

## Мемристоры для энергонезависимой резистивной памяти на основе двухслойного диэлектрика $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y})$

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

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

Поступило в Редакцию 13 июня 2024 г.

В окончательной редакции 1 августа 2024 г.

Принято к публикации 25 сентября 2024 г.

Исследованы мемристоры на основе двухслойного диэлектрика  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с толщиной слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равной 0, 3, 6 и 9 нм, изготовленные методом магнетронного распыления. Показано, что наличие дополнительного диэлектрического слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  между химически активным электродом Ta и функциональным диэлектриком  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  позволяет локализовать места разрушения и последующего восстановления филаментов при циклических резистивных переключениях и приводит к улучшению стабильности токовых состояний мемристора. Обнаружено, что мемристоры при разных толщинах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  после изготовления могут находиться как в проводящем, так и в непроводящем состояниях. Установлено, что структуры, изначально находящиеся в различных резистивных состояниях и прошедшие процедуры электроформовки или „антиформовки“, не демонстрировали при последующих измерениях существенных различий в величинах токов и напряжений переключения. Полученные результаты могут быть использованы в качестве рекомендаций по изготовлению „бесформовочных“ мемристорных структур, что актуально для их КМОП-интеграции.

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

DOI: 10.61011/JTF.2024.11.59100.204-24

### Введение

Мемристоры являются ключевыми элементами новой компонентной базы микро- и наноэлектроники и основой как для цифровых устройств резистивной памяти с произвольным доступом (Resistive Random Access Memory) [1], так и для аналоговых устройств, используемых для аппаратной реализации нейроморфных информационно-вычислительных систем, работающих на основе принципов функционирования мозга [2]. Разработка надежных (с воспроизводимыми и стабильными характеристиками) мемристорных устройств является одной из наиболее актуальных научно-технических задач, требующих решения на пути к созданию вышеуказанных устройств и вычислительных систем.

Для успешной интеграции мемристоров в технологический процесс изготовления комплементарных структур металл–оксид–полупроводник (КМОП) необходимо обеспечить совместимость используемых материалов и рабочих параметров мемристорных устройств с параметрами управляющих элементов и схем КМОП. Кроме того, они должны обеспечивать большое количество резистивных переключений (РП), малый разброс и стабильность резистивных состояний во времени, а также низкое энергопотребление.

Одной из наиболее серьезных проблем мемристорной электроники, которая ограничивает широкое практиче-

ское внедрение, является низкая воспроизводимость от цикла к циклу и от устройства к устройству ключевых параметров РП мемристоров [3], таких как напряжения РП и величины тока через устройство в состоянии с высоким (СВС, англ.: high resistance state — HRS) и низким (СНС, англ.: low resistance state — LRS) сопротивлением, а также их деградация в процессе эксплуатации. Разброс параметров РП имеет фундаментальное происхождение, а именно связан со стохастической природой процессов, лежащих в его основе [4].

Важной задачей для практического использования мемристорных устройств, особенно в сопряжении с маломощными КМОП-устройствами, является необходимость снижения напряжения электроформовки [5], при котором происходит мягкий (обратимый) пробой функционального диэлектрика, а в идеале — создание мемристорных устройств, которые демонстрируют РП без электроформовки [6,7].

На сегодняшний день в большинстве разработанных конструкций мемристоров реализуется так называемый филаментарный механизм РП, заключающийся в восстановлении и разрушении проводящих шнуров (филаментов) под действием электрического поля между электродами мемристорной структуры. В мемристорах на основе оксидов металлов филаменты формируются, как правило, из вакансий кислорода [8]. Обычно переключение мемристора из СНС в СВС (процесс RESET)

и обратно (процесс SET) проходит путем перестройки вакансионной структуры филамента вблизи границы с одним из электродов (на расстоянии около нескольких нанометров). В то же время диаметр филамента может также составлять несколько нанометров. Таким образом, вне зависимости от размеров самого мемристора, процессы переключения происходят в малом объеме материала (порядка нескольких кубических нанометров) вблизи интерфейса филамента с одним из электродов, а в процессе переключения принимает участие небольшое (счетное) количество ионов (вакансий кислорода). При этом каждый прыжок иона на соседнюю вакансию изменяет структуру филамента (и, следовательно, его проводимость). Основным способом улучшения характеристик мемристорных структур основан на материаловедческом подходе и заключается в выборе оптимальных материалов и технологии изготовления мемристорных структур.

Ранее в работах [4,5,9–15] было показано, что одним из способов стабилизации параметров РП и улучшения характеристик мемристорных структур является применение в качестве функционального диэлектрика двухслойных (многослойных) структур. К настоящему времени выполнено значительное количество исследований, в которых в качестве материала дополнительного изолирующего слоя использовался оксид алюминия  $Al_2O_3$  (или  $AlO_x$ ), а в качестве функционального диэлектрика  $HfO_2$  [16–25]. Особое внимание уделялось роли толщины дополнительного слоя и его положению в мемристорных структурах, полученных методом атомно-слоевого осаждения. В частности, в работе [24] было продемонстрировано влияние толщины слоя  $Al_2O_3$  (0, 5 и 10 nm) на стабильность параметров РП в структурах  $TiN/Al_2O_3/HfO_2/Pt$ . Отмечается снижение напряжений переключения  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$  и их разброса, а также стабилизация значения сопротивлений  $R_{HRS}$  и  $R_{LRS}$  в структуре с пленкой  $Al_2O_3$  толщиной 5 nm. В работе [25] обнаружено, что слой  $AlO_x$  в структуре  $PtO/AlO_x/HfO_2/AlO_x/TiN$  уже при толщине 0.5 nm выполняет функцию диффузионного барьера как на нижней, так и на верхней границе раздела и стабилизирует токонесущую способность филамента, что приводит к низким напряжениям переключения и значительно повышает количество РП. Отмечается, что при увеличении толщины слоя  $AlO_x$  с 2 до 5 nm его влияние изменялось — кроме роли туннельного барьера он стал принимать активное участие в РП, что проявилось в увеличении разброса параметров РП. В работе [26] установлено, что наличие дополнительного слоя  $Al_2O_3$  толщиной 3 nm на границах раздела с нижним и/или верхним электродом в мемристорных структурах  $Pt/Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3/Ti$  приводит к увеличению отношения  $R_{HRS}/R_{LRS}$  почти на порядок, что позволяет реализовать в таких структурах многоуровневое переключение.

