

07

## Влияние концентрации вакансий кислорода на параметры резистивного переключения в мемристорных структурах на основе $ZrO_2(Y)$

© А.В. Круглов, Д.А. Серов, А.И. Белов, М.Н. Коряжкина, И.Н. Антонов, С.Ю. Зубков, Р.Н. Крюков, Д.А. Антонов, Д.О. Филатов, В.А. Хабибулова, А.Н. Михайлов, О.Н. Горшков

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: krualex@yandex.ru

Поступило в Редакцию 18 апреля 2025 г.  
В окончательной редакции 7 июля 2025 г.  
Принято к публикации 11 июля 2025 г.

Исследовано влияние концентрации вакансий кислорода на параметры резистивного переключения в мемристорных структурах на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием ( $ZrO_2(Y)$ ). Концентрация вакансий кислорода в объеме  $ZrO_2(Y)$  и в области резистивного переключения (интерфейс металл/диэлектрик) варьировалась за счет изменения концентрации легирующей примеси (8 или 12 mol.%  $Y_2O_3$ ), а также изменения условий кислородного обмена вследствие использования разных материалов активного электрода, имеющих различную способность к окислению (Ta, W, Ru). Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и проводящей атомно-силовой микроскопии установлено наличие области, насыщенной вакансиями кислорода, и образование в процессе изготовления мемристорных структур проводящих каналов, что позволяет создавать бесформовочные мемристоры. С помощью электрофизических измерений показано, что структуры на основе пленок  $ZrO_2(Y)$  с концентрацией  $Y_2O_3$  8 mol.% демонстрируют плавное резистивное переключение, меньший разброс токовых состояний и могут представлять интерес для нейроморфных приложений. Структуры с Ta- и W-электродом демонстрируют близкие параметры резистивного переключения и хорошие возможности КМОП-интеграции, тогда как структуры с Ru-электродом имеют параметры, несовместимые с требованиями КМОП.

**Ключевые слова:** мемристор, резистивная память, резистивное переключение, филамент, вольт-амперная характеристика, электроформовка, стабилизированный диоксид циркония.

DOI: 10.61011/JTF.2025.09.61234.71-25

### Введение

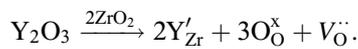
Мемристоры считаются перспективными кандидатами для применения в энергонезависимой компьютерной памяти и нейроморфных вычислительных устройствах [1,2]. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в последние годы в области их исследования [3,4], встречаются лишь единичные работы, посвященные интегрированным с комплементарными структурами металл–оксид–полупроводник (КМОП) мемристорам, демонстрирующим высокие показатели устойчивости и стабильности многократного резистивного переключения (РП) [5,6].

Считается, что широкому практическому внедрению мемристоров препятствует значительный разброс параметров переключения, имеющий фундаментальное происхождение — стохастическую природу процессов, лежащих в его основе. В большинстве случаев в мемристорах на основе пленок оксидов (англ. Oxide-based Resistive Random Access Memory, OxRRAM) [7,8] РП основано на электрохимических реакциях окисления и восстановления тонкой пленки диэлектрика, локализованных в области одного или нескольких проводящих каналов (филаментов) [9]. Переключение между различ-

ными резистивными состояниями мемристора происходит в результате первоначального образования через всю толщину пленки диэлектрика (с последующим разрушением/восстановлением) наноразмерного филамента с относительно высокой электронной проводимостью, обусловленной высокой концентрацией дефектов в его составе. Такими дефектами в OxRRAM являются, как правило, собственные дефекты пленки диэлектрика — кислородные вакансии [10]. Резистивные переключения мемристора реализуются в результате перехода из состояния с высоким сопротивлением (CBC; англ. High Resistance State, HRS) в состояние с низким сопротивлением (CHC; англ. Low Resistance State, LRS), так называемый SET-процесс, и обратно — из CHC в CBC, так называемый RESET-процесс. В процессе РП происходит циклическая перестройка вакансионной структуры филамента в области интерфейса с электродом из химически активного металла, занимающей объем нескольких кубических нанометров [11,12], а в процессе переключения перемещается счетное количество вакансий. При этом каждый перескок иона кислорода на соседнюю вакансию изменяет структуру филамента и соответственно его электронную проводимость. Таким

образом, концентрация вакансий кислорода определяет величину электронного тока и другие параметры РП.

Одним из широко распространенных способов улучшения стабильности и устойчивости РП является выбор оптимальных материалов диэлектрика и электродов. Одним из перспективных диэлектриков, рассматриваемых в качестве материала изолятора, является стабилизированный иттрием диоксид циркония  $ZrO_2(Y)$  [13–15], что связано с возможностью контролируемого управления величиной концентрации вакансий кислорода путем вариации концентрации легирующей примеси  $Y_2O_3$  [16]. При добавлении  $Y_2O_3$  к  $ZrO_2$  ионы  $Y^{3+}$  замещают ионы  $Zr^{4+}$ . При этом возникают кислородные вакансии, обеспечивающие электронейтральность кристалла, процесс образования которых можно записать в виде уравнения квазихимической реакции (в соответствии с обозначениями Крегера-Винка):



Таким образом, два иона  $Y^{3+}$  в катионной подрешетке создают одну имеющую положительный заряд вакансию в анионной подрешетке ( $V_{\ddot{O}}$ ). Появление дополнительных вакансий способствует ионной проводимости  $ZrO_2(Y)$ . Следует отметить [17,18], что при повышенной температуре с увеличением концентрации легирующей примеси ионная проводимость растет только в небольшой области концентраций  $Y_2O_3$  (3–9 mol.%), при высоких же концентрациях  $Y_2O_3$  (9–20 mol.%) проводимость падает. Увеличение содержания легирующей примеси приводит к росту количества кислородных вакансий, что способствует диффузии ионов  $O^{2-}$ , однако дальнейшее увеличение приводит к образованию ассоциатов вакансий с ионами  $Y^{3+}$  [19–22], что, в свою очередь, затрудняет диффузию ионов  $O^{2-}$  и соответственно уменьшает ионную проводимость. В литературе отсутствуют данные о зависимости ионной проводимости  $ZrO_2(Y)$  при комнатной температуре и при температурах, характерных для магнетронного осаждения слоев мемристорных структур.

Высокая подвижность ионов кислорода связана с относительно небольшой по сравнению с другими оксидами энергией образования активной (подвижной) кислородной вакансии (0.6 eV в  $ZrO_2$  (12.5 mol.%  $Y_2O_3$ ) [20]), а также низкой энергией активации миграции ионов кислорода по кислородным вакансиям (0.58–0.65 eV в  $ZrO_2$  (12 mol.%  $Y_2O_3$ ) [23,24]). Между тем влияние концентрации вакансий на параметры РП в этом материале до сих пор не исследовано.

Следует отметить, что альтернативным способом влияния на концентрацию и динамику вакансий в области интерфейса металл/диэлектрик и, как следствие, на параметры РП является изменение кислородного обмена путем использования разных по химической активности материалов электрода. Экспериментальные результаты [11,25–28] свидетельствуют об активной роли материала электрода в процессе РП в устройствах

ОхRRAM. Реакции обмена кислородом происходят как во время первоначального формирования филамента (процесс электроформовки), так и в процессе РП на каждом цикле. Существенную роль при этом играет способность электрода окисляться в процессе SET и восстанавливаться в процессе RESET. В [25] показано, что на динамику кислородного обмена с диэлектриком влияет химическая активность металла, характеризующаяся стандартной энергией Гиббса образования оксида ( $\Delta_f G^\circ$ ). Для стабилизации РП (уменьшения разброса параметров РП) и повышения устойчивости к многократным РП необходим подбор материалов пленки диэлектрика и электрода, имеющих близкие значения энергии Гиббса. Оптимальным является случай, когда процессы окисления и отдачи кислорода металлом в процессе циклических переключений равновероятны. Тогда РП происходят при относительно небольших напряжениях (совместимых с уровнями КМОП логики) с наименьшим разбросом значений напряжений и токов [11,26]. Поэтому экспериментальное исследование сочетания  $ZrO_2(Y)$  с различными материалами электродов представляет значительный практический интерес. Таким образом, достижение наилучших параметров РП и успешная интеграция мемристоров в технологический процесс КМОП возможны за счет оптимального подбора материалов и инженерии интерфейсов в их структуре.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния концентрации вакансий кислорода на параметры РП в мемристорных структурах на основе  $ZrO_2(Y)$ , выполненного с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), проводящей атомно-силовой микроскопии (АСМ) и электрофизических измерений. Изменение величины концентрации вакансий кислорода в области РП достигается за счет вариации концентрации легирующей примеси (12 или 8 mol.%  $Y_2O_3$ ) или изменения кислородного обмена, возникающего вследствие использования разных материалов электрода (Ta, W, Ru).

