Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ»
(ТУСУР)

На правах рукописи

Свириденко Мария Андреевна

Технология получения и исследование электрофизических свойств тонких пленок оксидов металлов для создания мемристорных элементов памяти

Специальность 1.3.5 - Физическая электроника

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Сахаров Юрий Владимирович,
доктор технических наук,
доцент

Томск 2026

Оглавление

Введение 4
ГЛАВА 1. МЕМРИСТОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПАМЯТИ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ 14
1.1 Современное состояние исследований в области создания мемристорных элементов памяти 14
1.2 Основные характеристики мемристорных элементов памяти 19
1.3 Структура и характеристики мемристорных элементов памяти на основе тонких пленок оксидов металлов 26
1.4 Технологии осаждения тонких диэлектрических пленок оксидов металлов 31
Выводы по первой главе 36
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПОДГОТОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ..36
2.1 Методы очистки поверхности перед напылением 39
2.2 Выбор материалов для создания мемристора 42
2.2.1 Выбор материала подложки 42
2.2.2 Материалы для маски 44
2.2.3 Выбор материала нижнего электрода 44
2.2.4 Выбор материалов верхнего электрода 47
2.3 Оборудование для осаждения тонкопленочных покрытий 48
2.4 Оборудование и методики исследования свойств тонкопленочных покрытий 49
2.5 Оборудование и методика измерения характеристик мемристорных структур 56
Выводы по второй главе 58
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ZrO_2 ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ 59

3.1 Исследование электрофизических свойств и изготовление мемристорного элемента памяти на основе тонких пленок ZrO2 59

3.2 Разработка структуры и топологии мемристорного элемента памяти на основе тонких пленок ZrO_2 79

3.3 Исследование характеристик мемристорного элемента памяти на основе тонких пленок ZrO_2 82

Выводы по третьей главе……..89

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ HfO_2 ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ 91

4.1 Исследование электрофизических свойств мемристорного элемента памяти и его изготовлениение на основе тонких пленок HfO_2 92

4.2 Разработка структуры и топологии мемристорного элемента памяти на основе тонких пленок HfO_2 109

4.3 Исследование характеристик мемристорного элемента памяти на основе тонких пленок HfO_2 113

Выводы по четвёртой главе 117

Заключение 119

Список использованных источников 122

ПРИЛОЖЕНИЕ А (справочное) Копии актов о внедрении результатов диссертационной работы……..133

ПРИЛОЖЕНИЕ Б (справочное) Копии охранных документов на результаты интеллектуальной деятельности 136

Введение

Актуальность темы исследования

Микро- и наноэлектроника развиваются быстро, и это создаёт спрос на новые вычислительные средства. Причина проста: у DRAM (Dynamic Random-Access Memory – динамическая память с произвольным доступом) и Flash накопились проблемы масштабирования. Чем меньше активный элемент, тем сильнее дают о себе знать физические ограничения. На этом фоне внимание исследователей смещается к энергонезависимой памяти на мемристорах – она переключается быстро, потребляет мало энергии и допускает высокую плотность интеграции.

Мемристор занимает в электрической цепи место, которое до него оставалось свободным рядом с резистором, конденсатором и индуктивностью, – это четвёртый пассивный элемент. Практический смысл такого соседства — энергонезависимое запоминающее устройство. Кроме этого, мемристор умеет менять проводимость плавно, а значит, может вести себя подобно синапсу мозга. Отсюда — путь к процессорам с нейроморфной архитектурой, которые обрабатывают изображения или речь на порядки эффективнее привычных схем, не проигрывая в скорости и почти не расходуя энергию [1].

Ещё одна возможность — вычисления прямо в памяти, без гонки данных между процессором и накопителем. Это снимает ограничение неймановской архитектуры и открывает дорогу устройствам, которые подстраиваются под задачу на ходу: от мобильных гаджетов до автономных роботов [2].

Широкому внедрению мешают два фактора — нестабильность параметров и ограниченная долговечность элементов. При этом потенциал этой технологии признают: мемристоры уже сейчас называют одной из основ электроники будущего, от сверхбыстрой памяти до искусственного интеллекта нового поколения [3, 4].

Среди материалов для мемристорных структур отдельно выделяются оксид гафния и оксид циркония. У них высокая диэлектрическая

проницаемость, хорошая термическая и химическая стабильность, а под действием электрического поля в них формируются проводящие каналы. Эти свойства делают мемристор перспективным кандидатом для элементов энергонезависимой памяти. Именно они нужны современной электронике.

Объектом исследования выступают мемристорные структуры $TiN/HfO_2/TiN/W$ и $TiN/Ti/ZrO_2/W$.

Предметом исследования является установление корреляционных связей между технологическими параметрами реактивного магнетронного распыления и структурно-морфологическими свойствами тонких диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2, а также электрическими параметрами мемристорных элементов памяти на их основе.

Цель исследования – разработка технологии формирования тонких диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2, а также анализ их электрофизических свойств для создания мемристорных элементов энергонезависимой памяти.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1) отработать режимы получения тонких диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2 методом магнетронного распыления для получения мемристорных элементов памяти;

2) провести исследование влияния режимов получения тонких диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2 на их электрофизические свойства, морфологию и внутреннюю структуру;

3) оптимизировать технологические параметры осаждения и толщину тонких диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2, обеспечивающих высокую воспроизводимость и стабильность характеристик мемристорных элементов энергонезависимой памяти;

4) провести подбор материалов электродов, совместимых с тонкими диэлектрическими слоями ZrO_2 и HfO_2, а также отработать технологию их получения, обеспечивающую стабильность переключения и высокие электрические характеристики мемристорных элементов памяти;

5) определить основные параметры мемристорных структур на основе диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2; оценить перспективы их использования для создания мемристорных элементов энергонезависимой памяти.

Научная новизна работы заключается в следующем**:**

1) определены оптимальные условия формирования стехиометрических плёнок ZrO_2 с шероховатостью менее 1 нм методом реактивного магнетронного распыления: скорость осаждения 0.2 Å/с, расход кислорода 9 см³/мин, ток разряда 0.6 А, давление 0.15 Па;

2) установлено, что формирование в пленках ZrO_2 нанокомпозитной структуры, состоящей из ультрамелких кристаллических областей (1–2 нм), заключенных в аморфной матрице, способствует воспроизводимому VCM-механизму резистивного переключения;

3) показано, что наличие ультрамелких кристаллических областей (1–2 нм) в аморфной матрице пленок ZrO_2 обеспечивает высокую воспроизводимость вольт-амперных характеристик мемристоров в режиме переключения;

4) достигнуто отношение сопротивлений R_{off}/R_{on} = 16.45 для мемристоров на основе ZrO_2;

5) установлена количественная взаимосвязь между шероховатостью диэлектрического слоя мемристора и отношением сопротивлений R_{off}/R_{on}: увеличение шероховатости свыше 1 нм приводит к снижению R_{off}/R_{on} вследствие возникновения областей с локальной повышенной напряженностью электрического поля;

6) доказано, что уменьшение шероховатости пленок ZrO_2 менее 1 нм способствует более равномерному распределению электрического поля на границе раздела «электрод – активный слой», что увеличивает вклад шоттковской эмиссии в низкопольной области вольт-амперных характеристик и улучшает их основные параметры;

7) экспериментально подтверждено, что использование инертных электродов из нитрида титана (TiN) в мемристорных структурах TiN/HfO_2/TiN

исключает электрохимический механизм (ECM) переключения и обеспечивает стабильный VCM-механизм с биполярной полярностью и отношением сопротивлений $R_{off}/R_{on} \approx 10$.

Таким образом, научная новизна работы заключается в комплексном подходе к разработке и исследованию мемристорных элементов памяти, а также в установлении корреляционных связей между технологическими параметрами реактивного магнетронного распыления, структурно-морфологическими свойствами и электрическими параметрами мемристорных элементов памяти на основе тонких диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2.

Практическая значимость работы:

1) оптимизированы параметры осаждения тонких диэлектрических пленок ZrO_2 и HfO_2 с использованием магнетронного распыления: мощности разряда (300 Вт), расхода кислорода для ZrO_2 = 9 $см^3$/мин для ZrO_2 = 11 $см^3$/мин и давления 0.2 Па, что позволило получить пленки с высокой однородностью, низкой шероховатостью и заданным стехиометрическим составом;

2) созданы экспериментальные образцы мемристоров с симметричными электродами из TiN и вспомогательными слоями W, обладающие отношением сопротивлений R_{off}/R_{on} для оксида циркония более 16 и для оксида гафния не менее 10. Полученные результаты подтверждают возможность использования данных структур для создания энергонезависимой памяти нового поколения с конкурентными параметрами по отношению к традиционным Flash- и DRAM-технологиям;

3) установлено влияние морфологии и элементного состава пленок на характеристики мемристоров. Комплексный анализ методами АСМ, СЭМ, EDS и ИК-спектроскопии позволил выявить корреляцию между структурой пленок и их электрофизическими свойствами. Это дает возможность целенаправленно модифицировать материалы для улучшения параметров элементов памяти;

4) достигнуто отношение сопротивлений R_{off}/R_{on} = 16.45 для структур TiN/Ti/ZrO_2/W, что создает перспективы практической реализации в качестве основы для создания энергонезависимых мемристоров.

Разработанные технологические основы могут найти широкое практическое применение при разработке и изготовлении многофункциональных тонкопленочных устройств на основе структур металл-диэлектрик-металл.

Методология и методы исследования

В работе применена методология комплексного подхода, включающая теоретический анализ, экспериментальные исследования и аналитическую обработку данных.

В диссертационном исследовании проведен анализ литературы, включающий в себя системный обзор отечественных и зарубежных публикаций, позволивший определить текущее состояние проблемы и выявить направления для дальнейших исследований.

Значительное внимание уделено экспериментальным методам. Метод реактивного магнетронного распыления был применен для создания структур мемристорных элементов памяти. Метод литографии использован для формирования мемристорных структур. Измерения вольт-амперных характеристик проведено с использованием специализированного оборудования.

Кроме того, использованы физико-химические методы анализа. Так, например, элементный анализ проводился на энергодисперсионном спектрометре, морфология образцов изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Для определения степени достоверности эксперимента и обоснования практического использования разработанных методов проведен сравнительный анализ полученных результатов с данными, представленными в научной литературе.

Научные положения, выносимые на защиту**:**

1) формирование ультрамелких кристаллических областей размером порядка 1-2 нм, заключенных в аморфной матрице пленок ZrO_2, полученных методом магнетронного распыления в режиме полного окисления мишени, обеспечивает наилучшее соотношение сопротивлений R_{off}/R_{on} = 16.45 и снижение количества локальных пробоев, что определяет воспроизводимость ВАХ мемристоров в режиме переключения;

2) уменьшение шероховатости пленок ZrO_2 менее 1 нм путем подбора оптимальной скорости осаждения способствует более равномерному распределению электрического поля на границе раздела "электрод – активный слой", что увеличивает вклад шоттковской эмиссии в низкопольной области ВАХ и улучшает воспроизводимость ВАХ в режиме переключения;

3) мемристорные структуры $TiN/HfO_2/TiN$, изготовленные с применением Т-образной топологии верхнего электрода на основе TiN, исключают электрохимический механизм (ECM) и обеспечивают надежный VCM-механизм переключения с биполярной полярностью и соотношением сопротивлений R_{off}/R_{on} порядка 10.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований по разработке и изучению мемристорных структур на основе тонких пленок оксидов циркония и гафния. На всех этапах работы результаты исследований обсуждались с научным руководителем Ю.В. Сахаровым, д.т.н., заведующим кафедрой физической электроники, и П.Е. Трояном, д.т.н., профессором кафедры физической электроники, которые оказывали методическую помощь, а также консультативную поддержку.

Автором разработаны мемристорные структуры с симметричными электродами из TiN и вспомогательными слоями W. Мемристоры выполнены в рамках академического партнёрства в лаборатории наноматериалов и наноэлектроники на базе Технологического парка ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет» совместно с младшим научным сотрудником

Н.А. Шулаевым. Исследование структурно-морфологических особенностей, фазового состава (по данным дифрактограмм), оптических параметров (показатель преломления, ИК-спектроскопия), частотных характеристик и элементного анализа характеристик разработанных структур проведено в лабораториях ТУСУР совместно с младшим научным сотрудником А. Уразбековым.

Автором проведен анализ полученных результатов, включая обработку экспериментальных данных, выявление закономерностей и формулировку научных выводов. Все ключевые положения и заключения диссертационной работы основаны на личных исследованиях автора.

Автор принимал участие в реализации проекта «Разработка механизма переключения и технологии изготовления элемента памяти мемристорного типа». Проект выполнялся в 2023 году коллективом кафедры физической электроники ТУСУР в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

Достоверность результатов подтверждена

Достоверность полученных результатов обеспечивается корректным теоретическим обоснованием, базирующимся на известных моделях резистивного переключения в тонкоплёночных структурах металл–диэлектрик–металл, а также согласованностью полученных экспериментальных данных с результатами, опубликованными в современной научной литературе по мемристорным структурам.

Надёжность выводов подтверждается применением стандартных методов экспериментальных исследований с использованием современной измерительной аппаратуры. Полученные закономерности устойчиво воспроизводятся на различных сериях образцов, что подтверждается статистической значимостью результатов и исключает их случайный характер.

Основные положения диссертации прошли апробацию на представительных международных и всероссийских научных конференциях, а

результаты опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, что позволяет научному сообществу верифицировать сделанные выводы. Совокупность перечисленных факторов свидетельствует о высокой степени достоверности проведённых исследований.

Использование результатов исследований:

1) получен акт внедрения результатов диссертационной работы в инициативном научном проекте «Разработка механизма переключения и технологии изготовления элемента памяти мемристорного типа» в 2023 году коллективом кафедры физической электроники ТУСУР в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет - 2030»;

2) получен акт внедрения результатов диссертационной работы в деятельность лаборатории мемристорных материалов ТюмГУ;

3) получен акт внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс кафедры физической электроники Института радиоэлектронной техники ТУСУР;

4) результаты диссертационной работы использованы в ходе выполнения научного проекта «Теоретические исследования и экспериментальная разработка оптической приставки для анализа параметров компонентов высокоскоростных волоконно-оптических систем передачи аналогового и цифрового сигналов», выполняемого при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № FEWM-2024-0004 от 17.01.2024.

Апробация результатов работы

Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на всероссийских и международных научно-практических конференциях:

1. Международная научно-практическая конференция «Электронные средства и системы управления» (МНПК ЭСиСУ-2022). — Томск: Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), 2022.

2. XXVII Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Научная сессия ТУСУР — 2022», посвящённая 60-летию ТУСУРа. — Томск, 2022.

3. II Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы науки и техники», посвященная 70-летию ИМИ – ИжГТУ и 60-летию СПИ (филиал) ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова». - Сарапул: УИР ИжГТУ имени М. Т. Калашникова, 2022.

4. Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук. - Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2022.

5. 2024 IEEE 25th International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials (EDM).

6. XX Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Научная сессия ТУСУР — 2025», 21–23 мая 2025 г. — Томск, 2025.

Публикации

На основе материалов диссертации было опубликовано 9 научных работ. Среди них 2 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций по специальности 1.3.5 - «Физическая электроника», 1 статья в рецензируемом журнале и 6 работ в сборниках материалов всероссийских и международных конференций. Подана одна заявка на получение патента на изобретение. Она находится на стадии «Уведомление о положительном результате формальной экспертизы».

Структура и объем работы

Диссертация включает введение, 4 главы, заключение и список литературы. Объем работы составляет 138 страниц, 46 рисунков, 6 формул, 16 таблиц, список из 125 наименований источников и 2 приложения.

Структура работы:

Во введении дана оценка актуальности диссертационной работы на основе аналитического обзора, сформулированы цель и задачи работы, а также приведены научные положения, выносимые на защиту. Сформулирована научная новизна и практическая значимость полученных результатов, кратко изложена структура и представлено содержание диссертационной работы.

В первом разделе рассмотрены современные исследования в области мемристоров, их отличия от других типов памяти, описаны материалы для создания мемристоров (особенно оксиды циркония и гафния), а также технологии осаждения тонких пленок для изготовления мемристорных элементов памяти. Особое внимание уделено структуре и характеристикам мемристоров на основе оксидов металлов.

Во втором разделе описаны методы очистки поверхностей перед нанесением тонкопленочных слоев, технологии получения тонких пленок для создания мемристорных элементов памяти, а также оборудование для создания и исследования пленок. Приведены протоколы обработки подложек и анализа свойств покрытий.

В третьем разделе представлены результаты разработки структуры мемристоров на основе диоксида циркония. Изучены морфологические, электрофизические и оптические свойства диоксида циркония и мемристорных структур. Проведён анализ влияния режимов осаждения на характеристики элементов памяти.

В четвёртом разделе описаны этапы создания мемристоров с использованием диоксида гафния. Описан выбор материалов и топологии мемристора, исследованы механизмы резистивного переключения, проведен анализ кристаллической структуры диоксида гафния, скоростей осаждения и измерены ИК-спектры.

В заключении диссертационной работы обобщены полученные экспериментальные данные исследования и сформулированы основные результаты, выполненного диссертационного исследования.

ГЛАВА 1. МЕМРИСТОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПАМЯТИ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

1.1 Современное состояние исследований в области создания мемристорных элементов памяти

В микро- и наноэлектронике широко используются диэлектрические слои, работающие в сильных электрических полях (E $>10^6$ В/см). В этой области полей в диэлектрике возможен разогрев электронного газа и сопровождающие его явления: эмиссия электронов в вакуум, свечение, эффект переключения памяти. На базе указанных эффектов возможно создание элементов нано- и микроэлектроники [5].

Один из новейших элементов наноэлектроники — мемристор с энергонезависимой памятью. Предполагается, что этот элемент должен стать основой нового поколения энергонезависимой памяти [6].

Мемристоры применяются в трех областях:

- энергонезависимая память с высокой плотностью упаковки элементов, и низким энергопотреблением, способная объединить в одном устройстве оперативную и постоянную память;

- устройства процессинга, предназначенные для обработки информации или данных внутри памяти, оптимизированные для параллельных вычислений;

- аппаратные искусственные нейросети.

В реализации мемристоры характеризуются существенно более низкой технологической сложностью по сравнению с кремниевыми транзисторами и обладают высокой плотностью упаковки. Они могут хранить информацию энергонезависимо, что существенно сократит энергопотребление. Кроме того, мемристоры могут воспроизводить некоторые функции синапса мозга, что делает возможным применение их для создания искусственных нейросетей.

