

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Физико-технологический институт имени К.А. Валиева Российской академии  
наук (ФТИАН им. К.А. Валиева РАН)»

На правах рукописи

Пермякова Ольга Олеговна

**Основы технологии формирования мемристорных  
структур для резистивной памяти и нейроморфных  
систем, не требующей этапа электроформовки**

Специальность 2.2.2.

Электронная компонентная база микро- и нанoeлектроники, квантовых  
устройств

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
кандидат физико-математических наук  
Рогожин Александр Евгеньевич

Москва — 2024

## Оглавление

	Стр.
<b>Введение</b> . . . . .	4
 <b>Глава 1. Использование имплантации для повышения</b>	
<b>характеристик мемристорных структур</b> . . . . .	12
1.1 Современное состояние технологии создания мемристорных структур на основе оксидов переходных металлов . . . . .	13
1.2 Комплементарное резистивное переключения в структурах металл-диэлектрик-металл . . . . .	22
1.3 Процессы образования кислородных вакансий в оксиде гафния при формировании филамента . . . . .	28
1.4 Подходы к описанию электрического пробоя диэлектрика . . . . .	34
1.5 Механизмы проводимости в структурах на основе оксида гафния	42
1.6 Подходы к формированию мемристорных структур, не требующих этапа электроформовки . . . . .	48
1.7 Заключение к главе 1 . . . . .	57
 <b>Глава 2. Методы формирования структур на основе оксида</b>	
<b>гафния с неоднородным начальным распределением</b>	
<b>дефектов</b> . . . . .	60
2.1 Методы формирования тестовых структур . . . . .	60
2.1.1 Атомно слоевое осаждение мемристорной структуры . . .	60
2.1.2 Магнетронное распыление Pt . . . . .	63
2.2 Методы исследования структур . . . . .	65
2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия . . . . .	65
2.2.2 Атомно-силовая микроскопия . . . . .	66
2.3 Процесс плазменно-иммерсионной ионной имплантации . . . . .	67
2.4 Измерение ВАХ . . . . .	69
2.4.1 Измерения ВАХ с помощью параметрического анализатора	69
2.4.2 Квазистатические и импульсные измерения . . . . .	71
2.4.3 Измерение напряжения пробоя диэлектрика . . . . .	73



<b>Глава 3. Влияние ПИИИ ионов инертных газов на процесс электроформовки структур на основе оксида гафния .</b>	<b>76</b>
3.1 Влияние параметров ПИИИ ионов аргона на напряжение электроформовки структур $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}/\text{TiN}$ . . . . .	76
3.1.1 Исследование микроструктуры пленки после ионной имплантации . . . . .	79
3.1.2 Анализ распределений напряжения электроформовки структур после имплантации . . . . .	83
3.1.3 Сравнение полученных результатов с существующими исследованиями . . . . .	90
3.2 Резистивное переключение в структурах после имплантации . . .	92
3.3 Заключение к главе 3 . . . . .	95
<b>Глава 4. Комплементарное резистивное переключение в МДМ структурах на основе оксида гафния . . . . .</b>	<b>96</b>
4.1 Переход между биполярным и комплементарным резистивным переключением в исходной структуре на основе оксида гафния .	96
4.2 Анализ механизмов проводимости ВАХ . . . . .	99
4.3 Качественная модель перехода между механизмами РП . . . . .	109
4.4 Связь деградация ресурса перезаписи и перехода от БРП к КРП	113
4.5 Синаптические характеристики резистивного переключения исследуемых структур . . . . .	115
4.6 Заключение к главе 4 . . . . .	118
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>120</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>121</b>

## Введение

Сегодня информационные технологии в основном развиваются за счет совершенствования алгоритмов обработки информации. При этом скорость их работы часто аппаратно ограничена из-за конечной скорости передачи данных по шине, соединяющей процессор и память компьютера ("бутылочное горлышко" архитектуры фон Неймана). Значительный скачок в производительности ускорителей искусственного интеллекта может произойти при переходе к нейроморфному процессору, основанному на элементах с резистивным переключением. Такие элементы также могут быть использованы в новом типе быстродействующей энергонезависимой резистивной памяти с произвольным доступом (resistive random access memory, RRAM) [1]. Для такой памяти характерна возможность одновременного хранения и обработки информации внутри элемента памяти, благодаря чему можно избежать основной проблемы архитектуры фон Неймана [2]. Основными параметрами RRAM памяти являются: скорости чтения и записи, число циклов перезаписи (ресурс перезаписи), энергопотребление, а также время сохранения состояния. Наиболее распространённой энергонезависимой памятью сегодня является флеш-память NAND, значение числа циклов перезаписи которой составляет  $10^4$ - $10^6$ , а время записи состояния составляет  $10^{-5}$  с [3].

Одной из многообещающих альтернатив флеш-памяти является энергонезависимая RRAM (резистивная память с произвольным доступом), число циклов перезаписи которой может составлять более  $10^9$ , а время записи состояния – менее 10 нс [4]. Основным преимуществом RRAM над конкурентами является время сохранения состояния, которое достигает 10 лет. Популярность RRAM также обусловлена перспективностью создания памяти высокой плотности при использовании архитектуры кроссбар-массива [5]. Такая архитектура позволяет реализовать нейроморфные вычисления в памяти [6].

Помимо RRAM рассматриваются и другие подходы к созданию энергонезависимой памяти для нейроморфных систем, например, PCM (память с изменением фазового состояния), FeRAM (сегнетоэлектрическая память с произвольным доступом) и MRAM (магниторезистивная память с произвольным доступом). Основным недостатком RRAM по сравнению с другими видами энергонезависимой памяти является малое число работ с достоверно показанным

ресурсом перезаписи [7]. При этом структуры на основе оксидов переходных металлов таких, как оксид гафния и тантала, демонстрируют число циклов перезаписи от  $10^6$  до  $10^{12}$  [7]. Основным преимуществом RRAM является сравнительная простота изготовления, а также потенциальная масштабируемость кроссбар-массива.

Реализация кроссбар-архитектуры мемристоров затрудняется двумя основными проблемами: необходимостью использования селекторного элемента из-за ошибок чтения, связанных с токами, протекающими через соседние элементы (sneak-path issue), а также необходимостью отдельного процесса электроформовки для каждой мемристорной ячейки.

Для решения первой проблемы последовательно каждому элементу кроссбар-массива могут быть сформированы селективные элементы, такие как транзистор (1T1R), диод (1D1R) и другие виды селекторов [8]. Однако необходимость формирования дополнительного элемента усложняет процесс изготовления кроссбар-массива, а также может существенно ограничивать его масштабируемость. Необходимость использования селектора отсутствует для мемристоров с нелинейными свойствами резистивного переключения (РП). Например, вместо мемристоров с биполярным РП (БРП) могут быть использованы мемристоры с комплементарным РП (КРП) [9]. КРП было продемонстрировано в мемристорных структурах металл-диэлектрик-металл. В этом случае для чтения состояния можно использовать специальные схемы чтения.

Решение второй проблемы необходимо, поскольку во время электроформовки используется напряжение, значительно превышающее рабочее напряжения, а также из-за того, что это индивидуальный процесс для каждого элемента кроссбар-массива, из-за чего время формирования кроссбар-массива линейно возрастает с увеличением числа его элементов. Это ограничивает масштабирование кроссбар-массива мемристоров. Для уменьшения напряжения электроформовки предлагаются различные методы оптимизации и обработки мемристорных структур. Такие структуры с напряжением электроформовки порядка или меньше рабочих напряжений называют бесформовочными. Например, имплантация аргона в мемристорную структуру может позволить сформировать достаточное количество дефектов, приводящих к снижению напряжения электроформовки. Для решения проблемы масштабируемости кроссбар-массива во время процесса имплантации должна происходить одновременная обработка поверхности всех структур, а также параметры процесса

имплантации должны быть воспроизводимы. Одним из методов подходящим под эти требования является плазменно иммерсионная ионная имплантация (ПИИИ), основными параметрами которой являются доза и энергия ионов. Использование параметров ионов для описания процессов ПИИИ делает возможным сравнение с результатами других групп. Также ПИИИ является методом конформной обработки поверхности.

Первоначально комплементарное РП было предложено для двух мемристорных ячеек соединённых навстречу друг другу, однако оно было продемонстрировано и для МДМ структур на основе оксидов переходных металлов [10–12]. Комплементарное РП в таких структурах часто связывают с перераспределением вакансий кислорода внутри оксида. В то же время, существуют и другие модели КРП в мемристорных структурах, опирающиеся на модуляцию высоты туннельного барьера или барьера Шоттки на границе с электродом [9; 13]. Модель с перераспределением вакансий была предложена для симметричных мемристорных структур с неполярным резистивным переключением [14], и она не учитывает ряд наблюдаемых явлений, например, отличие механизмов проводимости в высокоомных состояниях между РП. Кроме того, БРП с неомической проводимостью в низкоомном состоянии наблюдалось для устройств с дополнительным тонким (1 нм) слоем диэлектрика. Тонкий слой должен был обладать широкой запрещенной зоной и малой энергией сродства к электрону, такими как у  $\text{SiO}_2$  [15] или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [16]. Комплементарное РП в структурах с двумя оксидами, составляющих диэлектрический слой, связывалось с разницей в диэлектрической проницаемости этих оксидов [17]. Для применения асимметричных мемристорных структур с выпрямляющими характеристиками в нейроморфных системах необходима разработка модели РП, объясняющая переход между комплементарным и биполярным РП.

Ранее было предложено несколько подходов для снижения напряжения электроформовки в мемристорных структурах на основе оксида гафния. Чаще всего предлагается оптимизация структуры [18–22], в частности, использование нестехиометрических плёнок оксида гафния [20–22]. Например, в мемристорных структурах на основе нестехиометрического оксида гафния толщиной до 50 нм значение напряжения электроформовки было снижено до рабочих напряжений [20]. С другой стороны, в приборах на основе  $\text{HfO}_x$  наблюдалось слишком низкое сопротивление в высокоомном состоянии, а увеличение толщины этого слоя не приводило к увеличению значения сопротивления в высокоомном

состоянии. Кроме того, дефицит кислорода в оксиде может привести к ранней деградации ресурса перезаписи элементов мемристорных структур. Другим подходом является изменение метода формирования мемристорных структур, например, ионная обработка [23—28], которая снижает напряжение электроформовки, а также разброс параметров РП в мемристорных ячейках на основе оксидов металлов. Это связывается с тем, что ионная обработка приводит к образованию большого числа дефектов в активном слое мемристора, из-за чего последующее формирование филамента может происходить при очень низких напряжениях, сопоставимых с рабочими напряжениями переключения. Использование плазменной имплантации также допускает одновременную обработку всей поверхности мемристорной структуры. До настоящего времени, систематического исследования влияния плазменной имплантации не проводилось. Параметры имплантации подбирались эмпирически и для конкретных структур [26; 27; 29—31]. Таким образом, актуальность изучения обуславливается необходимостью систематического исследования влияния плазменной имплантации на процесс электроформовки мемристорных структур.

**Целью** является разработка основ технологии формирования мемристорных структур на основе оксида гафния, не требующей этапа электроформовки, с помощью плазменно-иммерсионной имплантации (ПИИИ) ионов аргона.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование механизма резистивного переключения в мемристорных структурах до имплантации;
2. Определение влияния энергии ионов аргона при ПИИИ на процесс электроформовки мемристорных структур;
3. Определение влияния дозы ионов аргона при ПИИИ на процесс электроформовки мемристорных структур;
4. Разработка подходов к выбору параметров ПИИИ в технологии формирования мемристоров.

**Научная новизна:** В диссертационной работе впервые были получены следующие результаты:

1. Впервые проведено систематическое исследование влияния плазменно-иммерсионной имплантации ионов  $\text{Ag}^+$  на процесс электроформовки мемристорных ячеек на основе оксида гафния;
2. При энергии имплантации (2 кэВ), соответствующей профилю распределения дефектов вдоль всей глубины диэлектрика мемристорной

- структуры ( $\text{HfO}_2(6 \text{ нм})/\text{HfO}_x\text{N}_y(3 \text{ нм})$ ), напряжение электроформовки может быть снижено до рабочих напряжений структуры ( $\sim 3 \text{ В}$ ). Такая энергия имплантации не приводит к перераспределению ионов Hf в нижний электрод TaN;
3. Впервые объяснено явление перехода между комплементарным и биполярным механизмом резистивного переключения для асимметричных мемристорных МДМ структур на основе оксида гафния. Показано, что комплементарное резистивное переключение может наблюдаться при концентрации вакансий кислорода в филаменте около  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Предложенное объяснение впервые описывает спонтанный характер перехода от комплементарного к биполярному механизму резистивного переключения, специфическое влияние ограничения тока на переходы от комплементарного к биполярному механизму резистивного переключения и обратно;
  4. Увеличение значения сопротивления в низкоомном состоянии при деградации ресурса перезаписи связано с переходом от биполярного к комплементарному механизму резистивного переключения.

**Практическая значимость** Вычислительная мощность современных компьютеров в основном ограничена пропускной способностью шины между ЦПУ и памятью, а также скоростью работы оперативной памяти. Тем не менее, современные методы обработки информации требуют постоянного обращения к памяти во время обработки информации. Создание быстрой энергонезависимой памяти, в которой одновременно может осуществляться обработка и хранение информации позволит значительно увеличить производительность вычислительных систем. Одним из перспективных видов такой памяти является резистивная память с произвольным доступом, которая на данный момент обладает рядом недостатков. Наиболее простая в производстве кроссбар-архитектура с высокой масштабируемостью  $4F^2$  требует наличия селективного элемента, а также бесформовочных мемристорных ячеек. В работе изучены физические процессы приводящие к переходу между комплементарным и биполярным резистивным переключением, что позволяет понять возникновение самовыпрямления в мемристорных МДМ структурах на основе оксидов. Это позволяет сформулировать принципы, необходимые для увеличения коэффициента нелинейности мемристорной ячейки, что приводит к отсутствию необходимости во внешнем селекторе. Также сформулированы ос-

новы технологии формирования мемристорных структур, не требующей этапа электроформовки с помощью плазменно иммерсионной имплантации ионов аргона. Преимуществом плазменной имплантации аргона является возможность одновременной конформной обработки всей активной области, что позволяет использовать этот процесс для создания массового производства микросхем памяти.

**Методология и методы исследования.** Объекты исследования: МДМ структуры Pt/HfO<sub>2</sub>(2 нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(2 нм)/TiN и Pt/HfO<sub>2</sub>(6 нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(3 нм)/TaN/TiN, сформированные с помощью атомно-слоевого осаждения и магнетронного распыления до и после плазменно-иммерсионной ионной имплантации ионов аргона. Методы исследования: измерение вольт-амперных характеристик при разных температурах, импульсные измерения параметров резистивного переключения, методы теории надежности для анализа напряжения электроформовки, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Впервые показано, что в мемристорах на основе оксида гафния возникает переход между биполярным и комплементарным механизмами резистивного переключения. Этот переход связан с формированием барьера Шоттки на границе у нижнего электрода из-за высокой концентрации вакансий вблизи границы по сравнению с концентрацией вакансий в объеме оксида;
2. При энергии имплантируемых ионов Ar<sup>+</sup> (2 кэВ), соответствующей распределению дефектов по всей глубине структуры, недостаточной для перераспределения ионов гафния в нижний электрод (TaN), среднее напряжение электроформовки в мемристорной структуре Pt/HfO<sub>2</sub>(6 нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(3 нм)/TaN/TiN (с рабочими напряжениями менее 3 В) снижается от 7,1 В до 2,4 В;
3. Предложен алгоритм расчёта дозы плазменно-иммерсионной имплантации ионов аргона, основанный на численном моделировании распределения дефектов, для формирования структур с напряжением электроформовки менее 3 В;
4. Разработаны основы технологии, которая позволяет создать бесформовочный мемристор на основе оксида гафния с коэффициентом

нелинейности равным 20, неразрушающим чтением и отношением сопротивлений около 300.

**Достоверность** полученных результатов обусловлена использованием современных методов диагностики материалов и структур, проведением взаимодополняющих экспериментов, комплексным анализом полученных данных и повторяемостью результатов при большой выборке исследуемых образцов.

**Апробация работы.** Основные результаты научной работы были доложены и апробированы на международных и всероссийских конференциях:

1. Permyakova O., Zvonov P., Pankratov S., Miakonkikh A., Rogozhin A. The effect of  $\text{Ar}^+$  plasma immersion ion implantation on the electroforming voltage of  $\text{HfO}_2$ -based structures. The 15th International Conference «Micro- and Nanoelectronics – 2023» (ICMNE-2023) including the extended Session «Quantum Informatics» 2023.
2. Пермякова О.О., Рогожин А.Е., Мяконьких А.В., Смирнова Е.А., Руденко К.В., Механизмы переключения в структурах на основе  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y$ . XXVII симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника» 2023.
3. Пермякова О.О., Рогожин А.Е., Мяконьких А.В., Смирнова Е.А., Руденко К.В. Влияние амплитуды импульса на линейность обновления веса в мемристорах на основе оксида гафния. Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2022) 2022.
4. Пермякова О.О., Рогожин А.Е., Мяконьких А.В., Смирнова Е.А., Руденко К.В. Изменение механизма резистивного переключения в структуре на основе оксида гафния. XXVI симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника» 2022.
5. Permyakova O.O., Rogozhin A.E., Miakonkikh A.V., Smirnova E.A., Rudenko K.V. Analysis of STDP characteristics of  $\text{HfO}_2$ -based memristor. 9th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, Saint-Petersburg (SpbOPEN 2022) 2022.
6. Permyakova O.O., Rogozhin A.E., Modelling electroforming process under constant bias conditions. 8th International School and Conference «Saint Petersburg OPEN 2021»: Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (SPbOPEN 2021).
7. Permiakova O., Rogozhin A., Miakonkikh A.V., Smirnova E., Rudenko K. Repetitive nonlinear behaviour during RESET process in bipolar



resistive switching of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{TaO}_x\text{N}_y$  stack. The 14th International Conference «Micro- and Nanoelectronics – 2021» (ICMNE-2021) including the extended Session «Quantum Informatics» 2021.

8. Пермякова О.О., Мяконьких А.В., Руденко К.В. Моделирование резистивного переключения и процесса электроформовки в структуре  $\text{Pt}/\text{HfO}_2/\text{TaN}$  с помощью метода Монте-Карло, Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2020) 2020.

**Личный вклад.** Все результаты диссертации получены автором лично или при ее непосредственном участии. Автором лично или под ее руководством осуществлялись все электрические измерения. Выбор методов анализа и сам анализ электрических измерений осуществлялся автором. Подбор параметров исследуемых структур осуществлялся при участии автора. Планирование эксперимента по влиянию параметров имплантации из плазмы аргона, а также расчёт необходимых параметров имплантации было проведено автором. Автор осуществляла интерпретацию полученных результатов и подготовку публикаций. Все выносимые на защиту результаты получены автором лично.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 9 печатных изданиях, 9 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 8 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, 5 — в тезисах докладов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения 4 глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 137 страниц, включая 42 рисунка и 5 таблиц. Список литературы содержит 168 наименований.

## **Глава 1. Использование имплантации для повышения характеристик мемристорных структур**

Современные технологии формирования транзисторов достигли предела масштабирования, что делает необходимым разработку новых архитектурных решений. Кроме того, интенсивное применение обучаемых алгоритмов на вычислительных системах с архитектурой фон Неймана приводит к значительному энергопотреблению. Энергопотребление можно уменьшить, перейдя на специализированную архитектуру с нейроморфным процессором. В данной главе рассматривается текущее состояние мемристорных структур, которые могут быть адаптированы для использования в КМОП-технологии.

В первом разделе описано современное состояние технологии формирования кроссбар-массива мемристоров, а также требования, предъявляемые к его элементам. Во втором разделе рассматриваются современные модели описания комплементарного резистивного переключения (КРП) в мемристорных структурах металл-диэлектрик-металл (МДМ). При комплементарном РП в низкоомном состоянии ток имеет нелинейную зависимость от напряжения. В таком случае возможно формирования кроссбар-массива без дополнительных элементов. В третьем и четвертом разделах рассматриваются процессы, протекающие при электроформовке мемристорного элемента, и модели, необходимые для описания этой процедуры. Такие, как образование кислородных вакансий и стабильность их кластеров, а также модели пробоя диэлектрика под действием приложенного электрического поля и протекающего электрического тока. В пятом разделе рассматриваются механизмы проводимости в мемристорных структурах, а также параметры мемристорных элементов, полученные при аппроксимации ВАХ с помощью уравнений механизмов проводимости. В шестом разделе рассматривается влияние процессов ионной обработки на процесс электроформовки мемристорных структур, а также на воспроизводимость характеристик резистивного переключения.

## 1.1 Современное состояние технологии создания мемристорных структур на основе оксидов переходных металлов

Под резистивным переключением понимают обратимое изменение электрического сопротивления мемристорного элемента, происходящее при приложении к нему напряжения [1]. Примечательно, что состояние сопротивления мемристора является энергонезависимым. Чаще всего мемристорный элемент имеет МДМ-структуру. Изменение электрического сопротивления такого элемента может происходить из-за окислительно-восстановительных реакций на атомном уровне, то есть движении ионов внутри мемристорной структуры, в частности, междоузельных катионов [32] и анионов [33]. Катионный механизм РП связан с электромиграцией ионов материала электрода, из-за чего необходимо формирование дополнительных барьерных слоев у химически активного электрода. Анионный механизм резистивного переключения связан с движением вакансий в активном слое мемристорной структуры и не имеет указанного недостатка. Анионный механизм резистивного переключения наблюдается в мемристорных структурах на основе оксида гафния [1].

Механизмы резистивного переключения проще всего определить по форме вольт-амперных характеристик (ВАХ). Типичная петля гистерезиса ВАХ для биполярного резистивного переключения показана на рисунке 1.1 [34]. При приложении определенного напряжения (напряжения записи), ячейка находящаяся в высокоомном состоянии (HRS, high-resistance state, логический "0") может быть переведена в низкоомное состояние (LRS, low resistance state, логическая "1") и обратно. Напряжение переключения HRS→LRS обозначают  $V_{SET}$ , и соответствующий процесс называют включением. Напряжение переключения LRS→HRS обозначают  $V_{RESET}$ , и соответствующий процесс называют выключением. При этом переключение между состояниями, в зависимости от амплитуды и длительности импульса напряжения, может происходить постепенно. В таком случае, говорят о промежуточных состояниях сопротивления (IRS, intermediate resistance state). Чтение состояния элемента происходит с помощью приложения импульсов с малой амплитудой ( $V_{read}$ ), что позволяет обеспечить неразрушающее чтение.

Помимо биполярного резистивного переключения существуют и другие механизмы переключения мемристорных структур на основе оксидов пере-

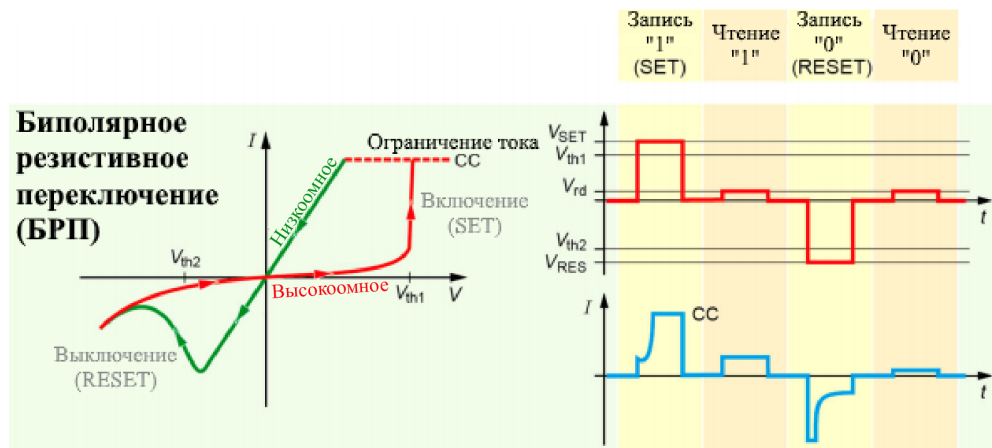


Рисунок 1.1 — Схематичная ВАХ и схема развертки для биполярного резистивного переключения [34].

ходных металлов, например, униполярное и комплементарное РП [34]. Для возникновения биполярного резистивного переключения МДМ структура должна обладать внутренней асимметрией, например, за счет различных материалов электродов или многослойным диэлектриком. В этой работе рассматриваются только асимметричные структуры с разными материалами электродов.

Обычно биполярное резистивное переключение в структурах на основе оксида гафния имеет филаментарный характер. Под филаментарным резистивным переключением понимают переключение за счет разрыва и восстановления проводящей нити (филамента). Формирование филамента происходит во время процесса электроформовки, который будет подробно описан позже. Филамент состоит из цепочки дефектов, в частности, в оксиде гафния – из вакансий кислорода. Для описания филамента часто используют модель проводящего оксида, легированного примесью n-типа. В этой модели в высокоомном состоянии филамент считается разорванным, и место его разрыва описывают с помощью потенциального барьера [1]. При приложении порогового напряжения  $V_{SET}$  подвижные доноры (ионы металла в междоузлиях или вакансии кислорода), составляющие филамент, дрейфуют в сторону разрыва, из-за чего высота и ширина потенциального барьера значительно уменьшаются вследствие локальных реакций восстановления [35]. В итоге происходит процесс включения, и структура переходит в низкоомное состояние. При приложении порогового напряжения обратной полярности  $V_{RESET}$  подвижные кислородные вакансии выталкиваются из активной области переключения. Это приводит к локальной реакции окисления и восстановлению барьера. Происходит выключение, структура переходит в высокоомное состояние. Так как в работе рассматривается РП

в оксиде гафния, дальше в работе будут рассматриваться процессы, связанные с образованием и движением вакансии кислорода, поскольку их энергетическое положение способствует протеканию тока через  $\text{HfO}_2$  (раздел 1.3).

До первой операции записи мемристорная структура требует процесса электроформовки, во время которого формируется проводящий филамент. В процессе электроформовки к структуре прикладывается напряжение в течение времени, достаточного для электрического пробоя диэлектрика. Механизмы и модели пробоя диэлектрика рассмотрены в разделах 1.3 и 1.4. Напряжение электроформовки обычно превышает рабочие напряжения. Также электроформовка является отдельным процессом для каждого элемента мемристорной структуры. Это затрудняет производство больших массивов мемристорных элементов, так как время формирования массива линейно увеличивается с ростом количества его элементов. Параметры проводящего филамента, получившегося в процессе электроформовки, обычно плохо контролируются из-за стохастической природы процесса образования дефектов в диэлектрике под действием электрического поля. Однако свойства первичного филамента влияют на дальнейшие характеристики РП структуры. Поэтому стохастичность электроформовки приводит к разбросу значений характеристик РП между ячейками с одинаковой структурой. Для решения этой проблемы разрабатываются технологии формирования структур, не требующие этапа электроформовки. Такие технологии рассмотрены в разделе 1.6. Основными параметрами, описывающими РП мемристорных структур, являются: напряжение записи ( $V_{SET}$ ,  $V_{RESET}$ ), время записи ( $t_{SET}$ ,  $t_{RESET}$ ), напряжение чтения ( $V_{read}$ ), ток чтения ( $I_{read}$ ), время чтения ( $t_{read}$ ), время сохранения состояния, отношение сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях ( $\frac{R_{HRS}}{R_{LRS}}$ ), максимально возможное число циклов перезаписи (ресурс перезаписи), энергия, требуемая для записи одного бита и коэффициент нелинейности. Для описания нейроморфных характеристик мемристорной структуры вводятся дополнительные параметры.

К мемристорам в качестве элементов резистивной памяти выдвигаются следующие требования:

- Для того чтобы элемент RRAM был совместим с КМОП, напряжение записи должно быть менее 0,7 В, согласно международному плану по развитию полупроводниковой технологии [36]. Либо меньше нескольких единиц вольт, чтобы иметь преимущество над быстрой Flash памя-

- тью, значение рабочих напряжения которой, как правило, более пяти вольт [37];
- Время записи элемента RRAM должно быть менее 30 нс, поскольку такое время характерно для элементов DRAM памяти [38];
  - Напряжение чтения должно быть значительно меньше, чем напряжения записи для того, чтобы предотвратить изменение значения сопротивления элемента RRAM во время считывания состояния. Но его значение должно превышать 10% от напряжения записи для решения дилеммы напряжения-времени [39];
  - Ток чтения ( $I_{read}$ ) в низкоомном состоянии должен быть выше, чем 100 нА, для того чтобы быть считываемым, после зарядки конденсатора (около 30 фФ) линии бит;
  - Значение сопротивления в высокоомном состоянии должно быть высоким, для того чтобы обеспечивать малое потребление элемента в выключенном состоянии;
  - К параметру  $\frac{R_{HRS}}{R_{LRS}}$  не предъявляются специфические технологические требования, однако этот параметр часто сравнивается для различных элементов RRAM [4]. Значения состояний сопротивления должны быть различимы в используемой архитектуре RRAM. Для архитектуры 1T1R отношение значений сопротивлений высокоомного и низкоомного состояний должно быть более 10 [40]. Причем уменьшение латерального размера мемристорного элемента до нескольких десятков нанометров приводит к увеличению необходимого значения  $\frac{R_{HRS}}{R_{LRS}}$ . Меньшие значения также могут быть использованы, но это потребует внесения изменений в архитектуру RRAM;
  - Состояние элемента RRAM должно сохраняться в течение 10 лет при температуре 85°C и при напряжении чтения;
  - Число циклов перезаписи состояния элемента RRAM должно находиться в диапазоне от  $10^4$  до  $10^6$  циклов перезаписи или превосходить эти значения. Так как эти значения числа циклов перезаписи характерны для Flash памяти [3];
  - Необходимо, чтобы элемент RRAM не изменял своего состояния при совершении операции с другими элементами RRAM этого же массива;
  - Энергия требуемая для записи одного бита должна быть менее или порядка 10 пДж на операцию [4];

- Для того чтобы плотность записи информации была сравнима с Flash памятью размер элемента RRAM не должен превышать  $576 \text{ нм}^2$  [4];
- Возможность формирования кроссбар-массивов мемристоров друг над другом. Это позволило бы увеличить плотность записи информации подобно 3D-NAND архитектуре.

Для построения нейроморфных систем на основе мемристоров также важны:

- Возможность работы мемристора в аналоговом режиме с множеством состояний. Желательно, чтобы мемристорная ячейка имела хотя бы 256 различных состояний, чтобы поддерживать работу глубоких нейронных сетей, значения весовых коэффициентов которых представлены в виде однобайтовых целых чисел (INT8) [41; 42]. Такой подход позволяет снизить потребляемую мощность при использовании обученной сети, не приводя к значительному уменьшению точности по сравнению с обычной нейронной сетью, в которой веса представлены в формате чисел с плавающей запятой;
- Для предсказуемого изменения сопротивления мемристорного элемента при обучении в реальном времени необходимо линейное обновление веса мемристорного элемента [43].

При реализации элемента энергонезависимой памяти лучшие характеристики были показаны для структур на основе оксидов гафния, тантала и циркония [4]. В частности, можно выделить низкие рабочие напряжения порядка 1 В [44] и высокий ресурс перезаписи устройств на основе оксида тантала, более  $10^{10}$  циклов перезаписи [7].

Наиболее часто упоминаются две архитектуры RRAM: кроссбар-массив [45] и вертикальный кроссбар-массив [42; 46]. Кроссбар-массив мемристоров представляет собой набор параллельных шин – линий битов и перпендикулярных им линий слов. В месте пересечения линий расположены мемристоры. Основным преимуществом такой архитектуры является простота формирования. Однако для нее характерна проблема ошибки чтения, из-за которой состояние элемента в высокоомном состоянии может ошибочно считываться, как низкоомное (рисунок 1.2а) [8]. Эта ошибка происходит из-за протекания тока в процессе считывания через соседние элементы с меньшим сопротивлением. Для решения этой проблемы и сохранения плотности мемристорных элементов была предложена вторая архитектура вертикального кроссбар-массива –

3D-VRAM [46]. Процесс формирования вертикального кроссбар-массива можно разбить на несколько этапов, (1) формирование первого слоя металлизации с помощью последовательного осаждения нескольких слоев металл/ $\text{SiO}_2$ ; (2) формирование тренчей с помощью одного процесса реактивного ионного травления до нижнего слоя  $\text{SiO}_2$ ; (3) конформное осаждение тонкого слоя диэлектрика на боковые стенки тренчей; (4) заполнение тренчей с помощью материала верхнего электрода; (5) формирование контакта к электродам линии слов с помощью реактивного ионного травления. Таким образом, вертикальный кроссбар-массив представляет собой столбчатую структуру, в которой мемристорные ячейки находятся на пересечении каждой плоскости линии слов и вертикального электрода линии битов. Для уменьшения влияния ошибки чтения в основании каждой линии битов 3D-VRAM должен находиться вертикальный транзистор, что значительно усложняет процесс формирования вертикального кроссбар-массива.

Ошибка чтения также может быть решена в плоском кроссбар-массиве. Это можно сделать, добавив дополнительный элемент, который будет задавать направление проходящего по шине тока, последовательно каждой мемристорной ячейки. Однако это существенно усложнит процесс изготовления кроссбар-массива: при использовании в качестве дополнительного элемента транзистора (архитектура 1T1R) будет ограничено масштабирование RRAM, а при использовании диода (архитектура 1D1R) невозможно использовать структуры с биполярным резистивным переключением [8]. При этом при применении мемристорных структур с самовыпрямлением можно избежать использования дополнительного элемента. Например, вместо мемристорных структур с биполярным РП могут быть использованы мемристорные структуры с комплементарным РП (1.2в). Но значительным недостатком структур с комплементарным переключением является разрушающее чтение.

Комплементарное РП впервые наблюдалось для двух встречно соединённых мемристорных МДМ структур (МДМДМ структуры) с биполярным резистивным переключением [47]. В таком случае резистивное переключение происходит поочередно в двух мемристорных МДМ структурах (рисунок 1.2в). Например, пусть структура находится в состоянии  $i$  (рисунок 1.2в), при котором проводящий филамент нижней структуры является разорванным. В таком случае состояние МДМДМ структуры является высокоомным так как мемристоры соединены последовательно. При увеличении напряжения до восстановления



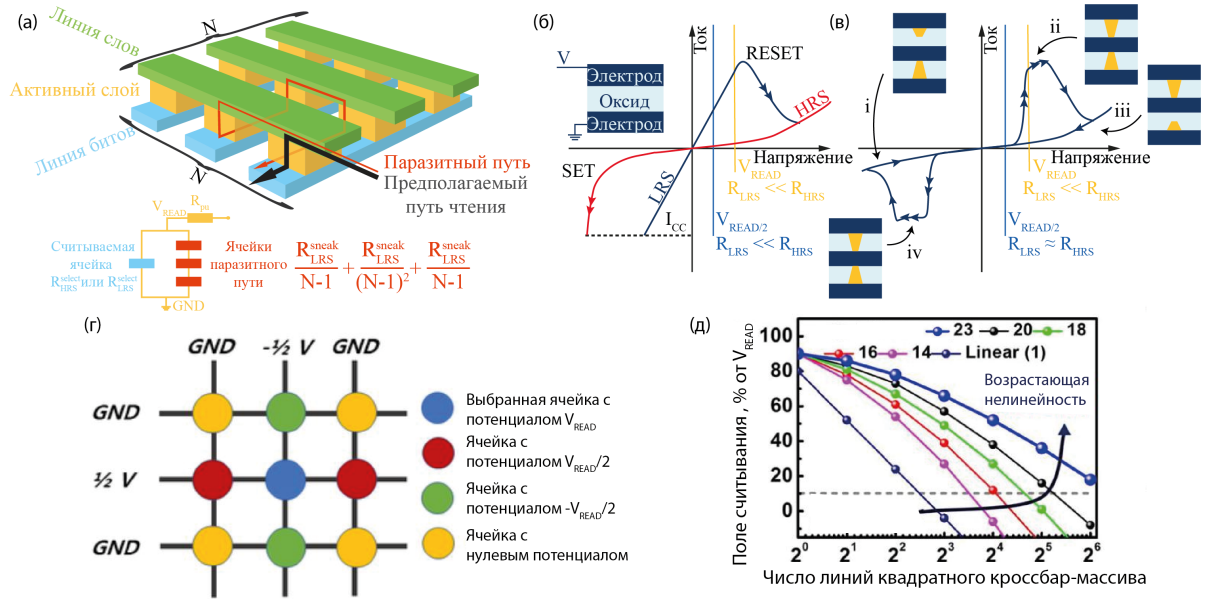


Рисунок 1.2 — (а) Схема кроссбар-массива и паразитного пути при чтении состояния. (б) Схематическая ВАХ биполярного резистивного переключения. (в) Схематическая ВАХ комплементарного резистивного переключения. (г) Схема процедуры чтения с половинным потенциалом. (д) Зависимость процента падения напряжения на считываемом элементе кроссбар-массива в состоянии "0" от размера этого массива, если все другие элементы находятся в состоянии "1" [9].

филамента, МДМДМ структура перейдет в низкоомное состояние ii. Дальнейшее увеличение напряжения может привести к разрыву второго филамента и переходу к высокоомному состоянию iii, которое является подобным состоянию i. Переключение при напряжении противоположной полярности происходит подобным образом.

Особенность комплементарного РП заключается в том, что состояния сопротивления мало различимы при напряжениях ниже порогового. В этом случае можно использовать схему чтения с половинным потенциалом (рисунок 1.2г). В такой схеме на линии слов и битов выбранной ячейки подается напряжение  $\frac{V_{\text{read}}}{2}$ , а на остальные – 0 В. В этом случае на выбранной ячейке падение потенциала будет составлять  $V_{\text{read}}$ , а на всех остальных ячейках –  $\frac{V_{\text{read}}}{2}$ . В таком случае высокоомное и низкоомное состояния будут различимы при напряжении чтения выше порогового, а при напряжениях ниже порогового состояния будут считываться как высокоомные.

Одной из основных характеристик комплементарного резистивного переключения с точки зрения ошибки чтения является коэффициент нелинейности

$(NL)$ , который определяется следующим образом:

$$NL = \frac{I(V_{read})}{I(\frac{V_{read}}{2})}, \quad (1.1)$$

где  $I(V_{read})$  – ток проходящий через структуру в низкоомном состоянии при напряжении  $V_{read}$ ,  $I(\frac{V_{read}}{2})$  – ток проходящий через структуру при напряжении  $\frac{V_{read}}{2}$ . Большие значения коэффициента нелинейности при постоянных значениях сопротивления в низкоомном и высокоомном состояниях позволяют сформировать кроссбар-массив с большим числом элементов (рисунок 1.2д).

Одним из методов определения предельного размера кроссбар-массива является относительное изменение потенциала между высокоомным и низкоомным состояниями считываемой мемристорной ячейки на подтягивающем резисторе [48]. Значение сопротивления такого резистора обычно выбирают равным среднему геометрическому значений сопротивления высокоомного и низкоомного состояний отдельной мемристорной ячейки. В этом методе предполагается, что все мемристорные ячейки кроссбар-массива, кроме считываемой, находятся в низкоомном состоянии. В таком случае, кроссбар-массив может быть представлен в виде эквивалентной цепи, содержащей 4 резистора (рисунок 1.2а). При этом полное активное сопротивление квадратного кроссбар-массива без считываемой мемристорной ячейки зависит от размера массива, которое можно определить согласно уравнениям Кирхгофа:

$$R_{sneak} = 2 \frac{R_{LRS}^{sneak}}{N-1} + \frac{R_{LRS}^{sneak}}{(N-1)^2}, \quad (1.2)$$

где  $N$  – число линий квадратного кроссбар-массива,  $R_{sneak}$  – полное сопротивление кроссбар-массива без считываемой мемристорной ячейки,  $R_{LRS}^{sneak}$  – сопротивление не считываемой мемристорной ячейки в низкоомном состоянии при соответствующем потенциале (рисунок 1.2г). Полное сопротивление эквивалентной цепи описывающей состояние мемристорной элемента кроссбар-массива можно записать следующим образом:

$$R_{HRS,senes} = \frac{R_{HRS}^{select} \cdot R_{sneak}}{R_{HRS}^{select} + R_{sneak}}, \quad (1.3)$$

$$R_{LRS,senes} = \frac{R_{LRS}^{select} \cdot R_{sneak}}{R_{LRS}^{select} + R_{sneak}}, \quad (1.4)$$

где  $R_{HRS,senes}$ ,  $R_{LRS,senes}$  – полное сопротивление эквивалентной цепи при считывании мемристорной ячейки, находящийся в высокоомном или низкоомном состоянии, соответственно.  $R_{HRS}^{select}$ ,  $R_{LRS}^{select}$  – сопротивление отдельной

считываемой мемристорной ячейки при напряжении чтения в высокоомном и низкоомном состоянии, соответственно. Тогда относительное изменение потенциала на подтягивающем резисторе будет равно:

$$\frac{\Delta V}{V_{pu}} = \frac{V_{out,HRS}}{V_{pu}} - \frac{V_{out,LRS}}{V_{pu}} = \frac{R_{pu}}{R_{HRS,seses} + R_{pu}} - \frac{R_{pu}}{R_{LRS,seses} + R_{pu}}, \quad (1.5)$$

где  $R_{pu}$  – сопротивление подтягивающего резистора. Максимальное число линий квадратного кроссбар-массива соответствует минимальному значению  $\frac{\Delta V}{V_{pu}}$ , превосходящему 10% (рисунок 1.2д) [49]. Например, из структур  $Ti/HfO_2/TiO_x/Pt$  с коэффициентом нелинейности 23 можно сформировать кроссбар-массив, который имеет  $64^2$  линий слов и битов (рисунок 1.2д). Структуры с биполярным РП без дополнительного выпрямления позволяют сформировать кроссбар-массив, который имеет 4 линии слов и битов [9]. Помимо возможного увеличения размера кроссбар-массива, наличие нелинейности приводит к снижению мощности, потребляемой кроссбар-массивом во время чтения, из-за снижения токов, проходящих через не считываемые элементы [50].

