

На правах рукописи

Воронковский Виталий Александрович

МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В МЕМРИСТОРАХ НА
ОСНОВЕ ОКСИДОВ ГАФНИЯ И ЦИРКОНИЯ

Специальность 1.3.11 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Мемристоры (элементы ReRAM, resistive random-access memory), в настоящий момент являются одним из наиболее перспективных кандидатов на роль универсальной компьютерной памяти, сочетающей в себе достоинства оперативной памяти, жёстких дисков и флеш-памяти. Принцип действия этого типа памяти основывается на т.н. эффекте резистивного переключения, который заключается в обратимом изменении сопротивления диэлектрического слоя в структуре металл-диэлектрик-металл (металл-диэлектрик-полупроводник) под действием приложенного напряжения определённой величины и полярности. Для мемристоров характерно наличие двух состояний – низко- и высокоомного, хотя также возможно наличие промежуточных по сопротивлению состояний [1].

Наиболее широкое внимание на данный момент привлекли к себе мемристоры т.н. филаментарного типа, в которых при переключении в низкоомное состояние в диэлектрическом слое образуется тонкий проводящий канал (филамент), соединяющий электроды мемристора. Принцип переключения состояний в мемристорах зависит от используемых материалов диэлектрического слоя и комбинации материалов электродов. При этом, наиболее часто в качестве активного диэлектрического слоя используются оксиды и нитриды переходных металлов [1-4]. Благодаря своим электрофизическим свойствам наибольший интерес представляют мемристоры на основе электрохимических реакций окисления-восстановления (valence change memory, VCM), однако процессы образования филамента и переключения состояний в них изучены менее всего.

Одной из ключевых проблем для мемристоров является необходимость проведения т.н. формовки, заключающейся в акте первого переключения мемристора. В ходе формовки мемристор, как правило, переключается в низкоомное состояние, а в диэлектрическом слое образуется проводящий филамент, закорачивающий электроды мемристора. Однако нередко формовка происходит при напряжениях, значительно (вплоть до нескольких раз) превышающих напряжения последующих переключений, что создаёт определённые трудности для создания матриц памяти высокой ёмкости на основе мемристоров.

В контексте использования в мемристорах особо привлекательными являются оксиды гафния (HfO_2) и циркония (ZrO_2), поскольку данные оксиды в настоящее время используются в качестве high- κ диэлектриков и совместимы с технологией КМОП. Одним из способов решения проблемы формовки является уменьшение содержания кислорода в оксидном слое. Так, из литературы известно, что значение коэффициента $x = [\text{O}]/[\text{Ta}]$ в TaO_x оказывает значительное влияние на способность мемристоров на основе

такого оксида к резистивному переключению, а также на окно памяти (отношение токов в низко- и высокоомном состояниях) [3]. Существует ряд работ, посвящённых мемристорам на основе нестехиометрических оксидов HfO_x и ZrO_x ($x < 2$), однако в литературе отсутствуют систематические исследования влияния коэффициента x на параметры таких мемристоров и их формовку.

Другой актуальной проблемой для технологии мемристоров является большой разброс напряжений переключения состояний и сопротивлений в низко- и высокоомном состояниях от одного цикла резистивного переключения мемристора к другому, которые могут составлять 0.5–1.0 В и 1–2 порядка, соответственно [4]. Данный разброс связан со стохастической природой образования и разрушения филамента. Так, из-за наличия неоднородностей на границе металл-диэлектрик в мемристоре возможно присутствие нескольких мест, в которых концентрируется электрическое поле. В результате, это приводит к одновременному зарождению и разрастанию конкурирующих филаментов под одним общим электродом мемристора [5, 6]. Это обуславливает нежелательный большой разброс сопротивлений и снижает устойчивость резистивных переключений.

Новым и многообещающим подходом для решения данной проблемы является использование сфокусированного электронного луча для интенсивного локального разогрева плёнки оксида. Поперечный размер электронного луча в электронном микроскопе может достигать десятков и единиц нм, что сопоставимо с размерами филамента. Интенсивное воздействие сфокусированного электронного луча на плёнку оксида в составе мемристора приведёт к полному формированию филамента или, по крайней мере, его затравки. Следовательно, такое воздействие должно привести к локализации области образования филамента.

Сложность исследований процесса формирования и разрушения филамента, прежде всего, с его малым поперечным размером, составляющим от единиц до десятков нм [5, 7]. Считается, что ключевую роль в процессах, происходящих при резистивном переключении, играют вакансии кислорода [8, 9]. Однако, несмотря на большое количество работ, посвящённых тематике мемристоров, одной из нерешённых задач является построение детальной физической картины, описывающей различные по сопротивлению состояния мемристора и переключение между ними. Детальное исследование механизмов транспорта заряда в широком температурном диапазоне в низко- и высокоомном состояниях мемристора может расширить представление об эффекте резистивного переключения, поскольку такая методика является одной из наиболее чувствительных для определения микроскопических параметров дефектов, ответственных за проводимость. Поэтому выяснение механизмов транспорта заряда в мемристорах является актуальной задачей.

Целью диссертационной работы является выяснение механизмов переноса заряда в мемристорах на основе нестехиометрических оксидов гафния и циркония (HfO_x , ZrO_x).

Основные задачи работы:

1. Определить влияние обеднения кислородом плёнок оксидов гафния и циркония на формовку и резистивное переключение мемристоров $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ и $\text{TaN}/\text{ZrO}_x/\text{Ni}$.
2. Установить механизмы транспорта заряда в низко- и высокоомном состояниях мемристоров $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ и $\text{TaN}/\text{ZrO}_x/\text{Ni}$.
3. Определить возможность локализации формирования проводящего филамента за счёт интенсивного воздействия электронного луча в мемристорах со структурой $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$.

Научная новизна.

1. Установлены диапазоны значений коэффициента x для нестехиометрических оксидов гафния и циркония, синтезированных методом ионно-лучевого распыления-осаждения, внутри которых существует обратимое резистивное переключение в МДМ-структурах $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ и $\text{TaN}/\text{ZrO}_x/\text{Ni}$. Определена область значений коэффициента x , в которой такие мемристоры являются бесформовочными.
2. Детально исследован транспорт заряда в низко- и высокоомном состояниях мемристоров $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ и $\text{TaN}/\text{ZrO}_x/\text{Ni}$ с различными величинами x . Установлено, что в обоих состояниях данных мемристоров транспорт осуществляется по механизму тока, ограниченного пространственным зарядом. Определены величины энергии ионизации ловушек для носителей заряда, участвующих в транспорте заряда в высокоомном состоянии таких мемристоров.
3. Впервые установлена возможность локализации процесса образования филамента в мемристоре $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ за счёт интенсивного воздействия электронного луча на оксидный слой. Показано, что такая локализация приводит к существенному снижению разброса напряжений резистивного переключения и сопротивлений в низко- и высокоомном состояниях мемристора.

Научная и практическая ценность работы. Предложена модель резистивного переключения мемристоров со структурой $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ и $\text{TaN}/\text{ZrO}_x/\text{Ni}$. Выработаны практические рекомендации по созданию мемристоров на основе оксидов гафния и циркония. Установлены экспериментальные условия формирования бесформовочных мемристоров на основе этих оксидов (Патент РФ 261 1580 [A5]). Предложен новый способ снижения разброса электрофизических параметров мемристоров

(напряжений резистивного переключения, сопротивлений в низко- и высокоомном состояниях) (Патент РФ 2779436 [А6]).

Методология и методы исследования. В качестве основных объектов исследования в работе выступали мемристоры со структурой TaN/HfO_x/Ni и TaN/ZrO_x/Ni с различным содержанием кислорода в оксидном слое, синтезированные на Si/SiO₂ подложках. Для исследований использовались методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик.

