной 40 нм демонстрировали сопротивление, характерное для объемного золота. Значение площади верхних металлических электродов задавалось рисунком теневой маски (*S* = 1,2·10<sup>-3</sup> и 1,0·10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>).

Кроме того, методом послойного осаждения сэндвич-структур СДЦ (20 нм)/Au (1 нм)/СДЦ (20 нм) с последующим отжигом (в атмосфере аргона при температуре 450 °C в течение 2 мин) были сформированы МДМ-структуры с двумерными массивами НЧ Au в толще плёнок СДЦ.

С целью понижения плотности поверхностных состояний в МДПструктурах на границе СДЦ/*n*-Si методом химического окисления формировались туннельно-прозрачные интерфейсные слои SiO<sub>2</sub> (естественный окисел с поверхности пластин Si перед этим удалялся в 0,5 моль/л водном растворе плавиковой кислоты), а затем методом импульсного лазерного осаждения в НИФТИ ННГУ (с.н.с., к.ф.-м.н. Б.Н. Звонков) наносились пассивирующие слои Sb толщиной ~2 нм.

Для исследования процесса аккумуляции электрического заряда в НЧ Аи был применён метод сканирующей Кельвин-зонд-микроскопии (СКЗМ). Для этих исследований была изготовлена специальная серия образцов с однослойными массивами НЧ Аu, встроенными в плёнки СДЦ толщиной 10 нм на подложках марки КЭМ-0,005  $n^+$ -Si(001).

Ha МДМ-структур Аи (40 нм)/Zr (8 нм)/СДЦ (40 базе нм)/ TiN (25 нм)/Ti (25 нм)/SiO<sub>2</sub> (500 нм)/Si совместно с индустриальным партнером Федеральным государственным унитарным предприятием федеральным научнопроизводственным центром «Научно-исследовательский институт измерительных систем им. Ю.Е. Седакова» (ФГУП «ФНПЦ НИИИС им. Ю.Е. Седакова») был изготовлены лабораторные макеты мемристорных устройств типа кросс-бар различной площади (5×5, 10×10, 20×20, 50×50 и 100×100 мкм<sup>2</sup>). Этот макет формировался с помощью многоступенчатой фотолитографии.

2.2. Методики электронно-микроскопических и микрозондовых исследований мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе стабилизированного диоксида циркония

В данном разделе рассмотрены основные методики электронномикроскопических и микрозондовых исследований.

Морфология поверхности подложек И мемристорных структур исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью атомномикроскопа «Солвер Про» (НТ-МДТ, силового Россия) в Лаборатории сканирующей зондовой микроскопии НОЦ ФТНС ННГУ (д.ф.-м.н., доцент Д.О. Филатов). Этот получать информацию метод позволяет c нанометровым/ангстремным разрешением.

Структурный анализ образцов проводился методом 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). Метод ПЭМ является высокоинформативным и используется для изучения структуры образца на поверхности и в объеме. Данная установка позволяет достичь разрешение ~ Å.

Метод оптической микроскопии использован для контроля качества поверхности мемристорных структур, в том числе и лабораторных макетов мемристорных устройств. Метод позволяет получить изображение объекта, имеющего субмикронные размеры. В настоящей работе такие исследования были выполнены с помощью оптического микроскопа Leica DM 4000M в Лаборатории подготовки поверхности полупроводников и твердых тел НИФТИ ННГУ (зав. лаб. В.Е. Котомина).

Используемые методы являются одними из современных и высокоинформативных методов получения информации о состоянии поверхности и объема образца.

#### 2.3. Методики исследования электрических характеристик мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе стабилизированного диоксида циркония

В данном разделе изложены методики исследования электрических характеристик мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе стабилизированного диоксида циркония.

Электрические характеристики мемристорных структур исследовались с помощью анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A (разрешение 0,1 фА и 0,5 мкВ). Измерялись циклические BAX, 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 [67]. 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 Аи был применён метод СКЗМ. Этот метод предназначен для измерения пространственного распределения электрического потенциала по поверхности твёрдых тел, микроэлектронных приборов и тому подобное [68]. Метод СКЗМ основан на измерении отклика АСМ-кантилевера при приложении между проводящим АСМ-зондом и поверхностью исследуемого образца синусоидального переменного напряжения с частотой, совпадающей с частотой собственных колебаний АСМ-кантилевера.

В данной работе исследование методом СКЗМ проводилось с помощью ACM «Солвер Про» (НТ-МДТ, Россия) в атмосферных условиях при комнатной температуре. Использовались зонды NT-MDT NSG-11 с Pt покрытием. Радиус кривизны острия ACM-зонда  $R_p$ , согласно паспортным данным, составлял  $\approx 35$  нм. Точечную инжекцию заряда в НЧ Au осуществляли в контактном режиме путем приложения импульса напряжения между ACM-зондом и подложкой  $n^+$ -Si V = 3 В длительностью ~1 с. Одновременно анализировали осциллограммы силы тока через ACM-зонд, для того чтобы убедиться в отсутствии пробоя нанокомпозитной диэлектрической пленки.

Пространственное распределение электрического потенциала ПО поверхности пленки СДЦ с НЧ Аи, индуцированного зарядом электронов, инжектированных в НЧ Au, изучали методом СКЗМ путем сканирования области поверхности пленки вокруг точки инжекции заряда в двухпроходном режиме. Во время первого прохода определялся рельеф поверхности образца С использованием полуконтактного режима (рисунок 12а). При этом колебания кантилевера возбуждались при помощи пьезоэлектрического актюатора. На втором проходе этот рельеф отслеживался при прохождении над образцом на

41

некоторой высоте  $z_0 \sim 10$  нм для определения профиля потенциала поверхности образца  $\Phi(\mathbf{x})$  (рисунок 12б).



Рисунок 12. Двухпроходная методика реализации СКЗМ [69]

В течение второго прохода колебания кантилевера возбуждались электрически путем приложения к зонду переменного напряжения на частоте собственных колебаний кантилевера  $\omega_0 V_- = \Delta V_-\sin(\omega_0 t)$ . Частота собственных механических колебаний кантилевера  $\omega_0$  определялась предварительно путём измерения амплитудно-частотной характеристики (зависимости амплитуды первой гармоники сигнала ACM сенсора от частоты возбуждения  $\omega$ ) при механическом возбуждении и равнялась  $\approx 160$  кГц. Кроме  $V_-$ , между ACM зондом и образцом прикладывалось компенсирующее (квази)постоянное напряжение  $V_{=}$ , источником которого служил цифро-аналоговый преобразователь контроллера ACM. Таким образом, напряжение, прикладываемое между ACM зондом и образцом имело (квази)постоянную и переменную компоненты:  $V = V_{=} + \Delta V_-\sin(\omega_0 t)$ .

Система обратной связи регулировала компенсирующее напряжение V<sub>=</sub> так, чтобы амплитуда переменной составляющей колебаний кантилевера на частоте ω<sub>0</sub> (которая, в свою очередь, измерялась путём измерения амплитуды переменной

компоненты сигнала ACM сенсора с частотой  $\omega_0$  при помощи синхронного детектора) и, соответственно, первая гармоника силы электростатического взаимодействия зонд-образец обращались в ноль, при этом  $V_{=}(x) = -\Phi(x)$ . Профиль  $V_{=}(x)$ , отражающий пространственное распределение электрического потенциала  $\Phi(x)$  по поверхности исследуемого образца, записывался в память управляющего компьютера.

Временная динамика потенциала, индуцированного инжектированным зарядом, изучалась путём многократного сканирования области поверхности плёнки вокруг точки инжекции заряда через определённые промежутки времени с момента инжекции.

Описанные в данном разделе методики исследования электрических характеристик являются одними из современных, высокоинформативных, неразрушающих, не загрязняющих, и могут быть осуществлены в атмосферных условиях. <u>ГЛАВА 3.</u> Структурные и электрические характеристики исходных (до проведения электроформовки) мемристорных МДМ- и МДП-структур на основе стабилизированного диоксида циркония

Мемристорные МДМ- и МДП-структуры проявляют эффект резистивного переключения, как правило, только тогда, когда они прошли процесс электроформовки. В настоящей главе приведены данные по исследованию мемристорных структур, находящихся в исходном состоянии, то есть до проведения электроформовки.

В разделе 3.1 рассмотрены структурные характеристики МДМ–структур на основе СДЦ. При формировании МДП–структур использованы такие же условия осаждения диэлектрика и верхнего электрода, которые были использованы при формировании МДМ–структур.

В разделе 3.2 рассмотрены диэлектрические характеристики и механизм электронной проводимости исходных мемристорных структур на основе СДЦ, проанализированы процессы ионного переноса в исходных мемристорных структурах на основе СДЦ.

В разделе 3.3 приводятся результаты исследований электрических характеристик исходных МДМ-структур на основе плёнок СДЦ, в которых были встроены НЧ Аu.

В разделе 3.4 рассмотрены электрические характеристики исходных МДПструктур на основе СДЦ с высоким и низким значением плотности поверхностных состояний.

В разделе 3.5 обобщены полученные результаты по данной главе.

3.1. Структурные характеристики мемристорных структур на основе стабилизированного диоксида циркония

В настоящем разделе приводятся результаты исследований морфологии границ раздела и кристаллической структуры слоёв СДЦ в МДМ- и МДП- структурах.

На рисунке 13 приведено схематическое изображение исследуемой мемристорной МДМ-структуры.



Рисунок 13. Схематическое изображение исследуемой структуры

Для оценки качества поверхности базового электрода TiN выполнены измерения её топографии при помощи метода ACM. Оказалось, что поверхность TiN имела достаточно высокую однородность и низкое значение шероховатости (~0,5 нм). Это позволило использовать TiN в качестве нижнего проводящего электрода мемристорной МДМ-структуры.

Для получения детальной информации о структуре образцов использован метод ПЭМ высокого разрешения. На рисунке 14 представлены обзорное и детальное ПЭМ-изображение поперечного сечения исследуемой структуры. Изолирующий подслой SiO<sub>2</sub> на кремниевой подложке по данным ПЭМ (рисунок 14а) являлся аморфным.



Рисунок 14. Обзорное (а) и детальное (б) изображение поперечного сечения структуры, схематическое изображение которой приведено на рисунке 13, полученное с помощью метода ПЭМ [А2, А6]

На рисунках 15 – 17 приведены изображения поперечных сечений нижнего электрода TiN/Ti, плёнки СДЦ и верхнего электрода Au/Zr мемристорной МДМ-структуры.



Рисунок 15. Изображение поперечного сечения нижнего электрода TiN/Ti исследуемой структуры, полученное с помощью метода ПЭМ



Рисунок 16. Изображение поперечного сечения слоёв СДЦ исследуемой структуры, полученное с помощью метода ПЭМ



Рисунок 17. Изображение поперечного сечения верхнего электрода Au/Zr исследуемой структуры, полученное с помощью метода ПЭМ

В таблице 1 представлены значения номинальных и реальных (полученных с помощью метода ПЭМ) толщин составляющих частей мемристорной МДМструктуры.

Таблица 1. Значения номинальных и реальных толщин составляющих частей мемристорной МДМ-структуры Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si.

Составляющая часть	Номинальная толщина, нм	Реальная толщина, нм
Au	40	35,8 ± 1,2
Zr	3	_
СДЦ	40	$39,9 \pm 0,7$
TiN	25	$17,3 \pm 1,4$
Ti	25	$23,8 \pm 0,4$
SiO <sub>2</sub>	500	$545,8\pm2,0$

Показано, что слои СДЦ имели колончатую поликристаллическую структуру (рисунок 16), как и в работе [70, 71], и развитую границу раздела с верхним электродом, на что указывали неровности с размерами 1 – 5 нм. Положения этих неровностей соответствовало положениям межзеренных границ в оксидных слоях. Межзеренные границы выделялись на ПЭМ-изображении светлым контрастом, который отражал наличие в них большой концентрации дефектов вакансионной природы, и имели толщину 1 – 3 нм в зависимости от расстояния от верхнего электрода. Отметим, что шероховатость плёнки СДЦ на границе с верхним электродом являлась более значительной по сравнению с

таковой на границе базовым электродом. Этот факт обусловлен с поликристалличностью плёнки СДЦ. Использование в подобных структурах поликристаллических плёнок СДЦ в отличие от аморфных плёнок представляется более целесообразным. Это связано с тем, что в аморфных плёнках в отличие от поликристаллических плёнок (со стабилизированными в кубической фазе кристаллитами) возможно протекание фазовых переходов в процессе резистивных переключений, которые могут привести к нестабильным характеристикам структур на основе таких плёнок.

Верхний электрод представлял собой поликристаллический слой Au. Ha ПЭМ-изображении (рисунок 17) видна тонкая структура интерфейса верхнего электрода и диэлектрика. Однако, в силу развитой границы этого интерфейса тонкий подслой Zr не выделялся контрастом на фоне Au и диэлектрика.

Тонкие плёнки оксидов, содержащие НЧ металлов, используются при формировании элементов резистивной памяти (см. главу 1). С помощью метода ПЭМ исследованы мемристорные МДМ-структуры на основе СДЦ с НЧ Аи. Методика формирования таких структур показана в главе 2. На рисунке 18 приведено ПЭМ-изображение сэндвич-структуры СДЦ (20 нм)/Аu (1 нм)/СДЦ (20 нм)/*n*-Si.