Применение любых новых элементов требует совместимости с уже существующими технологическими процессами. Данная задача очень трудно реализуется на сегодняшний день [7].

В настоящее время технология мемристоров переживает бурное развитие благодаря своей уникальной способности эффективно обрабатывать большие объёмы данных и воспроизводить свойства синапсов.

В связи с этим представляет интерес анализ текущего состояния мировых исследований в области мемристорных технологий, а также обзор существующих на данный момент технических решений [8].

Следует отметить, что впервые концепт мемристора был предложен Леоном Чуа в 1971 году. В качестве элемента, устанавливающего соотношение между прошедшим зарядом и изменением магнитного потока. Однако позже автор распространил это определение на любые двухполюсники, способные изменять свое сопротивление и энергонезависимо сохранять состояние, именно с этого началась история развития мемристора.

Далее развитие мемристоров продолжила фирма Hewlett-Packard, которая в апреле 2010 года объявила о прогрессе в исследованиях мемристора: в лабораториях компании разработаны образцы ячеек со стороной 3 нм и скоростью переключения около одной наносекунды. Кроме того, учёным удалось создать трёхмерный массив таких элементов, он способен выполнять логические операции и работать аналогично синапсам – "сигнальным линиям" между нейронными клетками в мозге человека [9].

В ФГУП «НИИФП им. Ф.В. Лукина» начаты работы по разработке технологических процессов атомно-слоевого осаждения и магнетронного распыления. Цель — формирование мемристоров для СБИС (сверхбольшая интегральная схема) технологического уровня 32 нм. Основной топологический вариант изготовления мемристоров — пересечение взаимно перпендикулярных шин нижнего (первого) и верхнего (второго) слоёв металла. Простейший мемристор с такой структурой и несёт главные достоинства резистивной памяти [10].

В этой области есть и более ранние исследования. В 2015 году были проведены эксперименты, в которых устройство основано на полимерных слоях. Результат показал: мемристоры способны стабильно и повторяемо переключаться между состояниями высокого и низкого сопротивления. Это и стало опорой для последующих разработок [11].

В 2016 году команда Стэна Уильямса в HP Labs создала первую масштабируемую кроссбар-архитектуру на основе мемристоров. Их устройство представляло собой матрицу 32×32 элемента, где каждый мемристор выступал в роли искусственного синапса. Особенностью стало использование двойного слоя TiO_2, в котором формирование и разрыв проводящих нитей происходили за счет миграции ионов кислорода. Это позволило добиться 1000 циклов переключения с сохранением состояния в течение 10 лет - беспрецедентные показатели для того времени [12].

Параллельно в MIT группа Джошуа Янга исследовала механизмы переключения в HfO_2-мемристорах. Их ключевое открытие 2017 года заключалось в обнаружении электротермического эффекта: локальный нагрев до 600°C в нанометровых областях существенно ускорял миграцию кислородных вакансий. Это объяснило разброс параметров устройств и позволило разработать алгоритмы точного управления сопротивлением [13].

В 2018 году Вэй Лу из Мичиганского университета представил нейроморфный чип с 256 мемристорами, реализующий механизм STDP-пластичности. Уникальность системы заключалась в аналоговом изменении проводимости каждого элемента с 256 дискретными уровнями. При обучении распознаванию рукописных цифр MNIST чип достиг точности 89,2%, потребляя при этом всего 0,3 пДж на синаптическую операцию – в 10000 раз меньше, чем кремниевые аналоги [14].

Работа Абу Себастьяна в IBM Research (2019) продемонстрировала первый полноценный мемристорный ускоритель матричных операций. Массив 512×512 элементов на базе TaO_x выполнял умножение матриц 8-битных чисел за один такт с энергопотреблением 0.2 пДж на операцию. Ключевым

новшеством стала гибридная CMOS-мемристорная архитектура, где аналоговые вычисления сочетались с цифровым управлением [15].

В 2019 году группа ученых из Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского в журнале Journal of Statistical Mechanics представила работу, связанную с явлением резистивного переключения в мемристоре на основе многослойной структуры $ZrO_2(Y)/Ta_2O_5$ под воздействием сигнала белого гауссовского шума, отметив, что подложка Ta_2O_5 способствует улучшению параметров переключения за счет самоформирования обогащенных танталом нановключений, выступающих в роли концентраторов электрического поля и облегчающих рост токопроводящих нитей [16].

В 2020 году Шрирам Раманатан из Университета Пердью открыл протон-управляемые мемристоры на основе $NdNiO_3$. Его исследование сводилось к тому, что при подаче напряжения происходила обратимая инжекция протонов из ионного геля, изменяющая сопротивление материала на 5 порядков. Устройства работали при комнатной температуре и демонстрировали рекордную стабильность - 10^6 циклов переключения без деградации [17].

В 2020 году в «Вестнике Тюменского государственного университета» вышла работа А.Х. Ибрагима и С.Ю. Удовиченко, в которой была предложена математическая модель для описания резистивных состояний и динамики переключения мемристора на основе оксида гафния. Модель базировалась на физике массопереноса зарядов с доминирующим механизмом туннелирования электронов через кислородные вакансии, мигрирующие в неоднородном электрическом поле. Авторами было найдено аналитическое решение для распределения концентрации вакансий и показано, что численная реализация модели на основе метода конечных разностей хорошо согласуется с экспериментальными вольт-амперными характеристиками [18].

Группа Лупин Ши из Университета Цинхуа в 2021 году создала гибридную систему, в которой 1024 мемристора были интегрированы с

КМОП-схемами. Особенностью стало использование стохастического обучения с подкреплением, позволившего достичь 96,3% точности на тесте MNIST. Система потребляла 8 мВт при тактовой частоте 100 МГц - в 50 раз меньше традиционных решений [19].

В 2022 году Intel представила нейроморфный процессор Loihi 2, содержащий 1 млн программируемых мемристорных синапсов. Каждый синапс имел 4-битную точность и мог динамически перенастраиваться, имитируя нейропластичность. Процессор демонстрировал скорость обучения 1 млн образцов в секунду при мощности 20 Вт [20].

Работа Альберто Саллео из Стэнфорда (2023) открыла новое направление - биосовместимые органические мемристоры. Устройства на основе PEDOT: PSS с золотыми наночастицами показали стабильное переключение при напряжениях всего 0,5 В. Импеданс устройств (10-100 кОм) идеально соответствовал биологическим нейронам, открывая путь к созданию нейроинтерфейсов [21].

В 2026 году в ведущем физическом журнале страны «Успехи физических наук» (УФН) вышел фундаментальный обзор, авторами которого выступили ученые МГУ им. М.В. Ломоносова и НИЦ «Курчатовский институт». В работе систематизированы знания о различных типах мемристоров: валентностных, электрохимических, фазовых; проанализированы их основные параметры и предложены пути оптимизации характеристик для применения в нейроморфных вычислительных системах. В обзоре детально рассмотрены вопросы энергопотребления, масштабируемости и стабильности, что представляет собой наиболее актуальную и полную сводку современных знаний в этой области на текущий момент [22].

Несмотря на достигнутые успехи, остаётся ряд серьёзных проблем, связанных с повышением надёжности, снижением энергопотребления и увеличением масштабируемости устройств. Решение этих вопросов станет ключом к широкому внедрению мемристорной техники в повседневную жизнь человечества.

1.2 Основные характеристики мемристорных элементов памяти

Мемристорная память (резистивная память с произвольным доступом, Resistive Random-Access Memory — RRAM) работает на физическом явлении резистивного переключения. В ходе такого переключения материал активного слоя структуры металл–диэлектрик–металл (рисунок 1.1, а) обратимо меняет своё электрическое сопротивление под действием внешнего электрического напряжения [23]. Два и более стабильных резистивных состояния, не утрачиваемых при отключении внешнего электропитания, образуют основу энергонезависимого хранения данных. Высокоомное состояние (High Resistance State, HRS) в подобных структурах принято интерпретировать как логический ноль, низкоомное (Low Resistance State, LRS) — как логическую единицу [24, 25].

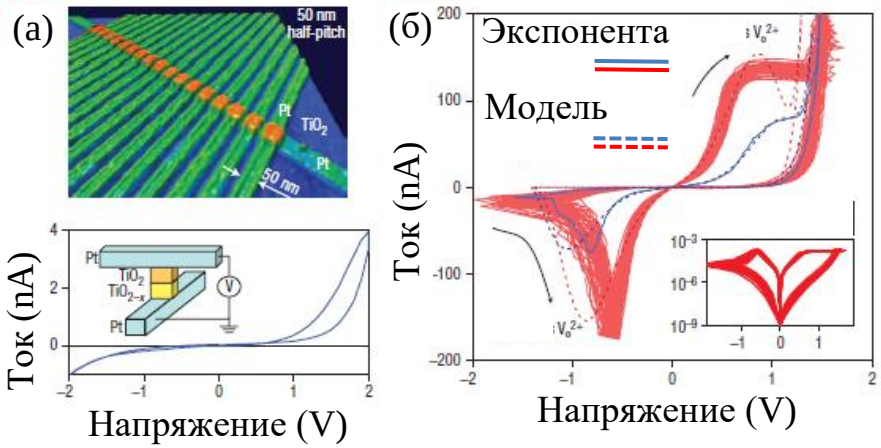


Рисунок 1.1 – Схема ячейки памяти ReRAM с типом структуры
(а) металл-диэлектрик-металл, (б) ВАХ резистивного переключения

Резистивное переключение в большинстве современных мемристоров на основе оксидов (например, на основе HfO_2, ZrO_2) объясняет филаментарная модель. Она связана с формированием и с разрывом токопроводящих каналов [26].

Гистерезис (от греч. hysteresis — отставание, запаздывание) для мемристорных устройств — явление определяющее (рисунок 1.1, б). В

наиболее общем виде он показывает неоднозначную зависимость выходной величины системы от её входной величины, при которой значение выходной величины зависит от предыстории воздействий на систему [27].

У мемристора гистерезис проявляется в виде нелинейной и неоднозначной зависимости его сопротивления (или протекающего через него тока) от приложенного напряжения. Эта зависимость образует петлю на вольт-амперной характеристике (ВАХ), которая и является визуальным отображением эффекта памяти элемента [28]. Форма и площадь этой петли напрямую определяют такие ключевые параметры, как пороги переключения напряжения, стабильность состояний и помехоустойчивость. Наличие гистерезисной ВАХ является необходимым условием для реализации функции хранения информации, так как именно она обеспечивает существование двух или более стабильных резистивных состояний при нулевом напряжении смещения.

Физической основой мемристора, обуславливающей гистерезис и резистивное переключение, является наличие в объёме или на границе раздела слоев функционального материала (чаще всего оксида металла) наноразмерных динамических образований или дефектов, способных к направленной миграции и реконфигурации под действием внешнего электрического поля [29]. В качестве рассматриваемых образований могут выступать:

- ионы металла и вакансии в структурах с электролитическими процессами (электрохимическая металлизация, ECM);

- кислородные вакансии в оксидных пленках (валентно-изменяемая память, VCM);

- доменные стенки в сегнетоэлектрических материалах (сегнетоэлектрические туннельные переходы или сегнетоэлектрические мемристоры) [30].

Реконфигурация этих дефектов (например, формирование / разрыв токопроводящей нити из вакансий или ионов) приводит к обратимым

изменениям проводимости материала в целом. Проводимость активной области мемристора зависит от того, какие электрические напряжения прикладывались к нему ранее. Эта зависимость и лежит в основе работы прибора, то есть на практике реализуется теоретический принцип, который постулировал Л. Чуа.

Пороговое напряжение переключения (U_{SET} и U_{RESET}) входит в число параметров, от которых напрямую зависит работоспособность мемристорной ячейки. Это критическое напряжение на структуре. Пока оно не достигнуто, лавинообразное изменение сопротивления не запускается. При записи (SET-процесс, переход из HRS в LRS) такое напряжение обозначают USET, при стирании (RESET-процесс, переход из LRS в HRS) — U_{RESET} [31]. Иначе ведёт себя напряжение считывания: оно должно быть заметно ниже обоих порогов. В противном случае чтение данных способно дестабилизировать ячейку или вызвать её непреднамеренное переключение.

Сопротивление ячейки в разных состояниях характеризуют два параметра:

- сопротивление включения (R_{on}) — сопротивление мемристора в состоянии низкого сопротивления (LRS), которое устанавливается после завершения SET-операции;
- сопротивление выключения (R_{off}) — сопротивление мемристора в состоянии высокого сопротивления (HRS), которое устанавливается после завершения RESET-операции [32].

Важнейшей метрикой, определяющей надежность работы ячейки и всей матрицы в целом, является соотношение R_{off}/R_{on}. Высокое значение этого соотношения (порядка 10^1 и более) необходимо для обеспечения достаточного запаса по помехоустойчивости при операции считывания, позволяющего однозначно детектировать записанное состояние на фоне шумов и разброса параметров [33].

Филаменты (токопроводящие нити) — это наноразмерные области внутри диэлектрического слоя, обладающие значительно более высокой

проводимостью, чем окружающая их матрица. Их формирование (при SET-процессе) обусловлено миграцией ионов/дефектов (например, кислородных вакансий в оксидных мемристорах) под действием сильного электрического поля и их последующей агломерацией в непрерывный проводящий канал, соединяющий электроды. Разрушение филамента (при RESET-процессе) происходит, как правило, за счет джоулева нагрева протекающим током, что приводит к термической деградации, электромиграции материала нити или ее окислению [34]. Стабильность и воспроизводимость формирования этих нитей напрямую определяют такие параметры, как цикличность и время хранения данных мемристорной ячейки [35].

Принципиальное отличие мемристора от большинства типов современной полупроводниковой памяти заключается в следующем: он не хранит свои свойства в виде заряда и ему не страшны его утечки, с которыми приходится бороться при переходе на микросхемы нанометровых масштабов, он полностью энергонезависим. Данные могут храниться в мемристоре до тех пор, пока существуют материалы, из которых он изготовлен. Для сравнения: флэш-память начинает терять записанную информацию уже после года хранения без доступа к электрическому току. В отличие от памяти на основе транзисторов, которая может хранить только двоичные значения, мемристор позволяет хранить гораздо больше данных. Вместо того чтобы хранить бит в виде электрического заряда, как это делает флеш-память и динамическая RAM, мемристоры (или RRAM — резистивная RAM) хранят данные как сопротивление. Мемристор «запоминает» уровень протекшего через него тока, изменяя свое внутреннее сопротивление. Если ток протекает в другом направлении, сопротивление уменьшается [36, 37].

Отсутствие необходимости во внешнем питании, характерное для пассивных компонентов, обеспечивает мемристору энергопотребление на порядок ниже транзисторного, а также выгодно выделяет его компактностью (таблица 1.1). Важным дополнительным преимуществом является то, что мемристивный эффект усиливается, если уменьшается размер элемента, что

создает благоприятные условия для дальнейшего масштабирования технологического процесса.

Таблица 1.1 - Характеристики различных типов памяти

Параметры	Мемристор	DRAM	FLASH	HDD
Время чтения, [нс]	10	10 – 50	25 000	$(5–8)\cdot10^6$
Время записи, [нс]	0,2 – 20	10 – 50	200 000	$(5–8)\cdot10^6$
Время хранения информации	Годы	менее сек.	годы	годы
Количество циклов записи	10^{12}	10^{16}	$10^3 – 10^6$	10^{15}
Энергия на запись одного бита, [пДж]	0,1 – 3	2	10 000	$(1–10)\cdot10^9$

Благодаря пассивности мемристора, во-первых, возрастает энергоэффективность, а во-вторых, наблюдается существенно более низкое тепловыделение, в результате чего появляется возможность укладывать мемристорные плёнки послойно и почти неограниченно — на одном кристалле.

Компьютер на базе мемристоров может стать существенным шагом вперёд, поскольку он способен моделировать работу человеческого мозга, в котором нет какого-то единого центра сбора и обработки информации. Каждый блок получает, перерабатывает и передаёт в другие блоки, на мышцы, органы чувств свои массивы данных, ничтожные по сравнению со всем объёмом поступающей информации. По недавним подсчётам, чтобы построить модель коры мозга человека из современных компьютерных комплектующих, потребуется как минимум 150 000 процессоров и 144 Тбайта одной только оперативной памяти, причём речь не идёт даже об интеллекте уровня младенца [38].

Мемристорные системы включаются без задержки: состояние элементов хранится энергонезависимо, поэтому вычисления можно возобновить с точки прерывания и не потерять данные. Ожидаемое энергопотребление таких

систем на порядки ниже, чем у традиционной полупроводниковой электроники, а производительность выше [39].

Нейроморфные системы — новое направление в вычислительной технике. Их принципиальное отличие от классических фон-неймановских архитектур состоит в следующем. В классических компьютерах процессор и память разделены физически, из-за чего передача данных упирается в «узкое горлышко» — так называемую «проблему фон Неймана». Нейроморфные системы устроены иначе: обработка и хранение информации идут в одной структуре по аналогии с организацией биологического мозга. В основе этих систем лежат мемристоры – наноразмерные элементы с уникальными свойствами памяти, которые позволяют преодолеть ключевые ограничения традиционной архитектуры фон Неймана [40].

Преимущество мемристоров в нейроморфных системах заключается в их уникальной способности имитировать работу биологических синапсов. Особенность этих элементов состоит в том, что их сопротивление не является постоянной величиной, а зависит от истории протекавшего через них заряда. Это свойство делает мемристоры перспективным базовым элементом для реализации синаптической пластичности - фундаментального механизма обучения в нейронных сетях [41].

Задачи, которые планируется решить путем применения искусственных нейроморфных вычислений на основе мемристоров, следующие:

1) моделирование обработки сенсорной информации (зрения и слуха);

2) моделирование механизмов памяти: построение моделей механизмов рабочей и кратковременной памяти мозга; изучение принципов комбинирования недавно полученной информации с приходящими позднее стимулами;

3) исследование кодирования информации: способы трансформации одной кодировки в другую остаются неясными;

4) применение нейроморфных систем в системах автоматического управления (роботобехника);

5) нейропротезирование и интерфейсы «мозг - компьютер».

Таким образом, осуществление нейроморфных вычислений на основе мемристоров является весьма перспективной задачей. Однако для её реализации необходимо решить проблемы, связанные не только с технологическим процессом. Следует обратить пристальное внимание на теоретические вопросы, связанные, в частности, с разработкой методов построения и обучения сетей с импульсным представлением информации [42].