На защиту выносятся следующие научные положения:

1. Обратимое резистивное переключение в мемристорах TaN/HfO_x/Ni и TaN/ZrO_x/Ni, слой оксида в которых синтезирован методом ионно-лучевого распыления-осаждения, наблюдается при значениях коэффициента x в диапазоне $1.78 \div 1.81$ для HfO_x и $x = 1.78 \div 1.99$ для ZrO_x. При $x = 1.78 \div 1.79$ для HfO_x и $x = 1.78 \div 1.96$ для ZrO_x такие мемристоры являются бесформовочными.
2. Транспорт заряда в мемристорах TaN/HfO_x/Ni и TaN/ZrO_x/Ni в низкоомном состоянии описывается механизмом тока, ограниченного пространственным зарядом в режиме без ловушек, а в высокоомном состоянии – тем же механизмом в режиме частично заполненных ловушек. В высокоомном состоянии мемристоров энергия ионизации ловушек находится в диапазоне $90 \div 130$ мэВ для HfO_x и $80 \div 100$ мэВ для ZrO_x.
3. Электронно-лучевое воздействие на мемристоры TaN/HfO_x/Ni приводит к локализации образования филамента в области воздействия. За счёт такой локализации существенно улучшается воспроизводимость значений напряжений переключения и сопротивлений в низко- и высокоомном состояниях по сравнению с мемристорами аналогичной структуры с без такого воздействия.

Достоверность результатов и апробация работы. Достоверность полученных в работе результатов подтверждается высокой степенью их воспроизводимости на большой выборке структур, а также использованием современного оборудования и методик для изучения функциональных свойств образцов. Справедливость установленного механизма переноса заряда основывается на совпадении экспериментальных и расчётных вольт-амперных характеристик при использовании параметров, значения которых являются физически обоснованными и согласующимися с известными литературными данными.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на конкурсе работ молодых учёных ИФП СО РАН, лабораторных и институтских семинарах, а также на следующих российских конференциях:

1. XIV Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах (ЭДС – 2016)» (Барнаул, 12 – 17 сентября 2016 г.);
2. XIII Российская конференция по физике полупроводников «Полупроводники 2017» (Екатеринбург, 2 – 6 октября 2017 г.);
3. XIV Российская конференция по физике полупроводников «Полупроводники 2019» (Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, 9 – 13 сентября 2019 г.)
4. 21-я Всероссийская молодёжная конференция «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» (Санкт-Петербург, 25 – 29 ноября 2019 г.).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано восемь работ, в том числе четыре публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus [A1-A4], 4 тезиса в трудах российских конференций, а также два патента [A5, A6].

Личный вклад автора. Представленные в диссертации основные результаты получены автором лично или при его участии. Вклад автора заключается в проектировании структуры экспериментальных образцов и контроле их изготовления, проведении электрофизических измерений при различных температурах, обобщении, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, а также написании и подготовке к публикации патентов, тезисов конференций и научных статей.

Структура и объём диссертации. Работа состоит из пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объём диссертации составляет 117 машинописных страниц, в том числе 58 иллюстраций, 12 таблиц и список литературы из 95 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, указана её научная новизна и практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также описана структура изложения диссертации.

Первая глава посвящена обзору существующей литературы по мемристорам на основе оксидов и нитридов металлов. Глава состоит из пяти частей. Первая часть посвящена эффекту резистивного переключения. Рассматриваются различные комбинации материалов в мемристорах и различные типы резистивного переключения. Во второй части рассматриваются различные механизмы формовки и резистивного

переключения. Обсуждаются результаты структурных исследований мемристоров на основе различных диэлектриков, в которых был обнаружен проводящий филамент. Приводится классификация мемристоров по возможному механизму образования филамента. Третья часть посвящена обзору механизмов транспорта заряда в мемристорах, среди которых эмиссия Шоттки, туннелирование, эмиссия Пула-Френкеля, прыжковая проводимость и ток, ограниченный пространственным зарядом. В четвёртой части обсуждаются различные способы снижения напряжения формовки и создания бесформовочных мемристоров. Пятая часть посвящена постановке задачи.

Вторая глава посвящена описанию технологии изготовления образцов и методике эксперимента. Описывается метод получения слёёв оксидов гафния и циркония с различным содержанием кислорода с помощью метода ионно-лучевого распыления-осаждения. Описан процесс изготовления образцов-спутников Si/HfO_x и Si/ZrO_x , использовавшихся для исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также мемристоров $\text{TaN/HfO}_x/\text{Ni}$ и $\text{TaN/ZrO}_x/\text{Ni}$. Приведено обоснование использования электродов TaN и Ni. Описывается методика экспериментов. Описана методология локального электронно-лучевого воздействия на слой HfO_x в структуре мемристора. Приводятся условия, при которых снимались РФЭ спектры у образцов-спутников, а также методика измерения ВАХ мемристоров при различных температурах.

В третьей главе описываются свойства плёнок гафния и циркония с различным содержанием кислорода, а также мемристоров на их основе. Приведены экспериментальные РФЭ спектры плёнок оксидов гафния и циркония с различным содержанием кислорода в области энергий остовных уровней $\text{Hf } 4f$, $\text{Zr } 3d$ и $\text{O } 1s$ и в области энергий валентной зоны. Из анализа спектров остовных уровней определён фазовый состав этих плёнок и соответствующие величины коэффициента x , отражающего отношение концентраций кислорода и металла в них [A1, A3]. Для плёнок оксида циркония величины коэффициентов x определены также из сопоставления экспериментальных РФЭ спектров в области валентной зоны и теоретических, рассчитанных из квантово-химического моделирования суперячеек $m\text{-ZrO}_2$ с различным содержанием вакансий кислорода. Установлено, что величины коэффициента x , полученные этими двумя способами, имеют хорошее согласие друг с другом [A3]. Показано, что с уменьшением парциального давления кислорода в ростовой камере во время синтеза оксидного слоя (P_{O_2}) и, соответственно, коэффициента x , проводимость мемристоров $\text{TaN/HfO}_x/\text{Ni}$ и $\text{TaN/ZrO}_x/\text{Ni}$ в исходном состоянии экспоненциально возрастает. Показано, что полученные мемристоры демонстрируют эффект резистивного переключения биполярного типа (Рисунок 1).

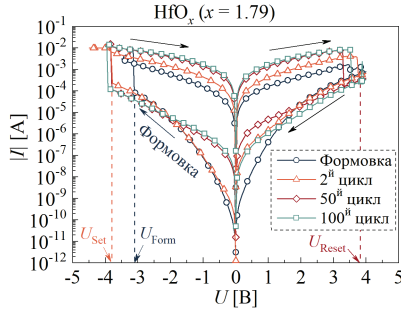


Рисунок 1. Биполярное резистивное переключение в мемристоре TaN/HfO_x/Ni с $x = 1.79$. Стрелки указывают направление развёртки напряжения.

По полученным из РФЭС данным для образцов-спутников получены зависимости между коэффициентом x и величиной P_{O_2} , которые использовались для определения величины коэффициента x оксидных слоёв мемристоров TaN/HfO_x/Ni и TaN/ZrO_x/Ni (Рисунок 2). Известно, что абсолютная погрешность в определении стехиометрического отношения x в плёнках оксидов металлов методом РФЭС составляет около 5%. Однако основной вклад в эту погрешность даёт систематическая ошибка. Случайная погрешность в определении x в серии образцов, синтезированных и измеренных одними и теми же методами, меньше систематической ошибки. Поскольку полученная из интерполяции экспериментальных данных РФЭС зависимость $x(P_{O_2})$ имеет вид монотонно возрастающей функции и является пологой в большом диапазоне парциальных давлений кислорода, по заданным значениям P_{O_2} можно различать значения x с точностью 0.5-1%. Из измерений ВАХ мемристоров с различным содержанием кислорода установлено, что эффект резистивного переключения в них присутствует только в определённом

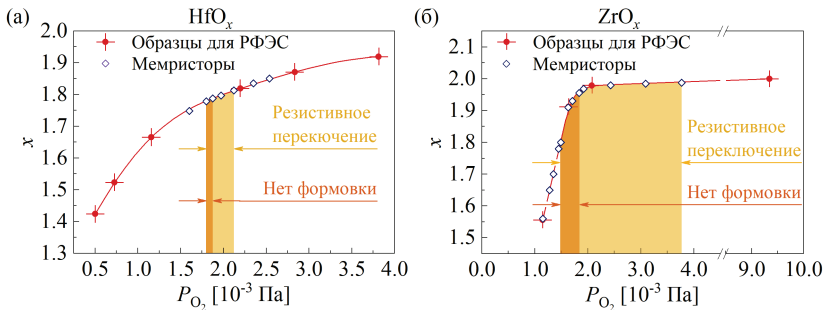


Рисунок 2. Зависимости $x(P_{O_2})$, полученные по данным РФЭС для образцов-спутников с плёнками HfO_x (а) и ZrO_x (б) различного состава (сплошные символы). Пустыми символами отмечены значения, полученные по этим зависимостям для образцов с мемристорами TaN/HfO_x/Ni (а) и TaN/ZrO_x/Ni (б).