Несмотря на значительное количество результатов, демонстрирующих влияние дополнительных изолирующих слоев и их толщины на параметры РП мемристорных структур, в литературе отсутствует единое

представление о причинах такого влияния. Как правило, авторы сходятся во мнении, что в разных слоях многослойной структуры формируется единый филамент из вакансий кислорода, но его фрагменты, расположенные в этих слоях, разрушаются и восстанавливаются в процессе РП по-разному. Причем имеются противоположные мнения на этот счет. В частности, предполагается, что в двухслойных и многослойных структурах  $Al_2O_3/HfO_2$  восстановление и разрушение филамента в процессе РП происходит в слое  $Al_2O_3$  [18,24], поскольку электрическое поле в  $Al_2O_3$  примерно в 3 раза больше, чем в  $HfO_2$  из-за разницы в диэлектрической проницаемости слоев [26]. В то же время в других работах утверждается, что разрушение филамента происходит на границе слоя  $Al_2O_3$  со слоем функционального диэлектрика ( $TiO_x$  [11],  $TaO_x$  [16] или  $HfO_x$  [22]), при этом сформированная в слое  $Al_2O_3$  часть филамента в процессе циклических переключений сохраняется из-за ограниченной диффузии кислородных вакансий в  $Al_2O_3$  [27]. Следует отметить, что характеристики мемристорных структур на основе двухслойных (многослойных) оксидных диэлектриков зависят не только от комбинации диэлектрических слоев, но и от выбора материала электродов [28] и технологии изготовления мемристорных структур [29,30].

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния дополнительного изолирующего слоя  $Al_2O_3$  и его толщины (0, 3, 6 и 9 nm) на параметры резистивного переключения мемристорных структур на основе двухслойного диэлектрика  $Al_2O_3/ZrO_2(Y)$ , полученного методом магнетронного осаждения.

Выбор стабилизированного иттрием диоксида циркония ( $ZrO_2(Y)$ ) в качестве функционального слоя мемристорной структуры связан с благоприятными условиями для реализации РП в этом материале: высокой подвижностью ионов кислорода [31], а также возможностью управления концентрацией кислородных вакансий путем изменения количества стабилизирующей добавки  $Y_2O_3$ . Энергия образования активной (подвижной) кислородной вакансии в  $ZrO_2$  (12.5 mol.%  $Y_2O_3$ ) может составлять относительно небольшую величину 0.6 eV [32]. Высокая подвижность ионов кислорода в  $ZrO_2(Y)$  по сравнению с другими оксидами связана также с относительно низкой энергией активации миграции ионов кислорода по кислородным вакансиям  $E_a = 0.58–0.65$  eV [33,34]. Продемонстрирована возможность эффективного использования мемристорных структур на основе  $ZrO_2(Y)$  для создания устройств нейроморфной электроники [35], поэтому он является перспективным материалом для создания мемристорных устройств.

## 1. Материалы и методы

Объекты для исследования представляли собой структуры  $Pt(20\text{ nm})/Ta(40\text{ nm})/Al_2O_3(0, 3, 6, 9\text{ nm})/ZrO_2(Y)(20\text{ nm})/Pt(40\text{ nm})/Ti(10\text{ nm})$ , сформированные

методом магнетронного осаждения на окисленных подложках кремния  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , металлизированных слоями  $\text{TiN}/\text{Ti}$ . Для формирования многослойных мемристорных структур использовалась установка для осаждения тонких пленок Torr International 2G1-1G2-EB4-TN1.

Пленки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наносились методом высокочастотного магнетронного распыления при температуре подложки  $250^\circ\text{C}$ . Для нанесения пленок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  использовалась мишень, спрессованная из смеси порошков  $\text{ZrO}_2$  (88 mol.%) и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (12 mol.%). Нижние электроды (Pt) с адгезионным слоем (Ti), а также верхние электроды (Ta) с защитным слоем (Pt) наносились методом магнетронного распыления на постоянном токе при температуре  $200^\circ\text{C}$ .

Для электрических измерений верхние электроды с защитным слоем формировались через теневую маску с отверстиями. Площадь верхних электродов составляла  $S \approx 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ . Для исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были изготовлены структуры со сплошными слоями верхнего электрода и защитного слоя.

Измерения электрических характеристик структур выполнялись с помощью анализатора параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A с использованием зондовой станции EverBeing EB-6. Знак напряжения на структурах соответствовал потенциалу верхнего электрода (Ta) относительно потенциала нижнего электрода (Pt). При измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ) ограничение тока ( $I_{\text{CC}}$ ) было реализовано с помощью программного обеспечения Agilent B1500A.

Фазовый анализ мемристорных структур проводился методом РФЭС с использованием комплекса Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия). Послойное профилирование осуществлялось травлением ионами  $\text{Ar}^+$  при энергии 1 keV. Предельная обнаруживаемая концентрация элементов 0.5 at.%. Ошибка в определении глубины не превышала 2–3 nm. Более подробное описание методики можно найти в работе [36]. Для определения концентрации химических элементов производилась запись фотоэлектронных линий: O 1s, C 1s, Zr 3d, Y 3d, Pt 4f, Al 2s. Анализ спектров выполнялся с использованием данных о химических сдвигах и положениях фотоэлектронных линий [37,38].

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты исследования методом РФЭС элементного и химического состава структур Ta/ $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Pt}$  и Ta/ $\text{Al}_2\text{O}_3(6 \text{ nm})/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Pt}$  непосредственно после формирования. Видно, что верхний электрод (Ta) обеих структур окислен, о чем свидетельствует профиль распределения концентрации атомов кислорода (рис. 1, a, b). Причем в структуре, содержащей слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , количество атомов кислорода в электроде Ta почти в 3 раза меньше, а в области локализации слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствует перегиб в профиле распределения