## 1. Материалы и методы

Объекты для исследования представляли собой структуры Pt(20 nm)/Me(40 nm)/ $ZrO_2(Y)$ (20 nm)/Pt(40 nm). В качестве химически активных электродов (Me) использовались Ta, W или Ru. Структуры формировались на окисленных подложках кремния  $SiO_2/Si$ , металлизированных слоями TiN/Ti. Для формирования многослойных мемристорных структур использовалась установка для осаждения тонких пленок Torr International 2G1-1G2-EB4-TN1. Пленки  $ZrO_2(Y)$  наносились методом высокочастотного магнетронного распыления при температуре подложки 250 °C. Для нанесения пленок  $ZrO_2(Y)$  использовались мишени, спрессованные из смеси порошков  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$  (88 mol.% / 12 mol.%– $ZrO_2(12Y)$  или 92 mol.% / 8 mol.%– $ZrO_2(8Y)$ ). Нижние электроды (Pt), а также верхние электроды (Ta, W, Ru) с защитным слоем

(Pt) наносились методом магнетронного распыления на постоянном токе при температуре 200 °С. Для электрофизических измерений верхние электроды круглой формы диаметром около 100  $\mu\text{m}$  с защитным слоем Pt формировались через теньовую маску. Для исследований методом РФЭС были изготовлены структуры со сплошными слоями верхнего электрода и защитного слоя.

Электрофизические измерения структур выполнялись с помощью анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A с использованием зондовой станции EverBeing EB-6. Знак напряжения на структурах соответствовал потенциалу верхнего Me (Ta, W или Ru) электрода относительно потенциала нижнего (Pt) электрода. Ограничение тока ( $I_{CC}$ ) было реализовано с помощью программного обеспечения Agilent B1500A.

Анализ состава мемристорных структур проводился методом РФЭС с использованием комплекса Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия). Послойное профилирование осуществлялось травлением ионами  $\text{Ag}^+$  при энергии 1 keV. Регистрировались фотоэлектронные линии — O 1s, C 1s, Zr 3d, Y 3d, Pt 4f, Ta 4f, W 4f. Поскольку углерод присутствует только в тонкой приповерхностной области и не представляет интереса в данном исследовании, линия C 1s на рисунках не приведена. Предельная обнаруживаемая концентрация элементов составляла 0.5 at.%. Ошибка в определении глубины не превышала 2–3 nm. Более подробное описание методики можно найти в [29–31].

Для исследования исходного состояния мемристорных структур после ионного стравливания верхнего металлического электрода использовался метод проводящей АСМ [32–34]. Морфология поверхности образцов и отображение сопротивления растекания исследовались с помощью АСМ Ntegra Prima производства компании „НТ-МДТ“ (г. Зеленоград, Россия). Для измерений использовались зонды ETALON HA\_HR\_DCP с проводящим алмазным покрытием и радиусом кривизны острия  $\sim 100$  nm.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Результаты РФЭС исследований

В настоящей работе методом РФЭС исследован состав структур на основе  $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$  с верхними электродами из разных химически активных металлов (Ta, W). Результаты представлены на рис. 1. В обеих структурах активный металлический электрод частично окислен — степень окисления Ta электрода составила около 12 at.%, W электрода  $\sim 14$  at.%. Таким образом, в процессе осаждения электрода ионы кислорода переходят из слоя оксида вблизи интерфейса в материал электрода, окисляя его, а на месте ионов, ушедших из оксида в металл, остаются вакансии кислорода.

Ранее в [15] методом РФЭС так же было показано, что в процессе формирования мемристорных структур методом магнетронного распыления происходит окисление

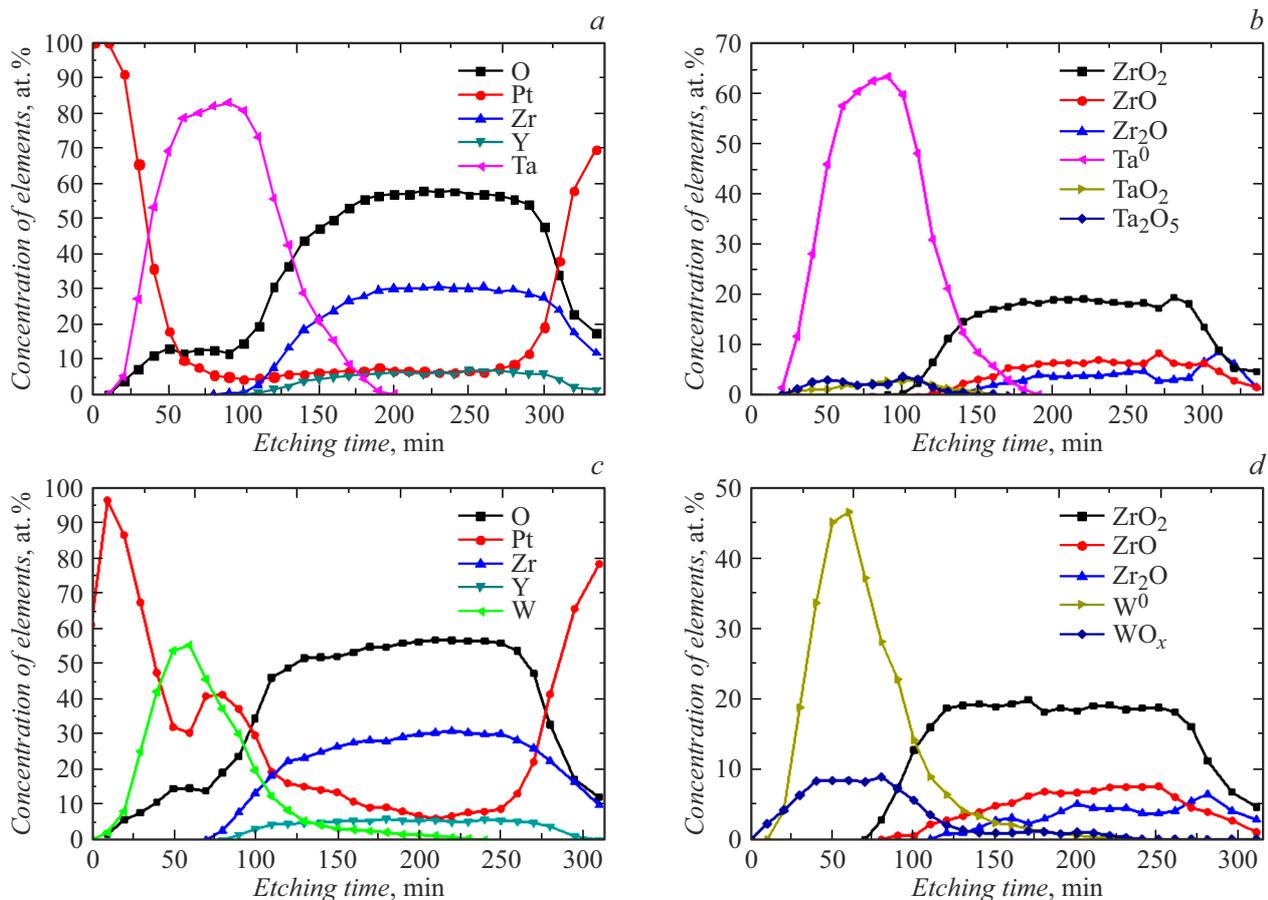
(до  $\sim 27$  at.%) электрода из Ta в контакте с  $\text{ZrO}_2(12\text{Y})$ . Сравнивая результаты РФЭС, полученные для структур с электродом Ta и диэлектриком  $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$  (рис. 1, a) и  $\text{ZrO}_2(12\text{Y})$  [15], можно отметить, что уменьшение степени легирования с 12 до 8 mol.% приводит к снижению степени окисления электрода Ta (с 27 at.% до 12 at.%). Это может быть связано с уменьшением подвижности ионов кислорода по кислородным вакансиям из-за их меньшей концентрации в структуре с меньшим содержанием Y ( $3.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  и  $2.1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  соответственно в структурах с 12 и 8 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Результаты химического анализа демонстрируют наличие элементного  $\text{Ta}^0$  и соединений  $\text{TaO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  в слое Ta (рис. 1, b). Известно, что фаза  $\text{TaO}_2$  является проводящей [35] в отличие от диэлектрической фазы  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [36,37]. В обеих структурах ( $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$  и  $\text{ZrO}_2(12\text{Y})$ ) количество тантала в диэлектрической фазе  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  примерно одинаково (4 at.%). Количество металла в проводящей фазе  $\text{TaO}_2$  в структуре с  $\text{ZrO}_2(12\text{Y})$  [15] оказалось в 4 раза больше, чем в случае структуры с  $\text{ZrO}_2(8\text{Y})$  (12 at.% и 3 at.% соответственно).