В последнее время было опубликовано значительное количество работ по мемристорным МДМ структурам с комплементарным РП. Стабильное комплементарное РП в МДМ структурах было продемонстрировано для устройств на основе  $HfAlO_x$  [51],  $ZnO$  [10],  $ZnO/SiO_x/ZnO$  [11],  $ZnSnO$  [52],  $Ta_2O_5$  [53] и  $HfO_x$  [12]. Предложенные процессы формирования таких структур и модели описания комплементарного резистивного переключения подробно рассмотрены в разделе 1.2.

Другой проблемой при формировании мемристорных структур является необходимость процесса электроформовки (обратимого пробоя диэлектрика), во время которого происходит формирование филамента. Чтобы пробой был обратимым, при приложении напряжения необходимо внешнее ограничение тока, позволяющее снизить локальный разогрев в месте пробоя, а значит и размер образованной дефектной области – проводящего филамента. Напряжение электроформовки значительно превышает значения напряжения включения и выключения мемристорной структуры. Причем, значение напряжения, достаточное для электроформовки, может отсутствовать в интегральной схеме, поэтому оно должно подаваться извне. В кроссбар-массиве элементы расположены таким образом, что при электроформовке элемента на каждом соседнем сформированном элементе напряжение в три раза меньше напряжения электроформовки (рисунок 1.2а). Если напряжение электроформовки

превышает рабочие напряжения более чем в три раза, возможна деградация уже сформированных элементов массива. Кроме того, сопротивление структур до электроформовки превышает сопротивление в высокоомном состоянии на несколько порядков, и их отношение может превышать значение  $10^5$  [54]. Это осложняет процесс электроформовки мемристорных ячеек составляющих кроссбар-массив, из-за наличия токов, протекающих через уже сформированные элементы, подобных тем, что возникают при ошибке чтения (рисунок 1.2а). Необходимость формировать элементы кроссбар-массива отдельно друг от друга приводит к тому, что время формирования кроссбар-массива будет линейно возрастать с увеличением числа составляющих его элементов. Также во время электроформовки образуется филамент, отвечающий за резистивное переключение. Поэтому разброс параметров РП между мемристорными ячейками с одинаковой структурой связан со стохастичностью процесса электроформовки [43]. В то же время, бесформовочные мемристорные структуры имеют меньший разброс параметров РП [24; 27; 30; 55]. Методы формирования структур, не требующие этапа электроформовки, и примеры этих структур рассмотрены в разделе 1.6.

## 1.2 Комплементарное резистивное переключения в структурах металл-диэлектрик-металл

Одним из способов реализации кроссбар-массива с высокой плотностью является использование самовыпрямляющих мемристорных элементов. Существует несколько методов формирования таких элементов, например, формирование встроенного диода в структурах p-Si/SiO<sub>2</sub>/n-Si [56], Pt/BiFeO<sub>3</sub>/Nb:STO [57] и Pt/TaO<sub>x</sub>/n-Si [58], формирование многослойных мемристорных структур с комплементарным РП Au/h-BN/graphene/h-BN/Ag [59], формирование МДМ структур с комплементарным РП, примеры таких структур рассматриваются в этой главе. Одними из наиболее простых с точки зрения формирования являются самовыпрямляющие МДМ структуры с комплементарным РП. Недавно такое РП было показано в МДМ структурах на основе оксидов переходных металлов, например, Ta<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>/TaO<sub>y</sub> [60] и HfO<sub>2</sub> [61]. Также наблюдалась нелинейная зависимость тока от напряжения в низкоомном состоянии подобная

комплементарному РП [62; 63], однако подробное исследование комплементарного РП не проводилось.

Наиболее часто для описания комплементарного РП используется филаментарная модель в которой предполагается, что комплементарное РП происходит вследствие дрейфа кислородных вакансий в активной области мемристора (рисунок 1.3а,б). Эта модель была предложена для симметричных структур  $\text{TiN}/\text{HfO}_x/\text{TiN}$  с не полярным РП [64], но она часто используется для описания комплементарного РП в асимметричных структурах [12; 60; 65–72].

Дрейф кислородных вакансий в этой модели происходит следующим образом. Пусть филамент в какой-то момент времени разорван вблизи нижнего электрода вследствие предыдущего процесса выключения. Большая часть вакансий, составляющих филамент, находится вблизи верхнего электрода (I, рисунок 1.3а,б). Тогда при включении филамент будет восстановлен за счет дрейфа ионов (II, рисунок 1.3а,б). При этом наблюдается максимальная проводимость мемристорной ячейки. Дальнейшее увеличение положительного напряжения приводит к разрыву филамента вблизи верхнего электрода из-за миграции ионов вниз (III, рисунок 1.3а,б). Это приводит к переходу структуры ко второму высокоомному состоянию, подобному по значению первому высокоомному состоянию филамента. Но в этих наибольшая концентрация кислородных вакансий находится вблизи противоположных границ с электродами. Приложение отрицательного напряжения приводит к обратному перераспределению вакансий составляющих филамент ( $\text{III} \rightarrow \text{IV} \rightarrow \text{V}$ , рисунок 1.3а,б). Такое перераспределение вакансий возможно из-за значительного уменьшения энергии активации миграция ионов при локальном джоулевым нагреве проводящего филамента [73]. Переход от биполярного к комплементарному механизму РП происходил при увеличении внешнего ограничения тока (например, от 1 мА до 4 мА [64]). Увеличение тока, протекающего через структуру, приводило к более интенсивному нагреву филамента и последующему его разрыву при напряжении выше напряжения включения. В другой модели для симметричных мемристорных структур (например,  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ ) предполагалось подобное перестроение части филамента [74], однако применение модели к асимметричной структуре сталкивается с определенными трудностями.

Основным недостатком представленного подхода при описании перехода к комплементарному РП в асимметричных структурах является предположение об отсутствии генерации новых кислородных вакансий после электроформовки.

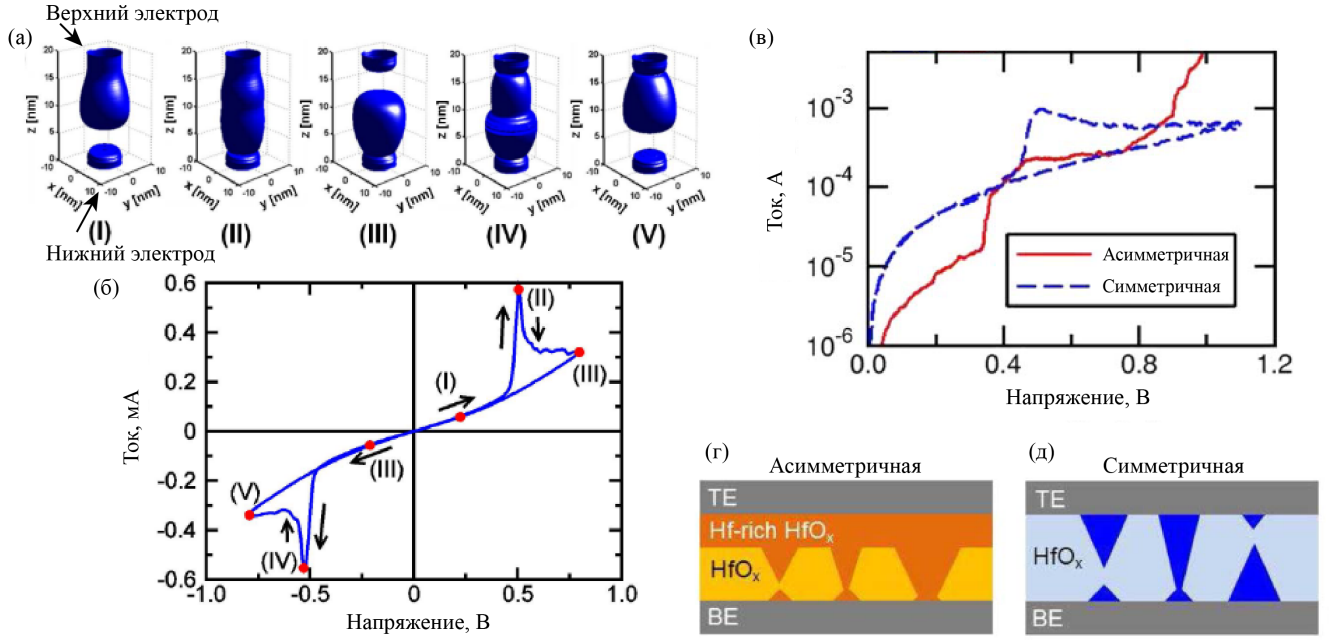


Рисунок 1.3 — Процессы, происходящие при комплементарном РП в МДМ структурах в рамках распространенной модели, и характеристики такого переключения. (а) Контуры распределения плотности дефектов, полученные с помощью моделирования методом конечных элементов. Значения  $z = 0$  и  $z = 20$  соответствуют границам с нижним и верхним электродами, соответственно. (б) ВАХ мемристорной структуры с комплементарным РП. (в) Сравнение ВАХ для симметричной (синяя пунктирная линия) и ассиметричной структур (красная сплошная линия). (г) и (д) Схематичные модели переключения в ассиметричной и симметричной структурах [64].

Однако при восстановлении филамента во время процесса включения, дальнейшее увеличение напряжения должно приводить к генерации новых вакансий (1.3в,г). Из-за этого представленную модель трудно использовать для описания комплементарного РП в ассиметричных структурах. Кроме того, в ассиметричных структурах при комплементарном РП токи утечки могут быть меньше, чем при биполярном РП [60], что противоречит предложенной модели. Таким образом, требуется разработка новой модели для описания перехода БРП  $\rightarrow$  КРП в ассиметричных структурах.

Для описания комплементарного РП в ассиметричных МДМ структурах также предлагалось несколько моделей [9; 13]. Например, модель учитывающая модуляцию туннельного барьера хорошо описывают нелинейную зависимость тока от напряжения в низкоомном состоянии. Схема одной из таких моделей для структуры  $\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{TiO}_Y/\text{TiO}_X/\text{Pt}$  представлена на рисунке 1.4 [9].

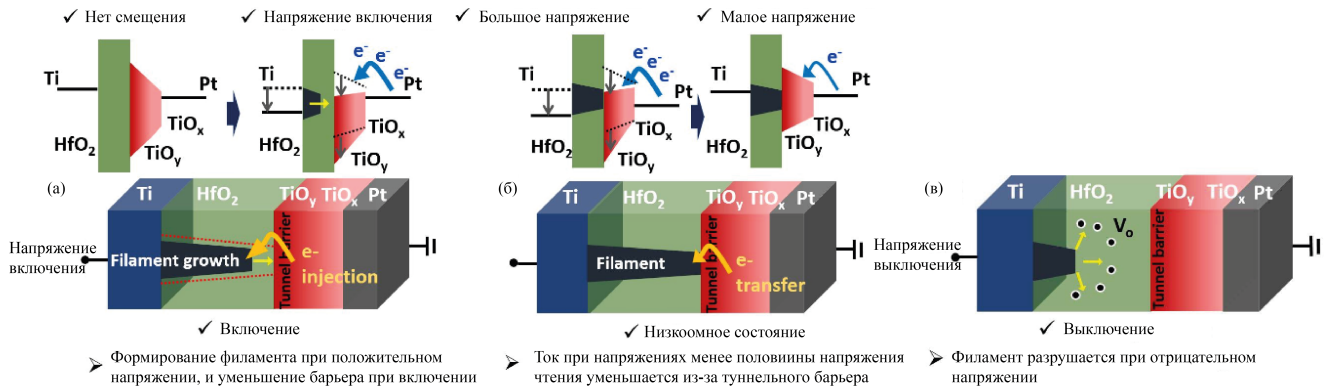


Рисунок 1.4 — Схематичное представление комплементарного резистивного переключения в МДМ структурах, учитывающая модуляцию туннельного барьера вблизи инертного электрода. (а) Понижение туннельного барьера  $\text{TiO}_Y$ , и формирование филамента в  $\text{HfO}_2$ . (б) Модуляция высоты туннельного барьера в низкоомном состоянии, вызванная изменением числа инжектируемых электронов. (в) Операция выключения, разрушение филамента в  $\text{HfO}_2$  [9].

В рамках этой модели предполагалось постоянное наличие туннельного барьера вблизи химически инертного электрода в слоях  $\text{TiO}_Y/\text{TiO}_X$  (рисунок 1.4). При приложении к мемристорной структуре напряжения включения филамент восстанавливался в слое  $\text{HfO}_2$  из-за дрейфа вакансий, но не слоях  $\text{TiO}_Y/\text{TiO}_X$ . Однако под действием высокого электрического поля туннельный барьер снижался (рисунок 1.4а). Поэтому состояние структуры можно было прочесть при напряжении  $V_{READ}$ , тогда как при напряжении  $\frac{V_{READ}}{2}$  величины электрического поля было недостаточно для значительного уменьшения туннельного барьера (рисунок 1.4б). Это приводило к наблюдаемой нелинейной зависимости тока от напряжения в низкоомном состоянии мемристорной структуры. При высоком напряжении противоположной полярности в слое  $\text{HfO}_2$  происходил разрыв филамента, без изменения ширины туннельного барьера в слоях  $\text{TiO}_Y/\text{TiO}_X$  (рисунок 1.4в). При этом для ячеек с наибольшим коэффициентом нелинейности наблюдается наименьшее значение тока выключения.

Коэффициент нелинейности структуры  $\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{ТВ}/\text{Pt}$  (ТВ – слой, обеспечивающий формирование туннельного барьера на границе с электродом) зависел от параметров слоев ТВ: (i) более высокие значения коэффициента нелинейности (1.1) наблюдались при использовании в качестве слоя ТВ пленок  $\text{TiO}_X$  по сравнению с пленками  $\text{AlO}_X$  и  $\text{TaO}_X$ . Предположительно, величина коэффициента нелинейности была связана с зонной структурой используемого материала; (ii) при толщине слоя  $\text{TiO}_X$  раной 6 нм наблюдалось наибольшее

значение коэффициента нелинейности, равное 18, тогда при меньших и больших толщинах этого слоя значения коэффициента нелинейности были меньше; (iii) отжиг слоя структуры  $\text{TiO}_x/\text{Pt}$  (до формирования  $\text{HfO}_2$  слоя в исследуемой структуре) в кислородной атмосфере при температуре  $300^\circ\text{C}$  приводил к формированию  $\text{TiO}_y/\text{TiO}_x/\text{Pt}$  и увеличению коэффициента нелинейности. После отжига наибольший коэффициент нелинейности, равный 23, наблюдался при толщине слоя  $\text{TiO}_y/\text{TiO}_x$ , равной 10 нм.

Эта модель использовалась для описания нелинейной ВАХ в низкоомном состоянии использовалась для структур  $\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  [16]. Хотя в отличие от работы [9], нелинейные характеристики резистивного переключения для структур с  $\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{TiO}_2/\text{TiN}$  не наблюдались, но они наблюдались для структуры  $\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ . При толщине слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равной 1 нм, значение коэффициента нелинейности составляло 37. В структурах с толщиной слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равной 3 нм, нелинейная зависимость тока от напряжения в низкоомном состоянии не наблюдалась. Авторы связывают этот результат с пробоем более толстого слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из-за большего напряжения электроформовки, приведшего к разрушению туннельного барьера. Модель, учитывающая модуляцию туннельного барьера, использовалась для описания нелинейной зависимости тока от напряжения в других экспериментальных работах, в которых исследовалось резистивное переключение в структурах с дополнительным тонким слоем, обеспечивающим туннельный барьер [10; 15; 68; 75; 76]. Также эта модель была использована при построении численной модели для моделирования резистивного переключения в структуре  $\text{W}/\text{WO}_3/\text{WO}_x/\text{W}$  [77]. В рамках этой модели трудно описать уменьшение сопротивления перед выключением мемристорного элемента, которое наблюдается для подобных ВАХ в других работах [67; 70; 78].

Еще одна модель, используемая для описания возникновения комплементарного резистивного переключения в структурах  $\text{Pt}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}/\text{Pt}$  и  $\text{Pt}/\text{HfO}_2/\text{Hf}/\text{Pt}$ , основана на модуляции барьера Шоттки вблизи химически активного электрода вследствие окисления этого электрода [13]. В рамках этой модели предполагается, что комплементарное резистивное переключение наблюдается, если на обеих границах с электродами формируются барьеры Шоттки, а биполярное РП наблюдается, если контакт с химически активным электродом является омическим (рисунок 1.5). Тип контакта зависит от степени окисления химически активного электрода из Ta, которая в свою очередь зависит от толщины слоя Ta. При толщине слоя Ta, равной 5 нм, на границе



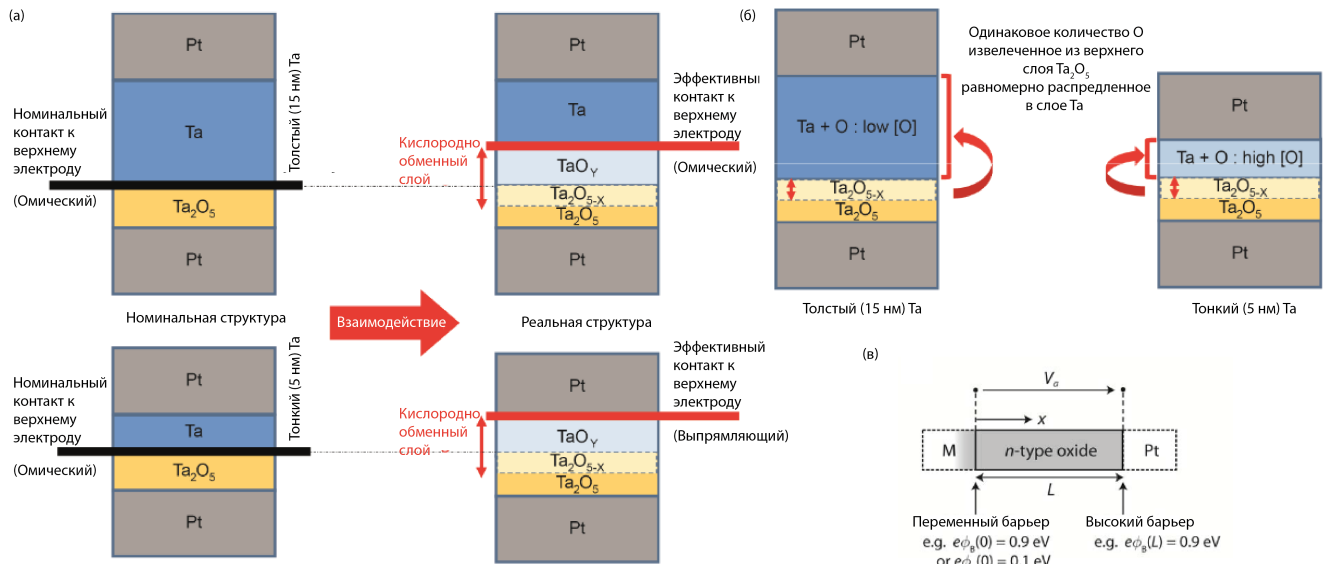


Рисунок 1.5 — Схема процессов в рамках модели комплементарного резистивного переключения в МДМ структуре, учитывающей модуляции барьера Шоттки вблизи химически активного электрода. Схемы образования барьера Шоттки или омического контакта в структурах с различной толщиной Ta: (а) из-за переноса границы с электродом, (б) из-за частичного окисления электрода. (в) Модельная схема структуры [13].

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta предполагался выпрямляющий контакт, тогда как для толщины слоя Ta, равной 15 нм – омический контакт. Было предложено два механизма изменения типа контакта. Первый случай предполагает переход от омического к выпрямляющему контакту Шоттки из-за полного окисления тонкого слоя Ta толщиной 5 нм, из-за чего граница диэлектрика с электродом смещалась от границы Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta к Pt (рисунок 1.5а). При использовании слоев Ta с толщиной 15 нм, контакт диэлектрика к электроду оставался внутри слоя Ta, из-за чего омический контакт сохранялся. Во втором случае предполагалось, что при окислении Ta до TaO<sub>x</sub> слой сохранял металлические свойства, но его работа выхода увеличивалась (рисунок 1.5б) [79]. Возникновение комплементарного или биполярного резистивного переключения не связано с различием в профилях концентрации кислородных вакансий в филаменте. Это связано с тем, что при толщине химически активного электрода более 5 нм значение напряжения электроформовки оставалось таким же. В рамках этой модели трудно объяснить появление комплементарного и биполярного резистивного переключения в одной и той же мемристорной ячейке, так как формирование кислородного резервуара в основном происходит во время электроформовки [34], а для

изменения работы выхода электрода на несколько десятых электронвольт необходимо значительное окисление электрода во время РП [79]. Корректность этой модели подтверждается и в другой работе [53].

В различных публикациях встречается противоречивая информация о том, что комплементарное резистивное переключение появляется при увеличении внешнего ограничения тока (например, от 1 мА до 3 мА [66]) [53; 72], либо при его уменьшении [69], либо вовсе не зависит от величины используемого внешнего ограничения тока во время электроформовки [12]. Последний эффект может быть вызван не совсем корректной процедурой измерения. В этой работе использовался параметрический анализатор, в котором контроль внешнего ограничения тока происходит недостаточно быстро по сравнению со временем пробоя диэлектрика [80; 81] (раздел 2.4).

Кроме того, модель комплементарного резистивного переключения в мемристорных структурах должна объяснять следующие экспериментальные результаты. Комплементарное РП наблюдалось при формировании "слабого" филамента во время электроформовки [51]. Воспроизводимость ВАХ комплементарного РП наблюдалась в структурах  $W/Nb_2O_{5-x}/NbO_y/Pt$  по сравнению со структурой с двумя электродами из платины [65].

Таким образом, существующие модели комплементарного РП в асимметричных мемристорных МДМ структурах обладают рядом недостатков. Поэтому необходима новая модель, которая дополнит описание комплементарного РП и устранил описанные раньше противоречия.

### 1.3 Процессы образования кислородных вакансий в оксиде гафния при формировании филамента

Деградация пленки диэлектрика происходит из-за возникновения дефектов и протекания в нем электрического тока через филамент, составленный из таких дефектов. В  $HfO_2$  такими дефектами являются вакансии кислорода ( $V_O$ ) [1]. Это связано с тем, что положение уровней энергии  $V_O$  в запрещенной зоне оксида гафния делает приоритетным механизм туннелирования именно через  $V_O$  [35]. Из-за близости энергетических уровней  $V_O$  (ловушек) и уровней Ферми электродов [82], например,  $TiN$ ,  $Pt$ ,  $W$ . При этом транспорт электронов

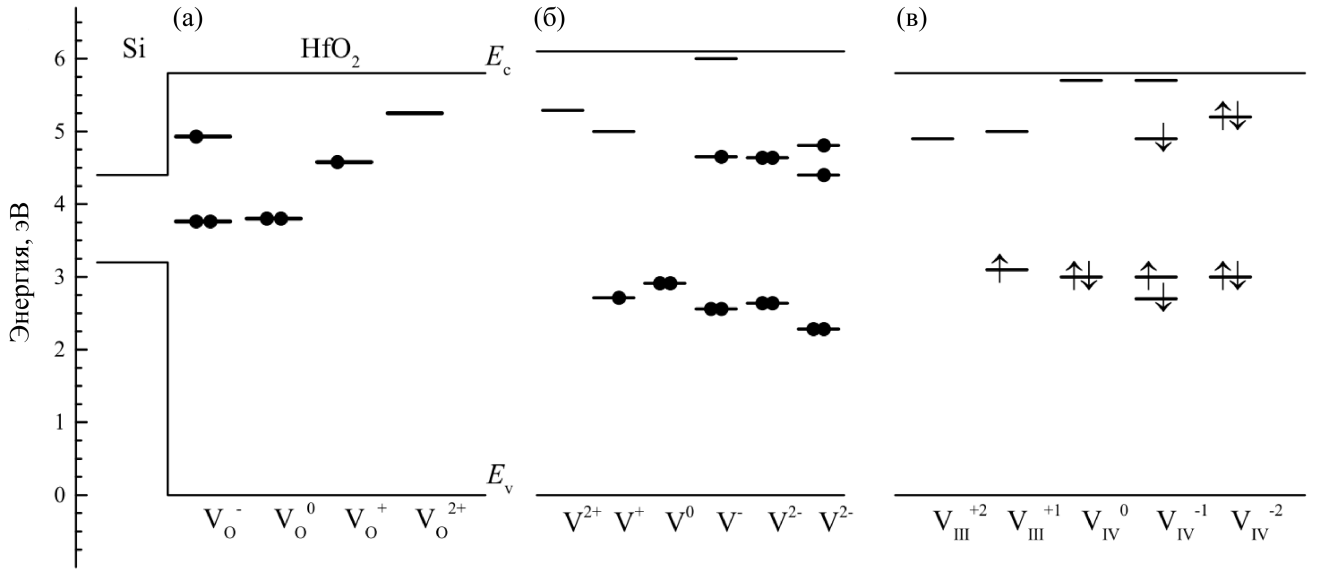


Рисунок 1.6 — Положение ловушечных уровней в запрещенной зоне оксида гафния при различных зарядах вакансий кислорода. (а) Положение ловушечных уровней в оксиде гафния с кубической сингонией относительно запрещенной зоны кремния. (б) Положение ловушечных уровней четырехжды координированных вакансий кислорода в моноклинном оксиде гафния. (в) Положение ловушечных уровней четырехжды и трижды координированных вакансий кислорода [84].

в оксиде гафния происходит с участием глубоких электронных ловушек [35; 83], которые расположены в середине запрещенной зоны. Энергетическая структура уровней кислородных вакансий, рассчитанная с помощью моделирования из первых принципов для различных сингоний  $\text{HfO}_2$ , приведена на рисунке 1.6. Различия в положении энергетических уровней связано с использованием различных расчетных моделей. Аморфный  $\text{HfO}_2$  в основном близок по структуре к моноклинному  $\text{HfO}_2$  [84]. Наличие вакансии Hf не приводит к появлению дополнительных энергетических уровней внутри запрещенной зоны  $\text{HfO}_2$  [85].

Статистику пробоя оксида гафния можно описать с помощью метода анализа времязависимого пробоя диэлектрика (TDDDB, time dependent dielectric breakdown). Использование теста TDDDB возможно если пробой диэлектрика происходит из-за разрыва полярной связи металл-кислород [86]. Согласно теории функционала плотности в объеме моноклинного оксида гафния стандартная энергия разрыва связи (или изменение энтальпии при разрыве связи) Hf-O превышает 6 эВ [85; 87; 88]. А в предельном случае, когда электрическое поле совпадает по направлению с ориентацией полярной связи – не ниже 5

эВ [87]. Столь высокая энергия, необходимая для разрыва связи, делает этот процесс маловероятным. Недавно было показано, что энергия необходимая для генерации вакансий кислорода может быть значительно ниже в случае дополнительной инъекции электронов в оксид гафния [87].

Формирование кислородных вакансий под действием электрического поля в  $\text{HfO}_2$  наиболее вероятно вблизи глубоких ловушек, соответствующих низкокоординированным ионам Hf, а также вытянутым связям Hf-O (рисунок 1.7а,б) [89]. Низкокоординированным ионом называют ион, который имеет меньшее количество соседних атомов или ионов вокруг себя в кристаллической структуре, по сравнению с ионами, имеющими более высокую координацию. Для оксида гафния низкокоординированными ионами будут считаться ионы гафния с координационным числом менее 4, то есть ионы гафния координированные с четырьмя ионами кислорода. Разрыв связи Hf-O в кластере с четырех-координированным атомом кислорода (связь 1 иона кислорода и 4 ионов гафния) приводит к формированию четырех-координированной вакансии кислорода. Разрыв связи Hf-O в кластере с трех-координированным атомом кислорода – к трех-координированной вакансии [90]. Расчеты методом функционала плотности для  $\alpha\text{-HfO}_2$  и исследование МОП структур с помощью фотоэлектронной спектроскопии показали, что глубокие уровни ловушек, которые способствуют пробое диэлектрика, находятся на расстоянии 2,0-3,5 эВ от дна зоны проводимости внутри запрещенной зоны [89]. Такие глубокие уровни приводят к захвату электронов с достаточным временем для их локализации на двух или трех ионах Hf, приводя к образованию поляронов (рисунок 1.7а). Полярон представляет собой квазичастицу, состоящую из электрона и сопровождающего его поля упругой деформации решетки. Образование поляронов приводит к вытягиванию связей Hf-O в среднем на 0,12 Å, соответствующих ионам Hf на которых локализован электрон. Возможен и захват второго электрона с формированием би-полярона (рисунок 1.7б), в таком случае связи Hf-O дополнительно вытягиваются в среднем на 0,09 Å. Вытягивание связи Hf-O приводит к уменьшению энергии необходимой для разрыва этой связи до значений 1,5 эВ и до 0,82 эВ в зависимости от конфигурации, соответственно [87]. Минимально возможная пороговая энергия 0,82 эВ возможна только в том случае, если пары дефектов находятся друг от друга на расстоянии более 7 Å [87]. Стоит отметить, что поляронные состояния в идеальном моноклинном  $\text{HfO}_2$  являются поверхностными, с энергией 0,13 эВ [91], из-за чего время жизни электрона в

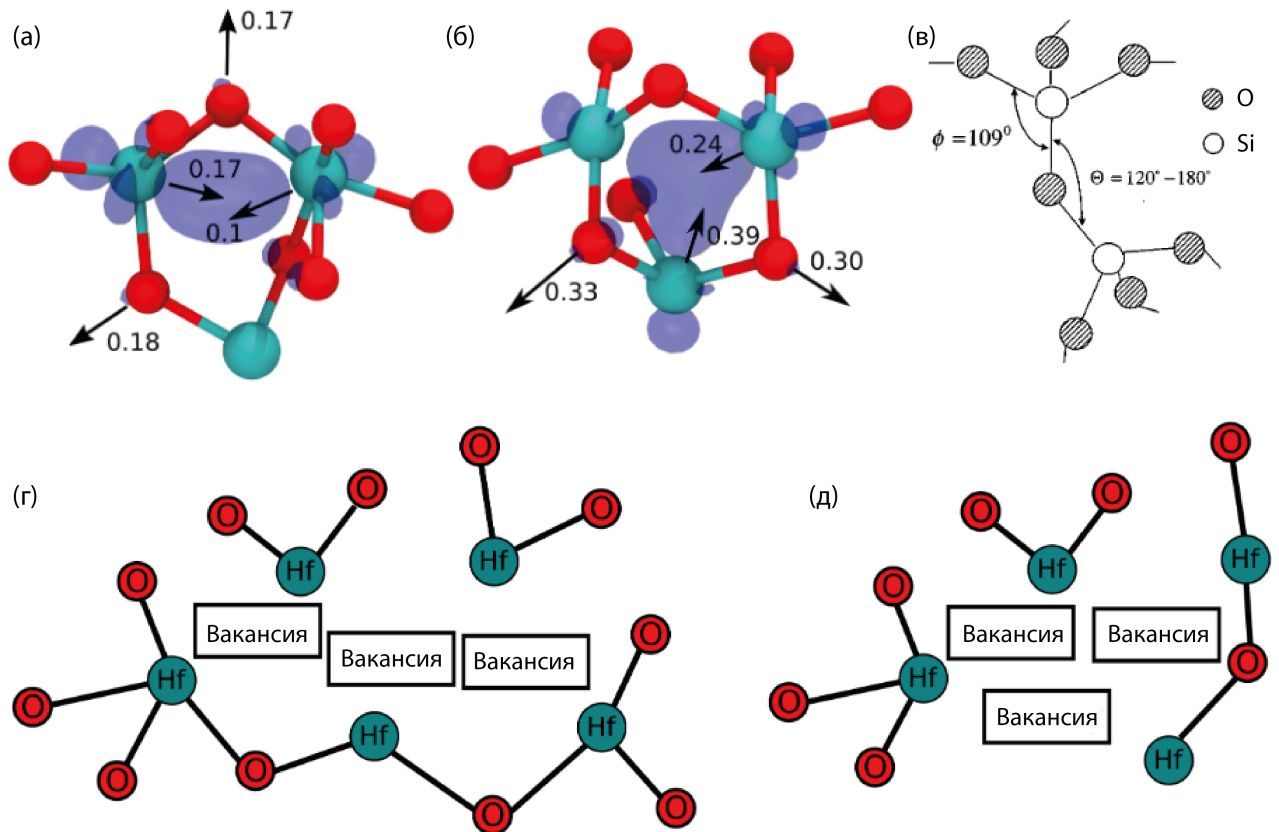


Рисунок 1.7 — Схемы вытягивания связей Hf-O в HfO<sub>2</sub> из-за формирования (а) электронного полярона и (б) электронного би-полярона при захвате заряда. Синие изоповерхности показывают электронную плотность полярона. Красные сферы обозначают иона кислорода, голубые сферы обозначают ионы гафния. Черные стрелки показывают направления смещения ионов и величину смещения в ангстремах для одной из конфигураций [89]. (в) Тетраэдрический порядок O-Si-O в аморфном SiO<sub>2</sub> [92]. Схема двух типов три-вакансий в α-HfO<sub>2</sub> для различных конфигураций: (г) линейный тип конфигурации, (д) треугольный тип конфигурации [93].

такой ловушке мало, поэтому они не оказывает такого же значительного влияния на энергию связи Hf-O и приводят к уменьшению энергии связи лишь до значения 3,3 эВ [87].

Механизм образования вакансий кислорода в оксиде гафния может быть представлен следующей схемой (рисунок 1.8). Важным свойством оксида гафния является возможность захвата электронов не только предшественниками кислородных вакансий (низкокоординированные ионы Hf или вытянутые связи Hf-O), но и самими кислородными вакансиями [94]. А значит, в HfO<sub>2</sub> сами кислородные вакансии тоже могут служить источником новых кислородных вакансий. При этом вакансия кислорода представляет собой глубокую ловушку

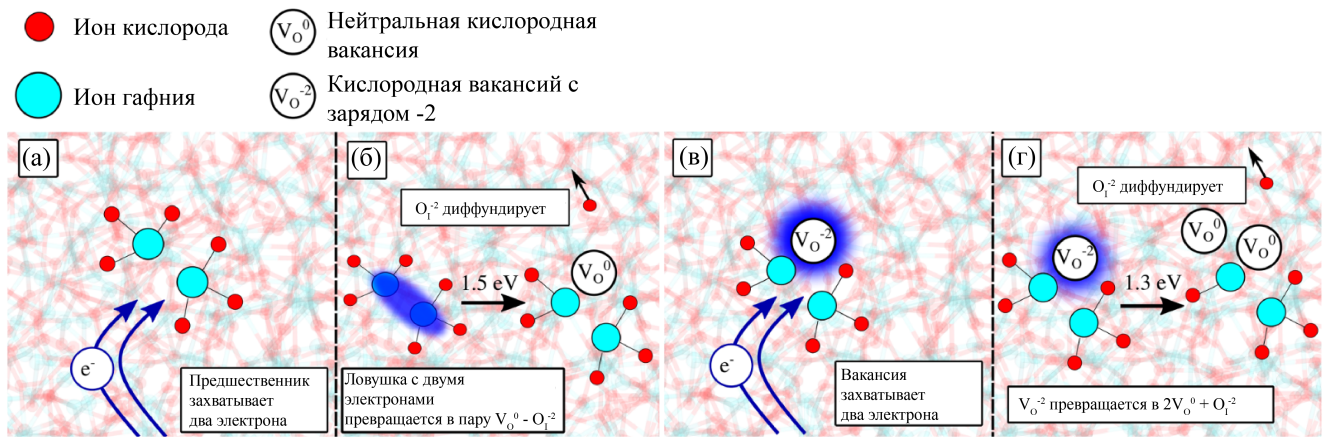


Рисунок 1.8 — Схематичное представление деградации оксида гафния. (а) Захват предшественником кислородной вакансии в  $\text{HfO}_2$  двух электронов. (б) Ловушка с двумя захваченными электронами может привести к образованию пары  $V_O^0 - O_I^{-2}$  преодолев барьер высотой 1,5 эВ. (в) Вакансий сформированная в процессе (б) может захватить два электрона и приобрести заряд -2е. (г) Ион кислорода ближайший к заряженной кислородной вакансии может быть смещен с меньшей пороговой энергией 1,3 эВ, что приводит к формированию новой вакансии [97].

для электронов (рисунок 1.6) с зарядом -2е. В результате энергия образования новых соседних вакансий снижается до 0,96 эВ [95]. При этом пороговая энергия для формирования каждой последующей вакансии вблизи уже существующих оказывается меньше. Две вакансии, находящиеся в кластере, называют ди-вакансиями, а три вакансии находящиеся в кластере, называют три-вакансиями (рисунок 1.7г,д). В  $\text{SiO}_2$  также предпочтителен процесс образования вакансий вблизи уже существующих, но в отличие от  $\text{HfO}_2$  образование кислородной вакансии в  $\text{SiO}_2$  требует предварительного формирования ее предшественника, а в  $\text{HfO}_2$  таким предшественником может являться сама кислородная вакансия. Вероятность образования вакансии в  $\text{SiO}_2$  рядом с уже существующей оказывается не больше 0,01, при условии, что другие ловушки отсутствуют. Однако в  $\text{SiO}_2$  присутствуют свои предшественники для вакансий – связи O-Si-O с широким тетраэдрическим углом  $\varphi$  ( $>132^\circ$ , рисунок 1.7в) [96]. Вероятность образования такого предшественника вблизи уже существующей одиночной вакансии кислорода – 0,25 [94]. В то же время, вероятность образования такой связи O-Si-O увеличивается до 0,50 вблизи двойных кислородных вакансий и до 0,77 вблизи тройных кислородных вакансий.

Для формирования проводящего филамента важна возможность кластеризации  $V_O$  внутри оксида гафния. Образование новых вакансий вблизи уже существующих приводит к образованию кластера вакансий (рисунок 1.7г,д), поэтому важна проблема стабильности такого кластера в  $HfO_2$ . В оксиде гафния отдельные вакансии кислорода стабильны независимо от того являются они нейтральными, положительно или отрицательно заряженными [85; 98]. Наиболее стабильными, то есть имеющими меньшую энергию, являются трех-координированные кислородные вакансии [85]. С помощью теории функционала плотности было показано, что кластеры нейтральных кислородных вакансий стабильны независимо от их размера и формы, но от этих параметров зависит энергия связи ионов в кластерах [99]. Было установлено, что самой стабильной ди-вакансией кислорода была пара трех-координированных вакансий. Добавление третьей кислородной вакансии в кластер приводило к дальнейшему увеличению его стабильности, но разброс энергии связи сильно зависел от конфигурации и составлял 0,36 эВ. Добавление четвертой кислородной вакансии также приводило к увеличению стабильности структуры. Таким образом, добавление нейтральных вакансий к существующему кластеру нейтральных вакансий энергетически более выгодно, чем формирование нового кластера. Тем не менее, энергия связи ионов внутри кластера сильно зависит от его конфигурации (рисунок 1.7г,д). Из-за этого некоторые конфигурации оказываются более предпочтительными, чем другие, что может привести к перестроению кластера. Например, для трех соседних вакансий кислорода треугольный тип конфигурации (рисунок 1.7д) оказывается более энергетически выгодным, чем линейный тип конфигурации (рисунок 1.7г). Перестроение кластера может происходить из-за наличия конфигурации с меньшей энергией или при добавлении новых вакансий. Отрицательные ди-вакансии кислорода могут представлять собой стабильные кластеры. Однако стабильные при комнатной температуре конфигурации положительно заряженных и дважды-положительно заряженных вакансий, находящихся ближе чем  $4 \text{ \AA}$  друг к другу, пока не были найдены. Вероятно, это связано с кулоновским отталкиванием.

Важным вопросом для процесса электроформовки является возможность движения дефектов внутри слоя диэлектрика. Подвижность дефектов внутри диэлектрика определяется энергией активации диффузии. Одними из самых подвижных дефектов в моноклинном оксиде гафния являются дважды-положительно заряженные кислородные вакансии. Энергии активации диффузии для них

находятся в диапазоне от 0,05 эВ до 0,76 эВ и соответствуют движению кислородных вакансий между конфигурациями, содержащими два атома Hf [100]. Наименьшая пороговая энергия 0,05 эВ [100] соответствуют частному случаю миграции вакансии из четырех-координированного состояния в более стабильное трех-координированное состояние [85]. Все значения энергетических барьеров миграции для трех-координированных дважды-положительных вакансий лежат в диапазоне от 0,5 эВ до 2 эВ. При этом барьеры миграции для нейтральных вакансий кислорода находятся в диапазоне от 1,84 эВ до 3,2 эВ независимо от их координационного числа. Моделирование из первых принципов, проведенное другой группой [101], показало, что диффузионные барьеры для миграции нейтральных вакансий кислорода лежат в диапазоне от 1,62 эВ до 2,41 эВ. Эти значения барьеров миграции все еще значительно превышают значение барьеров миграции заряженных вакансий, что говорит о том, что миграция положительно-заряженных вакансий является предпочтительной.

Таким образом, положительные вакансии являются более подвижными, а значит должны активно участвовать в процессе электроформовки. В то же время, нейтральные кислородные вакансии в оксиде гафния являются наиболее стабильными и предпочтительными для формирования филамента. Также показано, что значительное снижение энергии связи Hf-O до значений менее 1 эВ происходит при переносе заряда через диэлектрик за счет захвата электронов глубокими ловушками.