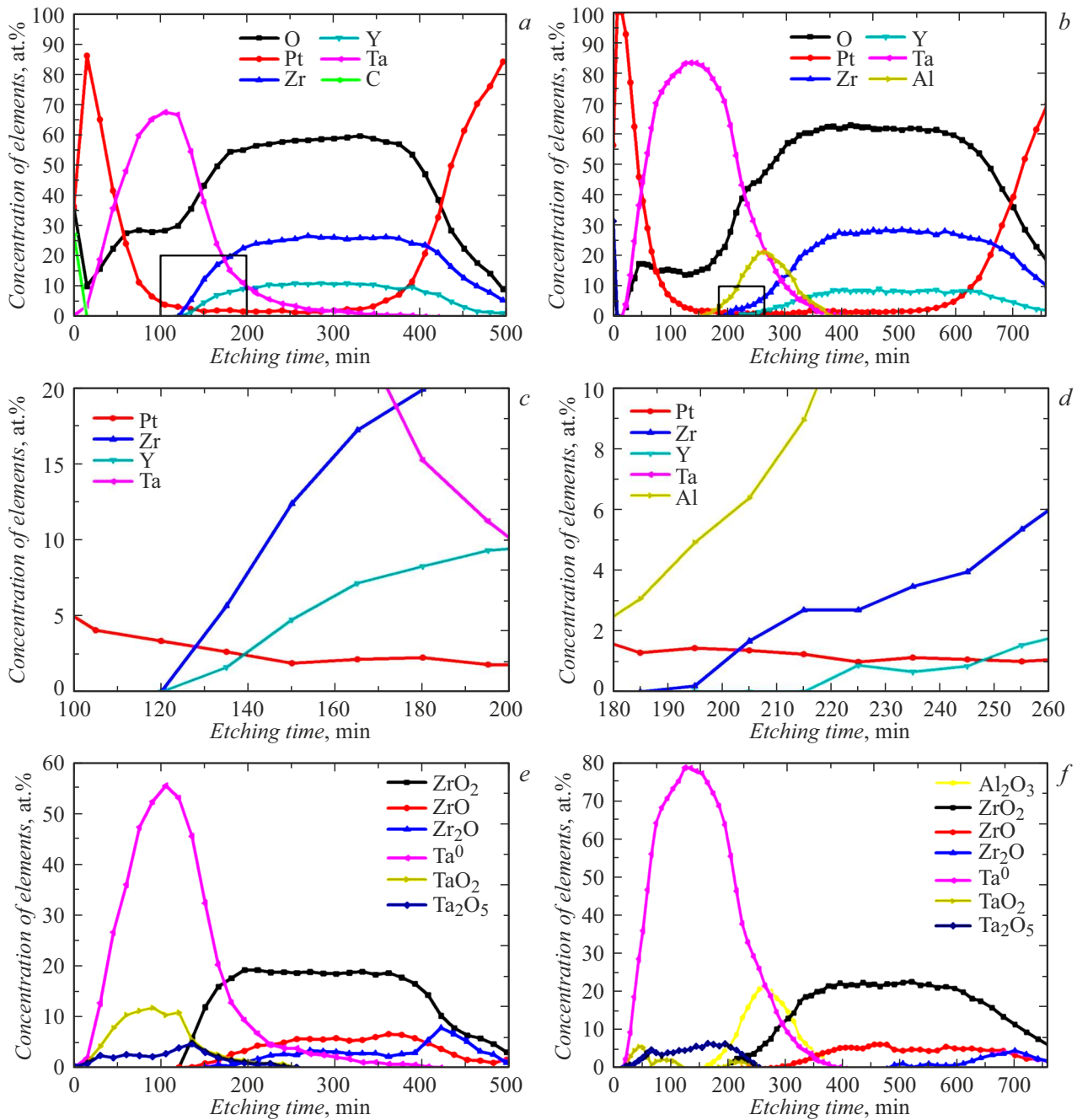
концентрации атомов кислорода (рис. 1, b), что указывает на ограничение диффузии кислорода в электрод Ta из  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Более детальный анализ распределения химических элементов на гетерогранице диэлектрического слоя с Ta (отмечено черными прямоугольниками на рис. 1, a, b) показан на рис. 1, c, d. Видно, что на гетерогранице Ta/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y})$  детектирование Zr и Y начинается еще на участке роста сигнала от Al, кроме того в профиле распределения концентрации Zr присутствует особенность (ступенька) (рис. 1, d). Появление сигнала от  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  после травливания части слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  свидетельствует о неоднородности слоев по толщине, а отсутствие роста сигнала от Zr в течение времени травления от 215 до 225 min позволяет предположить, что  $\text{ZrO}_2$  сосредоточен в слое оксида алюминия в локальных областях, площадь которых не увеличивается (или незначительно увеличивается) при ионном травлении. После прохождения ступеньки концентрации элементов Zr и Y монотонно возрастают (рис. 1, d), так же как и в структуре без  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1, c).

Локальными областями, в которых  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  сосредоточен в слое  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , могут быть межзеренные границы. Ранее методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было показано [39], что слои  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , нанесенные методом магнетронного распыления, имеют колончатую поликристаллическую структуру и развитую верхнюю границу с неровностями порядка 1–5 nm, соответствующими положениям межзеренных границ в пленке  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ .

Результаты химического анализа, представленные на рис. 1, e, f, демонстрируют наличие элементного Ta<sup>0</sup> и соединений TaO<sub>2</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в слое Ta. Подобный результат был получен в работах [40–42], где показано, что окисление активного омического электрода происходит со стороны оксидного диэлектрика. В структуре, не содержащей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается значительно большее количество TaO<sub>2</sub> (рис. 1, e). Это указывает на частичное окисление верхнего электрода за счет диффузии атомов кислорода из слоя  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  в процессе формирования мемристорной структуры, а также на то, что дополнительный слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  блокирует такую диффузию.

Следует отметить, что исходное сопротивление оксидных мемристорных структур определяется начальной концентрацией кислородных вакансий в резистивном слое, которая зависит от многих условий, в том числе и от метода изготовления. В частности, структуры на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ , полученные методом атомно-слоевого осаждения [24,25,43], даже при малых толщинах резистивных слоев (2–6 nm), изначально находились в непроводящем состоянии и требовали предварительной электроформовки. Тогда как двухслойная структура  $\text{AlO}_x(3 \text{ nm})/\text{TaO}_x(5 \text{ nm})$  [44], выращенная методом электронно-лучевого испарения, демонстрировала начальное сопротивление  $\sim 200 \Omega$  и требовала первоначального процесса „антиформовки“ при напряжениях