Будущее искусственного интеллекта (ИИ) во многом связывается с созданием энергоэффективных и высокопроизводительных аппаратных платформ, способных преодолеть ограничения архитектуры фон Неймана. Мемристорные технологии предлагают сдвиг парадигмы в этом направлении, выступая основой для вычисления в памяти — архитектуры, где вычисления происходят непосредственно в массиве памяти, что кардинально снижает энергозатраты на перемещение данных. Это открывает путь к реализации полноценного нейроморфного интеллекта — системам, которые не просто имитируют алгоритмы работы мозга, но и аппаратно воспроизводят его ключевые принципы: асинхронность, массовый параллелизм и ассоциативность [43]. На основе мемристоров могут быть созданы не только синапсы, но и искусственные нейроны, это позволяет конструировать полностью мемристорные нейроморфные чипы. Такие системы смогут обрабатывать слабоструктурированную информацию (звук, видео, данные с сенсоров) в реальном времени с гораздо меньшим энергопотреблением, что критически важно для развития интернета, автономных роботов и носимых устройств [44]. Таким образом, мемристорная электроника является не просто новой технологией памяти, а основой для создания принципиально новых классов вычислительных систем со свойствами, приближенными к биологическому интеллекту, что определяет её важную роль в эволюции ИИ на ближайшие десятилетия [45].

1.3 Структура и характеристики мемристорных элементов памяти на основе тонких пленок оксидов металлов

Мемристорные элементы памяти на основе тонких пленок оксидов металлов представляют собой двух- или трехслойные структуры типа металл-оксид-металл (МОМ) [46], в которых активный слой оксида расположен между двумя электродами. В зависимости от архитектуры устройства выделяют:

- двухэлектродные структуры – простейшая конфигурация, в которой изменение сопротивления происходит под действием приложенного напряжения;

- транзисторно-мемристорные ячейки – комбинация мемристора с транзистором, обеспечивающая лучшую управляемость и масштабируемость.

Типовая структура мемристора включает:

1) нижний электрод (обычно Pt, TiN, W) – обеспечивает омический или барьерный контакт;

2) активный слой оксида металла (HfO_2, TiO_2, ZnO_2, NiO и др.) – отвечает за формирование филаментов и переключение сопротивления;

3) верхний электрод (чаще всего Ag, Cu, Ti) – может служить источником ионов металла для электрохимического механизма резистивного переключения. В данной работе использование симметричных электродов на основе инертного TiN целенаправленно исключает данный механизм (ECM) и обеспечивает доминирование механизма валентного переключения (VCM), связанного с миграцией кислородных вакансий в объёме оксида.

Толщина активного слоя обычно составляет 5–50 нм, что обеспечивает низкое рабочее напряжение (1–3 В) и высокую плотность интеграции [47].

Фундаментально работа мемристоров включает два основных механизма и два дополнительных.

Основные механизмы:

- электрохимическое образование/разрушение проводящих нитей (ECM) характерно для систем с активными электродами (Ag, Cu). Под действием напряжения ионы металла мигрируют в оксид, формируя проводящие каналы;

- валентное переключение (VCM) обусловлено изменением локальной концентрации кислородных вакансий в оксиде (например, в HfO_2, TiO_2).

Дополнительные механизмы:

- термохимическое переключение (TCM) – связано с джоулевым нагревом и фазовыми переходами;

- спин-зависимое переключение – в магниторезистивных мемристорах.

Пристального внимания заслуживает вопрос о валентном переключении, так как оно заложено в физике процесса данного исследования. Валентное переключение (VCM) – это электрохимико-физический процесс, при котором изменение сопротивления обусловлено управляемой миграцией кислородных вакансий (V_o) и связанными с этим изменением валентных состояний катионов металла в оксиде [48].

Ключевые участники процесса:

- кислородные вакансии (V_o) – точечные дефекты кристаллической решетки, действующие как доноры электронов. Они выступают в роли ловушки для свободных электронов и создают дополнительный разрешенный уровень энергии электронов в запрещённой зоне диэлектрика;

- ионы кислорода (O^{2-}) – подвижные частицы, мигрирующие под действием электрического поля;

- катионы металла (Hf^{4+}, Ti^{4+}, Ta^{5+}) - меняют степень окисления при изменении локального окружения.

На атомарном уровне процесс формирования проводящих путей происходит следующим образом. Приложение положительного напряжения к аноду вызывает миграцию ионов кислорода O^{2-} из объема оксида к аноду, это приводит к образованию кислородных вакансий. Освободившиеся электроны восстанавливают катионы металла (например, превращая Hf^{4+} в Hf^{3+}) и

способствуют формированию локализованных проводящих каналов. Образующиеся кластеры вакансий создают проводящие нити с повышенной электропроводностью [49].

Проводящие пути разрываются при подаче обратного напряжения. Ионы кислорода уходят из интерфейсного слоя обратно в объём материала, и там идёт реокисление. Каналы проводимости разрушаются, высокоомное состояние восстанавливается. Именно эта последовательность атомарных процессов объясняет наблюдаемые эффекты переключения сопротивления в мемристорных структурах.

Валентное переключение описывается уравнением модифицированного закона Фарадея:

$$J_{ion} = (\sigma_{ion}/q) \cdot E \cdot exp(-E_a/kT),$$

где σ_{ion} - ионная проводимость,

E_a - энергия активации.

VCM — сложный электрон-ионный процесс. Точный контроль над динамикой кислородных вакансий здесь открывает возможность создавать устройства с уникальными характеристиками для пост-кремниевой электроники [50].

Свойства мемристоров во многом определяются методом нанесения оксидного слоя (ALD, магнетронное распыление, золь-гель).

Материал, используемый в качестве активного слоя мемристора, играет важную роль в формировании его рабочих характеристик. Ключевые параметры, определяющие производительность элементов памяти, приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Параметры, определяющие производительность элементов памяти

Характеристика	Типичные значения	Влияющие факторы
Напряжение переключения	0,5–3 В	Толщина оксида, состав электродов
Соотношение R_{on}/R_{off}	$10–10^6$	Материал оксида, морфология пленки
Время переключения	< 100 нс	Механизм переключения, геометрия
Выносливость (cycles)	$10^4–10^{12}$	Деградация интерфейсов, джоулев нагрев
Сохранение данных	> 10 лет при 85°C	Стабильность филаментов, диффузия ионов

Для использования мемристорных элементов памяти значимыми являются следующие параметры:

- энергия активации миграции ионов: 0.5-1.5 эВ;

- соотношение сопротивлений (R_{off}/R_{on}): $\geq 10^2$;

- напряжение переключения: 0.5-3.0 В;

- время переключения: <100 нс;

- температура кристаллизации: >400°C;

- совместимость с КМОП-процессами (комплементарная металл-оксид-полупроводник);

- стабильность при нанометровых толщинах (<10 нм);

- выносливость: $>10^6$ циклов;

- время хранения данных: >10 лет;

- температурная стабильность: -40...+125°C.

Далее представлен анализ характеристик оксидов гафния и циркония, которым в диссертационном исследовании уделено особое внимание.

Оксид гафния (HfO_2)

Кристаллохимические особенности:

- ширина запрещенной зоны - 5.7 эВ;

- диэлектрическая проницаемость - 20-25;

- энергия образования кислородных вакансий - 4.5-5.0 эВ.

Преимущества:

1) полная интеграция в технологические нормы <28 нм;

2) возможность осаждения атомарно-гладких слоев методом ALD (atomic layer deposition);

3) контролируемое легирование (Al, N, Si) для управления свойствами.

Экспериментально подтвержденные параметры:

- напряжение переключения - 1.2±0.3 В;

- время переключения - 2-10 нс;

- выносливость - 10^8-10^{10} циклов.

Оксид циркония (ZrO_2)

Структурные особенности:

- полиморфные модификации - моноклинная, тетрагональная, кубическая;

- энергия активации миграции кислорода - 0.9-1.2 эВ.

Преимущества:

1) повышенная радиационная стойкость;

2) лучшая температурная стабильность интерфейсов;

3) возможность аналогового переключения.

Экспериментальные данные:

- соотношение R_{off}/R_{on} - 10^2-10^4;

- температурный диапазон - -60...+150°C;

- сохранение данных - >5 лет при 85°C.

Кроме того, для представленных материалов характерны:

- высокая относительная диэлектрическая постоянная, обеспечивающая низкую величину рабочего напряжения;

- достаточная изученность процессов образования филаментов и окисления-восстановления, способствующих формированию высокостабильных областей проводимости;

- доступность контроля толщины плёнок и структуры слоев, что упрощает интеграцию в современные технологические линии изготовления микросхем;

- высокий порог пробоя, позволяющий увеличить срок службы устройства и число циклов перезаписи;

- хорошая адгезия к подложкам и межслойным покрытиям, минимизирующая вероятность появления механических повреждений и дефектов.

Вышеуказанные характеристики делают диоксид гафния и диоксид циркония одними из лучших кандидатов для широкого применения в коммерческих устройствах памяти следующего поколения, таких как ReRAM (резистивная оперативная память), программируемые логические матрицы и нейроморфные вычислители [51].

1.4 Технологии осаждения тонких диэлектрических пленок оксидов металлов

Тонкие диэлектрические пленки оксидов металлов вызывают значительный интерес у современной микроэлектронной промышленности. Причина — широкая применимость таких пленок в производстве мемристорных приборов, энергонезависимых видов памяти и современных сенсоров. В настоящее время синтез тонких пленок для мемристоров ведут несколькими методами, и каждый обладает своими характеристиками.

Атомно-слоевое осаждение (ALD) наносит материал послойно и дает прецизионный контроль толщины. Этот метод отличается высокой однородностью и управлением на уровне монослоя. Для ультратонких пленок

(1–10 нм) с заданной стехиометрией и контролируемым уровнем дефектов в мемристорных структурах это особенно ценно.

Магнетронное распыление основано на бомбардировке мишени ионами аргона в кислородной среде. Технология предлагает высокую скорость осаждения и обеспечивает отличную адгезию полученных пленок.

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) использует процесс термического или плазменного разложения прекурсоров в присутствии кислорода. Данный метод хорошо подходит для промышленного масштабирования производства.

Золь-гель метод предполагает использование растворов прекурсоров с последующим гелеобразованием и отжигом. Хотя этот подход отличается простотой и низкой стоимостью, он может приводить к образованию пористых пленок и требует высокотемпературного отжига.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE) позволяет получать сверхтонкие пленки с атомарной точностью. Однако и здесь есть ограничения, включая высокую стоимость оборудования и относительно низкую скорость осаждения.

Каждый из этих методов находит свое применение в создании мемристорных структур, в зависимости от требуемых характеристик пленок и производственных возможностей.

Важными параметрами для мемристоров являются:

- контроль кислородных вакансий – определяет резистивное переключение;

- толщина плёнки – влияет на напряжение переключения;

- кристалличность – аморфные или нанокристаллические плёнки могут давать разные характеристики;

- границы раздела – важны для электронной и ионной проводимости.

Анализ вышеописанных технологий показал, что для мемристоров чаще всего применяются ALD и магнетронное распыление из-за контроля толщины, и стехиометрии. Золь-гель и CVD подходят для исследований и менее

требовательных применений. В данной работе применяется магнетронное распыление, поэтому рассмотрим его более подробно [52].

Магнетронное распыление — технология нанесения тонких плёнок на подложку с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда — диодного разряда в скрещённых полях [53].

С точки зрения механизма эмиссии электронов, магнетронный разряд постоянного тока представляет собой аномальный тлеющий разряд. Электроны покидают поверхность катода за счёт ионно-электронной эмиссии под действием ионной бомбардировки. В связи с тем, что коэффициент ионно-электронной эмиссии весьма мал, ионный ток на катод превышает электронный как минимум на порядок. Баланс заряженных частиц в плазме обеспечивается ионизацией нейтральных атомов газа электронами, ускоренными электрическим полем в тёмном катодном пространстве (рисунок 1.2).

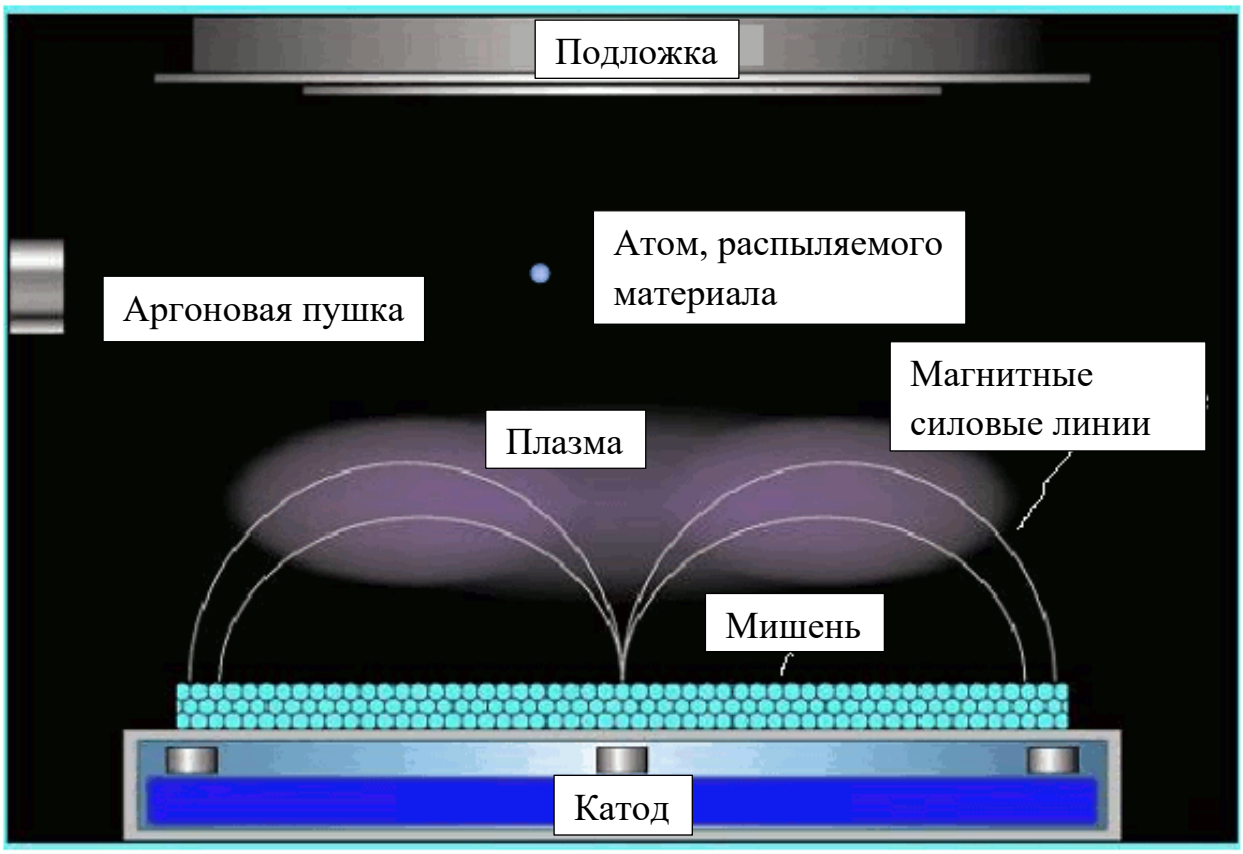


Рисунок 1.2 – Схема магнетронного распыления

В отличие от тлеющего разряда, где электрон, не испытывающий столкновений, будет свободно ускоряться электрическим полем, пока не покинет область катодного падения потенциала (тёмное катодное пространство), наличие поперечного магнитного поля заставляет электрон искривлять свою траекторию под действием силы Лоренца.

При достаточной величине магнитного поля электрон вернётся на катод с почти нулевой энергией и вновь начнёт ускоренное движение под действием электрического поля. Траекторией его движения будет циклоида, электрон дрейфует вдоль поверхности катода в направлении, перпендикулярном как электрическому, так и магнитному полю.

Электрон находится в «ловушке», покинуть которую он может, только совершив столкновение с другой частицей. Тогда он перейдёт на новую траекторию, расположенную чуть дальше от катода и так до тех пор, пока не ослабнут поля: магнитное — за счёт удаления от полюсов магнитной системы, электрическое — за счёт плазменной экранировки. За счёт наличия ловушки многократно возрастает эффективность ионизации эмитированными электронами, что позволяет, в отличие от обычного диодного разряда, получать высокую плотность ионного тока, а значит, и высокие скорости распыления при относительно низких давлениях порядка 0.1 Па и ниже. Чтобы ловушка работала эффективно, необходимо исключить утечку электронов на анод вдоль силовых линий магнитного поля, а траектории дрейфа должны быть замкнуты [54].

Технологическое значение магнетронного распыления заключается в том, что бомбардирующие поверхность катода (мишени) ионы распыляют её. На этом эффекте основаны технологии магнетронного травления, а благодаря тому, что распылённое вещество мишени, осаждаясь на подложку, может формировать плотную плёнку, наиболее широкое применение получило магнетронное напыление [55].

Важными характеристиками тонких диэлектрических пленок являются:

- диэлектрическая постоянная (ε_r): определяет емкость прибора и влияет на эффективность изоляции;

- электрическая прочность: характеризует напряженность электрического поля, которое пленка выдерживает без разрушения (пробоя);

- точка Кюри: температура перехода материала в парамагнитное состояние, определяет рабочие пределы устройства;

- проводимость (или удельное сопротивление): характеризует изоляционные свойства пленки;

- устойчивость к термоциклированию и радиационному воздействию.

Оксиды металлов, используемые в качестве диэлектриков, отличаются уникальными свойствами (таблица 1.3). Например, диоксид гафния и диоксид циркония проявляют высокую диэлектрическую постоянную и относительно низкий ток утечки, делая их идеальными для энергетически эффективных приборов [56,57].

Таблица 1.3 - Сравнение свойств пленок HfO_2 и ZrO_2, полученных разными методами

Метод	Толщина (нм)	Диэлектрическая проницаемость (ε~r~)	Электрическая прочность (МВ/см)	Применение
Магнетронное распыление	1–100	20–25 (HfO_2), 18–22 (ZrO_2)	5–10	Мемристоры, транзисторы
ALD	1–10	18–22 (HfO_2), 16–20 (ZrO_2)	8–12	Наноэлектроника
CVD	50–500	15–20 (HfO_2), 14–18 (ZrO_2)	3–7	Промышленные покрытия
Золь-гель	50–1000	10–15 (HfO_2), 8–12 (ZrO_2)	1–3	Исследования

Магнетронное распыление является оптимальным методом для осаждения тонких пленок оксидов гафния и циркония благодаря следующим преимуществам:

- высокая скорость осаждения по сравнению с ALD и MBE;

- доступность контроля стехиометрии и толщины, это значимо для микроэлектронных применений;

- возможность работы при низких температурах, обеспечивает совместимость с кремниевыми технологиями;

- высокие диэлектрические и резистивные свойства пленок, важные для мемристоров и транзисторов [58].