#### 1.4 Подходы к описанию электрического пробоя диэлектрика

Считается, что деградация диэлектрических свойств оксида под действием электрического поля происходит из-за постепенного образования новых дефектов [102]. В  $\text{HfO}_2$  такими дефектами являются вакансии кислорода. Пороговые энергии образования вакансий кислорода рассмотрены в разделе 1.3. Для экспериментального исследования электрического пробоя используют метод время зависимого пробоя диэлектрика (TDDB, time-dependent dielectric breakdown). Во время теста TDDB к диэлектрику продолжительно прикладывается постоянное электрическое поле (меньшее, чем значение электрической прочности соответствующего диэлектрика) до того как произойдет резкое



увеличение тока, проходящего через исследуемую структуру (рисунок 1.9а). Увеличение тока происходит из-за образования непрерывного локального проводящего участка от одного электрода до другого. Явление протекания тока по этому участку можно описать с помощью теории перколяции, путь протекания тока в этом случае называют путем перколяции (рисунок 1.10). Например, в  $\text{SiO}_2$  сечение области локализации такого участка составляет  $10\text{--}100\text{ нм}^2$  [103]. Ввиду того, что площадь сечения области локализации образованного проводящего участка обычно меньше площади устройства, можно рассматривать исследуемое устройство как систему параллельно соединённых структур, имеющих равную площадь (рисунок 1.10б). В таком случае электрический пробой одной из параллельно соединённых структур приведет к увеличению тока во всем приборе. Элемент испытывавший электрический пробой называют слабым звеном (weakest link). Наличие слабого звена в такой системе позволяет использовать статистику экстремальных значений для описания стохастического пробоя диэлектрика [104]. В частности, статистику минимумов (распределение Вейбулла) так как в TDDb оценивается минимальное время необходимое для возникновения пробоя при заданном напряжении (рисунок 1.9б, раздел 2.4.3).

В изолирующих слоях исправного устройства электрический пробой не должен возникать в течение длительного времени при рабочих напряжениях. Для оценки времени исправной работы устройства удобно использовать ускоренный тест TDDb. Во время такого теста к структуре прикладываются напряжения, близкие к напряжению пробоя, что позволяет снизить временные затраты при определении времени электрического пробоя. Значения времени пробоя получают для нескольких устройств (рисунок 1.9а), после чего распределение времени пробоя аппроксимируется с помощью распределения Вейбулла (рисунок 1.9б). Параметр масштаба распределения Вейбулла выбирается как характерное время пробоя для данного напряжения. Такие тесты проводятся для нескольких значений напряжений для оценки зависимости характерного времени пробоя в сильных электрических полях. Затем с помощью экстраполяции в область слабых электрических полей с помощью моделей пробоя диэлектрика оценивают время пробоя при рабочих напряжениях. Модели пробоя, используемые для экстраполяции тестов TDDb, основаны на моделях образования дефектов, которые описывают микроскопические параметры материала, а именно энергию разрыва связей в материале 1.4. Энергии разрыва связи Hf-O описаны в разделе 1.4.

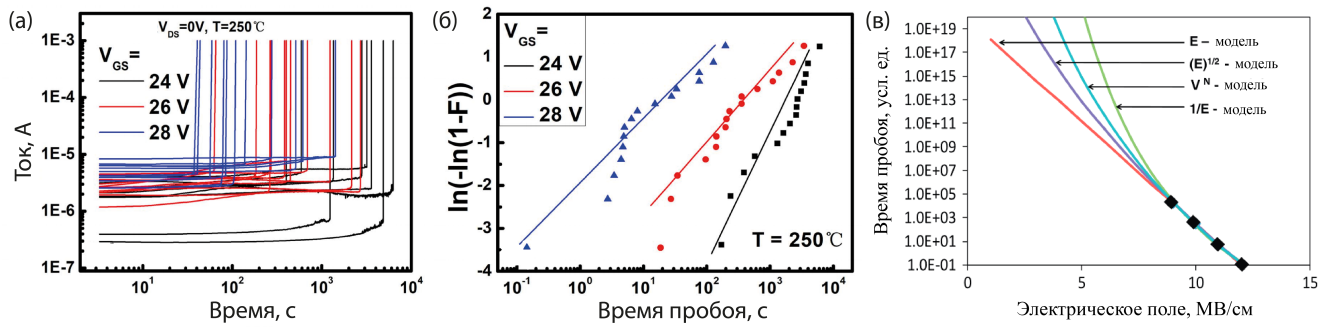


Рисунок 1.9 — (а) Зависимость тока от времени при постоянном напряжении. (б) Распределение времени пробоя аппроксимированное с помощью функции Вейбулла.  $F$  – кумулятивная плотность распределения [105]. (в) Наилучшее соответствие различных моделей пробоя диэлектрика экспериментальным данным ускоренного теста TDDb [86].

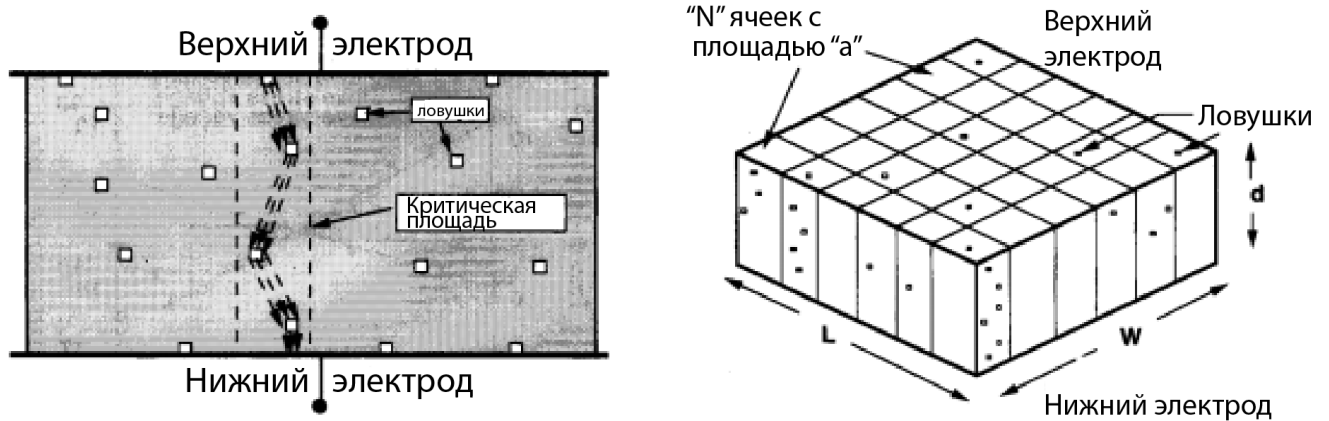


Рисунок 1.10 — (а) Схема пути перколяции. (б) Схема разбиения слоя диэлектрика на локальные области [106].

Результаты тестов на времязависимый пробой диэлектрика в сочетании с моделью перколяции пробоя диэлектрика используются для анализа отказов элементов интегральных схем, в частности, МОП-транзисторов [107]. Выбор используемой модели TDDb влияет на прогнозируемое время пробоя в слабом электрическом поле, соответствующем режиму работу исследуемой структуры. Наиболее часто используются модели электрического пробоя диэлектрика, созданные ранее для описания электрического пробоя в  $\text{SiO}_2$ . Эти модели можно разделить на три основные группы [86]:

- Деградация диэлектрика вызвана приложенным электрическим полем ( $E$ -модель);

- Деградация диэлектрика вызвана протекающим электрическим током ( $\frac{1}{E}$ ,  $V^N$ ,  $E^{\frac{1}{2}}$  модели). Разные модели отличаются механизмами проводимости;
- Деградация диэлектрика вызвана приложенным электрическим полем и протекающим электрическим током.

Для различных моделей получаемые значения времени пробоя в сильных электрических полях одинаковы (рисунок 1.9в). При экстраполяции в область слабых электрических полей значения времени пробоя для одного и того же значения электрического поля могут существенно отличаться. Наименьшее время пробоя дает оценка с помощью  $E$ -модели [108]. Наибольшее время пробоя получают при экстраполяции с помощью  $\frac{1}{E}$ -модели [109].  $E^{\frac{1}{2}}$ -модель была предложена для low-k диэлектриков, используемых в межсоединениях и основанных на оксиде кремния, в силу этого она не подходит для оценки времени электрического пробоя  $\text{HfO}_2$ . Исследование механизмов пробоя с помощью тестов TDDB, в частности, позволяет понять, какая модель лучше описывает процессы, протекающие в диэлектрике. Это важно для понимания возможных механизмов образования дефектов под действием электрического поля и описания процесса электроформовки мемристорных структур.

Прогрессивный механизм образования кислородных вакансий при приложении электрического поля был предложен в термохимической модели ( $E$ -модель) электрического пробоя диэлектрика. В основе этой модели лежит предположение о вытягивании связи под действием электрического поля [110]. Разрыв связи в термохимической модели происходит под действием тепловых колебаний. Локальное электрическое поле (поле Моссотти) определяется макроскопическим электрическим полем и полем, создаваемым соседними молекулами. Это поле ослабляет молекулярную связь элемента с кислородом в диэлектрике. Используя метод сферы Лоренца, локальное электрическое поле ( $E_{loc}$ ) можно выразить следующим образом [92]:

$$E_{loc} = \frac{2+k}{3}E \quad (1.6)$$

Согласно термохимической модели, локальное поле  $E_{loc}$  ослабляет молекулярную связь ( $\Delta H_0^*$ ), повышая вероятность ее разрыва под действием тепловых колебаний [108]. Считается, что при разрыве молекулярной связи образуется дефект (возможные типы дефектов в оксиде гафния рассмотрены в разделе 1.3).

Электрический пробой происходит в момент образования пути перколяции между электродами [102; 106].

Изменение энтальпии при разрыве связи ( $\Delta H_0$ ) в электрическом поле можно записать следующим образом:

$$\Delta H_0 = \Delta H_0^* - p_0 \frac{2+k}{3} E, \quad (1.7)$$

где  $\Delta H_0^*$  – изменение энтальпии при разрыве связи в отсутствии электрического поля,  $p_0$  – компонента молекулярного дипольного момента, противонаправленная локальному электрическому полю. Изменение энтальпии при разрыве связи в отсутствии электрического поля равно значению стандартной энергии разрыва химической связи (раздел 1.3), а  $p_0$  может быть рассчитана исходя из локальной симметрии и длины связи между атомом элемента и атомом кислорода ( $d_{M-O}$ ) [110; 111]. Локальная симметрия сохраняется даже в отсутствии дальнего порядка в аморфных слоях. Согласно уравнению (1.7) электрическая прочность может быть вычислена при  $\Delta H_0 \rightarrow 0$ . Например, для  $\text{HfO}_2$  значение активного дипольного момента для кубической сингонии составляет  $10,2 \text{ e-}\text{\AA}$ , а электрическая прочность –  $6,7 \text{ МВ/см}$ . Для тетрагональной сингонии эти значения меньше и составляют  $4,4 \text{ e-}\text{\AA}$  и  $3,9 \text{ МВ/см}$ , соответственно [110].

В термохимической модели предполагается, что время до пробоя диэлектрика ( $t_{BD}$ ) экспоненциально зависит от изменения энтальпии при разрыве связи металл-кислород:

$$t_{BD} = \tau_0 \exp \left( \frac{\Delta H_0^* - p_0 \frac{2+k}{3} E}{k_B T} \right), \quad (1.8)$$

где  $1/\tau_0$  – частота тепловых колебаний решетки [112], для оксида гафния ее значение обычно принимается равным  $10^{13} \text{ с}^{-1}$ . При этом дисперсия значения времени пробоя может возникать из-за того, что  $\Delta H_0^*$  пропорциональна числу связей металл-кислород [87; 95]. Значения стандартной энергии разрыва связей для разных координационных чисел ионов Hf в оксиде гафния были рассмотрены в разделе 1.3.

Основная критика термохимической модели пробоя диэлектрика связана с тем, что эта модель не позволяет объяснить зависимость TDDB от полярности прикладываемого к исследуемой структуре напряжения [86]. С помощью теории функционала плотности было показано, что внешнее электрическое поле снижает энергию связи Hf-O не более чем на 1 эВ [87]. В отсутствии электрического

тока энергия, необходимая для разрыва связи, должна превышать это значение (раздел 1.3). Поэтому значения времени пробоя диэлектрика, полученные с помощью термохимической модели, оказываются заниженными (рисунок 1.9в).

Из-за несоответствия экспериментальным данным прогнозов измерения TDDB при слабых электрических полях, полученных в термохимической модели, были предложены модели, учитывающие влияние протекание тока, на время до пробоя диэлектрика. Одна из таких моделей – модель анодной дырочной инжекции (АНИ, anode hole injection) [109]. При приложении напряжения к МДМ структуре в диэлектрике протекает туннельный ток. Увеличение напряжения может привести к электрическому пробое диэлектрика из-за джоулева нагрева при достижении критического тока. Основным параметром для описания пробоя в токовых моделях является суммарный заряд, прошедший через диэлектрик до пробоя  $Q_{BD}$ . В АНИ модели предполагается, что разрушение структуры происходит из-за туннельного тока в сильном электрическом поле. Зависимость плотности такого тока от электрического поля описывается законом Фаулера – Нордгейма (Ф-Н) (1.9):

$$J_{F-N} = AE_{OX}^2 \exp\left(\frac{-B}{E_{OX}}\right), \quad (1.9)$$

где  $A$  и  $B$  – параметры модели. Электроны инжектируются в зону проводимости диэлектрика и проходят через него. При достижении анода быстрые электроны могут вызвать возникновение дырок за счет ударной ионизации. С другой стороны, предполагается, что инжектированные в диэлектрик дырки попадают в ловушки вблизи катода. В результате в этой области накапливается положительный заряд. Это приводит к понижению потенциального барьера у границы с катодом. В результате электронный ток возрастает, из-за чего инжектируется больше дырок, а также возрастает число процессов ударной ионизации в диэлектрике. В результате происходит пробой диэлектрика [113]. Так как электроны и дырки возникают во время туннелирования Ф-Н, время до пробоя имеет экспоненциальную зависимость от обратного электрического поля ( $\frac{1}{E}$ ).

Критика  $\frac{1}{E}$ -модели пробоя связана с тем, что скорость генерации дырок у анода очень мала в слабых электрических полях, а также с тем, что вероятность создания дефекта инжектированной дыркой в оксиде кремния очень низкая [86]. Поэтому вероятность образования пути перколяции низкая, это приводит к переоценке времени пробоя в тестах TDDB (рисунок 1.9в). Кроме того,

трудно качественно объяснить наблюдаемую сильную зависимость времени пробоя от температуры, потому что плотность тока Ф-Н зависит от нее слабо [114].

Из-за того что модель АНН приводит к переоценке значения времени пробоя диэлектрика при низких электрических полях, была разработана еще одна токовая модель. В модели степенной зависимости напряжения ( $V^N$ -модель) или модели анодного освобождения водорода (АНР, anode hydrogen release) рассматриваются связи Si-H на границе анода Si/SiO<sub>2</sub> [115]. При протекании туннельного тока через диэлектрик, электроны инжектируемые из катода приобретают достаточную энергию для разрыва водородной связи на границе с анодом. Будучи положительно заряженным, освобожденный ион водорода дрейфует к катоду. Предполагается, что взаимодействие иона H<sup>+</sup> с ионами диэлектрика приводит к ослаблению остальных связей иона металла. Это стимулирует образование дефектов, последующее формирование пути перколяции и, как следствие, электрического пробоя диэлектрика. Модель была разработана для ультратонких диэлектрических слоев (толщина слоя SiO<sub>2</sub> меньше 4,0 нм) [116].

Основная критика АНР модели связана с тем, что в ней нет количественного объяснения сильной температурной зависимости времени TDDB. С помощью этой модели трудно объяснить уменьшение времени пробоя при большем электрическом поле. Также существует проблема растворения (dilution problem), которая связана с конечной концентрацией водорода на границе Si/SiO<sub>2</sub>. При увеличении толщины слоя диэлектрика, концентрация водорода в структуре может быть недостаточной для обеспечения пробоя. Тем не менее пробой диэлектрика наблюдается и для толстых слоев диэлектрика, а зависимость времени пробоя от напряжения согласуется с моделью перколяции [86]. Поэтому одной модели пробоя недостаточно для описания экстраполяции результатов TDDB в структуре.

Современные модели пробоя диэлектрика, вызванного электрическим током, являются производными от термохимической модели пробоя [86]. Дополнение термохимической модели с помощью токовой модели пробоя позволяет объяснить полный спектр явлений, наблюдаемых в тестах TDDB. В итоговой модели пробоя диэлектрика связь металл-кислород ослабляется под действием электрического поля, а инжектированные в диэлектрик носители заряда или ионы водорода являются катализаторами, ускоряющими разрыв связи. Сам разрыв связи происходит под действием тепловых колебаний. Одной из

самых подробных моделей является модель пробоя с инжекцией носителей заряда [117]. Особенностью этой модели является то, что  $E$ -модель (термохимическая) дополняется в слабых электрических полях  $V^N$ -моделью (АНР). При этом в слабых электрических полях время жизни носителей заряда в ловушке увеличивается, что значительно влияет на энергию, необходимую для разрыва связи металл-кислород [94]. В результате модель корректно описывает явления, которые не могла описать термохимическая модель. С помощью современной модели пробоя с инжекцией носителей были успешно описаны результаты TDDB измерений для структур с  $\text{SiO}_2$  [118] и  $\text{HfO}_2$  [97].

Для использования модели пробоя с инжекцией носителей должно выполняться три условия [97]:

1. Наличие предшественников вакансий кислорода в диэлектрике до начала процесса пробоя (раздел 1.3) [95];
2. Возможность термостимулированного разрыва связей, ослабленных захватом носителей заряда и электрическим полем;
3. Наличие механизма для генерации новых предшественников вакансий кислорода для обеспечения самодостаточности механизма пробоя.

В разделе 1.3 было показано, что эти три условия выполняются для  $\text{HfO}_2$ . Во-первых, предшественниками вакансий кислорода являются низкокоординированные ионы Hf, вытянутые связи Hf-O и сами вакансии кислорода [94]. Во-вторых, захват двух электронов предшественником значительно уменьшает энергию, необходимую для формирования вакансии в  $\text{HfO}_2$  [95]. Согласно данной модели наибольшее ослабление связи Hf-O происходит из-за поляризации связи при захвате носителей заряда, а не под действием электрического поля [87]. В третьих, для  $\text{HfO}_2$  с помощью теории функционала плотности было показано, что новые предшественники легко формируются вблизи уже существующих вакансий кислорода, а также сами вакансии кислорода являются предшественниками [94]. Поэтому эта модель позволяет достаточно точно описать процесс электрического пробоя в  $\text{HfO}_2$ .

Для экстраполяции результатов TDDB с помощью модели пробоя с инжекцией носителей необходимо использовать моделирование по методу Монте-Карло, что осложняет использование этой модели. Однако преимуществом такого подхода является отсутствие необходимости получения дополнительных измерений при изменении любых параметров исследуемой структуры по сравнению с эмпирическими моделями. В рамках этой модели можно предсказать результа-

ты TDDB, основываясь на параметрах, полученных в моделировании из первых принципов. Процесс электроформовки в оксиде гафния может зависеть не только от положения границ зерен в поликристаллическом оксиде гафния, но и вблизи уже существующих вакансий в аморфном оксиде гафния [18].

### 1.5 Механизмы проводимости в структурах на основе оксида гафния

Нередко для определения параметров мемристорной структуры, например, концентрации дефектов, из которых формируется проводящий филамент, используется аппроксимация участков ВАХ. При этом выбирается модель, описывающая механизмы проводимости в диэлектриках и полупроводниках, которая наилучшим образом подходит на конкретных участках ВАХ. Выделяют две основные группы моделей, описывающих механизмы проводимости в зависимости от положения потенциальных барьеров: модели, в которых проводимость структуры ограничена явлениями на границе с электродом, и модели, в которых проводимость структуры ограничена явлениями в объеме диэлектрика. В первой группе наиболее распространены модели, описывающие эмиссию Шоттки, эмиссию Пула-Френкеля и туннелирование Фауллера-Нордгейма (1.9) [35; 119]. Наиболее распространенные модели из второй группы основаны на механизмах прыжковой проводимости, туннелирования с помощью ловушек, усиленного фононами, омической проводимости (1.10) и тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) (1.10 – 1.14). Механизмы проводимости, связанные ограничением проводимости явлениями на границе с электродом, зависят от свойств потенциального барьера на границе металл-полупроводник. Механизмы проводимости, ограниченные явлениями в объеме диэлектрика, в большей мере зависят от электрических свойств самого диэлектрика, в частности, от концентрации и энергетического расположения ловушек внутри диэлектрика [119]. Аппроксимация участка ВАХ и последующая аппроксимация параметров обычно выполняется с использованием одной модели проводимости. Этот подход определения параметров мемристорной структуры с учетом резистивного переключения сталкивается со следующими трудностями [35]. Во-первых, ограничение проводимости явлениями в объеме диэлектрика



не учитывает влияние границы металл-полупроводник. Это связано с тем, что аналитические уравнения, описывающие механизмы проводимости, были получены для диэлектриков с однородным распределением ловушек. Однако при филаментарном резистивном переключении в тонких оксидах это предположение не выполняется. Во-вторых, отличие ВАХ при разных полярностях напряжения возможно только при ограничении проводимости явлениями на границе с электродом. Тем не менее такой подход позволяет выявить некоторые закономерности резистивного переключения, например, в высокоомных состояниях мемристорных структур часто наблюдается эмиссия Шоттки, независимо от энергетического положения ловушек относительно дна зоны проводимости.

Уравнение для плотности тока ( $j_{ohm}$ ) для омической проводимости в полупроводнике часто используется для описания проводимости мемристорной структуры в низкоомном состоянии (1.10):

$$j_{ohm} = qn\mu_n \frac{V}{d}, \quad (1.10)$$

где  $q$  – заряд электрона,  $n$  – концентрация свободных электронов в оксидном слое,  $\mu_n$  – подвижность электронов в оксиде и  $d$  – толщина оксида. Число свободных электронов зависит от эффективной плотности состояний в проводящей зоне ( $N_C$ ). Омическая проводимость описывает движение электронов, находящихся в зоне проводимости. Обычно этот тип проводимости не наблюдается в диэлектриках из-за широкой запрещенной зоны. Чтобы описать проводимость мемристорной МДМ структуры в низкоомном состоянии с помощью закона Ома, необходимо предположить, что сформированный филамент способствует повышению концентрации свободных электронов в зоне проводимости.

Вакансии кислорода могут образовывать два типа уровней в зависимости от их энергетического положения в запрещенной зоне диэлектрика. Если энергия ионизации локального уровня является высокой, локальный уровень находится вблизи середины запрещенной зоны, его называют рекомбинационным центром или ловушкой. Локальные уровни находящиеся вблизи зоны проводимости называют уровнями прилипания, захваченный такими уровнями электрон через некоторое время снова перейдет в зону проводимости за счет тепловых переходов. Так как в оксиде гафния ловушки находятся вблизи проводящей зоны (рисунок 1.6), далее в работе будет использоваться терминология только для локальных уровней электронов. Рекомбинационные центры

будут называться глубокими электронными ловушками (deep traps), а уровни прилипания мелкими электронными ловушками (shallow traps). Увеличения концентрации электронов в зоне проводимости возможно при наличии мелких ловушек, из которых возможен переход в проводящую зону за счет термического возбуждения электронов [35].

Положение ловушек внутри запрещённой зоны оксида зависит от материала. Например, мелкие ловушки, участвующие в проводимости, встречаются в оксидах на основе титана, таких как  $\text{TiO}_2$  [83] и  $\text{SrTiO}_3$  [120]. Электронные ловушки в  $\text{HfO}_2$  обычно являются глубокими [83]. Причем из-за низкой электрической прочности  $\text{HfO}_2$  трудно приложить достаточное электрическое поле для изгиба зоны проводимости и обеспечения туннелирования из глубоких ловушек в проводящую зону, что наблюдалось для оксидов с большей электрической прочностью, таких как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{HfAlO}_x$  [82]. Тем не менее низкоомное состояние в мемристорных структурах часто моделируется с помощью омической проводимости. Аппроксимация с помощью омической проводимости позволила определить эффективную плотность состояний в проводящей зоне ( $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) и подвижность носителей ( $4.6 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ) при комнатной температуре в структуре  $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{Pt}$  [121].

Кроме омической проводимости, для описания проводимости в низкоомном состоянии часто используются модели ТОПЗ. Аппроксимация с помощью моделей ТОПЗ обычно производится в двойном логарифмическом масштабе, в котором могут наблюдаться три последовательных степенных зависимости тока от напряжения в зависимости от приложенного напряжения [119]: (i) при низких напряжениях обычно наблюдается линейная зависимость тока от напряжения ( $I \sim V^1$ ) (1.10), (1.11), (ii) при средних напряжениях – модель ТОПЗ с моноэнергетическим распределением ловушек ( $I \sim V^2$ ) (1.12) или экспоненциальном распределении ловушек ( $I \sim V^n$ ,  $n > 2$ ) (1.13) и (iii) при высоких напряжениях – модель ТОПЗ при полном заполнении ловушек ( $I \sim V^2$ ) (1.14). Уравнения (1.12) и (1.13) могут также быть сопоставлены не только с типом распределения ловушек по энергиям, но и с их положением относительно дна зоны проводимости. Уравнение (1.12) используют для описания тока в диэлектрике с мелкими ловушками, а уравнение (1.13) используют для описания тока в диэлектрике с глубокими ловушками, соответственно [122]. Эти зависимости ТОПЗ могут быть описаны с помощью следующих аналитических уравнений [119; 123]:

$$j = 4\pi \frac{k_B T}{q} \mu_n \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V}{d^3}, \quad (1.11)$$

$$j = \frac{9}{8} \mu_n \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{d^3} \cdot \frac{N_C}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right), \quad (1.12)$$

$$j = q^{1-l} \mu_n N_C \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r l}{N_t(l+1)}\right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}, \quad (1.13)$$

$$j = \frac{9}{8} \mu_n \epsilon_0 \epsilon_r \frac{V^2}{d^3}, \quad (1.14)$$

где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\epsilon_r$  – диэлектрическая проницаемость материала,  $N_C$  – эффективная плотность состояний в проводящей зоне,  $N_t$  – плотность ловушек ниже проводящей зоны,  $l = T_{ch}/T$ ,  $T_{ch}$  – характеристическая температура [124], которая является параметром экспоненциального распределения ловушек по энергии,  $T$  – температура окружающей среды.

Одной из основных проблем моделей ТОПЗ является отсутствие учета влияния границы с электродом. Учет влияния выпрямляющего барьера на границе металл-полупроводник может привести к тому, что ТОПЗ во всем диапазоне будет иметь линейную зависимость тока от напряжения [123], а другие модели ТОПЗ (1.12-1.14) не будут наблюдаться вовсе. Упрощенная численная модель была представлена для симметричных МДМ структур. При ненулевом значении высоты барьера ( $\varphi_B$ ) на границе металл-полупроводник возможен переход к линейной зависимости тока от напряжения при напряжении насыщения ( $V_{sat}$ ):

$$V_{sat} = \frac{8}{9} \frac{q d^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} N_t \exp\left(-\frac{\varphi_B}{k_b T}\right) \sim d^2 \exp\left(-\frac{\varphi_B}{k_b T}\right), \quad (1.15)$$

Переход к режиму насыщения происходит при высоких электрических полях, при которых происходит интенсивность инжекции настолько высока, что распределение плотности электронов по глубине становится однородным. Согласно исследованию [123] для органических полупроводников с диэлектрической проницаемостью равной 3, барьера инжекции для носителей заряда в 0,2 эВ достаточно, чтобы линейные зависимости тока описываемые уравнениями (1.10) или (1.11) и линейная зависимость тока в режиме насыщения совпадали при толщинах менее 100 нм. Таким образом, при меньшей толщине полупроводника

даже незначительное изменение высоты барьера вблизи неомического контакта должно приводить к неразличимости линейных режимов. Отмечается, что наличие барьера инжекции оказывает более значительный эффект на материалы с большей диэлектрической проницаемостью. Влияние выпрямляющего контакта на модели ТОПЗ не рассматривалось в мемристорных структурах.

Дополнительно, стоит обратить внимание, что при низких напряжениях ( $< 0,1$  В) обычно наблюдается линейная зависимость тока от напряжения, которую связывают с омической проводимостью из-за наличия собственных носителей, возникающих из-за термических реакций (1.10) [123].

Однако такая линейная зависимость может наблюдаться из-за начальной равновесной концентрации заряда в оксидном слое. Начальная концентрация носителей может появиться в филаменте вблизи границ с электродами из-за инжекции носителей при выравнивании уровня Ферми. При этом максимальная концентрация носителей будет определяться радиусом Дебая. В таком случае барьер на границе металл-полупроводник не является омическим, а проводимость описывается уравнением (1.11), но это уравнение было получено для свободного от ловушек полупроводника, а значит его применение для описания РП в мемристорных структурах затруднено.

Учет начальной концентрации носителей в оксиде, вместо термической генерации носителей, позволяет связать увеличение диапазона напряжений, в котором наблюдается линейная зависимость тока от напряжения, с увеличением концентрации донорной примеси в полупроводнике [125].

Валидация моделей ТОПЗ должна проводиться при использовании пленок разной толщины  $d$ , в то время как валидация других механизмов проводимости может проводиться на основе их температурной зависимости. Это связано с отсутствием прямой зависимости моделей ТОПЗ от температуры. Но в мемристорных структурах анализ проводимости в структурах с разной толщиной диэлектрика затруднен тем, что проводимость в низкоомном состоянии зависит от расположения и электрических параметров кислородных вакансий, составляющих филамент. Образование филамента происходит во время электроформовки, из-за чего электрические параметры филамента плохо контролируются даже для разных ячеек одной структуры. Изменение толщины оксида может значительно повлиять на процесс электроформовки, так как напряжение электрического пробоя диэлектрика возрастает с увеличением его

толщины. Таким образом, корректная валидация моделей ТОПЗ в мемристорных структурах с филаментарным переключением сильно затруднена.

Тем не менее, с помощью аппроксимации проводимости моделями ТОПЗ, в структуре TaN/HfO<sub>x</sub>/Ni были вычислены некоторые параметры филамента в низкоомном состоянии, такие как [126]: диаметр активной области филамента вблизи инертного электрода (135 нм), значение энергии активации вакансий кислорода (15 мэВ) и значение плотности вакансий кислорода ( $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Аппроксимация ВАХ в высокоомном состоянии с помощью моделей ТОПЗ показала, что значение концентрации доноров уменьшилась почти на порядок ( $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), диаметр активной области уменьшился до значения 102 нм, а энергия активации примеси увеличилась до 230 мэВ. Механизмы проводимости в мемристорной структуре на основе нитрида кремния были описаны с помощью моделей ТОПЗ. Высокоомному состоянию соответствовало экспоненциальное распределение ловушек по энергии в пленке нитрида [127]. Аппроксимация участков ВАХ, соответствующих низкоомному состоянию, выполнялась с помощью совместного использования моделей (1.10) и (1.12), а высокоомному состоянию – моделей (1.10), (1.12) и (1.13). При этом были получены следующие параметры активного слоя (SiN<sub>x</sub>) мемристорной структуры: значения энергии ловушек от дна зоны проводимости – 0,05 эВ и 0,09 эВ, значения концентрации ловушек –  $4,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и  $7,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а также радиусы активной области филамента – 109 нм и 4,2 нм для низкоомного и высокоомного состояния, соответственно.

Модель эмиссии Шоттки использовалась для описания проводимости в высокоомном состоянии для различных мемристорных структур на основе оксидов. Например, в зависимости от кристаллической пленки и стехиометрии оксида гафния t-HfO<sub>1,5</sub> или m-HfO<sub>2</sub> в высокоомном состоянии наблюдалась эмиссия Шоттки или туннелирование с помощью ловушек, соответственно [12]. Механизм проводимости Шоттки был валидирован в диапазоне температур от 300 К до 400 К для структуры Pt/GeTeO<sub>x</sub>/TiN [72]. Измерение участка ВАХ при определенном состоянии РП при различных температурах позволило определить высоту барьера Шоттки, например, на границе TiN/TiO<sub>2</sub> высота барьера составляла 0,32 эВ [128].

Еще одной из проблем определения параметров мемристорной структуры с помощью аппроксимации с использованием моделей проводимости является отсутствие валидации выбранной модели при различных температурах из-

мерений ВАХ. Аппроксимация участков ВАХ, измеренных при различных температурах, позволила показать, что модель эмиссии Пула-Френкеля плохо подходит для описания проводимости в высокоомном состоянии в структуре  $\text{TiN}/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ , так как получаемая при аппроксимации глубина ловушек составляет всего 0,08 эВ, а диэлектрическая проницаемость высока ( $\sim 79$ ) [126]. Вместо модели эмиссии Пула-Френкеля для описания проводимости в высокоомном состоянии предлагается использовать модель туннелирования с помощью ловушек. Такая аппроксимация является более сложной, так как требует численного моделирования с подгонкой параметров, а не просто аппроксимации ВАХ линейной зависимостью. Модель туннелирования с помощью ловушек позволяет оценить расстояние между ловушками, которая составляла 1,1 нм и 1,7 нм для значений сопротивления 6 МОм и 60 МОм пленки  $\text{HfO}_x$ , соответственно. Также с помощью температурных измерений было показано, что в мемристорных структурах на основе  $\text{SiN}_x$  проводимость в высокоомном и низкоомном состояниях описывается с помощью моделей ТОПЗ, так как аппроксимация с помощью других механизмов проводимости приводит к значениям определяемых параметров, которые не согласуются с их известными значениями [127].

## 1.6 Подходы к формированию мемристорных структур, не требующих этапа электроформовки

Другой проблемой при изготовлении кроссбар-массива является необходимость процесса электроформовки. Во время электроформовки используются напряжения значительно превышающее рабочее. Также электроформовка является отдельным процессом для каждой ячейки мемристорной структуры, поэтому время формирования кроссбар-массива будет линейное возрастать с увеличением числа его элементов. Для формирования бесформовочных структур на основе оксида гафния применяются две основные группы методов: методы, предполагающее оптимизацию мемристорной структуры и методы, в которых используется дополнительный технологический этап.

Для устранения процесса электроформовки во время формирования структуры необходимо понимать его физические основы. Электроформовка

МДМ структуры является обратимым электрическим пробоем диэлектрика, что делает возможным описание электроформовки с помощью теории перколяции [129]. С помощью теории перколяции удалось показать, что при соотношении толщин химически активного электрода и диэлектрика 1 к 4 возможно формирование бесформовочных структур. Например, был получен бесформовочный стек  $\text{Hf}(10 \text{ нм})/\text{HfO}_2(2 \text{ нм})$  и предсказано существование бесформовочного стека  $\text{Hf}(18,6 \text{ нм})/\text{HfO}_2(5 \text{ нм})$  [129]. Эти результаты нашли подтверждение в работе другой группы [130]. В ней дополнительно было показано, что существует минимальное напряжение электроформовки, которое может быть получено за счет увеличения толщины химически активного электрода при неизменной толщине диэлектрика. Бесформовочные мемристорные структуры с тонким слоем  $\text{HfO}_2$  (3 нм) были получены не только с электродом из  $\text{Hf}$ , но и с электродом из  $\text{Ti}$ , толщиной 10 нм [131], что говорит об универсальности предположения. В то же время уменьшение толщины диэлектрика ( $\text{HfO}_2$ ) приводит к уменьшению отношения сопротивлений [130]. Таким образом, оптимизация отношения толщин химически активного электрода и слоя диэлектрика затратна для производства мемристорных структур с толстым слоем диэлектрика, так как это требует формированиякратно больших толщин электрода.

Помимо изменения толщин мемристорной структуры возможно изменение стехиометрии диэлектрического слоя [20]. Значительное уменьшение напряжения электроформовки было получено для структур  $\text{Pt}/\text{HfO}_{2-x}/\text{TiN}$ , выращенных методом реактивной молекулярно пучковой эпитаксии. При значениях толщины  $\text{HfO}_{2-x}$ , равных 20 нм и 50 нм, напряжения электроформовки составляли 1,5 В и 3,2 В, соответственно, при этом отношения сопротивлений имели значения порядка 3 и 5, соответственно. Такое малое отношение сопротивлений связано с высокими токами в высокоомном состоянии. Для уменьшения токов в высокоомном состоянии в структурах с малой толщиной оксида гафния (3 нм) было предложено использовать проводящий оксид рутения  $\text{RuO}_2$ , вместо  $\text{TiN}$ , который приводил к лучшему процессу восстановления оксида гафния за счет наличия начальной концентрации кислорода в электроде [132]. Уменьшение толщины  $\text{HfO}_2$  с 4,5 нм до 3,0 нм, а также использование  $\text{RuO}_2$  в качестве нижнего электрода позволило увеличить линейность обновления веса мемристорной структуры и уменьшить разброс значений сопротивления в высокоомном и низкоомном состояниях, тем самым сделав структуру более

подходящей для нейроморфных приложений. Еще одним методом оптимизации мемристорной структуры является выбор оптимальных электродов, обеспечивающих понижение барьера Шоттки между электродом и оксидом [133]. Также формирование границ зерен в оксиде гафния с помощью молекулярно пучковой эпитаксии позволило получить бесформовочные структуры с малой вариацией напряжений электроформовки [18].

Также существует группа методов, не требующих электроформовки, основанных на проведении дополнительного технологического этапа. В течение такого дополнительного этапа должно быть сформировано распределение концентрации дефектов, которое будет приводить к снижению напряжения электроформовки мемристорной структуры. При использовании методов ионной обработки диэлектрика важно учитывать, что в  $\text{HfO}_2$  каждый атом О связан с тремя или четырьмя атомами Hf, а атом Hf связан с восемью атомами кислорода О. Это значит, что для формирования кислородной вакансии требуется разорвать максимум четыре связи Hf-О, тогда как для формирования вакансии Hf требуется разрыв восьми таких связей. Очевидно, что в таком случае формирование вакансий кислорода под действием ионного облучения энергетически выгодно по сравнению с формированием вакансий гафния [84]. Например, ионное распыление  $\text{HfO}_2$  с помощью ионов  $\text{Ag}^+$  привело к формированию металлического слоя Hf на поверхности оксида [134]. Также варьирование времени распыления приводило к постепенному изменению стехиометрии оксида гафния, что было показано с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Предполагается, что ионная обработка поверхности оксида гафния с помощью ионов аргона с определенными параметрами энергии и дозы может привести к профилю концентрации вакансий, необходимому для снижения напряжения электроформовки.

Помимо обработки поверхности диэлектрика МДМ структуры с помощью ионов инертного газа возможна обработка или легирование диэлектрика с помощью химически активных ионов [135; 136]. Однако использование ионов инертных газов позволяет определить основные тенденции подбора параметров имплантации, которые приводят к формированию бесформовочных структур. Влияние химически активных ионов можно оценить с помощью моделирования из первых принципов [135]. В частности, было показано, что элементы пятого периода в основном являются примесями замещения, кроме небольшого числа элементов в середине периода (Ru, Rh, Pd, Ag, Cd), которые вероят-



нее всего будут занимать междоузельные положения в оксиде гафния. При этом наименьшее влияние на энергии формирования кислородных вакансий в  $\text{HfO}_2$  наблюдалось для Zr, Si и Ti. В то же время легирование с помощью этих ионов не должно приводить к значительному изменению параметров РП. Значительное уменьшение энергии формирования вакансий кислорода, а также стабилизация будущего филамента может быть достигнута с помощью легирования ионами La, Gd, Y, Al, Ta и W. Значительное уменьшение энергии формирования вакансий кислорода и изменение параметров РП, в том числе уменьшение отношения сопротивлений в высокоомном и низкоомном состоянии ожидается при легировании ионами Sr, Ni и Cu. При этом влияние ионов Sr, Al и Y (примеси р-типа) на электрические свойства  $\text{HfO}_2$  связывалось со сдвигом к валентной зоне уровня Ферми и энергетических уровней ловушек в запрещенной зоне, а влияние Ta, W, Ni и Cu (примеси n-типа) связывалось с формированием дополнительных путей проводимости и заселением состояний с помощью электронов примеси. Отдельное экспериментальное исследование, посвященное обработке  $\text{HfO}_2$  с помощью имплантации Gd согласуется с представленными выводами [27]. С помощью моделирования из первых принципов было показано, что значительное изменение свойств  $\text{HfO}_x$  при легировании Al возможно для нестехиометрических пленок, тогда как для стехиометрических пленок влияние примеси на энергию формирования вакансий заметно только для концентраций выше 40% [136]. При этом стехиометрическими пленками  $\text{HfO}_x\text{:Al}$  считались пленки, в которых на каждые два иона Al приходилась одна вакансия кислорода.

До исследования влияния ионной обработки мемристорной структуры с помощью химически активных примесей необходимо исследовать влияние ионной обработки ионов инертных газов на характеристики РП мемристорной структуры. Такое исследование упростит анализ влияния имплантации на распределение дефектов в диэлектрике, так как в таком случае требуется только учет влияния столкновений. Обработка  $\text{HfO}_2$  в плазме Ar до нанесения верхнего Ti электрода позволила модифицировать границу Ti/ $\text{HfO}_2$  и получить бесформовочные структуры с аналоговым переключением, которое не наблюдалось до обработки в плазме [137]. Также обработка в плазме аргона мемристорной структуры  $\text{TaO}_x/\text{InGaZnO}/\text{Pt}$  позволила снизить напряжение электроформовки с 2,1 В до 1,6 В и увеличить воспроизводимость сопротивлений, соответствующих высокоомным и низкоомным состояниям, а также

воспроизводимость значений напряжений переключения [24]. Отсутствие электроформовки после плазменной обработки связывалось с увеличением площади контакта диэлектрика с верхним электродом из-за возросшей среднеквадратичной шероховатости поверхности диэлектрика после имплантации от 2,4 нм до 2,8 нм. В ряде работ имплантация ионов аргона в различные диэлектрики, например,  $\text{LiNbO}_3$  [31],  $\text{TiO}_2$  [29], приводила к уменьшению разброса характеристик РП между различными элементами структуры. Это связывается с тем, что с помощью ионной имплантации формировалась распределение дефектов в структуре, приводящее к значительному снижению напряжения электроформовки. Обработка толстых слоев  $\text{TiO}_2$  ионами  $\text{Ar}^+$  с различными дозами показала, что увеличение дозы до  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  приводит к образованию пор в оксиде, размер которых достигал 70 нм. Наличие пор позволило создать места преимущественного образования филаментов между порами [29]. Помимо ионов  $\text{Ar}^+$ , также исследовалось влияние имплантации ионов  $\text{Xe}^+$  на резистивное переключение в структуре  $\text{SiO}_2(40 \text{ нм})/\text{TiN}$ . Имплантация ионов  $\text{Xe}^+$  приводила к уменьшению напряжения электроформовки, а также уменьшению разброса значений этого напряжения [26]. Кроме того имплантация приводила к увеличению отношения сопротивлений исследуемых структур. Можно заключить, что имплантация ионов инертных газов, в частности ионов  $\text{Ar}^+$ , может увеличить повторяемость характеристик РП мемристорных структур на основе оксидов и снизить напряжение электроформовки. На основе представленных исследований трудно выделить закономерности связывающие основные параметры имплантации, дозы и энергии ионов для выбранного оксида с их влиянием на процесс электроформовки. Отчасти это связано с тем, что в некоторых работах исследуется влияние плазменной обработки, а не имплантации из плазмы (табл. 1). Недостатком такого подхода является сложность определения параметров ионов, бомбардирующих поверхность, так как мощность плазмы является специфическим параметром для отдельного источника плазмы. Также непосредственное влияние ионной имплантации на формирование дефектов сложно оценить без информации о процессах плазменной обработки, не приводящих к бесформовочным структурам. В этой работе предлагается провести систематические исследования влияния параметров имплантации на процесс электроформовки мемристорных структур на основе оксида гафния.