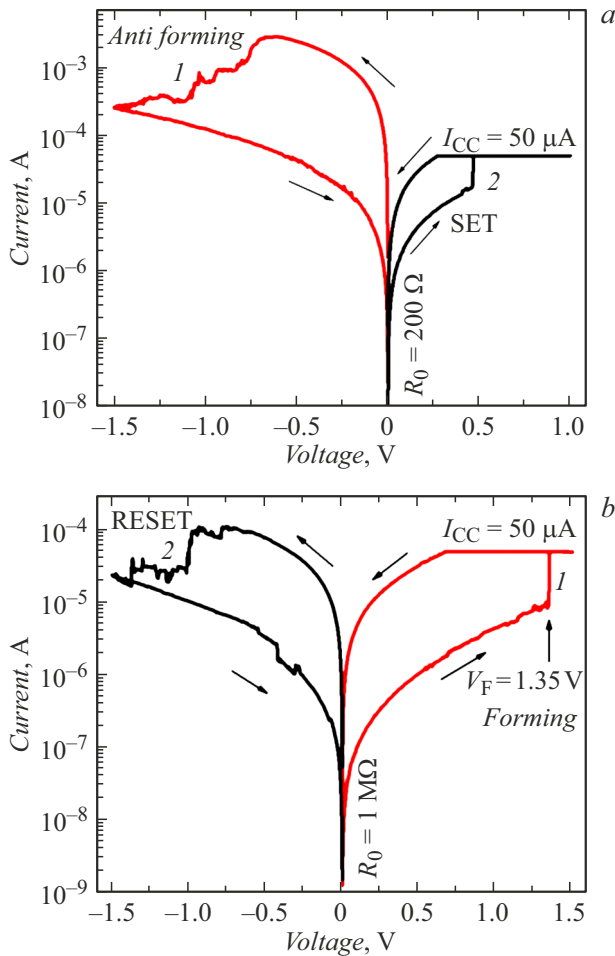


**Рис. 1.** Профили распределения концентрации элементов (a–d) и химических соединений (e,f) в зависимости от времени травления структур Ta/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt (a, c, e) и Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6 nm)/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt (b, d, f), измеренные при послойном анализе методом РФЭС.

чуть больших, чем  $V_{RESET}$  при последующих циклических измерениях ВАХ.

В настоящей работе результаты измерения электрических характеристик показали, что все мемристоры структуры с толщиной дополнительного изолирующего слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равной 0 и 3 нм, изначально находились в проводящем состоянии. Типичные кривые первого цикла ВАХ структур Ta/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt, для которых до начала РП проводилась антиформовка (путем подачи отрицательного напряжения), показаны на рис. 2, а.

Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом (рис. 3, а). Предполагается, что диффузия кислорода из ZrO<sub>2</sub>(Y) в электрод Та и его частичное окисление в процессе осаждения способствуют увеличению концентрации кислородных вакансий в слое ZrO<sub>2</sub>(Y) до значений, достаточных для образования проводящих каналов в исходных мемристорных структурах (Initial state на рис. 3, а), что приводит к тому, что изначально структуры демонстрируют проводящее состояние (исходное сопротивление составля-



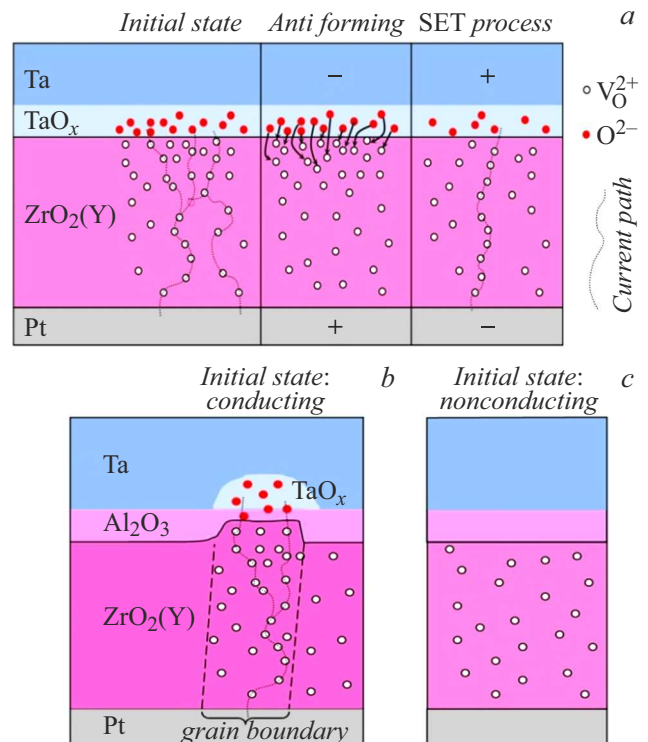
**Рис. 2.** ВАХ, демонстрирующие процесс „антиформовки“ исходно проводящей структуры Ta/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt и последующий процесс SET (a), и процесс электроформовки исходно непроводящей структуры Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6 nm)/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt и последующий процесс RESET (b). Начальное сопротивление структур (R<sub>0</sub>) составляло 200 Ω и 1 MΩ, соответственно.

ет 50–700 Ω). Слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 3 nm, предположительно, является диффузионно-прозрачным и не препятствует окислению электрода Ta. Приложение в процессе антиформовки отрицательного напряжения на электрод Ta приводит к дрейфу ионов кислорода из слоя TaO<sub>x</sub> в слой ZrO<sub>2</sub>(Y), где они рекомбинируют с кислородными вакансиями, повышая сопротивление мемристорной структуры и переводя ее в СВС. При последующей развертке положительного напряжения на электрод Ta, начинается процесс формирования филамента, что переводит структуру в СНС (процесс SET на рис. 3, a).