диапазоне x . Так, для мемристоров TaN/HfO_x/Ni этот диапазон составляет $1.78 \leq x \leq 1.81$, а для мемристоров TaN/ZrO_x/Ni – $1.78 \leq x \leq 1.99$ [A1, A3].

Кроме того, с уменьшением величины коэффициента x напряжение формовки (U_{Form}) мемристоров на основе оксида гафния остаётся практически неизменным и составляет $\approx 2.5 \div 2.0$ В, а для мемристоров на основе оксида циркония оно по модулю линейно уменьшается с ≈ 4.0 до ≈ 3.0 В. В то же время, величины напряжений переключения из высокоомного состояния (СВС) в низкоомное (СНС) и обратно (U_{Set} и U_{Reset} , соответственно) от коэффициента x не зависят (Рисунок 3). При этом, величина U_{Form} для мемристоров на основе обоих оксидов оказалась меньше величины U_{Set} .

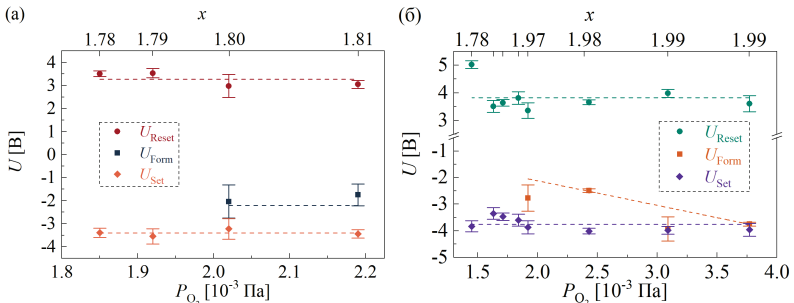


Рисунок 3. Зависимость величин напряжений формовки и резистивного переключения от величины P_{O_2} во время синтеза оксидного слоя и коэффициента x для мемристоров TaN/HfO_x/Ni (а) и TaN/ZrO_x/Ni (б).

Показано, что с уменьшением величины x уменьшается и соотношение токов в низко- и высокоомном состояниях (окно памяти) за счёт роста проводимости в высокоомном состоянии: для мемристоров TaN/HfO_x/Ni оно уменьшается с 4 порядков до 1, а для мемристоров TaN/ZrO_x/Ni – с 5 до 1 порядка (Рисунок 4). Установлено, что внутри диапазона x , в котором наблюдается эффект резистивного переключения, для мемристоров на основе обоих оксидов есть область значений x , при которых им не требуется формовка (Рисунок 2). Так, ВАХ мемристоров TaN/HfO_x/Ni с x в диапазоне от 1.78 до 1.79 в исходном и высокоомном состояниях совпадают, а напряжения первого переключения и U_{Set} очень близки [A1]. Мемристоры TaN/ZrO_x/Ni являются бесформовочными при x в диапазоне от 1.78 до 1.96, причём большая часть мемристоров на образцах с $x = 1.91 \div 1.96$ изначально находятся не в высокоомном, а в низкоомном состоянии [A3]. Из анализа ВАХ мемристоров на основе обоих оксидов с различным содержанием кислорода, измеренных для различных площадей электродов, следует, что их проводимость в низкоомном состоянии не зависит от площади электрода для всех исследованных составов. В высокоомном состоянии проводимость также не зависела от площади электродов для всех мемристоров, за исключением бесформовочных мемристоров на основе обоих оксидов,

которые демонстрировали линейную зависимость от площади электродов при напряжениях более ≈ 0.5 В.

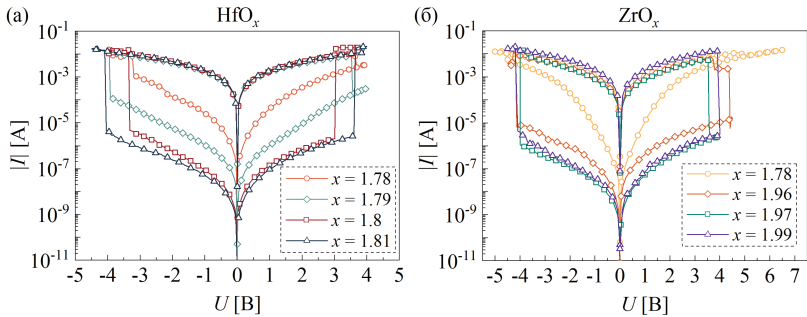


Рисунок 4. Резистивное переключение мемристоров TaN/HfO_x/Ni (а) и TaN/ZrO_x/Ni (б) с различным содержанием кислорода в оксидном слое.

Четвёртая глава посвящена изучению механизмов транспорта заряда в мемристорах TaN/HfO_x/Ni и TaN/ZrO_x/Ni в низко- и высокоомном состояниях. Установлено, что проводимость таких мемристоров в обоих состояниях хоть и слабо, но возрастает с увеличением температуры, что указывает на неметаллическую природу образующегося в них филамента. Для определения механизмов транспорта заряда экспериментальные ВАХ мемристоров аппроксимировались в рамках различных механизмов переноса заряда, включая эмиссию Шоттки, эффект Пула-Френкеля, прыжковую проводимость и механизм тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ). Определено, что описать экспериментальные ВАХ в низко- и высокоомном состояниях исследуемых мемристоров при различных температурах при допустимых величинах параметров можно только в рамках механизма ТОПЗ.

Как можно видеть из экспериментальных ВАХ мемристоров TaN/HfO_x/Ni и TaN/ZrO_x/Ni в двойном логарифмическом масштабе, зависимости тока от напряжения спрямляются (Рисунок 5). Из наклона кривых ВАХ видно, что при напряжениях до ≈ 1.0 - 1.5 В в низкоомном состоянии и до ≈ 0.5 В зависимость тока от напряжения является линейной, а при более высоких напряжениях для обоих состояний она становится квадратичной, что характерно для механизма ТОПЗ [10, 11]. Для данного механизма переноса заряда типичным также является резкое увеличение уровня тока в момент достижения порогового напряжения, связанное с полным заполнением ловушек в диэлектрике. Линейный и квадратичный участки ВАХ в таком случае описываются уравнениями для термической генерации носителей заряда (1) и для ТОПЗ (2), соответственно:

$$j_{\text{Ohm}} = qn\mu \frac{U}{d} \quad (1)$$

$$n = \frac{2N_d}{1 + \sqrt{1 + \frac{2N_d}{N_c} \exp\left(\frac{E_c - E_d}{kT}\right)}}$$

$$j_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \theta \frac{U^2}{d^3} \quad (2)$$

$$\theta = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right)$$

где q – заряд электрона, n – концентрация свободных электронов в слое оксида; N_d – концентрация доноров; $E_c - E_d$ – энергия ионизации доноров; $N_c = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$ – эффективная плотность состояний в зоне проводимости; m^* – эффективная масса электрона; k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, μ – подвижность электронов, d – толщина диэлектрического слоя; ε – диэлектрическая проницаемость диэлектрического слоя, ε_0 – электрическая постоянная, θ – доля свободных электронов от всех инжектированных электронов (свободных и захваченных), N_t – концентрация ловушек, $E_c - E_t$ – глубина ловушки. До достижения порогового напряжения имеет место ТОПЗ в режиме частично заполненных ловушек ($\theta < 1$), а после – ТОПЗ в режиме без ловушек ($\theta = 1$).