Следует отметить, что электрод из W (рис. 1, c, d), как и из Ta, частично окислен (присутствуют  $\text{W}^0$  и  $\text{W}_2\text{O}_3$ ), но с большим количеством окисленного металла ( $\sim 14$  at.%). Этот результат имеет важное прикладное значение, поскольку, исходя из значений стандартной свободной энергии образования оксидов металлов (см. таблицу), можно было бы ожидать, что окисление электрода из W будет происходить в меньшей степени, чем в случае с Ta-электродом.

Такое различие может быть объяснено следующими обстоятельствами. Во-первых, табличные значения энергии Гиббса известны лишь для ограниченного набора оксидов — для использованных нами металлов имеются данные для  $\text{WO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , в то время как в эксперименте наблюдалось образование  $\text{W}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{TaO}_2$ . Можно ожидать, что значения  $\Delta_f G^\circ$  для  $\text{W}_2\text{O}_3$  и  $\text{TaO}_2$  значительно отличаются от таковых для  $\text{WO}_2$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Во-вторых, табличные значения  $\Delta_f G^\circ$  получены для объемных материалов, в то время как исследования выполнены на наноразмерных пленках металлов, сформированных методом магнетронного распыления и впоследствии окислившихся за счет кислородного обмена с  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ .

РФЭС-данные свидетельствуют также о диффузии атомов защитного слоя (Pt) и активных электродов (Ta, W) внутрь изолирующего слоя мемристорной структуры. Известно [39], что атомы электродов могут диффундировать через оксидный слой в мемристорной структуре. Это может приводить к формированию каналов проводимости по металлическим связям и, как следствие, к смешанному характеру проводимости (прыжковая по вакансиям и металлическая по металлическим связям). Однако проведенный в настоящей работе анализ вольт-амперных зависимостей структур с электродами из Ta и W не показал особенностей резистивного переключения, связанных с металлическим характером проводимости.



**Рис. 1.** Профили распределения концентрации элементов (*a*, *c*) и химических соединений (*b*, *d*) в зависимости от времени травления структур на основе  $ZrO_2(8Y)$  с верхними электродами из Ta (*a*, *b*) или W (*c*, *d*), полученные при послойном анализе методом РФЭС.

## 2.2. Результаты исследования методом проводящей АСМ

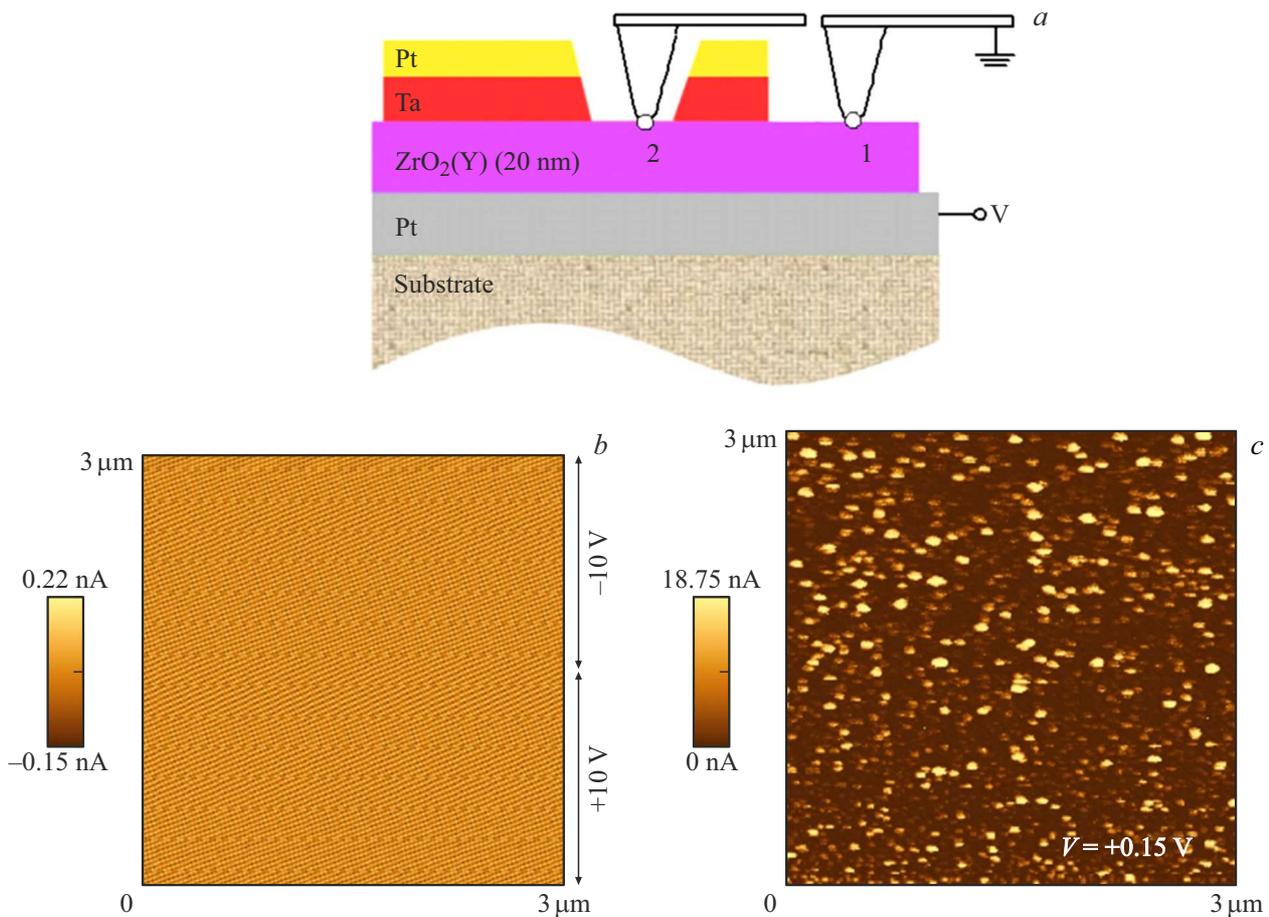
Результаты определения исходного резистивного состояния мемристорных структур показали, что они могут находиться как в непроводящем, так и в проводящем состоянии [15]. Структуры на основе диэлектрика с высоким содержанием кислородных вакансий (12 mol.%  $Y_2O_3$ ) демонстрировали исходное проводящее состояние с низким сопротивлением, что позволяет создавать бесформовочные мемристоры. В [15] было высказано предположение, что структуры имели исходное проводящее состояние вследствие наличия в пленке изолятора образованных в процессе формирования структур проводящих каналов, по которым осуществлялась электронная проводимость.

В настоящей работе выполнены исследования методом проводящей АСМ с целью установления наличия таких проводящих каналов. Для этого перед исследованием верхний электрод с защитным слоем (Pt/Ta) со структуры Pt/Ta/ $ZrO_2(8Y)$ /Pt был удален методом ионного травления. Глубина стравливания контролировалась методом РФЭС по сигналу от Zr и Ta, а также

методом АСМ по высоте образовавшейся в результате стравливания ступеньки.