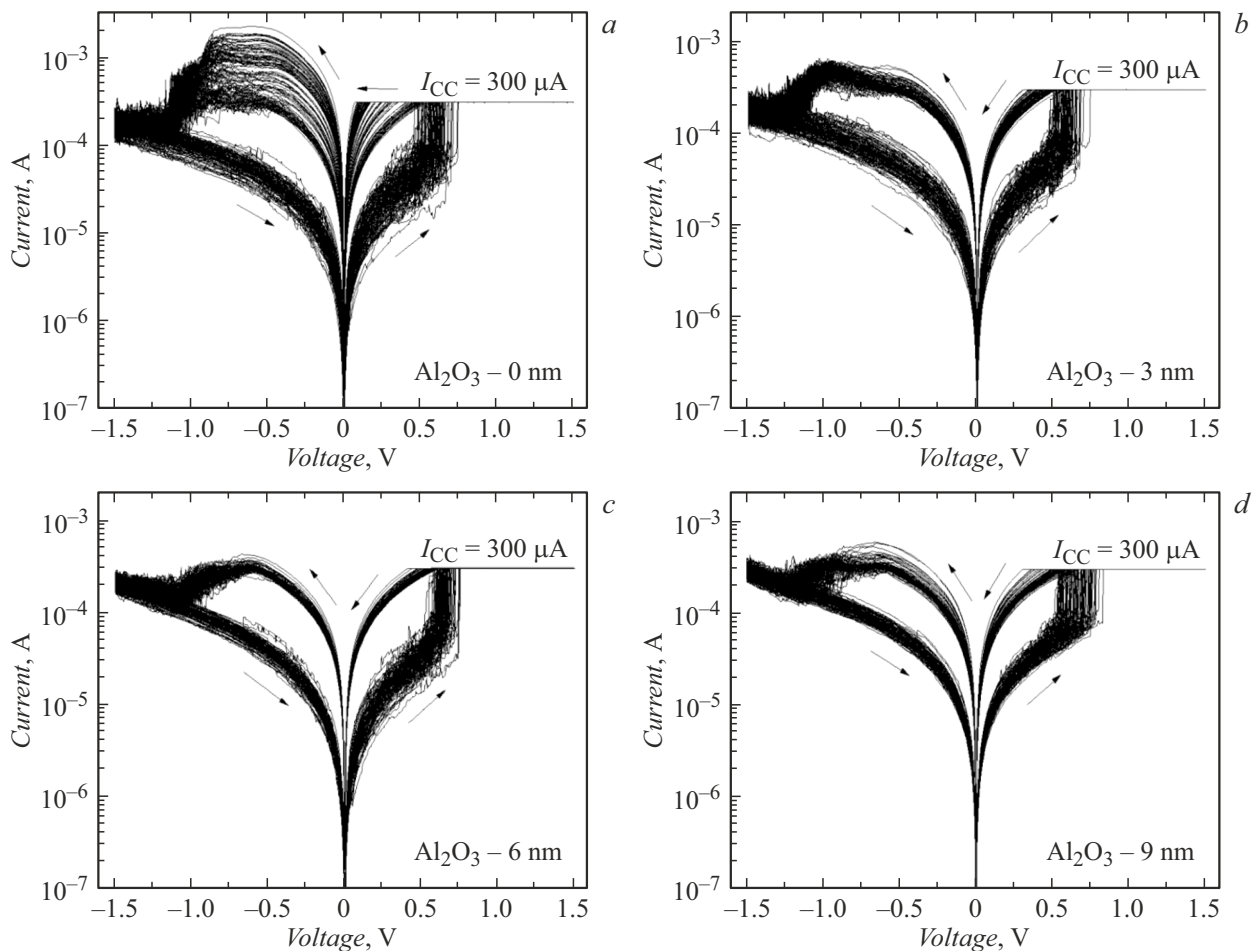
Для структур с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 6 и 9 nm около 50% исследованных мемристоров изначально находились в непроводящем состоянии и требовали проведения электроформовки путем приложения положительного напряжения (рис. 2, b). Среднее значение напряжения электроформовки (V<sub>F</sub>) в структурах с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 6 nm

составляло +1.67 V, а в структурах с толщиной 9 nm — +2.33 V. Это согласуется с литературными данными, согласно которым напряжение электроформовки мемристорных устройств изменяется прямо пропорционально толщине диэлектрика и обратно пропорционально квадратному корню из диэлектрической проницаемости [45].

Предполагается, что исходно проводящее состояние в двухслойных мемристорных структурах с толщинами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 и 9 nm обусловлено локальными участками неоднородности пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и межзеренными границами поликристаллической пленки ZrO<sub>2</sub>(Y) (рис. 3, b), что подтверждается данными РФЭС. Именно в области этих структурных дефектов реализуется наиболее высокая диффузионная прозрачность и подвижность ионов кислорода и наиболее вероятно образование проводящих каналов [38,46,47]. На рис. 3, b показано, что в этом случае в месте локального утонения пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так же как и при отсутствии дополнительного барьерного слоя, электрод Ta окисляется, одновременно увеличивая концентрацию вакансий в слое ZrO<sub>2</sub>(Y). Отличием от структуры без слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является то, что окисленной оказывается не вся площадь электрода (рис. 3, a), а локальная область вблизи границ зерен пленки ZrO<sub>2</sub>(Y) (рис. 3, b). В этом случае структура Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt исходно также оказывается в проводящем состоянии. При этом с увеличением толщины слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается исходное сопротивление проводящих структур: ~ 700 Ω для пленки толщиной 3 nm, ~ 1.5 kΩ — для



**Рис. 3.** Схематическое представление исходно проводящего состояния, антиформовки и процесса SET для структур Ta/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt (a) и двух исходных состояний двухслойных структур Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt (b, c).



**Рис. 4.** Типичные серии из 100 ВАХ структур Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt с различной толщиной дополнительного изолирующего слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0 (a), 3 (b), 6 (c) и 9 нм (d).

6 нм и  $\sim 4.2$  к $\Omega$  — для 9 нм. Для реализации РП в таких мемристорах необходимо выполнить процесс „антиформовки“.

В случае если при нанесении Ta электрода пленка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> под ним оказывается однородной и диффузионно-непрозрачной (рис. 3, c), то она блокирует диффузию кислорода в активный металлический электрод, что не приводит к существенному изменению концентрации вакансий в слое функционального диэлектрика ZrO<sub>2</sub>(Y). Такие структуры изначально находятся в непроводящем состоянии и требуют проведения электроформовки.

Следует отметить интересную особенность — оба типа структур, изначально находящиеся в проводящем или непроводящем состояниях и прошедшие процедуры антиформовки и электроформовки, соответственно, после нескольких циклов измерения ВАХ не демонстрировали при последующих измерениях существенных различий в величинах токов в СНС и СВС и напряжениях переключения  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$ .