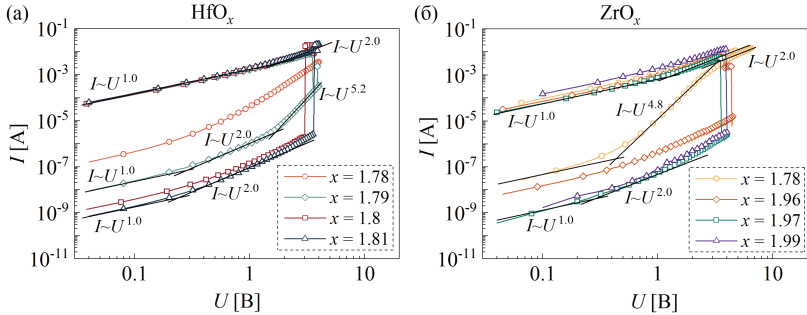


Рисунок 5. Резистивное переключение мемристоров TaN/HfO_x/Ni (а) и TaN/ZrO_x/Ni (б) с различным содержанием кислорода в оксидном слое.

Таким образом, учитывая наблюдаемый на Рисунке 5 переход зависимости тока от напряжения от линейной к квадратичной, в обоих состояниях исследуемых мемристоров транспорт заряда может быть описан механизмом ТОПЗ. На это также указывает и то, что сопротивление мемристоров при переключении из высокоомного состояния в низкоомное резко уменьшается при достижении напряжения переключения U_{Set} . Однако, поскольку изменение состояний имеет энергонезависимый характер, при таком резистивном переключении должна происходить структурная перестройка филамента, в ходе которой ловушки либо становятся полностью заполненными, либо исчезают.

Также на Рисунке 5 можно видеть, что для образцов с относительно малой величиной x ток имеет более сильную степенную зависимость $I \sim U^m$ ($m > 2$). В рамках механизма ТОПЗ такое наблюдается в случае, когда ловушки для носителей заряда образуют не один уровень в запрещённой зоне диэлектрика, а имеют экспоненциальное распределение по энергии [11]. Тогда плотность тока описывается следующим уравнением [12, 13]:

$$j_{\text{SCLC}} = \mu N_c q^{1-l} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{N_0} \cdot \frac{l}{l+1} \right)^l \cdot \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \cdot \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (3)$$

где $l = T_i/T$, T_i – температура, характеризующая распределение ловушек по энергиям, $N_i' = N_0 k T_i$ – общая концентрация ловушек в диэлектрике [13]. Таким образом, при $l > 1$ ток будет иметь сильную степенную зависимость от напряжения.

Для проверки применимости такой модели экспериментальные ВАХ мемристора TaN/HfO_x/Ni были измерены в широком температурном диапазоне от 4.2 до 300 К при напряжениях до 0.5 В во избежание избыточного разогрева мемристора (Рисунок 6). Установлено, что в низкоомном состоянии такого мемристора его проводимость уменьшается с уменьшением температуры вплоть до ≈ 30 К. В то же время, при более низких температурах его проводимость уже не зависит от температуры. Как известно, сопротивление нанопроволок толщиной в несколько десятков нм и меньше при температурах меньше ≈ 50 К перестаёт зависеть от температуры, поскольку определяется рассеянием носителей заряда на поверхности [14]. Таким образом, внутри филамента имеется металлическая сердцевина, а транспорт заряда вне неё определяется механизмами термической генерации свободных носителей заряда и ТОПЗ в режиме полностью заполненных ловушек ($\theta = 1$). Учитывая данные представления, экспериментальные ВАХ для низкоомного состояния успешно аппроксимируются во всём диапазоне температур (Рисунок 6(а, в)). Значения параметров уравнений (1) и (2), использовавшихся при аппроксимации, представлены в Таблице 1 [A2]. Толщина плёнки оксида d принималась равной 26 нм, диаметр металлической части филамента $d_{\text{мет}}$ составил 5.2 нм, а его удельное сопротивление – 496.5 нОм·м (что в 1.5 раза больше удельного сопротивления Hf). Диаметр d_f части филамента, окружающей металлическую часть, составил 135 нм. Учитывая, что активная область в слое оксида гафния содержит очень большое количество дефектов, для подвижности использовалась низкая величина $\mu = 40$ см²/В·с. Величина диэлектрической проницаемости была оценена из ВФХ и составила величину $\varepsilon = 17$.

Как описывалось в предыдущей главе, в высокоомном состоянии в оксидном слое исследуемых мемристоров также присутствует филамент.

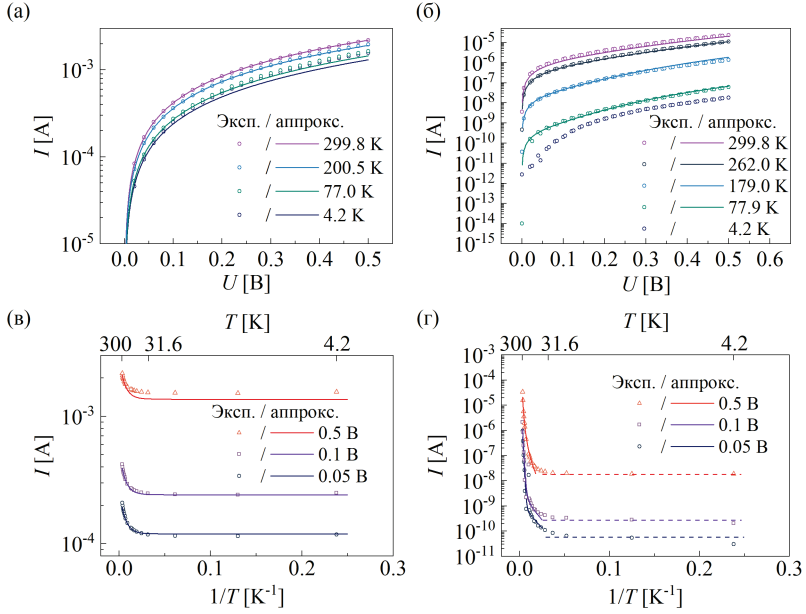


Рисунок 6. ВАХ мемристора TaN/HfO_x/Ni с $x = 1.78$ при различных температурах в низко- (а) и высокоомном состояниях (б), а также зависимость тока от температуры при различных напряжениях в этих состояниях (в и г, соответственно). Точками показаны экспериментальные данные, а линиями – их аппроксимация. Пунктирными линиями отмечен участок зависимости, на котором ток в СВС не зависит от температуры.

Таблица 1. Параметры модели проводимости для мемристора TaN/HfO_x/Ni с $x = 1.78$.

Область	Механизм транспорта	Параметр	Состояние	
			СНС	СВС
Филамент (сердцевина)	Омич. (металл)	$d_{мет}$, нм	5.2	-
		$\rho_{уд}$, нОм·м	496.5	-
Филамент	Омич. (полупроводник)	d_f , нм	135	102
		m^*	0.42 m_0	
		N_d , см ⁻³	2·10 ¹⁹	3·10 ¹⁸
		$E_c - E_d$, мэВ	15	230
	ТОПЗ	μ , см ² /В·с	40	
		ε	17	
		N_t , см ⁻³	($\theta = 1$)	1·10 ¹⁸
Объём оксидного диэлектрика	ТОПЗ	$E_c - E_t$, мэВ	($\theta = 1$)	130
		N_t' , см ⁻³	-	3·10 ²⁰
	Прыжки на ближайшие центры	l	-	2.4
		$E_{ав}$, мэВ	-	8
		σ_1 , См	-	7·10 ⁻¹⁶

$d_{мет}$ – диаметр металлической сердцевинки филамента; d_f – диаметр филамента; m_0 – масса электрона.