Проводящий зонд АСМ был размещен в двух областях на поверхности пленки  $ZrO_2(8Y)$  (рис. 2, *a*): в области 1, где верхнего электрода изначально не было, и в области 2 под стравленным верхним электродом. Зонд АСМ был заземлен, а на нижний электрод (Pt) исследуемой структуры подавалось напряжение в диапазоне  $\pm 10$  V.

В области 1 токовое изображение было однородным, величина сигнала не превышала уровень шума (0.2 nA) вплоть до напряжений  $\pm 10$  V (рис. 2, *b*). В области 2 при приложении считывающего напряжения  $\pm 0.15$  V наблюдались множественные токовые пятна округлой формы с максимальным диаметром около 100 nm и амплитудой тока до 19 nA (рис. 2, *c*), которые мы связываем с токовыми каналами, формируемыми по границам зерен в диэлектрике. Проведенное нами ранее исследование методом высокоразрешающей ПЭМ [40] показало, что слои  $ZrO_2$  с 12 mol.%  $Y_2O_3$ , выращенные методом высокочастотного магнетронного распыления в аналогичных условиях, имеют поликристаллическую структуру и находятся в кубической фазе. Зерна раз-



**Рис. 2.** Схема исследования исходного резистивного состояния мемристорных структур методом проводящей АСМ в области 1, где верхнего электрода изначально не было, и в области 2 под стравленным верхним электродом (а). Токковые изображения поверхности пленки  $ZrO_2(8Y)$  в области 1 (b), полученное при напряжении  $\pm 10$  V, и в области 2 (c), полученное при считывающем напряжении  $+0.15$  V.

мером  $\sim 10 - 20$  nm ориентированы перпендикулярно плоскостям электродов. При этом хорошо известно, что именно границы зерен являются путями преимущественного образования проводящих филаментов [41–43]. Однако однозначно сопоставить положение токовых каналов с особенностями (границами зерен) на изображении морфологии поверхности не представляется возможным вследствие большого ( $\sim 100$  nm) радиуса закругления использованного проводящего зонда.

Было также обнаружено, что при повторном сканировании той же области величина токового сигнала уменьшалась вплоть до полного исчезновения (рис. 3). Таким образом, даже малое приложенное напряжение (0.15 V) при радиусе зонда 100 nm приводит к разрушению сформированного в процессе изготовления структур проводящего канала вследствие перемещения (рассасывания) кислородных вакансий под действием электрического поля.

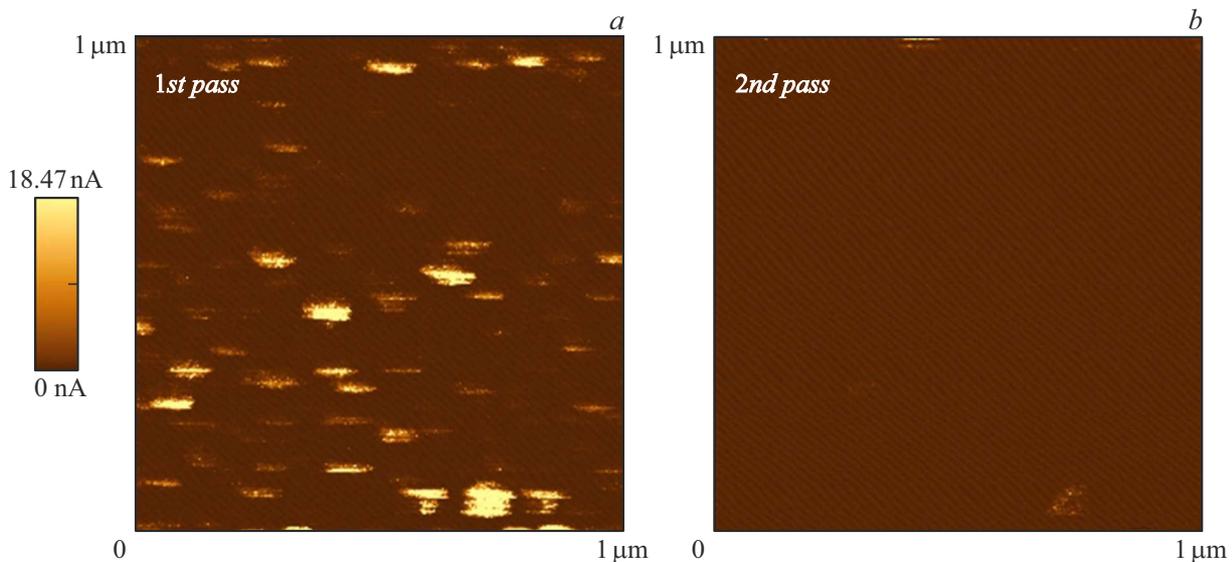
На токовых изображениях малого размера ( $1 \times 1 \mu m$ ) отчетливо наблюдалась несимметричность токового контраста (рис. 3, а), заключающаяся в том, что пятна повышенной проводимости были вытянуты по горизон-

тали (по направлению быстрого сканирования АСМ). Предполагается, что такая особенность связана с вышеуказанным разрушением исходных проводящих каналов в ходе проведения сканирования поверхности образца.

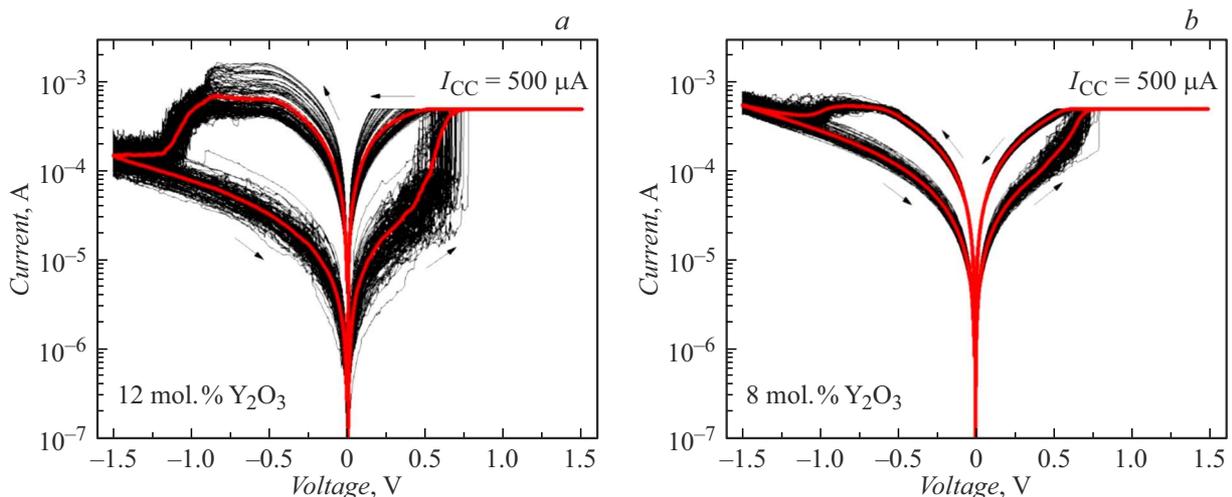
### 2.3. Результаты электрофизических измерений

На рис. 4 показаны вольт-амперные характеристики (ВАХ) мемристорных структур на основе  $ZrO_2(12Y)$  и  $ZrO_2(8Y)$  с Ta-электродом, измеренные при одном и том же значении тока ограничения ( $I_{CC}$ ). Минимальное значение  $I_{CC}$ , при котором структуры на основе  $ZrO_2(8Y)$  демонстрируют РП, оказалось равным  $500 \mu A$ , в то же время РП в случае структур на основе  $ZrO_2(12Y)$  может быть реализовано при меньших значениях  $I_{CC}$  [15]. Предполагается, что такое различие связано с меньшей концентрацией вакансий кислорода, необходимых для создания проводящего филамента, в структурах на основе  $ZrO_2(8Y)$ .

Обнаружено также, что в случае структур на основе  $ZrO_2(12Y)$  реализуются более резкие РП, тогда как



**Рис. 3.** Токковые изображения поверхности пленки  $ZrO_2(8Y)$  в области 2, полученные при первом (a) и повторном (b) сканировании. Изображения получены при считывающем напряжении  $+0.15$  V.