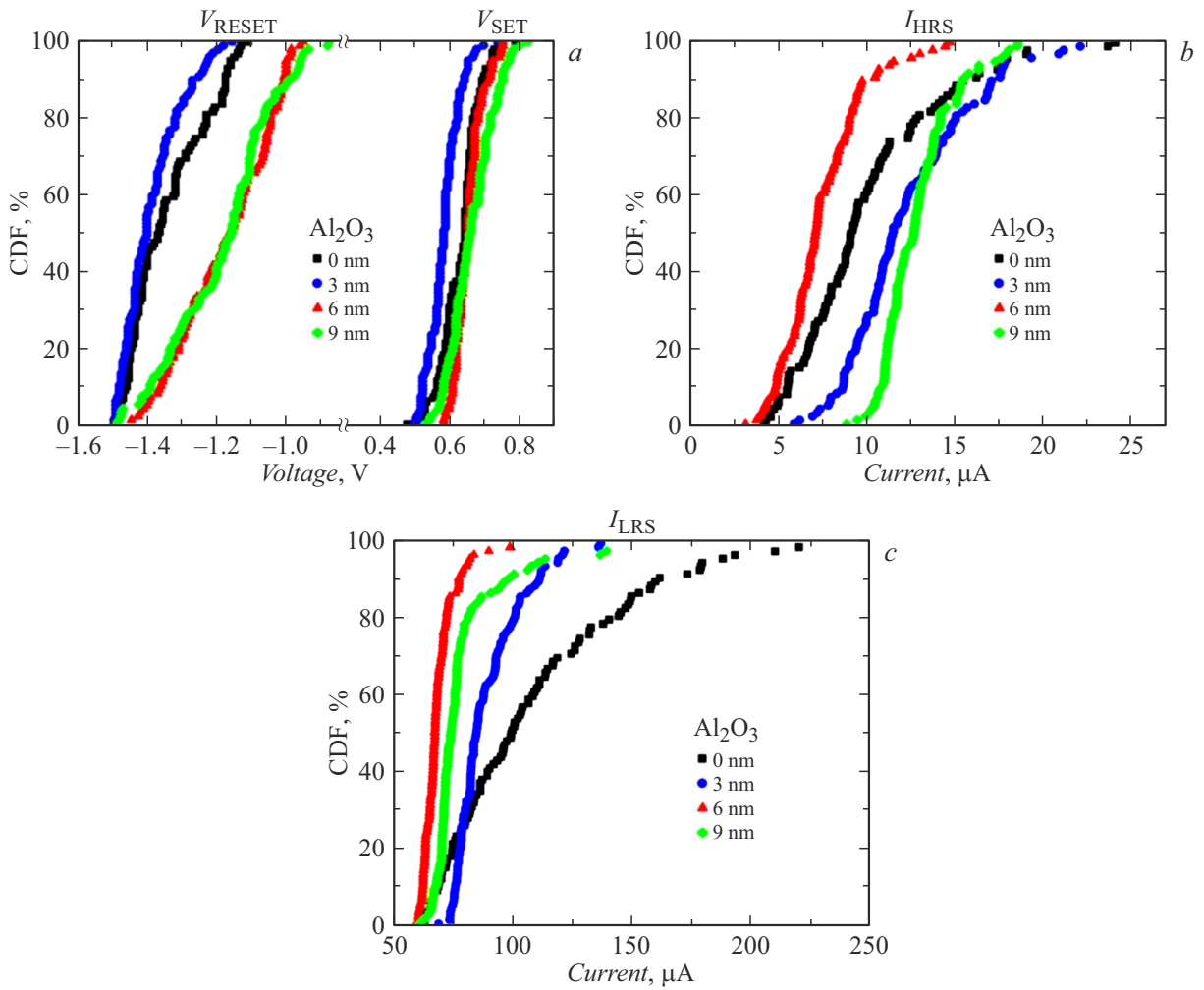
Результаты измерений ВАХ структур Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt с различной толщиной дополнительного изолирующего слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показаны на рис. 4. Для всех

исследованных структур напряжения переключения не превышали значения  $\pm 1.5$ –2 В. На рис. 5 представлены результаты статистической обработки серий ВАХ на рис. 4. Видно, что напряжения переключения  $V_{SET}$  и их разброс практически не изменяются при добавлении слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, разброс напряжений  $V_{RESET}$  незначительно возрастает при увеличении толщины (в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 6 и 9 нм) (рис. 5, a). В то же время наличие слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно уменьшает разброс значений тока (рис. 5, b, c), особенно в СНС.

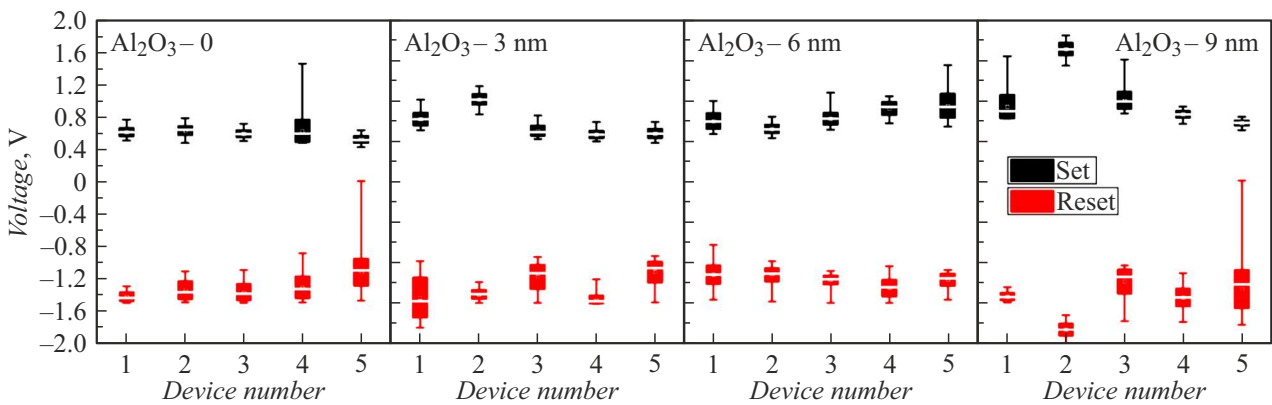
Изменчивость параметров резистивного переключения от устройства к устройству показана на рис. 6 и 7. Видно, что напряжения переключения  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$  незначительно меняются при добавлении дополнительного изолирующего слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следует отметить существенно меньший разброс токовых состояний в структуре Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6 нм)/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt, несмотря на самый маленький токовый коридор (рис. 7).

Тесту на выносливость к многократному РП были подвергнуты по 5 структур Ta/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt и Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6 нм)/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt. Все они выдержали свыше  $1 \cdot 10^6$  циклов РП в импульсном режиме, сохранив





**Рис. 5.** Кумулятивные функции распределений (CDF) напряжений переключения  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$  (a) и токовых состояний мемристора (при напряжении чтения  $V_{read} = 0.15$  V)  $I_{HRS}$  (b) и  $I_{LRS}$  (c) от цикла к циклу по данным ВАХ, изображенных на рис. 4.

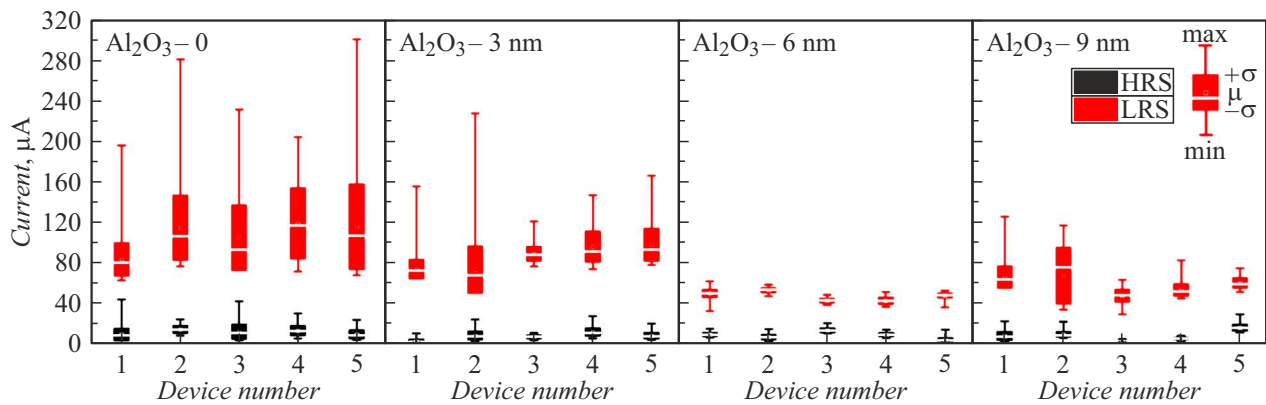


**Рис. 6.** Зависимость вариальности напряжений переключения  $V_{SET}$  и  $V_{RESET}$  от устройства к устройству для структур Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt с разной толщиной слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

напряжения переключений в высокоомное и низкоомное состояния и токовые коридоры.