Экспериментальные ВАХ при температурах выше ≈ 70 К хорошо описываются в рамках моделей термической генерации свободных носителей заряда (1) и ТОПЗ в режиме, ограниченном ловушками (2), как показано на Рисунке 6(б, г). При напряжениях более 0.3 В, основной вклад в общий ток для образцов с малой величиной x вносит уже не филамент, а объём оксида. Анализ ВАХ для этого образца в двойном логарифмическом масштабе показал, что ток имеет степенную зависимость $I \sim U^3$, что соответствует ТОПЗ с экспоненциальным распределением ловушек по энергии (3). Площадь верхнего электрода мемристора, ВАХ которого представлены на Рисунке 6, была равной 300×300 мкм², а остальные параметры представлены в Таблице 1 [A2]. Таким образом, в температурном диапазоне от 77 К и выше экспериментальные ВАХ для высокоомного состояния хорошо аппроксимировались в рамках моделей термической генерации и ТОПЗ в режиме, ограниченном ловушками (Рисунок 6(б, г)). В температурном диапазоне от ≈ 30 до 77 К проводимость в высокоомном состоянии в линейной области ВАХ определяется, по-видимому, уже не тепловым забросом носителей заряда с примесного уровня в зону проводимости, а их прыжками по локальным состояниям в запрещённой зоне, что является типичным поведением для полупроводника с большим количеством дефектов [15].

Другими словами, транспорт заряда в таком случае осуществляется по прыжковому механизму с прыжками на ближайшие центры:

$$j_{\text{NNH}} = \sigma_1 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \frac{U}{d} \quad (4)$$

где σ_1 – характерная проводимость, E_a – энергия прыжка. Энергия прыжка составила 8 мэВ (см. Таблицу 1). При температурах ниже 30 К проводимость практически перестаёт зависеть от температуры (на Рисунке 6(г) эта область отмечена пунктирными линиями). По всей видимости, проводимость в этой области температур должна определяться процессами туннелирования носителей заряда между центрами в объёме диэлектрика. Однако их природа, а также точный механизм проводимости в данном температурном диапазоне, пока остаются неясными.

Поскольку для низкоомного состояния ТОПЗ начинает играть существенную роль в транспорте заряда при напряжениях выше ≈ 1.5 В (см. Рисунок 5), ВАХ обоих состояний мемристора TaN/HfO_x/Ni с $x = 1.79$ были измерены при более высоких температурах (250 – 400 К) в более широком диапазоне напряжений. При аппроксимации ВАХ для низкоомного состояния выяснилось, что в данном случае в филаменте отсутствует металлическая часть, поскольку при аппроксимации её толщина получалась нефизически малой. Вероятно, это связано с тем, что концентрация вакансий кислорода в области филамента оказалась недостаточно большой для образования металлической сердцевинки. Таким образом, основной вклад в проводимость в данном случае вносят только

механизмы тепловой генерации носителей заряда и ТОПЗ. Параметры, использовавшиеся для аппроксимации ВАХ для низкоомного состояния данного мемристора, представлены в Таблице 2 [A2]. Как можно видеть из Рисунка 7, расчётные кривые достаточно хорошо совпадают с экспериментальными. Как и в предыдущем случае, при аппроксимации ВАХ для высокоомного состояния предполагалось, что в этом состоянии также присутствует филамент, а при напряжениях более ≈ 0.5 В существенный вклад в проводимость даёт объём оксида (Рисунок 7(б)). Параметры модели для этого состояния представлены в Таблице 2.

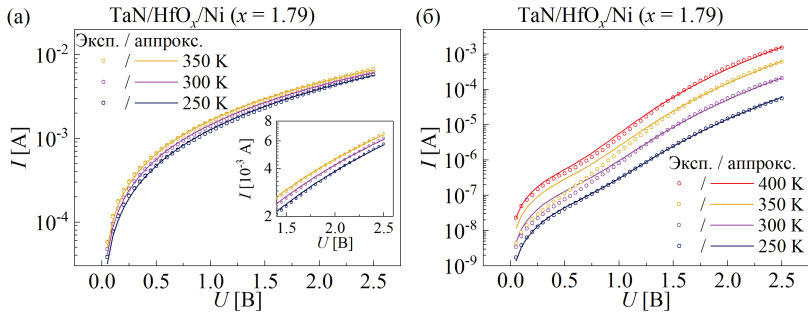


Рисунок 7. ВАХ мемристора TaN/HfO_x/Ni с $x = 1.79$ при различных температурах в низко- (а) и высокоомном состояниях (б). Точками показаны экспериментальные данные, а линиями – расчётные ВАХ.

Таблица 2. Параметры модели проводимости для мемристора TaN/HfO_x/Ni с $x = 1.79$.

Область	Механизм транспорта	Параметр	Состояние	
			СНС	СВС
Филамент	Омич. (полупроводник)	d_f , нм	135	34
		m^*	0.42 m_0	
		N_d , см ⁻³	1·10 ¹⁹	3·10 ¹⁸
		$E_c - E_d$, мэВ	50	300
	ТОПЗ	μ , см ² /В·с	40	
		ε	18	
Объём оксидного диэлектрика	ТОПЗ	N_t , см ⁻³	($\theta = 1$)	1·10 ¹⁹
		$E_c - E_t$, мэВ	($\theta = 1$)	90
Объём оксидного диэлектрика	ТОПЗ	N_t' , см ⁻³	-	2.5·10 ¹⁹
		l	-	5.5

Для определения механизмов переноса заряда мемристоров со структурой TaN/ZrO_x/Ni в низко- и высокоомном состояниях экспериментальные ВАХ при температурах от 250 до 400 К были измерены для бесформовочного образца с $x = 1.78$ и требовавшего формовки образца с $x = 1.97$. Как и для мемристоров TaN/HfO_x/Ni, в низкоомном состоянии проводимость данных мемристоров очень слабо увеличивается с ростом температуры (Рисунок 8(а)). Из проведённого анализа следует, что перенос

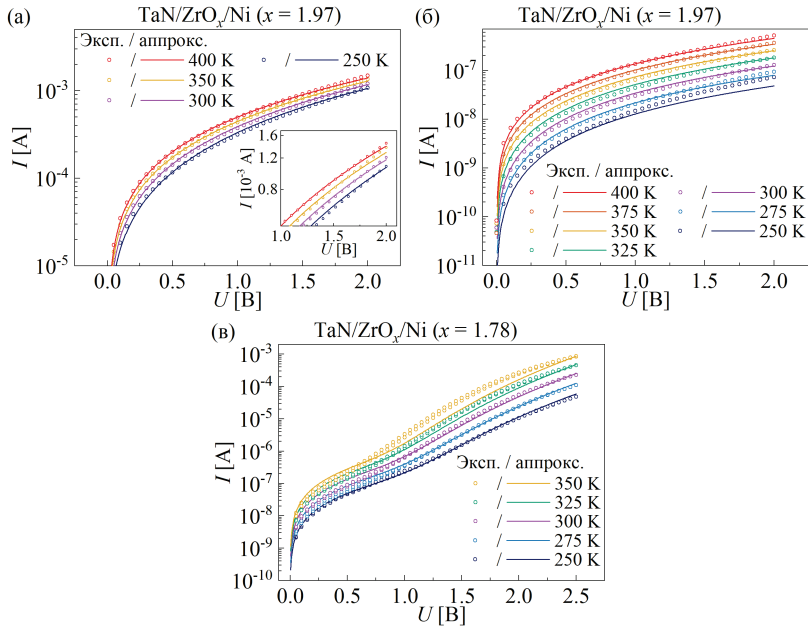


Рисунок 8. ВАХ мемристора TaN/ZrO_x/Ni при различных температурах в низкоомном состоянии (а – $x = 1.97$) и высокоомном состоянии ((б) – $x = 1.97$, (в) – $x = 1.78$). Точками показаны экспериментальные данные, а линиями – расчётные ВАХ.