Таким образом, магнетронное распыление сочетает в себе высокую производительность, точность и экономическую эффективность, это делает его более предпочтительным для промышленного и исследовательского применения.

Выводы по главе 1

В первой главе диссертационного исследования рассмотрены теоретические и практические аспекты формирования мемристорных элементов памяти, активный слой которых представлен тонкими пленками оксидов металлов. Анализ современного состояния проблемы позволяет утверждать, что мемристоры выступают перспективным компонентом микро- и наноэлектроники, обеспечивая совмещение функций хранения данных и вычислений в рамках одного устройства.

Подходы к осаждению тонких пленок, рассмотренные в работе (атомно-слоевое осаждение — ALD, магнетронное распыление, химическое осаждение из газовой фазы — CVD), существенно различаются по своим характеристикам; для каждого метода определены достоинства и недостатки. Отдельно проанализирован выбор материала для мемристорного элемента

памяти, а именно: в качестве активного слоя использованы диоксид гафния (HfO_2) и диоксид циркония (ZrO_2).

Экспериментальные данные подтверждают, что указанные материалы удовлетворяют требованиям к активным слоям мемристоров, а именно: высокая диэлектрическая проницаемость, стабильность при малых толщинах, износостойкость, совместимость с традиционными технологическими процессами микроэлектроники. Мемристоры на основе оксидов металлов (HfO_2 и ZrO_2) представляют собой перспективную технологию для создания энергонезависимой памяти и нейроморфных вычислений благодаря их высокой скорости переключения, низкому энергопотреблению и совместимости с современными технологическими процессами.

Современные исследования демонстрируют значительный прогресс в разработке мемристорных структур, однако остаются нерешенными следующие проблемы: воспроизводимость параметров, стабильность характеристик и масштабируемость устройств.

Ключевыми факторами, влияющими на свойства мемристоров, являются методы осаждения тонких пленок, морфология поверхности, состав материалов и структура интерфейсов. Особое внимание уделено магнетронному распылению как методу, обеспечивающему высокую однородность и контроль стехиометрии.

Таким образом, для достижения поставленной в работе цели сформулированы следующие задачи:

1) отработать режимы получения тонких диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2 методом магнетронного распыления для получения мемристорных элементов памяти;

2) провести исследование влияния режимов получения тонких диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2 на их электрофизические свойства, морфологию и внутреннюю структуру;

3) оптимизировать технологические параметры осаждения и толщину тонких диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2, обеспечивающих высокую

воспроизводимость и стабильность характеристик мемристорных элементов энергонезависимой памяти;

4) провести подбор материалов электродов, совместимых с тонкими диэлектрическими слоями ZrO_2 и HfO_2, а также отработать технологию их получения, обеспечивающую стабильность переключения и высокие электрические характеристики мемристорных элементов памяти.

5) определить основные параметры мемристорных структур на основе диэлектрических слоев ZrO_2 и HfO_2;

6) оценить перспективы их использования для создания мемристорных элементов энергонезависимой памяти.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПОДГОТОВКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методы очистки поверхности перед напылением

Очистка поверхности проводится для удаления загрязнений, поскольку они могут повлиять на равномерность наносимой пленки и адгезию. Поверхность подложки должна быть очищена и иметь 14 класс обработки [59].

Вакуумно-плазменные технологии используются для нанесения тонких функциональных покрытий на различные материалы (металлы, стекло, сапфир, керамику, полимеры и др.). Свойства таких покрытий зависят как от параметров нанесения, так и от состояния поверхности подложки.

Состояние поверхности подложки в свою очередь зависит от условий ее предварительной обработки. Для повышения качества наносимых покрытий необходимо удалить имеющуюся на подложке пленку загрязнений, то есть очистить её [60]. Вид очистки зависит от материала подложки, количества и состава поверхностных загрязнений. В соответствии с последовательностью и характером проведения очистки различают: грубую и тонкую механическую очистку; грубую и тонкую химическую очистку; термообработку на воздухе и в вакууме; тонкую очистку и активацию поверхности в вакууме с помощью различных физических воздействий.

Механическая очистка заключается в удалении механических загрязнений. Она состоит в обработке поверхности металлическими щетками, наждачной бумагой и протирании ветошью. Данную очистку в основном применяют при обработке поверхности металлических элементов вакуумной камеры, внутрикамерных устройств и приспособлений [61].

Химическая очистка состоит в удалении с поверхности видимых слоев органических загрязнений: остатков масел, смазочных материалов, красителей, отпечатков пальцев и жировых пятен [62].

Для удаления продуктов очистки с поверхности обрабатываемых деталей и обеспечения качественного состояния поверхности после грубой химической очистки рекомендуется применять мягкие ткани типа бязи и др. [63].

Тонкую химическую очистку в растворах неорганических кислот и щелочах (например, в растворе 25мл HCl +25мл H_2O_2+125H_2O), а также в парах органических растворителей применяют для обеспечения качественной подготовки поверхности перед нанесением покрытия. Для интенсификации процесса очистки используют ультразвуковые ванны. Процесс очистки ведут, как правило, при повышенной температуре раствора.

Способы подготовки подложек перед нанесением покрытий должны учитывать, как свойства материала подложки (теплостойкость), так и параметры нанесения покрытия: пониженное давление, мощность разряда, материал распыляемой мишени. Правильная подготовка поверхности является залогом получения качественных покрытий.

Перед началом работы по созданию мемристорных структур производилась очистка поверхности используемой подложки от инородных загрязнений. Процесс очистки может иметь различия в зависимости от материала подложки.

Кремниевая подложка подготавливалась следующим образом:

Кусочки кремния 5×5 мм помещались в стакан, содержащий 20 мл изопропилового спирта. Затем в ультразвуковом очистителе (Ultrasonic Cleaner CE-6200A) в течение 480 с производилась очистка кремния от остатков транспортировочного клея.

В мойке высокого давления, изготовленной в лаборатории, проводилась промывка в 300 мл деионизированной воды (деионизированная вода — это дистиллированная вода, прошедшая деионизацию, то есть очищение от

различных ионов и катионов, а также других примесей). Это операция позволила избавиться от неорганических и крупных загрязнений.

После этого кремний повторно помещался в стакан, но уже заполненный 20 мл диметилформамида (C_3H_7ON). Далее стакан отправлялся в ультразвуковой очиститель на 480 с, чтобы были удалены органические и адсорбированные загрязнения.

Стеклянная подложка подготавливалась следующим образом:

Предметное стекло помещалось в мойку высокого давления и далее промывалось 600 мл деионизированной воды. Каждый участок образца промывался для избавления от неорганических и крупных загрязнений.

Образец стекла со сторонами 26×76 мм помещался в чашу, в которую предварительно было налито 20 мл диметилформамида. Затем чашу ставили в ультразвуковой очиститель на 480 с. Данная процедура позволила избавиться от органических и мелких загрязнений.

Следующий шаг — окончательная очистка стекла, заключающаяся в протирании стекла безворсовой тканью, пропитанной изопропиловым спиртом.

В случае оседания пыли на стекло необходим дополнительный этап очистки струей воздуха под давлением.

Чтобы повысить адгезию перед нанесением нижнего электрода и напылением МДМ-структур, стеклянные подложки подвергались тщательной очистке, поскольку загрязнения могут негативно сказаться на равномерности и воспроизводимости характеристик пленок [64].

Очистка подложек проводилась непосредственно перед помещением их в вакуумную камеру, поскольку свежеочищенные поверхности обеспечивают наиболее высокое качество осаждаемых пленок.

Некоторые из образцов стекол перед напылением очищались другим путем. Проводилась химическая очистка. Параметры внешних условий среды во время очистки: влажность 12% (зимой) и 39% (летом) при температуре

21.9℃. Для достижения оптимальных результатов были реализованы два метода химической очистки:

- в течение 20 минут стекло выдерживали в растворе

(25мл) NH_3 + H_2O_2 (25мл) + (100 мл) H_2O в соотношении 1:1:4 соответственно;

- в течение 15 минут стекло выдерживали в растворе

(25мл) HCl + (25мл) H_2O_2 + (125 мл) H_2O в соотношении 1:1:5 соответственно.

После обработки стеклянных подложек в реактивах их промывали дистиллированной водой для удаления остатков химических веществ, так как они могли оказать негативное влияние на адгезию пленок. Использовали лакмусовую бумагу как индикатор чистоты: если при погружении индикатора в воду она меняла цвет, то воду меняли до достижения наилучших результатов.

Далее следовала сушка стекол сжатым воздухом на установке *DG–10*. По итогам напыления пленок оба метода химической очистки дали удовлетворительные результаты и могли быть использованы для подготовки подложек. В результате был выбран третий метод с рецептом: (25мл) HCl + (25мл) H_2O_2 + (125 мл) H_2O.

После химической обработки подложки помещались в вакуумную камеру. Для предотвращения повторного загрязнения использовался вакуумный отжиг при температуре 250℃ в течение 40 минут. Затем подложки охлаждались в вакууме до комнатной температуры в течение 40-50 минут.

2.2 Выбор материалов для создания мемристора

2.2.1 Выбор материала подложки

При создании мемристоров выбор материала подложки играет важную роль, поскольку он влияет на термическую стабильность, электрические

характеристики и технологическую совместимость устройства. Распространенные материалы подложек включают:

- кремний (Si), часто используемый материал, ввиду развитой технологической базы и низкой стоимости;

- оксид кремния (SiO_2), часто использующийся в качестве промежуточного слоя или подложки для выращивания тонких пленок мемристорных материалов на кремнии;

- сапфир (Al_2O_3), обладающий высокой термической стабильностью и химической инертностью;

- различные полимеры, применяющиеся для гибкой электроники, однако обладающие низкой термической стабильностью.

В данной разработке мемристора использовался диоксид кремния, так как он широко применяется в качестве подложки и служит как изолирующий слой кремниевого чипа от исследуемой структуры мемристора. Достоинства выбранного материала:

- SiO_2 является хорошим диэлектриком с высоким удельным сопротивлением, что позволяет изолировать активные элементы мемристора от подложки и минимизировать токи утечки;

- технологическая совместимость SiO_2 легко интегрируется с кремниевыми технологическими процессами, используемыми в микроэлектронике. Его можно получать термическим окислением кремния, что обеспечивает высокую чистоту и контролируемую толщину пленки;

- SiO_2 химически инертен, что обеспечивает стабильность и долговечность мемристорной структуры.

- термическая стабильность SiO_2 наблюдается в широком диапазоне температур, это важно для последующих технологических этапов.

- стоимость SiO_2 относительно низкая, это доступный материал [65].

2.2.2 Материалы для маски

В исследовании применяется 2 слоя маски с разной химической стойкостью, а именно: первый слой сополимер Ethyl Lactate толщиной 200 нм, второй слой резист Anisole толщиной 100 нм. Сополимер обладает низкой химической стойкостью. При очистке полимера после литографического процесса его части могут смываться неравномерно, крупными участками. Резист же обладает более высокой химической стойкостью и, как следствие, имея плохую растворимость, может оставаться на поверхности материала. Данные процессы слабо контролируемы, однако при совместном использовании возможно добиться необходимого результата, как показано на рисунке 2.1.

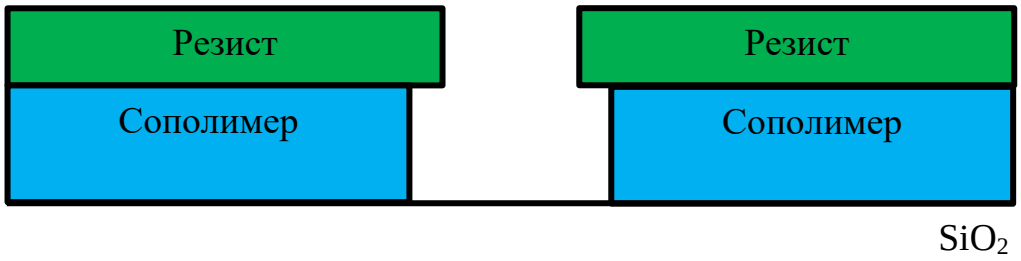


Рисунок 2.1 Схематичное изображение структуры маски после литографического процесса и очистки в проявителе

Верхний слой резиста выступает в роли более тонкого защитного слоя для сополимера, из-за чего в процессе очистки сополимер смывается равномерно и небольшими участками. Итоговая толщина в 300 нм является оптимальной для создания углубленных каналов.

2.2.3 Выбор материала нижнего электрода

Выбор материала нижнего электрода мемристора важен для обеспечения стабильного переключения, низкого контактного сопротивления и совместимости с активным слоем. Критерии этого выбора следующие:

Работа выхода, которая подбирается с учетом материала активного слоя для оптимизации высоты барьера Шоттки и минимизации энергопотребления.

Химическая и термическая стабильность, при которой материал должен быть инертным и выдерживать температуры технологического процесса без образования нежелательных соединений с активным слоем.

Хорошая адгезия к подложке и активному слою, обеспечивающая стабильность структуры.

Высокая электропроводность для минимизации последовательного сопротивления устройства.

Возможность формирования тонких пленок с высокой точностью и совместимость с существующими технологическими процессами.

Выбор материала нижнего электрода зависит от конкретной конструкции мемристора, материала активного слоя и требований к производительности и надёжности устройства.

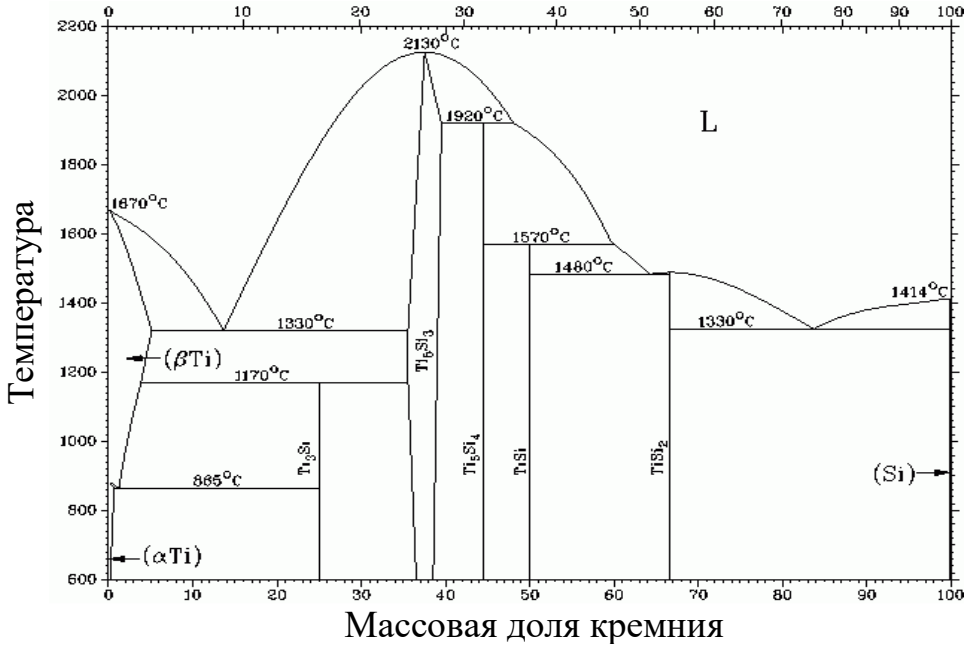


Рисунок 2.2 - Фазовая диаграмма системы Si-Ti

Подслой титана наносится для хорошей адгезии материалов подложки из оксида кремния и верхнего слоя алюминия. Его толщина в 3 нм обусловливается тем, что этого вполне достаточно для создания сплошного

слоя и при этом данный подслой не выступает в роли полноценной пленки структуры, что иллюстрирует диаграмма, представленная на рисунке 2.2 для оксида кремния. Предполагаем, что создается сплошной адгезионный подслой, который образует соединение с Al и SiO_2, и не образует химическое соединение друг с другом.

Фазовые диаграммы в целом играют важную роль в разработке и оптимизации мемристорных устройств, поскольку предоставляют ценную информацию о стабильности, структуре и свойствах материалов, используемых в активном слое и электродах. Данная фазовая диаграмма иллюстрирует химическое взаимодействие двух элементов.

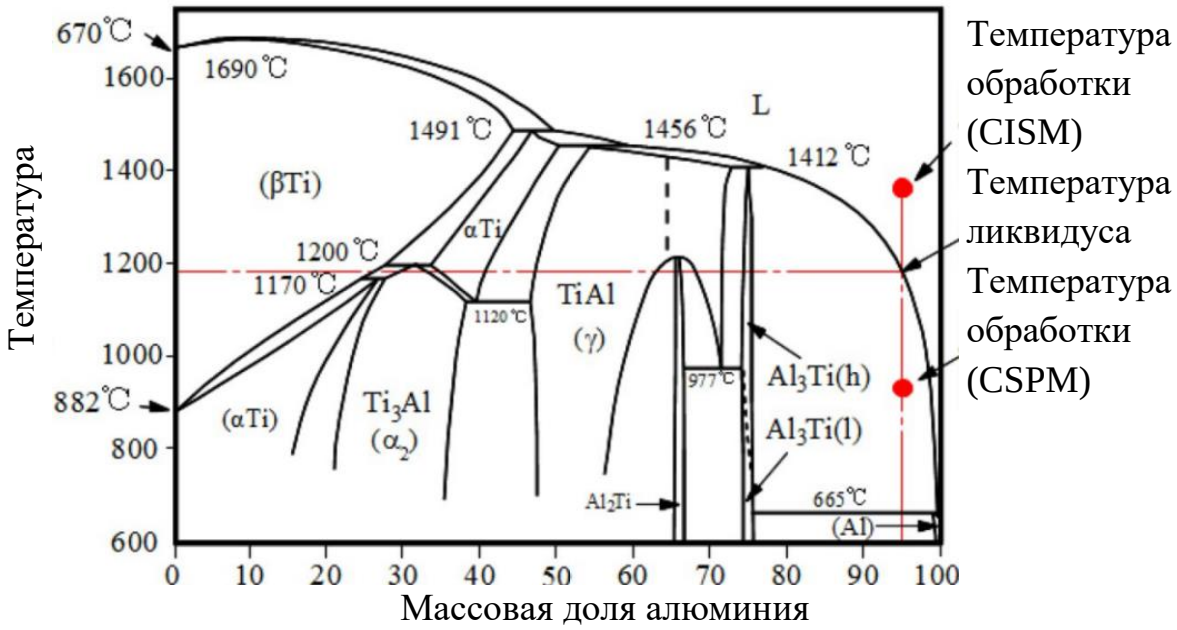


Рисунок 2.3 - Фазовая диаграмма Ti-Al

Следующий подслой алюминия выступает в качестве защитной пленки для подложки при процессе ПХТ (плазмохимическое травление). В данном случае вполне достаточно толщины в 10 нм, однако с практической точки зрения целесообразнее толщина 12 нм.