Обработка структур с помощью ионной имплантации химически активных ионов также приводила к бесформовочным структурам [55]. На примере

Имплантируемая структура	Ион	Доза (Время)	Энергия (Мощность)	Ссылка
TiO <sub>2</sub> (80 нм) / Pt	Ar <sup>+</sup>	(0,05 — 5,0) · 10 <sup>16</sup> см <sup>-2</sup>	50 кэВ	[29]
LiNbO <sub>3</sub> / Pt	Ar	30 мА, 16 мин	80 кэВ	[31]
BiFeO <sub>3</sub> (500 нм) / Pt	Ar <sup>+</sup>	5 · 10 <sup>17</sup> см <sup>-2</sup>	0.3 кэВ	[138]
HfO <sub>2</sub> (9,5 нм) / Pt	Ar <sup>+</sup>	(2 мин)	(50 ВТ)	[137]
HfO <sub>2</sub> (9 нм) / Pt	Ar <sup>+</sup>	(3 мин)	(50 ВТ)	[23]
TaO <sub>x</sub> (2 нм) / InGaZnO (4 нм) / Pt	Ar <sup>+</sup>	(1 мин)	(50 ВТ)	[24]
SiO <sub>2</sub> (40 нм) / TiN	Xe <sup>+</sup>	(0,01 — 1,0) · 10 <sup>13</sup> см <sup>-2</sup>	5 кэВ	[26]
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (7 нм) / Pt	O <sub>2</sub>	—	30 кэВ	[55]
HfO <sub>2</sub> (9 нм) / Pt	O <sub>2</sub>	(10 мин)	(200 ВТ)	[139]
ZrO <sub>2</sub> (70 нм) / Pt	Ti	1 · 10 <sup>12</sup> см <sup>-2</sup>	50 кэВ	[30]
HfO <sub>2</sub> (20 нм) / Pt	Gd	—	80 кэВ	[27]
HfO <sub>2</sub> (10 нм) / Pt	NH <sub>3</sub>	(20 мин)	(20 ВТ)	[140]

Таблица 1 — Параметры имплантации и плазменной обработки, которые использовались для мемристорных структур.

имплантации ионов кислорода в Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и HfO<sub>2</sub> было показано, что существует минимальная доза имплантации, необходимая для создания бесформовочных структур [55]. Помимо исключения процесса электроформовки имплантация позволяет снизить амплитуду выброса тока во время первого РП в низкоомное состояние (раздел 2.4) и уменьшить амплитуду тока переключения на 41% при первом переключении в высокоомное состояние, а также позволяет уменьшить разброс характеристик РП, таких как сопротивление в высокоомном состоянии во время РП и сопротивление структур в низкоомном состоянии после электроформовки или первого переключения. При этом не наблюдалось деградации характеристик РП по сравнению с референсной структурой без имплантации. Обработка HfO<sub>2</sub> в плазме кислорода в течении 3 минут при мощ-

ности источника плазмы, равной 50 Вт, позволила получить бесформовочные мемристорные структуры, резистивное переключение которых происходило в 3 раза быстрее и с меньшим разбросом напряжений переключения и сопротивления в высокоомном состоянии [23]. Устранение электроформовки связывалось с увеличением толщины кислородно-обменного слоя  $\text{TiO}_x$  вблизи границы с верхним электродом  $\text{Ti}/\text{HfO}_2$ . Увеличение толщины слоя  $\text{TiO}_x$  связывалось с увеличением среднеквадратичной шероховатости поверхности после плазменной обработки с 0,33 нм до 0,56 нм. Обработка поверхности  $\text{HfO}_2(10 \text{ нм})/\text{Pt}$  также проводилась в плазме  $\text{NH}_3$  [140]. Обработка приводила к снижению напряжения электроформовки на 0,8 В и значительному уменьшению разброса характеристики РП от цикла к циклу, а также к увеличению повторяемости значений напряжений переключения и сопротивления в высокоомном и низкоомном состояниях между различными элементами одной структуры. Имплантация ионов  $\text{Ti}$  в структуру  $\text{ZrO}_2/\text{Pt}$ , позволила исключить электроформовку, для которой было необходимо напряжение порядка 10 В [30]. Имплантация привела к тому, что напряжение переключения в низкоомное состояние было стабильнее и уменьшилось с 5,31 В до 1,43 В. Также наблюдалось небольшое уменьшение напряжения переключения в высокоомное состояние на 0,28 В. Разброс значений сопротивлений в низкоомном и высокоомном состояниях также значительно уменьшился. Предполагается, что ионы  $\text{Ti}$  не только приводили к образованию дефектов во время имплантации, но сами выступают в роли зародышей филаментов во время процесса электроформовки. Имплантация ионов  $\text{Gd}$ , которые также могут играть роль зародышей филамента, в  $\text{HfO}_2$  приводила к аналогичным результатам [27]. Таким образом, основным эффектом имплантации химически-активных ионов является увеличение воспроизводимости отдельных характеристик РП мемристорных структур. Однако напряжение электроформовки и формирование филамента определяется начальным профилем распределения дефектов.

При внесении необходимой концентрации дефектов с помощью ионной обработки в плазме может происходить распыление верхнего слоя диэлектрика. Например, обработка слоя толщиной 500 нм  $\text{BiFeO}_3$  низкоэнергетическими ионами  $\text{Ar}^+$  (0,3 кэВ) с дозой порядка  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводила к распылению 100 нм с поверхности  $\text{BiFeO}_3$  [138]. Основным эффектом ионной обработки было увеличение времени сохранения состояния, а также уменьшение разброса проводимости в низкоомном состоянии. Последнее авторы объясняют уменьшением стоха-

стичности процесса образования филамента из-за модификации поверхности структуры при имплантации. Влияние энергии имплантируемых ионов  $\text{Ar}^+$  на процесс распыления  $\text{Si}$  было изучено в работе [141]. Было показано, что коэффициент распыления линейно возрастает в диапазоне энергий от 0,5 кэВ до 10 кэВ. Также исследование ионного распыления  $\text{HfO}_2$  с помощью  $\text{Ar}$  показало, что происходит преимущественное распыление кислорода с поверхности оксида гафния [142].

Обработка в плазме может использоваться не только для формирования структур, не требующих электроформовки, но и для улучшения характеристик РП мемристорной структуры. Критическим параметром для ячеек памяти является число циклов перезаписи мемристорная ячейки. Деградация числа циклов перезаписи может происходить за счет нескольких причин [143] одним из которых является постепенное уменьшение сопротивления в низкоомном состоянии из-за нехватки ионов кислорода, необходимых для разрыва филамента [139]. Обработка  $\text{HfO}_2$  в кислородной плазме с последующим нанесением 1 нм  $\text{HfO}_2$  перед формированием верхнего химически-активного электрода позволила увеличить ресурс перезаписи мемристорных ячеек [139]. Нанесение дополнительного тонкого слоя оксида гафния было необходимо, для того чтобы предотвратить выход ионов кислорода из оксида гафния обработанного в плазме кислорода.

Также плазменная имплантация кислорода использовалась для формирования функционального слоя мемристора за счет окисления поверхности металлического слоя, например,  $\text{Ti}$  [144],  $\text{ITO}$  [145],  $\text{Ta}$  [146] и  $\text{Hf}$  [147]. Для окисления  $\text{Ti}$  к аноду прикладывалось напряжение разряда 0,55 кВ, а используемые дозы ионов составляли  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ , что приводило к распылению 6 нм, 19 нм и 115 нм  $\text{Ti}$ , соответственно. Этот метод формирования позволил получить бесформовочные мемристорные структуры. Диапазон напряжений переключения этих структур уменьшался с ростом дозы имплантируемых ионов. Окисление  $\text{ITO}$  [145] в плазме кислорода в течении 3–5 минут при 20 Вт не привело к значительному изменению среднеквадратичной шероховатости поверхности. А структуры, полученные с помощью плазменной обработки, имели малый разброс характеристик РП между циклами переключения.

Формирование оксида тантала из  $\text{Ta}$  [146] проводилось с помощью имплантации из плазмы кислорода с энергией ионов 10 кэВ с дозами в диапазоне  $(1 - 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Сопротивления полученной пленки  $\text{TaO}_x$  возрастало с ро-

стом дозы ионов  $O^+$ . Обработка Hf с помощью имплантации ионов  $O^+$  с энергией 3 кэВ и дозой  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  вызывало образование слоя  $HfO_2$  толщиной 7 нм [147]. Ширина запрещенной зоны и диэлектрическая прочность полученного слоя были неотличимы от ширины запрещенной зоны и диэлектрической прочности  $HfO_2$ , сформированного с помощью атомно-слоевого осаждения при температуре 200°C. Таким образом, имплантация кислорода с большими дозами порядка  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  может быть использована для формирования аморфных слоев оксида для мемристорных структур.

Помимо низкоэнергетической имплантации также проводились работы по имплантации с большей энергией порядка десятков МэВ. Было изучено влияние имплантации ионов  $C^{+4}$  на распределение пробоя (hard-breakdown) диэлектрика после нанесения верхнего электрода в структуре  $Al(400 \text{ нм})/HfO_2(7 \text{ нм})/Si-n^+$  [148]. В частности исследовалось влияние дозы имплантации в диапазоне  $(0,03 - 3,0) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  с энергией имплантируемых ионов 40 МэВ на контролируемое образование кластеров дефектов с заданной плотностью дефектов. Показано, что ионная имплантация приводит к образованию путей перколяции, причем новые дефекты преимущественно образуются вблизи уже существующих. Поэтому для количественного описания пробоя необходимо использовать кластерные модели. Также исследовалось влияние ионной обработки (Swift Heavy Ion (SHI) irradiation) ионами  $Au^{9+}$  с энергией 120 МэВ и дозами в диапазоне  $5 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  на структуру оксида гафния с толщиной 20 нм [149]. Ионная обработка не приводила к значительному изменению среднеквадратичной шероховатости поверхности структуры, однако наблюдалось изменение размера зерен в оксиде гафния после имплантации. Показано, что ионная обработка приводила к образованию кислородных вакансий ( $Vo$ ,  $Vo^+$ ,  $Vo^{2+}$ ) в оксиде гафния. При этом имплантация ионов  $Au^{9+}$  с дозами менее  $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$  приводила к уменьшению средней энергии связи электронов на 1s орбитали кислорода, доза  $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  и большие дозы приводили к восстановлению дефектных участков из-за разогрева во время имплантации.

Можно заключить, что ионную обработку поверхности оксида гафния можно использовать для формирования бесформовочных мемристорных структур. При этом ряд исследований подтверждает, что использование ионов Gd позволяет значительно увеличить повторяемость основных характеристик РП между различными мемристорными ячейками с одной структурой. Моделирование из первых принципов показывает, что аналогичный эффект должны

оказывать ионы La, Y, Al, Ta и W. Снижения напряжения электроформовки можно добиться также при обработке структур с помощью имплантации ионов инертных газов из-за внесения начальной концентрации дефектов. Однако исследование влияния ионной обработки мемристорных структур в основном сосредоточено на изучении её воздействия на характеристики резистивного переключения. Влияние на процесс электроформовки обычно остаётся без внимания.

Инертные ионы оказывают влияние лишь на процесс начального образования филамента, так как имплантируемые ионы не влияют на дальнейшие разрыв и восстановление филамента. Это значит, что основной эффект такой имплантации возникает из-за влияния на процесс электроформовки. Систематическое исследование влияния имплантации из плазмы может помочь в подборе параметров имплантации, которые наиболее значительно снижают напряжение электроформовки и уменьшают его разброс. Инертные ионы воздействуют только на начальное формирование филамента. Они не влияют на энергию разрыва связи металл-кислород, а значит, и на последующие процессы разрыва и восстановления филамента. Следовательно, основное воздействие такой имплантации связано с влиянием на процесс электроформовки. Проведение систематического исследования влияния плазменной имплантации может способствовать определению оптимальных параметров имплантации, которые позволят существенно снизить напряжение электроформовки и уменьшить его разброс. Впоследствии это позволит определить оптимальные параметры для имплантации химически активных ионов.

## 1.7 Заключение к главе 1

Мемристорные структуры на основе  $\text{HfO}_2$  являются перспективными элементами для формирования кроссбар-массива. Мемристорные элементы на основе оксида гафния имеют высокий ресурс перезаписи и могут быть интегрированы в КМОП. Резистивное переключение в структурах на основе оксида гафния происходит из-за дрейфа и диффузии кислородных вакансий. Формирование проводящего филамента – из-за разрыва связей  $\text{Hf-O}$  под действием электрического поля, а также протекающего электрического тока. С помо-

щью создания определенного профиля концентрации вакансий в мемристорной структуре можно сделать ее бесформовочной.

Кроме того, механизм резистивного переключения в структурах на основе оксида гафния может быть комплементарным. Это означает, что при создании кроссбар-массивов не нужно использовать дополнительные выпрямляющие элементы для устранения ошибок чтения. Тем не менее, с помощью моделей, описывающих комплементарное резистивное переключение в асимметричных мемристорных структурах на основе оксида гафния, не удастся описать все экспериментально наблюдаемые явления.

Для структур на основе оксида гафния было предложено несколько методов формирования бесформовочных мемристорных структур. Эти методы можно разделить на две основные группы: методы оптимизации структур и методы с добавлением технологического этапа. Формирование мемристорных структур на основе оксида гафния, не требующих этапа электроформовки, за счет оптимизации преимущественно подходит для тонких оксидов. Методы с добавлением технологического этапа предполагают обработку оксида для формирования начальной концентрации дефектов, приводящих к бесформовочной мемристорной структуре. Обычно в качестве дополнительного метода используется ионная имплантация. Однако уже было показано положительное влияние имплантации на характеристики РП, влияние параметров имплантации слабо изучено для процесса электроформовки в структурах на основе оксида гафния. Также недостает систематического исследования, которое бы позволило определять параметры имплантации, необходимые для формирования структуры, не требующей этапа электроформовки, на основе самой структуры.

Для создания мемристорных структур на основе оксида гафния, которые не требуют этапа электроформовки, были предложены различные методы. Их можно разделить на две основные группы: методы, основанные на оптимизации структур и методы, основанные на добавлении технологического этапа. Методы на основе оптимизации структур хорошо подходят для тонких оксидных слоёв. Методы, основанные на добавлении технологического этапа, подходят для мемристорных структур с произвольными толщинами, они предполагают обработку оксида для создания начальной концентрации дефектов, которая приводит к формированию бесформовочной мемристорной структуры. Одним из распространённых методов является ионная имплантация. Было показано, что имплантация положительно влияет на характеристики РП, однако влияние



параметров имплантации на процесс электроформовки в структурах на основе оксида гафния изучено недостаточно. Отсутствует систематическое исследование, которое позволило бы определить параметры имплантации, необходимые для формирования структуры, не требующей этапа электроформовки, на основе знания значений толщин слоев структуры.

Таким образом, необходимо:

- Исследовать механизм резистивного переключения в мемристорных структурах до имплантации;
- Определить влияние энергии ионов аргона при ПИИИ на процесс электроформовки мемристорных структур;
- Определить влияние дозы ионов аргона при ПИИИ на процесс электроформовки мемристорных структур;
- Разработать подходы к выбору параметров ПИИИ в технологии формирования мемристоров.

## **Глава 2. Методы формирования структур на основе оксида гафния с неоднородным начальным распределением дефектов**

Для исследования влияния имплантации ионов аргона была выбрана структура с общим нижним электродом. Основным преимуществом такой структуры является простота изготовления большого числа ячеек. Нанесение верхних электродов с помощью магнетронного распыления через теньвую маску позволяет немедленно осаждать электроды после имплантации. Нижний электрод и слой диэлектрика мемристорной структуры были сформированы с помощью процесса атомно-слоевого осаждения (АСО). АСО было выбрано, так как оно позволяет наносить конформные и однородные стехиометрические пленки. Основным преимуществом плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ), в отличие от других видов имплантации, является возможность единовременной конформной обработки всей поверхности мемристорной структуры.

### **2.1 Методы формирования тестовых структур**

#### **2.1.1 Атомно слоевое осаждение мемристорной структуры**

Атомно слоевое осаждение представляет собой повторно-циклируемые химические реакции последовательно адсорбируемых на подложке реагентов – прекурсоров. Результатом адсорбции прекурсоров является пленка диэлектрика или металла [150]. Последовательная подача прекурсоров во время АСО позволяет исключить химические реакции в объеме реактора (характерные для химического осаждения из газовой фазы) и активировать реакции происходящие только на поверхности. Последнее позволяет контролировать рост структуры с точностью до одного монослоя. Схематическое представление идеального АСО цикла представлено на рисунке 2.1. В данном процессе фазы сорбции прекурсоров чередуются с продувкой инертным газом, необходимым для удаления побочных продуктов реакции и излишков прекурсоров.

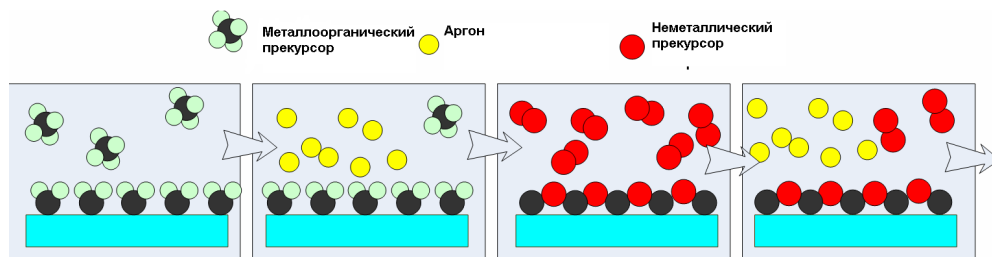


Рисунок 2.1 — Схема АСО цикла описывающая последовательность поверхностных реакций.

Использование плазмостимулированного АСО позволяет уменьшить температуры процесса осаждения до  $200^{\circ}\text{C}$ - $350^{\circ}\text{C}$  без ухудшения качества синтезируемых пленок. В этом процессе для окисления или восстановления металлического (прекурсор I) используется плазмостимулированная реакция, протекающая на поверхности. Для этого в ростовой камере создается разряд в газе прекурсора II и его радикалы активно реагируют с адсорбированным слоем прекурсора I.

Формирование нижнего электрода и диэлектрического слоя мемристорной структуры осуществлялось на установке FlexAL (Oxford Instruments Plasma Technology, Великобритания). В этой установке в качестве металлосодержащего прекурсора могут быть использованы хлориды металлов (твердые прекурсоры) или металлоорганические соединения (жидкие прекурсоры). А в качестве неметаллосодержащего прекурсора могут быть использованы: водяной пар, плазма кислорода, плазма водорода, плазма азота, плазма аммиака или плазма их смесей. При этом газовые линии позволяют использовать аммиак и кислород в качестве прекурсоров для термических процессов, а для плазмостимулированных процессов плазмообразующими газами являются водород, азот, кислород. Скорость срабатывания клапанов установки для АСО процесса составляет 10 мс с точностью времени дозирования 1 мс. Максимальная температура используемого прекурсора достигает  $200^{\circ}\text{C}$ . Максимальный диаметр используемой подложки составляет 200 мм. Диапазон температур держателя пластины от  $25^{\circ}\text{C}$  до  $500^{\circ}\text{C}$ . Дополнительно, для *in-situ* диагностики роста пленки возможна установка эллипсометра Woolam M-2000X.

В этой работе, для формирования слоев содержащих Hf использовался металлоорганический прекурсор – тетраakis этилметиламин гафния ( $\text{Hf}(\text{EtNMe})_4$ ) (ТЕМАН) [151]. Этот прекурсор позволяет получать качественные пленки оксида гафния при температурах, не превышающих  $300^{\circ}\text{C}$ . Для использования

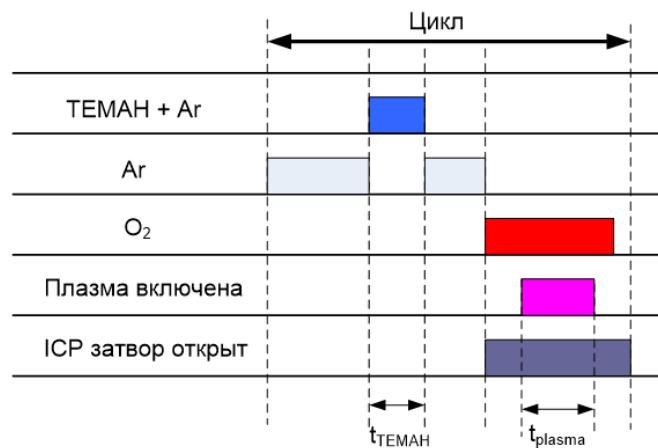


Рисунок 2.2 — Циклограмма процесса атомно-слоевого осаждения плазменного  $\text{HfO}_2$ .

жидкого металлоорганического прекурсора был необходим барботер, который нагревался до температуры, необходимой для достижения программно заданного давления его паров. Для предотвращения конденсации прекурсора на стенках камеры и газовых линиях их температура поддерживалась в диапазоне от  $100^\circ\text{C}$  до  $120^\circ\text{C}$ .

Выбор второго прекурсора зависел от слоя, который будет формироваться. В работе использовалось 3 вида пленок на основе оксида гафния (табл. 2): нитрид гафния, водный оксид гафния и плазменный оксид гафния. Пример циклограммы для формирования  $\text{HfO}_2$  с использованием плазмы кислорода приведен на рисунке 2.2. Основными параметрами АСО являлись изменение температуры подложки, время дозирования металлического прекурсора ТЕМАН ( $t_{\text{ТЕМАН}}$ ), время горения плазмы  $\text{O}_2$ , давление кислорода, а также длительность продувки и откачки камеры в цикле АСО. При этом для предотвращения керамического цилиндра источника индуктивно-связанной плазмы от осаждения пленок используется затвор, который закрывает источник плазмы на время напуска металлосодержащего прекурсора в камеру ( $t_{\text{plasma}}$ ).

В этой работе использовались отработанные процессы АСО для пленок:  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{HfN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TaN}$  [151]. Технология осаждения которых отрабатывалась на кремниевых пластинах и контролировалась эллипсометрическими измерениями. Параметры процессов АСО для формирования пленок исследуемых в работе приведены в таблице 2.

Слой	Прекурсор I	Прекурсор II	Температура, °C
HfO <sub>2</sub>	ТЕМАН	H <sub>2</sub> O	300
HfO <sub>2</sub>	ТЕМАН	O <sub>2</sub>	300
HfN	ТЕМАН	H <sub>2</sub>	350
TiN	ТЕМАТi	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> , 1 к 4	300
TaN	TBTDET	H <sub>2</sub>	400

Таблица 2 — Параметры процессов атомно-слоевого осаждения используемых пленок

### 2.1.2 Магнетронное распыление Pt

Магнетронное распыление на постоянном токе представляет собой катодное распыление металлической мишени в плазме магнетронного разряда. Перед началом распыления камера магнетронной распылительной системы откачивается до давления около  $10^{-5} - 10^{-4}$  мбар. После чего камера заполняется аргоном до давления порядка 0,02 мбар. Для начала магнетронного распыления к мишени (катоду) прикладывается высокое напряжение, что позволяет создать высокое электрическое поле между мишенью и столом для образца (анодом). Также, ввиду наличия за катодом постоянного магнита, электроны движутся по спиральным траекториям и сталкиваются с атомами аргона. Это позволяет выбить электрон из внешней оболочки нейтрального атома аргона и создать положительно заряженный ион. Такой кумулятивный процесс приводит к зажиганию тлеющего разряда. Положительно заряженные ионы  $Ar^{+}$  ускоряются в сторону мишени (катода), что приводит к выбиванию атомов мишени вследствие столкновений с ионами  $Ar^{+}$ . Выбитые атомы металла мишени и многочисленные молекулы газа в ростовой камере продолжают сталкиваться друг с другом. Это приводит к рассеянию атомов металла. Диффузное облако атомов металла достигает подложки и оседает на ней. Кристаллическая структура напыляемого слоя зависит от материала мишени, рабочего расстояния, давления газа и тока напыления, а также времени обработки.

Формирование верхнего Pt электрода осуществлялось на установке Balzers SCD 050. Перед началом процесса распыления камера откачивалась до давления  $2 \cdot 10^{-4}$  мбар и заполнялась аргоном до давления 0,02 мбар. Рабочее расстояние в камере составляло 77 мм. Время и ток напыления подбирались на

Время, с	300	900	300	900	60	300
Ток, мА	5	5	10	10	20	20
Толщина, нм	12	36	36	109	20	100
Сопротивление на квадрат, Ом/□	2126	380,7	219,9	80,7	545,1	68,9
Удельное сопротивление, мОм·см	2,55	1,37	0,79	0,88	1,09	0,69

Таблица 3 — Параметры пленок полученных с помощью магнетронного распыления Pt для разных токов и времени напыления.

основе калибровки. Во время распыления к мишени было подведено водяное охлаждение, которое охлаждало мишень до 20°C.

Калибровка скорости осаждения выполнялась с использованием эллипсометрии для контроля толщины напыленного слоя Pt, а также четырехзондового метода для контроля проводимости напыленного слоя. Образцы для калибровки были нанесены одновременно на два вида подложек: на кремниевую и сапфировую. Слой, нанесенный на кремниевую подложку, был необходим для эллипсометрических измерений, так как в таком случае достаточно простой модели измерения толщины пленки. Измерения на прозрачной подложке было бы осложнено необходимостью учета обратного отражения и эффекта деполяризации. Для оценки удельного сопротивления слоя с помощью четырех зондового метода подложка должна быть не проводящей, чтобы исключить утечки тока через нее. Результаты магнетронного напыления слоев при различных токах и временах напыления приведены в таблице 3.

По результатам калибровки для нанесения верхних электродов через теневую маску был выбран двухэтапный процесс. На первом этапе распыление Pt происходило в течении 900 с при токе 10 мА, а на втором этапе в течении 500 с при токе 20 мА. Так как пленки наносились через теневую маску их итоговая толщина составляла 110 нм, а сами электроды имели площадь  $0,0360 \pm 0,0015 \text{ мм}^2$  (рисунок 2.3а). Контроль площади электродов осуществлялся с помощью интерференционного микроскопа Zygo New View 5000. Часто слой Pt, сформированный с помощью магнетронного распыления, имеет столбчатую структуру [152], что подтверждается снимком ПЭМ (рисунок 2.3б). Тем не менее, в исследуемых пленках наблюдался стабильный мемристорный эффект.

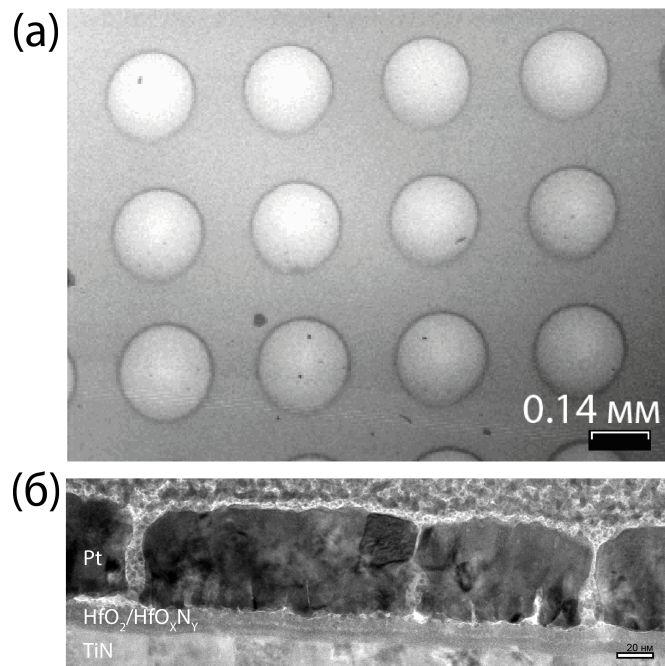


Рисунок 2.3 — Снимок верхних электродов мемристорной структуры с общим нижним электродом. (а) Вид сверху. (б) Вид сбоку, в разрезе, полученный с помощью ПЭМ.

## 2.2 Методы исследования структур

### 2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия

Для анализа образца методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), поверхность образца должна быть проводящей. Это необходимо, для того чтобы избежать искажения изображения электрическими зарядами, которые скапливаются на поверхности образца, а также, для того чтобы усилить процесс вторичной электронной эмиссии. Поэтому изначально не проводящие образцы должны быть покрыты подходящим проводящим слоем. Для анализа мемристорной структуры с помощью ПЭМ необходима пробоподготовка, а именно формирование кусочка с поперечным сечением структуры – ламели. На рисунке 2.4 представлен пример ламели с поперечным сечением исходной структуры, изготовленной для исследования с помощью ПЭМ. Формирование ламелей проводилось с помощью метода фокусированного ионного пучка ионов  $\text{Ga}^+$  на двухлучевом электронно-ионном микроскопе Versa 3D. До начала анализа с помощью ПЭМ, ламели находились на воздухе в течение дня. ПЭМ и

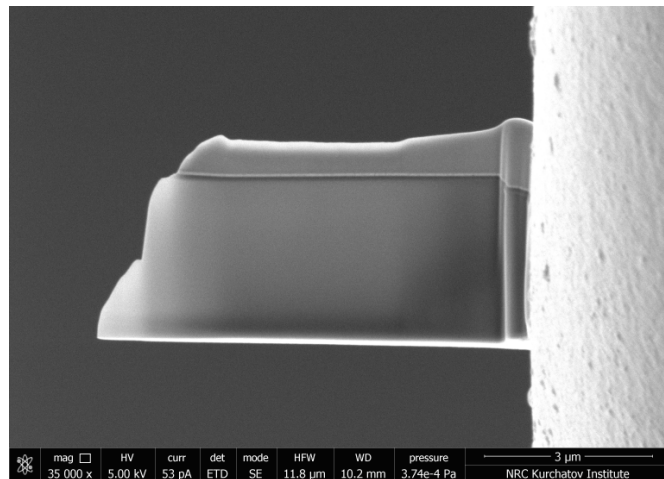


Рисунок 2.4 — Снимок ПРЭМ ламели с поперечным сечением исходной структуры Pt/HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/TaN/TiN/Si.

просвечивающая растровая микроскопия (ПРЭМ) выполнялись на установке ПЭМ/ПРЭМ Osiris с ускоряющим напряжением 200 кВ. Анализ состава пленки проводился с помощью широкоугольного кольцевого детектора в темнопольном режиме, а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Обработка данных, полученных с помощью ПЭМ, проводилась с помощью программного обеспечения микроскопа и программы обработки изображений с открытым исходным кодом ImageJ. Для определения наличия кристаллических фаз в исследуемой пленке использовалось быстрое преобразования Фурье изображений ПЭМ. Исследование мемристорных структур с помощью ПЭМ/ПРЭМ проводилось в институте кристаллографии им. А.В. Шубникова.

### 2.2.2 Атомно-силовая микроскопия

Для измерения шероховатости поверхности диэлектрического слоя мемристорной структуры использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ), перед формированием верхних электродов из Pt. Шероховатость поверхности мемристорной структуры исследовалась с помощью непроводящих зондов CSG01 на установке SMM-2000. Анализ снимков АСМ проводился с помощью программного обеспечения установки и программы с открытым исходным кодом Gwyddion. До определения шероховатости поверхности, АСМ изображения были обработаны с помощью методов выравнивания рядов изображения (row align). Это



было необходимо, так как формирование АСМ снимка происходит при построчном сканировании исследуемой поверхности, что приводит к артефактам при определении параметров поверхности перпендикулярных этим линиям.

### 2.3 Процесс плазменно-иммерсионной ионной имплантации

Имплантация аргона проводилась с помощью плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) в самодельной установке. Аппаратная реализация плазменно-иммерсионного имплантера состоит из вакуумной камеры, системы генерации плазмы и генератора импульсов напряжений. Во время имплантации используется индуктивно-связанная плазма с частотой источника 13,56 МГц.

Для генерации плазмы к выходу ВЧ генератора подсоединяется индуктор, создающий вихревое электрическое поле в области локализации газа. В исходном газе, как правило уже содержатся свободные электроны, которые ускоряются вихревым полем. Ускоренные электроны соударяются с молекулами, ионизируют и вызывая их диссоциацию. Этот процесс вызывает появление тлеющего разряда, в результате чего образуется и поддерживается плазма, которую нет необходимости удерживать дополнительным магнитным полем.

Для имплантации, на расположенный в образовавшейся плазме образец, подаются периодические короткие импульсы отрицательного потенциала (рисунок 2.5). При этом возможно контролировать частоту импульсов, их длительность и амплитуду. Амплитуда импульса определяет энергию имплантируемой примеси, а частота и длительность время процесса, необходимое для набора желательной дозы имплантации. Выбор длительности импульса значительно влияет на разброс энергии имплантируемой примеси [153]. Другим важным параметром является скважность подаваемого сигнала. Скважность определяется как отношение периода импульсов к длительности импульса. Она также зависит от скорости восстановления плазмы, за счет входящего в камеру газообразной примеси. Малая скважность сигнала приводит к нагреву имплантируемой структуры.

Имплантация в этой работе проводилась со следующими параметрами установки. Входная RF мощность источника плазмы составляла 600 Вт и

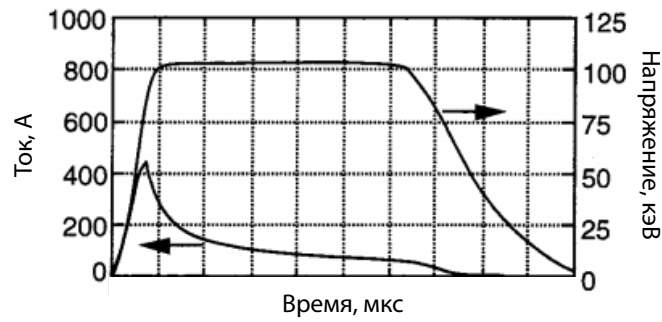


Рисунок 2.5 — Пример оцифрованных тока и импульса напряжения ПИИИ процесса [153].

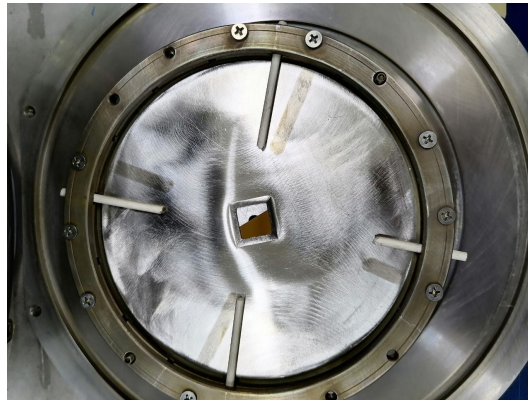


Рисунок 2.6 — Фото структуры закрепленной с помощью алюминиевого держателя.

передавалась через устройство согласования импеданса. Базовый уровень вакуума составлял  $2 \cdot 10^{-5}$  мбар. Процесс имплантации проводился при давлении  $5,0 \pm 0,5$  мбар и значении потока аргона равном  $50 \text{ ст.см}^3/\text{мин}$ . Во время имплантации использовались импульс длиной 10 мкс с отрицательной амплитудой от 1 кВ до 4 кВ, с частотой 1 кГц и рабочим циклом 0,01. Доза имплантации ( $f$ ) рассчитывалась в соответствии с формулой:

$$f = \frac{j_0 \Delta t}{e}, \quad (2.1)$$

где  $j_0$  — плотность тока,  $\Delta t$  — время имплантации,  $e$  — заряд электрона. Для удержания образца на столике во время имплантации использовался алюминиевый держатель (рисунок 2.6) или образец на время имплантации приклеивался с помощью жидкости Fomblin к кремниевой пластине.

## 2.4 Измерение ВАХ

Электрические измерения МДМ-структур с общим нижним электродом проводились с помощью зондовой станции Micromanipulator 7000. МДМ-структура помещалась на проводящий столик, покрытый золотом, для защиты столика от коррозии и обеспечения электрического контакта к обратной стороне структуры. Образцы на столике были зафиксированы с помощью вакуума. Подключение измерительных зондов осуществлялось с помощью коаксиальных кабелей к разъемам, расположенным на платформах зондовой станции. Точность позиционирования используемых манипулятор вдоль трех осей составляла 0,7 мкм.

### 2.4.1 Измерения ВАХ с помощью параметрического анализатора

Измерения пробоя диэлектрика и первоначальные измерения мемристорных элементов проводились с помощью параметрического анализатора Keithly-4200SCS с использованием SMU модулей. SMU модуль с предусилителем 4200-PA может работать в двух режимах: (i) программируемый источник напряжения с разрешением до 5 мкВ, с возможностью одновременного измерения тока с разрешением до 10 аА или (ii) программируемый источник тока с разрешением 50 аА, с возможностью одновременного измерения напряжения с разрешением до 1 мкВ. Эта измерительная система позволяла измерять ВАХ с внешним ограничением тока до 0,1 А при напряжениях менее 20 В. Основным недостатком такой системы является медленное ограничение тока, что увеличивает вероятность выброса тока (current overshoot) во время резкого изменения тока утечки во время электроформовки мемристорного элемента и его переключения в низкоомное состояние [80; 81].

Выбросом тока называют увеличение тока большее, чем заданное значение внешнего ограничения тока в системе. Внешнее ограничение тока необходимо для того, чтобы ограничить локальный разогрев диэлектрика возникающий во время пробоя диэлектрика, что может предотвратить необратимый пробой диэлектрика. Если необратимый пробой был предотвращен в пробитой

МДМ-структуре может наблюдаться резистивное переключение. Выброс тока во время электроформовки мемристорного элемента может возникать вследствие разрядки паразитных емкостей ( $C_p$ ) на приборе во время его пробоя. Изменение значения тока ( $I$ ), протекающего через структуру при резком изменении сопротивления, во времени может быть описано с помощью следующего уравнения [81]:

$$I = \frac{V_d}{R_d} = I_{bias} \left[ 1 - \exp \left( \frac{V_d - V_a}{V_T} \right) \right] - C_p \frac{dV_d}{dt}, \quad (2.2)$$

где  $V_a$  – прикладываемое к прибору напряжение,  $V_T = k_B T / q$  – тепловое напряжение,  $V_d$  – падение напряжения из-за изменения активного сопротивления прибора ( $R_d$ ) необходимое для поддержания значения тока, протекающего через структуру, менее значения внешнего ограничения тока ( $I_{bias}$ ). Вычисление значения длительности выброса тока для различных значений  $C_p$  согласно уравнению (2.2) показало, что время выброса тока пропорционально  $C_p$ . Значение паразитной емкости приводящей к выбросу тока включает в себя емкость обвязки, а также емкость самой мемристорной ячейки до электроформовки. Таким образом при большой площади электродов мемристорной структуры основной вклад в значение  $C_p$  вносит сама исследуемая структура. Однако структуры с большой площадью электродов являются наиболее простыми в изготовлении и не требуют процессов литографии. Для снижения влияния выброса тока на процесс электроформовки были предложены различные методы, наиболее простым из которых является включение в измерительную цепь последовательно подключенного резистора [80].

Внешний резистор будет лучше всего подавлять выброс тока во время пробоя, если соблюдаются следующие условия [80]: (i) сопротивление резистора  $R_0$  меньше, чем сопротивление элемента структуры до электроформовки ( $R_1$ ), в таком случае значительная часть падения электрического потенциала во время электроформовки будет происходить на формируемом приборе; (ii) сопротивление резистора  $R_0$  больше, чем сопротивление элемента структуры после электроформовки ( $R_2$ ), в таком случае большее падение электрического потенциала после электроформовки будет происходить на внешнем резисторе; (iii) подключенный последовательно к измеряемому прибору резистор должен находиться вблизи контакта с землей; (iv) ограничение тока ( $I_{bias}$ ) на которое

рассчитан резистор с сопротивлением  $R_0$  удовлетворяет уравнению (2.3):

$$I_{bias} = V_{forming} \frac{R_0 + R_1}{R_1(R_2 + R_0)}, \quad (2.3)$$

где  $V_{forming}$  – напряжение электроформовки. В рамках этой работы для уменьшения влияния выброса тока был выбран резистор со значением сопротивления 18 кОм для внешнего ограничения тока 0,1 – 1 мА, который подключался между измеряемой прибором и землей установки.

Примеры тестов, используемых при выборе подходящего внешнего резистора приведены рисунке 2.7. Значительно подавление выброса падения напряжения наблюдалось, при подключении последовательного резистора вблизи контакта земли (рисунок 2.7б) по сравнению с контактом вблизи источника сигнала (рисунок 2.7в). Также добавление подходящего внешнего резистора позволяло снизить выброс напряжения до 17 раз (рисунок 2.7б, г, е) по сравнению с измерениями с обвязкой без резистора (рисунок 2.7а). Тогда как выбор резистора с сопротивлением меньшим, чем необходимо для заданного ограничения тока согласно уравнению (2.3) не приводил к уменьшению длительности выброса напряжения, но это позволяла в несколько раз снизить амплитуду выброса напряжения (рисунок 2.7д).