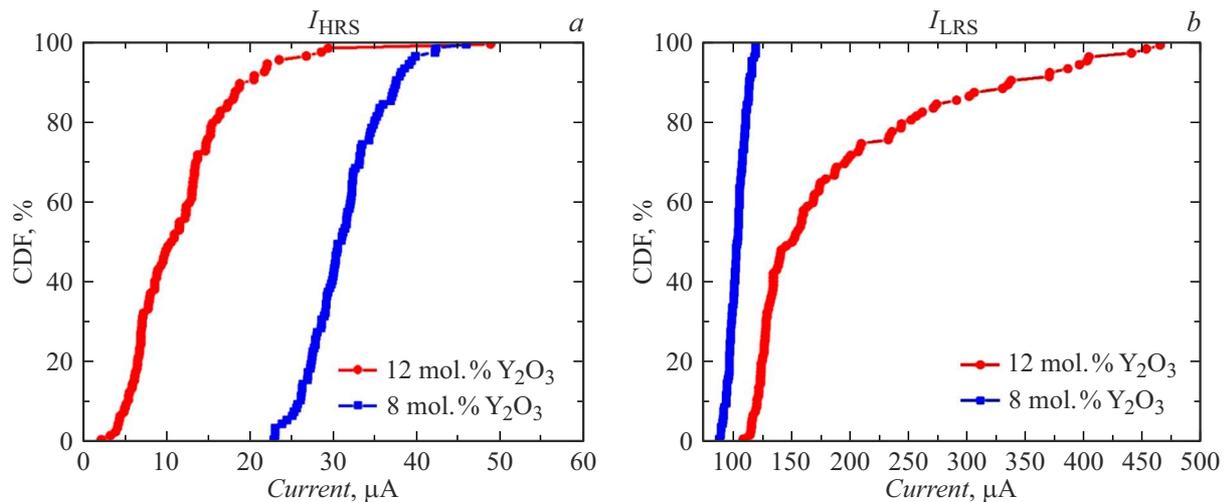
**Рис. 4.** Типичные ВАХ структур на основе  $ZrO_2(Y)$  с Ta-электродом при различной концентрации легирующей примеси  $Y_2O_3$ : 12 mol.% (a) и 8 mol.% (b). На графиках показаны серии из 100 ВАХ (черным цветом) и усредненные кривые (красным цветом).

определить напряжения SET-процесса ( $V_{SET}$ ) и RESET-процесса ( $V_{RESET}$ ) для структур на основе  $ZrO_2(8Y)$  не всегда возможно вследствие плавности процесса РП. Предполагается, что в случае структур на основе  $ZrO_2(12Y)$  за счет большей концентрации кислородных вакансий формируются филаменты с большей токонесящей способностью (т. е. со структурой, более насыщенной вакансиями кислорода). Это, в свою очередь, может определять характер РП.

На рис. 5 представлены результаты статистической обработки серий ВАХ, изображенных на рис. 4, а именно кумулятивные функции распределения (CDF) токовых состояний мемристора, вычисленные при считывающем напряжении  $+0.15$  V. Обнаружено, что в случае структур

на основе  $ZrO_2(8Y)$  наблюдается существенно меньший разброс токовых состояний. При этом следует отметить разницу в величине токов в СНС ( $I_{LRS}$ ) и СВС ( $I_{HRS}$ ) — структуры на основе  $ZrO_2(8Y)$  демонстрируют пониженное значение  $I_{LRS}$  и повышенное значение  $I_{HRS}$  и соответственно меньшую разницу в отношении этих токов ( $I_{LRS}/I_{HRS}$ ) — в среднем это отношение составляет 4.4 в случае структур на основе  $ZrO_2(8Y)$  и 11 в случае структур на основе  $ZrO_2(12Y)$ .

Разница в полученных результатах для структур на основе  $ZrO_2(Y)$  с разной концентрацией легирующей примеси может быть связана с несколькими обстоятельствами. Как уже было сказано выше, большая концентрация кислородных вакансий, обусловленная большей



**Рис. 5.** Кумулятивные функции распределений (CDF)  $I_{HRS}$  (a) и  $I_{LRS}$  (b), полученные из ВАХ, изображенных на рис. 4, при считывающем напряжении  $+0.15$  V.

равновесной концентрацией вакансий за счет легирования иттрием и большей локальной концентрацией вакансий вблизи активного электрода за счет повышенной степени окисления Ta-электрода, в случае структур на основе  $ZrO_2(12Y)$  может приводить к формированию более насыщенных кислородными вакансиями филаментов. Вследствие этого электронная проводимость и соответственно величина тока на ВАХ в СНС имеют повышенные значения в случае структур на основе  $ZrO_2(12Y)$ .

Большой разброс токовых состояний в случае структур на основе  $ZrO_2(12Y)$  может быть связан с эффектом токовых выбросов (англ. Current Overshoot) [44], наблюдающемся при  $I_{CC} = 500 \mu A$  (рис. 4, a). Этот эффект заключается в том, что блок ограничения тока (программный или схемотехнический) физически не успевает ограничить протекающий в ходе SET-процесса через мемристор ток. Как следствие, ток в СНС имеет повышенный разброс, что, в свою очередь, приводит к повышению разброса тока в СВС, поскольку одна и та же развертка по напряжению приводит к переключению из более проводящего СНС в более проводящее СВС и, наоборот, из менее проводящего СНС в менее проводящее СВС.

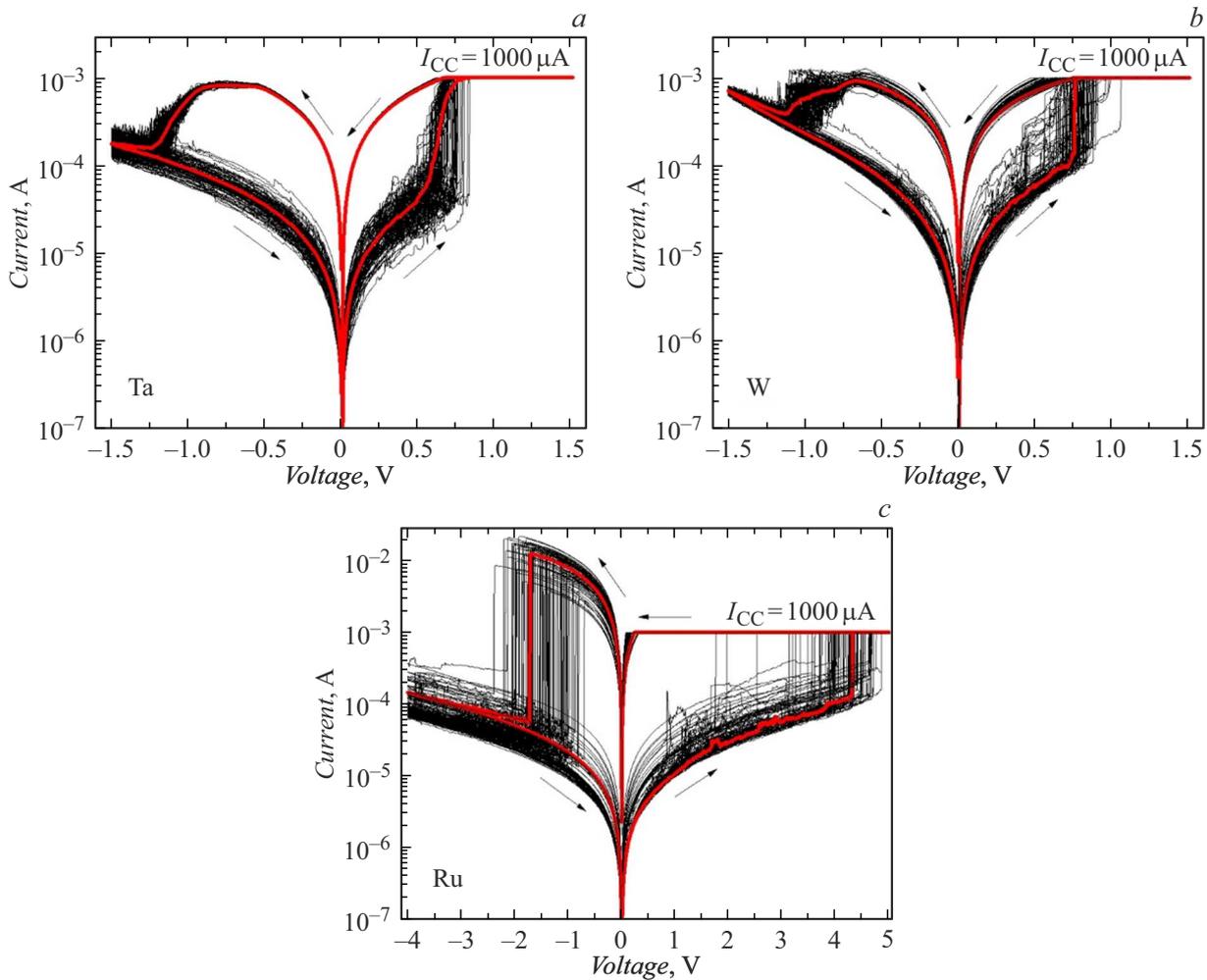
Альтернативное объяснение разброса токовых состояний может быть связано с различной кристаллической структурой пленок стабилизированного диоксида циркония. Известно, что  $ZrO_2(12Y)$  при комнатной температуре имеет кубическую фазу [45], тогда как в  $ZrO_2(8Y)$ , наряду с кубической, возможно наличие включений тетрагональной фазы [46]. Это может приводить к концентрации электрического поля в области зерен с отличной структурой [47], что, в свою очередь, приводит к локализации филамента и понижению разброса токовых состояний.