Таблица 3. Параметры модели проводимости для мемристора TaN/ZrO_x/Ni с $x = 1.97$.

Область	Механизм транспорта	Параметр	Состояние	
			СНС	СВС
Филамент	Омич. (полупроводник)	d_f , нм	92.5	15.8
		m^*	0.19 m_0	
		N_d , см ⁻³	1·10 ¹⁹	1·10 ¹⁸
		$E_c - E_d$, мэВ	60	350
	ТОПЗ	μ , см ² /В·с	40	
		ε	20	
		N_t , см ⁻³	($\theta = 1$)	2·10 ¹⁹
		$E_c - E_t$, мэВ	($\theta = 1$)	80

заряда в низкоомном состоянии таких мемристоров также характеризуется моделью ТОПЗ в режиме без ловушек. При аппроксимации экспериментальных данных параметры уравнений (1) и (2) были близки к использовавшимся выше и представлены в Таблице 3 [A3]. Как можно видеть из Рисунка 8(а), при использовании таких значений параметров удалось добиться хорошего совпадения экспериментальных и расчётных ВАХ. Транспорт заряда в высокоомном состоянии мемристора TaN/ZrO_x/Ni с $x = 1.97$ описывается механизмом ТОПЗ в режиме частично заполненных

ловушек (Рисунок 8(б)). При аппроксимации ВАХ использовались параметры, представленные в Таблице 3. ВАХ мемристора $\text{TaN}/\text{ZrO}_x/\text{Ni}$ с $x = 1.78$ в высокоомном состоянии при различных температурах также были аппроксимированы в рамках уравнений (1)-(3) (Рисунок 8(в)). Моделирование показало, что параметры филамента достаточно близки к параметрам филамента для высокоомного состояния мемристора с $x = 1.97$. Параметры аппроксимации представлены в Таблице 4 [А3]. При больших напряжениях (>0.5 В) основной вклад в проводимость дал ТОПЗ с экспоненциальным распределением ловушек по энергии (3). Эта компонента тока, как обсуждалось выше, является объёмной. Площадь верхнего электрода мемристора, ВАХ которого представлены на Рисунке 8(в), была равной 200×200 мкм².

Таблица 4. Параметры модели проводимости для мемристора $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ с $x = 1.78$.

Область	Механизм транспорта	Параметр	Состояние
			СВС
Филамент	Омич. (полупроводник)	d_f , нм	18
		m^*	$0.19m_0$
		N_d , см ⁻³	$1 \cdot 10^{18}$
	ТОПЗ	$E_c - E_d$, мэВ	220
		μ , см ² /В·с	40
		ϵ	20
		N_t , см ⁻³	$1 \cdot 10^{18}$
Объём оксидного диэлектрика	ТОПЗ	$E_c - E_t$, мэВ	100
		N_t' , см ⁻³	$1.2 \cdot 10^{19}$
		l	6.5

Из сравнения модельных параметров для низко- и высокоомного состояний мемристоров на основе обоих оксидов следует, что при переключении из СВС в СНС площадь поперечного сечения филамента увеличивается в десятки раз, а также концентрация донороподобных дефектов – примерно на порядок. При этом энергия ионизации таких дефектов значительно уменьшается. С учётом того, что в проводимость мемристоров в низкоомном состоянии значительно выше, чем в исходном, то (на примере мемристоров на основе ZrO_x) можно предположить, что филамент в низкоомном состоянии образован обогащённой металлом фазой ZrO_{y1} ($y1 < x$). Как следует из результатов аппроксимации, в филаменте должно содержаться большая концентрация полностью заполненных ловушек и мелких донороподобных дефектов. В высокоомном состоянии, в филаменте присутствуют незаполненные ловушки и донороподобные дефекты с энергией ионизации выше, чем в низкоомном состоянии, но в меньшем количестве. Следовательно, в этом состоянии филамент состоит из другой обогащённой металлом фазы ZrO_{y2} ($y1 < y2 < x$) (Рисунок 9).

Считается, что ключевую роль в процессах резистивного переключения в мемристорах на основе оксидных диэлектриков. играют вакансии кислорода. Однако энергия ионизации ловушки как в оксиде гафния, так и оксиде циркония составляет около 1 эВ, тогда как энергия ионизации ловушек, содержащихся в филаменте, составляет порядка 0.1 эВ. Следовательно, роль ловушек для носителей заряда должны выполнять некоторые другие структурные дефекты, отличные от вакансий кислорода. Природа донороподобных дефектов с энергией ионизации в несколько десятков мэВ для низкоомного состояния и в несколько сотен мэВ для высокоомного также пока не ясна. Роль ловушек для носителей заряда и донороподобных дефектов в нестехиометрических оксидах гафния и циркония могут играть такие дефекты, как Hf (Zr) в междоузлии либо агрегаты, состоящие из междоузельных атомов Hf (Zr) и кислородных вакансий. Таким образом, в ходе переключения из низкоомного состояния в высокоомное в области филамента должна происходить интенсивная перестройка дефектов, приводящая к уменьшению его диаметра и концентрации дефектов в нём (Рисунок 9). В настоящий момент исследований таких комплексных дефектов в оксидах гафния и циркония не проводилось, но данная задача может быть решена с использованием квантово-химического моделирования.

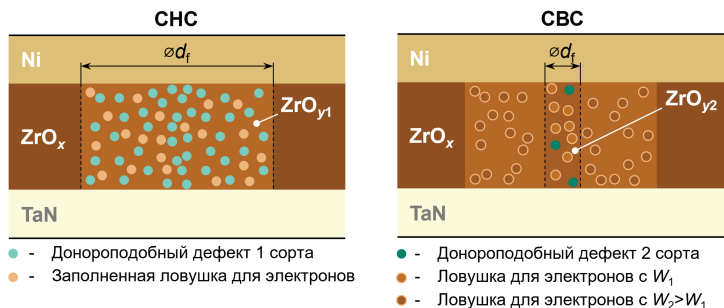


Рисунок 9. Модель резистивного переключения: в момент переключения из СНС в СВС происходит интенсивная генерация и рекомбинация дефектов, что приводит к сильному уменьшению диаметра филамента d_f и концентрации дефектов и доноров в нём. W – энергия ионизации ловушки

Пятая глава посвящена исследованию возможности создания бесформовочного мемристора с помощью локальной электронно-стимулированной кристаллизации. Для этого были изготовлены отдельные образцы двух типов. Образцы первого типа представляли собой плёнки нестехиометрического оксида HfO_x толщиной около 30 нм на медных подложках с углеродным подслоем и использовались для исследования структурных изменений под действием электронного луча по изображениям с просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) и картинам дифракции. Образцы второго типа имели структуру TaN/HfO_x/Ni

и использовались для изучения транспорта заряда. В таких образцах перед нанесением верхнего слоя Ni на плёнку HfO_x в камере СЭМ оказывалось локальное электронно-лучевое воздействие в местах будущего нахождения верхнего массива электродов. Слой оксида гафния в образцах обоих типов синтезировался при одинаковых значениях парциального давления кислорода, обеспечивающих величину $x \approx 1.81$, находящуюся внутри диапазона, в котором наблюдается резистивное переключение. Размер облучаемой области оксида составлял $50 \times 38 \text{ нм}^2$. Интенсивность воздействия электронного луча на плёнку оксида варьировалась за счёт изменения продолжительности воздействия $t = 5, 10$ и 15 мин. с отклонением не более 5 с, что соответствует величинам флюенса электронов (Φ) $9.9 \cdot 10^{22}$, $2.0 \cdot 10^{23}$ и $3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$.

Как следует из полученных ПЭМ-изображений плёнки HfO_x на медной сетке с углеродным подслоем, при всех использованных значениях Φ в облучавшихся электронным лучом участках присутствуют признаки кристаллизации (см. Рисунок 10(а) для $\Phi = 3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$). В то же время, в других областях плёнки оксида гафния признаков наличия кристаллических фаз не обнаружено. Анализ дифракционных паттернов плёнки HfO_x в участках, подвергавшихся воздействию электронного луча, указывает на образование кристаллических фаз $h\text{-Hf}$, а также $m\text{-HfO}_2$, $o\text{-HfO}_2$ и $t\text{-HfO}_2$ (Рисунок 10(б)) [A4].