#### 2.4.2 Квазистатические и импульсные измерения

Импульсные измерения проводились с помощью генератора импульсов и осциллографа или с помощью ЦАП/АЦП. Используемые генератор импульсов (PG2) и осциллограф (ZT450PXI-51) были встроены в параметрический анализатор Keithley-4200SCS. Генератор импульсов имел 50 Ом выход и позволял формировать сигналы произвольной формы с минимальной длительностью импульса 10 нс и минимальным периодом сигнала 20 нс, а также с максимальной амплитудой сигнала 5 В. Осциллограф имел: разрядность 8-бит, пропускную способность 750 МГц и частоту дискретизации  $2,5 \cdot 10^9$  1/с, а также два входа с переключаемым импедансом между значениями 50 Ом и 1 МОм. При этом минимальный диапазон осциллографа составлял 0,05 В при импедансе на входе осциллографа 50 Ом.

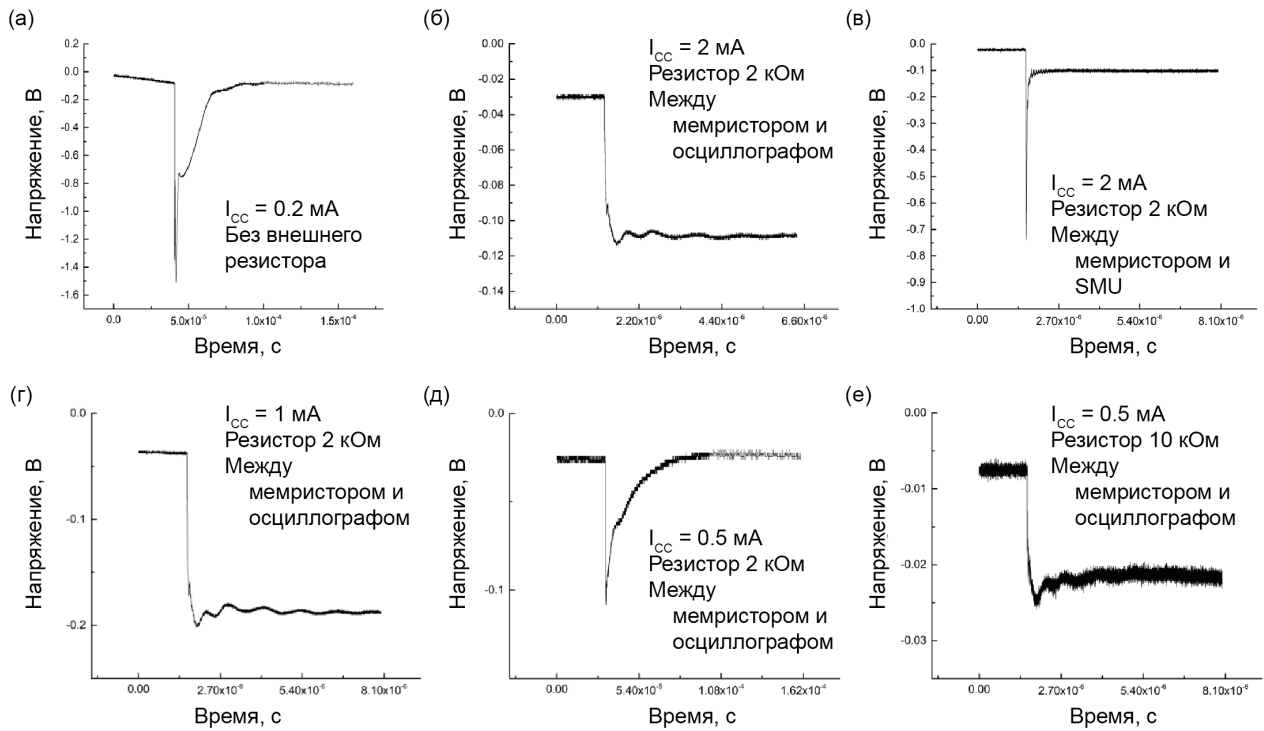


Рисунок 2.7 — Падение напряжение на мемристорной структуре во время пробоя диэлектрика при заданном ограничении тока. Соответствующие значения средней длительности выброса напряжения и высоты выброса измеренного на осциллографе (а)  $43,0 \pm 1,1$  мкс и  $17 \pm 2$ , (б)  $0,0530 \pm 0,016$  мкс и  $1,054 \pm 0,005$ , (в)  $0,38 \pm 0,05$  мкс и  $6,6 \pm 1,3$ , (г)  $0,7 \pm 0,2$  мкс и  $1,3 \pm 0,3$ , (д)  $60 \pm 2$  мкс и  $4,32 \pm 0,06$ , (е)  $1,24 \pm 0,03$  мкс и  $1,147 \pm 0,012$ .

Для измерений использовалось две схемы подключения (рисунок 2.8). Для первой схемы подключения дополнительно был необходим трансимпедансный усилитель. Преимуществом такого подхода была возможность измерять низкие токи, в частности токи менее 1 мкА. В работе использовался трансимпедансный усилитель TLC2201. Вторая схема подключения была реализована без усилителя, но для нее требовался 50 Ом вход осциллографа. Такая схема позволяла использовать для измерений короткие импульсы с длительностью от 20 нс. Но измеряемое значение тока было ограничено снизу значением 0,1 мА из-за низкой разрядность используемого осциллографа. Используемые ЦАП(QMS45)/АЦП(QMS45) были встроены в модульную измерительную систему QMBox. Основным преимуществом этой системы является АЦП с разрядностью 18-бит с фиксированным диапазоном измеряемых напряжений 10 В. Но АЦП не имел 50 Ом входа, потому измерения выполнялись с трансимпедансным усилителем (рисунок 2.8а).

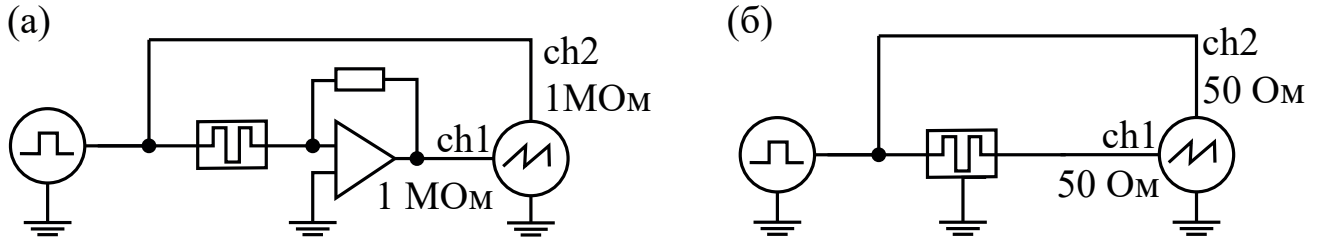


Рисунок 2.8 — Схемы подключения генератора импульсов и осциллографа для импульсных измерений мемристорной структуры.

Основываясь на сигналах полученных с двух входов осциллографа (или АЦП) можно было вычислить сопротивление исследуемого прибора, согласно формулам:

$$R_{DUT} = -\frac{V_{ch2}}{V_{ch1}} R_{TIA}, \quad (2.4)$$

$$R_{DUT} = R_{50} \left( \frac{V_{ch2}}{V_{ch1}} - 1 \right), \quad (2.5)$$

где  $R_{DUT}$  — сопротивление исследуемой ячейки,  $R_{TIA}$  — сопротивление резистора в цепи инвертирующего трансимпедансного усилителя,  $R_{50}$  — сопротивление на входе осциллографа.  $V_{ch2}$  — сигнал считанный на втором входе осциллографа,  $V_{ch1}$  — сигнал считанный на первом входе осциллографа. Уравнения (2.4) и (2.5) использовалась для вычисления сопротивления измеряемого прибора при схемах подключения 1 (рисунок 2.8а) и 2 (рисунок 2.8б), соответственно.

### 2.4.3 Измерение напряжения пробоя диэлектрика

Для анализа влияния ПИИИ ионов  $Ar^+$  на мемристорные структуры, электроформовка этих структур была выполнена с помощью ускоренного теста пробоя при постепенно возрастающем напряжении (рисунок 2.9а) [154], полученные напряжения пробоя были проанализированы с помощью функции Вейбулла. Использование статистики Вейбулла возможно так как для процесса пробоя выполняется свойство слабого звена (раздел 1.4). В таком случае кумулятивная функция распределения (cdf) напряжения электроформовки ( $V_{form}$ ) можно записать следующим образом:

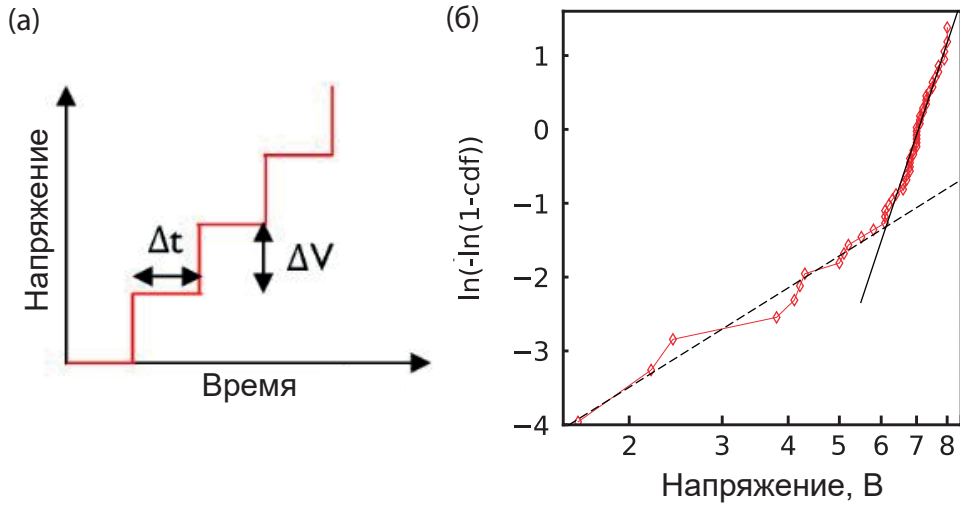


Рисунок 2.9 — Измерение напряжения электроформовки. (а) Форма подаваемого сигнала, используемого для электроформовки. (б) Пример распределения напряжения электроформовки в специальных осях.

$$cdf(V_{form}) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{V_{form}}{V_{form_{63\%}}} \right)^\beta \right], \quad (2.6)$$

где  $\beta$  — коэффициент формы распределения Вейбулла,  $V_{form_{63\%}}$  — характеристическое напряжение, коэффициент масштаба распределения Вейбулла. Такую зависимость легче всего увидеть, если построить графики в осях в которых распределение будет выглядеть линейным (рисунок 2.9б):

$$1 - cdf(V_{form}) = \exp \left[ - \left( \frac{V_{form}}{V_{form_{63\%}}} \right)^\beta \right],$$

$$\ln [1 - cdf(V_{form})] = - \left( \frac{V_{form}}{V_{form_{63\%}}} \right)^\beta,$$

$$\ln (\ln [1 - cdf(V_{form})]) \sim \ln (|V_{form}|), \quad (2.7)$$

При построении распределения напряжений электроформовки, в соответствующих осях, (2.7) видно, что распределение является бимодальным с (рисунок 2.9б). Обычно такое распределение наблюдается для напряжений (времени) пробоя диэлектрика [154]. При этом более пологую моду распределения, при меньших напряжениях, относят к несобственному пробоя диэлектрика, который происходит из-за дефектов образованных во время формирования структуры. А более крутую моду распределения, при больших напряжениях,



относят к собственному пробою диэлектрика, который происходит из-за разрыва связей под действием электрического поля и протекающего тока через структуру, например, связи Hf-O (раздел 1.3).

### Глава 3. Влияние ПИИИ ионов инертных газов на процесс электроформовки структур на основе оксида гафния

В этой главе приведены результаты исследования влияния плазменно-иммерсионной имплантации ионов  $\text{Ar}^+$  на процесс электроформовки асимметричных мемристорных структур на основе оксида гафния, сформированных с помощью АСО [icmne-2023; 155; 156]. Понимание механизмов влияния основных параметров имплантации, дозы и энергии ионов, необходимо для создания технологии формирования элементов мемристорных структур, не требующей процесса электроформовки. В этой работе исследуется влияние повреждений диэлектрического слоя мемристора из-за имплантации ионов аргона. Показано, что в первую очередь должна быть выбрана энергия имплантируемых ионов, а затем соответствующая ей доза ионов.

Структуры  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}/\text{TiN}$  после ПИИИ ионов  $\text{Ar}^+$  были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был получен профиль распределения элементов по глубине исследуемой структуры. Полученные данные соотносились с распределением напряжений электроформовки  $\text{Pt}/\text{HfO}_x/\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}/\text{TiN}$  структур.

#### 3.1 Влияние параметров ПИИИ ионов аргона на напряжение электроформовки структур $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}/\text{TiN}$

Исследуемая мемристорная структура  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}/\text{TiN}$  была сформирована с помощью процессов АСО, параметры которых описаны в разделе 2.1.1. Процесс АСО был использован так как позволяет сформировать конформные пленки с минимальным числом дефектов по сравнению с другими процессами осаждения пленок оксида гафния, такими как химическое осаждение из газовой фазы или магнетронное распыление. Часто для формирования оксида гафния в мемристорных структурах используется магнетронное распыление, так как оно обеспечивает начальную концентрацию дефектов необходимую для электроформовки, то есть обратимого пробоя  $\text{HfO}_2$ . В этой

работе для создания начальной концентрации дефектов используется процесс ПИИИ ионов  $\text{Ar}^+$ .

Первая задача, которую необходимо решить – выбор начальных дозы и энергии имплантируемых ионов. Это может быть сделано с помощью моделирования в программе SRIM [157]. В программе SRIM рассчитывается пробег ионов в твердых телах в приближении бинарных столкновений. Программа SRIM использует метод Монте-Карло для моделирования транспорта ионов в некристаллических веществах. При этом неупругие ядерные реакции не учитываются. Программа позволяет рассчитать основные процессы взаимодействия между налетающей частицей и атомами мишени. В этой работе она используется для расчета профиля повреждений мишени, вызванных имплантацией ионов  $\text{Ar}^+$  в многослойную структуру  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$ .

В используемой нами установке энергия имплантируемых ионов может изменяться в диапазоне от 0 до 5 кэВ. В этом диапазоне мы провели несколько моделирований в программе SRIM для различных толщин слоев  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y$ . Для структур с суммарной толщиной диэлектрика равной 9 нм наблюдалось несколько интересных вариантов распределения повреждений по глубине в зависимости от положения границ между слоями исследуемой структуры (рисунок 3.1). Для структуры  $\text{HfO}_2$  (6 нм)/ $\text{HfO}_x\text{N}_y$  (3 нм)/  $\text{TaN}/\text{TiN}$  из всего доступного диапазона энергий были выбраны четыре значения энергии ионов  $\text{Ar}^+$  1 кэВ, 2 кэВ, 3 кэВ и 4 кэВ:

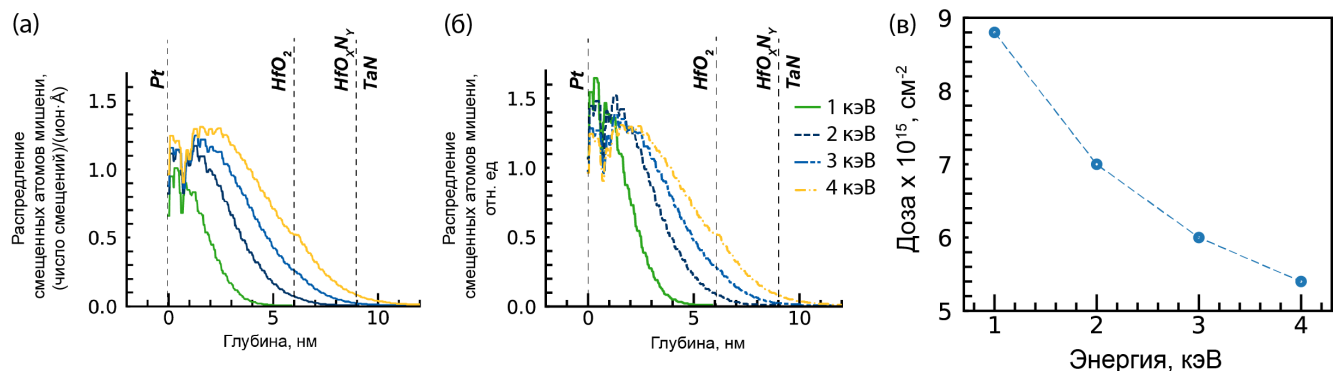


Рисунок 3.1 — Результаты моделирования в программе SRIM. (а) Профиль распределения числа смещенных атомов мишени на один имплантируемый ион  $\text{Ar}^+$  по глубине структуры. (б) Профиль распределения числа дефектов в относительных единицах. (в) Рассчитанное минимальное значение для дозы используемых ионов, необходимой для создания бесформовочной структуры, в зависимости от энергии.

- При энергии ионов  $\text{Ar}^+$ , равной 1 кэВ, смещение атомов мишени происходило по всей глубине  $\text{HfO}_2$ ;
- При энергии ионов  $\text{Ar}^+$ , равной 2 кэВ, смещение атомов мишени происходило по всей глубине диэлектрика ( $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y$ ) и не оказывало влияния на границу  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$ ;
- При энергии ионов  $\text{Ar}^+$ , равной 3 кэВ, смещение атомов мишени происходило по всей глубине диэлектрика и приводило к незначительному перемешиванию на границе  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$ ;
- При энергии ионов  $\text{Ar}^+$ , равной 4 кэВ, смещение атомов мишени происходило по всей глубине диэлектрика и приводило к значительному перемешиванию на границе  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$ .

Было сделано предположение, что от энергии имплантируемых ионов зависит профиль распределения индуцированных дефектов в слое диэлектрика, в то время как от дозы ионов зависит число таких дефектов. Результатом моделирования в программе SRIM является распределения числа смещенных ионов на один налетающий ион по глубине структуры (рисунок 3.1а), поэтому доза ионов должна быть вычислена отдельно на основе этого параметра. Также, налетающие ионы с большей энергией приводят к большему числу повреждений (рисунок 3.1а). Для того чтобы оценить влияние имплантации, проводящейся при различных значениях энергии, проще рассматривать процессы с одинаковым количеством повреждений, а не с одинаковым количеством налетающих ионов. Поэтому требуется корректировка (рисунок 3.1б). В соответствии с расчетным значением числа дефектов приходящихся на один налетающий ион ( $V_I$ ) доза имплантации ( $f$ ) может быть рассчитана с использованием следующей формулы (3.1):

$$f = \frac{D_D}{V_I} \cdot C_{self-ann}, \quad (3.1)$$

где  $D_D$  – требуемая концентрация дефектов после имплантации,  $C_{self-ann}$  – поправка, учитывающая восстановление имплантируемого слоя после имплантации вследствие термостимулированных реакций. Предполагается, что выбранная доза ионов должна приводить к концентрации дефектов, соответствующей предпробойной концентрации вакансий кислорода в слое диэлектрика. Согласно моделированию из первых принципов другой группы [97], для оксида гафния отношение концентрации вакансий кислорода к концентрации атомов в области электрического пробоя должно иметь значение порядка 10%.

Концентрацию ионов в одном кубическом сантиметре можно рассчитать, зная плотность пленки и ее молярную массу. В оксиде гафния эти значения составляют  $9,68 \text{ г/см}^3$  и  $210,49 \text{ г/моль}$ , соответственно. В этом случае номинальное значение  $D_D$  будет составлять  $\sim 2,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом, для каждого значения энергии ионов, подходящая доза ионов вычислялась на основе пикового значения числа образованных вакансий оксида гафния в расчете на один имплантируемый ион аргона ( $V_I$ ) и необходимой концентрации вакансий в области пробоя оксида гафния ( $D_D$ ) (рисунок 3.1в). При этом рассчитанная доза ионов должна быть увеличена на два порядка ( $C_{self-ann}$ ), согласно документации программы SRIM. Это связано с тем, что моделирование методом Монте-Карло проводится при температуре 0 К, и учет тепловых эффектов не производится. Термостимулированные процессы должны приводить к перераспределению атомов имплантируемого слоя и его восстановлению.

Предложенный алгоритм расчета ионов позволяет обеспечить равное число вакансий кислорода в оксиде гафния для различных значений энергий имплантации (рисунок 3.1б), что упрощает анализ зависимости напряжения электроформовки мемристоров от энергии имплантации ионов  $\text{Ar}^+$ . Рассчитанные дозы имплантаций ионов  $\text{Ar}^+$  для выбранного диапазона энергий представлены на рисунке 3.1в.

### 3.1.1 Исследование микроструктуры пленки после ионной имплантации

Для анализа микроструктуры и фазового состава пленки до и после имплантации  $\text{Ar}^+$  было проведено исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке Osiris с ускоряющим напряжением 200 В. Для анализа фазового состава использовались приставка для высокоугловой кольцевой сканирующей темнопольной ПЭМ (HAADF-STEM), а также приставка Super-X, необходимая для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. В том числе был проведен Фурье-анализ для исследования кристалличности структуры. Пробоподготовка исследуемых структур описана в разделе 2.2.1.

Влияние имплантации на микроструктуру пленки  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$  изучалось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Анализ снимков ПЭМ показал, что нижележащий слой  $\text{TiN}$  имеет столбчатую структуру с размером кристаллических зерен 20–40 нм (рисунок 3.2а-в). При этом значение толщины слоя  $\text{TiN}$  находилось в диапазоне 123–127 нм. Анализ Фурье-спектров показал, что стек  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$ , находящийся на  $\text{TiN}$ , имеет аморфную структуру (рисунок 3.2г, вставка). Отдельные слои, составляющие стек, были плохо различимы на снимках ПЭМ (рисунок 3.2а). Значение толщины этого аморфного слоя находилось в диапазоне 13–15 нм, тогда как значение номинальной толщины слоя  $\text{HfO}_2$ (6 нм)/ $\text{HfO}_x\text{N}_y$ (3 нм)/ $\text{TaN}$ (5 нм) составляло 14 нм (рисунок 3.2а, вставка). Погрешность этого анализа может быть связана с волнистостью поверхности  $\text{TiN}$ . После ПИИИ ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 кэВ или 4 кэВ, граница раздела  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y$  не была заметна вовсе (рисунок 3.2б-в, д-е).

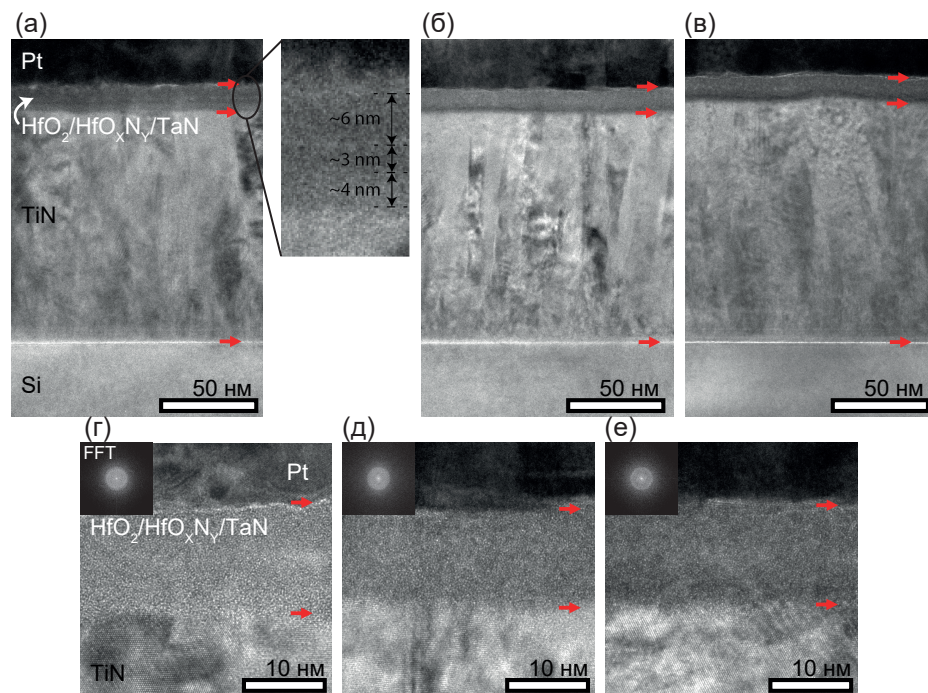


Рисунок 3.2 — Изображения исследуемых структур на основе оксида гафния, полученные с помощью ПЭМ. Красными стрелками указана положение границ между отдельными слоями исследуемых структур. (а,г) Исходная структура, (б,д) структура после имплантации ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 кэВ и дозой  $7,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , и (в,е) с энергией 4 кэВ и дозой  $7,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Для исследования микроструктуры и состава аморфного стека было проведено исследование с помощью HAADF-STEM. На изображениях HAADF-STEM исходной структуры были видны темные области диаметром порядка

2 нм в области соответствующей примерному расположению слоя  $\text{HfO}_x\text{N}_y$  (рисунок 3.3а). Подобные артефакты ранее наблюдались для  $\text{HfN}$  полученного с помощью плазмастимулированного АСО [158]. Наблюдаемые темные области авторы объясняли наличием нано-размерных пор. На изображениях HAADF-STEM структур после имплантации (рисунок 3.3б,в) наблюдаемые артефакты уменьшаются до 1–1,5 нм и становятся менее локализованными. Поскольку после имплантации границы между слоями  $\text{HfO}_2$  и  $\text{HfO}_x\text{N}_y$  стали хуже видны на снимках ПЭМ, а также размер наблюдаемых артефактов уменьшился, мы можем предположить, что произошло перемешивание диэлектрических слоев. Полученные распределения элементов при по элементном картировании HAADF-STEM существенным образом не изменились после имплантации ионов  $\text{Ar}^+$  с энергиями 2 кэВ и 4 кэВ (рисунок 3.3).

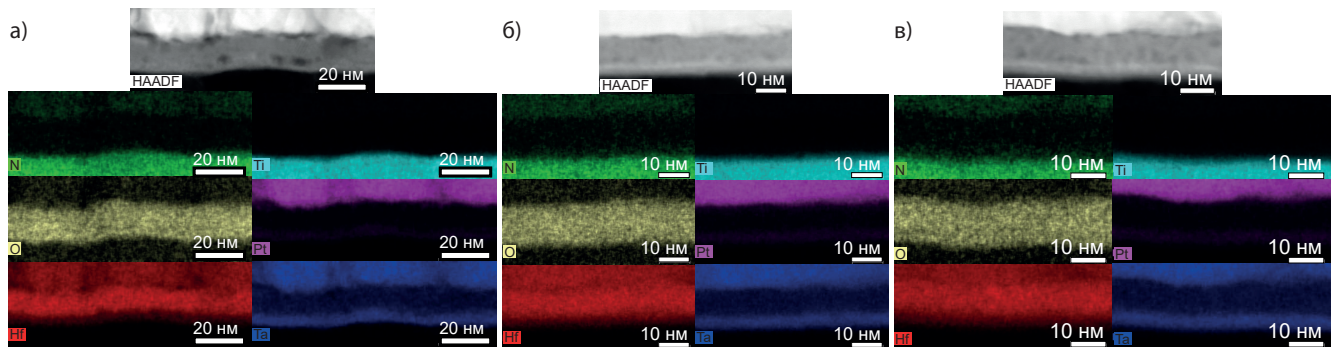


Рисунок 3.3 — Изображения HAADF-STEM и по элементное картирование исследуемых структур: (а) исходная структура, (б) структура после имплантации ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 кэВ и дозой  $7,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , и (в) с энергией 2 кэВ и дозой  $7,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ .

Исследование состава образца было проведено с помощью энергодисперсионной спектроскопии (рисунок 3.4). Был получен профиль распределения кислорода и гафния по глубине мемристорной структуры. На этом профиле заметно присутствие кислорода в Pt, а также TaN. На элементный состав исследуемых структур могло повлиять окисление ламелей из-за их пребывания на воздухе до помещения в ПЭМ, но это значительно не повлияло на полученные результаты. В силу этого, чтобы количественно оценить содержание кислорода в структурах до и после имплантации, необходимы дополнительные методы исследования. На профиле распределения кислорода по глубине мемристорной структуры видны особенности, которые могут быть вызваны имплантацией ионов  $\text{Ar}^+$  (рисунок 3.4). Одной из этих особенностей являются резкие изменения концентрации содержания кислорода на границах  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y$  и

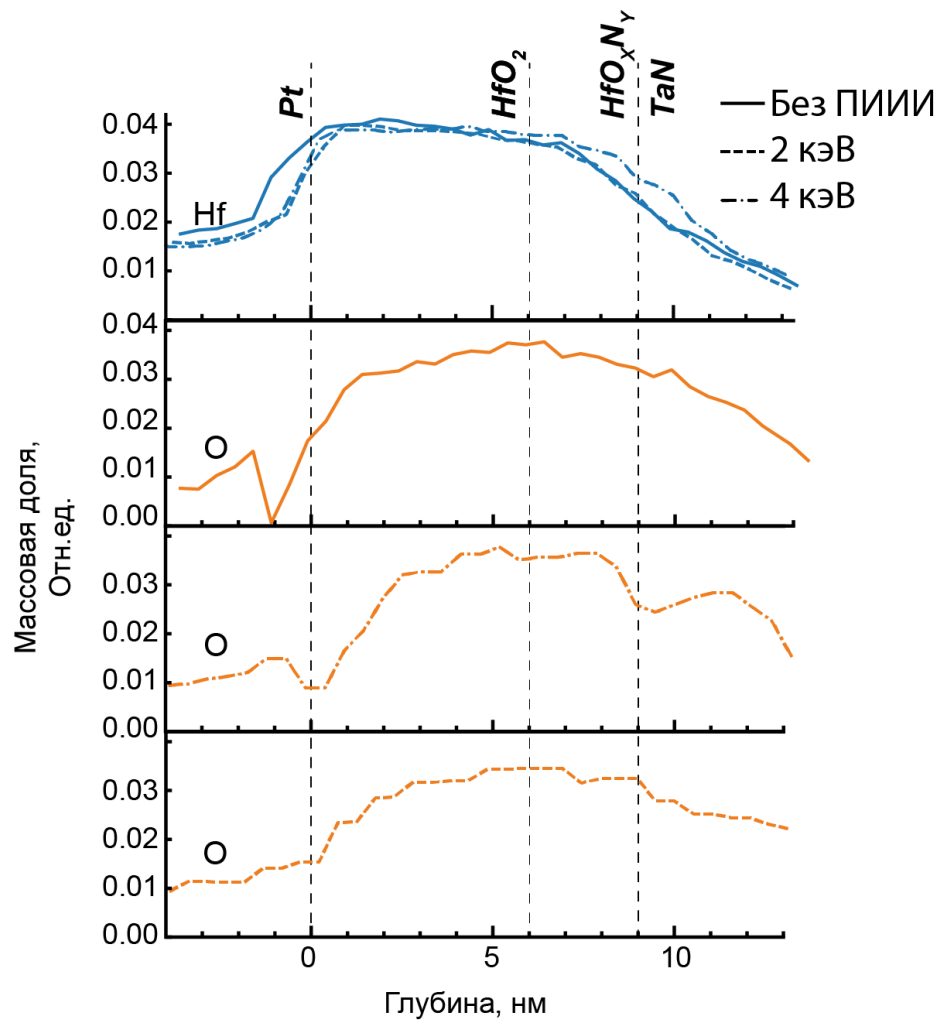


Рисунок 3.4 — Профили элементного EDS картирования исследуемых структур вдоль их глубины, демонстрирующие содержание атомов Hf и атомов O в структуре.

HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/TaN при имплантации ионов Ar<sup>+</sup> с энергией 2 кэВ. При этом подобное изменение содержания кислорода не наблюдалось для структуры до имплантации и для структуры со значением энергии имплантируемых ионов Ar<sup>+</sup>, равным 4 кэВ. Такое изменение профиля массовой доли кислорода может быть связано с его перераспределением внутри слоя диэлектрика. Причем наблюдаемое резкое изменение концентрации кислорода связано с тем, что энергия ионов была недостаточной для внедрения ионов кислорода в слой TaN. Другой особенностью является перераспределение Hf в слой TaN при имплантации ионов Ar<sup>+</sup> с более высокой энергией ионов (4 кэВ), что приводит к смешиванию Hf и TaN в соседнем слое. Явление перераспределения атомов гафния при большей энергии ионов Ar<sup>+</sup> во время ПИИИ соответствует моделированию в программе SRIM (рисунок 3.5). Такое перераспределение должно приводить к изменению



энергий активации на границе, а значит к изменению формирования вакансий на границе с химически-активным электродом.

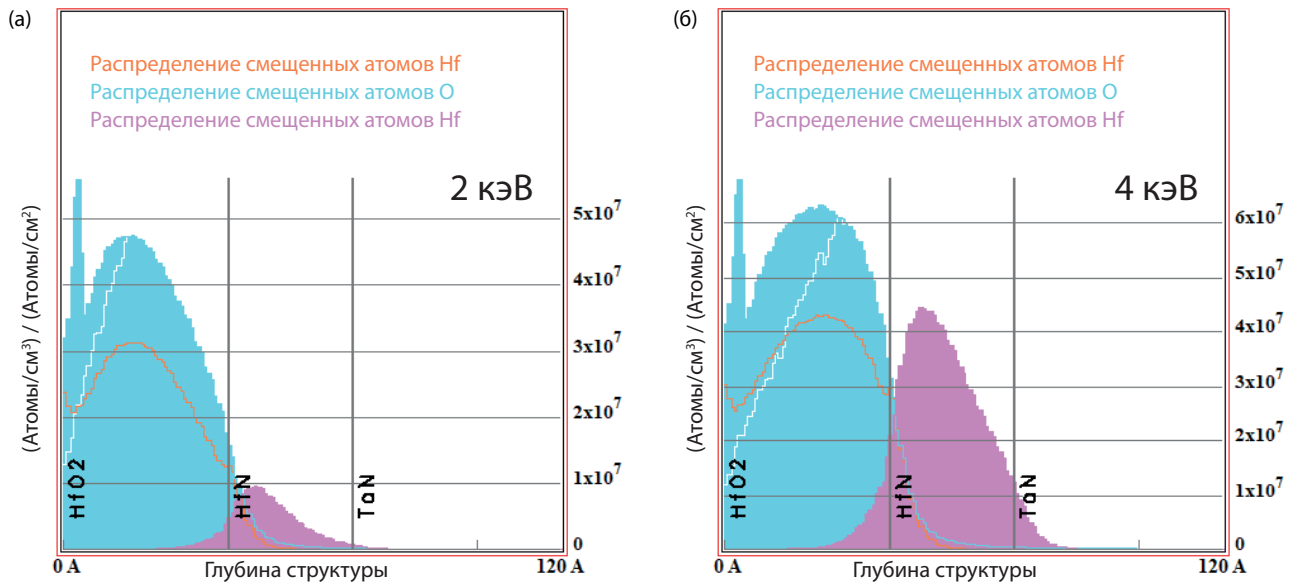


Рисунок 3.5 — Моделирование смещения атомов Hf внутри диэлектрического слоя исследуемой структуры после имплантации ионов  $\text{Ar}^+$  с энергиями (а) 2 кэВ и (б) 4 кэВ.

Таким образом, основным эффектом влияния изменения значения энергии имплантируемых ионов на микроструктуру исследуемого слоя являются перемешивание слоев  $\text{HfO}_2$  и  $\text{HfO}_x\text{N}_y$ , которое было показано с помощью ПЭМ. Перемешивание этих слоев было подтверждено с помощью HAADF-STEM. Фурье-анализ показал, что активного слоя мемристорной структуры является аморфным. Также было продемонстрировано смещение атомов металла из оксида в электрод при высокой энергии имплантации.

### 3.1.2 Анализ распределений напряжения электроформовки структур после имплантации

Распределения напряжения электроформовки в осях, характерных для анализа распределения Вейбулла, приведены на рисунке 3.6. Распределение напряжений электроформовки исходной структуры может быть разделено на два участка, соответствующих разному коэффициенту наклона на рисунке 3.6б.

Напряжения электроформовки, относящиеся к участку с более крутым коэффициентом наклона относят к собственному пробое диэлектрика, который происходит из-за формирования дефектов во время процесса электроформовки. В свою очередь, напряжения электроформовки относящиеся к участку с более пологим коэффициентом наклона, относят к несобственному электрическому пробое диэлектрика, который происходит из-за дефектов, образовавшихся во время предыдущих процессов формирования структуры. Значительно больший разброс напряжений, относящихся несобственному электрическому пробое связан, с неоднородностью распределения дефектов, приводящих к раннему электрическому пробое, то есть тех дефектов, чья энергия связи меньше, чем энергия разрыва связи Hf-O. Для МДМ структуры без имплантации собственный механизм электрического пробоя наблюдался при напряжениях, меньше 6 В. При напряжениях меньше 6 В наблюдался несобственный электрический пробой (рисунок 3.6а). Коэффициент наклона кумулятивной функции (cdf) напряжений электроформовки после имплантации ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией, равной 1 кэВ, 2 кэВ и 3 кэВ, был подобен коэффициенту наклона, соответствующему собственному механизму пробоя. При этом значение напряжения электроформовки после имплантации ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 кэВ и дозой  $7,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  было наименьшим и составляло 2,4 В (рисунок 3.6б, вставка). Это значение было почти в три раза меньше характерного напряжения электрического пробоя исходной структуры (7,1 В). Имплантация ионов аргона с энергиями 1 кэВ и 3 кэВ позволила снизить напряжение электроформовки только на 30%. При этом собственный механизм электрического пробоя наблюдался для 95% исследуемых структур, а распределение напряжений электроформовки, соответствующих несобственному механизму пробоя, совпадало с таким же для структуры без имплантации. Было установлено, что имплантация ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 кэВ приводит к большему снижению напряжения электроформовки, чем имплантация при других энергиях (1 и 3 кэВ). Следовательно, имплантация ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 кэВ позволяет задать начальную концентрацию дефектов в оксиде гафния, которая приводит к снижению напряжения электроформовки из-за пониженной энергии образования вакансий вблизи уже существующих. При этом не происходит образования дефектов нового типа, которые приводят к пробое ранее, чем происходит разрыв связи Hf-O, ослабленной под действием электрического поля и захваченного заряда во время электроформовки (раздел 1.4).

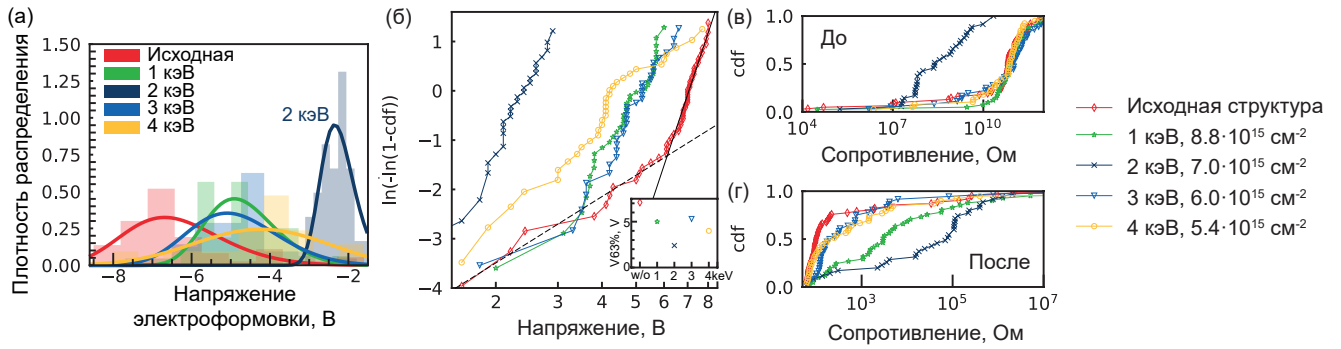


Рисунок 3.6 — Распределение напряжений электроформовки. (а) Плотность распределения напряжений электроформовки для различных энергий имплантации ионов  $\text{Ar}^+$ . Кумулятивные распределения: (б) напряжения электроформовки, (в) сопротивления элементов структуры до электроформовки и (г) сопротивления элементов структуры после электроформовки. На рисунке (б) в качестве осей координат используется оси для аппроксимации распределения Вейбулла, а также приведен пример аппроксимации с помощью собственного (сплошная линия) и несобственного (пунктирная линия) механизма электрического пробоя диэлектрика.

Точки, соответствующие несобственному механизму пробоя для распределений напряжения электроформовки после имплантациями с энергией ионов аргона 1 кэВ и 3 кэВ можно увидеть при напряжениях менее 3,2 В. Несмотря на то что этих точек мало, после имплантации ионов с энергиями 1 кэВ и 3 кэВ наклон распределения, соответствующий несобственному механизму пробоя сохраняется, так, как маловероятно, что имплантация  $\text{Ar}^+$  позволяет улучшить стехиометрию аморфной пленки  $\text{HfO}_2$  из-за того, что это противоречит результатам работ об ионной обработке поверхности  $\text{HfO}_2$  рассмотренным в первой главе. Скорее всего, имплантация ионов  $\text{Ar}^+$  может привести к образованию дополнительных дефектов, приводящих к увеличению вероятности возникновения несобственного механизма пробоя диэлектрика. Большее число точек, подтверждающее это предположение, может быть получено при дополнительных измерениях, но такой механизм пробоя маловероятен (вероятность менее 5%) и не представляет интереса в рамках этой работы.