Вольфрам наносится для обеспечения видимости дорожки в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) при низких зондовых токах во

время позиционирования в процессе литографии, так как полимер маски очень чувствителен к воздействию электронного пучка. Поддержание данных задач обеспечивает толщина 10 нм.

2.2.4 Выбор материалов верхнего электрода

Тонкий слой титана толщиной в 3 нм наносится для адгезии между слоями TiN и W.

Вольфрам (W) находит применение в качестве материала верхнего электрода мемристора, так как у него высокая температура плавления, обеспечивающая термическую стабильность электрода при высоких температурах технологической обработки, что важно для сохранения структуры и свойств мемристора. Помимо этого, вольфрам обладает хорошей химической стойкостью к окислению при соприкосновении с атмосферой при нормальных условиях. Кроме того, его высокая электропроводность снижает последовательное сопротивление мемристора, обеспечивая более эффективное переключение и уменьшая энергопотребление. W является распространенным материалом в КМОП-технологии и может быть легко интегрирован в существующие производственные процессы. Вольфрам легко напыляется различными методами, такими как магнетронное распыление, обеспечивая точный контроль толщины и однородности пленки электрода [66].

В данном случае стоит отметить, что вольфрам очень хорошо стравливается в ПХТ, примерно в 5-6 раз лучше, чем оксид кремния. Значение толщины в 100 нм выбрано для обеспечения связности слоев из-за разницы высот. Такая толщина обеспечивает подвод электрического сигнала при нанесении сто нанометрового слоя оксида кремния в качестве диэлектрика.

Оксид кремния наносится с целью изоляции верхнего и нижнего электродов для предотвращения омического контакта, способствуя созданию мемристорных ячеек с топологией кроссбара и позволяя избежать взаимодействия электрода с внешней средой.

Контактные площадки 40×40 мкм выполнены из вольфрама, так как он не окисляется при нормальных условиях, обладает хорошими адгезионными свойствами с оксидом кремния и достаточной твердостью для того, чтобы не быть поврежденным контактами зонда.

2.3 Оборудование для осаждения тонкопленочных покрытий

Устройством для напыления пленок служит установка магнетронного распыления, она является одним из модулей исследовательского нанотехнологического комплекса NT-MDT «НаноФаб-100» (рисунок 2.4). Модуль оборудован системой насосов, состоящей из форвакуумного насоса, необходимого для первичной откачки давления до 10 Па, и турбомолекулярного насоса BOC Edwards STP-H451 производительностью 0.45 $м^3/с$, позволяющим создать давление в рабочей камере до 10^{-5} Па. Установка позволяет регулировать расход рабочего и реактивного газов с точностью до 0.1 $см^3/мин$.

Рисунок 2.4 - Модуль магнетронного напыления комплекса «Нано-ФАБ 100»

Основные регулируемые параметры — это анодный ток и напряжения, расход газа, а также электрические параметры на ионном источнике,

проводящем ассистирование при распылении и позволяющем проводить очистку и активацию подложки перед процессом.

Подстройка параметров происходит при помощи обратной связи, что позволяет поддерживать протекающие в камере процессы с высокой точностью.

Модуль магнетронного нанесения покрытий позволяет в едином вакуумном цикле совместить набор технологических процессов: ионную очистку, процесс активации поверхности подложки, помимо этого нанесение однослойных и многослойных наноструктур различной плотности и составов. Данные возможности отсутствуют в установках атомно-слоевого осаждения [66].

Обозначенная выше установка использовалась для изучения режимов распыления и получения тонких плёнок путем распыления мишени в смеси активного и реактивного газов кислорода и аргона.

2.4 Оборудование и методики исследования свойств тонкопленочных покрытий

Для решения поставленных в работе задач был использован комплекс методов структурного, морфологического, элементного и оптического анализа тонкопленочных покрытий. В этом параграфе приведено описание применённого оборудования и методик измерений.

Измерительным прибором в сфере нанотехнологий является сканирующий (растровый) электронный микроскоп. В данной работе используется сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM6510LV совместно с EDS приставкой Oxford instruments (рисунок 2.5). Устройство обладает значительным перечнем возможностей: изучение морфологии поверхности посредством детектирования вторичных электронов при помощи SE детектора (secondary electrons), качественный и количественный анализ для определения содержания микроэлементов при помощи EDS (energy dispersion

spectrometry) приставки с детектором; помимо этого, производится широкий ряд исследований с использованием соответствующих детекторов.

EDS детектор позволяет определять элементный состав микровключений и микрочастиц. Суть метода заключается в следующем. При облучении поверхности сфокусированным электронным пучком с заданной энергией происходит ионизация внутренних электронных оболочек атомов. Возникшие вакансии заполняются электронами с более высоких энергетических уровней, при этом испускаются характеристические рентгеновские фотоны. Энергия этих фотонов различна для разных элементов и определяется разностью энергетических уровней атома. По мере облучения и детектирования накапливается статистика таких квантов, на основании которой можно судить об атомарном составе исследуемой поверхности в качественном и количественном отношении.

Рисунок 2.5 - Сканирующий Электронный Микроскоп JEOL JSM6510LV совместно с EDS приставкой Oxford instruments

EDS определяет составы локально, по отдельности для каждого микрокомпонента образца, что позволяет с помощью EDS-детектора установить, из каких элементов состоит неметаллическое включение. При исследовании определяется состав того участка образца, куда в данный момент направлен узкий пучок электронов [67].

В качестве вспомогательного измерительного оборудования был использован сканирующий зондовый микроскоп «ИНТЕГРА–АУРА» в режиме атомно-силовой микроскопии (рисунок 2.6). Атомно-силовое сканирование проводилось в резонансном режиме. Метод получения топологического изображения основан на определении напряжения обратной связи, необходимого для поддержания постоянной амплитуды или резонансной частоты колебаний кантилевера. Для контроля расстояния зонд-образец и перемещения сканирующей головки или столика применяют пьезоэлектрические элементы, позволяющие путем управления электрическим полем производить смещения на расстояния порядка нанометров. Возможность зонда перемещаться по вертикальной оси накладывает ограничения на исследуемые образцы: образец должен быть гладким и, в случае «ИНТЕГРА–АУРА», не иметь на исследуемой области перепадов высоты более 2 мкм [68].

Рисунок 2.6 - Зондовый сканирующий микроскоп «ИНТЕГРА–АУРА»

Для контроля толщины полученных пленок использовался микроинтерферометр МИИ – 4, предназначенный для визуальной оценки, измерения и фотографирования высоты неровностей тонко обработанных поверхностей (рисунок 2.7).

Рисунок 2.7 – Микроинтерферометр МИИ – 4

Принцип действия прибора основан на явлении интерференции света. Для получения двух систем волн, способных интерферировать, пользуются разделением светового пучка (исходящего из одной точки источника света) на наклонной плоскопараллельной пластинке с полупрозрачным делительным покрытием. В результате интерференции двух систем волн в фокальной плоскости окуляра наблюдаются интерференционные полосы. В поле зрения микроинтерферометра наблюдаются одновременно интерференционные полосы и исследуемая поверхность. Изменение хода лучей в одной ветви прибора вызывает изменение разности хода интерферирующих лучей, в результате чего полосы в поле зрения смещаются. Если на исследуемой поверхности имеется бугор или впадина, то в этом месте имеется разность хода и, следовательно, полосы смещаются [69]. На рисунке 2.8 представлен сдвиг интерференционных полос, возникающий при разности толщины пленки.

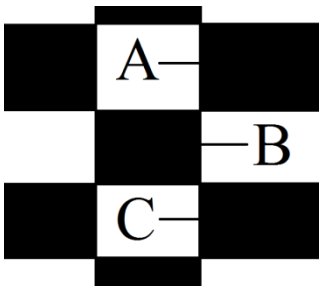


Рисунок 2.8 – Интерференционные полосы

Для определения толщины на поверхность пленки наносится царапина, и над этой областью устанавливается микроинтерферометр. При правильной настройке микроинтерферометра в его поле зрения должны попасть одновременно исследуемая поверхность и интерференционные полосы, изогнутые в местах, где проходят канавки или царапины, причем интерференционные полосы должны быть ориентированы перпендикулярно к направлению царапин. При измерении глубины царапины или риски следует определить, на какую долю интервала между полосами или на сколько интервалов изгибается полоса в месте прохождения царапины.

Исследование состава проводилось на спектрометре «Инфралюм ФТ-801». По принципу действия спектрометр относится к классу модуляционных спектральных приборов. В них разделение исследуемого излучения на спектральные составляющие производится не оптическими элементами, а специальной модуляцией потока излучения оптическим подвижным элементом и электронно-математической обработкой сигнала оптического приемника. На рисунке 2.9 представлена оптическая схема спектрометра «Инфралюм ФТ-801».

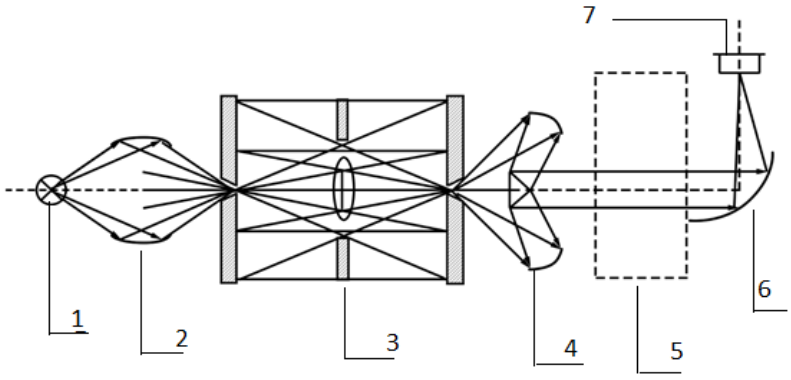


Рисунок 2.9 - Оптическая схема спектрометра «Инфролюм ФТ-801»

Входная оптическая система 2 преобразует излучение, испускаемое источником ИК излучения 1, в сходящийся кольцевой пучок и фокусирует его на входном отверстии интерферометра 3, состоящего из сферических зеркал и подвижного светоделителя. Он представляет собой пластину из селенида

цинка со специальным покрытием, которая частично пропускает и частично отражает падающий свет. Каждый из пучков, пройдя ряд отражений, вновь попадает на светоделитель. Здесь пучки интерферируют, снова попадают на зеркала, которые выполняют теперь роль собирающей оптической системы, и выходят через отверстия в центре зеркал из интерферометра. Система зеркал 4 преобразует выходящий из интерферометра свет в параллельный пучок, который проходит через кюветное отделение 5 и затем параболическим зеркалом 6 собирается на фотоприемнике 7 [70].

Исследование состава и поверхности осуществлялось также на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi TM1000» (рисунок 2.10), предназначенном для исследования морфологии и химического состава поверхности твёрдых образцов.

Рисунок 2.10 - Микроскоп сканирующий электронный Hitachi TM1000

Микроскоп TM-1000 представляет собой компактный настольный прибор, чрезвычайно простой в эксплуатации, не требующий трудоемкой подготовки образца и сложной настройки условий наблюдения. Микроскоп укомплектован детектором TM1000 EDS, предназначенным для определения химического состава образца. Принцип работы EDS-детектора аналогичен описанному выше: регистрация рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка с поверхностью образца. Программное обеспечение спектрометра позволяет идентифицировать пики и предоставить

качественную информацию о составе образца, а учет процессов поглощения дает возможность получения количественной информации. Детектор TM1000 EDS позволяет определять химические элементы, начиная с натрия. Охлаждение детектора производится элементом Пельтье [71].

Рентгенофазовый анализ пленок был проведен при помощи дифрактометра «Дифрей 402», изображенного на рисунке 2.11. Данный прибор предназначен для исследования кристаллической структуры материалов методом рентгеновской дифракции (XRD). Он широко применяется в материаловедении для анализа фазового состава, определения параметров кристаллической решётки, текстуры, микронапряжений и размеров областей когерентного рассеяния.

Рисунок 2.11 – Дифрактометр «Дифрей 402»

Принцип действия дифрактометра основан на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке исследуемого образца. В качестве источника излучения используется рентгеновская трубка с медным анодом (Cu Kα излучение с длиной волны 1,54056 Å). При облучении поликристаллического образца возникает дифракционная картина, угловое положение максимумов которой определяется межплоскостными расстояниями в кристалле, а их интенсивность — симметрией кристаллической решётки и расположением атомов в элементарной ячейке.

Идентификация кристаллических фаз осуществляется путём сравнения полученной дифрактограммы с эталонными данными из базы PDF (Powder Diffraction File, ICDD).

Съёмка дифрактограмм проводилась в стандартной геометрии 2θ/θ в диапазоне углов от 5° до 90° с шагом 0,02°. Поскольку исследуемые оксидные плёнки имели толщину от 10 до 250 нм, что значительно меньше глубины проникновения рентгеновского излучения в вещество, для минимизации вклада сигнала от подложки применялась методика скользящего падения рентгеновского луча (GIXRD — Grazing Incidence X-Ray Diffraction). Угол падения первичного пучка фиксировался в диапазоне 0.5–5°, это обеспечивало малую глубину проникновения излучения — от нескольких десятков нанометров при минимальном угле до 0.5–1 мкм при максимальном. Детектор при этом сканировал в режиме 2θ. Такой подход позволил подавить дифракционный сигнал от подложки и определить вклад именно тонкоплёночного покрытия. Указанный метод особенно эффективен для анализа наноструктурированных и частично аморфных плёнок. [72, 73].

2.5 Оборудование и методика измерения характеристик мемристорных структур

Измерение вольт-амперной характеристики мемристоров выполняется в программно-аппаратном комплексе, состоящем из зондовой станции Everbeing EB-8, источника-измерителя «Keithley 2400» и программы для персонального компьютера.

Управляющая программа предоставляет графический пользовательский интерфейс для управления источником-измерителем. Главное окно содержит область для отрисовки вольт-амперной характеристики на основе данных с прибора в реальном времени, а также кнопки для управления и текстовые формы для задания параметров. Программа написана на компилируемом языке программирования Delphi седьмой версии.

Связь с прибором осуществляется по цифровому интерфейсу RS-232. Протокол коммуникации выстроен в парадигме команда-ответ. Программа посылает команду в прибор и ждет ответных данных. После получения символа конца передачи программа выполняет обработку полученных данных, сохранение измерений в оперативную память и отрисовку соответствующих точек в окне вольт-амперной характеристики. Все полученные значения при этом записываются в файл журнала, и при необходимости текущие значения из оперативной памяти могут быть сохранены в отдельный файл.

При запуске программы в прибор посылаются команды для первоначальной настройки, они хранятся в отдельном файле. Диапазон и инкремент напряжения являются параметрами процесса измерения вольт-амперной характеристики и вводятся предварительно в соответствующие формы. При нажатии кнопки запуска измерений в прибор посылаются введенные в главном окне значения параметров процесса и запускается основной цикл из посылки команд и обработки ответов. В этом цикле для каждой точки вольт-амперной характеристики программа посылает в прибор значение напряжения, которое должно быть подано на образец (мемристор), и ожидает ответа со средним измеренным током при этом напряжении. После получения ответа от прибора программа добавляет точку на изображение вольт-амперной характеристики в главном окне и посылает команду со следующим значением напряжения. Переключение диапазонов измерителя тока осуществляется прибором автоматически.

Зависимость напряжения от времени имеет треугольную форму с постоянным модулем скорости изменения (sweep speed). Скорость измерения зависит от точности измерения тока. По умолчанию используется нормальное значение точности, которое соответствует измерению тока в течении 20 мс и последующему усреднению. При выборе высокой точности измерение тока для вычисления среднего значения выполняется 200 мс. Большое время измерения необходимо при измерении малых токов, например, для только что изготовленных мемристоров, сопротивление которых может превышать 1

ГОм. Таким образом, скорость изменения напряжения на мемристоре зависит от выбранной точности и значения инкремента напряжения.

Выводы по главе 2

В главе рассмотрены основные методы очистки поверхности подложек перед напылением, включая механическую, химическую и вакуумную обработку. Установлено, что качество очистки напрямую влияет на адгезию и равномерность наносимых покрытий. Для кремниевых и стеклянных подложек разработаны оптимальные протоколы очистки с использованием ультразвуковых ванн, деионизированной воды и химических растворов (например, $HCl + H_2O_2 + H_2O$).

Магнетронное распыление продемонстрировало преимущества для нанесения однородных и плотных пленок, особенно при использовании газов (аргон, кислород). Данная технология позволила совместить очистку, активацию поверхности и напыление в едином вакуумном цикле.

Модуль магнетронного напыления комплекса «НаноФаб-100» обеспечили высокую точность контроля параметров процесса (давление, расход газов, мощность разряда).

Для анализа покрытий использовались:

- сканирующая Зондовая Микроскопия «ИНТЕГРА-АУРА» для изучения топографии поверхности;

- сканирующая Электронная Микроскопия (JEOL JSM6510LV, Hitachi TM1000) и EDS-анализ для определения элементного состава;

- микроинтерферометр МИИ-4 и спектрометр «Инфралюм ФТ-801» для измерения толщины и исследования оптических свойств пленок;

- дифрактометр «Дифрей 402» для рентгенофазового анализа кристаллической структуры.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ZrO_2 ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

Тонкие плёнки диоксида циркония (ZrO_2) всё чаще рассматриваются как перспективный материал для мемристорных структур. Причина — возможность реализовать на их основе аналоговое переключение сопротивления. Это открывает дорогу к многоуровневым ячейкам памяти, а также к синаптическим элементам нейроморфного типа, работающим по принципам, близким к биологическим нейронным сетям [74]. Ниже приведены результаты отработки осаждения тонких плёнок ZrO_2 методом магнетронного распыления и данные исследований их электрофизических свойств. Часть полученных результатов опубликована в работах [5, 76, 77]. Методика магнетронного распыления и анализа МДМ-структур, использованная в настоящей работе, апробирована на других оксидных системах, в частности, на плёнках оксида меди [76].