На рис. 6 показаны ВАХ мемристорных структур на основе  $ZrO_2(12Y)$  с электродами из различных химически активных металлов (Ta, W и Ru), измеренные при одном и том же значении  $I_{CC}$ , равном 1 mA и соответствующем минимальному значению  $I_{CC}$ , при котором структуры с W- или Ru-электродом демонстрируют РП.

Структуры с Ta- и W-электродом демонстрируют близкие параметры резистивного переключения (токи и напряжения переключения), совместимые с требованиями КМОП-интеграции. Наилучшие характеристики с точки зрения стабильности параметров переключения имеют структуры с Ta-электродом (рис. 6, a); более того, они начинают работать при существенно меньших токах ограничения, что потенциально означает меньшее энергопотребление таких мемристоров. Структуры с W в качестве верхнего активного электрода (рис. 6, b) демонстрируют менее стабильные резистивные переключения — они имеют больший разброс как напряжений переключения (рис. 7), так и токовых состояний (рис. 8).

Структуры с Ru в качестве верхнего электрода демонстрируют наихудшие характеристики. Переключения реализуются только при больших токах ограничения 1–2 mA и происходят при больших напряжениях  $\pm 5$  V. Разброс токовых состояний максимален среди всех использованных материалов активного электрода. При этом максимальные токи, достигаемые в процессе RESET, могут превышать значения 10 mA, что не совместимо с требованиями КМОП.

Наблюдающееся влияние материала электрода на параметры РП связано с изменением кислородного обмена в области РП и качественно может быть объяснено разностью значений  $\Delta_f G^\circ$  (см. таблицу). Величина  $\Delta_f G^\circ$  для Ru близка к нулю, поэтому он способен поглотить лишь небольшое количество ионов кислорода. Вследствие этого для формирования филамента в пленке  $ZrO_2(12Y)$  требуется высокое напряжение, из-за чего



**Рис. 6.** Типичные ВАХ структур на основе  $ZrO_2(12Y)$  с электродами из различных химически активных металлов: Ta (a), W (b) и Ru (c). На графиках показаны серии из 100 ВАХ (черным цветом) и усредненные кривые (красным цветом).

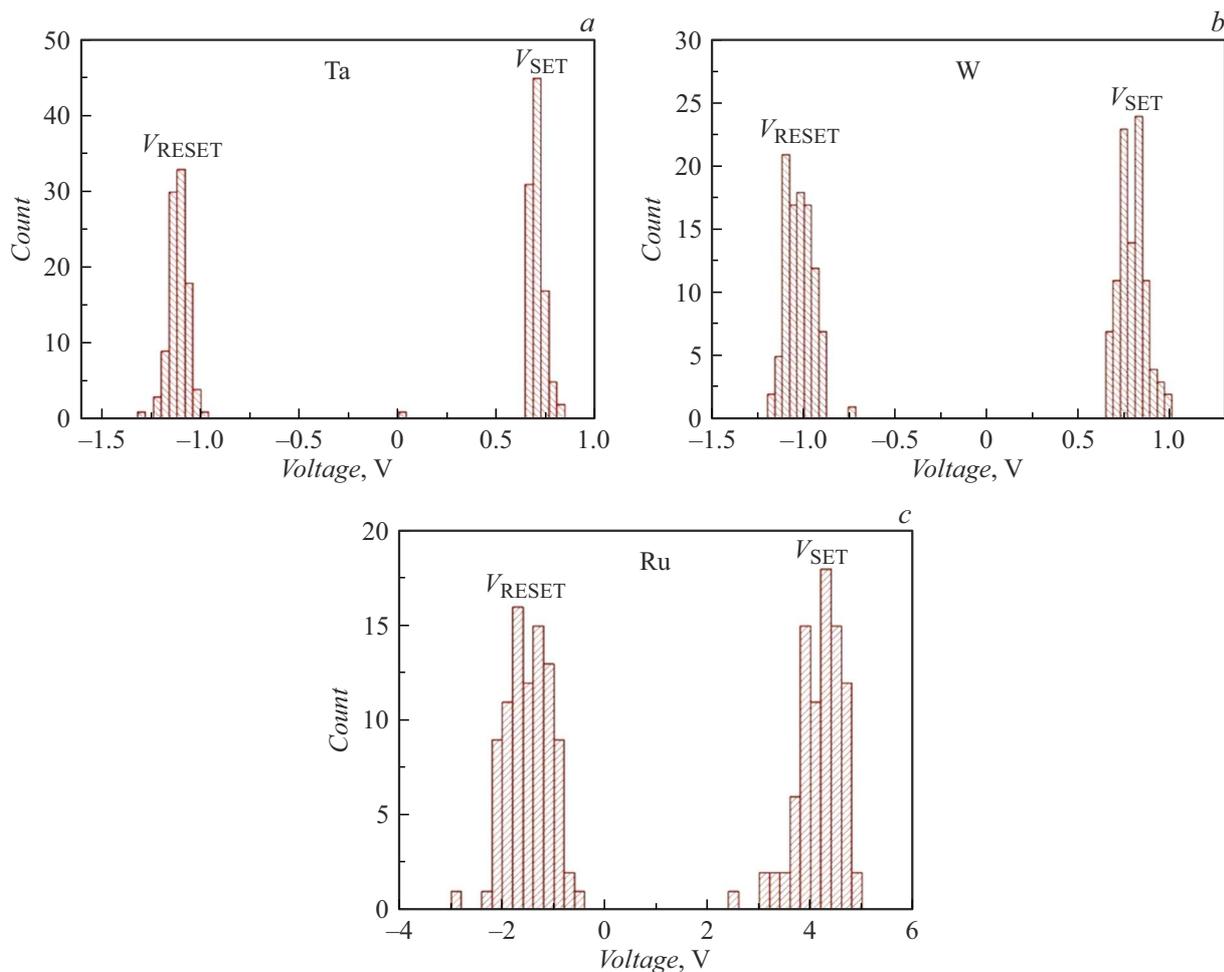
наблюдается большой разброс параметров РП (рис. 6, c). Величина  $\Delta_f G^\circ$  для Ta или W сопоставима с таковой для Zr, поэтому Ta- или W-электрод в процессе РП служит эффективным резервуаром для ионов кислорода. Вследствие этого окислительно-восстановительные процессы реализуются при меньших напряжениях, а РП происходят с сохранением основной части филамента, что способствует существенно меньшему разбросу параметров РП.