Рисунок 18. Изображение поперечного сечения структур СДЦ/Аu/СДЦ/*n*-Si с эффективной толщиной пленки Au 1 нм после отжига при температуре 450 °C в течении 2 минут, полученное с помощью метода ПЭМ [A1, A5]

Результаты ПЭМ свидетельствовали о том, что островковая пленка Au после отжига коагулировала в наночастицы преимущественно сферической формы с диаметром  $D = 2,3 \pm 0,4$  нм, средним расстоянием между наночастицами  $3,7 \pm 1,6$  нм и поверхностной плотностью  $N_s \sim (7,3 \pm 6,3) \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>, сосредоточенные в пределах слоя толщиной ~ 10 нм. Соответствующая объёмная плотность в слое толщиной 10 нм составляла  $N \sim 7,3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. При этом объёмная доля НЧ Au  $N_V$  в указанном выше слое составляла  $1,1 \cdot 10^{-2}$ .

Данные ПЭМ также свидетельствовали о том, что НЧ Аu имели монокристаллическую структуру, а слои СДЦ – колончатую поликристаллическую структуру с размером кристаллитов 5 – 15 нм. Следует отметить, что отжиг при температуре 450 °C удовлетворяет требованиям низкотемпературного отжига, которые предъявляются к МДМ-структурам, проявляющим резистивное переключение.

Следует отметить, что характеристики слоев верхнего электрода и СДЦ в МДП-структурах не отличаются от таковых в МДМ-структурах. Таким образом, в данном разделе приведены результаты исследования исходных мемристорных МДМ- и МДП-структур электронномикроскопическими и микрозондовыми методами, описанными в разделе 2.2. Используемые методы исследования позволили получить детальную информацию о сформированных структурах, в том числе содержащих наночастицы Au.

Установлено, поверхность базового электрода имела достаточно высокую однородность и низкое значение шероховатости, а пленки СДЦ имели нанокристаллическую структуру и развитую границу раздела с верхним электродом.

Установлено, что нанометровые слои золота в сэндвич-структурах СДЦ/Au/CДЦ/*n*-Si в процессе отжига трансформируются в двумерные массивы наночастиц с диаметром (2,3  $\pm$  0,4 нм), средним расстоянием между наночастицами (3,7  $\pm$  1,6 нм) и поверхностной плотностью (7,3  $\pm$  6,3)  $\cdot$  10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>.

## 3.2. Электрические характеристики мемристорных МДМ-структур на основе стабилизированного диоксида циркония

В данном разделе приведены результаты исследования электрических характеристик исходных (до проведения электроформовки) мемристорных МДМструктур на основе СДЦ. Это важно для понимания механизмов, отвечающих за процессы, происходящие в ходе электроформовки и резистивных переключений.

В разделе 3.2.1 рассмотрены диэлектрические характеристики и механизм электронной проводимости исходных мемристорных структур на основе СДЦ.

В разделе 3.2.2 показаны результаты определения параметров ионного транспорта в СДЦ методами исследования миграционной ионной поляризации.

50

3.2.1. Диэлектрические характеристики и механизм электронной проводимости мемристорных МДМ-структур на основе стабилизированного диоксида циркония

В данном разделе приведены результаты измерений и анализа ВАХ и малосигнальных характеристик адмиттанса исходных мемристорных МДМструктур Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/n-Si, структурные характеристики которых 3.1. Определены разделе значения диэлектрической рассмотрены В проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и сопротивлений в параллельной эквивалентной схеме замещения конденсатора. Изложены результаты по определению механизма электронного тока в этих структурах.

На рисунках 19 и 20 показаны частотные зависимости емкости (*C*) и сопротивления (*R*) в параллельной эквивалентной схеме замещения конденсатора [72], а также частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (*tg* $\delta$ ) мемристорной МДМ-структуры Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si (*S* ~ 1·10<sup>-2</sup> см<sup>2</sup>).



Анализ малосигнальных измерений адмиттанса [72, 73] позволил

определить значения диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ), тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta_1$ ,  $tg\delta_2$ ) и сопротивлений ( $R_1$ ,  $R_2$ ), где индекс 1 относится к частоте 1 кГц, а индекс 2 – к частоте 100 кГц. В таблице 2 приведены указанные параметры.

Таблица 2. Характеристики исследуемой мемристорной структуры в исходном состоянии, полученные по малосигнальным измерениям адмиттанса в параллельной эквивалентной схеме замещения конденсатора [A2].

$\mathcal{E}_1$	$\mathcal{E}_2$	$tg\delta_1$	$tg\delta_2$	<i>R</i> <sub>1</sub> , Ом	<i>R</i> <sub>2</sub> , Ом
23	22	2,6.10-2	8,9·10 <sup>-2</sup>	$1,5.10^{6}$	$4,6\cdot 10^3$

Следует отметить, что значения диэлектрической проницаемости СДЦ соответствовало известным литературным данным для этого материала (см. например [74]). Тангенс угла диэлектрических потерь увеличивался почти на 2 порядка с ростом частоты.

Утечки в изучаемых мемристорных структурах могут быть связаны с особенностями морфологии электродов (см. раздел 3.1). С одной стороны, наличие этих особенностей является предпочтительным, поскольку они являются концентраторами электрического поля на границе раздела электрод/оксид, и наличие их может привести к снижению напряжений электроформовки и резистивного переключения. С другой стороны, наличие таких особенностей в исходных структурах сужает диапазон токов, в котором могут работать элементы резистивной памяти, что снижает возможности варьирования величины параметров элементов памяти при их изготовлении.

Основные механизмы проводимости в диэлектриках указаны в таблице 3 [75].

Механизм	Выражение	
эмиссия Шоттки	$J = AT^{2} \exp\left[\frac{-q(\varphi_{b} - \sqrt{qE/4\pi\varepsilon})}{kT}\right]$	
эмиссия Пула-Френкеля	$J = E \exp\left[\frac{-q(\varphi_b - \sqrt{qE/\pi\varepsilon})}{kT}\right]$	
туннельная или полевая эмиссия	$J = E^2 \exp\left[\frac{-4\sqrt{2m^*}(q\varphi_b)^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar E}\right]$	
ограничение пространственным	$ 8\varepsilon\mu V^2 $	
зарядом	$J = \frac{1}{9d^3}$	
омическая проводимость	$J = E \exp\left[\frac{-\Delta E_{ae}}{kT}\right]$	
ионная проводимость	$J = \frac{E}{T} \exp\left[\frac{-\Delta E_{ai}}{kT}\right]$	

Таблица 3. Основные механизмы проводимости в диэлектриках.

В таблице использованы следующие обозначения: J – плотность тока, A – постоянная Ричардсона,  $\varphi_b$  – высота барьера для электронов на границе верхний электрод/оксид, E – электрическое поле,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, k – постоянная Больцмана,  $m^*$  – эффективная масса, d – толщина диэлектрика,  $\Delta E_{ae}$  – энергия активации электронов,  $\Delta E_{ai}$  – энергия активации ионов.

Не исключено, что возможны условия, когда в процессе токопереноса принимают участие несколько механизмов.

С целью выяснения механизма переноса электронного тока ВАХ исходных МДМ-структур при *V* < 0 построены в координатах Шоттки (рисунок 21).



Рисунок 21. ВАХ, построенные в координатах Шоттки и измеренные при V < 0, исследуемой структуры в исходном состоянии. Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения

Направление гистерезиса соответствовало перемещению ионов (вакансий) кислорода или инжекции электронов в СДЦ из верхнего электрода и их захвату электронными ловушками. Токи смещения исключались усреднением значений прямого и обратного тока при каждом значении напряжения. После этого по омическому участку ВАХ исходной структуры было оценено удельное сопротивление слоя СДЦ на постоянном токе, которое составило ~  $10^{14}$  Ом·см. В предположении, что механизм токопереноса являлся механизмом Шоттки, определялась высота барьера  $\varphi_b$  методом экстраполяции ВАХ, спрямляющейся в координатах Шоттки, до пересечения с осью токов при V = 0 по току отсечки I<sub>s</sub> по формуле

$$\varphi_b = \frac{kT}{q \ln \left[ \frac{I_s}{AT^2 S} \right]} , \qquad (1)$$

где q – заряд электрона,  $A = 120 \ m^*/m \ (m^*/m = 0,3$  – отношение эффективной массы для электронов в оксиде циркония при комнатной температуре к массе покоящегося в вакууме электрона (значения величин A и  $m^*$  для СДЦ выбраны равными соответствующим величинам, известным для  $ZrO_2$  [76]), S – площадь верхнего контакта. Значение  $\varphi_b$  для исходной структуры оказалось равно 0,92 эВ.

Наличие такого активационного механизма электронной проводимости было подтверждено путём исследования температурных зависимостей ВАХ при очень медленных скоростях развертки напряжения (0,01 В/с). На рисунке 22 показаны зависимости тока от обратной температуры при учёте токов смещения при различных значениях отрицательного напряжения.



Рисунок 22. Температурные зависимости тока при различных значениях отрицательного напряжения *V*, B: -2 (1); -1 (2); -0,5 (3)

Данные, представленные на рисунке 22, демонстрировали экспоненциальный характер зависимостей тока в области относительно высоких температур. Энергия активации  $E_a$ , определенная по наклону этих зависимостей, линейно росла при уменьшении значения квадратного корня из величины напряжения. Экстраполяция этой зависимости до V = 0 В позволила получить значение 0,90 эВ, близкое к значению высоты барьера для данной структуры, определённому из ВАХ, построенных в координатах Шоттки.

Однако, зонная диаграмма структуры Zr/CДЦ/TiN (рисунок 23) с параметрами, приведенными в таблице 4, позволяет более детально понять механизм токопереноса. Имеющиеся в СДЦ такие точечные дефекты как Сдефекты (связанные с вакансиями кислорода) и Т-дефекты (связанные с дивакансиями кислорода) имеют достаточно высокие значения концентрации (~10<sup>20</sup>, ~10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>, соответственно) и являются глубокими центрами для электронов проводимости. Поэтому при построении зонной диаграммы было наличие этих уровней. Следует также отметить, **V**ЧТено что BO всех МДМ-структурах исследованных использовались подложки ИЗ сильнолегированного TiN, поэтому при построении зонной диаграммы использовалось значение работы выхода электрона из Ті.

Таблица 4. Параметры слоев структуры Zr/CДЦ/TiN, использованные при построении зонной диаграммы.

Величина	Значение	Источник
Работа выхода электрона из Zr	4,05 эВ	[77]
Сродство к электрону СДЦ	2,65	[78]
Ширина запрещенной зоны в СДЦ	5,5	[70]
Положение α-зоны от зоны проводимости в СДЦ	1,5 эВ	[70]
Положение Т-дефектов от зоны проводимости в СДЦ	3,3 эВ	[70]
Положение С-дефектов от зоны проводимости в СДЦ	2,6 эВ	[70]
Работа выхода электрона из Ті	4,2 эВ	[79]



Рисунок 23. Зонная диаграмма структуры Zr/CДЦ/TiN

Следуя полученной зонной диаграмме можно сделать следующие выводы. Уровень Ферми в Zr находился на 1,4 эВ ниже дна зоны проводимости СДЦ ( $E_c$ ), то есть примерно совпадал с положением  $\alpha$ -зоны, расположенной на 1,5 эВ ниже  $E_c$ . Таким образом, в случае электронной проводимости, обусловленной переносом электронов в  $\alpha$ -зоне, получено, что барьер для такого переноса отсутствовал. Это означало, что механизм Шоттки нельзя было рассматривать в данном случае в качестве механизма электронного тока. В то же время, механизм Пула–Френкеля (ВАХ при котором спрямляется в таких же координатах, что и при эмиссии Шоттки) соответствовал в данном случае переходам электронов с уровня С–дефектов в  $\alpha$ -зону с энергией активации ~1 эВ. Именно такой механизм электронной проводимости в термовосстановленных объёмных монокристаллах СДЦ был рассмотрен авторами работы [70].

Таким образом, приведенные в данном разделе исследования электрических характеристик исходных мемристорных МДМ-структур на основе СДЦ позволили определить значения диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и сопротивлений в параллельной эквивалентной схеме замещения конденсатора. В данном разделе изложены результаты исследования и анализа ВАХ и зонной диаграммы МДМ-структур на основе СДЦ. Показана возможность участия в процессе токопереноса нескольких механизмов.

### 3.2.2. Ионная миграционная поляризация в плёнках стабилизированного диоксида циркония

В первую очередь для понимания механизмов резистивного переключения были определены характеристики ионного транспорта в СДЦ. В данном разделе приведены результаты исследования исходных мемристорных МДМ-структур на основе СДЦ методами исследования миграционной ионной поляризации.

На рисунке 24 приведены динамические ВАХ (ДВАХ) исходной МДМструктуры на основе СДЦ, полученные при разных температурах.



Рисунок 24. ДВАХ исходной МДМ-структуры на основе СДЦ, полученные при скорости развертки напряжения 0,02 В/с и температуре *T*, K: 345 (1), 405 (2), 445 (3), 473 (4), 502 (5). Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения [A4, A7]

Эти кривые не зависели от полярности напряжения и характеризовались гистерезисом, который был объяснен ионной или ловушечной поляризацией диэлектрика. Следует отметить наличие остаточного тока  $\Delta I_{ocm}$  при V = 0, свидетельствующего о присутствии электретного эффекта [73].

Величина гистерезиса ДВАХ и электретного эффекта увеличивались с ростом температуры особенно резко при достижении пороговых температур, при которых появлялся ионный гистерезис в МДП-структурах. Поэтому петля этого гистерезиса связана с инерционностью при перемещении ионов, дрейфующих при нарастании И спаде напряжения. Перемещение ионов сопровождалось возникновением нестационарного тока электронов во внешней регистрирующей цепи, так как оно изменяло напряженность электрического поля в диэлектрике. Петля гистерезиса в области высоких температур, связанная с миграционной поляризацией, не зависела от скорости развертки напряжения, что исключало влияние токов смещения в этой области. Времена релаксации токов зарядки и разрядки конденсатора, определенные из измерений параметров малосигнальной эквивалентной схемы конденсатора, оказались < 1 мкс. Поэтому во всем диапазоне измеряемых температур влияние этих величин также исключалось из анализа.