Улучшение стабильности токов в СНС не зависит от исходного резистивного состояния мемристорной

структуры. Предполагается, что в случае локальной неоднородности слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3, b) часть филамента может локализоваться в местах такой неоднородности, что связано с ограниченной латеральной диффузионной



**Рис. 7.** Зависимость вариабельности токов (при напряжении чтения  $V_{\text{Read}} = 0.15 \text{ V}$ )  $I_{\text{HRS}}$  и  $I_{\text{LRS}}$  от устройства к устройству для структур Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt с разной толщиной слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

подвижностью ионов кислорода (кислородных вакансий) в оксиде алюминия. Это способствует сохранению места разрушения и последующего восстановления филамента при циклических переключениях. В случае однородного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3, *c*) изначально сформированная в процессе электроформовки в двухслойной структуре Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y) часть филамента в слое Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также может сохраняться из-за ограниченной диффузии кислородных вакансий в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это обусловлено высокими значениями энергии образования кислородных вакансий в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6–8 eV [27,31]) и энергии активации миграции ионов кислорода по кислородным вакансиям (1.3–1.7 eV [28,31]) по сравнению с соответствующими значениями для ZrO<sub>2</sub>(Y).

## Заключение

Проведено экспериментальное исследование влияния дополнительного диэлектрического слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его толщины (0, 3, 6 и 9 nm) на параметры резистивного переключения мемристорных структур Ta/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y)/Pt.

Обнаружено, что мемристоры, изготовленные методом магнетронного распыления, без слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также при малой его толщине (3 nm) изначально находятся в проводящем состоянии и для начала резистивных переключений требуют проведения антиформовки при напряжениях, практически не отличающихся от напряжений  $V_{\text{RESET}}$  при последующих резистивных переключениях.

Структуры с дополнительным диэлектрическим слоем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 6 и 9 nm могут изначально находиться как в проводящем, так и в непроводящем состояниях. Установлено, что оба типа структур, изначально находящиеся в различных резистивных состояниях и прошедшие процедуры антиформовки и электроформовки, после нескольких циклов измерения ВАХ не демонстрировали при последующих измерениях существенных различий в величинах токов и напряжениях переключения.

Результаты исследования показали, что использование дополнительного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> улучшает стабильность токовых состояний, что наиболее выражено при толщине Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6 nm. При этом существенного влияния на величины напряжений переключения и их разброс наличие дополнительного слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не оказывает.

Импульсные измерения демонстрируют более 10<sup>6</sup> резистивных переключений, что делает возможным использование структур на основе двухслойного диэлектрика Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y) в качестве элементов энергонезависимой резистивной памяти.

Полученные результаты могут быть использованы для изготовления „бесформовочных“ мемристорных структур, что актуально для КМОП-интеграции подобных устройств.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № FSWR-2022-0009. 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] D. Zhu, Y. Li, W. Shen, Z. Zhou, L. Liu, X. Zhang. *J. Semicond.*, **38** (7), 071002 (2017). DOI: 10.1088/1674-4926/38/7/071002
- [2] А.Н. Михайлов, Е.Г. Грязнов, В.И. Лукоянов, М.Н. Коряжкина, И.А. Борданов, С.А. Щаников, О.А. Тельминов, М.В. Иванченко, В.Б. Казанцев. *Физмат*, **1** (1), 42 (2023). DOI: 10.56304/S2949609823010021
- [3] F. Zahoor, T.Z.A. Zulkifli, F.A. Khanday. *Nanoscale Res. Lett.*, **15** (1), 90 (2020). DOI: 10.1186/s11671-020-03299-9