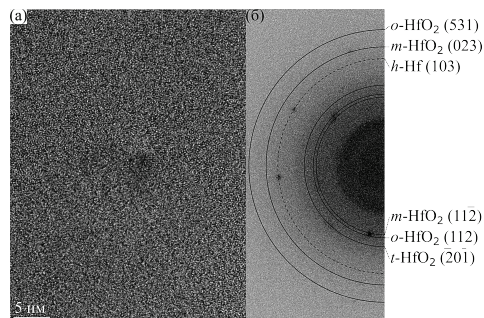


Рисунок 10. (а) ПЭМ-изображение области плёнки HfO_x , подвергнутой воздействию электронного луча с $\Phi = 3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ ($t = 15$ мин.), и соответствующая картина дифракции (б).

Установлено, что мемристоры, полученные при $\Phi = 9.9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, не демонстрируют эффект резистивного переключения, однако их сопротивление составляло порядка нескольких кОм, что намного ниже значения для исходной плёнки HfO_x . В то же время, мемристоры с $\Phi = 2.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ и $3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ демонстрировали эффект резистивного переключения, причём для них напряжение формовки и напряжение U_{Set} достаточно близки, а напряжения переключения состояний в различных циклах резистивного переключения имеют малый разброс (Рисунок 11).

Кроме того, низкие значения напряжений переключения в диапазоне 1.0-1.5 В ранее не достигались ни при каких значениях величины x для плёнки оксида гафния толщиной 30 нм и меньше типичных значений примерно в 2-3 раза (см. Рисунок 3).

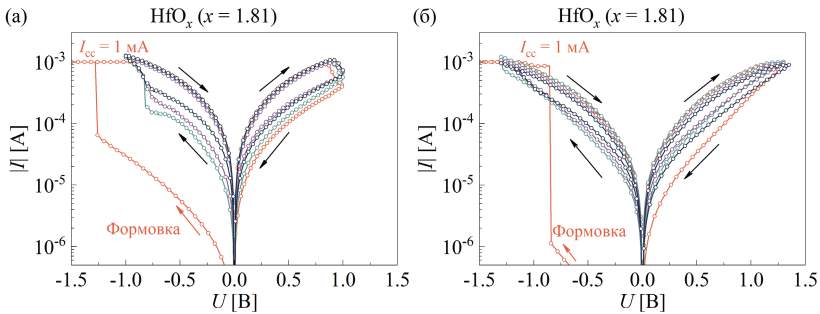


Рисунок 11. (а) ВАХ формовки и резистивного переключения мемристоров TaN/HfO_x/Ni, полученных при $\Phi = 2.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ (а) и $3.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ (б). Стрелками показано направление развёртки напряжения.

Более того, у мемристоров, полученных с использованием локальной электронно-лучевой кристаллизации, наблюдается кратное снижение разброса напряжений резистивного переключения, а также сопротивлений в низко- и высокоомном состояниях. Сравнение функций распределения напряжений U_{Set} и U_{Reset} , а также сопротивлений в низко- и высокоомном состояниях (R_{ON} и R_{OFF} , соответственно) для мемристора с $\Phi = 2.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ и необлучавшегося мемристора TaN/HfO_x/Ni с $x = 1.81$, представлено на Рисунке 12. Видно, что мемристоры на основе плёнок HfO_x, облучавшихся электронным пучком, демонстрируют значительное уменьшение разброса напряжений переключения состояний и сопротивлений по сравнению с мемристорами на основе плёнок, не подвергавшихся такому воздействию. Так, благодаря использованию электронно-лучевого воздействия, относительное среднеквадратичное отклонение CV (отношение среднеквадратичного отклонения к математическому ожиданию) величин напряжений U_{Set} и U_{Reset} снизилось в ≈ 2 и ≈ 6 раз, соответственно, сопротивлений R_{ON} – в ≈ 2 раза, а R_{OFF} – на 2 порядка [A4].

Установлено, что транспорт заряда в таких мемристорах описывается механизмом ТОПЗ [A4]. При аппроксимации ВАХ как низкоомного состояния, так и высокоомного, значения для эффективной массы электрона, подвижности и диэлектрической проницаемости были одинаковыми и составляли $m^* = 0.42 m_0$, $\mu = 40 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и $\epsilon = 40$. ВАХ в низкоомном состоянии аппроксимировалась моделью ТОПЗ в режиме полностью заполненных ловушек. При этом использовались следующие значения параметров: $d_f = 135 \text{ нм}$, $N_d = 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и энергия ионизации донороподобного дефекта $E_c - E_d = 90 \text{ мэВ}$. В высокоомном состоянии ВАХ аппроксимировалась в рамках модели ТОПЗ в режиме частично

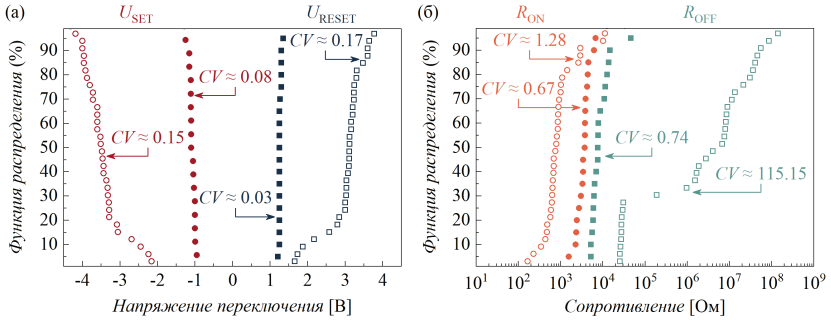


Рисунок 12. Функции распределения напряжений переключения (а) и сопротивлений (б) мемристоров TaN/HfO_x/Ni ($x = 1.81$), слой оксида которых подвергался воздействию электронного луча при $\Phi = 2.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ ($t = 10$ мин.) и без него (сплошные и пустые точки, соответственно).

заполненных ловушек при значениях параметров $d_f = 96 \text{ нм}$, $N_d = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $E_c - E_d = 130 \text{ мэВ}$, энергии ионизации ловушек $E_c - E_t = 40 \text{ мэВ}$ и их концентрации $N_t = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Полученные значения параметров достаточно близки к полученным ранее для мемристоров с аналогичной структурой без электронно-лучевого воздействия. По сравнению с такими мемристорами, у мемристора с $\Phi = 2.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ примерно в два раза выше концентрация донороподобных дефектов как в низкоомном, так и высокоомном состояниях. Кроме того, в высокоомном состоянии у мемристора $\Phi = 2.0 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ примерно на один порядок ниже концентрация ловушек N_t , из-за чего его проводимость в данном состоянии достаточно высокая. К другим важным отличиям можно отнести высокое значение $\epsilon = 40$ (против 18 в мемристоре, полученном без локальной электронно-лучевой кристаллизации) и значение d_f для высокоомного состояния (96 нм против 35 нм и меньше). Высокое значение ϵ можно объяснить следующим образом. Как следует из полученных нами картин дифракции, в области локальной электронно-лучевой кристаллизации присутствует металлическая Hf фаза. Поскольку такая область играет роль затравки для филамента мемристора, в объём филамента будут включены металлические кластеры. В свою очередь, за счёт этого диэлектрическая проницаемость филамента и будет высокой. Большой поперечный размер филамента в высокоомном состоянии связан, по-видимому, с большим размером затравки для филамента, сформированной в ходе локальной электронно-лучевой кристаллизации.

Из анализа полученных с использованием АСМ данных следует, что максимальное отклонение высоты рельефа слоя HfO_x в областях, подвергавшихся локальному электронно-лучевому воздействию, не превышает 3 нм. Следовательно, наблюдаемый эффект уменьшения разброса электрофизических характеристик связан именно с локализацией

области образования филамента за счёт образования его затравки в объёме данного слоя, а не за счёт изменения толщины оксидного слоя.