Как уже было упомянуто, наибольшее снижение напряжения электроформовки происходило при имплантации ионов с энергией 2 кэВ, однако при большей (3 кэВ) и меньшей (1 кэВ) энергии ионов напряжения электроформовки были подобны друг другу и в два раза превосходили напряжение электроформовки структур после ПИИИ ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 кэВ (ри-

сунок 3.6а, б). Это означает, что для исследуемой структуры существует предпочтительная энергия имплантации, которая приводит к максимальному снижению напряжения электроформовки. Снижение напряжения электроформовки при имплантации ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 кэВ, вероятнее всего, связано с заданием определенного профиля концентрации начального положения дефектов, а именно вакансий кислорода. Причиной этому является то, что снижение напряжения электроформовки структур после имплантации с энергиями 1 кэВ и 3 кэВ связано с уменьшением толщины оксида гафния вследствие его распыления и изменением стехиометрии  $\text{HfO}_2$  без образования нового типа дефектов, приводящих к ускоренному процессу электроформовки. Согласно современной модели электрического пробоя такая разница в напряжениях электроформовки может быть связана с тем, что при значении энергии имплантируемых ионов, равном 1 кэВ, образованная концентрация вакансий кислорода по всей глубине структуры недостаточна для формирования филамента при низких напряжениях. В то же время, при значении энергии имплантируемых ионов, равном 3 кэВ, возрастает число вакансий кислорода вблизи границы  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$ , что может приводить к уменьшению времени жизни заряда в ловушках на конце образованного филамента, а значит, уменьшению вероятности разрыва связи  $\text{Hf-O}$  в этом месте. Также, снижение напряжения электроформовки в структуре после ПИИИ ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 кэВ по сравнению с другими исследуемыми структурами возможно из-за значительно большей начальной проводимости (рисунок 3.6в).

Распределения напряжения пробоя диэлектрика после имплантации при энергиях 1 кэВ, 2 кэВ и 3 кэВ были одномодальными, тогда как распределение напряжений пробоя диэлектрика после имплантации с энергией ионов  $\text{Ar}^+$  4 кэВ было тримодальным. При этом вероятность несобственного пробоя диэлектрика с напряжением пробоя менее 4 В значительно возросла от 7% до 30% по сравнению с исходной структурой. Появление тримодального распределения может быть связано с образованием новых типов дефектов, участвующих в процессе электроформовки, энергия разрыва связи которых меньше, чем энергия разрыва связи  $\text{Hf-O}$ . Изменение формы распределения напряжений пробоя диэлектрика после имплантации, судя по всему, связано с перераспределением ионов  $\text{Hf}$  в нижний электрод  $\text{TaN}$  из-за высокой энергии имплантируемых ионов (рисунок 3.1а). Это также подтверждается результатами элементного EDS картирования, приведенными в предыдущем подразделе

(рисунок 3.4). Этот результат также свидетельствует о значительном влиянии границы  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$  на процесс электроформовки. И подтверждает гипотезу о том, что  $\text{TaN}$  является резервуаром кислородных вакансий.

Увеличение дозы от  $6,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  до  $2,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  при имплантации с энергией ионов, равной 3 кэВ, наблюдалось бимодальное распределение напряжения электрического пробоя диэлектрика с коэффициентами наклона 5,9 и 2,5, при этом переход между механизмами электрического пробоя происходил при напряжении 5,1 В. При имплантации с дозой ионов, равной  $2,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , распределение напряжения электрического пробоя можно было аппроксимировать одной прямой с коэффициентом наклона 5,8. Таким образом, увеличение дозы ионов  $\text{Ag}^+$  для ПИИИ может приводить к образованию дополнительных эффектов в имплантируемой структуре, что приводит к увеличению вероятности несобственного электрического пробоя, а значит, к увеличению разброса напряжений электрического пробоя диэлектрика. Увеличение дозы имплантации на 26% при энергии 2 кэВ также привело к смещению распределения напряжений электроформовки в сторону больших значений (рисунок 3.7). Это может быть связано с началом перемешивания слоев  $\text{HfO}_x\text{N}_y$  и  $\text{TaN}$  на границе. Поэтому предполагается, что для снижения начального сопротивления структур после имплантации за счет увеличения дозы имплантируемых ионов, энергия имплантации должна быть соответственно уменьшена вместе с увеличением дозы.

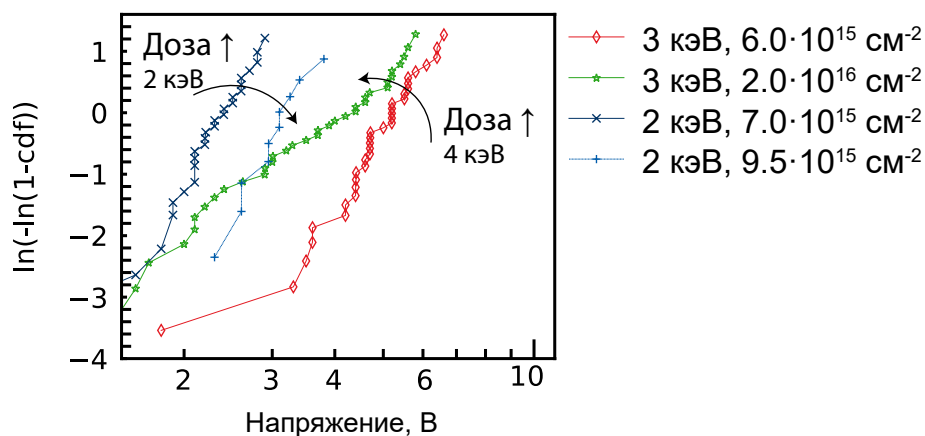


Рисунок 3.7 — Кумулятивные распределения напряжений электроформовки структур в зависимости от дозы ионов, используемой во время имплантации. В качестве осей координат используется оси для аппроксимации распределения Вейбулла.

Дополнительно было исследовано влияние времени пребывания на воздухе для структуры после имплантации (рисунок 3.8) для этого варьировалось

время пребывания структуры на воздухе до осаждения верхнего электрода. Верхний электрод из Pt был нанесен на часть структур непосредственно сразу после имплантации, а на другой части структур электрод был сформирован через несколько часов. Это исследование было необходимо, так как после имплантации структуры подвергаются воздействию атмосферы при их транспортировке к магнетрону для нанесения верхнего электрода. Увеличение времени взаимодействия структуры с воздухом после имплантации приводило к изменению формы распределения напряжений электроформовки. При нанесении электрода через несколько часов после имплантации формы распределений напряжения пробоя диэлектрика были подобны для имплантаций с энергиями ионов  $\text{Ar}^+$  2 кэВ и 4 кэВ и являлись тримодальными. В то же время, при немедленном нанесении электрода после имплантации формы распределений напряжений пробоя значительно отличались (рисунок 3.8а). Кроме того, в случае позднего нанесения верхнего электрода было обнаружено разделение распределения начального сопротивления до пробоя диэлектрика на две части. Начальное сопротивление для 75% структур было равным сопротивлению исходной структуры, а при немедленном нанесении электрода начальное сопротивление оставшихся 25% структур уменьшилось по сравнению со значением начального сопротивления структуры с немедленным нанесением верхнего электрода. Начальное сопротивление структур с немедленным нанесением верхнего электрода было дополнительно измерено спустя 56 дней, при этом форма распределения начального сопротивления сохранилась, но среднее значение сопротивления уменьшилось (рисунок 3.8г). Также исследование конечного сопротивления структур показало, что при позднем нанесении верхнего электрода пропадает эффект самоограничения тока, возникающий после имплантации при энергии 2 кэВ и дозе ионов  $7,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Подробное изучение влияния атмосферы на структуры после имплантации при позднем нанесении верхнего электрода выходит за рамки этой работы. Можно предположить, что этот эффект не связан с окислением структуры на воздухе. Это объясняется тем, что слой платины (Pt), который использовался в качестве верхнего электрода, не был сплошным (рисунок 2.3б, раздел 2.1.2). Из-за этого он, слабо защищал структуру от окисления, но несмотря на это, деградация сопротивления после имплантации останавливалась.

Также, важными параметрами исследуемых структур являются сопротивление приборов до и после электрического пробоя диэлектрика (рисунок 3.6б-в),

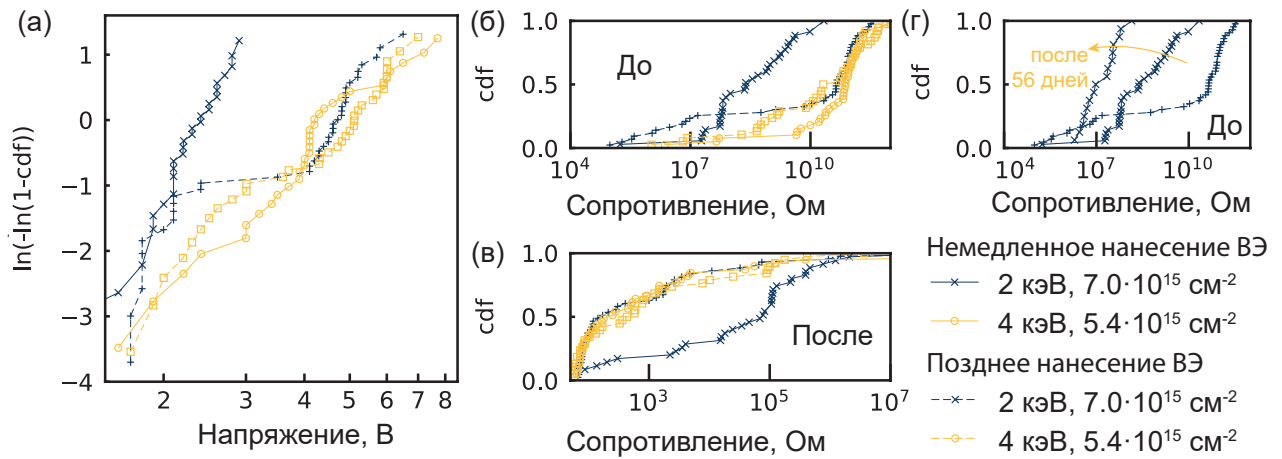


Рисунок 3.8 — Кумулятивные распределения: (а) напряжения электроформовки, (б) сопротивления структур до электроформовки (в) сопротивления структур после электроформовки и (г) сопротивления структур до электроформовки с разным временем осаждения электрода. На рисунке (а) в качестве осей координат используется оси для аппроксимации распределения Вейбулла.

так как ПИИИ  $\text{Ag}^+$  используется для формирования мемристоров, не требующих процесса электроформовки. Ожидалось, что конечное сопротивление будет низким, из-за излишнего тока протекающего через структуру во время срабатывания ограничения тока, обусловленного особенностями измерительной установки (раздел 2.4). Тем не менее, для устройств с немедленным нанесением электродов после ПИИИ  $\text{Ag}^+$  с энергией менее 2 кэВ наблюдалось самоограничение тока. Это также отражено в распределении сопротивления после электрического пробоя диэлектрика (рисунок 3.6в).

Как указывалось во введении, одной из причин уменьшения напряжения электроформовки структур после имплантации считается увеличение шероховатости поверхности имплантируемой структуры (раздел 1.6). В таблице 4 приведена информация о среднеквадратичной шероховатости исследуемых структур до и после имплантации. По сравнению с другими устройствами исходная структура имела почти в два раза меньшую шероховатость – 0,4 нм. Максимальная шероховатость 1,1 нм наблюдалась в структуре после ПИИИ  $\text{Ag}^+$  с энергией ионов 3 кэВ и дозой ионов  $6,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Другие структуры имели схожую шероховатость порядка 0,7-0,9 нм, при этом не наблюдалось корреляции между средним значением напряжения электрического пробоя и значением среднеквадратичной шероховатости исследуемых структур.

Таблица 4 — Среднеквадратичная шероховатость поверхности диэлектрика исследуемых структур до и после имплантации.

Энергия, кэВ	Доза, $\text{см}^{-2}$	Шероховатость ( $R_q$ ), нм
—	—	0,4
2	$7,0 \cdot 10^{15}$	0,8
3	$6,0 \cdot 10^{15}$	1,1
3	$2,0 \cdot 10^{16}$	0,7
4	$5,4 \cdot 10^{15}$	0,9

### 3.1.3 Сравнение полученных результатов с существующими исследованиями

Анализ полученных результатов измерений позволяет сделать следующие выводы о влиянии имплантации на напряжения электроформовки исследуемых структур. Распределение напряжений электроформовки  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$  структур возможно описать с помощью распределения Вейбулла. Только определенная энергия имплантируемых ионов позволяет значительно уменьшить (до трех раз) напряжение электроформовки, а также сохранить его крутое распределение. Согласно моделированию в программе SRIM эта энергия соответствует повреждениям диэлектрика вызванными ударными столкновениями вдоль всей его толщины, с пренебрежимо малым влиянием на границу с электродом (не происходит значительного смещения ионов Hf). Согласно анализу элементного EDS картирования вдоль глубины структуры при таком процессе имплантации не происходит перераспределения ионов металла из оксида в электрод. Причем профиль распределения кислорода вдоль толщины структуры является сильно неоднородным с особенностью вблизи границы  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$ . Таким образом, мы связываем снижение напряжения электроформовки с образованием дефектов внутри слоя диэлектрика, вызванных имплантацией. В других работах с похожими структурами снижение напряжения электроформовки связывалось с эффектами на границе  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$  [23]. Различие в возможных механизмах, объясняющих снижение напряжения электроформов-



ки, может быть связано с положением резервуара кислородных вакансий в исследуемой структуре при имплантации. В нашем случае имплантация проводилась перед нанесением химически инертного верхнего электрода из Pt, а не химически активного электрода Ta, как в работе [23]. В поддержку нашей гипотезы выступает то, что имплантация с большей и меньшей энергией ионов  $\text{Ar}^+$  (1 кэВ и 3 кэВ) приводит к большим напряжениям электроформовки при функции распределения равной 63,2% (5,0 В и 5,3 В, соответственно) по сравнению со структурой с энергией имплантации 2 кэВ (2,4 В) (раздел 2.4).

Другим важным результатом является наличие самоограничения тока в структурах после имплантации с низкой энергией ионов  $\text{Ar}^+$  (1 кэВ и 2 кэВ). Ранее, Zhang и др. показали, что самоограничение тока в мемристорных структурах на основе оксида гафния возникает из-за накопления кислорода вблизи границы с анодом в течении процесса переключения в низкоомное состояние сопротивления [159]. Это согласуется с нашими результатами, так как во время имплантации  $\text{Ar}^+$  часть ионов кислорода должна смещаться в сторону TaN электрода, который является анодом во время переключения в низкоомное состояние. Согласно моделированию в программе SRIM атомы кислорода в основном остаются внутри оксида гафния при энергиях имплантации 1–2 кэВ, тогда как при больших энергиях происходит перераспределение атомов кислорода из оксида в слой TaN, то есть размывается граница  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$ , из-за чего концентрация перераспределенных атомов кислорода со стороны оксида снижается. Данная гипотеза подтверждается элементным EDS картированием, согласно которому при имплантации 2 кэВ замечен пик содержания кислорода вблизи границы  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TaN}$ . Для большей энергии имплантации (4 кэВ), на профиле содержания кислорода отсутствуют подобные резкие локальные изменения, а также наблюдается перераспределение Hf в слой TaN (рисунок 3.4). Последнее говорит о перемешивании слоев  $\text{HfO}_x\text{N}_y$  и TaN, вызванном имплантацией. Из моделирования в программе SRIM также видно, что при увеличении энергии имплантации от 2 кэВ до 4 кэВ должно происходить заметное смещение атомов Hf вдоль толщины структуры (рисунок 3.5). Это позволяет предположить, что максимально возможное значение энергии имплантации не должно превышать значение, при котором происходит значительное вытеснение атомов металла из имплантированного оксида.

### 3.2 Резистивное переключение в структурах после имплантации

Характеристики резистивного переключения были исследованы для структур с наименьшим значением и разбросом напряжения электроформовки. Для структур после ПИИИ ионов  $\text{Ar}^+$  с энергией 2 кэВ и дозой  $7,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  наблюдалось два типа переключения: комплементарное РП (рисунок 3.9) для которого требовалась электроформовка без внешнего ограничения тока, либо биполярное РП (рисунок 3.10), для которого не требовалась электроформовка.

Если во время электроформовки мемристорных структур не ограничивать ток, наблюдается комплементарное РП. Повторяемое комплементарное РП наблюдалось в диапазоне от  $-1,8 \text{ В}$  до  $1,8 \text{ В}$  (рисунок 3.9). Характеристики резистивного переключения существенно не менялись при увеличении скорости изменения напряжения в импульсных измерениях. Однако при скорости изменения напряжения порядка  $82 \text{ кВ/с}$  не происходит пересечения кривой гистерезиса ВАХ при нулевом напряжении (рисунок 3.9а, вставка). В этом случае пересечение кривой гистерезиса ВАХ наблюдалось при напряжении порядка  $-0,45 \text{ В}$ . Подобное смещение напряжения впервые было описано в работе [160], где оно связывалось возникновением ЭДС внутри диэлектрического слоя из-за неравномерного распределения заряда. Однако смещение точки пересечения кривой гистерезиса смещается при изменении скорости изменения напряжения, а не амплитуды напряжения, а значит имеет электронный характер. Подобный механизм комплементарного резистивного переключения наблюдался и для исходной структуры без имплантации, но переход в него был плохо контролируемым. Более подробно переход к такому механизму резистивного переключения изучен в главе 4.

Помимо комплементарного РП с самоограничением тока, в структурах после имплантации было возможно бесформовочное биполярное РП. Этот механизм резистивного переключения наблюдался при использовании ограничения тока, например,  $20 \text{ мкА}$  (рисунок 3.10). При этом повторяемое РП наблюдалась в диапазоне напряжений от  $-4 \text{ В}$  до  $3 \text{ В}$  с процессом включения при отрицательной полярности и процессом выключения при положительной полярности напряжения. Однако ресурс перезаписи такого переключения был низким, что связано с плохо контролируемым внешним ограничением тока в используемом параметрическом анализаторе (раздел 2.4). По этой же причине в низкоомном

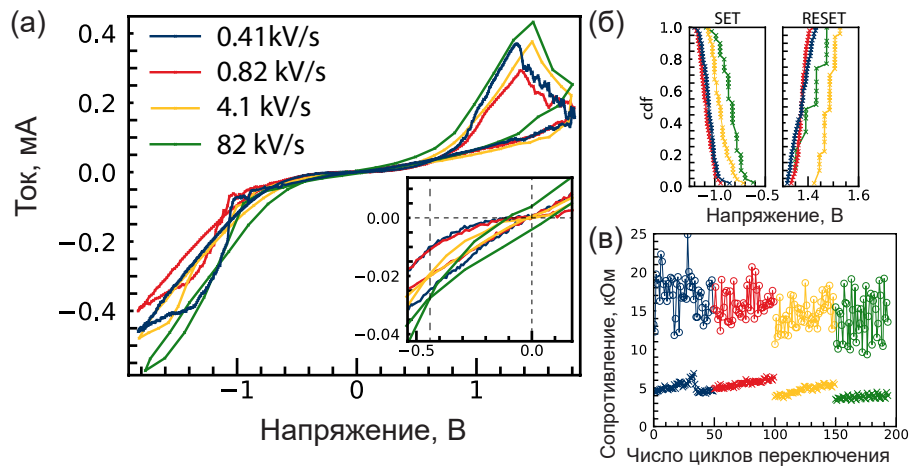


Рисунок 3.9 — (а) Типичные ВАХ имплантируемой структуры с самоограничением тока  $\sim -0,4$  мА в диапазоне напряжений от  $-1,8$  В до  $1,8$  В. (б) Кумулятивные функции напряжений переключения. (в) Изменение состояния сопротивления в течении нескольких переключений в зависимости от скорости изменения напряжения.

состоянии наблюдалось два типа состояния. Для первого типа была характерна линейная зависимость тока от приложенного напряжения, для второго типа — нелинейная зависимость тока от напряжения. При этом значения сопротивлений в низкоомном состоянии были порядка  $6 \cdot 10^4$  Ом и  $3 \cdot 10^5$  Ом, соответственно. Значение сопротивления в высокоомном состоянии было одинаково для обоих типов переключения и имело значение порядка  $1 \cdot 10^8$  Ом. Связь выброса тока во время процесса включения и наличием двух типов низкоомного состояния на примере режима при котором ток линейно зависит от приложенного напряжения потому что, в таком случае, протекающий ток на порядок больше тока ограничения заданного при переключении мемристорной ячейки в низкоомное состояние. Более подробное рассмотрение перехода между этими двумя режимами низкоомного состояния представлено в следующей главе.

Отношение сопротивлений для режима с нелинейной зависимостью тока от напряжения в низкоомном состоянии имеет меньшее отношение сопротивлений, в этом режиме переход из низкоомного в высокоомное состояние был плавным, а значит может быть использован для реализации функций нейрона. Также наличие такой нелинейности позволяет увеличить размер кроссбар-массива без использования селектора за счет использования схемы чтения с половинным напряжением. В данном случае коэффициент нелинейности для схемы с половинным смещением достигал 20 при использовании неразрушающе-

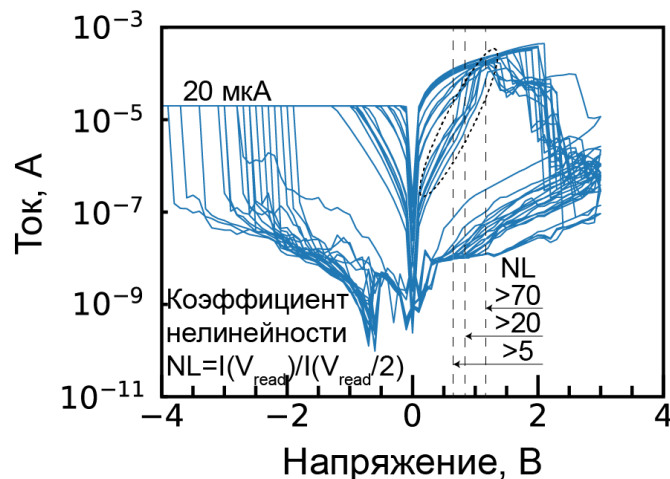


Рисунок 3.10 — ВАХ биполярного резистивного переключения в структуре, не требующей электроформовки после ПИИИ ионов аргона с энергией 2 кэВ и дозой  $7,0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  в диапазоне напряжений от -4 В до 3 В и внешним ограничением тока 20 мкА.

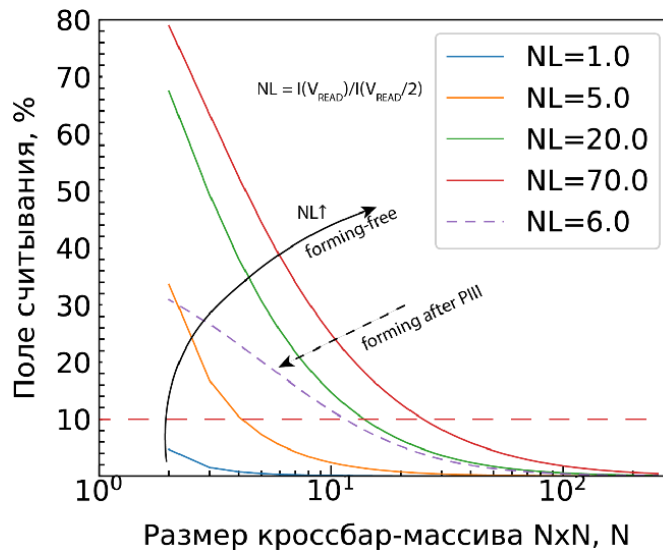


Рисунок 3.11 — Изменение зависимости поля считывания от размера квадратного кроссбар-массива в зависимости от коэффициента нелинейности и отношения сопротивления мемристорного элемента. Сплошной линией указаны зависимости для мемристорных структур с РП с внешним ограничением тока. Пунктирной линией указана зависимость для мемристорных структур с РП без ограничения тока.

го чтения и 70 при использовании разрушающего чтения. Пример вычисления кроссбар-массива для соответствующего мемристорного элемента приведен в разделе 1.1. Наличие нелинейности в структурах после имплантации позволяет сформировать кроссбар-массивы следующих размеров: от 4x4 до 11x11 при использовании бесформовочных мемристорных структур с неразрушающим чтением (рисунок 3.11). А также 22x22 при использовании структур с разрушающим чтением. Переключение с электроформовкой и меньшим диапазоном рабочих напряжений позволяет сформировать кроссбар-массив размером 10x10.

### 3.3 Заключение к главе 3

На основе результатов, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии и анализа распределения напряжений электроформовки структур, а также за счет сопоставления полученных результатов с современными исследованиями других групп были сформулированы основные критерии для подбора параметров имплантации для создания структур, не требующих электроформовки:

- Энергия имплантируемых ионов не должна превышать значение, при котором возможно значительное смещение атомов металла из оксида в электрод;
- Минимальная доза имплантируемых ионов может быть рассчитана по предложенной методике, исходя из пикового значения числа смещенных атомов, рассчитанного с помощью программы SRIM.

При этом были продемонстрированные бесформовочные структуры с отношением сопротивлений 330, которые имели аналоговое переключение между высокоомным и низкоомным состояниями, а значит потенциально подходили для нейроморфных приложений. Однако повторяемость между переключениями одной структуры была низкой, что можно объяснить ограничениями используемой измерительной системы. ВАХ имели нелинейную зависимость тока от напряжения в низкоомном состоянии. Благодаря этому, используя предложенную технологию формирования мемристорных структур можно сформировать работоспособный кроссбар-массив размером 22x22.

## Глава 4. Комплементарное резистивное переключение в МДМ структурах на основе оксида гафния

В этой главе представлены результаты исследования комплементарного резистивного переключения в асимметричных структурах на основе оксида гафния. Для структур Pt/HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/TiN без имплантации рассмотрен переход между механизмами биполярного и комплементарного резистивного переключения. Дополнительно исследованы синаптические характеристики при комплементарном резистивном переключении, а также влияние перехода между механизмами резистивного переключения на деградацию ресурса перезаписи мемристорных структур.

### 4.1 Переход между биполярным и комплементарным резистивным переключением в исходной структуре на основе оксида гафния

Типичные ВАХ биполярного резистивного переключения для различных ячеек (М1/М2/М3) структуры Pt/HfO<sub>2</sub>(2 нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4 нм)/TiN представлены на рисунке 4.1. В низкоомном состоянии наблюдалась почти линейная зависимость ВАХ, в диапазоне напряжений от  $-0,8$  В до  $1,3$  В и при внешнем ограничении тока  $1$  мА. При этом напряжение переключения в низкоомное состояния равнялось  $-0,67 \pm 0,05$  В, а напряжение переключения в высокоомное состояния равнялось  $-0,47 \pm 0,04$  В. Также наблюдалось самоограничение тока, характерное для этой структуры (рисунок 4.1в). При резистивном переключении с самоограничением тока, спустя  $1000$  циклов РП, разброс значений сопротивления от цикла к циклу уменьшался. Также, ВАХ в низкоомном состоянии были нелинейными (рисунок 4.1в). После переключения в низкоомное состояние наблюдались самоограничение тока и последующая небольшая петля ВАХ (рисунок 4.1в, левая вставка). Появление такой петли во время РП в низкоомное состояние приводило к появлению "горба" на ВАХ перед последующим переключением в высокоомное состояние при противоположном напряжении. Таким образом, для обеспечения механизма биполярного рези-

стивного переключения было необходимо ограничить используемый диапазон рабочих напряжений при переключении в низкоомное состояние.

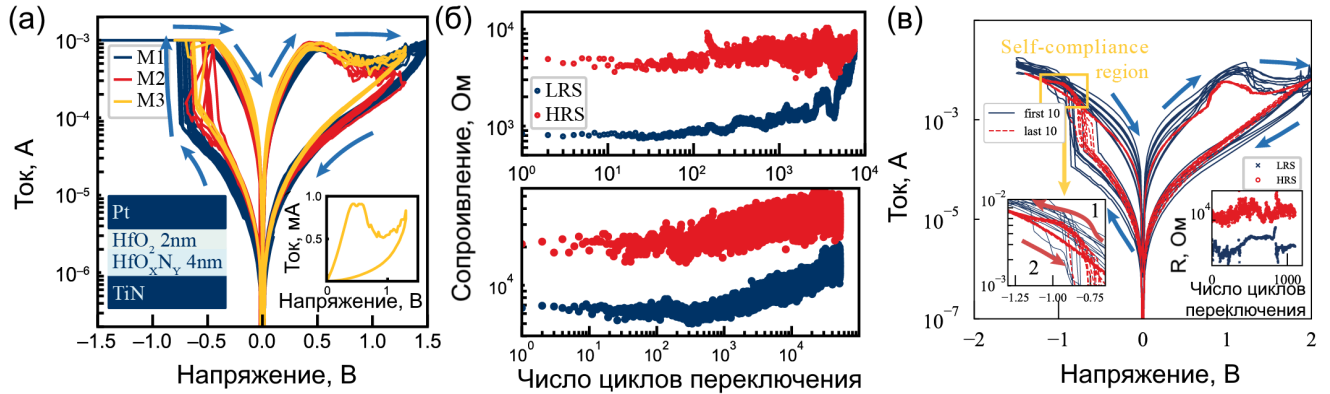


Рисунок 4.1 — (а) Типичные ВАХ структур Pt/HfO<sub>2</sub>(2 нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4 нм)/TiN с биполярным резистивным переключением. Вставка: переключение в высокоомное состояние в линейных осях. (б) Тесты ресурса перезаписи мемристорных ячеек, верхнее изображение – комплементарное резистивное переключение, нижнее изображение – биполярное резистивное переключение. (в) ВАХ исследуемой структуры, измеренные без внешнего ограничения тока. Левая вставка: петля ВАХ при увеличении напряжения переключения больше, чем напряжение переключения в низкоомное состояние. Правая вставка: изменение сопротивления в зависимости от числа циклов переключения.

Биполярное резистивное переключение с ограничением тока 1 мА в более широком диапазоне напряжений тоже было возможно, например, ячейка М1 на рисунке 4.1а. Но переход к такому режиму происходил случайно. Например, для ячейки М1 переход в режим биполярного резистивного переключения произошел во время измерения ВАХ для комплементарного резистивного переключения в диапазоне напряжений от  $-1,5$  В до  $1,5$  В и при ограничении тока 1 мА. При положительном напряжении сопротивление резко уменьшилось до 160 Ом, то есть произошел электрический пробой. После пяти циклов переключения с постоянным сопротивлением 160 Ом в диапазоне напряжений от  $-1,5$  В до  $1,5$  В произошло переключение в высокоомное состояние. То есть произошел разрыв филамента, возникшего при положительном напряжении. Это и привело к представленным ВАХ биполярного резистивного переключения (рисунок 4.1а, М1). Измерение ресурса перезаписи ячейки М1 было выполнено при следующих параметрах: импульсы переключения в низкоомное состояние имели амплитуду  $-1,3$  В и длительность  $5 \cdot 10^{-5}$  с, импульсы переключения в

высокоомное состояние имели амплитуду 1,0 В и длительность  $5 \cdot 10^{-5}$  с, импульсы чтения имели амплитуду 0,1 В и длительность  $2.5 \cdot 10^{-4}$  с. Во время измерения ресурса перезаписи значение сопротивления в низкоомном состоянии постепенно уменьшалось, и после 7500 циклов резистивного переключения значения сопротивлений в низкоомном и высокоомном состояниях стали неразличимы (рисунок 4.16).

Обычно, переход от биполярного к комплементарному механизму резистивного переключения происходил при увеличении напряжения останков до значений напряжения, превышающих напряжение переключения в низкоомное состояние (при ограничении тока 1 мА). Например, в диапазоне от  $-1,5$  В до 1,5 В было достаточно 4 циклов переключения для перехода к комплементарному режиму резистивного переключения (рисунок 4.2а). Для представленного режима резистивного переключения значения в высокоомном и низкоомном состояниях были неразличимы в диапазоне напряжений от  $-0,7$  В до 0,5 В. При этом коэффициент нелинейности для схемы чтения с половинным смещением составлял 17,7 при напряжении чтения 0,8 В (то есть при напряжении соответствующее минимальному сопротивлению при КРП).

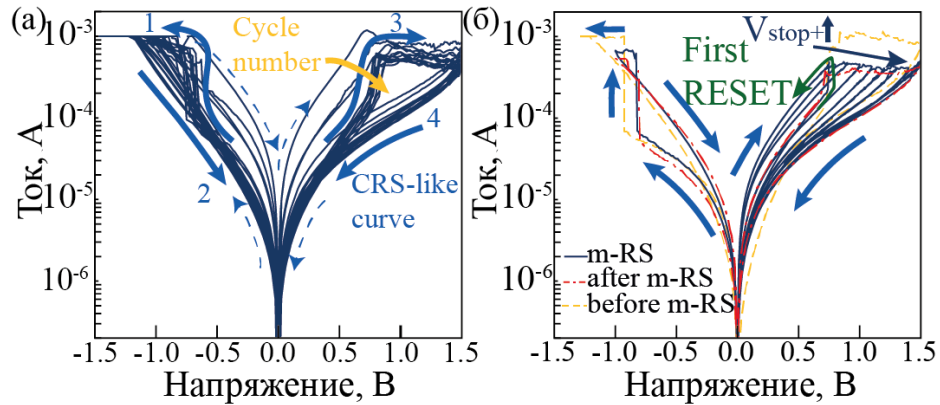


Рисунок 4.2 — (а) Постепенный переход от биполярного к комплементарному резистивному переключению. (б) Тест на многоуровневое резистивное переключение в режиме комплементарного резистивного переключения.

Многоуровневое РП для механизма КРП было измерено после переключения в низкоомное состояние с напряжением останков  $-1,0$  В. Для этого к структуре прикладывалось возрастающее положительное напряжение с напряжением останков от 0,6 В до 1,5 В с шагом 0,1 В (рисунок 4.2б). Это переключение было подобно многоуровневому переключению для биполярного режима резистивного переключения. На первой петле развертки напряжения



(0,0В  $\rightarrow$  0,6В  $\rightarrow$  0,0В) сопротивление ячейки резко уменьшилось, что характерно для комплементарного РП. После этого для всех последующих разверток сопротивление постепенно возрастало, подобно многоуровневому биполярному РП. Следующее переключение в низкоомное состояние при том же напряжении  $-1,0$  В приводило к режиму с комплементарным РП. Для такого КРП было выполнено измерение ресурса перезаписи при следующих параметрах: импульсы переключения в низкоомное состояние имели амплитуду  $-1,7$  В и длительность  $5 \cdot 10^{-8}$  с, импульсы переключения в высокоомное состояние имели амплитуду  $2,0$  В и длительность  $5 \cdot 10^{-8}$  с, импульсы чтения имели амплитуду  $0,1$  В и длительность  $1,25 \cdot 10^{-4}$  с. Ресурс перезаписи в режиме с комплементарным РП составил  $5,2 \cdot 10^4$ , при этом спустя 300 циклов переключения значения сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях постепенно возрастали.

Измерение резистивного переключения без внешнего ограничения тока в импульсном режиме показало, что приложение последовательности коротких импульсов демонстрировало возможность многоуровневого переключения (рисунки 4.3). Эти измерения показывают неразличимость уменьшения отношения сопротивления при деградации ресурса перезаписи из-за уменьшения значения сопротивления в низкоомном состоянии от перехода БРП к КРП. Такая неразличимость наблюдается при приложении слишком большого напряжения переключения в низкоомное состояние. В связи с этим было выдвинуто предположение о том, что подобное уменьшение значения отношения сопротивлений может происходить при измерении ресурса перезаписи, в частности, увеличения значения сопротивления в низкоомном состоянии.

## 4.2 Анализ механизмов проводимости ВАХ

Для исследования механизма РП, ВАХ в высокоомном и низкоомном состояниях были проанализированы в рамках следующих моделей проводимости: эффект Шоттки, модифицированный эффект Шоттки, эффект Пула-Френкеля, модель туннелирования Фаулера-Нордгейма, омическая проводимость и модель тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) [161]. Неоправданно высокие значения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ )  $\text{HfO}_2$  при комнатной температуре были получены при аппроксимации ВАХ с помощью моделей,

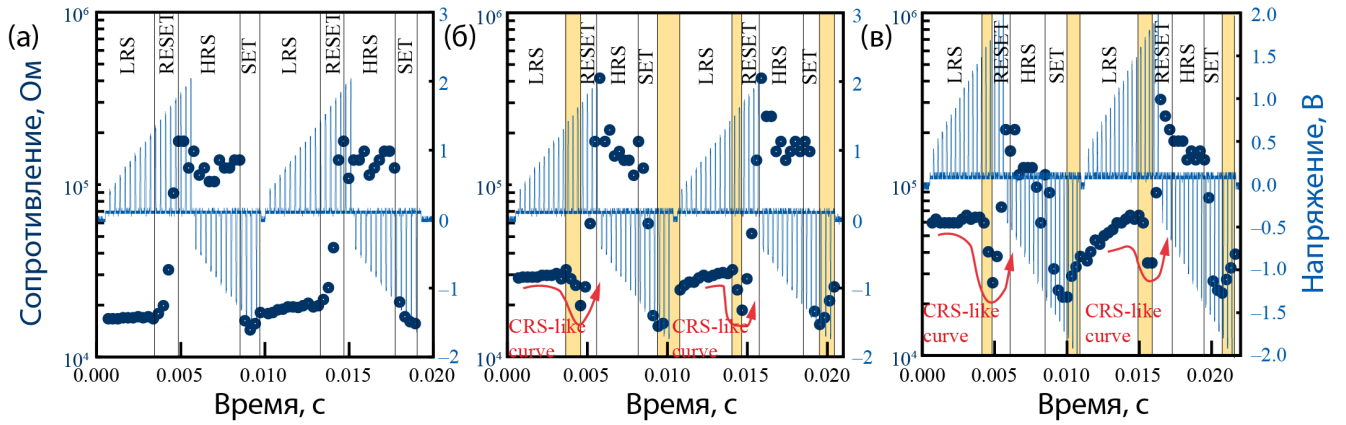


Рисунок 4.3 — Изменение сопротивления мемристорной ячейки при импульсных измерениях. Для всех типов тестов подавались одинаковые импульсы положительной полярности амплитудой 2,0 В, которые приводили к переключению в высокоомное состояние. Импульсные измерения отличались максимальной амплитудой импульсов при отрицательной полярности: (а)  $-1,6$  В, (б)  $-1,8$  В, (в)  $-2,0$  В.

описывающих модифицированный эффект Шоттки, а также эффект Пула-Френкеля. Диэлектрическая проницаемость  $\text{HfO}_2$  была получена из наклона аппроксимирующей прямой в предположении, что эффективная толщина оксида равна толщине активного слоя (6 нм). Расчетное значение диэлектрической проницаемости оказалось от 4 до 6 раз выше значения 25, встречающегося в литературе [162]. Поскольку были получены аномально высокие значения, дальнейшее рассмотрение этих механизмов проводимости не приводилось. Напротив, параметры оцененные с помощью эффекта Шоттки, хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Линейная зависимость протекающего тока от приложенного напряжения наблюдалась как в низкоомном, так и в высокоомном состоянии при напряжениях менее 0,2 В. Мы исследовали такой тип проводимости, предшествующий эффекту Шоттки (рисунок 4.4). Как правило, линейную зависимость тока от напряжения при низких электрических полях связывают с термостимулированной генерацией носителей заряда внутри активного слоя. График Аррениуса для проводимости (рисунок 4.4, вставка) показывает, что сопротивление уменьшается при повышении температуры, что соответствует поведению полупроводника.

Для валидации механизма проводимости в высокоомном состоянии, описываемой эффектом Шоттки, были проведены измерения при различных температурах в диапазоне от  $30^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$  с шагом  $5^\circ\text{C}$  (рисунок 4.4б, верх-

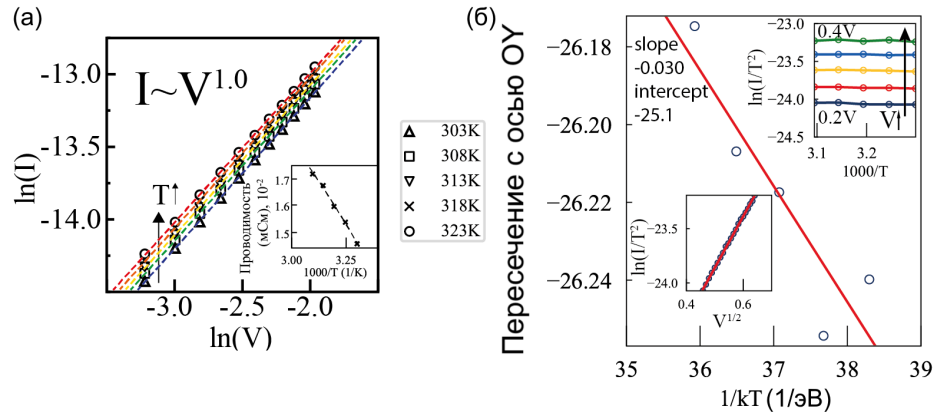


Рисунок 4.4 — Аппроксимация механизмов проводимости. (а) Аппроксимация омической проводимости в диапазоне напряжений от 0 В до 0,2 В. Вставка: зависимость полученных значений проводимости от температуры. (б) Аппроксимация значения высоты барьера Шоттки. Левая вставка: аппроксимация эффекта Шоттки. Правая вставка: аппроксимация эффекта Шоттки при различных температурах.