На рисунке 25 приведены температурные зависимости заряда  $\Delta Q$ , определенного интегрированием под кривой ДВАХ,  $\Delta I$ ,  $\Delta I_{ocm}$ , тока деполяризации ( $I_{DEP}$ ) и ёмкости (C), полученные для МДМ-структур на основе СДЦ.



Рисунок 25. Температурные зависимости  $\Delta Q$  (**•**),  $\Delta I$  (**•**),  $\Delta I_{ocm}$  ( $\Delta$ ),  $I_{DEP}$  ( $\circ$ ) и C ( $\Box$ ), полученные для МДМ-структур на основе СДЦ [A4]

Наблюдалось два спрямляющихся в координатах Аррениуса участка с относительно высокой энергией активации (0,55 эВ) при T > 380 К и относительно низкой энергией активации (0,2 эВ) при T < 380 К. За первый процесс отвечал процесс активации ионов. Второй процесс был связан с ловушечным захватом. Так как величина петли гистерезиса не зависела от знака приложенного напряжения при постоянной температуре измерений, заряд ионов и ловушек в исследованных структурах до поляризации, вероятно, распределен равномерно по толщине пленки диэлектрика [73]. Величина этого заряда была определена площадью под гистерезисной кривой с использованием соотношения [80]:

$$\Delta Q = \int_{0}^{V} \frac{IdV}{\beta} - \int_{V}^{0} \frac{IdV}{\beta}$$
(2)

Поверхностная плотность заряда до поляризации (в предположении его равномерного распределения по толщине пленки диэлектрика) оценена по формуле:

$$N = \frac{\Delta Q}{qS} \tag{3}$$

Для поляризованных ионов концентрация не насыщалась с ростом температуры и при температуре 505 К составляла  $5 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>, для ловушек –  $1,2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Отметим, что объемная концентрация вакансий кислорода для монокристалла СДЦ составляла ~  $10^{21}$  см<sup>-3</sup>, что соответствовало поверхностной концентрации ~  $10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Это означало, что вакансии кислорода сосредоточены в области по крайней мере в 5 раз меньшей толщины пленки диэлектрика.

На рисунке 25 представлены результаты измерений квазистатической ёмкости от температуры, которые подтверждали сделанную выше оценку. Видно,

увеличении температуры, пороговых значений. что при начиная С соответствующих возникновению миграционной поляризации (380 К), начинался рост ёмкости. Этот рост при высоких температурах становился экспоненциальным и описывался законом Аррениуса с энергией активации 0,50 – 0,53 эВ (близкой к энергии активации ионов, определенной из измерений ДВАХ).

На рисунке 26 приведены временные зависимости температуры и тока деполяризации  $I_{DEP}$ , полученные после поляризации структуры при постоянном напряжении (1 В) и температуре 510 К, быстрого охлаждения при этом напряжении до 300 К и последующего быстрого нагрева при напряжении V = 0. Видна кривая деполяризации с максимумом вблизи 500 К (рисунок 26, кривая 2).



Рисунок 26. Временные зависимости температуры (1) и тока деполяризации *I*<sub>DEP</sub> (2), полученные для исследуемой структуры [A4]

Кривая деполяризации спрямлялась в координатах Аррениуса на начальном участке роста. Детальный анализ этой зависимости позволил получить значение энергии активации ионов ≈ 0,55 эВ, что хорошо согласовалось с полученными выше значениями.

По площади под кривой деполяризации определен заряд поляризующихся ионов:

$$\Delta Q = \int_{0}^{t} I dt \tag{4}$$

Полученное значение практически совпадало со значениями, определенными с помощью метода ДВАХ.

Известно, что кубический монокристаллический СДЦ содержит ионы в виде вакансий кислорода с полной энергией активации (1,0 – 1,2) эВ [55, 81]. Как показано в [55] эта энергия активации ионов складывается из двух примерно равных частей: энергии отрыва иона от решетки и его последующего через потенциальные барьеры, перемещения как ЭТО при имеет место миграционной поляризации. классическом механизме В нашем случае заниженные значения энергии активации, вероятно, объясняются поликристалличностью слоев и перемещением ионов вдоль границ зерен [82], продемонстрированной на рисунке 16. Теория миграционного перемещения ионов вдоль границ зерен отсутствует. По-видимому, это перемещение требует меньших значений энергии активации, чем это наблюдается в монокристаллах, что также было показано экспериментально в работе [82].

В таблице 5 приведены значения энергии активации миграции ионов кислорода и их концентрация, определенные для пленок СДЦ.

Метод	<i>Е</i> <sub><i>a</i></sub> , эВ	<i>N</i> <sub><i>I</i></sub> , см⁻³ (при 500 К)
Динамических ВАХ	0,55	$2,7\cdot 10^{19}$
Термодеполяризации	0,55	2,6.10 <sup>19</sup>
Квазистатической ёмкости	0,50 - 0,53	_

Таблица 5. Параметры ионов в пленках СДЦ.

Полученные разными методами параметры энергии активации миграции ионов кислорода согласуются между собой.

Таким образом, с помощью совокупности низкотемпературных (T < 500 K) малосигнальных методов исследования ионной миграционной поляризации МДМ-структур было получено значение одного из фундаментальных параметров ионного транспорта в нанокристаллических плёнках СДЦ – энергии активации миграции ионов кислорода (0,50 – 0,55 эВ), который важен для понимания механизмов роста/разрушения филаментов в ходе электроформовки и РП. Полученное значение в ~2 раза меньше приводимых в литературе значений для объёмного монокристаллического СДЦ в области температур 400 – 900 °C, что связано с преимущественной миграцией ионов кислорода по границам зёрен в нанокристаллических плёнках.

# 3.3. Влияние наночастиц Au в стабилизированном диоксиде циркония на электрические характеристики мемристорных МДМ-структур на основе этих плёнок

В данном разделе приводятся результаты исследований ВФХ и *G-V* характеристик мемристорных МДМ-структур на основе СДЦ с внедренными наночастицами золота. Исследована аккумуляция заряда на наночастицах Au методом СКЗМ.

Формирование исследуемых структур описано в главе 2. Площадь структур составляла  $S = 1,2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>. В качестве контрольных образцов использованы структуры без прослойки Au в толще пленки СДЦ. Структурные исследования приведены в разделе 3.1.

Исследование МДМ-структур с наноструктурированным СДЦ продемонстрировало нелинейное поведение электрических характеристик, которое было установлено методом измерения адмиттанса. На рисунке 27 показаны ВФХ и *G-V* характеристики, полученные при разных температурах на частоте 1 кГц.



Рисунок 27. ВФХ (сплошная линия) и *G-V* характеристики (пунктирная линия), полученные для МДМ- структуры на основе наноструктурированного СДЦ и измеренные на частоте 1 кГц, при температуре Т, К: 380 (1), 422 (2), 455 (3), 482 (4), 502 (5). Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения [A1]

Следует отметить, что ёмкость и проводимость, полученные для контрольных образцов без НЧ Au, не зависели от напряжения. Продемонстрированные на рисунке 27 зависимости характерны для устройств с нелинейной ёмкостью. Гистерезис ВФХ имел аномальный характер и увеличивался с ростом температуры.

Аномальный характер гистерезиса проявлялся в том, что приложенное положительное напряжение смещало ВФХ по оси напряжений в сторону меньших значений. Такой характер зависимостей был объяснен зарядкой ловушек электронами, поступающими из TiN, так как соответствующая этому смещению зарядка происходила только при подаче положительного напряжения. Это могло быть связано с тем, что при отжиге структур кислород мог переходить из СДЦ в Zr, и на границе раздела Zr/CДЦ мог возникнуть барьер, затрудняющий переход электронов из верхнего электрода в плёнку СДЦ. Действительно, если предположить, что захватывались ионы, то рост ёмкости и проводимости наблюдался бы при обеих полярностях управляющего напряжения.

Увеличение ёмкости и проводимости с ростом температуры связано с активационным захватом электронов на ловушки. Плотность ловушек была оценена по площади гистерезиса ВФХ. Концентрация ловушек достигала насыщения при высоких температурах (480 – 502 К) и оказывалась ~  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Это значение было близко к величине поверхностных концентраций как наночастиц Au, так и границ кристаллитов. Однако, в контрольных образцах и образцах с наночастицами кристаллиты практически не отличались, поэтому ловушки связаны с наличием в структуре наночастиц Au (либо с самими наночастицами, либо с центрами, расположенными рядом с ними).

Температурная и частотная зависимости разностей  $\Delta C$  ( $\Delta C = C$  [2 B] - C [-2 B]) и  $\Delta G/\omega$  ( $\Delta G = G$  [2 B] - G [-2 B]), которые были получены при наличии [2 B] и отсутствии захвата [-2 B] электронов на ловушки, приведены на рисунке 28.

Отчетливо видны области частотной дисперсии в виде ступенек для  $\Delta C$  и пиков для  $\Delta G/\omega$ , причём частота в пике совпадала с частотой в точке перегиба ступеньки. Такой вид зависимостей характерен как для установления поляризации в диэлектрике [73], так и в случае захвата электронов ловушками в полупроводнике [83]. Следует отметить, что с ростом температуры область частотной дисперсии смещалась в сторону более высоких частот, что свидетельствовало об активационном характере процесса. Контрольные образцы без НЧ Аu также не демонстрировали заметной частотной дисперсии этих величин. Поэтому, как и в случае с приведённым выше анализом, аномальный характер зависимостей  $\Delta C$  и  $\Delta G/\omega$  связан с влиянием ловушек, образующихся при формировании HЧ Au.



Рисунок 28. Частотные зависимости  $\Delta C$  (сплошная линия) и  $\Delta G/\omega$  (пунктирная линия), полученные для МДМ-структуры на основе наноструктурированного СДЦ и измеренные при температуре *T*, K: 380 (1), 422 (2), 455 (3), 485 (4), 502 (5) [A1]

Инжекция электронов в НЧ приводила к изменению потенциала слоя НЧ относительно электродов мемристорной структуры на величину (рисунок 29)

$$\Delta \varphi = \frac{eN_s Nd}{\varepsilon \varepsilon_0} \left( 1 - \frac{d}{d_0} \right), \tag{5}$$

где е – элементарный заряд, N<sub>s</sub> – поверхностная плотность НЧ, N – среднее количество избыточных электронов в НЧ,  $d_0$ толщина \_ диэлектрика, HЧ, d расстояние между отрицательным электродом слоем \_ И *є* – диэлектрическая проницаемость диэлектрика.



Рисунок 29. Зонная диаграмма мемристорной МДМ-структуры с наночастицами в толще плёнки диэлектрика

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 Аи продемонстрирована экспериментально методом СКЗМ на структурах СДЦ (8 нм)/Au (1 нм)/СДЦ (2 нм)/n<sup>+</sup>-Si. В качестве контрольных образцов были сформированы пленки без НЧ Аи толщиной 10 нм.

На рисунке 30a представлено СКЗМ–изображение поверхности исследуемой структуры после точечной инжекции электронов из подложки в наночастицы Au при V = 3 B.



Рисунок 30. Изображения зарядового пятна на поверхности пленки СДЦ с НЧ Аu, полученные методом СКЗМ в различные моменты времени после инжекции заряда *t*, суток: 0 (a), 1 (б), 2 (в), 3 (г), 4 (д), 5 (е) [A8]

После инжекции на СКЗМ-изображении наблюдалась особенность, связанная с электростатическим взаимодействием АСМ-зонда с электронами, локализованными в наночастицах Аu (зарядовое пятно). На рисунках 306 - e приведены СКЗМ–изображения зарядового пятна на поверхности пленки СДЦ с наночастицами Au, полученные через равные промежутки времени (сутки) после инжекции заряда, а на рисунке 31 - профили поверхностного потенциала  $\Phi(x)$ .



Рисунок 31. Профили потенциала Ф, индуцированного зарядом, инжектированным в наночастицы Аи в исследуемой структуре [A8]

Уменьшение максимумов профилей  $\Phi$  с течением времени связано с уходом электронов из наночастиц Au в подложку  $n^+$ -Si путем туннелирования через дефекты в слое СДЦ, предположительно, через вакансии кислорода.

На рисунке 32 приведена зависимость максимумов профилей  $\Phi_{max}$ , представленных на рисунке 31, от времени, прошедшего после инжекции заряда.



Рисунок 32. Временная зависимость максимального значения потенциала  $\Phi_{max}$  [A8]

Как следует из данных на рисунке 32, величина  $\Phi_{max}$  уменьшалась со временем экспоненциально, время удержания заряда  $\tau$  для данной серии измерений составляло ~ 3 суток.

Заметим, что ширина профиля потенциала зарядового пятна  $\Phi(x)$  (на уровне полувысоты максимума) практически не зависела от времени, то есть латеральное растекание заряда в слое наночастиц практически отсутствовало.

Отметим, что в работе [А9] приведены результаты инжекции электронов в форме линии в подобные образцы. Анализ результатов показал, что время удержания заряда ~ 1 час.

Таким образом, обнаружена нелинейность и гистерезис ВФХ и *G-V* характеристик мемристорных МДМ-структур на основе СДЦ с внедренными наночастицами золота. Эффект связан с аккумуляцией заряда в наночастицах. Возможность аккумуляции заряда экспериментально подтверждена независимым методом сканирующей Кельвин-зонд-микроскопии. Данный эффект может быть использован для создания мемристоров с нелинейной ёмкостью. В частности, на основе таких элементов возможно создание устройств комбинированной резистивно-зарядовой памяти.