- [4] J.S. Lee, S. Lee, T.W. Noh. Appl. Phys. Rev., **2** (3), 031303 (2015). DOI: 10.1063/1.4929512
- [5] D.S. Jeong, R. Thomas, R.S. Katiyar, J.F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, C.S. Hwang. Rep. Prog. Phys., **75** (7), 076502 (2012). DOI: 10.1088/0034-4885/75/7/076502
- [6] X.-D. Huang, Y. Li, H.-Y. Li, K.-H. Xue, X. Wang, X.-S. Miao. IEEE Electron Device Lett., **41** (4), 549 (2020). DOI: 10.1109/LED.2020.2977397
- [7] T.-L. Tsai, Y.-H. Lin, T.-Y. Tseng. IEEE Electron Device Lett., **36** (7), 675 (2015). DOI: 10.1109/LED.2015.2428719
- [8] D. Ielmini. Semicond. Sci. Technol., **31** (6), 063002 (2016). DOI: 10.1088/0268-1242/31/6/063002
- [9] H. Wu, X. Li, M. Wu, F. Huang, Z. Yu, H. Qian. IEEE Electron Device Lett., **35** (1), 39 (2014). DOI: 10.1109/LED.2013.2288311
- [10] M. Trapatseli, S. Cortese, A. Serb, A. Khiat, T. Prodromakis. J. Appl. Phys., **121** (18), 184505 (2017). DOI: 10.1063/1.4983006
- [11] L. Alekseeva, T. Nabatame, T. Chikyow, A. Petrov. Jpn. J. Appl. Phys., **55** (8S2), 08PB02 (2016). DOI: 10.7567/JJAP.55.08PB02
- [12] U. Chand, C.-Y. Huang, T.-Y. Tseng. IEEE Electron Device Lett., **35** (10), 1019 (2014). DOI: 10.1109/LED.2014.2345782
- [13] M. Ismail, H. Abbas, C. Choi, S. Kim. J. Alloys Compd., **835**, 155256 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155256
- [14] О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, А.И. Белов, А.П. Касаткин, А.Н. Михайлов. Письма в ЖТФ, **40** (3), 12 (2014).
- [15] L. Jiang, Y. Jin, Y. Zhao, J. Meng, J. Zhang, X. Chen, X. Wu, Y. Xiao, Z. Tao, B. Jiang, X. Wen, C. Ye. Adv. Phys. Res., **2** (5), 2200086 (2023). DOI: 10.1002/apxr.202200086
- [16] X.A. Tran, H.Y. Yu, B. Gao, J.F. Kang, X.W. Sun, Y.-C. Yeo, B.Y. Nguyen, M.F. Li. IEEE Electron Dev. Lett., **32** (9), 1290 (2011). DOI: 10.1109/LED.2011.2161259
- [17] C.-Y. Huang, J.-H. Jieng, W.-Y. Jang, C.-H. Lin, T.-Y. Tseng. ECS Solid State Lett., **2** (8), 63 (2013). DOI: 10.1149/2.006308ssl
- [18] Z. Chen, F. Zhang, B. Chen, Y. Zheng, B. Gao, L. Liu, X. Liu, J. Kang. Nanoscale Res. Lett., **10** (1), 70 (2015). DOI: 10.1186/s11671-015-0738-1
- [19] R. Han, P. Huang, Y. Zhao, Z. Chen, L. Liu, X. Liu, J. Kang. Nanoscale Res. Lett., **12** (1), 37 (2017). DOI: 10.1186/s11671-016-1807-9
- [20] J. Woo, K. Moon, J. Song, S. Lee, M. Kwak, J. Park, H. Hwang. IEEE Electron Dev. Lett., **37** (8), 994 (2016). DOI: 10.1109/LED.2016.2582859
- [21] M. Akbari, M.-K. Kim, D. Kima, J.-S. Lee. RSC Adv., **7** (27), 16704 (2017). DOI: 10.1039/C6RA26872B
- [22] M.K. Mahadevaiah, E. Perez, M. Lisker, M.A. Schubert, E.P.B. Quesada, C. Wenger, A. Mai. Electronics, **11** (10), 1540 (2022). DOI: 10.3390/electronics11101540
- [23] L. Chen, Y.-W. Dai, Q.-Q. Sun, J.-J. Guo, P. Zhou, D.W. Zhang. Solid State Ionics, **273**, 66 (2015). DOI: 10.1016/j.ssi.2014.08.014
- [24] K.-M. Persson, M.S. Ram, L.-E. Wernersson. IEEE J. Electron Dev. Society, **9**, 564 (2021). DOI: 10.1109/JEDS.2021.3079398
- [25] J. Liu, H. Yang, Z. Ma, K. Chen, X. Zhang, X. Huang, S. Oda. J. Phys. D: Appl. Phys., **51** (2), 025102 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa9c15
- [26] J. Robertson. The Europ. Phys. J. Appl. Phys., **28** (3), 265 (2004). DOI: 10.1051/epjap:2004206
- [27] *Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications*. Ed. by D. Ielmini, R. Waser (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2016)
- [28] Y. Guo, J. Robertson. Appl. Phys. Lett., **105** (22), 223516 (2014). DOI: 10.1063/1.4903470
- [29] M. Gerasimova, A. Ivanov, D. Mazing, D. Chigirev, N. Andreeva. J. Phys.: Conf. Ser., **1697** (1), 012129 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012129
- [30] A.N. Mikhaylov, M.N. Koryazhkina, D.S. Korolev, A.I. Belov, E.V. Okulich, V.I. Okulich, I.N. Antonov, R.A. Shuisky, D.V. Guseinov, K.V. Sidorenko, M.E. Shenina, E.G. Gryaznov, S.V. Tikhov, D.O. Filatov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum, O.N. Gorshkov, A.V. Emelyanov, K.E. Nikiruy, V.V. Rylkov, V.A. Demin, B. Spagnolo. In: *Metal Oxides for Non-volatile Memory* ed. by P. Dimitrakis, I. Valov, S. Tappertzshofen (Elsevier, 2022)
- [31] 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, 2012)
- [32] В.Г. Заводинский. ФТТ, **46** (3), 441 (2004).
- [33] 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
- [34] 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
- [35] A.V. Emelyanov, K.E. Nikiruy, V.A. Demin, V.V. Rylkov, A.I. Belov, D.S. Korolev, E.G. Gryaznov, D.A. Pavlov, O.N. Gorshkov, A.N. Mikhaylov, P. Dimitrakis. Microelectron. Engineer., **215**, 110988 (2019). DOI: 10.1016/j.mee.2019.110988
- [36] 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
- [37] F. Iacona, R. Kelly, G. Marletta. J. Vac. Sci. Technol. A, **17** (5), 2771 (1999). DOI: 10.1116/1.581943
- [38] 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
- [39] O.N. Gorshkov, A.N. Mikhaylov, A.P. Kasatkin, S.V. Tikhov, D.O. Filatov, D.A. Pavlov, A.I. Belov, M.N. Koryazhkina, A.I. Bobrov, N.V. Malekhonova, E.G. Gryaznov, I.N. Antonov, M.E. Shenina. J. Phys.: Conf. Ser., **741** (1), 012174 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/741/1/012174
- [40] A. Kindsmüller, A. Meledin, J. Mayer, R. Waser, D. Wouters. Nanoscale, **11** (39), 18201 (2019). DOI: 10.1039/c9nr06624a
- [41] C.-Y. Lin, C. Wu, C.-Y. Wu, T.-C. Lee, F.-L. Yang, C. Hu, T. Tseng. IEEE Electron Dev. Lett., **28** (5), 366 (2007). DOI: 10.1109/LED.2007.894652
- [42] S. Chen, I. Valov. Adv. Mater., **34** (3), 2105022 (2022). DOI: 10.1002/adma.202105022
- [43] J. Liu, H. Yang, Z. Ma, K. Chen, X. Zhang, X. Huang, S. Oda. J. Phys. D: Appl. Phys., **51** (2), 025102 (2017). DOI: 10.1088/1361-6463/aa9c15
- [44] S. Liu, Y. Sun, B. Song, Z. Li, H. Liu, Q. Li. Phys. Lett. A, **383** (30), 125877 (2019). DOI: 10.1016/j.physleta.2019.125877

- [45] J.W. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul, J. Rodriguez. *IEEE Transactions on Electron Dev.*, **50** (8), 1771 (2003). DOI: 10.1109/TED.2003.815141
- [46] 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
- [47] M. Lanza, G. Bersuker, M. Porti, E. Miranda, M. Nafria, X. Aymerich. *Appl. Phys. Lett.*, **101** (19), 193502 (2012). DOI: 10.1063/1.4765342