3.1 Исследование электрофизических свойств пленок ZrO_2 и изготовление мемристорного элемента памяти на их основе

Контроль морфологии поверхности при изготовлении мемристорных элементов памяти — задача первостепенная. Без этого невозможно получить устройства с воспроизводимыми характеристиками. Приходится отслеживать весь процесс осаждения, следить за чистотой поверхности и подбирать толщину активного слоя. Отдельно стоит сказать о методах очистки и оптимизации режимов осаждения: именно здесь чаще всего теряется воспроизводимость и падает надёжность мемристорных структур [75]. Ранее на примере плёнок оксида меди, полученных магнетронным распылением медной мишени в атмосфере воздуха, было показано, что морфология активного слоя напрямую определяет параметры резистивного переключения. В работе [76] исследовалось влияние ультразвуковых колебаний подложки (частота 20 кГц, магнитострикционная природа) на структуру и

электрофизические свойства плёнок CuO. Методом растровой электронной микроскопии было установлено, что ультразвуковые колебания изменяют структуру осаждённых плёнок со столбчатой на зернистую, это объясняется возникновением механических напряжений во время роста под воздействием колебаний подложки. Проведённый энергодисперсионный анализ показал, что атомарный состав обеих плёнок идентичен и не зависит от ультразвукового воздействия. Вольт-амперные характеристики продемонстрировали, что мемристор со столбчатой структурой активного слоя имеет существенно большее резистивное окно памяти и более резкий переход в низкоомное состояние по сравнению с зернистой структурой. Этот результат подтверждает ключевую роль морфологии активного слоя в формировании резистивного переключения и согласуется с данными, полученными в настоящей работе для плёнок ZrO_2.

Для отработки режимов были исследованы три устойчивых режима разряда при реактивном распылении циркония в кислороде. Измерялась зависимость скорости осаждения плёнки от расхода кислорода при различных токах разряда (таблица 3.1). По полученным данным были отобраны три режима, использованные в дальнейшем для изготовления плёнок диоксида циркония.

Тонкие плёнки толщиной 15 нм напылялись на очищенные чипы из кремниевой подложки. Для элементного анализа в отдельных процессах изготавливались более толстые плёнки (150 нм). Режимы: рабочее давление — 0.2 Па, мощность ВЧ магнетрона — 300 Вт, температура подложки — комнатная. Расход кислорода варьировался от 0 до 18 $см^3$/мин. Перед осаждением проводилась предварительная очистка мишени при мощности 480 Вт — до достижения скорости осаждения 0.5 нм/с [77].

Таблица 3.1. Режимы осаждения стехиометрических пленок ZrO_2

Режим	P, Pa	I, A	R, Å/c	Q(O_2), $см^3$/мин
1	0.15	0.3	0.1	6
2	0.15	0.6	0.21	11
3	0.15	1	0.33	18

Проделанная работа показала: состав оксидной плёнки, осаждаемой реактивным магнетронным распылением, зависит от многих факторов. В частности, изменение расхода кислорода при фиксированной мощности разряда приводит к изменению содержания кислорода в пленке. Этот процесс можно проиллюстрировать зависимостью скорости осаждения пленки от расхода кислорода (рис. 3.1). Поскольку объектом в данной работе являются стехиометрические пленки ZrO_2, необходимы режимы, при которых обеспечивается полное окисление мишени и осаждение только оксидной фазы. Эти режимы соответствуют асимптотическим участкам на кривых зависимости скорости осаждения от расхода кислорода. На таких участках скорость осаждения почти не меняется при увеличении подачи O_2, что указывает на полное окисление мишени и осаждение оксида.

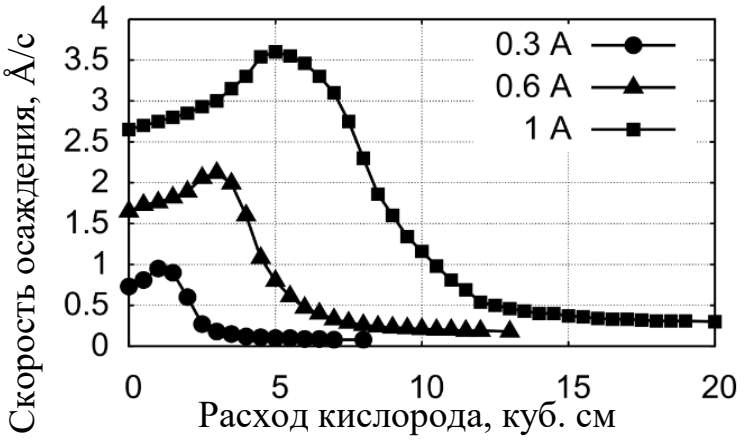


Рисунок 3.1 - Зависимость скорости осаждения от расхода кислорода при разных токах разряда

В металлическом режиме (0-4 $см^3$/мин) наблюдалась высокая скорость осаждения около 0.3 нм/с. Получаемые в этом режиме пленки содержали преимущественно металлический цирконий.

Переходная область (4-9 $см^3$/мин) характеризовалась резким снижением скорости осаждения с 0.3 до 0.05 нм/с. В этом диапазоне происходило частичное окисление поверхности мишени, а состав пленок представлял собой смесь Zr и ZrO_2.

При расходе кислорода выше 9 $см^3$/мин (оксидный режим) скорость осаждения стабилизировалась на уровне около 0.05 нм/с. В этих условиях благодаря полному окислению поверхности мишени формировался стехиометрический ZrO_2. Критический расход кислорода для перехода в оксидный режим составляет 9 $см^3$/мин. В оксидном режиме скорость осаждения не зависит от дальнейшего увеличения расхода O_2.

В металлическом режиме высокая скорость обусловлена максимальным выходом атомов Zr с мишени. Кислород полностью расходуется на образование оксида в газовой фазе.

В переходной области на мишени формируется оксидный слой, снижающий скорость распыления, что позволяет уменьшить выход как металлических, так и окисленных частиц.

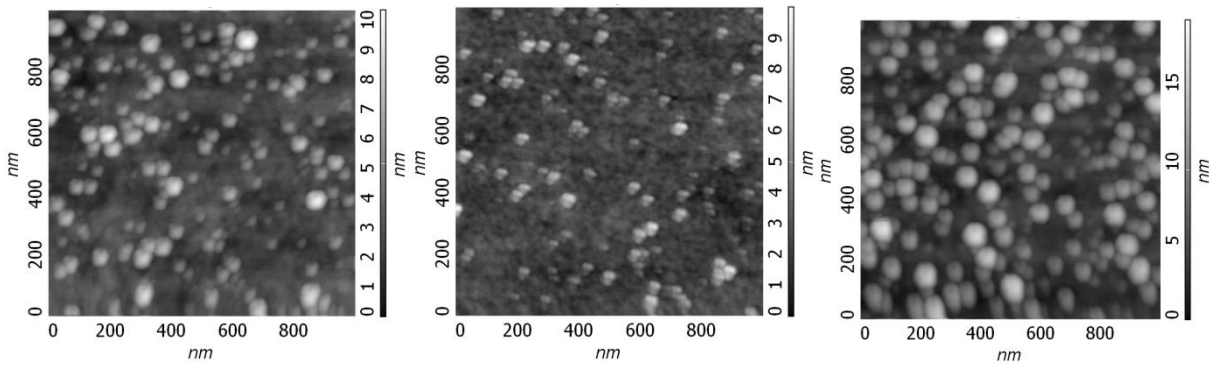
В оксидном режиме устанавливается динамическое равновесие между окислением и распылением. Стабильная скорость определяется свойствами оксидного слоя на мишени.

Три пленки толщиной 150 нм, изготовленные в выбранных режимах, были проанализированы методом EDS, чтобы подтвердить стехиометрию ZrO_2. Результаты показывают отношение концентраций O/Zr, близкое к 2, для всех трех образцов, погрешность не превышает предела метода (таблица 3.2).

Таблица 3.2**.** Содержание элементов (EDS) в пленках, изготовленных в разных режимах

Режим	R, Å/c	O, at%	Zr, at%	C(O/Zr)
1	0.1	63.9	31.5	2.03
2	0.21	63.7	32.2	1.98
3	0.33	65.2	32.1	2.03

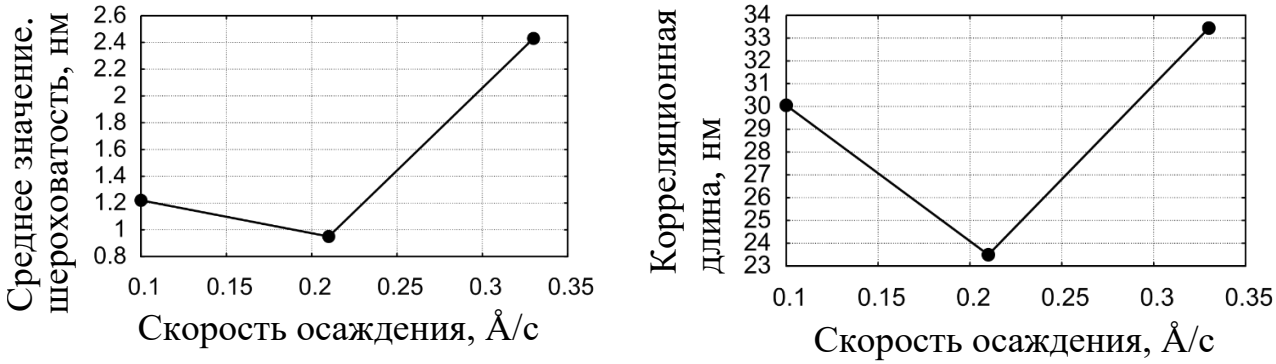
Морфология поверхности существенно различается при разных режимах изготовления, а ее особенности, как правило, отражаются на электрических свойствах устройств, основанных на таких пленках. Тонкие пленки толщиной 15 нм, осажденные на очищенные кремниевые подложки, были исследованы методом АСМ (рисунок 3.2).



а б в

Рисунок 3.2 - Изображения АСМ-поверхности пленок диоксида циркония, соответствующим первому (а), второму (б) и третьему (в) режиму осаждения.

Измеренные значения средней шероховатости для образцов составляют: 1.22 нм для первого, 0.95 нм для второго и 2.43 нм для третьего образца. Корреляционная длина (характерный размер выступов на поверхности) равна 30.05 нм для первого образца, 23.49 нм для второго и 33.44 нм для третьего. Видно, что средняя шероховатость коррелирует с размером зерен, и оба параметра имеют локальный минимум при втором режиме осаждения (рисунок 3.3(а, б)).



а б

Рисунок 3.3 - (а) Зависимость средней шероховатости от скорости осаждения. (б) Зависимость корреляционной длины от скорости осаждения.

Аналогичная закономерность — связь морфологии поверхности с электрическими характеристиками МДМ-структур — была установлена ранее для плёнок оксида меди [76]. В работе было показано, что столбчатая морфология активного слоя обеспечивает большее резистивное окно памяти, тогда как переход к зернистой структуре уменьшает данный эффект. Это позволяет рассматривать морфологию поверхности как один из ключевых технологических параметров, определяющих воспроизводимость резистивного переключения, что полностью согласуется с результатами, полученными в настоящем исследовании для ZrO_2.

Далее проводились исследования о влиянии толщины пленок оксида циркония на изменение их морфологии. На рисунках 3.4 и 3.5 представлены результаты для двух типов поверхностей ZrO_2 с толщинами 10 нм и 250 нм соответственно. Результаты были усреднены по трем провиденным измерениям, что позволяет оценить воспроизводимость результатов. Основные параметры поверхности: шероховатость, пиковые значения, статистические показатели — измерялись для каждого образца [78].

Образец толщиной 10 нм (рисунок 3.4). Однородность высокая. Характерные особенности микрорельефа при этом сохраняются. Средняя шероховатость — 0.537–0.585 нм, диапазон узкий. Среднеквадратичная — 0.777–0.848 нм. Плёнка осаждена с хорошим качеством.

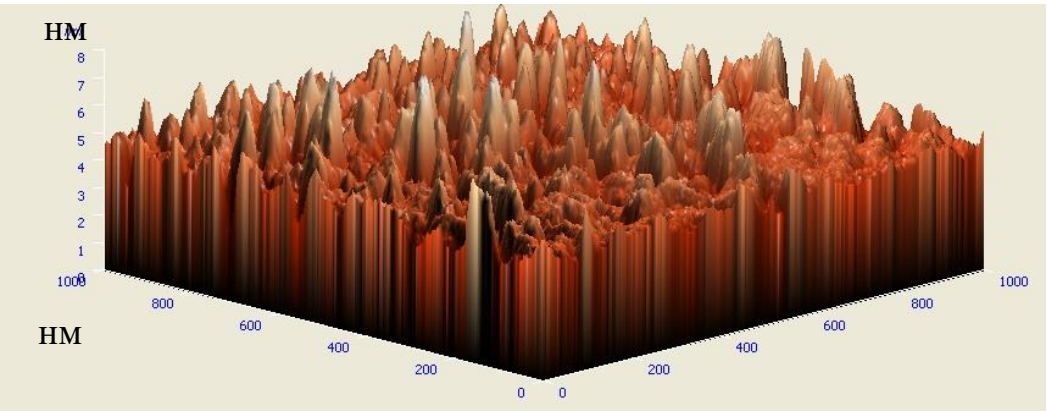


Рисунок 3.4 - 3Д модель структуры ZrO_2 на АСМ (толщина 10 нм)

Локальные неровности на поверхности есть. Пиковые значения — до 8.4 нм. Это связано с особенностями роста плёнки, либо с дефектами. Асимметрия превышает 1.6, эксцесс — более 4.9. Это говорит о выраженной неоднородности микрорельефа. Преобладают острые пики и впадины. Для структур с развитой поверхностью — картина типичная.

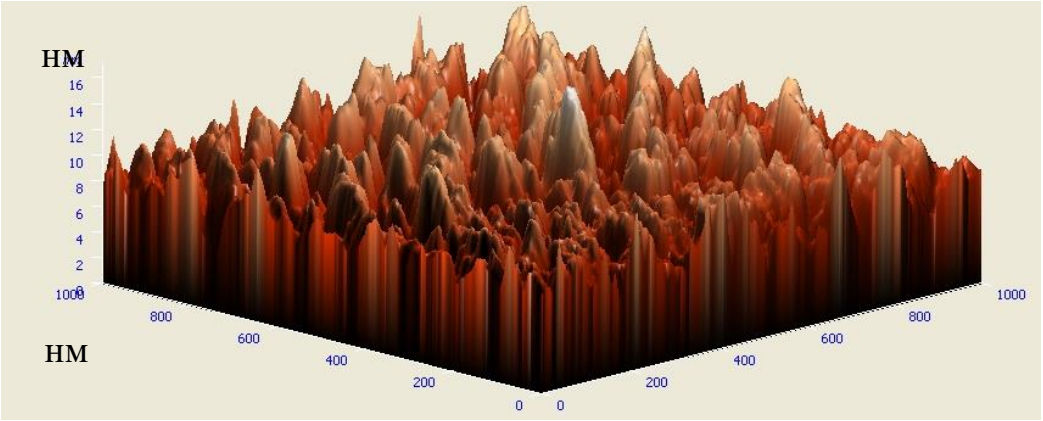


Рисунок 3.5 - 3Д модель структуры ZrO_2 на АСМ (толщина 250 нм)

Осаждение шло контролируемо. Наноструктурированные особенности поверхности сохранились. Для функциональных устройств это важно.

Плёнки ZrO_2 разной толщины. Морфология различается заметно. 250 нм — существенно шероховатее, чем 10 нм. Средняя шероховатость — 2.76–3.64 нм. Среднеквадратичная — 3.53–4.91 нм. Там, где есть поверхностные загрязнения, неровности наиболее выражены: пиковые значения до 36.1 нм.

Морфологические различия, и особенно выраженные неровности (микроострия) на поверхности плёнок и нижнего электрода, напрямую определяют функциональные свойства МДМ-структур. Микронеровности — это концентраторы электрического поля. Чтобы объяснить зависимость электрической прочности диэлектрика от толщины и геометрических параметров микроострий, был проведён расчёт. Исследование проводилось на МДМ-структурах с алюминиевыми электродами и диэлектрическими пленками SiO_2, TiO_2, Ta_2O_5, ZnO_2, HfO_2. Поскольку наблюдаемые процессы были идентичны для различных диэлектриков, дальнейшие результаты описаны для структур Al-SiO_2–Al. Диэлектрические пленки были получены магнетронным распылением мишени в смеси газов $Ar+O_2$. Электроды были нанесены на стеклянную подложку или сапфир термическим испарением алюминия в вакууме $2\cdot10^{-5}$ мм рт. ст. В ряде случаев нижний электрод (электрод, наносимый на подложку) был получен путем магнетронного распыления алюминиевой мишени в среде аргона.

Представляя структуру МДМ с учетом наличия микронеровностей на нижнем электроде в виде микроострия, находящегося на плоскости электрода, и плоского верхнего электрода, напряженность электрического поля в области можно представить соотношением:

$$E = \frac{U}{d_Д} \cdot \left(\frac{2d_Д}{r \cdot In\left(\frac{4(d_Д - h)}{r}\right)} + 1 \right)$$

где r – радиус закругления вершины микроострия;

h – высота микроострия;

$d_Д$ – толщина диэлектрика;

U – приложенное к МДМ-структуре напряжение.

В расчетах использовано приближение, т.е. радиус микроострия соотносится с высотой этого острия в соотношение r = h/3. В представленной формуле для расчета электрического поля отношение $U/d_Д$ представляет из себя среднее значение напряженности однократного электрического поля, определяемое как $E_{ср}=U/d_Д$. Расчетная формула может быть представлена так:

$E = E_{ср} \cdot \beta$, где β – коэффициент усиления поля в области микроострия, который задается соотношением:

$$\beta = \left(\frac{2d_Д}{r \cdot \mathrm{In}\left(\frac{4(d_Д - h)}{r}\right)} + 1 \right)$$

Данные расчеты представлены на рисунке 3.6. Очевидно, что минимальные значения коэффициента усиления поля, а, следовательно, максимальная электрическая прочность будет наблюдаться для различных параметров микроострий в диапазоне определенных толщин. Так для h= 20 нм этот диапазон лежит приблизительно в приделах $d_Д$ от 25 до 30 нм, при h= 30 нм от 50 до 60 нм, h= 40 нм от 55 до 65 нм, h= 45нм от 75 до 85 нм.