## 3.4. Электрические характеристики мемристорных МДП-структур на основе стабилизированного диоксида циркония

Изучение резистивного переключения в МДП-структурах связано с двумя принципиальными обстоятельствами. Во-первых, возможностью получать более детальную информацию о происходящих явлениях в диэлектрике, на границе раздела диэлектрик/полупроводник и в полупроводнике при электроформовке и PП. Во-вторых, МДП-структуры мемристорные имеют более высокий функционал. Это связано с тем, происходящие в МДП-структуре ЧТО электроформовка и РП можно контролировать за счёт процессов, происходящих в полупроводнике, которые изучены наиболее широко. Следует также отметить, что в таких структурах происходит перераспределение напряжения между

диэлектриком и полупроводником, что, в свою очередь, затрудняет наблюдение резистивных явлений.

В настоящем разделе рассмотрены электрические характеристики исходных МДП-структур на основе СДЦ. Следует отметить, что плотность поверхностных состояний (ПС), вероятнее всего, должна оказывать большое влияние на характеристики структуры. Поэтому сформированы и исследованы 2 варианта структур с разной плотностью ПС. С целью понижения плотности ПС наносились нанометровые слои сурьмы (см. главу 2).

На рисунке 33 показаны ВФХ и *G-V* характеристики МДП-структуры Au/Zr/CДЦ/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si ( $S \sim 1 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>), измеренные при разных температурах.



Рисунок 33. ВФХ (сплошная линия) и *G-V* характеристики (пунктирная линия) МДП-структуры Au/Zr/CДЦ/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si, полученные на частоте 100 кГц и при температуре *T*, K: 323 (1), 414 (2), 500 (3). Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения [A4]

Видно, что рост температуры привел к изменению нормального гистерезиса (рисунок 33, кривая 1), характерного для обмена диэлектрика электронами или дырками с полупроводником, на гистерезис аномального (АГ) типа (рисунок 33, кривая 2 – 3), который можно связать с перемещением ионов в диэлектрике [84]. Пороговая температура для возникновения такого гистерезиса была ≈ 350 – 400 К. При высоких температурах наблюдалась тенденция к насыщению ширины петли

АГ и её последующего небольшого спада с увеличением температуры. Частотные и температурные зависимости адмиттанса [83] для этих структур описывались моноуровнем ПС с энергией 0,47 эВ и концентрацией 4,7 $\cdot$ 10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup>. Удельная плотность заряда в точке плоских зон *V*<sub>FB</sub> в них, определенная дифференциальным методом [83], не превышала 5 $\cdot$ 10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup>эB<sup>-1</sup>.

Температурные зависимости сдвига напряжения плоских зон  $\Delta V_{FB}$ , характеризующего АГ, и концентрации ионов  $N_I$  показаны на рисунке 34.



Рисунок 34. Температурная зависимость  $\Delta V_{FB}(\bullet)$  и  $N_{I}(\blacksquare)$  [A4]

Наблюдался экспоненциальный участок роста  $\Delta V_{FB}$  с ростом температуры, который спрямлялся в координатах Аррениуса с энергией активации ~ 0,5 эВ. При более высоких температурах наблюдалось насыщение и некоторый спад величины  $\Delta V_{FB}$ . В этой области достигалась максимальная плотность заряда для АГ, определенная по формуле [83]:

$$N_s = C_D \Delta V_{FB} / qS , \qquad (6)$$

где  $C_D$  – емкость диэлектрика, определяемая по максимальной емкости на ВФХ (рисунок 33), q – заряд электрона. Её значение составляло  $\approx 2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Если предположить, что АГ связан с миграционной поляризацией ионов, то в
предположении равномерного распределения ионов по толщине диэлектрика оценено значение их концентрации (5·10<sup>17</sup>см<sup>-3</sup>). В литературе приводятся значения концентрации вакансий кислорода в монокристаллах СДЦ (~ 10<sup>21</sup> см<sup>-2</sup>) [81]. Полученное нами значение занижено вследствие того, что АГ и нормальный гистерезис противоположны по направлению. В таком случае, повышение температуры привело к росту плотности ПС и, соответственно, увеличению нормального гистерезиса и уменьшению АГ.

На рисунке 35 приведены ВФХ и *G-V* характеристики МДП-структуры Au/Zr/CДЦ/Sb/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si ( $S \sim 1, 2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>), измеренные при разных частотах.



Рисунок 35. ВФХ и *G-V* характеристики исследуемой структуры, измеренные на частоте *f*, кГц: 1 (1), 10 (2), 100 (3), 1000 (4). Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения [А3]

Полученные результаты свидетельствовали об отсутствии частотной дисперсии ёмкости в области её максимальной модуляции и отсутствии максимумов в зависимостях  $G/\omega$ , что, в свою очередь, указывало на низкую поверхностную концентрацию поверхностных состояний на границе раздела

диэлектрик/полупроводник, проявляющих себя в диапазоне частот 1 – 1000 кГц. Соответственно, время перехода электрона из объема на такие поверхностные состояния составляло  $10^{-3} - 10^{-6}$  с. Такие поверхностные состояния называют «быстрыми». Поверхностная концентрация этих состояний, отнесенная к единице энергии, может быть оценена по феноменологической теории приведенной к круговой частоте проводимости *G*/ $\omega$  [83]. Полученное значение оказалось ниже  $10^{10}$  см<sup>-2</sup> эВ<sup>-1</sup>.

Гистерезис ВФХ объяснён захватом носителей заряда на состояния в диэлектрике с высоким значением времени релаксации. Сдвиг кривых ВФХ относительно нулевого напряжения соответствовал напряжению плоских зон  $(V_{FB} \approx +2 \text{ B})$  и мог быть объяснен наличием отрицательного встроенного заряда в диэлектрике. Плотность этого заряда соответствовала поверхностной концентрации 3,1·10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>.

Таким образом, изучены электрические характеристики МДП-структур методом *C-V* и *G-V* спектроскопии. Установлено, что введение пассивирующего слоя сурьмы между СДЦ и полупроводником уменьшает концентрацию поверхностных состояний до значений  $< 10^{10}$  см<sup>-2</sup> эВ<sup>-1</sup>.

Определено значение энергии активации миграции ионов кислорода в плёнках СДЦ (0,5 эВ) в МДП-структурах, которое хорошо согласуется с результатами, полученными на МДМ-структурах. Значение концентрации ионов кислорода оказалось заниженным по сравнению со случаем МДМ-структур. Это связано с влиянием поверхностных состояний на границе раздела диэлектрик/полупроводник.

#### 3.5. Основные результаты главы 3

Установлено, что пленки СДЦ имели нанокристаллическую структуру и развитую границу раздела с верхним электродом.

Установлено, что нанометровые слои золота в сэндвич-структурах СДЦ/Аu/СДЦ в процессе отжига трансформируются в двумерные массивы

наночастиц с диаметром (2,3  $\pm$  0,4 нм), средним расстоянием между наночастицами (3,7  $\pm$  1,6 нм) и поверхностной плотностью (7,3  $\pm$  6,3)  $\cdot$  10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>.

С помощью совокупности низкотемпературных (T < 500 K) малосигнальных методов исследования ионной миграционной поляризации МДМ- и МДПструктур было получено значение одного из фундаментальных параметров ионного транспорта в нанокристаллических плёнках СДЦ – энергии активации миграции ионов кислорода (0,50 – 0,55 эВ), который важен для понимания механизмов роста/разрушения филаментов в ходе электроформовки и РП.

Обнаружена нелинейность и гистерезис ВФХ и *G-V* характеристик мемристорных МДМ-структур на основе СДЦ с внедренными наночастицами золота. Эффект связан с аккумуляцией заряда в наночастицах. Возможность аккумуляции заряда экспериментально подтверждена независимым методом сканирующей Кельвин-зонд-микроскопии. Данный эффект может быть использован для создания мемристоров с нелинейной ёмкостью. В частности, на основе таких элементов возможно создание устройств комбинированной резистивно-зарядовой памяти.

Изучены электрические характеристики МДП-структур методом *C-V* и *G-V* спектроскопии. Установлено, что введение пассивирующего слоя сурьмы между СДЦ и полупроводником уменьшает концентрацию поверхностных состояний до значений  $< 10^{10}$  см<sup>-2</sup> эВ<sup>-1</sup>.

#### <u>ГЛАВА 4.</u> Электроформовка и резистивное переключение в МДМструктурах на основе стабилизированного диоксида циркония

В настоящей главе представлены результаты исследований процессов электроформовки и резистивного переключения в МДМ-структурах на основе СДЦ, свойства которых до проведения электроформовки обсуждались в главе 3. Показано влияние ограничения на процесс электроформовки токов И последующего РП. Представлены экспериментальные результаты и приведён анализ температурных зависимостей характеристик резистивного переключения для исследованных структур. С помощью метода малосигнального измерения адмиттанса при нулевом напряжении смещения на структуре определены значения диэлектрической проницаемости СДЦ, диэлектрических потерь и сопротивлений структур после электроформовки и РП. Приведены результаты исследования стойкости параметров РП мемристорных структур к пониженным и Дана интерпретация полученных результатов. повышенным температурам. разработанных Приведены характеристики лабораторных мемристорных устройств.

#### 4.1. Электроформовка и резистивное переключение в МДМ-структурах на основе стабилизированного диоксида циркония. Влияние токов ограничения

Из 1 приведённых в главе литературных данных известно, что характеристики МДМ-структур, проявляющих резистивное переключение, существенно зависят от режимов проведения электроформовки. В частности отмечается, что величины токов ограничения могут существенно повлиять на вид ВАХ и параметры РП. Ниже эффект резистивного переключения в МДМструктурах на основе СДЦ рассмотрен отдельно для структур, прошедших электроформовку при высоком значении токов ограничения и низком значении токов ограничения.

При обсуждении в настоящем разделе эффекта РП в исследуемых МДМпрошедших электроформовку при высоком значении структурах, токов ограничения, вначале приводятся экспериментальные характеристики резистивного переключения в этих структурах (раздел 4.1.1). Показано, что наблюдаемое в них РП является биполярным и проявляет особенности, которые могут быть связаны с механизмом ТОПЗ. В разделе 4.1.3 на основе приведённых в разделах 4.1.1 и 4.1.2 экспериментальных данных сделан вывод о том, что биполярное резистивное переключение в исследуемых структурах может быть электростатическими/электронными обусловлено эффектами, И экспериментальные BAX, характеризующие ЭТО переключение аппроксимированы в рамках модели, учитывающей эффекты захвата электронов проводимости электронными ловушками в СДЦ и эмиссией электронов из этих ловушек.

#### 4.1.1. Характеристики резистивного переключения в МДМ-структурах, прошедших электроформовку при высоком значении токов ограничения

При высоких значениях токов ограничения в процессе электроформовки в области образования филамента выделяется достаточно высокая мощность, что приводит к существенному повышению температуры, увеличению диффузионной подвижности ионов кислорода (кислородных вакансий) и, как следствие, образованию филамента с высокой токонесущей способностью. Большие токи ускоряют процессы переноса ионов как внутри филамента, так и окислительновосстановительные реакции в интерфейсе (интерфейсах) активный электрод/диэлектрик в филаменте (филаментах), и, как следствие, сам процесс РП [85].

В данном разделе изучены особенности эффекта резистивного переключения в мемристорных МДМ-структурах на основе СДЦ, прошедших электроформовку при высоком значении токов ограничения.

77

На рисунке 13 приведено схематическое изображение исследуемой структуры. На рисунке 36 приведены измеренные при комнатной температуре ВАХ исследуемой структуры, демонстрирующие электроформовку и биполярное резистивное переключение из СНС в СВС и обратно.



Рисунок 36. ВАХ мемристорной МДМ-структуры Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si, демонстрирующие электроформовку (1) и биполярное резистивное переключение структуры из СНС в СВС (2) и из СВС в СНС (3). Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения [A2]

Электроформовка структур осуществлялась при отрицательном напряжении в диапазоне от 0 до -6 В. Величина тока ограничения для характеристик, представленных на рисунке, составляла 100 мА.

При подаче отрицательного потенциала на верхний электрод электроны инжектировались в диэлектрик. Наиболее плотные каналы электронного тока формировались в областях концентрации электрического поля (например, на границах зёрен в поликристаллических плёнках [71]). По данным ПЭМ высокого разрешения интерфейс Zr/CДЦ имел более развитую границу раздела (см. рисунки 16, 37), что связано с колончатой структурой поликристаллической плёнки СДЦ. На рисунке 37 представлены результаты исследований ПЭМ: профили распределения Zr, Y и O в структуре Au/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si до (а) и

после проведения электроформовки (б). Профили измерены на глубине ~ 12 нм под Au контактом.

До процедуры электроформовки распределение концентрации элементов было однородным в пределах экспериментальной ошибки. После электроформовки наблюдалось значительные перераспределение концентрации циркония и кислорода (рост для Zr и падение для O). Эти перераспределения (всплески концентрации) совпадают с положением межзёренных границ в СДЦ. Полученные результаты указывают на то, что межзёренные границы являются наиболее вероятными областями в структуре диэлектрической плёнки СДЦ для образования металлических связей, концентрации кислородных вакансий и, соответственно, проводящих филаментов.

Важно отметить, что работа выхода электрона из Au – 5,1 эВ [77], из Zr равна 4,05 эВ [77], из TiN (Ti) – 4,2 эВ [79]. Наличие подслоя Zr в структуре существенно снижало работу выхода электрона из верхнего электрода. Поскольку работа выхода электрона из Zr меньше работы выхода из TiN, то инжекция электрона из верхнего электрода в оксид должна происходить существенно эффективнее по сравнению с таковой из базового электрода при одном и том же напряжении. Поэтому с целью снижения величины напряжения электроформовки она проводилась в процессе развёртки отрицательного напряжения. При достижении тока в структуре выше значений > ~ 10<sup>-6</sup> А (см. рисунок 36) происходил разогрев областей формирования филаментов [86]. При этом увеличивалась диффузионная подвижность ИОНОВ кислорода И скорость выстраивания вакансий кислорода вдоль поля В области повышенной напряженности электрического поля (границы зёрен). Образование проводящих филаментов из кислородных вакансий происходило в данном случае от верхнего интерфейса к нижнему. При этом часть ионов кислорода могла пересекать границу нижнего интерфейса образуя соединение TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> [см., например 87]. На приоритетность роста филаментов со стороны верхнего электрода также указывает асимметрия ВАХ (V<sub>SET</sub> < V<sub>RESET</sub> при резистивном переключении структур).