няя вставка). Линейная аппроксимация ВАХ в осях Шоттки была получена в диапазоне напряжений от 0,2 В до 0,4 В. Высота барьера Шоттки была определена, используя уравнения эмиссии Шоттки [161]:

$$\frac{I}{A_{eff}} = AT^2 \exp \left( \frac{-q(\varphi_B - \sqrt{(qV/4\pi d_{eff}\epsilon_i)})}{k_b T} \right), \quad (4.1)$$

где  $A$  – постоянная Ричардсона,  $\varphi_B$  – высота барьера Шоттки,  $\epsilon_i$  – диэлектрическая проницаемость диэлектрика мемристорной структуры,  $A_{eff}$  – эффективная площадь контакта,  $d_{eff}$  – эффективная толщина непроводящего слоя диэлектрика. При использовании специальных осей ( $\varphi_B$ ) для аппроксимации ВАХ можно численно связать параметры наклона кривой и пересечения кривой с осью ОУ, используя уравнение 4.1:

$$slope = \frac{1}{k_b T} \sqrt{\frac{q^3}{4\pi d_{eff}\epsilon_i}}, \quad (4.2)$$

$$intercept = \ln(AA_{eff}) - \frac{q\varphi_B}{k_b T}, \quad (4.3)$$

Из значения наклона прямой аппроксимации 4.2 можно вычислить  $d_{eff}$ . Для того чтобы оценить эффективную толщину диэлектрического слоя мемристорной структуры после электроформовки, наклон прямой аппроксимации 4.2

был использован для получения произведения  $d_{eff}\epsilon_i$ . Диэлектрическая проницаемость  $\text{HfO}_2$  равна 25 [162], так как проводящий филамент локализован внутри диэлектрического слоя, и весь окружающий оксид предположительно является однородным. В таком случае согласно уравнению 4.2 эффективная толщина диэлектрического слоя мемристора равна 3,7 нм, что на треть меньше толщины слоя диэлектрика, полученного при осаждении. Это может говорить о значительной погрешности данного метода оценки. Рассматривая пересечение кривой аппроксимации, построенной для анализа  $\phi_B$ , с осью ОУ, возможно оценить радиус проводящей области (5,5 нм), если для вычисления постоянной Ричардсона предположить, что эффективная масса электрона в диэлектрическом слое мемристора равна 0,11 от массы покоя электрона [163].

В структурах с самоограничением тока был изучен механизм проводимости в низкоомном состоянии (рисунок 4.1в). Соответствующие этому состоянию ВАХ в двойном логарифмическом масштабе показаны на рисунке 4.5. Такой масштаб позволяет упростить аппроксимацию ВАХ с помощью ТОПЗ.

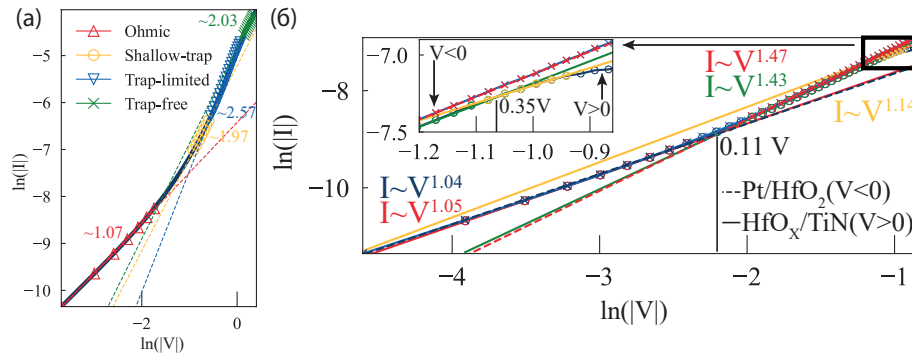


Рисунок 4.5 — Аппроксимация ВАХ в низкоомном состоянии с помощью ТОПЗ. (а) После переключения в низкоомное состояние при отрицательном напряжении при отсутствии внешнего ограничения тока. (б) ВАХ в двойном логарифмическом масштабе для низкоомного состояния при биполярном резистивном переключении.

Из графика ВАХ в двойном логарифмическом масштабе (рисунок 4.5а) очевидно, что при слабом электрическом поле, ток можно описать моделью с омической проводимостью ( $I \sim V^{1.07}$ ), которую обычно связывают с термостимулированной генерацией носителей заряда внутри активного слоя (раздел 1.5). При увеличении электрического поля и соответствующего увеличения числа инжектированных носителей заряда происходит переход к моделям ТОПЗ,

которым соответствуют следующие коэффициенты наклона в двойном логарифмическом масштабе  $I \sim V^{1,97}$  и  $I \sim V^{2,57}$ . Тангенс угла наклона больше двух соответствует модели ТОПЗ в присутствии глубоких ловушек и описывается уравнением Марка-Хелфриха ( $I \sim V^n$ ,  $n > 2$ ) [122]. При увеличении электрического поля возможно полное заполнение глубоких ловушек расположенных в запрещенной зоне диэлектрика. После заполнения ловушек носителями заряда ловушки больше не принимают участия в проводимости, и нужно использовать модель ТОПЗ, описываемую уравнением Мотта-Герни ( $I \sim V^2$ ). В исследуемой структуре наблюдается последовательный переход от одной модели ТОПЗ к другой, завершающийся моделью ТОПЗ при полном заполнении ловушек (рисунок 4.5а). Таким образом, постепенный последовательный переход между моделями ТОПЗ подтверждает предположение о том, что основным механизмом проводимости для ячеек с комплементарным РП в низкоомном состоянии является ток, ограниченный пространственным зарядом.

В низкоомном состоянии для БРП также было предположено наличие ТОПЗ (рисунок 4.5б). При низком напряжении (0,11 В) наблюдался переход от омической проводимости к току ограниченному ловушками ( $I \sim V^{1,4}$ ). Далее будет показано, почему такой коэффициент наклона может быть адресован модели ТОПЗ. При увеличении напряжения от 0,11 В до 0,35 В коэффициент наклона ВАХ в двойном логарифмическом масштабе оставался постоянным. После чего коэффициент наклона кривой уменьшался с 1,43 до 1,14. При отрицательной полярности напряжения коэффициент наклона ВАХ в двойной логарифмическом масштабе при напряжениях меньших, чем -0,11 В оставался равным 1,47 в исследуемом диапазоне напряжений. Для объяснения такого перехода к омической проводимости при более сильных электрических полях мы использовали модель насыщения носителей заряда при ТОПЗ предложенной J. Röhr и др. [123] для органических полупроводников.

Модель насыщения носителей заряда в модели ТОПЗ является поправкой из-за наличия барьера инжекции для носителей заряда. Такая поправка необходима, так как все уравнения моделей ТОПЗ были получены при условии наличия омического контакта с электродом. Было показано [123], что при наличии выпрямляющего контакта насыщение тока возможно при токе, ограниченном пространственным зарядом ( $I \sim V^1$ ). Этот выпрямляющий контакт является барьером инжекции для основных носителей заряда. Насыщение тока происходило при высокой равномерной плотности заряда по всей глубине

полупроводникового слоя. Более того, в своей модели J. Röhr и др. показали, что линейная зависимость тока от прикладываемого напряжения ( $I \sim V^1$ ) при слабых электрических полях при постепенном увеличении электрического поля, прикладываемого к структуре, может напрямую переходить к линейной зависимости тока насыщения от прикладываемого напряжения ( $I \sim V^1$ ). В таком случае закон Мотта-Герни ( $I \sim V^2$ ) может не наблюдаться вовсе, и вся кривая ВАХ может быть ложно аппроксимирована в соответствии с моделью омической проводимости ( $I \sim V^1$ ). В своей модели для собственных полупроводников J. Röhr и др. предположили, что напряжение при котором происходит переход от омической проводимости при слабых электрических полях к модели ТОПЗ, регулируемого ловушками, не зависит от высоты барьера инжекции ( $\phi_B$ ) и толщины полупроводникового слоя ( $d$ ). Но при этом, напряжение перехода к режиму насыщения зависит от этих параметров согласно уравнению (1.15). Также, при наличии барьера инжекции, помимо перехода к линейной зависимости тока от напряжения, уменьшается коэффициент наклона кривых в двойном логарифмическом масштабе, соответствующий моделям ТОПЗ, что усложняет оценку параметров диэлектрика из аппроксимации ВАХ с помощью ТОПЗ. Роль барьера инжекции может играть барьер Шоттки на границе  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TiN}$ . Высота барьера Шоттки может быть оценена из коэффициента наклона кривой аппроксимации для температурной зависимости значения пересечения кривой с осью ОУ 4.3. Согласно результатам измерений высота барьера Шоттки в нашем случае быть аномально низкой и равной 0,03 эВ. Значение высоты барьера Шоттки на границе  $\text{HfO}_x/\text{TiN}$ , не превышающее 0,1 эВ, было получено в работе другой группы [164]. Однако из-за малой толщины диэлектрического слоя и высокой диэлектрической проницаемости даже такая высота барьера инжекции может серьезно повлиять на коэффициенты наклоны ВАХ в моделях ТОПЗ. Реалистичные значения эффективной плотности заряда (от  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  до  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ ), рассчитанной по формуле (1.15), для структур в низкоомном состоянии и при БРП возможны, если высота барьера Шоттки не превышает 0,14 эВ (рисунок 4.6).

Выпрямляющий барьер на границе  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TiN}$  может быть сформирован из-за высокой концентрации вакансий кислорода у границы, по сравнению с остальным объемом структуры. Из-за того, что работа выхода  $\text{TiN}$  больше, чем термодинамическая работа выхода  $\text{HfO}_x\text{N}_y$  для выравнивая уровня Ферми в мемристорной структуре ток электронов должен происходить из фи-

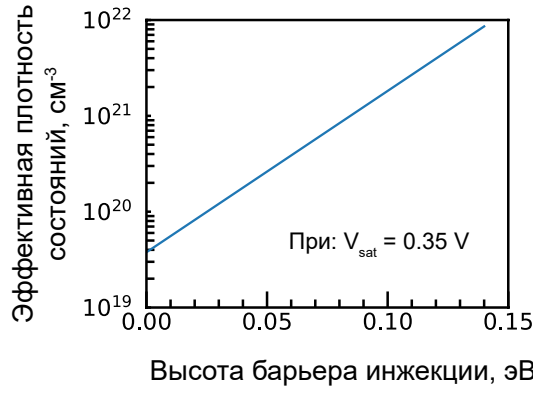


Рисунок 4.6 — Возможные значения высоты барьера Шоттки при значении напряжения насыщения ТОПЗ, равном 0,35 В, рассчитанные согласно уравнению (1.15).

ламента, находящегося в диэлектрике в металл электрода (рисунок 4.7а,б) [165]. Это приведет к увеличению положительного заряда в диэлектрике, из-за чего произойдет изгиб зон и впоследствии, образование выпрямляющего контакта Шоттки у границы с TiN (рисунок 4.7в). Высоту такого барьера Шоттки можно найти, если представить, что у границы  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TiN}$  профиль концентрации вакансий кислорода имеет форму "ступени" с длиной ступеньки  $L$  (рисунок 4.7г). При этом концентрация положительно заряженных вакансий должна значительно превышать их концентрацию в объеме диэлектрика. В таком случае, приняв границу за точку отсчета глубины  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TiN}$ , можно вычислить величину заряда на границе следующим образом [166]:

$$Q_{\text{surface}} = qN_D^+L \approx qN_DL, \quad (4.4)$$

где  $N_d^+$  — концентрация положительно заряженных вакансий вблизи границы  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TiN}$ ,  $N_d$  — концентрация вакансий вблизи границы  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TiN}$ . В этом случае, предполагается, что все вакансии кислорода у границы ионизованы и изменение потенциала по глубине, вблизи границы, можно найти согласно уравнению Пуассона:

$$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = -\frac{dE}{dz} = -\frac{\rho}{\epsilon_r\epsilon_0} = -\frac{qN_D}{\epsilon_r\epsilon_0}, \quad (4.5)$$

где  $\varphi$  — электрический потенциал,  $E$  — электрическое поле,  $\rho$  — плотность заряда,  $k$  — диэлектрическая проницаемость,  $N_D$  — концентрация вакансий. Интегрируя уравнение Пуассона (4.5) по  $z$  в области от 0 до  $L$ , можем найти распределение электрического поля  $E(z)$  в области пространственного заряда:

$$E(z) = \frac{qN_D}{\epsilon_r \epsilon_0} (z - L), \quad (4.6)$$

Интегрируя уравнение (4.6) по  $z$  в области от 0 до  $L$ , можем найти распределение электрического потенциала в этой области:

$$\varphi(z) = \varphi_{bulk} - \frac{qN_D}{\epsilon_r \epsilon_0} (z - L)^2, \quad (4.7)$$

где  $\varphi_{bulk}$  – электрический потенциал в объеме активного слоя. В таком случае максимальный изгиб зон ( $\Delta\varphi$ ) будет наблюдаться вблизи границы  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TiN}$  и будет составлять:

$$\Delta\varphi = \varphi_{surface} - \varphi_{bulk} = -\frac{qN_DL^2}{\epsilon_r \epsilon_0}, \quad (4.8)$$

где  $\varphi_{surface}$  – электрический потенциал на границе активного слоя и электрода ( $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TiN}$ ). Значения высоты барьера инжекции в зависимости от концентрации положительных вакансий у границы  $\text{HfO}_x\text{N}_y/\text{TiN}$ , при толщине слоя пространственного заряда равной 1 нм, представлены на рисунке 4.7ж.

Параметры области пространственного заряда при биполярном резистивном переключении в случае, представленном на рисунке 4.5б, можно оценить, используя совместно уравнения (1.15) и (4.8). Считая, что  $\varphi_B = \Delta\varphi$  и  $N_t = N_D$ , подставим значение высоты барьера Шоттки, сформированное из-за наличия области пространственного заряда (4.8) в уравнение для напряжения перехода к режиму насыщения тока:

$$V_{sat} = \frac{8}{9} \frac{qd^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} N_D \exp \left( \frac{qN_DL^2}{k\epsilon_0} \frac{1}{k_b T} \right), \quad (4.9)$$

Это уравнение может быть преобразовано к следующему виду:

$$f(N_D, L) = \frac{9}{8} \frac{V_{sat}}{N_D} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{qd^2} = \exp \left( \frac{qN_DL^2}{\epsilon_r \epsilon_0} \frac{1}{k_b T} \right), \quad (4.10)$$

В уравнении (4.10) известны все значения, кроме толщины области пространственного заряда и концентрации положительных вакансий. Найдем решения для параметров области пространственного заряда, используя значения, приведенные в таблице 5 (рисунок 4.7з). Возможные значения толщины области пространственного заряда и концентрации положительных вакансий кислорода в ней приведены на рисунке 4.7и. Полученные значения концентрации положительных вакансий в области пространственного заряда сравнимы



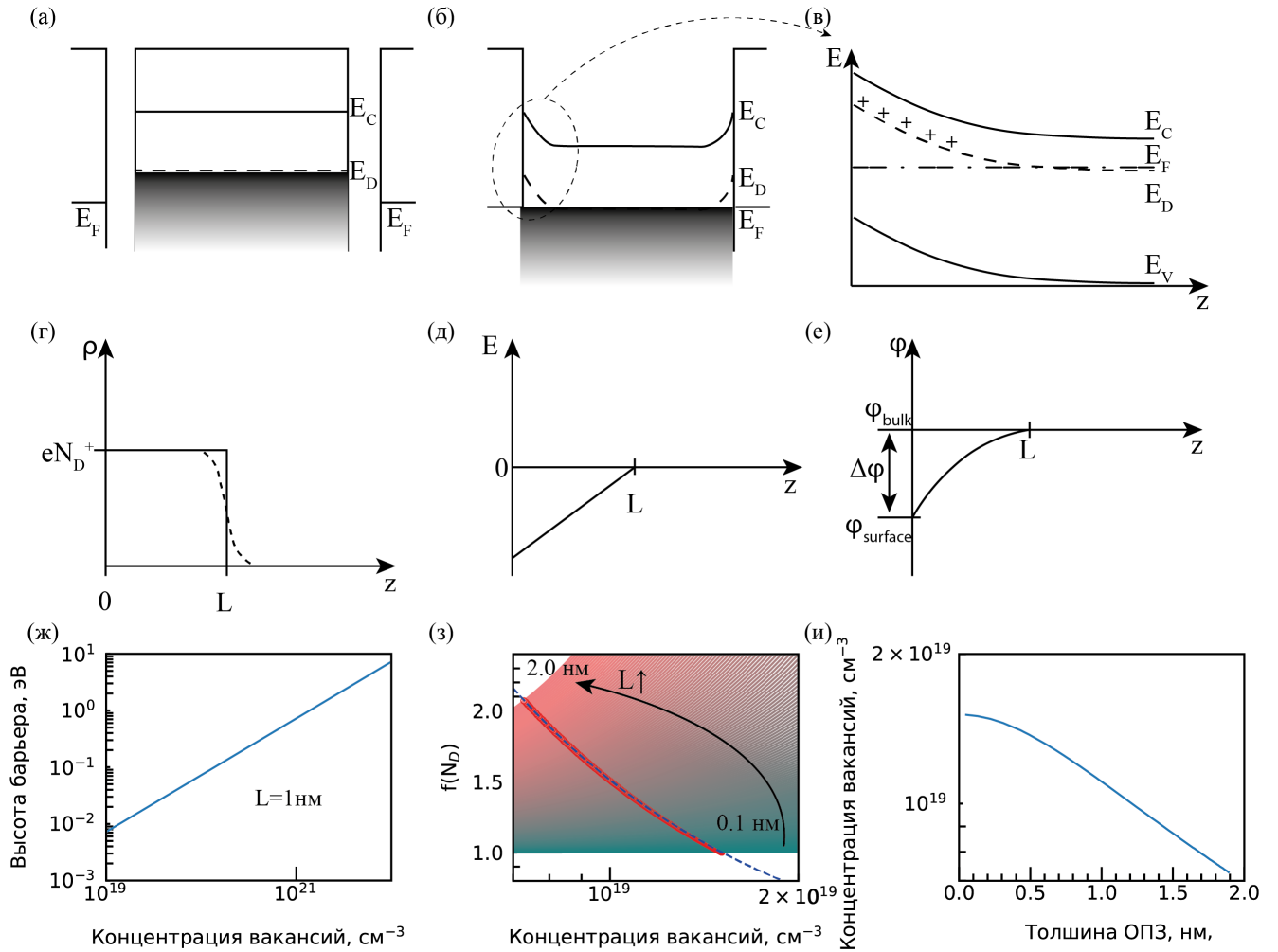


Рисунок 4.7 — Схематичное представление модели формирования барьера Шоттки, вызванное высокой концентрацией кислородных вакансий у границы с электродом с высокой работой выхода. (а) Схематичная зонная диаграмма структуры металл-диэлектрик-металл. (б) Схема зонной диаграмма, описывающая формирование области пространственного заряда у границы с электродом. (в) Схема области пространственного заряда. (г) Ступенчатая аппроксимация области пространственного заряда. (д) Схема распределения электрического поля в области пространственного заряда. (е) Схема распределения электрического потенциала в области пространственного заряда. (ж) Зависимость высоты барьера, формируемого областью пространственного заряда из положительных вакансий толщиной 1 нм. (з) Графическое решение уравнения (4.10). (и) Параметры области пространственного заряда, которые могут описать нелинейные ВАХ на рисунке 4.5б.

Параметр	Значение
$V_{sat}$	0,35 В
$d$	9 нм
$\epsilon_r$	25
T	300 К

Таблица 5 — Известные значения для структуры Pt/HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/TiN, используемые для оценки параметров области пространственного заряда на границе HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/TiN.

с числом вакансий составляющих филамента, полученным в исследованиях других групп (раздел 1.5). Это подчеркивает достоверность представленной модели.

Таким образом, используя представленную модель, можно описать ток в низкоомном состоянии при биполярном резистивном переключении. На рисунке 4.5б, коэффициент наклона кривой в двойном логарифмическом масштабе равен 1,05, что соответствует модели с омической проводимостью. При увеличении напряжения коэффициент наклона кривой увеличивается до значения 1,43, что значительно меньше ожидаемого коэффициентов наклона кривых в моделях ТОПЗ ( $\geq 2$ ). Затем, при положительном напряжении ВАХ становится близкой к линейной. Присутствие выпрямляющего (не омического) контакта может объяснить оба необычных эффекта: переход к линейному режиму в модели ТОПЗ при сильных электрических полях и малое значения коэффициента наклона по сравнению с ожидаемым в модели ТОПЗ. Согласно предложенной модели возникновение выпрямляющего контакта происходит из-за высокой концентрации вакансий на границе с электродом по сравнению с концентрацией вакансий в объеме диэлектрика. Приведем описание этой модели в рамках филаментарной модели.

### 4.3 Качественная модель перехода между механизмами РП

Модель, описывающая переход от КРП к БРП должна описывать следующие экспериментальные результаты:

1. Постепенное увеличение сопротивления при увеличении напряжения переключения до значений превышающих напряжение переключения в низкоомное состояние;
  - а) При максимальной амплитуде напряжения, близкой к напряжению переключения в низкоомное состояние, резистивное переключение выглядит как биполярное;
  - б) Низкоомное состояние, подобное биполярному РП, возможно получить, если ограничить ток перед выключением; последующее переключение в высокоомное состояние будет подобно обычному биполярному РП;
2. Самоограничение тока при комплементарном РП;
  - а) Самоограничение тока наблюдалось после имплантации структур с низкой энергией ионов  $\text{Ar}^+$ , при которой не происходило смещения ионов  $\text{Hf}$  в электрод;
3. Наблюдение комплементарного резистивного переключения в структурах при большем либо меньшем ограничении тока у разных измеряемых ячеек;
4. *Почти* линейная зависимость изменения тока от напряжения в низкоомном состоянии сопротивления при БРП;
5. Временный переход от комплементарного РП к биполярному РП в заданном диапазоне измерений после измерения ВАХ с использованием менее строгого внешнего ограничения тока [63];
6. Спонтанный переход от комплементарного к биполярному резистивному переключению (структура М1, раздел 4.1).

Все эти наблюдаемые эффекты можно объяснить в рамках модели, которая учитывает модуляцию барьера Шоттки на границе с инжектирующим носителем электродом за счет изменения концентрации кислорода вблизи границы металл-диэлектрик (рисунок 4.8). Сначала будет представлена модель описывающая резистивное переключение на рисунке 4.2, затем предложенная модель будет расширена для объяснения биполярного РП на рисунке 4.1. Отли-

чие предложенной модели перехода от биполярного РП к комплементарному РП от наиболее часто используемой модели, в которой рассматривается перестройка проводящего филамента и его поочередный разрыв вблизи границ противоположных электроду (раздел 4), заключается в том, что в рамках нашей модели возможно объяснить разные механизмы проводимости в состояниях I и IV (рисунок 4.1) и другие эффекты, связанные с комплементарным РП.

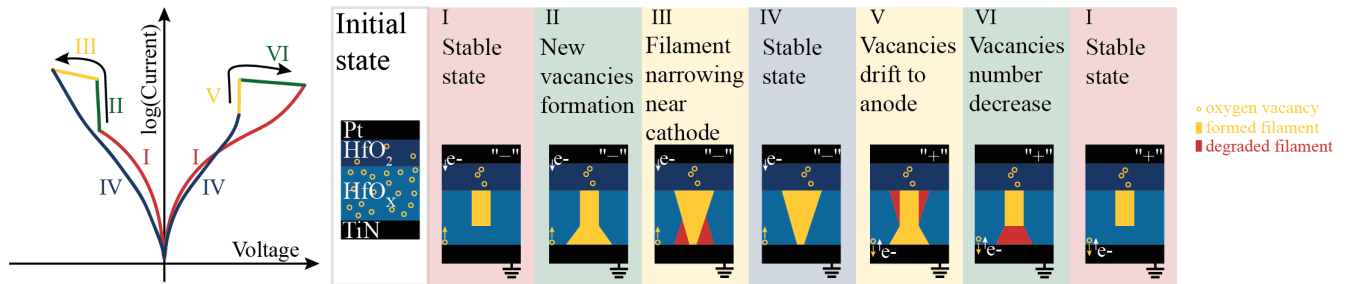


Рисунок 4.8 — Схема модели переключения для комплементарного резистивного переключения. Цветом выделены области ВАХ при которых состояния мемристорной ячейки являются одинаковыми (I и II) либо происходит обратные друг другу процессы (II/IV или III/V).

Как было показано ранее проводимость в низкоомном состоянии при комплементарном РП возможно описать с помощью моделей ТОПЗ, также было предположено, что проводимость в низкоомном состоянии при биполярном РП также можно описать с помощью моделей ТОПЗ, но в режиме насыщения тока. Режим насыщения тока для моделей ТОПЗ возможен при наличии барьера для инжекции заряда, то есть выпрямляющего контакта. Возникновение комплементарного резистивного переключения в асимметричной мемристорной МДМ структуре можно описать следующим образом (рисунок 4.8):

(i) Переключение из высокоомного состояния в низкоомное состояние происходит так же, как и для обычного БРП (I, рисунок 4.8), при этом, если прикладываемое напряжение при формировании филамента в процессе II не будет заметно превышать напряжение включения, то будет наблюдаться биполярное РП и разрушение филамента будет происходить согласно ВАХ для процесса VI (рисунок 4.8). Это заключение соответствует наблюдению 1.а из ранее представленного списка. При этом, согласно нашей модели, если ВАХ в низкоомном состоянии почти линейная (рисунок 4.5б и рисунок 4.1а, вставка), то контакт металл-диэлектрик должен быть выпрямляющим. То есть, профиль концентрации кислородных вакансий по глубине диэлектрика должен быть неоднородным с высоким значением концентрации вакансий вблизи границы

с электродом. Такая неоднородная концентрация вакансий приведет к образованию области пространственного заряда и формированию контакта Шоттки (рисунок 4.7в). Из-за наличия выпрямляющего контакта коэффициент наклона, соответствующий моделям ТОПЗ, будет уменьшен и при достаточно высокой концентрации вакансий вблизи границы с электродом будет наблюдаться линейная ВАХ при сильных электрических полях. Это соответствует наблюдению 4, приведенному в начале раздела.

(ii) Положительные вакансии кислорода являются одними из самых подвижных дефектов в  $\text{HfO}_2$ , поэтому во время РП будет происходить их перераспределение, и концентрация вакансий кислорода вблизи границы с электродом может уменьшиться. Если концентрация вакансий кислорода у границы с электродом станет сравнимой с концентрацией вакансий кислорода, составляющих филамент, внутри диэлектрика, то при последующем снижении концентрации вакансий у границы будет наблюдаться снижение высоты выпрямляющего барьера. При снижении высоты выпрямляющего барьера коэффициенты наклонов в модели ТОПЗ будут оцениваться точнее. В таком случае, при увеличении напряжения переключения до значения превышающих напряжение включения, будет происходить постепенная модуляция выпрямляющего контакта (III, рисунок 4.8) из-за миграции положительно заряженных вакансий под действием электрического поля. При этом становится возможным наблюдение механизма ТОПЗ (IV, рисунок 4.8). Во время этого процесса не происходит образования новых вакансий, а перераспределяются уже образованные ранее вакансии из-за того что перенос заряда осуществляется по сформированному филаменту и захват электронов не приводит к ослаблению новых связей  $\text{Hf-O}$  в плоскости, перпендикулярной филаменту (раздел 1.3). Перераспределение вакансий приводит к локальному уменьшению радиуса сечения филамента. Из-за отсутствия процесса генерации новых вакансий в ячейке возникает самоограничение тока. Это описывает наблюдению 2, приведенное в начале раздела. Локальное уменьшение радиуса сечения филамента приводит к постепенному увеличению сопротивления.

(iii) Перед переключением в высокоомное состояние происходит восстановление выпрямляющего контакта (V, рисунок 4.8) из-за электромиграции положительно заряженных вакансий обратно к границе с электродом. В этом случае среднее сечение филамента возрастет, что приведет к увеличению проводимости структуры, а почти линейная ВАХ будет наблюдаться из-за тока

насыщения в модели ТОПЗ. Это описывает наблюдению 1.б, приведенное в начале раздела. После чего будет происходить разрыв проводящего филамента, как и для обычного биполярного РП (VI, рисунок 4.8), и переход к высокоомному состоянию с проводимостью Шоттки (I, рисунок 4.8).

Дадим объяснения наблюдениям, которые еще не были раскрыты в рамках предложенной модели. Самоограничение тока в структуре после имплантации с комплементарным РП может быть связано со снижением вероятности формирования дефектов в плоскостях, перпендикулярных формированию филамента. Из-за этого профиль концентрации вакансий, составляющих филамент, будет однородным. Значит образование выпрямляющего контакта в соответствии с предложенной нами моделью не будет происходить и нелинейная ВАХ будет описываться с помощью модели ТОПЗ.

В рамках предложенной модели также возможно объяснить переключение в ячейке М1 (4.1), которая имела биполярное РП в диапазоне напряжений, соответствующему комплементарному РП. Спонтанный переход мог произойти из-за генерации большого числа вакансий составляющих филамент из-за плохого ограничения тока измерительной системой или из-за стохастической природы формирования дефектов в диэлектрике. Если значение концентрации вакансий на границе значительно превосходило концентрацию вакансий, составляющих филамент в объеме оксида, то согласно предложенной модели произойдет формирование выпрямляющего контакта, и наблюдаемое РП будет биполярным. Эта же логика позволяет описать наблюдение 5.

Наблюдение нелинейных ВАХ независимо от изменения ограничения тока формирования также может быть объяснено. Переход от комплементарного к биполярному РП при менее строгом внешнем ограничении тока можно объяснить с помощью представления описанного в предыдущем абзаце. В свою очередь, при переходе от биполярного к комплементарному РП при менее строгом ограничении тока может происходить доформирование филамента с более однородной концентрацией вакансий вдоль глубины структуры. Это связано с тем, что наличие филамента ограничивает область формирования вакансий в плоскостях, перпендикулярных ему.

Таким образом, предложенная нами модель перехода между комплементарным и биполярным РП из-за модуляции барьера Шоттки на границе с электродом позволяет объяснить более широкий круг явлений, чем предыдущие модели описания комплементарного РП в асимметричных мемристорных

МДМ структурах. Из-за того что модуляция барьера Шоттки в нашей модели основана на изменении морфологии филамента, модель позволяет оценить порядок концентрации вакансий составляющих филамент на основе измерений ВАХ мемристорных структур.

#### 4.4 Связь деградация ресурса перезаписи и перехода от БРП к КРП

Связь между снижением ресурса перезаписи и переходом от комплементарного РП к биполярному РП была продемонстрирована на примере структуры Pt/HfO<sub>2</sub>(8 нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4 нм)/TiN [167]. Для этого были исследованы механизмы проводимости тока в структурах до и после быстрой деградации структуры и увеличения значения сопротивления низкоомного состояния (рисунок 4.9). Для одновременного исследования механизма проводимости и ресурса перезаписи структуры были использованы квазистатические измерения ВАХ в диапазоне напряжений от  $-2,0$  до  $2,5$  В с шагом  $0,1$  В и длительностью каждого шага  $5 \cdot 10^{-7}$  с. Ресурс перезаписи мемристорной структуры был измерен с помощью импульсов постоянной амплитуды:  $-2,0$  В при РП в низкоомное состояние и  $2,5$  В при РП в высокоомное состояние, значение амплитуды напряжения чтения составляло  $0,4$  В, длительность каждого шага по времени составляла  $5 \cdot 10^{-7}$  с.

ВАХ структуры Pt/HfO<sub>2</sub>(8нм)/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>(4нм)/TiN до и после деградации представлены рисунке 4.9б. Отметим, что исходная структура имела биполярное РП, но после измерения ресурса перезаписи ВАХ структуры была подобна ВАХ комплементарного РП. Типичные напряжения переключения до исчерпания ресурса перезаписи составляли  $-0,83 \pm 0,9$  В и  $-0,89 \pm 0,5$  В для переключений в низкоомное и высокоомное состояния, соответственно. График испытания ресурса перезаписи для структуры с быстрой деградацией представлен на рисунке 4.9а. Постепенная деградация значения сопротивления низкоомного состояния начиналась со 170 цикла РП, при этом первый раз состояния сопротивления становятся неразличимы на 500 цикле РП. Отметим, что не все ячейки исследуемой структуры так быстро деградировали, в данном раз-

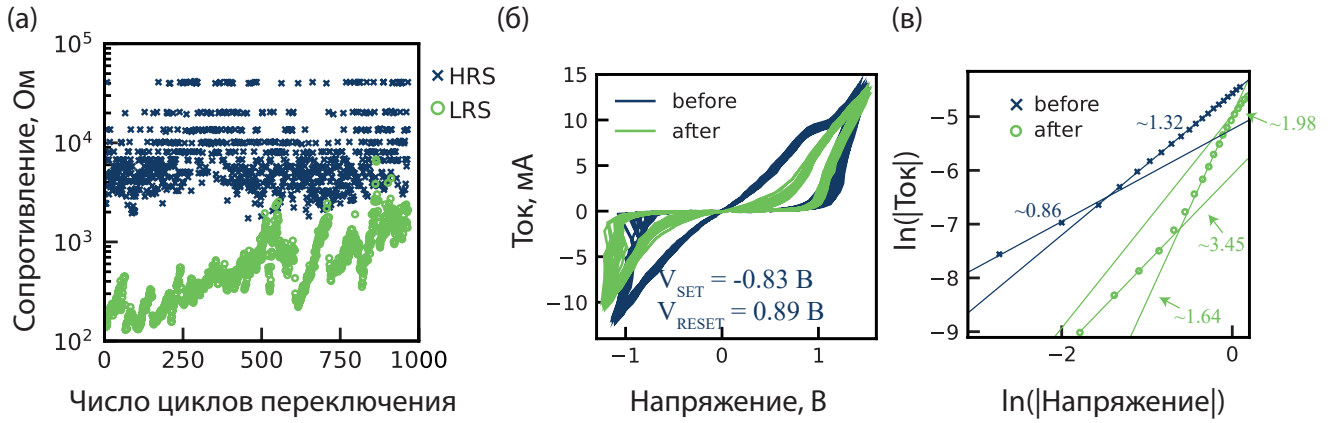


Рисунок 4.9 — Тест ресурса перезаписи с быстрым увеличением сопротивления в низкоомном состоянии. (а) Тестирование ресурса перезаписи. (б) ВАХ до и после тестирования ресурса перезаписи. (в) Аппроксимация с помощью модели ТОПЗ в двойном логарифмическом масштабе в низкоомном состоянии при отрицательной полярности напряжения.

деле рассмотрен механизм снижения ресурса перезаписи, поэтому рассмотрена эта ячейка структуры.

Был проведен анализ механизмов проводимости в низкоомном состоянии, которые заметно отличаются при переходе от одного типа резистивного переключения к другому (рисунок 4.9б). В результате анализа механизмов проводимости мы определили, что основным механизмом проводимости в низкоомном состоянии для обоих режимов резистивного переключения является ток, ограниченный пространственным зарядом. В низкоомном состоянии механизм проводимости изучался при отрицательном напряжении, чтобы исключить влияние процесса переключения в высокоомное состояние. Для комплементарного РП без ограничения тока был обнаружен переход от модели ТОПЗ в режиме незаполненных ловушек ( $I \sim V^{3,45}$ ) [124] к ТОПЗ при полном заполнении ловушек ( $I \sim V^{1,98}$ ) (рисунок 4.9в) [119]. Линейная зависимость логарифма тока от логарифма напряжения, наблюдаемая в модели ТОПЗ при низких напряжениях, не наблюдалась из-за погрешности импульсных измерений при токах менее 70 мкА. При биполярном РП наблюдалась почти линейная ВАХ, однако коэффициент наклона кривой  $\sim 1,32$  не соответствует модели ТОПЗ. Аппроксимация такой зависимости с помощью модели ТОПЗ возможна в рамках предложенной нами модели 4.3. Механизмы проводимости в низкоомных состояниях, описанные для комплементарного РП и биполярного РП в предыдущем разделе подобны тем механизмам проводимости в низкоомном состоянии



до и после исчерпания ресурса перезаписи. Это говорит о том, что механизм деградации низкоомного состояния в испытаниях ресурса перезаписи и переход от комплементарного РП и биполярному РП имеют общую природу. Предложенная нами модель согласуется с существующей моделью деградации ресурса перезаписи, при которой значение сопротивления в низкоомном состоянии постепенно возрастает. Так как переход от биполярного к комплементарному механизму РП происходит из-за уменьшения барьера инжекции носителей, который уменьшается при уменьшении значения концентрации вакансий кислорода.

#### **4.5 Синаптические характеристики резистивного переключения исследуемых структур**

Дополнительно было исследовано влияние перехода к комплементарному резистивному переключению на нейроморфные характеристики исследуемых устройств. В частности, было экспериментально исследовано влияние КРП на правило обучения STDP (spike-time dependent plasticity), которое может использоваться для создания импульсных нейронных сетей, обучающихся в режиме реального времени [168]. Это исследование становится особенно важным ввиду связи деградации характеристик резистивного переключения ячейки и перехода от БРП к КРП (раздел 4.4). Также была исследована возможность использования участков соответствующих КРП (III и V, рисунок 4.8) в качестве основных участков, на которых происходит обновление веса мемристорной ячейки.

Одним из основных адаптивных правил обучения биологических нейронов является STDP, эмуляция этого правила обучения была показана для различных мемристорных структур [43]. Согласно данному правилу обучения, вес синаптической связи изменяется в соответствии с разницей времен прибытия импульсов (потенциалов действия) на вход и выход нейрона. Для реализации STDP в исследуемых структурах на верхний электрод исследуемой мемристорной ячейки подавался сигнал суммы таких импульсов, в зависимости от временного интервала между ними (рисунок 4.10, вставка), а второй электрод был заземлен. Таким образом было возможно использовать такой же способ измерения, как и для импульсных измерений ресурса перезаписи.

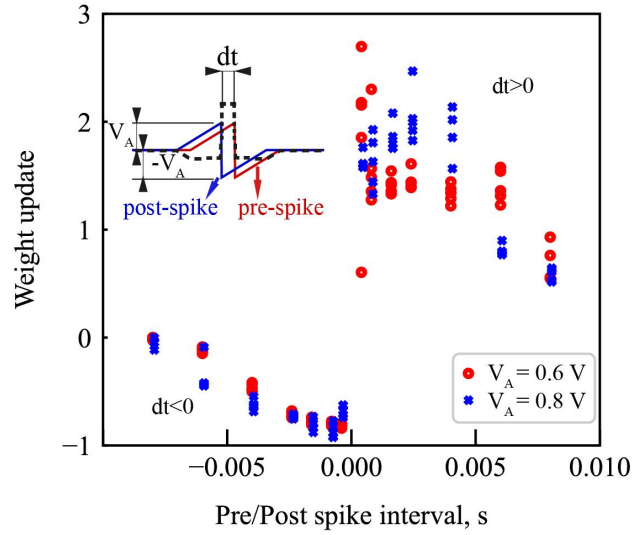


Рисунок 4.10 — Зависимость STDP от амплитуды встречных треугольных импульсов. Вставка: формирование суммарного переключающего импульса из двух встречных импульсов.

На рисунке 4.10 представлены реализации STDP для разных амплитуд встречных импульсов одной структуры. Изменение веса синаптической связи было вычислено в соответствии с формулой:

$$\Delta W = \frac{W_1 - W_0}{W_0}, \quad (4.11)$$

где  $\Delta W$  — изменение синаптического веса,  $W_0$  — проводимость до приложения суммарного импульса,  $W_1$  — проводимость после приложения суммарного импульса. Использование треугольных встречных импульсов приводило к STDP, имеющих форму симметричного правила обучения Хебба. Таким образом, для исследуемой структуры, если временной интервал между приходящими импульсами отрицательный (импульс с выхода нейрона пришел раньше, чем со входа), то значение изменения веса также отрицательно и изменяется в диапазоне  $[0,1]$ . В то же время, при положительном временном интервале, значение изменения веса находится в интервале  $(0,\infty]$ .

Обычно STDP возможно аппроксимировать с помощью системы:

$$\Delta W = \begin{cases} A_+ e^{-\Delta t/\tau_+}, & \Delta t > 0 \\ A_- e^{-\Delta t/\tau_-}, & \Delta t < 0 \end{cases}, \quad (4.12)$$

где  $A_+$ ,  $A_-$ ,  $\tau_+$  и  $\tau_-$  — параметры для аппроксимации кривой STDP. Таким образом, при одном знаке  $\Delta t$  значение  $\Delta W$  должно изменяться монотонно. Эта закономерность STDP соблюдалась при амплитуде встречных импульсов 0,6 В.

При увеличении амплитуды встречных импульсов до 0,8 В появлялся максимум изменения веса который соответствовал временным интервалам между импульсами равными 0,8 мс и 2,4 мс (рисунок 4.10). При этом амплитуды суммарных импульсов равнялись  $-1,52$  В и  $1,36$  В, соответственно. Такое изменение формы STDP при увеличении амплитуды встречных импульсов мы связываем с переходом к КРП при большей амплитуде суммарного импульса.

Влияние КРП на нейроморфные характеристики мемристорной структуры также было исследовано для долговременной потенциации (LTP). Для исследования LTP в ячейке исследуемой структуры прикладывалось 100 импульсов с одинаковой амплитудой и расстоянием между импульсами  $-1,2$  В и 2 мс, соответственно. При таком LTP тесте вместо стандартного постепенного увеличения проводимости мемристорной ячейки сначала наблюдалось резкое увеличение проводимости, затем ее постепенное уменьшение (рисунок 4.11). При этом, на участке с уменьшением проводимости значение проводимости изменялось линейно в зависимости от числа приложенных импульсов. Такое изменение значения проводимости важно для реализации нейроморфных систем, которые способны к обучению в реальном времени. Основным недостатком такого резистивного переключения был малый диапазон значений проводимости от 0,14 мСм до 0,18 мСм.

Дальнейшее уменьшение проводимости было возможно при приложении импульсов с положительной амплитудой 1,5 В, то есть при тестировании долговременной депрессии (LTD). Увеличение значения проводимости, предшествующего уменьшению ее значения при положительном напряжении, характерного для КРП, не наблюдалось в этом случае. Это связано с изначально высоким напряжением переключения, из-за чего начальное увеличение проводимости незаметно. Основным отличием от уменьшения значения проводимости при отрицательном напряжении является то, что зависимость изменения значения проводимости от числа переключений являлась сильно нелинейной. Последнее может быть связано с использованием большого значения для амплитуды переключения. Несмотря на увеличение диапазона изменения проводимости в три раза после переключения при положительном напряжении, диапазон изменения проводимости все еще остается малым для использования таких ячеек в нейроморфных системах.