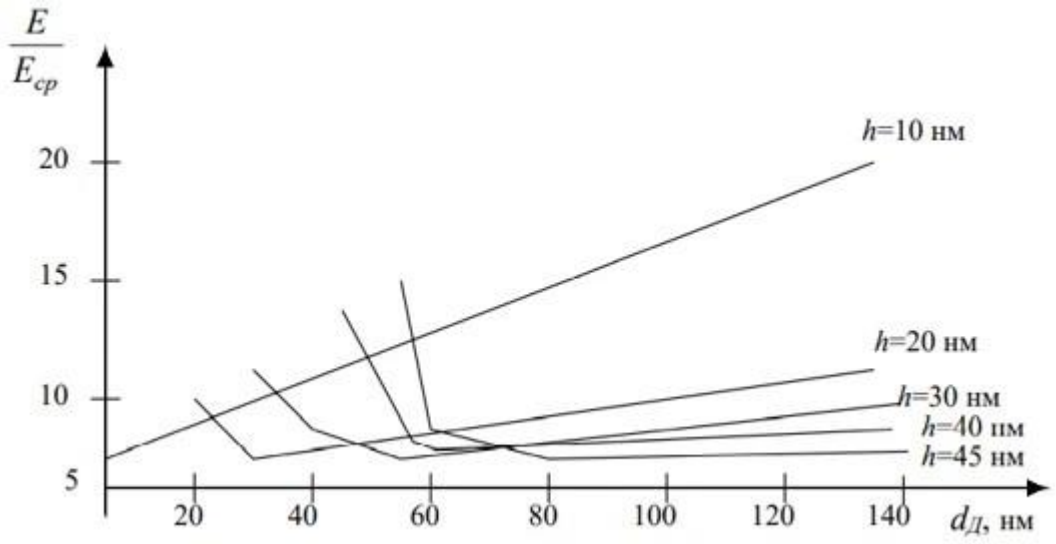


Рисунок 3.6 - Расчетные данные $E_{ср}/E$ от толщины диэлектрика для различных высот микроострий на нижнем электроде

Сравнительный анализ показывает, что для мемристорных применений предпочтительны более тонкие пленки.

Диапазон толщин диэлектрика, ограничен толщиной диэлектрика 10 нм и 250 нм. Нижняя граница определена тем, что при толщине диэлектрика менее 10 нм формируется значительное количество, закороченных МДМ-структур. Верхняя граница определяется тем, что при таких толщинах напряженность электрического поля ведёт к тому, что весьма вероятным

становится процесс электрического пробоя МДМ-структуры. Наилучшие условия для протекания формовки возникают тогда, когда коэффициент усиления электрического поля будет минимальным. На рисунке 3.7 представлены зависимости $E_{пр} = f(d_д)$, иллюстрирующие изложенные выше утверждения.

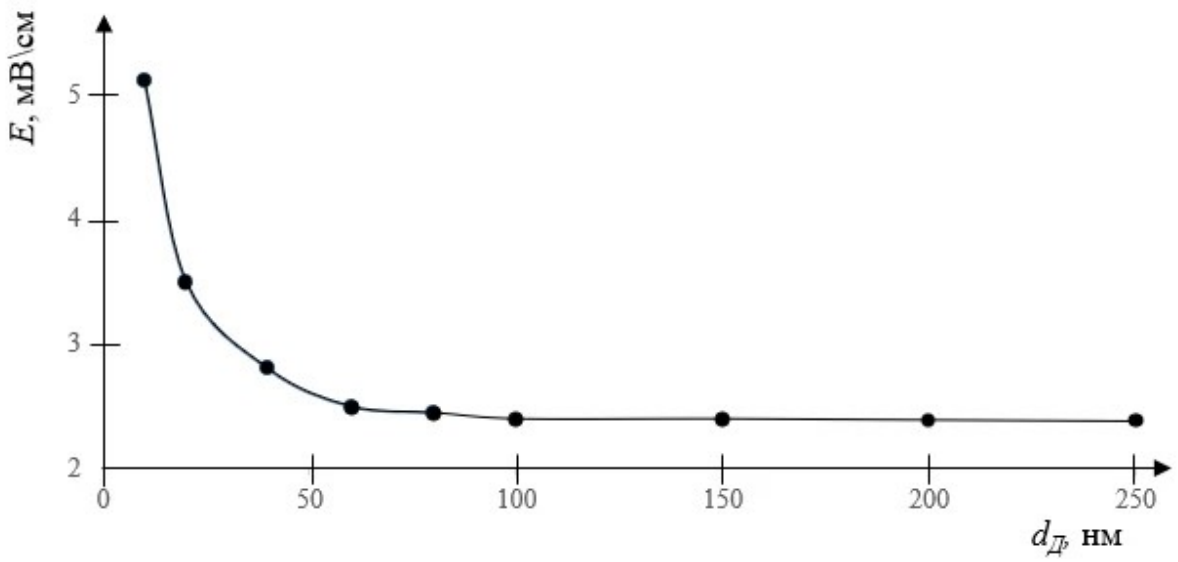


Рисунок 3.7 - Зависимости $E_{пр} = f(d_д)$

Полученные результаты говорят о следующем: применение тонких пленок диэлектриков (на уровне 10 нм) не снижает предельного допустимого напряжения работы мемристора [78]. Согласованность этого вывода с данными, полученными для других оксидных систем, подтверждается работой [76], в которой показано: уменьшение толщины активного слоя и контроль морфологии плёнок оксида меди позволяют повысить воспроизводимость резистивного переключения. Хотя в работе толщина активного слоя составляла 200 нм (что было связано с низкой электрической прочностью CuO), общий принцип — необходимость контроля морфологии и толщины для стабильной работы мемристора — остаётся справедливым и для ZrO_2.

Их преимущество заключается в значительно меньшей шероховатости (0.537-0.585 нм), что обеспечивает более однородное распределение электрического поля и стабильные характеристики переключения. В то же

время толстые пленки демонстрируют повышенную шероховатость, которая может приводить к нестабильности сопротивления, локальным пробоям и ухудшению эксплуатационных характеристик устройств.

Кристаллическую структуру тонкой плёнки ZrO_2 (реактивное магнетронное распыление) изучали методом рентгенофазового анализа. Дифрактометр «Дифрей 402». Образец: плёнка 10 нм на кремниевой подложке.

Дифрактограмма (рисунок 3.8). Широкий диффузный пик в области $2\theta = 60–68°$. Максимум — около $2\theta \approx 63°$. Ширина на полувысоте — 4.8°. Много. Это признак сильной аморфизации. Брэгговских рефлексов, которые соответствовали бы кристаллическим фазам ZrO_2 (моноклинной, тетрагональной, кубической), нет. Вывод: плёнка в основном аморфна. Асимметрия пика в высокоугловую область — небольшая. Возможно, есть нанокристаллическая составляющая.

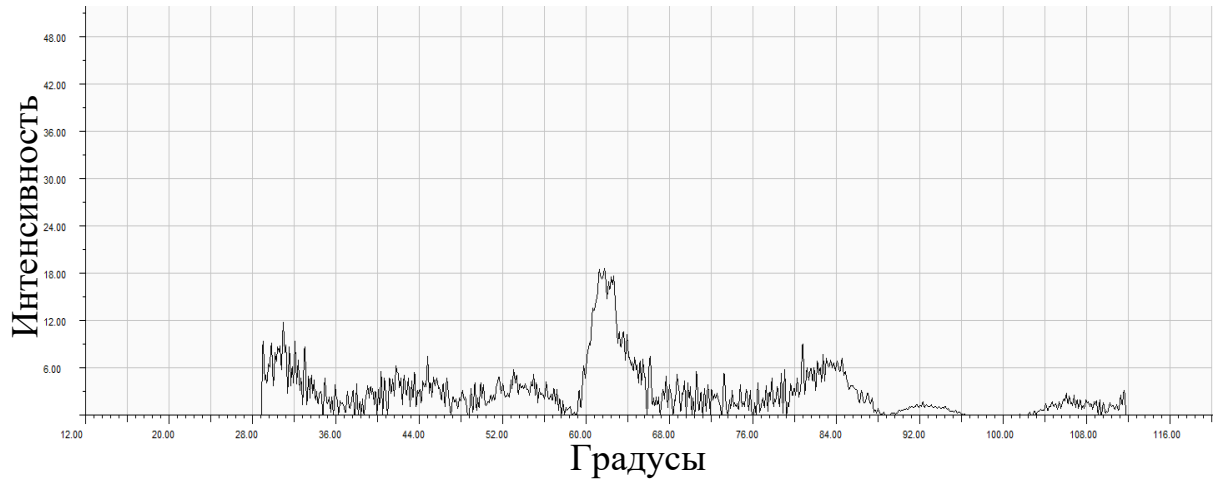


Рисунок 3.8 - Дифрактограмма кристаллической структуры тонкой пленки диоксида циркония

Используя анализ уширения пика, можно оценить размер областей когерентного рассеяния (кристаллитов) по формуле Шеррера:

$$D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$$

где:

$K = 0.9$ - коэффициент формы;

$\lambda = 0.154$ нм - длина волны излучения;

$\beta = 4.8° = 0.084$ рад - ширина пика на полувысоте;

$\theta = 15.25°$ - половина угла положения максимума пика.

Расчет дает значение $D \approx 1.7$ нм, что подтверждает нанокристаллическую / аморфную природу пленки.

Наблюдаемая однородность морфологии поверхности и отсутствие четко выраженной зернистой структуры, как показано в работе [79], объясняются преобладанием аморфного состояния материала.

Исходная плёнка ZrO_2 — преимущественно аморфная. Ультрамелкие кристаллические области 1–2 нм. Они могут влиять на локальные свойства. Такая организация объясняет и однородность поверхности, и отсутствие кристаллической текстуры [80].

Широкий диффузный пик, его положение и ширина типичны для плотных аморфных оксидных плёнок, которые получают магнетронным распылением. РФА + АСМ: плёнка однородна, кристаллической структуры нет. Такие характеристики соответствуют параметрам мемристоров.

Оптические свойства. ИК-спектры пропускания ZrO_2. Опорный спектр — кварц. Фурье-спектрометр «Infralum FT-801» (рисунки 3.9, 3.10).

Расщепление основных полос (450 $см^{-1}$ и 580 $см^{-1}$) характерно для моноклинной модификации ZrO_2. Пика около 650 $см^{-1}$ нет. Значит, тетрагональной фазы мало. Выраженный пик в области 500 $см^{-1}$. Это валентные колебания Zr–O в кристаллической решётке. Наличие такого пика говорит о том, что материал всё же не полностью аморфен — кристаллическая составляющая есть.

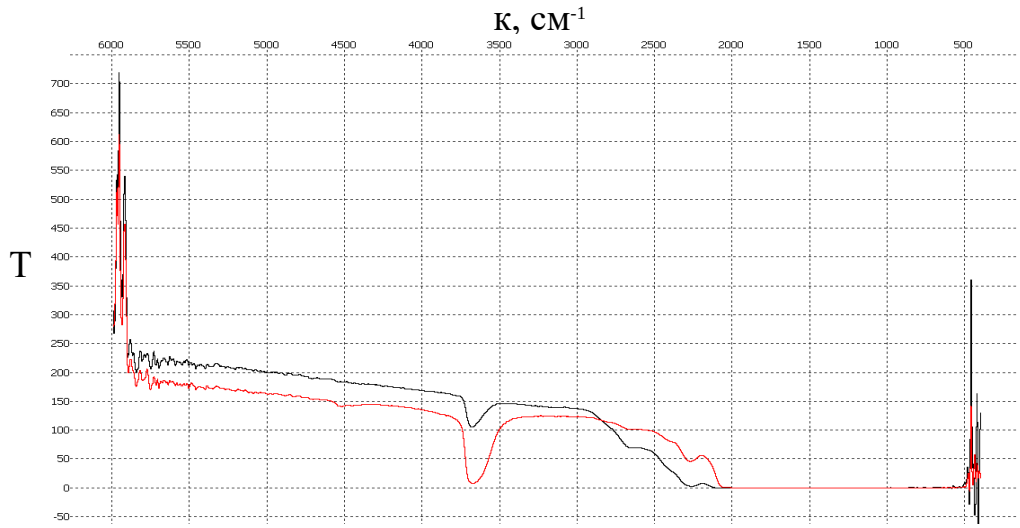


Рисунок 3.9 - ИК-спектры пропускания пленок диоксида циркония, опорный спектр кварц (красный – оксид циркония, черный – кварц)

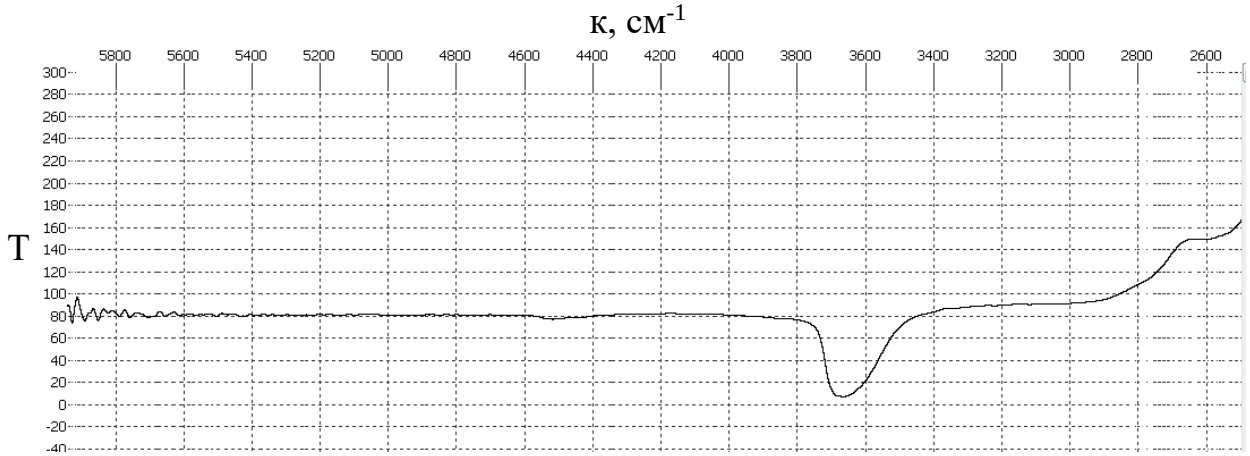


Рисунок 3.10 - ИК-спектры пропускания оксида циркония пропускание относительно кварца

Посторонних полос в областях 1000–1200 см⁻¹, 1300–1600 см⁻¹, 3000–3600 см⁻¹ нет. Si-примесей нет. Углеродных загрязнений нет. Гидроксильных групп нет. Пик при 3740 см⁻¹ — интенсивный, острый. Это валентные колебания O–H свободных гидроксильных групп. Поверхность гидрофильна. Слабый широкий пик в области 2700 см⁻¹ — скорее всего, комбинационные колебания или обертоны решётки.

ИК-спектры: активный слой химически чистый. Примесей кремния, углеродсодержащих соединений, связанных и адсорбированных

гидроксильных групп в объёме плёнки нет. Для стабильности резистивного переключения это важно: такие примеси могут давать необратимые структурные изменения и деградацию характеристик.

Пик при 3740 $см^{-1}$ — изолированные O–H группы. Свободные гидроксиды. Гидрофильность выражена. Молекулы воды из атмосферы адсорбируются равномерно. При электрическом поле это облегчает миграцию кислородных вакансий и формирование проводящих филаментов. Технологически это благоприятный фактор для стабильного резистивного переключения.

Частотная зависимость ёмкости и тангенса угла потерь (D) мемристорных структур на ZrO_2. Это позволяет оценить диэлектрические свойства, стабильность, потенциальные области применения. В данном разделе представлены результаты измерений для структур с различными электродами (W, Al, TiN) и толщинами активного слоя (10 нм и 250 нм). Измерения проводились в диапазоне частот от 25 Гц до 300 кГц с использованием широкополосного анализатора иммитанса (измеритель RLC электрических цепей) марки Е7-20. Для каждой конфигурации электродов и толщин активного слоя были получены зависимости.

Структуры с электродом из вольфрама (W) и толщиной активного слоя 250 нм (таблица 3.3; рисунок 3.1)

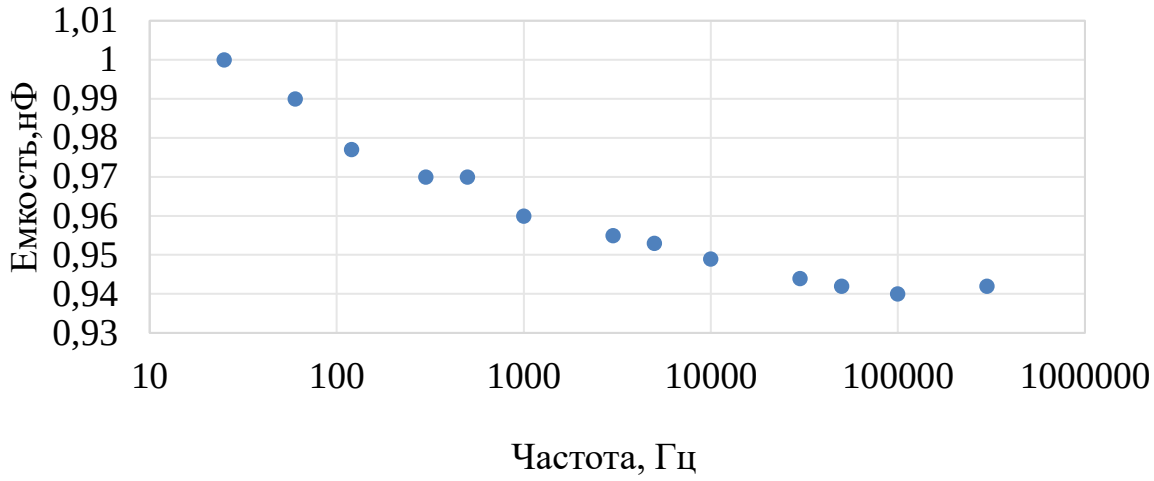


Рисунок 3.11 - График частотной зависимости ёмкости с электродом из вольфрама (W) и толщиной активного слоя 250 нм

Таблица 3.3 - Структуры с электродом из вольфрама (W) и толщиной активного слоя 250 нм

Частота, Гц	Ёмкость, нФ	*D*
25	1	0,03
60	0,99	0,02
120	0,977	0,02
300	0,97	0,01
500	0,97	0,01
1000	0,96	0,01
3000	0,955	0,01
5000	0,953	0,013
10000	0,949	0,017
30000	0,944	0,04
50000	0,942	0,06
100000	0,94	0,1
300000	0,942	0,3

Исследование частотной зависимости емкости выявило характерное для диэлектрических материалов поведение: значение емкости уменьшается с ростом частоты от 4.93 нФ при 25 Гц до 0.69 нФ при 1 МГц. Такая динамика обусловлена поляризационными потерями в материале. Анализ тангенса угла потерь показал наличие оптимального диапазона частот (30-100 кГц), при которых наблюдаются минимальные значения диэлектрических потерь (0.21-0.25). Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности материала в указанном частотном диапазоне.