Рисунок 37. Профили распределения Zr, Y и O в структуре Au/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si до (а) и после проведения электроформовки (б)

В результате электроформовки структуры переходили в СНС. Последующее приложение к структурам положительного напряжения переводило их из СНС в СВС (RESET процесс, кривая 2 на рисунке 36). Обратный переход из СВС в СНС (SET процесс, кривая 3 на рисунке 36) происходил при возрастании величины отрицательного напряжения на верхнем электроде.

Считается, что образованный филамент в процессе RESET разрушается не полностью (в слое ~ несколько нм в области верхнего интерфейса [86]). Это приводит к тому, что оставшаяся часть филамента подвергается действию электрического поля в меньшей степени. Эта часть филамента служит зародышем при восстановлении проводящего канала при последующем переключении структуры. Кроме того, такой проводящий зародыш является концентратором электрического поля, что должно приводить к более эффективному филамента и обеспечивать меньший разброс параметров восстановлению резистивного переключения мемристора при последующих переключениях и стабильность устройства во времени. Следует однако отметить, что в процессе резистивного переключения при «жестких» условиях (большая длительность переключающего импульса, высокая напряжённость электрического поля) может многократно изменяться структура филамента, что приводит к флуктуациям напряжения переключения и величины сопротивления в последующих циклах [46].

С целью установления механизмов проводимости в СВС и СНС вольтамперные характеристики, приведённые на рисунке 36, представлены на рисунке 38 в двойном логарифмическом масштабе.



Рисунок 38. Зависимость тока в CBC и CHC от напряжения в двойных логарифмических координатах для исследуемой структуры. Черные линии – прямые, аппроксимирующие участки ВАХ с разными наклонами [A2]

Эти зависимости демонстрируют значения тангенса угла наклона, совпадающие при V < 0 и V > 0 и равные 1,0 в CBC и CHC в области низких величин напряжений и 1,9 в CBC и 2,1 в CHC в области высоких величин напряжений. Переход от области низких значений V к области высоких значений V происходит практически при одних и тех же величинах V при V < 0 и V > 0(~0,7 В в CBC и ~1,1 В в CHC). Таким образом, как для V > 0, так и для V < 0 при возрастании величины напряжения на структуре эти характеристики вначале имеют характер, близкий к омическому, а при дальнейшем росте величины напряжения наблюдается зависимость  $I ~ V^n$  с n~2, которая может быть связана с механизмом ТОПЗ [75].

### 4.1.2 Характеристики резистивного переключения в МДМ-структурах, прошедших электроформовку при низких значениях токов ограничения

На рисунке 39 представлены несколько циклов ВАХ для мемристорной структуры Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si, измеренных при разных токах ограничения.



Рисунок 39. Вольт-амперные характеристики мемристорной структуры Au/Zr/CДЩ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si, полученные при токах ограничения 30 мA (а), 10 мA (б), 1 мA (в) и 100 мкA (г). Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения

Видно, что при токах ограничения (30 мА) структуры демонстрировали относительно резкий переход из СНС в СВС. В то же время с уменьшением токов ограничения начинал доминировать плавный (*«gradual»*) переход из СНС в СВС Наблюдаемый эффект интерпретирован в рамках филаментарной модели. В случае небольших токов ограничения температура внутри филамента в процессе электроформовки относительно мала. В этом случае, формируется «рыхлый» филамент с малым поперечным сечением и низкой токонесущей способностью (меньшим током в СНС, большим сопротивлением), чем в случае больших токов ограничения. [85, 88]. Количество вакансионных цепочек внутри филамента, участвующих в токопереносе, ограничено и уменьшается с уменьшением токов

83

ограничения, что в свою очередь приводит к уменьшению токов в СНС и нестабильности параметров РП (см. рисунок 39г). Немонотонность этого перехода обусловлена статистическим характером процессов разрыва и восстановления малого числа проводящих каналов (атомных цепочек) внутри филамента (филаментов).

Важно отметить, что процесс однократного резистивного переключения наиболее вероятно управляется одним филаментом (ограниченным количеством кислородных вакансионных цепочек) между электродами. Полученные нами экспериментальные данные по влиянию площади верхнего электрода на величину тока через мемристорную структуру в СНС показали независимость токов от площади верхнего электрода в пределах экспериментальной ошибки (рисунок 40).



Рисунок 40. Зависимость значений токов в СНС при 0,5 В от площади верхнего электрода исследуемых структур

При переходе мемристорной структуры в СВС происходил разрыв (окисление) филамента в области интерфейса с электродом. Последующее переключение в СНС сопровождалось восстановлением филамента, однако его структура и структура интерфейса, как отмечалось выше, могли претерпевать изменения [86]. Этим, в значительной степени, определяется разброс параметров мемристора от переключения к переключению.

#### 4.1.3 Модель резистивного переключения в исследованных МДМ-структурах

В предыдущих разделах было показано, что исследованные структуры Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si проявляют омическую проводимость при низких величинах напряжения как при V > 0, так и при V < 0, однако с ростом величины напряжения BAX имеет вид  $I \sim V^n$  с  $n \approx 2$ . Такие BAX указывают, что механизм проводимости в CBC и в CHC обусловлен ТОПЗ [89]. Такое биполярное переключение в МДМ-структурах, обусловленное электростатическими/электронными эффектами, в частности, эффектами захвата электронов проводимости электронными ловушками и эмиссией электронов из ловушек, рассматривалось авторами работ [27, 90] (см. также приведённую в этих работах библиографию).

Механизм ТОПЗ рассматривался ранее, как правило, в тех случаях, когда ток через какой-либо образец контролировался объёмными свойствами материала образца [89]. Однако в последнее время повышается интерес к рассмотрению случаев, когда в механизме ТОПЗ проявляют себя ловушки, расположенные вблизи границы раздела металл/оксид. В соответствии с этим авторы работ [27, 90] полагают, что область переключения, содержащая электронные ловушки с высокой концентрацией, в которой проводящие шнуры могут разрываться и восстанавливаться, находится в тонком нанометровом слое диэлектрика (оксида), примыкающем к верхнему электроду. Вторая область, примыкающая к базовому электроду, содержит проводящие шнуры, которые не испытывают существенных изменений при резистивном переключении. Каждый такой остаточный проводящий шнур может рассматриваться как электрод, образующий омический контакт с базовым электродом. При этом ВАХ, характеризующие РП, имеют такой же вид, как и ВАХ наших образцов (см. рисунок 38), который следующим образом объясняется В рамках монополярной (электронной) инжекции, приводящей к ТОПЗ.

В СВС ловушки в диэлектрике не заняты электронами, и концентрация проводящих электронов в нём является низкой. При приложении к структуре

отрицательного напряжения происходила инжекция электронов из верхнего Инжектированные электрода В оксид. электроны вначале захватывались ловушками. Когда ловушки полностью заполнялись, их влияние на ограничение тока исчезало и ток резко возрастал в результате того, что дополнительно инжектированные электроны начинали принимать участие в проводимости. При этом структура переходила в СНС. При изменении направления развёртки напряжения ловушки оставались CHC отрицательного заполненными И сохранялся. Это состояние сохранялось даже при развёртке положительного напряжения до определённого момента, после чего большая часть электронов проводимости и захваченных ловушками электронов переходила в верхний электрод, а структура возвращалась в СВС.

С рассматриваемой точки зрения, возникновение проводящих филаментов в оксиде в процессе электроформовки происходило как вблизи верхнего электрода (что проявлялось в эмиссии электронов из верхнего электрода в область переключения), так и вблизи базового электрода (что проявлялось в формировании остаточного проводящего шнура).

Обычно В наличие ловушек диэлектрике приводило К сильному уменьшению тока при низких уровнях инжекции, так как пустые ловушки могли большую инжектированных носителей захватывать часть тока. Для существования СНС и СВС необходимо, чтобы отсутствовала термически активируемая эмиссия электронов из ловушек, то есть ловушки должны быть глубокими. С другой стороны, переход из СНС в СВС должен происходить в результате эмиссии захваченных электронов из ловушек в RESET-процессе.

0 возможности использования модели резистивного переключения, обусловленного ТОПЗ, для анализа характеристик исследуемых нами структур, прошедших электроформовку при высоком значении токов ограничения, свидетельствовали следующие обстоятельства. Прежде всего, отметим, что ПЭМ, представленные данные для ЭТИХ структур свидетельствовали 0 значительной шероховатости плёнки СДЦ на границе с верхним электродом. Поэтому на границе раздела верхний электрод/плёнка СДЦ формировались

86

концентраторы электрического поля, наличие которых способствовало эмиссии электронов из верхнего электрода в оксид в процессе электроформовки при отрицательном напряжении на структуре. Возникновению рассматриваемого механизма также способствовало наличие в СДЦ таких точечных дефектов как Сдефектов (связанных с вакансиями кислорода) и Т-дефектов (связанных с дивакансиями кислорода) с достаточно большими концентрациями (~ $10^{20}$ , ~ $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, соответственно [81]), которые являются глубокими центрами для электронов проводимости и могут находиться в дефектной (обусловленной вакансиями кислорода) зоне, так называемой  $\alpha$ -зоне (см. зонную диаграмму исследуемой структуры на рисунке 23).

Как было показано в главе 3, уровень Ферми в Zr находился ниже дна зоны проводимости СДЦ и примерно совпадал с положением α-зоны, что приводило к отсутствию барьера при электронной проводимости по α-зоне. Поэтому электроформовка при отрицательном напряжении на структуре и при высоком значении токов ограничения способствовала заполнению глубоких центров с высокой плотностью. Поскольку концентрации вакансий кислорода И рассматриваемых ловушек в СДЦ велики, то считалось, что основным процессом, определяющим электроформовку при высоком значении токов ограничения, является инжекция электронов в проводящие шнуры. Работа выхода электрона из TiN равнялась 4,2 эВ. В соответствии с этим барьер для переноса электронов из ТіN в α-зону составлял 0,35 эВ и являлся низким, что способствовало возникновению при электроформовке омического электрода на границе раздела оксид/базовый электрод. Этому способствовало также то, что в результате диффузии ионов кислорода из СДЦ в ТіN над поверхностью ТіN возникал переходный слой, содержащий смесь соединений TiO<sub>x</sub>N<sub>v</sub> с широкой областью составов [87]. Наличие этого слоя с высокой концентрацией вакансий кислорода и повышенной электронной проводимостью определяло резистивное переключение. Таким образом, отсюда можно сделать заключение о том, что в исследуемых нами структурах в процессе электроформовки на границе раздела СДЦ/ТіN возникали условия для формирования остаточного проводящего шнура.

Таким образом, проведённый анализ экспериментальных характеристик биполярного резистивного переключения, наблюдаемого МДМнами В структурах, прошедших электроформовку при высоком значении токов ограничения, позволил сделать вывод о том, что биполярное резистивное переключение В исследуемых структурах может быть обусловлено электростатическими/электронными эффектами. Экспериментальные BAX. характеризующие это переключение, аппроксимированы в рамках модели, учитывающей эффекты захвата электронов проводимости электронными ловушками и эмиссией электронов из ловушек в СДЦ. Это позволило выяснить, какие микроскопические процессы происходят при резистивных переключениях в исследованных нами структурах.

В случае рассматриваемых нами МДМ-структур на основе СДЦ. прошедших электроформовку при низком значении токов ограничения, процессами, определяющими электроформовку, могут быть как инжекция электронов в проводящие шнуры, так и движение вакансий кислорода в них. Поскольку концентрации вакансий кислорода и рассматриваемых ловушек в СДЦ велики, электронные СДЦ то можно считать, что процессы В при электроформовке резистивных переключениях определяются И зонной диаграммой, представленной на рисунке 23. В частности, можно полагать, что электронная проводимость в СДЦ обусловлена переносом электронов в α-зоне.

Следует однако отметить, что рассматриваемая выше модель электронного токопереноса в структуре мемристора справедлива для напряжений меньше значений  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$ . При напряжениях близких к  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$  происходила смена механизма РП, например на механизм прямого туннелирования электронов из филамента в электрод.

88

### 4.1.4 Влияние температуры на параметры резистивного переключения в МДМ-структурах основе стабилизированного диоксида циркония

Ниже приведены результаты исследования влияния температуры *T* на параметры резистивного переключения мемристорных структур на основе СДЦ. ВАХ структур измерялись в диапазоне температур 77 – 490 К.

Ha рисунке 41 приведены BAX мемристорной МДМ-структуры Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si, полученные при температурах T, °C: -198 (1), 22 (2), 122 (3), 217 (4). При повышении температуры, начиная с некоторого её значения  $T_c$ , происходило резкое снижение эффективности переключения, которое характеризовалось тем, что величины тока в СВС и СНС сближались, то есть отношение сопротивлений  $R_{\rm CBC}/R_{\rm CHC}$ уменьшалось при всех рассматриваемых напряжениях на структуре.



Рисунок 41. ВАХ исследуемой мемристорной структуры, полученные при температурах *T*, °C: -196 (1), 36 (2), 126 (3), 231 (4). Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения

На рисунке 42 показаны зависимости тока в СНС и СВС от обратной температуры для исследуемой структуры, полученные при напряжении на структуре V = 0.5 В.