## Заключение

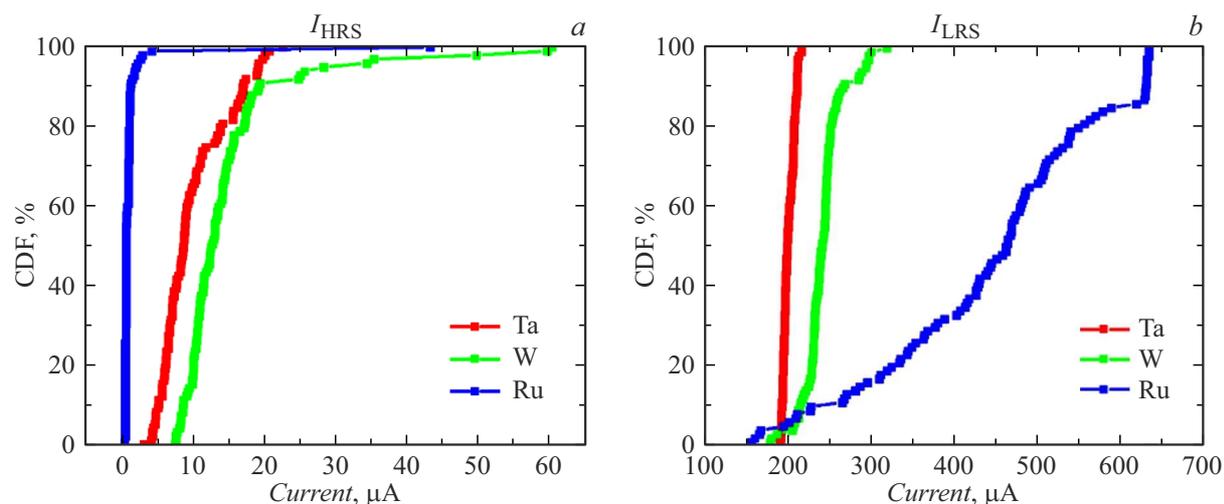
В работе для мемристорных структур на основе стабилизированного диоксида циркония показано, что управление параметрами резистивного переключения (токи в различных резистивных состояниях и их разброс, напряжения переключения и др.) может быть достигнуто путем контролируемого изменения концентрации вакансий кислорода, в особенности в области резистивного переключения — локальной области, находящейся меж-

ду оконечностью филамента и одним из электродов, за счет вариации концентрации легирующей  $ZrO_2$  примеси (8 и 12 mol.%  $Y_2O_3$ ) или изменения параметров кислородного обмена, возникающего вследствие использования разных материалов электрода (например, Ta, W или Ru).

В частности, методом РФЭС обнаружено, что металлические электроды из Ta и W окисляются в процессе формирования мемристорных структур на основе  $ZrO_2(Y)$  с образованием  $TaO_2$ ,  $Ta_2O_5$  и  $W_2O_3$ . В результате на границе раздела изолятор/электрод формируется область, насыщенная вакансиями кислорода. Благодаря достаточно большой равновесной концентрации вакансий кислорода, образующейся за счет легирования диоксида циркония оксидом иттрия, в слое  $ZrO_2(Y)$  в исходном состоянии (до электрофизических измерений) образуются проводящие каналы, по которым осуществляется электронная проводимость. Места выхода этих каналов на поверхность  $ZrO_2(Y)$  регистрируются методом проводящей АСМ.



**Рис. 7.** Гистограммы распределений  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$ , полученные из ВАХ, изображенных на рис. 6, для структур на основе  $ZrO_2(12Y)$  с электродами из различных химически активных металлов: Ta (a), W (b) и Ru (c).



**Рис. 8.** Кумулятивные функции распределений (CDF)  $I_{HRS}$  (a) и  $I_{LRS}$  (b), полученные из ВАХ, изображенных на рис. 6, при считывающем напряжении +0.15 V.

Показано, что структуры, полученные при использовании меньшей концентрации легирующей примеси,

демонстрируют плавное РП, меньший разброс токовых состояний и меньшее отношение токов в резистивных

Стандартная свободная энергия образования оксида металла (стандартная энергии Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ$ ) в расчете на  $O_2$  [38]

	RuO <sub>4</sub>	WO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>
$\Delta_f G^\circ$ , kJ/mol	–75	–533	–778	–1100

состояниях и могут представлять интерес для нейроморфных приложений. Структуры с электродом Та демонстрируют КМОП-совместимые значения токов и напряжений переключения, а также наименьший разброс этих параметров. В то же время структуры с электродом W демонстрируют схожие параметры РП, но больший их разброс. Структуры с электродом Ru имеют наихудшие параметры РП (высокие значения напряжений РП и токов, а также их значительный разброс), несовместимые с требованиями КМОП.

Таким образом, правильный выбор материалов изолятора и электродов является ключом к успешной интеграции мемристорных устройств в стандартный КМОП-процесс и последующему широкому внедрению мемристоров в изделия микроэлектронной промышленности.

Полученные результаты могут быть рекомендованы к использованию при проектировании и разработке мемристорных устройств с воспроизводимыми электрофизическими характеристиками для создания КМОП-совместимых энергонезависимых элементов резистивной памяти и нейроморфных приложений.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № FSWR-2025-0006 (НИЛ „Лаборатория мемристорной нанoeлектроники“).

### Благодарности

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Научно-образовательного центра „Физика твердотельных наноструктур“ и Учебного дизайн-центра электроники ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A.N. Mikhaylov, E.G. Gryaznov, M.N. Koryazhkina, I.A. Bordanov, S.A. Shchanikov, O.A. Telminov, V.B. Kazantsev. *Supercomp. Frontiers and Innovations*, **10** (2), 77 (2023). DOI: 10.14529/jsfi230206
- [2] X. Duan, Z. Cao, K. Gao, W. Yan, S. Sun, G. Zhou, Z. Wu, F. Ren, B. Sun. *Adv. Mater.*, **36** (14), 2310704 (2024). DOI: 10.1002/adma.202310704
- [3] M. Lanza, R. Waser, D. Ielmini, J.J. Yang, L. Goux, J. Suñe, A.J. Kenyon, A. Mehonic, S. Spiga, V. Rana, S. Wiefels, S. Menzel, I. Valov, M.A. Villena, E. Miranda, X. Jing, F. Campabadal, M.B. Gonzalez, F. Aguirre, F. Palumbo, K. Zhu, J.B. Roldan, F.M. Puglisi, L. Larcher, T.-H. Hou, T. Prodromakis, Y. Yang, P. Huang, T. Wan, Y. Chai, K.L. Pey, N. Raghavan, S. Dueñas, T. Wang, Q. Xia, S. Pazos. *ACS Nano*, **15** (11), 17214 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c06980
- [4] O. Kapur, D. Guo, J. Reynolds, D. Newbrook, Y. Han, R. Beanland, L. Jiang, C.H. Kees de Groot, R. Huang. *Sci. Reports*, **14**, 14008 (2024). DOI:10.1038/s41598-024-64499-2
- [5] F. Cai, J.M. Correll, S.H. Lee, Y. Lim, V. Bothra, Z. Zhang, M.P. Flynn, W.D. Lu. *Nature Electron.*, **2**, 290 (2019). DOI: 10.1038/s41928-019-0270-x
- [6] M. Rao, H. Tang, J. Wu, W. Song, M. Zhang, W. Yin, Y. Zhuo, F. Kiani, B. Chen, X. Jiang, H. Liu, H.-Y. Chen, R. Midya, F. Ye, H. Jiang, Z. Wang, M. Wu, M. Hu, H. Wang, Q. Xia, N. Ge, J. Li, J.J. Yang. *Nature*, **615**, 823 (2023). DOI: 10.1038/s41586-023-05759-5
- [7] J.S. Lee, S. Lee, T.W. Noh. *Appl. Phys. Rev.*, **2** (3), 031303 (2015). DOI: 10.1063/1.4929512
- [8] B. Mohammad, M.A. Jaoude, V. Kumar, D.M. Al Homouz, H.A. Nahla, M. Al-Qutayri, N. Christoforou. *Nanotechnol. Rev.*, **5** (3), 311 (2016). DOI: 10.1515/ntrev-2015-0029
- [9] R. Waser. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12** (10), 7628 (2012). DOI: 10.1166/jnn.2012.6652
- [10] D. Ielmini. *Semicond. Sci. Technol.*, **31** (6), 063002 (2016). DOI: 10.1088/0268-1242/31/6/063002
- [11] A. Kindsmüller, A. Meledin, J. Mayer, R. Waser, D. Wouters. *Nanoscale*, **11** (39), 18201 (2019). DOI: 10.1039/c9nr06624a
- [12] S.-Y. Wang, D.-Y. Lee, T.-Y. Tseng, C.-Y. Lin. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 112904 (2009). DOI: 10.1063/1.3231872
- [13] N.K. Upadhyay, W. Sun, P. Lin, S. Joshi, R. Midya, X. Zhang, Z. Wang, H. Jiang, J.H. Yoon, M. Rao, M. Chi, Q. Xia, J.J. Yang. *Adv. Electron. Mater.*, **6** (5), 1901411 (2020). DOI: 10.1002/aelm.201901411
- [14] H. Zhang, B. Gao, B. Sun, G. Chen, L. Zeng, L. Liu, X. Liu, J. Lu, R. Han, J. Kang, B. Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **96** (12), 123502 (2010). DOI: 10.1063/1.3364130
- [15] A.B. Круглов, Д.А. Серов, А.И. Белов, М.Н. Коряжкина, И.Н. Антонов, С.Ю. Зубков, Р.Н. Крюков, А.Н. Михайлов, Д.О. Филаатов, О.Н. Горшков. *ЖТФ*, **94** (11), 1833 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.11.59100.204-24
- [16] H.A. Abbas. *Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells or Oxygen Sensors: Characterization of Structural and Electrical Properties of Zirconia Doped with Some Oxides* (LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, 2012)
- [17] M. Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, J.L. Carpentier. *Solid State Ionics*, **80** (1–2), 27 (1995). DOI: 10.1016/0167-2738(95)00137-U
- [18] T. Liu, X. Zhang, X. Wang, J. Yu, L. Li. *Ionics*, **22**, 2249 (2016). DOI: 10.1007/s11581-016-1880-1
- [19] A. Bogicevic, C. Wolverton, G.M. Crosbie, E.B. Stechel. *Phys. Rev. B*, **64** (1), 014106 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.64.014106
- [20] В.Г. Заводинский. *ФТТ*, **46** (3), 441 (2004).
- [21] R. Devanathan, W.J. Weber, S.C. Singhal, J.D. Gale. *Solid State Ionics*, **177** (15–16), 1251 (2006). DOI: 10.1016/j.ssi.2006.06.030