Измерения долговременной потенциации и депрессии с инвертированной полярности напряжения по сравнению с обычным резистивным переключением

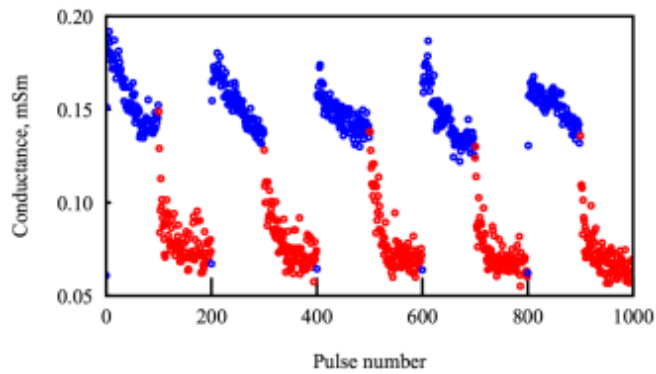


Рисунок 4.11 — Нестандартное поведение мемристорной структуры Pt/HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/TiN при последовательном измерении долговременной депрессии и потенциации при наличии комплементарного резистивного переключения.

ем представлены на рисунке 4.12. В случае комплементарного РП, зависимость изменения значения тока от числа приложенных импульсов при отрицательном напряжении была почти линейной. Напротив, ЛТР при положительном напряжении требовало оптимизации мемристорной структуры. Оптимизация структуры, была необходима так как при приложении одинаковых импульсов значение проводимости сначала постепенно возрастало, а затем начинало убывать. При этом изменение проводимости в течении первых 40 импульсов также было почти линейным (рисунок 4.12в).

Комплементарное резистивное переключение оказывает существенное влияние на характеристики мемристорной ячейки. В частности, при отсутствии внешнего ограничения и выборе высоко значения амплитуды переключающих импульсов возможно уменьшение проводимости во время ЛТР тестов. Последнее может негативно сказаться на обучении таких ячеек в массиве из-за их неожиданного поведения. Однако такие ячейки по отдельности могут быть использованы в качестве XOR врат.

## 4.6 Заключение к главе 4

На основе данных, полученных в результате анализа проводимости, была построена качественная модель перехода между комплементарным и биполярным механизмами резистивного переключения. Мы считаем, что для этих

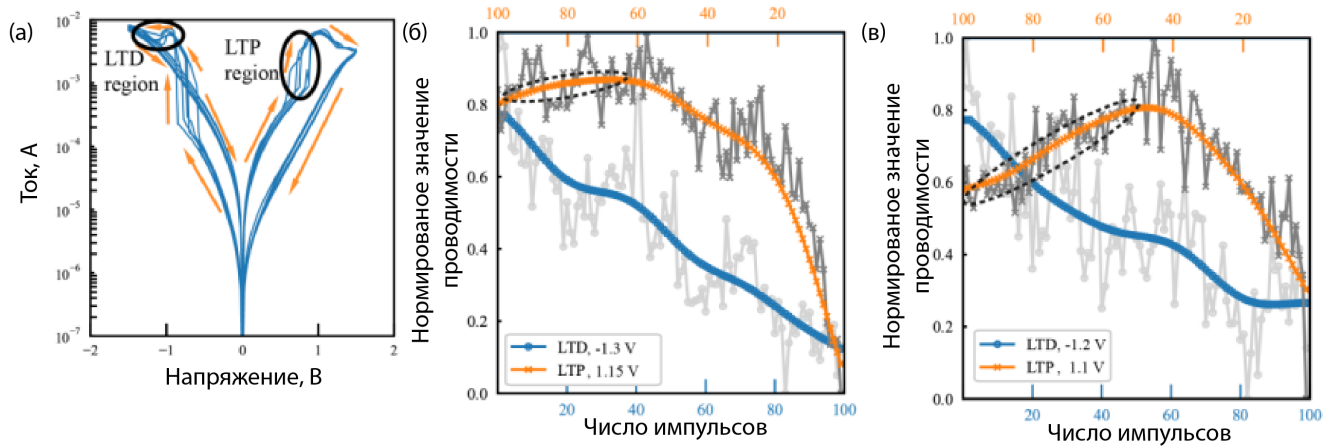


Рисунок 4.12 — (а) ВАХ резистивного переключения с нелинейной зависимостью тока от напряжения в низкоомном состоянии без внешнего ограничения тока в диапазоне напряжений от  $-1,5$  В до  $1,5$  В. (б) и (в) Тесты долговременной потенциации (LTP) и долговременной депрессии (LTD) с использованием прямоугольных импульсов в регионах с нелинейной зависимостью тока от приложенного напряжения в низкоомном состоянии (черные эллипсы, рисунок 4.12а), соответствующие амплитуды напряжений импульсов представлены на легендах соответствующих графиков. Серые линии показывают экспериментальные результаты, а цветные показывают зависимость с учетом фильтра Савицкого-Голая. Штриховые эллипсы показывают регионы, которые необходимо оптимизировать.

механизмов переключения механизм проводимости в высокоомном состоянии может быть описан с помощью одинаковых моделей, но низкоомное состояние может быть описано с помощью разных моделей ТОПЗ. При этом биполярное РП должно соответствовать большей неоднородной концентрации вакансий по глубине мемристорной структуры. Необходимо также отметить возможное негативное влияние комплементарного РП на нейроморфные характеристики мемристорных ячеек.

## Заключение

В этой работе исследовано формирование мемристорных структур на основе оксида гафния, не требующее процесса электроформовки. И предложена модель, описывающая возникновение самовыпрямления в асимметричных мемристорных МДМ структурах. Полученные результаты могут быть использованы для формирования бесформовочных мемристорных структур с выпрямлением, подходящих для формирования кроссбар-массива мемристоров без использования селекторов.

Основные выводы данной диссертации можно сформулировать следующим образом. При энергии имплантации ионов  $\text{Ar}^+$ , не приводящей к перераспределению ионов металла в область нижнего электрода, напряжение электроформовки снижается до рабочих напряжений структуры. Для этого энергия имплантации должна соответствовать распределению дефектов вдоль всей глубины мемристорной структуры. Мемристорные структуры могут быть использованы для формирования квадратного бесселекторного кроссбар-массива с максимальным числом линий, равным 22, элементы которого будут бесформовочными. Предложена качественная модель перехода между комплементарным и биполярным механизмами резистивного переключения в асимметричных мемристорных МДМ структурах на основе оксидов переходных металлов, которая позволяет оценить значение концентрации вакансий в области филамента. Концентрация вакансий в области филамента в структуре  $\text{Pt}/\text{HfO}_2(2 \text{ нм})/\text{HfO}_x\text{N}_y(4 \text{ нм})/\text{TiN}$  имеет значение порядка  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Модель описывает результаты измерения, которые не объясняются в других моделях комплементарного резистивного переключения для асимметричных мемристорных структур. Постепенное увеличение значения сопротивления в низкоомном состоянии при деградации ресурса перезаписи связано с постепенным переходом от биполярного к комплементарному резистивному переключению. При работе мемристорных ячеек на основе оксида гафния в сильных электрических полях может наблюдаться депрессия вместо потенциации из-за перехода от биполярного к комплементарному механизму резистивного переключения.

## Список литературы

1. *Dittmann, R.* Nanoionic memristive phenomena in metal oxides: the valence change mechanism / R. Dittmann, S. Menzel, R. Waser // *Advances in Physics*. — 2021. — Vol. 70. — P. 155—349.
2. *Takeuchi, K.* Memory system architecture for the data centric computing / K. Takeuchi // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2016. — Feb. 29. — Vol. 55, 4S. — 04EA02.
3. Review on non-volatile memory with high-k dielectrics: Flash for generation beyond 32 nm / C. Zhao, C. Zhao, S. Taylor, P. Chalker // *Materials*. — 2014. — Vol. 7. — P. 5117—5145.
4. Recommended methods to study resistive switching devices / M. Lanza [et al.] // *Advanced Electronic Materials*. — 2018. — Vol. 5. — P. 1800143.
5. The missing memristor found / D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams // *Nature*. — 2008. — Vol. 453. — P. 80—83.
6. Dynamical memristors for higher-complexity neuromorphic computing / S. Kumar, X. Wang, J. P. Strachan, Y. Yang, W. D. Lu // *Nature Reviews Materials*. — 2022. — Vol. 7. — P. 575—591.
7. Standards for the characterization of endurance in resistive switching devices / M. Lanza [et al.] // *ACS Nano*. — 2021. — Vol. 15. — P. 17214—17231.
8. Memristive crossbar arrays for storage and computing applications / H. Li [et al.] // *Advanced Intelligent Systems*. — 2021. — Vol. 3. — P. 2100017.
9. Selector-less ReRAM with an excellent non-linearity and reliability by the band-gap engineered multi-layer titanium oxide and triangular shaped AC pulse / S. Lee [et al.] // *2013 IEEE International Electron Devices Meeting*. — 2013.
10. Bipolar and complementary resistive switching characteristics and neuromorphic systemsimulation in a Pt/ZnO/TiN synaptic device / S. A. Khan [et al.] // *Nanomaterials*. — 2021. — Vol. 11. — P. 315.

11. Complementary resistive switching behavior induced by varying forming current compliance in resistance random access memory / Y.-T. Tseng [et al.] // Applied Physics Letters. — 2015. — Vol. 106. — P. 213505.
12. Control of switching modes and conductance quantization in oxygen engineered  $\text{HfO}_x$  based memristive devices / S. U. Sharath [et al.] // Advanced Functional Materials. — 2017. — Vol. 27. — P. 1700432.
13. Critical ReRAM stack parameters controlling complimentary versus bipolar resistive switching / A. Schonhals [et al.] // 2015 IEEE International Memory Workshop (IMW). — 2015.
14. Complementary switching in metal oxides: Toward diode-less crossbar RRAMs / F. Nardi, S. Balatti, S. Larentis, D. Ielmini // 2011 International Electron Devices Meeting. — 2011.
15. Modulation of nonlinear resistive switching behavior of a  $\text{TaO}_x$ -based resistive device through interface engineering / Z. Wang [et al.] // Nanotechnology. — 2016. — Vol. 28. — P. 055204.
16. Mechanism of Nonlinear Switching in  $\text{HfO}_2$ -Based Crossbar RRAM With Inserting Large Bandgap Tunneling Barrier Layer / U. Chand, K.-C. Huang, C.-Y. Huang, T.-Y. Tseng // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2015. — Vol. 62. — P. 3665—3670.
17. Selectorless resistive switching memory: Non-uniform dielectric architecture and seasoning effect for low power array applications / Y.-C. Chen [et al.] // AIP Advances. — 2019. — Vol. 9. — P. 075119.
18. Forming-free grain boundary engineered hafnium oxide resistive random access memory devices / S. Petzold [et al.] // Advanced Electronic Materials. — 2019. — Vol. 5. — P. 1900484.
19.  $\text{HfO}_2$ -based RRAM with in situ conductive channels induced by nanoparticles to improve stability / J. Pan [et al.] // ACS Applied Electronic Materials. — 2023. — Vol. 6. — P. 406—414.
20. Towards forming-free resistive switching in oxygen engineered  $\text{HfO}_{2-x}$  / S. U. Sharath [et al.] // Applied Physics Letters. — 2014. — Vol. 104. — P. 063502.



21. Customized binary and multi-level  $\text{HfO}_{2-x}$ -based memristors tuned by oxidation conditions / W. He [et al.] // Scientific Reports. — 2017. — Vol. 7. — P. 10070.
22. Controlled oxygen vacancy induced *p*-type conductivity in  $\text{HfO}_{2-x}$  thin films / E. Hildebrandt [et al.] // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 99. — P. 112902.
23. Interface engineering of ALD  $\text{HfO}_2$ -based RRAM with Ar plasma treatment for reliable and uniform switching behaviors / B. Ku, Y. Abbas, A. S. Sokolov, C. Choi // Journal of Alloys and Compounds. — 2018. — Vol. 735. — P. 1181—1188.
24. Ar ion plasma surface modification on the heterostructured  $\text{TaO}_x/\text{InGaZnO}$  thin films for flexible memristor synapse / A. S. Sokolov, Y.-R. Jeon, B. Ku, C. Choi // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 822. — P. 153625.
25. Engineering silicon oxide by argon ion implantation for high performance resistance switching / L. Zhao [et al.] // Frontiers in Materials. — 2022. — Vol. 9. — P. 813407.
26. Effect of ion irradiation on resistive switching in metal-oxide memristive nanostructures / A. N. Mikhaylov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — Vol. 1410. — P. 012245.
27. Gd-doping effect on performance of  $\text{HfO}_2$  based resistive switching memory devices using implantation approach / H. Zhang [et al.] // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 98. — P. 042105.
28. Improvement of resistive switching properties in  $\text{ZrO}_2$ - based ReRAM with implanted metal ions / Q. Liu [et al.] // 2009 Proceedings of the European Solid State Device Research Conference (ESSDERC). — 2009.
29. Self-organized titanium oxide nano-channels for resistive memory application / A. Barman [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2015. — Vol. 118. — P. 224903.
30. Improvement of resistive switching properties in  $\text{ZrO}_2$ -based ReRAM with implanted Ti ions / Q. Liu [et al.] // IEEE Electron Device Letters. — 2009. — Vol. 30. — P. 1335—1337.

31. Reliable resistive switching and synaptic plasticity in Ar<sup>+</sup>-irradiated single-crystalline LiNbO<sub>3</sub> memristor / J. Wang [et al.] // Applied Surface Science. — 2022. — Vol. 596. — P. 153653.
32. Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects / I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson, M. N. Kozicki // Nanotechnology. — 2011. — Vol. 22. — P. 254003.
33. *Zahoor, F.* Resistive random access memory (RRAM): An overview of materials, switching mechanism, performance, multilevel cell (mlc) storage, modeling, and applications / F. Zahoor, T. Z. Azni Zulkifli, F. A. Khanday // Nanoscale Research Letters. — 2020. — Vol. 15. — P. 90.
34. *D. Ielmini, R. W.* Resistive switching: From fundamentals of nanoionic redox processes to memristive device applications / R. W. D. Ielmini. — Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2015. — 756 p.
35. *Funck, C.* Comprehensive model of electron conduction in oxide-based memristive devices / C. Funck, S. Menzel // ACS Applied Electronic Materials. — 2021. — Vol. 3. — P. 3674—3692.
36. The International roadmap for devices and systems: 2022 // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2022.
37. 3D AND: A 3D stackable flash memory architecture to realize high-density and fast-read 3D NOR flash and storage-class memory / H.-T. Lue [et al.] // 2020 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). — 2020.
38. *Kargar, S.* Challenges and future directions for energy, latency, and lifetime improvements in NVMs / S. Kargar, F. Nawab // Distributed and Parallel Databases. — 2022. — Vol. 41. — P. 163—189.
39. Voltage-time dilemma of pure electronic mechanisms in resistive switching memory cells / H. Schroeder, V. V. Zhirnov, R. K. Cavin, R. Waser // Journal of Applied Physics. — 2010. — Vol. 107. — P. 054517.
40. Memory devices: Energy–space–time tradeoffs / V. V. Zhirnov [et al.] // Proceedings of the IEEE. Vol. 98. — 2010.
41. Training high-performance and large-scale deep neural networks with full 8-bit integers / Y. Yang [et al.] // Neural Networks. — 2020. — Vol. 125. — P. 70—82.

42. Design of Ternary Neural Network With 3-D Vertical RRAM Array / Z. Li, P.-Y. Chen, H. Xu, S. Yu // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2017. — June. — Vol. 64, no. 6. — P. 2721—2727.
43. Brain-inspired computing with memristors: Challenges in devices, circuits, and systems / Y. Zhang [et al.] // Applied Physics Reviews. — 2020. — Vol. 7. — P. 011308.
44. Metal-oxide RRAM / H.-S. P. Wong [et al.] // Proceedings of the IEEE. Vol. 100. — 2012.
45. *Xia, Q.* Memristive crossbar arrays for brain-inspired computing / Q. Xia, J. J. Yang // Nature Materials. — 2019. — Mar. 20. — Vol. 18, no. 4. — P. 309—323.
46. HfO<sub>x</sub> based vertical resistive random access memory for cost-effective 3D cross-point architecture without cell selector / H.-Y. Chen [et al.] // 2012 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). — IEEE, 12/2012.
47. Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories / E. Linn, R. Rosezin, C. Kügeler, R. Waser // Nature Materials. — 2010. — Vol. 9. — P. 403—406.
48. *Flocke, A.* Fundamental analysis of resistive nano-crossbars for the use in hybrid Nano/CMOS-memory / A. Flocke, T. G. Noll // ESSCIRC 2007 — 33rd European Solid-State Circuits Conference. — IEEE, 09/2007.
49. Self-Selecting Resistive Switching Scheme Using TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays / C.-H. Huang, T.-S. Chou, J.-S. Huang, S.-M. Lin, Y.-L. Chueh // Scientific Reports. — 2017. — May 18. — Vol. 7, no. 1.
50. MIM-type cell selector for high-density and low-power cross-point memory application / J. Shin [et al.] // Microelectronic Engineering. — 2012. — Vol. 93. — P. 81—84.
51. *Choi, J.* Nonlinear characteristics of complementary resistive switching in HfAlO<sub>x</sub>-based memristor for high-density cross-point array structure / J. Choi, S. Kim // Coatings. — 2020. — Vol. 10. — P. 765.
52. Bipolar, complementary resistive switching and synaptic properties of sputtering deposited ZnSnO-based devices for electronic synapses / M. Ismail, C. Mahata, H. Abbas, C. Choi, S. Kim // Journal of Alloys and Compounds. — 2021. — Vol. 862. — P. 158416.

53. Reversible switching mode change in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-based resistive switching memory (ReRAM) / T. Kim [et al.] // Scientific Reports. — 2020. — Vol. 10. — P. 11247.
54. On the bipolar resistive-switching characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and HfO<sub>2</sub>-based memory cells operated in the soft-breakdown regime / L. Goux [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2014. — Oct. 2. — Vol. 116, no. 13.
55. Forming-free metal-oxide ReRAM by oxygen ion implantation process / W. Kim [et al.] // 2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). — 2016.
56. Three-dimensional crossbar arrays of self-rectifying Si/SiO<sub>2</sub>/Si memristors / C. Li [et al.] // Nature Communications. — 2017. — Vol. 8. — P. 15666.
57. Selector-free resistive switching memory cell based on BiFeO<sub>3</sub> nano-island showing high resistance ratio and nonlinearity factor / J. H. Jeon [et al.] // Scientific Reports. — 2016. — Vol. 6. — P. 23299.
58. Forming-free and self-rectifying resistive switching of the simple Pt/TaO<sub>x</sub>/n-Si structure for access device-free high-density memory application / S. Gao [et al.] // Nanoscale. — 2015. — Vol. 7. — P. 6031—6038.
59. Self-selective van der Waals heterostructures for large scale memory array / L. Sun [et al.] // Nature Communications. — 2019. — Vol. 10. — P. 3161.
60. *Yang, Y.* Complementary resistive switching in tantalum oxide-based resistive memory devices / Y. Yang, P. Sheridan, W. Lu // Applied Physics Letters. — 2012. — Vol. 100. — P. 203112.
61. Complementary and bipolar regimes of resistive switching in TiN/HfO<sub>2</sub>/TiN stacks grown by atomic-layer deposition / K. V. Egorov [et al.] // physica status solidi (a). — 2015. — Vol. 212. — P. 809—816.
62. Improved endurance behavior of resistive switching in (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films with W top electrode / W. Shen, R. Dittmann, U. Breuer, R. Waser // Applied Physics Letters. — 2008. — Vol. 93. — P. 222102.
63. Physical mechanisms of endurance degradation in TMO-RRAM / B. Chen [et al.] // 2011 International Electron Devices Meeting. — 2011.

64. Complementary switching in oxide-based bipolar resistive-switching random memory / F. Nardi, S. Balatti, S. Larentis, D. C. Gilmer, D. Ielmini // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2013. — Vol. 60. — P. 70—77.
65. Complementary resistive switching in niobium oxide-based resistive memory devices / X. Liu [et al.] // IEEE Electron Device Letters. — 2013. — Vol. 34. — P. 235—237.
66. Filament geometry induced bipolar, complementary and unipolar resistive switching under the same set current compliance in Pt/SiO<sub>x</sub>/TiN / D.-H. Lim [et al.] // Scientific Reports. — 2015. — Vol. 5. — P. 15374.
67. *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. — Vol. 107. — P. 023504.
68. Nonlinear and complementary resistive switching behaviors of Au/Ti/TaO<sub>x</sub>/TiN devices dependent on Ti thicknesses / H. Jeon [et al.] // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. — 2015. — Vol. 33. — P. 051204.
69. Intrinsic anionic rearrangement by extrinsic control: transition of RS and CRS in thermally elevated TiN/HfO<sub>2</sub>/Pt RRAM / W. Banerjee [et al.] // Nanoscale. — 2017. — Vol. 9. — P. 18908—18917.
70. Parasitic resistive switching uncovered from complementary resistive switching in single active-layer oxide memory device / L. Zhu, W. Hu, C. Gao, Y. Guo // Semiconductor Science and Technology. — 2017. — Vol. 32. — P. 125018.
71. Complementary switching in 3D resistive memory array / W. Banerjee [et al.] // Advanced Electronic Materials. — 2017. — Vol. 3. — P. 1700287.
72. Interconversion between bipolar and complementary behavior in nanoscale resistive switching devices / Y. He [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2019. — Vol. 66. — P. 619—624.
73. Origin of the ultra-nonlinear switching kinetics in oxide-based resistive switches / S. Menzel [et al.] // Advanced Functional Materials. — 2011. — Vol. 21. — P. 4487—4492.

74. Memristive tri-stable resistive switching at ruptured conducting filaments of a Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt cell / K. J. Yoon [et al.] // Nanotechnology. — 2012. — Vol. 23. — P. 185202.
75. *Fu, Y.* Nonlinear resistive switching features of rapid-thermal-annealed aluminum nitride dielectrics with modified charge trapping behaviors / Y. Fu, C.-C. Huang, J.-C. Wang // Microelectronic Engineering. — 2019. — Vol. 216. — P. 111033.
76. *Ryu, J.-H.* Improved intrinsic nonlinear characteristics of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based resistive random-access memory for high-density memory applications / J.-H. Ryu, S. Kim // Materials. — 2020. — Vol. 13. — P. 4201.
77. Temperature-dependent non-linear resistive switching characteristics and mechanism using a new W/WO<sub>3</sub>/WO<sub>x</sub>/W structure / S. Chakrabarti, S. Samanta, S. Maikap, S. Z. Rahaman, H.-M. Cheng // Nanoscale Research Letters. — 2016. — Vol. 11. — P. 389.
78. Transition between resistive switching modes in asymmetric HfO<sub>2</sub>-based structures / O. O. Permiakova, A. E. Rogozhin, A. V. Miakonkikh, E. A. Smirnova, K. V. Rudenko // Microelectronic Engineering. — 2023. — Vol. 275. — P. 111983.
79. Oxygen incorporation in TiN for metal gate work function tuning with a replacement gate integration approach / Z. Li [et al.] // Microelectronic Engineering. — 2010. — Vol. 87. — P. 1805—1807.
80. Elimination of high transient currents and electrode damage during electroformation of TiO<sub>2</sub>-based resistive switching devices / Y. M. Lu [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2012. — Vol. 45. — P. 395101.
81. Current-limiting amplifier for high speed measurement of resistive switching data / T. Hennen [et al.] // Review of Scientific Instruments. — 2021. — Vol. 92. — P. 054701.
82. The electrons' journey in thick metal oxides / F. Caruso, P. La Torraca, L. Larcher, G. Tallarida, S. Spiga // Applied Physics Letters. — 2022. — Vol. 121. — P. 012902.
83. *Linderälv, C.* A unifying perspective on oxygen vacancies in wide band gap oxides / C. Linderälv, A. Lindman, P. Erhart // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2017. — Vol. 9. — P. 222—228.

84. *Gritsenko, V. A.* Electronic properties of hafnium oxide: A contribution from defects and traps / V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, D. R. Islamov // Physics Reports. — 2016. — Vol. 613. — P. 1—20.
85. Vacancy and interstitial defects in hafnia / A. S. Foster, F. Lopez Gejo, A. L. Shluger, R. M. Nieminen // Physical Review B. — 2002. — Vol. 65. — P. 174117.
86. *McPherson, J.* Time dependent dielectric breakdown physics – Models revisited / J. McPherson // Microelectronics Reliability. — 2012. — Vol. 52. — P. 1753—1760.
87. Effect of electric field on defect generation and migration in  $\text{HfO}_2$  / J. W. Strand, J. Cottom, L. Larcher, A. L. Shluger // Physical Review B. — 2020. — Vol. 102. — P. 014106.
88. *O'Hara, A.* Assessing hafnium on hafnia as an oxygen getter / A. O'Hara, G. Bersuker, A. A. Demkov // Journal of Applied Physics. — 2014. — Vol. 115. — P. 183703.
89. Intrinsic electron trapping in amorphous oxide / J. Strand, M. Kaviani, V. V. Afanas'ev, J. G. Lisoni, A. L. Shluger // Nanotechnology. — 2018. — Vol. 29. — P. 125703.
90. Эволюция проводимости и катодолюминесценции пленок оксида гафния при изменении концентрации вакансий кислорода / Д. Исламов [и др.] // Физика твердого тела. — 2018. — Т. 60. — С. 2006.
91. Two-dimensional polaronic behavior in the binary oxides  $\text{mHfO}_2$  and  $\text{mZrO}_2$  / K. P. McKenna, M. J. Wolf, A. L. Shluger, S. Lany, A. Zunger // Physical Review Letters. — 2012. — Vol. 108. — P. 116403.
92. *McPherson, J. W.* Underlying physics of the thermochemical E model in describing low-field time-dependent dielectric breakdown in  $\text{SiO}_2$  thin films / J. W. McPherson, H. C. Mogul // Journal of Applied Physics. — 1998. — Vol. 84. — P. 1513—1523.
93. *Strand, J.* Structure and mechanisms of formation of point defects in  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{MgO}$  and hexagonal boron nitride / J. Strand // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2019.

94. Mechanisms of oxygen vacancy aggregation in  $\text{SiO}_2$  and  $\text{HfO}_2$  / D. Z. Gao, J. Strand, M. S. Munde, A. L. Shluger // *Frontiers in Physics*. — 2019. — Vol. 7. — P. 43.
95. *Bradley, S. R.* Electron-injection-assisted generation of oxygen vacancies in monoclinic  $\text{HfO}_2$  / S. R. Bradley, A. L. Shluger, G. Bersuker // *Physical Review Applied*. — 2015. — Vol. 4. — P. 064008.
96. *Gao, D. Z.* A mechanism for Frenkel defect creation in amorphous  $\text{SiO}_2$  facilitated by electron injection / D. Z. Gao, A.-M. El-Sayed, A. L. Shluger // *Nanotechnology*. — 2016. — Vol. 27. — P. 505207.
97. Dielectric breakdown in  $\text{HfO}_2$  dielectrics: Using multiscale modeling to identify the critical physical processes involved in oxide degradation / J. Strand, P. La Torraca, A. Padovani, L. Larcher, A. L. Shluger // *Journal of Applied Physics*. — 2022. — Vol. 131. — P. 234501.
98. Negative oxygen vacancies in  $\text{HfO}_2$  as charge traps in high-k stacks / J. L. Gavartin, D. Muñoz Ramo, A. L. Shluger, G. Bersuker, B. H. Lee // *Applied Physics Letters*. — 2006. — Vol. 89. — P. 082908.
99. *Bradley, S. R.* Modelling of oxygen vacancy aggregates in monoclinic  $\text{HfO}_2$ : can they contribute to conductive filament formation? / S. R. Bradley, G. Bersuker, A. L. Shluger // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2015. — Vol. 27. — P. 415401.
100. *Capron, N.* Migration of oxygen vacancy in  $\text{HfO}_2$  and across the  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  interface: A first-principles investigation / N. Capron, P. Broqvist, A. Pasquarello // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Vol. 91. — P. 192905.
101. *Tang, C.* Diffusion of O vacancies near  $\text{Si:HfO}_2$  interfaces: An *ab initio* investigation / C. Tang, B. Tuttle, R. Ramprasad // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76. — P. 073306.
102. On the breakdown statistics of very thin  $\text{SiO}_2$  films / J. Suñé [et al.] // *Thin Solid Films*. — 1990. — Vol. 185. — P. 347—362.
103. *Suñe, J.* Defects associated with dielectric breakdown in  $\text{SiO}_2$ -based gate dielectrics / J. Suñe, E. Wu // *Defects in Microelectronic Materials and Devices*. — CRC Press, 2008. — Chap. 16. P. 465—496.



104. *Gumbel, E. J.* Statistics of extremes / E. J. Gumbel. — New York : Columbia University Press, 1958. — 378 p.
105. Evaluation of LPCVD SiN<sub>x</sub> Gate Dielectric Reliability by TDDB Measurement in Si-Substrate-Based AlGaIn/GaN MIS-HEMT / Y. Qi [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2018. — Vol. 65. — P. 1759—1764.
106. High field related thin oxide wearout and breakdown / D. Dumin [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. — 1995. — Vol. 42. — P. 760—772.
107. *Wu, E. Y.* Facts and myths of dielectric breakdown processes—Part I: Statistics, experimental, and physical acceleration models / E. Y. Wu // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2019. — Vol. 66. — P. 4523—4534.
108. *McPherson, J.* Acceleration factors for thin gate oxide stressing / J. McPherson, D. Baglee // 23rd International Reliability Physics Symposium. — 1985.
109. *Ih-Chin Chen.* Electrical breakdown in thin gate and tunneling oxides / Ih-Chin Chen, S. Holland, Chenming Hu // IEEE Transactions on Electron Devices. — 1985. — Vol. 32. — P. 413—422.
110. Thermochemical description of dielectric breakdown in high dielectric constant materials / J. McPherson, J.-Y. Kim, A. Shanware, H. Mogul // Applied Physics Letters. — 2003. — Vol. 82. — P. 2121—2123.
111. *McPherson, J. W.* Determination of the nature of molecular bonding in silica from time-dependent dielectric breakdown data / J. W. McPherson // Journal of Applied Physics. — 2004. — Vol. 95. — P. 8101—8109.
112. *Fang, T.-T.* Insight into understanding the jump frequency of diffusion in solids / T.-T. Fang, M.-I. Chen, W.-D. Hsu // AIP Advances. — 2020. — Vol. 10. — P. 065132.
113. *Suehle, J.* Wear-out and time-dependent dielectric breakdown in silicon oxides / J. Suehle // Defects in Microelectronic Materials and Devices. — CRC Press, 2008. — Chap. 15. P. 437—464.
114. *Toumi, S.* Effect of temperature on the Fowler-Nordheim barrier height, flat band potentials and electron/hole effective masses in the MOS capacitors / S. Toumi, Z. Ouennoughi, K. Murakami // Physica B: Condensed Matter. — 2020. — Vol. 585. — P. 412125.

115. *DiMaria, D. J.* Impact ionization, trap creation, degradation, and breakdown in silicon dioxide films on silicon / D. J. DiMaria, E. Cartier, D. Arnold // Journal of Applied Physics. — 1993. — Vol. 73. — P. 3367—3384.
116. *DiMaria, D. J.* Trap creation in silicon dioxide produced by hot electrons / D. J. DiMaria, J. W. Stasiak // Journal of Applied Physics. — 1989. — Vol. 65. — P. 2342—2356.
117. Towards a universal model of dielectric breakdown / A. Padovani [et al.] // 2023 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS). — 2023.
118. A microscopic mechanism of dielectric breakdown in SiO<sub>2</sub> films: An insight from multi-scale modeling / A. Padovani, D. Z. Gao, A. L. Shluger, L. Larcher // Journal of Applied Physics. — 2017. — Vol. 121. — P. 155101.
119. *Chiu, F.-C.* A review on conduction mechanisms in dielectric films / F.-C. Chiu // Advances in Materials Science and Engineering. — 2014. — Vol. 2014. — P. 1—18.
120. Electronic structure of oxygen vacancies in SrTiO<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub> / C. Mitra, C. Lin, J. Robertson, A. A. Demkov // Physical Review B. — 2012. — Vol. 86. — P. 155105.
121. *Chiu, F.-C.* Reliability characteristics and conduction mechanisms in resistive switching memory devices using ZnO thin films / F.-C. Chiu, P.-W. Li, W.-Y. Chang // Nanoscale Research Letters. — 2012. — Vol. 7. — P. 178.
122. *Sworakowski, J.* Space-charge-limited currents in solids with nonuniform spatial trap distribution / J. Sworakowski // Journal of Applied Physics. — 1970. — Vol. 41. — P. 292—295.
123. Exploring the validity and limitations of the Mott–Gurney law for charge-carrier mobility determination of semiconducting thin-films / J. A. Röhr, D. Moia, S. A. Haque, T. Kirchartz, J. Nelson // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2018. — Vol. 30. — P. 105901.
124. *Mark, P.* Space-charge-limited currents in organic crystals / P. Mark, W. Helfrich // Journal of Applied Physics. — 1962. — Vol. 33. — P. 205—215.
125. *Röhr, J. A.* On the correct interpretation of the low voltage regime in intrinsic single-carrier devices / J. A. Röhr, T. Kirchartz, J. Nelson // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2017. — Apr. — Vol. 29. — P. 205901.

126. Conduction mechanisms of TaN/HfO<sub>x</sub>/Ni memristors / V. A. Voronkovskii, V. S. Aliev, A. K. Gerasimova, D. R. Islamov // Materials Research Express. — 2019. — Vol. 6. — P. 076411.
127. Charge transport mechanism in the forming-free memristor based on silicon nitride / A. A. Gismatulin [et al.] // Scientific Reports. — 2021. — Vol. 11. — P. 2417.
128. Effect of MIM type selection device on readout margin of cross-point bipolar ReRAM / J. Shin [et al.] // Extended Abstracts of the 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials. — 2010.
129. Statistical insight into controlled forming and forming free stacks for HfO<sub>x</sub> RRAM / N. Raghavan [et al.] // Microelectronic Engineering. — 2013. — Vol. 109. — P. 177—181.
130. Lowering forming voltage and forming-free behavior of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ReRAM devices / W. Kim [et al.] // 2016 46th European Solid-State Device Research Conference (ESSDERC). — 2016.
131. An ultrathin forming-free HfO<sub>x</sub> resistance memory with excellent electrical performance / Y.-S. Chen [et al.] // IEEE Electron Device Letters. — 2010. — Vol. 31. — P. 1473—1475.
132. Defect-engineered electroforming-free analog HfO<sub>x</sub> memristor and its application to the neural network / G. S. Kim [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2019. — Vol. 11. — P. 47063—47072.
133. *Hermes, C.* Forming-free TiO<sub>2</sub>-based resistive switching devices on CMOS-compatible W-plugs / C. Hermes, R. Bruchhaus, R. Waser // IEEE Electron Device Letters. — 2011. — Vol. 32. — P. 1588—1590.
134. Interface analysis of HfO<sub>2</sub> films on (100)Si using x-ray photoelectron spectroscopy / A. A. Sokolov [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2008. — Vol. 42. — P. 035308.
135. Doping technology for RRAM — Opportunities and challenges / B. Magyari-Kope, D. Duncan, L. Zhao, Y. Nishi // 2016 International Symposium on VLSI Technology, Systems and Application (VLSI-TSA). — 2016.

136. *Ab initio* modeling of oxygen-vacancy formation in doped-HfO<sub>x</sub> RRAM: Effects of oxide phases, stoichiometry, and dopant concentrations / L. Zhao, S. Clima, B. Magyari-Köpe, M. Jurczak, Y. Nishi // Applied Physics Letters. — 2015. — Vol. 107. — P. 013504.
137. Improved resistive switching and synaptic characteristics using Ar plasma irradiation on the Ti/HfO<sub>2</sub> interface / B. Ku [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 797. — P. 277—283.
138. Nonvolatile multilevel resistive switching in Ar<sup>+</sup> Irradiated BiFeO<sub>3</sub> Thin Films / Y. Shuai [et al.] // IEEE Electron Device Letters. — 2013. — Vol. 34. — P. 54—56. — URL: <http://dx.doi.org/10.1109/LED.2012.2227666>.
139. Suppression of endurance degradation by utilizing oxygen plasma treatment in HfO<sub>2</sub> resistive switching memory / U. Chand [et al.] // Applied Physics Letters. — 2015. — Vol. 106. — P. 153502.
140. Nitrogen-induced improvement of resistive switching uniformity in a HfO<sub>2</sub>-based RRAM device, and Technology / H. Xie [et al.]. — 2012.
141. *Kirschner, J.* Sputtering of amorphous silicon films by 0.5 to 5 keV Ar<sup>+</sup> ions / J. Kirschner, H. Etzkorn // Applications of Surface Science. — 1979. — Vol. 3. — P. 251—271.
142. Time dependent preferential sputtering in the HfO<sub>2</sub> layer on Si(100) / S. Chang, W. Lee, J. Hwang, M. Hong, J. Kwo // Thin Solid Films. — 2008. — Vol. 516. — P. 948—952.
143. *Fadeev, A. V.* To the issue of the memristor's HRS and LRS states degradation and data retention time / A. V. Fadeev, K. V. Rudenko // Russian Microelectronics. — 2021. — Vol. 50. — P. 311—325.
144. Plasma fireball-mediated ion implantation for nonvolatile memory application / Sudheer [et al.] // Applied Surface Science. — 2023. — Vol. 607. — P. 154999.
145. Effects of plasma treatment time on surface characteristics of indium-tin-oxide film for resistive switching storage applications / P.-H. Chen [et al.] // Applied Surface Science. — 2017. — Vol. 414. — P. 224—229.

146. Formation and characterization of  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TaO}_x$  films formed by O ion implantation / S. Ruffell [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2013. — Vol. 307. — P. 491—494.
147. Room temperature synthesis of  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x$  heterostructures by ion-implantation / S. K. Nandi [et al.] // Nanotechnology. — 2018. — Vol. 29. — P. 425601.
148. Spatio-temporal defect generation process in Irradiated  $\text{HfO}_2$  MOS stacks: Correlated versus uncorrelated mechanisms / F. L. Aguirre [et al.] // 2019 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS). — 2019.
149. Influence of high energy ion irradiation on structural, morphological and optical properties of high-k dielectric hafnium oxide ( $\text{HfO}_2$ ) thin films grown by atomic layer deposition / R. Kumar [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 831. — P. 154698.
150. *Nalwa, H. S.* Handbook of thin films / H. S. Nalwa. — Los Angeles, CA, USA : Academic Press, 2002. — 3451 p.
151. Microstructure and electrical properties of thin  $\text{HfO}_2$  deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition / Y. M. Chesnokov, A. V. Miakonkikh, A. E. Rogozhin, K. V. Rudenko, A. L. Vasiliev // Journal of Materials Science. — 2018. — Vol. 53. — P. 7214—7223.
152. Measuring the microwave conductivity of platinum ultrathin films / V. G. Andreev [et al.] // Doklady Physics. — 2020. — Vol. 65. — P. 447—451.
153. *Anders, A.* Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition / A. Anders. — New York : John Wiley & Sons, 2000. — 760 p.
154. Reliability screening of high-k dielectrics based on voltage ramp stress / A. Kerber, L. Pantisano, A. Veloso, G. Groeseneken, M. Kerber // Microelectronics Reliability. — 2007. — Vol. 47. — P. 513—517.
155. Setting plasma immersion ion implantation of  $\text{Ar}^+$  parameters towards electroforming-free and self-compliance  $\text{HfO}_2$ -based memristive structures / O. Permiakova [et al.] // Nanomaterials. — 2024. — Vol. 14. — P. 831.

156. The effect of ion implantation and annealing on forming process in  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  memristor structure / O. O. Permyakova, A. V. Mironov, K. V. Rudenko, A. E. Rogozhin // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — Vol. 1410. — P. 012210.
157. *Ziegler, J. F.* SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) / J. F. Ziegler, M. Ziegler, J. Biersack // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2010. — Vol. 268. — P. 1818—1823.
158. Plasma-assisted ALD of highly conductive  $\text{HfN}_x$ : On the effect of energetic ions on film microstructure / S. Karwal [et al.] // Plasma Chemistry and Plasma Processing. — 2020. — Vol. 40. — P. 697—712.
159. Realization of self-compliance resistive switching memory via tailoring interfacial oxygen / H. Zhang [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2019. — Vol. 11. — P. 41490—41496.
160. Nanobatteries in redox-based resistive switches require extension of memristor theory / I. Valov [et al.] // Nature Communications. — 2013. — Vol. 4. — P. 1771.
161. *Зи, С.* Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах. Кн. 1. / С. Зи. — Москва : Мир, 1984. — 456 с.
162. *Robertson, J.* High-K materials and metal gates for CMOS applications / J. Robertson, R. M. Wallace // Materials Science and Engineering: R: Reports. — 2015. — Vol. 88. — P. 1—41.
163. Determination of electron effective mass and electron affinity in  $\text{HfO}_2$  using MOS and MOSFET structures / S. Monaghan, P. Hurley, K. Cherkaoui, M. Negara, A. Schenk // Solid-State Electronics. — 2009. — Vol. 53. — P. 438—444.
164. Tuning oxygen vacancies and resistive switching properties in ultra-thin  $\text{HfO}_2$  RRAM via TiN bottom electrode and interface engineering / Z. Yong [et al.] // Applied Surface Science. — 2021. — Vol. 551. — P. 149386.
165. *Simmons, J.* Theory of metallic contacts on high resistivity solids (II) deep traps / J. Simmons // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1971. — Jan. — Vol. 32, no. 11. — P. 2581—2591.

166. *Gumbel, E. J. Statistics of extremes* / E. J. Gumbel. — New York : Columbia University Press, 1958. — 378 p.
167. Деградация значения сопротивления в низкоомном состоянии в структуре на основе  $\text{HfO}_2/\text{HfO}_x\text{N}_y$  / О. Пермякова, А. Рогожин, А. Мяконьких, К. Руденко // Физика и техника полупроводников. — 2023. — Т. 6. — С. 451.
168. Architecture and Technology of Neuromorphic Memristive Chips / N. V. Andreeva [et al.] // Nanobiotechnology Reports. — 2022. — Dec. — Vol. 17, S1. — S72—S79.