Рисунок 42. Зависимости тока в СНС ( $\blacksquare$ ) и в СВС ( $\bullet$ ) от обратной температуры для исследуемой структуры, полученные при напряжении *V* = 0,5 В.

Численные значения  $R_{CBC}/R_{CHC}$  для исследуемой структуры при некоторых температурах и напряжении на структуре V = 0.5 В приведены в таблице 6. Погрешность определения отношения  $R_{\rm CBC}/R_{\rm CHC}$ , указанная В таблице, разбросом экспериментальных значений, определялась полученных ИЗ зависимости токов в СНС и СВС при комнатной температуре от числа циклов которой отношение переключений в области, В ИМПУЛЬСНЫХ  $R_{\rm CBC}/R_{\rm CHC}$ стабилизируется. Указанный разброс определялся стохастической природой образования и разрушения филаментов.

Таблица 6. Значения отношения сопротивлений в CBC и CHC мемристорной структуры Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si, полученные при температурах -60 °C, 22 °C, 125 °C и напряжении V = 0,5 B.

Температура, °С	-60	22	125
$R_{\rm CBC}/R_{\rm CHC}$	$96,0 \pm 6,5$	$70,0 \pm 4,8$	$11,2 \pm 0,8$

Важным фактором, определяющим уменьшение отношения сопротивлений  $R_{\rm CBC}/R_{\rm CHC}$  с повышением температуры являлся активационный характер роста тока в CBC при  $T > T_c$  (см. рисунок 42). На основе представленных на этом рисунке данных выполнена оценка значений  $T_c$  и энергий активации в процессе

увеличения тока в CBC ( $E_{a1}$  при  $T > T_c$  и  $E_{a2}$  при  $T < T_c$ ). Представляет интерес отметить, что приведённые на рисунке 42 зависимости в целом демонстрируют полупроводниковый характер проводимости в CBC и близкий к металлическому характер проводимости в CHC. В таблице 7 приведены значения  $T_c$ ,  $E_{a1}$ ,  $E_{a2}$  для исследуемой структуры.

Таблица 7. Значения величин  $T_c$ ,  $E_{al}$ ,  $E_{a2}$  мемристорной структуры Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si.

Параметр	$T_c$ , °C	$E_{al} \pm \varDelta E_{al}, \Im \mathbf{B}$	$E_{a2} \pm \varDelta E_{a2}, \Im \mathbf{B}$
Значение	-66	$0,121 \pm 0,012$	$0,028 \pm 0,003$

На рисунке 43 представлены температурные зависимости тока в СНС при напряжении на структуре 0,1 В и разных значениях тока ограничения.



Рисунок 43. Температурные зависимости тока мемристорных структур Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si в CHC при напряжении на структуре 0,1 В и разных токах ограничения

Эти данные детально демонстрируют эффект уменьшения сопротивления исследуемой структуры в СНС при увеличении ограничения токов переключения. Видно, что с увеличением тока ограничения значение сопротивления структуры

уменьшается более чем на порядок, а величина энергии активации этого процесса уменьшается вплоть до значений, меньших kT. Уменьшение энергии активации связано с увеличением плотности металлических ионов в филаментах и соответствующим увеличением электронного тока.

Приведённый выше анализ температурных зависимостей ВАХ мемристорной МДМ–структуры Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si представляет интерес как для изучения механизмов электроформовки и резистивного переключения, так и для создания элементов резистивной памяти с повышенной температурной стойкостью.

## 4.2 Вольт-фарадные характеристики МДМ-структур на основе стабилизированного диоксида циркония

В данном разделе приведены результаты исследования адмиттанса мемристорной МДМ-структуры Au/Zr/CДЦ/TiN/Ti/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si ( $S \sim 1.10^{-2}$  см<sup>2</sup>).

На рисунках 44–47 представлены эквивалентная схема мемристора, частотные зависимости емкости, сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь в ИС, СНС и СВС. Параметры, полученные из параллельной схемы замещения конденсатора, определяются процессами в оксиде.



Рисунок 44. Эквивалентная схема мемристора



Рисунок 45. Частотные зависимости емкости в параллельной схеме замещения конденсатора, полученные для исследуемых структур в исходном состоянии (чёрным), в CBC (синим) и CHC (красным)



Рисунок 46. Частотные зависимости сопротивления в параллельной схеме замещения конденсатора, полученные для исследуемых структур в исходном состоянии (чёрным), в CBC (синим) и CHC (красным)



Рисунок 47. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь, полученные для исследуемых структур в исходном состоянии (чёрным), в CBC (синим) и CHC (красным)

Малосигнальные измерения адмиттанса [72, 73] при нулевом напряжении смещения на структуре были использованы для определения значений диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ) СДЦ (определяемых по величине емкости, измеряемой в параллельной схеме замещения конденсатора), тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta_1$ ,  $tg\delta_2$ ) и сопротивлений ( $R_1$ ,  $R_2$ ) структуры, где индекс 1 относится к частоте 1 кГц, а индекс 2 – к частоте 100 кГц (см. таблицу 8).

Таблица 8. Характеристики исследуемой мемристорной структуры, демонстрирующей резистивное переключение и находящейся в исходном состоянии (ИС), СНС и СВС, полученные по малосигнальным измерениям адмиттанса в параллельной схеме замещения [А2].

Состояние	$\mathcal{E}_{I}$	$\varepsilon_2$	$tg\delta_1$	$tg\delta_2$	<i>R</i> <sub><i>p1</i></sub> , Ом	<i>R</i> <sub><i>p</i>2</sub> , Ом
ИС	23	22	$2,6\cdot10^{-2}$	8,9·10 <sup>-2</sup>	$1,5.10^{6}$	$4,6\cdot 10^3$
СНС	21	19	70,0	8,2.10-1	611	552
CBC	22	21	3,5.10-1	9,1.10-2	$1,1.10^{5}$	$4,5 \cdot 10^3$

Рассматриваемые параметры, полученные для МДМ-структур в ИС, более

подробно обсуждались в главе 3. Отметим, что значение диэлектрической проницаемости плёнок СДЦ практически не изменялось при переходе из ИС в СНС. Уменьшение диэлектрических потерь в СНС почти на два порядка при изменении частоты от 1 kHz к 100 kHz может быть связано с прыжковым характером проводимости в проводящих филаментах (в случае малых токов ограничения).

Из приведенных данных можно сделать вывод о том, что исследуемые структуры обладали большими потерями в области высоких частот, а при образовании проводящих филаментов проявлялись омические потери в области низких частот, причем интенсивность этих потерь увеличивалась с ростом тока ограничения.

Результаты малосигнальных измерений адмиттанса позволяют установить прямую связь между величиной угла диэлектрических потерь и площадью поперечного сечения филамента (а также его диаметром). На рисунке 48 представлена векторная диаграмма действительной и мнимой частей импеданса, которая дает теоретическое подтверждение вышеуказанным изменениям тангенса угла диэлектрических потерь ( $\delta_1 > \delta_2$ , что означает  $tg\delta_1 = 1/R_{chc}\omega C > tg\delta_2 = 1/R_{cBC}\omega C$ ).



Рисунок 48. Векторная диаграмма действительной и мнимой частей импеданса мемристора

В предположении, что внутри филамента в СНС проводимость осуществляется преимущественно по металлическим связям:

$$R = \frac{\rho_{Zr} \cdot l}{S} , \qquad (7)$$

где  $\rho_{Zr}$  – удельное сопротивление Zr (41·10<sup>-6</sup> Ом·см [91]), l – длина филамента (фактически, толщина плёнки СДЦ – 40 нм), S – площадь поперечного сечения филамента. Дополнительно получено значение диаметра филамента с использованием выражения:

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \tag{8}$$

Результаты приведены в таблице 9.

Таблица 9. Площадь поперечного сечения и диаметр филамента.

Состояние мемристорной структуры	$S$ (при $f = 10^3 \Gamma$ ц), нм <sup>2</sup>	$S$ (при $f = 10^5 \Gamma$ ц), нм <sup>2</sup>
CHC	26,82	29,64
	$d$ (при $f = 10^3$ Гц), нм	$d$ (при $f = 10^5$ Гц), нм
CHC	5,84	6,14

Приведённые в таблице значения поперечного сечения филамента находятся в хорошем согласии с имеющимися в литературе данными [86].

Полученные в настоящем разделе результаты свидетельствуют о том, что тангенс угла диэлектрических потерь является макроскопическим параметром, который позволяет контролировать образование проводящего филамента в диэлектрическом слое мемристора, а также охарактеризовать его токонесущую способность.

### 4.3. Электроформовка и резистивное переключение в лабораторных макетах мемристорных устройств на основе стабилизированного диоксида циркония

В данной части раздела продемонстрированы результаты разработки и исследований лабораторных макетов мемристорных устройств на базе МДМструктур Au (40 нм)/Zr (8 нм)/СДЦ (40 нм)/TiN (25 нм)/Ti (25 нм)/SiO<sub>2</sub> (500 нм)/Si. Для реализации поставленной задачи был использован САПР сквозного проектирования Cadence с использованием топологического редактора Virtuoso (Е.Г. Грязнов, ФГУП «ФНПЦ НИИИС им. Ю.Е. Седакова»). Изображение тестового кристалла с макетами мемристорных устройств (после монтажа его в металлокерамический корпус марки 5134.64-5) приведено на рисунке 49.



Рисунок 49. Фотография тестового кристалла с макетами мемристорных устройств

Данный тестовый кристалл разработан с учетом научно-технологических решений и конструктивных вариантов, полученных на предыдущих этапах исследования. Следует отметить, что для разработанной топологии частота появления критических дефектов (например, разрыв контакта мемристорных элементов) составляла ~ 4 %. Выход годных периферийных устройств составлял 91%.

На рисунке 50 приведены микроскопические изображения лабораторных мемристорных устройств площадью 100×100 мкм<sup>2</sup> до и после электроформовки и резистивного переключения.



Рисунок 50. Микроскопическое изображение лабораторных мемристорных устройств до (a) и после (б) электроформовки и резистивного переключения

Видно, что после электроформовки и резистивного переключения не произошло никаких видимых изменений.

На рисунке 51 приведены ВАХ одного из лабораторных мемристорных устройств площадью 20×20 мкм<sup>2</sup>. Электроформовка проводилась при -9,8 В. Измерения проводились между выводами корпуса макета в циклическом режиме при комнатной температуре и величиной тока ограничения 200 мкА.



Рисунок 51. Первые 20 циклов резистивных переключений одного из лабораторных мемристорных устройств. Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения

Подбор оптимальной комбинации параметров ограничения по току в процессе SET и развертки по напряжению в процессе RESET позволил получить переключение между воспроизводимыми резистивными состояниями в заданном диапазоне сопротивлений.

Лабораторные мемристорные устройства демонстрировали до  $10^6$  переключений (рисунок 52), время переключения ~ 70 нс (рисунок 53), рабочую температуру до 125 °C (рисунок 54)



Рисунок 52. Зависимость сопротивления в СНС (красным) и СВС (синим) лабораторных мемристорных устройств от числа циклов переключения (амплитуда переключения +2,86 В/-6,6 В, амплитуда считывания 1,76 В)



Рисунок 53. Зависимость сопротивления в СНС (красным) и СВС (синим) лабораторных мемристорных устройств от длительности импульса переключения с амплитудой ± 10 В



Рисунок 54. Температурные испытания лабораторных мемристорных устройств

Следует отметить, что последняя (на момент написания диссертации) разработанная и сконструированная совместно с индустриальным партнером ФГУП «ФНПЦ НИИИС им. Ю.Е. Седакова» топология тестового кристалла, предусматривающая объединение лабораторных мемристорных устройств в

100

пассивный кросс-бар 16×16 для последующего применения в качестве весовой матрицы при разработке новых нейроморфных систем (рисунок 55).



Рисунок 55. Фотография макета с объединенными в пассивный кросс-бар 16×16 лабораторными мемристорными устройствами

Таким образом, продемонстрировано стабильное резистивное переключение малым с разбросом параметров переключения лабораторных макетов сформированных совместно с мемристорных устройств, индустриальным партнером ФГУП «ФНПЦ НИИИС им. Ю.Е. Седакова» 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. Лабораторные устройства мемристорные продемонстрировали ДО 10<sup>6</sup> переключений, время переключения ~70 нс, рабочая температура до 125 °С и отношение сопротивлений в СНС и СВС >10.

Дополнительно приведена фотография последней (на момент написания диссертации) разработанной и сконструированной совместно с индустриальным партнером ФГУП «ФНПЦ НИИИС им. Ю.Е. Седакова» топологии с лабораторными макетами мемристорных устройств. Топология предусматривала объединение устройств в пассивный кросс-бар 16×16 для последующего применения в качестве весовой матрицы при разработке новых нейроморфных систем.

#### 4.4. Основные результаты главы 4

Установлено, что механизм токопереноса в исследованных МДМструктурах – 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.

Обнаружено, что резистивное переключение сопровождалось изменением тангенса угла диэлектрических потерь, что обусловлено формированием (разрушением) филаментов.

Обнаружено, что исследуемые структуры проявляли эффект резистивного переключения при повышенных температурах (до 125 °C), что свидетельствовало о перспективности указанных структур для создания элементов резистивной памяти с повышенной температурной стойкостью.

На базе исследованных МДМ-структур были изготовлены лабораторные макеты мемристорных устройств. Эти устройства продемонстрировали до 10<sup>6</sup> переключений, время переключения ~70 нс, рабочую температуру до 125 °C. Отношение сопротивлений в СНС и СВС >10.

# <u>ГЛАВА 5.</u> Стимулированное оптическим излучением резистивное переключение мемристорных МДП-структур на основе стабилизированного диоксида циркония

Процессы электроформовки и РП изучаются в большинстве случаев в МДМ-структурах. Эти процессы определяются, прежде всего, напряжённостью электрического поля в диэлектрике. Поэтому возможно применение в мемристорах вместо МДМ-структур соответствующих (с теми же верхним электродом и диэлектриком) МДП-структур.