В заключении представлены основные результаты и выводы:

1. Изучено влияние отношения концентраций кислорода и металла (коэффициента x) в плёнках оксидов гафния и циркония, синтезированных методом ионно-лучевого распыления-осаждения, на формовку и последующие резистивные переключения мемристоров TaN/HfO_x/Ni и TaN/ZrO_x/Ni. Показано, что резистивное переключение наблюдается только в образцах с x в диапазоне от 1.78 до 1.81 для HfO_x [A1] и от 1.78 до 1.99 для ZrO_x [A3]. При уменьшении величины x снижается напряжение формовки, а при $x = 1.78 \div 1.79$ для HfO_x и $x = 1.78 \div 1.96$ для ZrO_x такие мемристоры являются бесформовочными [A1, A3]. Отношение токов в низко- и высокоомном состояниях I_{ON}/I_{OFF} по мере уменьшения коэффициента x снижается с 4-5 порядков до 1 порядка за счёт увеличения проводимости в высокоомном состоянии [A1, A3]. В низкоомном состоянии зависимость проводимости мемристоров от x отсутствует.
2. Установлено, что в мемристорах TaN/HfO_x/Ni и TaN/ZrO_x/Ni в низкоомном состоянии транспорт заряда описывается механизмом ТОПЗ без ловушек, а в высокоомном – ТОПЗ в режиме частично заполненных ловушек, образующих один уровень в запрещённой зоне [A2, A3]. Определены значения энергии ионизации и концентрации таких ловушек [A3]. Показано, что объёмная компонента тока в высокоомном состоянии для бесформовочных мемристоров описываются механизмом ТОПЗ в режиме частично заполненных ловушек с экспоненциальным распределением по энергии ионизации [A2, A3].
3. Установлено, что воздействие электронного луча СЭМ на плёнку HfO_x приводит к зарождению кристаллических фаз h -Hf, m -HfO₂, o -HfO₂ и t -HfO₂ в области, размер которой определяется областью сканирования [A4]. За счёт такого воздействия мемристоры TaN/HfO_x/Ni с $x = 1.81$ демонстрируют существенно меньший разброс относительного среднеквадратичного отклонения напряжений резистивного переключения U_{Set} и U_{Reset} (в ≈ 2 и ≈ 6 раз, соответственно) и сопротивлений в низко- и высокоомном состояниях R_{ON} и R_{OFF} (в 2 раза и на 2 порядка, соответственно) по сравнению с аналогичными мемристорами без такого воздействия [A4]. Это объясняется тем, что воздействие электронного луча приводит к формированию затравки филамента, благодаря чему локализуется и область его образования при формовке.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

- [A1] Influence of HfO_x composition on hafnium oxide-based memristor electrical characteristics / V.A. Voronkovskii, V.S. Aliev, A.K. Gerasimova, D.R. Islamov // Materials Research Express. – 2018. – Vol. 5. – No. 1. – P. 016402.
- [A2] Conduction mechanisms of $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ memristors / V.A. Voronkovskii, V.S. Aliev, A.K. Gerasimova, D.R. Islamov // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6. – No. 7. – P. 076411.
- [A3] Influence of the active $\text{TaN}/\text{ZrO}_x/\text{Ni}$ memristor layer oxygen content on forming and resistive switching behavior / V.A. Voronkovskii, V.S. Aliev, A.K. Gerasimova, T.V. Perevalov, I.P. Prosvirin, D.R. Islamov // Nanotechnology. – 2021. – Vol. 32. – No. 18. – P. 185205.
- [A4] Эффект резистивного переключения в мемристорах $\text{TaN}/\text{HfO}_x/\text{Ni}$ с филаментом, сформированным под действием локальной электронно-лучевой кристаллизации / В.А. Воронковский, А.К. Герасимова, В.Ш. Алиев // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2023. – Т. 117. – №. 7. – С. 550.

В ходе выполнения диссертационной работы на основе полученных материалов получены следующие патенты РФ:

- [A5] Способ изготовления активного слоя для универсальной памяти на основе резистивного эффекта : пат. 2611580 Рос. Федерация : МПК H01L 27/115 / Гриценко В.А., Алиев В.Ш., Исламов Д.Р., Воронковский В.А. ; заявитель и патентообладатель Ин-т физики полупроводников Сиб. отд-ния Рос. акад. наук. - № 20150147121 ; заявл. 02.11.2015 ; опубл. 28.02.2017. - Бюл. № 7.
- [A6] Способ получения активного слоя для бесформовочного элемента энергонезависимой резистивной памяти : пат. 2779436 Рос. Федерация : МПК G11C 13/00; H01L 45/00 / Алиев В.Ш., Воронковский В.А., Герасимова А.К., Гриценко В.А. ; заявитель и патентообладатель Ин-т физики полупроводников Сиб. отд-ния Рос. акад. наук. - № 2021139274 ; заявл. 27.12.2021 ; опубл. 07.09.2022. - Бюл. № 25.

Список цитированной литературы:

- [1] Zhang Y. et al. Study of conduction and switching mechanisms in $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{WO}_x/\text{W}$ resistive switching memory for multilevel applications //Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102, No. 23. – P. 233502.
- [2] Kim H.D., An H.M., Kim T.G. Ultrafast resistive-switching phenomena observed in NiN-based ReRAM cells //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2012. – Vol. 59, No 9. – P. 2302-2307.

- [3] Sharath S.U. et al. Impact of oxygen stoichiometry on electroforming and multiple switching modes in TiN/TaO_x/Pt based ReRAM //Applied Physics Letters. – 2016. – Vol. 109, No. 17. – P. 173503.
- [4] Hardtdegen A., Zhang H., Hoffmann-Eifert S. Tuning the performance of Pt/HfO₂/Ti/Pt ReRAM devices obtained from plasma-enhanced atomic layer deposition for HfO₂ thin films //ECS Transactions. – 2016. – Vol. 75, No 6. – P. 177.
- [5] Kwon D.H. et al. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory //Nature nanotechnology. – 2010. – Vol. 5, No. 2. – P. 148-153.
- [6] Wu E. et al. Fundamental roles of extreme-value distributions in dielectric breakdown and memory applications (minimum-value versus maximum-value statistics) //Japanese Journal of Applied Physics. – 2020. – Vol. 59, No. SM. – P. SM0803.
- [7] Liu Q. et al. Real-time observation on dynamic growth/dissolution of conductive filaments in oxide-electrolyte-based ReRAM //Advanced Materials. – 2012. – Vol. 24, No 14. – P. 1844-1849.
- [8] Cooper D. et al. Anomalous resistance hysteresis in oxide ReRAM: Oxygen evolution and reincorporation revealed by in situ TEM //Advanced materials. – 2017. – Vol. 29, No. 23. – P. 1700212.
- [9] Mikhaylov A.N. et al. Field-and irradiation-induced phenomena in memristive nanomaterials //physica status solidi (c). – 2016. – Vol. 13, No. 10-12. – P. 870-881.
- [10] Rose A. Space-charge-limited currents in solids //Physical Review. – 1955. – Vol. 97, No. 6. – P. 1538.
- [11] Lampert M. A. Volume-controlled current injection in insulators //Reports on Progress in Physics. – 1964. – Vol. 27, No. 1. – P. 329.
- [12] Mark P., Helfrich W. Space-charge-limited currents in organic crystals //Journal of Applied Physics. – 1962. – Vol. 33, No. 1. – P. 205-215.
- [13] Gould R.D., Rahman M.S. Power-law currents in some ZnO-Sn composite materials //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1981. – Vol. 14, No. 1. – P. 79.
- [14] Bid A., Bora A., Raychaudhuri A.K. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter ≥ 15 nm: Applicability of Bloch-Grüneisen theorem //Physical Review B. – 2006. – Vol. 74, No. 3. – P. 035426.
- [15] Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials // U.K., Clarendon: Oxford. – 1979.