- [22] R. Krishnamurthy, Y.-G. Yoon, D.J. Srolovitz, R. Car. J. American Ceramic Society, **87** (10), 1821 (2004). DOI: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb06325.x
- [23] S. Tikhov, O. Gorshkov, I. Antonov, A. Morozov, M. Koryazhkina, D. Filatov. Adv. Condens. Matter Phys., **2018** (8), 2028491 (2018). DOI: 10.1155/2018/2028491
- [24] A.V. Yakimov, D.O. Filatov, O.N. Gorshkov, D.A. Antonov, D.A. Liskin, I.N. Antonov, A.V. Belyakov, A.V. Klyuev, A. Carollo, B. Spagnolo. Appl. Phys. Lett., **114** (25), 253506 (2019). DOI: 10.1063/1.5098066
- [25] J. Yang, J. Strachan, F. Miao, M.-X. Zhang, M. Pickett, W. Yi, D. Ohlberg, G. Medeiros-Ribeiro, R. Williams. Appl. Phys. A, **102** (4), 785 (2011). DOI: 10.1007/s00339-011-6265-8
- [26] C. Chen, S. Gao, F. Zeng, G.S. Tang, S.Z. Li, C. Song, H.D. Fu, F. Pan. J. Appl. Phys., **114** (1), 014502 (2013). DOI: 10.1063/1.4812486
- [27] N. Ge, M.-X. Zhang, L. Zhang, J. Yang, Z. Li, R. Williams. Semicond. Sci. Technol., **29** (10), 104003 (2014). DOI: 10.1088/0268-1242/29/10/104003
- [28] C.-Y. Lin, C. Wu, C.-Y. Wu, T.-C. Lee, F.-L. Yang, C. Hu, T. Tseng. IEEE Electron Device Lett., **28** (5), 366 (2007). DOI: 10.1109/LED.2007.894652
- [29] С.Ю. Зубков, И.Н. Антонов, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, Р.Н. Крюков, Д.Е. Николичев, Д.А. Павлов, М.Е. Шенина. ФТТ, **60** (3), 591 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45566.249
- [30] F. Iacona, R. Kelly, G. Marletta. J. Vacuum Sci. Technol. A, **17** (5), 2771 (1999). DOI: 10.1116/1.581943
- [31] M.-S. Kim, Y.-D. Ko, J.-H. Hong, M.-C. Jeong, J.-M. Myoung, I. Yun. Appl. Surf. Sci., **227** (1–4), 387 (2004). DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.12.017
- [32] B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim. J. Appl. Phys., **98** (3), 033715 (2005). DOI: 10.1063/1.2001146
- [33] B. Singh, B.R. Mehta, D. Varandani, A.V. Savu, J. Brugger. Nanotechnology, **23** (49), 495707 (2012). DOI: 10.1088/0957-4484/23/49/495707
- [34] V. Iglesias, M. Lanza, A. Bayerl, M. Porti, M. Nafria, X. Aymerich, L.F. Liu, J.F. Kang, G. Bersuker, K. Zhang, Z.Y. Shen. Microelectron. Reliability, **52** (9–10), 2110 (2012). DOI: 10.1016/j.microrel.2012.06.073
- [35] M. Setvin, M. Reticcioli, F. Poelzleitner, J. Hulva, M. Schmid, L.A. Boatner, C. Franchini, U. Diebold. Science, **359** (6375), 572 (2018). DOI: 10.1126/science.aar2287
- [36] K. Kukl, J. Aarik, A. Aidla, O. Kohan, T. Uustare, V. Sammelselg. Appl. Surf. Sci., **230** (1), 249 (2004). DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.02.033
- [37] P.A. Murawala, M. Sawai, T. Tatsuta, O. Tsuji, S. Fujita, S. Fujita. Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1S), 368 (1993). DOI: 10.1143/JJAP.32.368
- [38] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 2016)
- [39] Z. Wang, H. Jiang, M.H. Jang, P. Lin, A. Ribbe, Q. Xia, J.J. Yang. Nanoscale, **8** (29), 14023 (2016). DOI: 10.1039/C6NR01085G
- [40] A.N. Mikhaylov, E.G. Gryaznov, A.I. Belov, D.S. Korolev, A.N. Sharapov, D.V. Guseinov, D.I. Tetelbaum, S.V. Tikhov, N.V. Malekhonova, A.I. Bobrov, D.A. Pavlov, S.A. Gerasimova, V.B. Kazantsev, N.V. Agudov, A.A. Dubkov, C.M.M. Rosário, N.A. Sobolev, B. Spagnolo. Phys. Status Solidi C, **13** (10–12), 8701 (2016). DOI: 10.1002/pssc.201600083
- [41] A.A. Koroleva, A.G. Chernikova, A.A. Chouprik, E.S. Gornev, A.S. Slavich, R.R. Khakimov, E.V. Korostylev, C.S. Hwang, A.M. Markeev. ACS Appl. Mater. Interfaces, **12** (49), 55331 (2020). DOI: 10.1021/acsami.0c14810
- [42] M. Lanza, K. Zhang, M. Porti, M. Nafria, Z.Y. Shen, L.F. Liu, J.F. Kang, D. Gilmer, G. Bersuker. Appl. Phys. Lett., **100** (12), 123508 (2012). DOI: 10.1063/1.3697648.
- [43] M. Lanza, G. Bersuker, M. Porti, E. Miranda, M. Nafria, X. Aymerich. Appl. Phys. Lett., **101** (19), 193502 (2012). DOI: 10.1063/1.4765342.
- [44] D. Yang, J. Xue, J. Wang, H. Wang, S. Wang, X. Lei, J. Yan, W. Zhao. ACS Appl. Electron. Mater., **6** (6), 4764 (2024). DOI: 10.1021/acsaelm.4c00790
- [45] Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. *Тугоплавкие материалы из холодного тигля* (Наука, М., 2004)
- [46] R. Frison, S. Heiroth, J.L.M. Rupp, K. Conder, E.J. Barthazy, E. Müller, M. Horisberger, M. Döbeli, L.J. Gauckler. Solid State Ionics, **232**, 29 (2013). DOI: 10.1016/j.ssi.2012.11.014
- [47] B.K. You, W.I. Park, J.M. Kim, K.-I. Park, H.K. Seo, J.Y. Lee, Y.S. Jung, K.J. Lee. ACS Nano, **8** (9), 9492 (2014). DOI: 10.1021/nn503713f