В то же время, проявление эффекта РП в МДП-структурах связано с двумя обстоятельствами. С одной принципиальными стороны, при изучении электроформовки и РП наличие двух металлических электродов в МДМструктурах затрудняет (в особенности, в случае симметричных структур), идентификацию явлений, происходящих на границах раздела диэлектрика с верхним базовым электродами. С другой И стороны, использование полупроводника в качестве одного из электродов мемристорной структуры и применение хорошо развитых к настоящему времени методов исследования электрических свойств МДП-структур позволяет получать разнообразную информацию об электронных и ионных процессах в диэлектрике, на границе раздела диэлектрика с полупроводником и металлом в ходе электроформовки и РП. Кроме того, МДП-структуры, проявляющие эффект РП, обладают более функциональностью по сравнению с соответствующими МДМвысокой структурами. Например, воздействием оптического излучения на МДП-структуру можно контролировать происходящее в ней РП.

В данной главе изложены результаты исследований влияния оптического излучения на эффект РП в МДП-структурах на базе Si с диэлектрическим слоем СДЦ.

# 5.1. Электрические характеристики мемристорных МДП-структур на основе стабилизированного диоксида циркония, демонстрирующие стимулированное оптическим излучением резистивное переключение

В данной главе показано впервые обнаруженное стимулированное воздействием излучения РΠ оптического МДП-структурах В Au/Zr/CДЦ/Sb/SiO<sub>2</sub>/n-Si. Методики формирования исследованных МДП-структур описаны в главе 2. Характеристики исходных (до проведения электроформовки) структур описаны в главе 3. Там же приведены значения плотности поверхностных состояний в исследованных структурах, определённые из измерений малосигнальных ВФХ и G-V характеристик. Фотовозбуждение осуществлялось несфокусированным белым светом от галогеновой лампы мощностью 50 Вт. На рисунке 56 представлены циклические ВАХ МДПструктуры Au/Zr/CДЦ/Sb/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si в темноте и при освещении.



Рисунок 56. Циклические ВАХ МДП-структуры Au/Zr/CДЦ/Sb/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si в темноте (1) и при освещении (2). Пунктирными стрелками показано направление развёртки напряжения [А3]

На темновых ВАХ гистерезис не наблюдался (рисунок 56, кривая 1). Фотовозбуждение приводило к появлению гистерезиса на ВАХ, связанного с формированием проводящих филаментов в слое СДЦ (электроформовкой) и РП при дальнейшей циклической развёртке V (рисунок 56, кривая 2). Отношение  $R_{\rm CBC}/R_{\rm CHC}$  составляло ~2 порядка величины, как и в случае МДМ–структур (см. главу 4).

Механизм влияния оптического излучения на РП заключался в следующем. На рисунке 57 качественно показана зонная диаграмма обратно смещённой МДПструктуры (V < 0) в темноте и при освещении с энергией кванта излучения  $hv > E_g$ ( $E_g$  — ширина запрещённой зоны Si). Под действием электромагнитного излучения с энергией кванта  $hv > E_g$  происходила генерация электроннодырочных пар в подложке Si за счёт межзонного оптического поглощения.



Рисунок 57. Зонная диаграмма (качественно) МДП-структуры на базе *n*-Si при приложении обратного смещения V в темноте (сплошная линия) и при межзонном фотовозбуждении с энергией кванта  $hv > E_g$  (пунктирная линия)

Поскольку при  $hv \sim E_g$  коэффициент межзонного оптического поглощения Si  $\alpha \sim 1$  см<sup>-1</sup> [92], подавляющая часть оптического излучения поглощалась в

подложке за пределами области пространственного заряда (ОПЗ) барьера полупроводник/диэлектрик. При этом избыточные неосновные носители заряда (дырки) диффундировали к границе ОПЗ барьера полупроводник/диэлектрик. Далее под действием электрического поля ОПЗ дырки переносились к границе раздела полупроводник/диэлектрик, где они накапливались в треугольной потенциальной яме вблизи границе. В результате внешнее напряжение *V* перераспределялось между ОПЗ и диэлектриком, так что напряжённость электрического поля в диэлектрике возрастала, стимулируя, тем самым, электроформовку и РП.

Уменьшение высоты потенциального барьера на границе раздела полупроводник/диэлектрик  $\Delta \Phi$  в случае малой интенсивности фотовозбуждения может быть оценено по формуле [93]:

$$\Delta \Phi \cong \frac{qkT}{e} \ln \left( 1 + \frac{eI_0}{j_s} \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_p} \frac{S}{S + D_p / L_p} \right), \tag{9}$$

где е — элементарный заряд, q и j<sub>s</sub> — коэффициент качества и ток насыщения  $[\phi otohob/cm^2 c]$ \_\_\_\_  $I_0$ соответственно, интенсивность МДП-диода, фотовозбуждения на границе полупроводник/диэлектрик,  $L_p$  ( $D_p$ ) — длина (коэффициент) диффузии неосновных носителей заряда в полупроводнике (для *n*-Si — дырок), S — скорость поверхностной рекомбинации на границе полупроводник/диэлектрик. Последняя определяет избыточную концентрацию треугольной потенциальной дырок В яме вблизи границы раздела полупроводник/диэлектрик в стационарном состоянии (при этом скорость поверхностной рекомбинации равна скорости притока дырок к границе ОПЗ) [94]. Следует отметить, что влияние фотовозбуждения на РП было наиболее выражено в МДП-структурах, в которых на границе SiO<sub>2</sub>/Si были встроены пассивирующие слои Sb. Данные структуры характеризовались меньшей плотностью поверхностных состояний (по сравнению со структурами без пассивирующего слоя Sb, см. главу 3), и, соответственно, меньшей скоростью поверхностной рекомбинации.

Уменьшение высоты потенциального барьера на границе полупроводник/диэлектрик при освещении  $\Delta \Phi$  сопровождалось уменьшением толщины ОПЗ W на величину  $\Delta W$  (рисунок 57). В случае слабого фотовозбуждения (концентрация избыточных электронов и дырок  $\Delta n$ ,  $\Delta p \ll N_D$ , где  $N_D$  — концентрация мелких доноров в *n*-Si) толщина ОПЗ W связана с  $\Delta \Phi$  формулой Шоттки:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(\phi_0 - \Delta\Phi)}{eN_D}} , \qquad (10)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость полупроводника, φ<sub>0</sub> — высота потенциального барьера полупроводник/диэлектрик в темноте.

Заметим, что формула (9) справедлива пока и поскольку  $\Delta \Phi \ll \varphi_0$ . При  $I_0 \to \infty$ ,  $\Delta \Phi \to \varphi_0$  и испытывает насыщение, при этом  $\Delta n$ ,  $\Delta p >> N_D$ , а  $W \to 0$ .

В случае V > 0 при освещении на границе полупроводник/диэлектрик накапливались основные носители заряда (электроны), что также приводило к уменьшению  $\phi_0$ , увеличению напряжённости электрического поля в диэлектрике, уменьшению толщины ОПЗ *W*, и, как следствие, стимулировало электроформовку и РП.

Таким образом, в обоих случаях (как при V < 0, так и при V > 0) межзонное фотовозбуждение избыточных носителей заряда в подложке Si приводило к уменьшению падения напряжения на ОПЗ барьера полупроводник/диэлектрик, и, соответственно, увеличению падения напряжения на диэлектрике, что, в свою очередь, приводит к уменьшению как  $V_{SET}$ , так и  $V_{RESET}$ .

Вышеописанный механизм влияния оптического излучения на РП в МДПструктурах включает межзонный механизм оптического поглощения в полупроводнике, сопровождающегося генерацией электронно-дырочных пар. Следовательно, для реализации данного механизма влияния света на РП в МДПструктурах, необходимо фотовозбуждение с энергией фотонов  $hv > E_g$ .



Рисунок 58. Спектр ФЧ (300 К) мемристорной МДП–структуры [95]

На рисунке 58 приведён спектр фоточувствительности (ФЧ)  $S_{ph}$  (300 K) исследованной МДП-структуры, измеренный в режиме малосигнальной фотоЭДС холостого хода (при V = 0). В спектре ФЧ на рисунке 58 наблюдалась полоса собственной ФЧ Si в области энергий квантов hv > 1,0 эB, обусловленной Si собственным оптическим поглощением В подложке. Данная полоса перекрывалась с максимумом спектра излучения используемой для фотовозбуждения галогеновой лампы (длина волны излучения максимума ~ 1 мкм). С другой стороны, ширина запрещённой зоны СДЦ (5,5 эВ [70]) лежала далеко в ультрафиолетовой области спектра за синей границей спектра излучения используемой галогеновой лампы, так что плёнка СДЦ была практически прозрачна для используемого фотовозбуждения.

Кроме полосы собственной ФЧ Si в области энергий квантов hv > 1,0 эB, в спектре ФЧ на рисунке 58 наблюдалась полоса примесной ФЧ в спектральной области hv < 1,0 эB. Данный результат свидетельствовал о влиянии фотовозбуждения на РП в МДП-структурах возможно и в случае примесного поглощения.

108
## 5.2. Основные результаты главы 5

Таким образом, в данной главе продемонстрировано впервые обнаружено стимулированное оптическим излучением резистивное переключение в МДП-Эффект структуре. связан С перераспределением напряжения между диэлектриком и полупроводником, обусловленным возникновением фотоЭДС на диэлектрик/полупроводник барьере вследствие межзонного оптического поглощения в подложке n-Si. Влияние оптического излучения было более выражено в МДП-структурах, содержащих пассивирующие слои Sb на границе раздела диэлектрик/полупроводник

## Заключение

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 K).

Обнаружена 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.

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.

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

Впервые обнаружено, что исследуемые структуры проявляют эффект резистивного переключения при повышенных температурах (до 125 °C), 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 ~70 нс, рабочую температуру до 125 °C и отношение сопротивлений в CHC и CBC >10.

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

[А1] 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>– $Y_2O_3$ /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.

[А3] 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.

[А5] 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>– $Y_2O_3$ /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. [А7] 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 наноэлектроника» (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 наноэлектроника» (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.

[А10] 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. Шарапов.

## Список цитируемой литературы

- Emerging non-volatile memories / S. Hong, O. Auciello, D. Wouters (Eds.). Berlin-Heidelberg: Springer, 2014. – 273 p.
- Ouyang, J. Emerging Resistive Switching Memories / J. Ouyang. Berlin-Heidelberg: Springer, 2016. – 93 p.
- Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / D. Ielmini, R. Waser (Eds.). – Weinheim: Wiley-VCH, 2016. – 784 p.
- The missing memristor found / D.B. Strukov [et al.] // Nature. 2008. V. 453. P. 80–83.
- Resistive switching random access memory Materials, device, interconnects, and scaling considerations / Y. Wu [et al.] // Proc. 2012 IEEE International Integrated Reliability Workshop (South Lake Tahoe, CA, United States, October 14-18, 2012). – P. 16–21.
- Vourkas, I. Memristor-Based Nanoelectronic Computing Circuits and Architectures / I. Vourkas, G.Ch. Sirakoulis. – Berlin-Heidelberg: Springer, 2015. – 241 p.
- Memristor and Memristive Neural Networks / A. James (Ed.). Rijeka: IntechOpen, 2018. – 162 p.
- 8. An overview of materials issues in resistive random access memory /
  L. Zhu [et al.] // J. Materiomics. 2015. V. 1 (№ 4). P. 285–295.
- Riess, I. Review of mechanisms proposed for redox based resistive switching structures / I. Riess // J. Electroceramics. – 2017. – V. 39 (№ 1 – 4). – P. 61–72.
- Resistive Switching in Oxides / A. Mehonic, A.J. Kenyon // Defects at Oxide Surfaces. – J. Jupille, G. Thornton (Eds.). – Cham: Springer, 2015. – P. 401–428.
- Review of Nanostructured Resistive Switching Memristor and its Applications /
   S. G. Hu [et al.] // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2014. –
   V. 6 (№ 4). P. 729–757.

- 12. Nonvolatile resistive switching memory utilizing gold nanocrystals embedded in zirconium oxide / W. Guan [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91 (№ 6). P. 062111.
- Крейнина, Г.С. Эмиссия и проводимость катода типа конденсатора / Г.С. Крейнина, Л.Н. Селиванов, Т.И. Шумская // Радиотехника и электроника. – 1960. – Т. 5 (№ 8). – С. 1338–1341.
- Hickmott, T.W. Low–Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films // T.W. Hickmott // J. Appl. Phys. – 1962. – V. 33 (№ 9). – P. 2669–2682.
- Dearnaley, G. Electrical Phenomena in Amorphous Oxide Films / G. Dearnaley, A.M. Stoneham, D.V. Morgan // Rep. Prog. Phys. – 1970. – V. 33. – P. 1129– 1191.
- Chua, L. Memristor The missing circuit element / L. Chua // IEEE Transactions on Circuit Theory. – 1971. – V. 18 (№ 5). – P. 507–519.
- 17. Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices /
   M.D. Pickett [et al.] // J. of Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 074508.
- 18. Parallel memristive filaments model applicable to bipolar and filamentary resistive switching / X. Liu [et al.] Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 113518.
- Forming-free colossal resistive switching effect in rare-earth-oxide Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films for memristor applications / X. Cao [et al.] // J. of Appl. Phys. – 2009. – V. 106. – P. 073723.
- Resistive switching transition induced by a voltage pulse in a Pt/NiO/Pt structure / I. Hwang [et al.] // Applied Physics Letters. 2010. V. 97. P. 052106.
- Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory / D.-H. Kwon [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2010. – V. 5. – P. 148–153.
- Resistive Switching Characteristics of Solution-Processed Transparent TiO<sub>x</sub> for Nonvolatile Memory Application / S. Jung [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – V. 157. – P. H1042–H1045.
- 23. Kim, K.M. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review

on the present status and outlook / K.M. Kim, D.S. Jeong, C.S. Hwang // Nanotechnology. – 2011. – V. 22. – P. 254002.

- 24. Forming and switching mechanisms of a cation-migration-based oxide resistive memory / T. Tsuruoka [et al.] // Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 425205.
- 25. Bipolar resistive switching in Cu/AlN/Pt nonvolatile memory device /
  C. Chen [et al.] // Applied Physics Letters. 2010. V. 97. P. 083502.
- 26. Jeong, H.Y. Direct observation of microscopic change induced by oxygen vacancy drift in amorphous TiO<sub>2</sub> thin films / H.Y. Jeong, J.Y. Lee, S.–Y. Choi // Applied Physics Letters. 2010. V. 97. P. 042109.
- 27. Comprehensive modeling of resistive switching in the Al/TiO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al heterostructure based on space-charge-limited conduction / S. Kim [et al.] // Applied Physics Letters. 2010. V. 97. P. 033508.
- Lee, M.H. Resistive switching memory: observations with scanning probe microscopy / M.H. Lee, C.S. Hwang // Nanoscale. – 2011. – V. 3. – P. 490–502.
- Cheng, C.H. Stacked GeO/SrTiO<sub>x</sub> Resistive Memory with Ultralow Resistance Currents / C.H. Cheng, A. Chin, F.S. Yeh // Appl. Phys. Lett. – 2011. – V. 98. – P. 052905.
- Evolution of RESET current and filament morphology in low-power unipolar resistive switching memory / T.-H. Hou [et al.] // Appl. Phys. Lett. - 2011. -V. 98. - P. 103511.
- Mechanism for resistive switching in an oxide-based electrochemical metallization memory / S. Peng [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2012. – V. 100. – P. 072101.
- 32. Improved switching uniformity in resistive random access memory containing metal-doped electrolyte due to thermally agglomerated metallic filaments / W. Lee [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 142106.
- Leshem, A. Nonlinear I–V relations and hysteresis in solid state devices based on oxide mixed-ionic–electronic conductors / A. Leshem, E. Gonen, I. Riess // Nanotechnology. – 2011. – V. 22. – P. 254024.
- 34. Scaling limits of resistive memories / V.V. Zhirnov [et al.] // Nanotechnology. -

2011. - V. 22. - P. 254027.

- Scaling analysis of submicrometer nickel-oxide-based resistive switching memory devices / D. Ielmini [et al.] // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. – P. 034506.
- First-principles simulation of oxygen diffusion in HfO<sub>x</sub>: Role in the resistive switching mechanism / S. Clima [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 133102.
- Waser, R. Nanoionics-based resistive switching memories / R. Waser, M. Aono // Nature Mater. – 2007. – V. 6. – P. 833–840.
- Resistance switching of the nonstoichiometric zirconium oxide for nonvolatile memory applications / D.S. Lee [et al.] // IEEE Electron Device Lett. 2005. V. 26. P. 719–721.
- 39. Reproducible unipolar resistance switching in stoichiometric ZrO<sub>2</sub> films / X. Wu [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 183507.
- 40. Modified resistive switching behavior of ZrO<sub>2</sub> memory films based on the interface layer formed by using Ti top electrode / Ch.-Y. Lin [et al.] // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 094101.
- Lee, D.-Y. Ti-Induced Recovery Phenomenon of Resistive Switching in ZrO<sub>2</sub> Thin Films / D.-Y. Lee, S.-Y. Wang, T.-Y. Tseng // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – V. 157. – P. G166–G169.
- 42. Improvement of Resistive Switching Properties in ZrO<sub>2</sub>-Based ReRAM With Implanted Ti Ions / Q. Liu [et al.] // IEEE Electron Device Letters. 2009. V. 30. P. 1335–1337.
- 43. Unipolar resistive switching of Au<sup>+</sup>-implanted ZrO<sub>2</sub> films / Q. Liu [et al.] // Journal of Semiconductors. 2009. V. 30. P. 042001.
- 44. Controllable oxygen vacancies to enhance resistive switching performance in a ZrO<sub>2</sub>-based RRAM with embedded Mo layer / S. Wang [et al.] // Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 495201.

- 45. Wu, M.–C. Robust unipolar resistive switching of Co nano-dots embedded ZrO<sub>2</sub> thin film memories and their switching mechanism / M.–C. Wu, T.–H. Wu, T.–Y. Tseng // J. Appl. Phys. – 2012. – V. 111. – P. 014505.
- 46. Lee, J.S. Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches / J.S. Lee, S. Lee, T.W. Noh // Applied Physics Reviews. 2015. V. 2. P. 031303.
- Calderoni, A. Performance comparison of O-based and Cu-based ReRAM for high-density applications/ A. Calderoni, S. Sills, N. Ramaswamy // 2014 IEEE 6th International Memory Workshop. – 2014. – P. 14431683.
- Guan, X. On the Switching Parameter Variation of Metal-Oxide RRAM—Part I: Physical Modeling and Simulation Methodology / X. Guan, S. Yu, H.–S. Philip Wong // IEEE Transactions On Electron Devices. – 2012. – V. 59. – P. 1172– 1182.
- 49. Electrical Manipulation of Nanofilaments in Transition-Metal Oxides for Resistance-Based Memory / M.–J. Lee [et al.] // Nano Lett. – 2009. – V. 9. – P. 1476–1481.
- Self-Accelerated Thermal Dissolution Model for Reset Programming in Unipolar Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices / U. Russo [et al.] // IEEE Trans. Electron Devices. – 2009. – V. 56. – P. 193–200.
- Yu, S. A phenomenological model for the reset mechanism of metal oxide RRAM / S. Yu, H.-S. Philip Wong // IEEE Electron Device Lett. - 2010. -V. 31. - P. 1455-1457.
- Ielmini, D. Resistance-dependent amplitude of random telegraph-signal noise in resistive switching memories / D. Ielmini, F. Nardi, C. Cagli // Applied Physics Letters. – 2010. – V. 96. – P. 053503.
- Cycling-induced degradation of metal-oxide resistive switching memory (RRAM) / Z.-Q. Wang [et al.] // 2015 IEEE International Electron Devices Meeting. – 2015. – P. 15800854.
- 54. Simmons, J.G. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films / J.G. Simmons, R.R. Verderber // Proc. R. Soc. Lond. A. 1967.

- V. 301. - P. 77-102.

- 55. Заводинский, В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном диоксиде циркония / В.Г. Заводинский // ФТТ. 2004. Т. 46 (№ 3). С. 441–445.
- 56. Solier, J.D. Ionic conductivity of ZrO<sub>2</sub>-12 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals / J.D. Solier, I. Cachadiña, A. Dominguez-Rodriguez // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 3704-3712.
- Cachadiña, I. Activation entropy and Gibbs free energy for conduction in yttria– stabilized-zirconia single crystals / I. Cachadiña, J. D. Solier, A. Domínguez-Rodríguez // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – P. 10872–10876.
- Physical and chemical mechanisms in oxide-based resistance random access memory / K.–C. Chang [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2015. – V.10. – P. 120.
- Atomic-level quantized reaction of HfO<sub>x</sub> memristor / Y.–E. Syu [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 102. – P. 172903.
- Tappertzhofen, S. Quantum conductance and switching kinetics of AgI based microcrossbar cells / S. Tappertzhofen, I. Valov, R. Waser // Nanotechnology. – 2012. – V. 23. – P. 145703.
- 61. Quantum Conductance in Silicon Oxide Resistive Memory Devices /
  A. Mehonic [et al.] // Scientific Reports. 2013. V. 3. P. 2708.
- 62. A study on low-power, nanosecond operation and multilevel bipolar resistance switching in Ti/ZrO<sub>2</sub>/Pt nonvolatile memory with 1T1R architecture / M.–C. Wu [et al.] // Semicond. Sci. Technol. 2012. V. 27 (№ 6). P. 065010.
- 63. Малехонова, Н.В. Профилирование состава гетеронаноструктур методами Z-контраста и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии : дисс. канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 : защищена 21.12.2016 / Малехонова Наталья Викторовна. – Н. Новгород, 2016. – 118 с.
- 64. Investigation of resistive switching in the nanocomposite zirconia films by tunneling atomic force microscopy / D.O. Filatov [et al.] // Atomic Force Microscopy (AFM): Principles, Modes of Operation and Limitations. –

H. Yang (Eds.) – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2014. – 359 p. – P.335-357.

- Son, J.Y. Direct observation of conducting filaments on resistive switching of NiO thin films / J.Y. Son, Y.H. Shin // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92. – P. 222106.
- Mattox, D.M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control / D.M. Mattox. – Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publications, 1998. – 945 p.
- 67. Гороховатский, Ю.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю.А. Гороховатский, Г.А. Бордовский. – М.: Наука, 1991. – 244с.
- Nonnenmacher, M. Kelvin probe force microscopy / M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle, H.K. Wickramasinghe // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 58. – P. 2921–2923.
- Кельвин-зондвая силовая микроскопия [Электронный pecypc] / Режим доступа: https://www.ntmdt-si.ru/resources/spm-principles/atomic-force-microscopy/electrostatic-force-modes/kelvin-probe-force-microscopy, свободный.
- 70. Intrinsic electron and hole defects in stabilized zirconia single crystals /
   V.M. Orera [et al.] // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 9782–9789.
- 71. Grain Boundary Engineering to Improve Ionic Conduction in Thin Films for micro-SOFCs / A. Tarancón [et al.] // ECS Transactions. 2015. V. 69 (№ 16).
   P. 11–16.
- Эпштейн, С.Л. Измерение характеристик конденсаторов / С.Л. Эпштейн. М.; Л.: Энергия, 1965. 235 с.
- 73. Орешкин, П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков / П.Т. Орешкин. –
   М.: Высшая школа, 1977. 448 с.

- 74. Wilk, D. High-κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations / D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony // J. Appl. Phys. – 2001. – V. 89. – P. 5243–5275.
- 75. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов: в 2-х т. / С. Зи. М.: Мир, 1984. – 456 с. – 1 т.
- 76. Electron conduction mechanism and band diagram of sputter-deposited Al/ZrO<sub>2</sub>/Si structure / F.-C. Chiu [et al.] // J. Appl.Phys. 2005. V. 97. P. 034506.
- Haynes, W.M. (Ed.) CRC Handbook of Chemistry and Physics 97th Edition /
   W.M. Haynes. UK: Taylor & Francis Group, 2017. 2643 p.
- 78. Физико-химические свойства окислов: справочник / ред. Г.В. Самсонов и др. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
- 79. Лучинский, Г.П. Химия титана / Г.П. Лучинский М.: Химия, 1971. 471 с.
- Дмитриев, С.Г. Связь между измеряемыми токами и зарядами в образце при диагностике неоднородных диэлектрических пленок / С.Г. Дмитриев // ФТП. – 2009. – Т. 43 (№ 6). – Р. 854–858.
- Merino, R.I. Correlation between intrinsic electron traps and electrical conductivity in stabilised zirconia / R.I. Merino, V.M. Orera // Solid-State Ionics. 1995. V. 76. P. 97–102.
- Ngai, K.L. Dynamics of interacting oxygen ions in yttria stabilized zirconia: bulk material and nanometer thin films / K.L. Ngai, J. Santamaria, C. Leon // Eur. Phys J. B – 2013. – V. 8687. – P. 1–10.
- Овсюк, В.Н. Электронные процессы в полупроводниках с областями пространственного заряда / В.Н. Овсюк. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1984. – 252 с.
- Ion Transport Phenomena in Insulating Films / E.H. Snow [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 36. – P. 1664–1673.
- Ielmini, D. Modeling the Universal Set/Reset Characteristics of Bipolar RRAM by Field- and Temperature-Driven Filament Growth / D. Ielmini // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2011. – V. 58. – P. 4309–4317.

- Ielmini, D. Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling / D. Ielmini // Semicond. Sci. Technol. – 2016. – V. 31. – P. 063002.
- Brivio, S. Role of metal-oxide interfaces in the multiple resistance switching regimes of Pt/HfO<sub>2</sub>/TiN devices / S. Brivio, J. Frascaroli, S. Spiga // Applied Physics Letters. – 2015. – V. 107. – P. 023504.
- 88. Multi-scale quantum point contact model for filamentary conduction In resistive random access memories devices / X. Lian [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 115. – P. 244507.
- 89. Lampert, M.A. Current injection in solids / M.A. Lampert, P. Mark. New York and London: Academic Press, 1970. 351 p.
- 90. A detailed understanding of the electronic bipolar resistance switching behavior in Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt structure / K.M. Kim [et al.] // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 254010.
- Справочник химика: в 6-ти т. / ред. Б.П. Никольский. Москва, Ленинград: Химия, 1966, – 1072 с.
- 92. New Semiconductor Materials. Biology systems. Characteristics and Properties [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.matprop.ru/SiC\_bandstr, свободный.
- 93. Moss, T.S. Photovoltaic and photoconductive theory applied to InSb / T.S. Moss // J. Electron. Control. 1955. V. 1 (№ 2). P. 126–133.
- 94. Kronik, L. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications / L. Kronik, Y. Shapira // Surface Science Reports. 1999. V. 37 (№ 1). P. 1–206.
- 95. Электрические и фотоэлектрические свойства структур металл–диэлектрик– полупроводник на основе Si с наночастицами Au на границе раздела диэлектрик/полупроводник / М.Н. Коряжкина [и др.] // ФТП. – 2016. – Т. 50 (№ 12). – С. 1639–1643.