Структуры с алюминиевыми электродами и толщиной активного слоя 10 нм, представлены в таблице 3.4 и на рисунке 3.12.

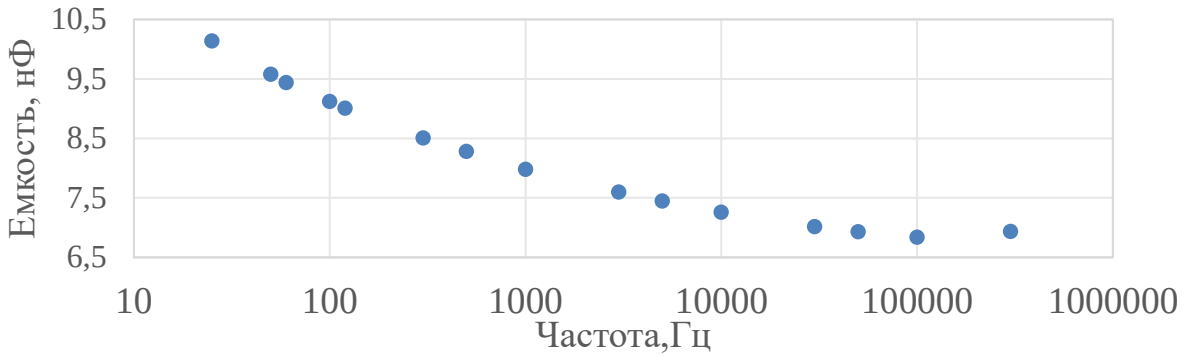


Рисунок 3.12 - График частотной зависимости ёмкости с электродом из алюминия (Al) и толщиной активного слоя 10 нм

Таблица 3.4 - Структуры с электродом из алюминия (Al) и толщиной активного слоя 10 нм

Частота, Гц	Ёмкость, нФ	*D*
25	10,14	0,15
50	9,58	0,13
60	9,44	0,13
100	9,12	0,12
120	9,01	0,12
300	8,51	0,09
500	8,28	0,09
1000	7,98	0,08
3000	7,6	0,07
5000	7,45	0,073
10000	7,26	0,078
30000	7,02	0,11
50000	6,93	0,15
100000	6,84	0,26
300000	6,94	0,7

Структуры с алюминиевыми электродами демонстрируют значительно более высокие значения емкости по сравнению с вольфрамовыми аналогами - от 29.9 нФ при 25 Гц до 5.49 нФ при 500 кГц. Такое поведение обусловлено двумя ключевыми факторами: уменьшенной толщиной диэлектрического слоя и особенностями формирования интерфейса Al/ZrO_2. Анализ тангенса угла

потерь выявил в низкочастотной области существенные диэлектрические потери, достигающие максимального значения 1.73 при 25 Гц. Столь высокие показатели могут быть связаны с наличием дефектов в структуре пленки или ее нестехиометрическим составом [81].

Структуры с электродом из нитрида титана (TiN) и толщиной активного слоя 10 нм (таблица 3.5, рисунок 3.13).

Таблица 3.5 - Структуры с электродом из нитрида титана (TiN) и толщиной активного слоя 10 нм

частота,Гц	емкость, нФ	*D*
25	1,11	0,02
50	1,1	0,05
100	1,083	0,017
120	1,08	0,0165
300	1,07	0,0147
500	1,069	0,015
3000	1,055	0,029
5000	1,053	0,042
10000	1,047	0,075
30000	1,041	0,2
50000	1,038	0,34
100000	1,034	0,67
300000	1,02	1,95
1000000	0,93	5,87

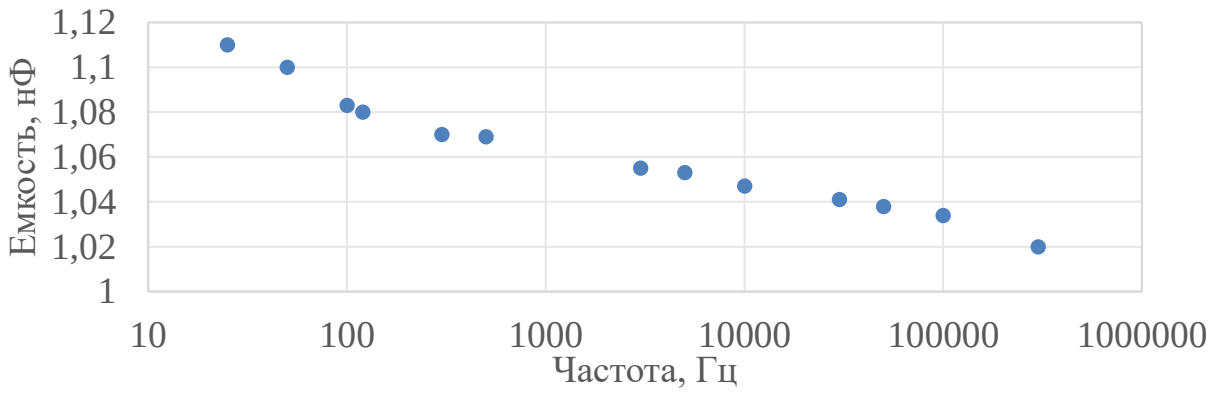


Рисунок 3.13 - График частотной зависимости ёмкости с электродом из нитрида титана (TiN) и толщиной активного слоя 10 нм

Исследования показали, что структуры с TiN-электродами обладают промежуточными значениями ёмкости между вольфрамовыми и алюминиевыми аналогами, варьирующимися от 1.11 нФ при 25 Гц до 0.93 нФ при 1 МГц. Важным преимуществом таких структур являются крайне низкие значения тангенса угла потерь (0.02-0,075) в диапазоне 25 Гц - 10 кГц, что определяет их перспективность для высокочастотных применений. Увеличение толщины активного слоя ZrO_2 с 10 нм до 250 нм приводит к заметному снижению ёмкости, при этом для более толстых плёнок наблюдается более стабильное поведение тангенса угла потерь, что связано с уменьшением влияния интерфейсных эффектов [82].

Сравнительный анализ электродных материалов выявил, что наибольшую стабильность и минимальные потери обеспечивают структуры с TiN-электродами. В то же время алюминиевые электроды, несмотря на более высокие значения ёмкости, характеризуются существенными диэлектрическими потерями. Все исследованные конфигурации демонстрируют стабильную работу в частотном диапазоне 10-100 кГц, что соответствует требованиям для устройств энергонезависимой памяти и нейроморфных вычислений. Полученные результаты подчёркивают важность тщательного подбора материалов электродов и оптимизации толщины активного слоя для конкретных практических применений, что подтверждается данным исследованием [83,84].

Изучение оптических свойств тонких пленок ZrO_2 толщиной 10 нм, полученных методом реактивного магнетронного распыления, выявило, что показатель преломления на длине волны 632 нм составляет 2.08. Эти данные представлены на рисунке 3.14 и согласуются с общенаучными значениями для аморфных пленок ZrO_2, полученными аналогичными методами осаждения в диапазоне 2.05-2.15.

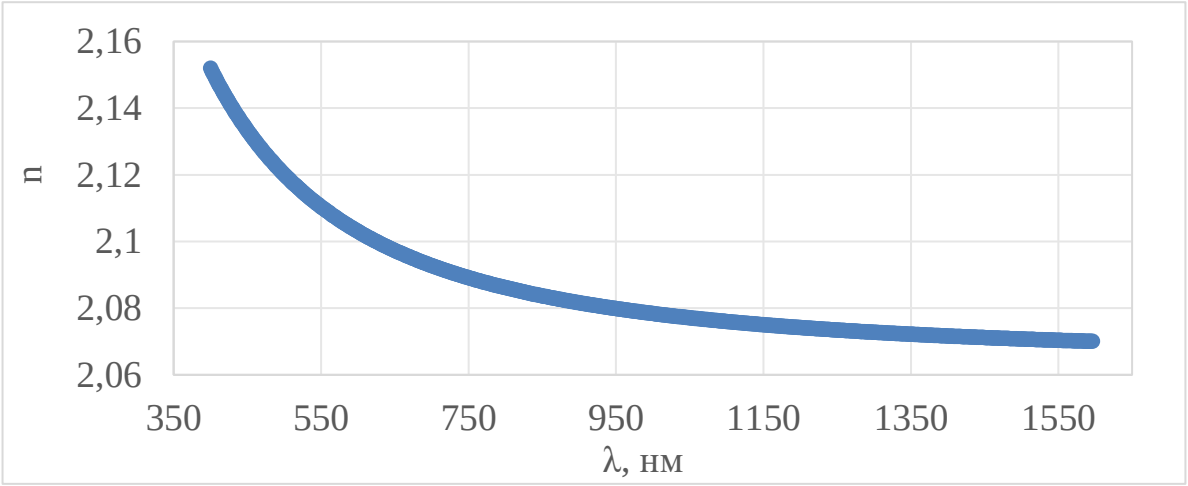


Рисунок 3.14 - Зависимость показателя преломления тонких плёнок ZrO_2 от длины волны

Наблюдаемые значения показателя преломления характерны для аморфного состояния оксида циркония, они подтверждают качество полученных пленок.

В случае кристаллических модификаций ZrO_2 (моноклинной или тетрагональной фазы) этот параметр может достигать 2.15-2.25. Наблюдаемое в исследовании значение хорошо согласуется с данными для аморфных и нанокристаллических пленок, это подтверждает преимущественно аморфную структуру представленных образцов. Полученное значение 2.08 соответствует ожидаемым параметрам для стехиометрического ZrO_2 [85].

Измеренные значения показателя преломления подтверждают высокое качество и воспроизводимость технологического процесса осаждения. Соответствие полученных результатов данным, представленным в научной литературе, свидетельствует о правильном выборе режимов осаждения и хорошей стехиометрии пленок.

Для определения элементного состава тонких плёнок диоксида циркония (ZrO_2) толщиной 250 нм, полученных методом реактивного магнетронного распыления, был проведён анализ методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Исследования выполнялись на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV с детектором Oxford Instruments X-Max 20 при энергии электронного пучка 5 кэВ [86].

Основные элементы:

- кислород (O) среднее содержание составило 67.15 ± 0.25 ат. %;

- цирконий (Zr) среднее содержание составило 32.85 ± 0.25 ат. %.

Отношение O/Zr близко к стехиометрическому значению 2:1, что подтверждает формирование диоксида циркония (ZrO_2).

Результаты измерений для 9 различных участков плёнки показали высокую воспроизводимость состава (таблица 3.6). Максимальное отклонение от среднего значения не превышает 0.5 ат. % для кислорода и циркония.

Таблица 3.6. Результаты EDS-анализа плёнок ZrO_2 (250 нм)

O, ат. %	Zr, ат. %	Соотношение O/Zr
66,99	33,01	2,03
66,76	33,24	2,01
67,08	32,92	2,04
67,06	32,94	2,04
67,04	32,96	2,03
67,14	32,86	2,04
66,81	33,19	2,01
66,92	33,08	2,02
67,45	32,55	2,07

Полученные данные подтверждают, что выбранные режимы магнетронного распыления (расход кислорода 6–18 $см^3$/мин, мощность 300 Вт) обеспечивают формирование стехиометрических плёнок ZrO_2.

Отсутствие примесей и высокая однородность состава являются критически важными для стабильной работы мемристорных структур, так как отклонения от стехиометрии могут влиять на концентрацию кислородных вакансий и, как следствие, на механизм резистивного переключения [87].

Результаты EDS-анализа согласуются с данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, это дополнительно подтверждает качество полученных плёнок [88].

Энергодисперсионная спектроскопия подтвердила стехиометрический состав плёнок ZrO_2 и их высокую чистоту, доказав, что это является необходимым условием для создания мемристорных элементов памяти с воспроизводимыми характеристиками. Оптимальные параметры осаждения, определённые в ходе исследования, позволяют получать плёнки с заданными электрофизическими свойствами [89].

3.2 Разработка структуры и топологии мемристорного элемента памяти на основе тонких пленок ZrO_2

Мемристоры с активным слоем из диоксида циркония (ZrO_2) представляют особый интерес для этих целей благодаря ряду уникальных характеристик. Во-первых, ZrO_2 демонстрирует ярко выраженные мемристивные свойства, включая бистабильность состояний и низкое энергопотребление при переключении. Во-вторых, этот материал обладает высокой химической и термической стабильностью, что обеспечивает надежность устройств. В-третьих, технология получения тонких пленок ZrO_2 хорошо совместима с существующими производственными процессами микроэлектроники [90].

Для полной реализации потенциала мемристоров на основе ZrO_2 была выбрана кроссбарная структура, которая обладает рядом принципиальных преимуществ (рисунок 3.15). Главным достоинством данной структуры является исключительно высокая плотность компоновки элементов, достигаемая за счёт расположения каждого мемристора на пересечении перпендикулярных проводящих линий. Такая организация позволяет реализовать ячейку памяти с теоретическим пределом площади $4F^2$, где F -

технологическая норма, что особенно важно для масштабируемых решений в наноэлектронике [91].

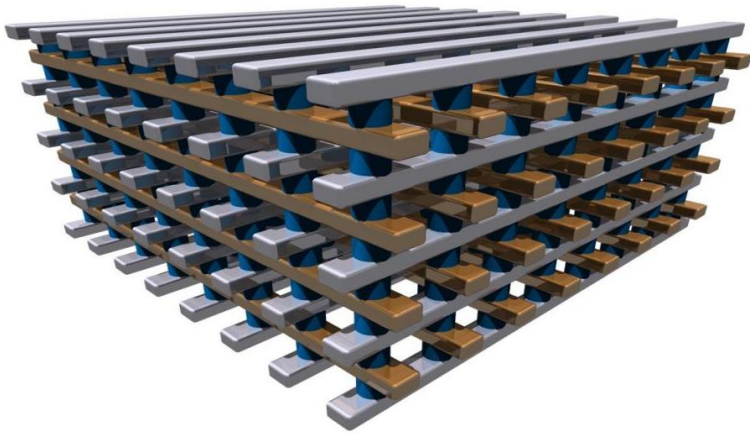


Рисунок 3.15 - Кроссбарная структура

С технологической точки зрения кроссбарная структура демонстрирует значительные преимущества благодаря относительной простоте изготовления. Для её реализации требуется минимальное число литографических подслоёв по сравнению с традиционными схемами памяти, что существенно снижает стоимость производства. При этом используются стандартные методы нанесения тонких плёнок, включая магнетронное распыление, что обеспечивает лёгкую интеграцию в существующие производственные линии [92].

Эксплуатационные характеристики кроссбарной архитектуры включают высокую энергоэффективность и быстродействие. Отсутствие транзисторов в элементарной ячейке позволяет значительно снизить энергопотребление при операциях записи и чтения. При этом мемристоры на основе ZrO_2 обеспечивают наносекундное переключение состояний, что делает данную архитектуру перспективной для нейроморфных вычислений.

Особое значение кроссбарная архитектура приобретает в контексте развития систем искусственного интеллекта. Её структура естественным образом имитирует организацию синаптических связей в биологических

нейронных сетях, позволяя реализовать алгоритмы машинного обучения с параллельной обработкой информации непосредственно в массиве памяти.

Все эксперименты, связанные с изучением режимов и непосредственным осаждением тонких пленок, выполнялись на установке NanoFab-100 методом реактивного магнетронного распыления. Во всех режимах рабочее давление составляло 0.15 Па.

Мемристоры были исследованы на трех чипах, каждый из которых содержал их по шесть штук. Определённый чип соответствовал одному из трех выбранных режимов осаждения. Электроды, активные слои и контактные площадки формировались методами электронно-лучевой литографии с использованием плагина Nanomaker к СЭМ и соответствующего ПО, а также электронно-лучевых фоторезистов Microchem 950 PMMA A2 и сополимера MMA (8.5) MAA EL 6. Контактные площадки размером 40×40 мкм и нижние электроды шириной 1 мкм были сформированы из вольфрама (W), верхние электроды — из титана (Ti), покрытого защитным слоем нитрида титана (TiN) [93].

Разработанная мемристорная структура (рисунок 3.16) представляет собой многослойную систему. Конструкция включает три ключевых функциональных слоя, каждый из которых выполняет специфическую роль в работе устройства.

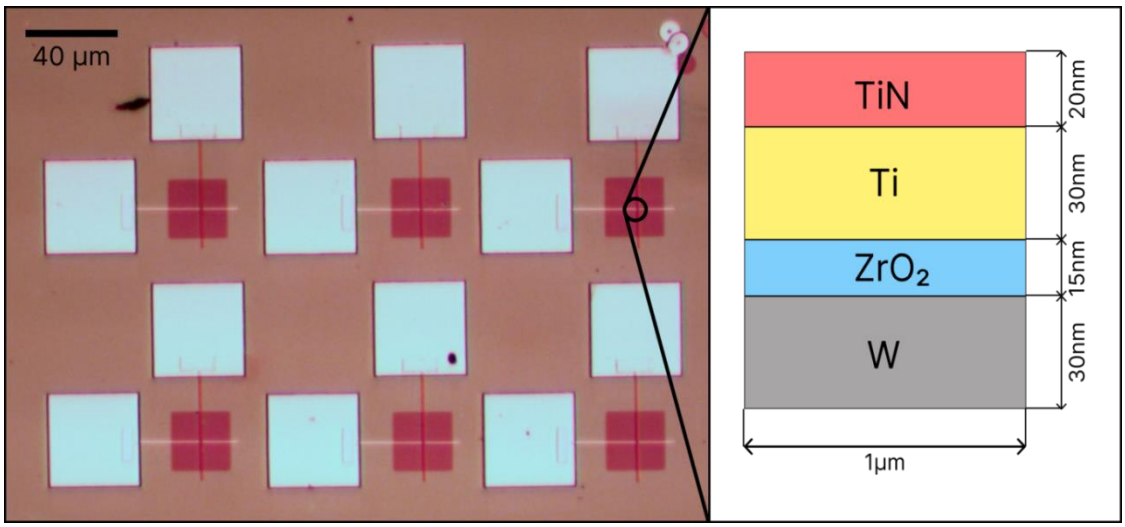


Рисунок 3.16 - Микрофотография набора образцов
и схема поперечного сечения мемристора

Основой структуры служит нижний электрод из вольфрама толщиной 30 нм. Центральным элементом структуры выступает активный слой диоксида циркония (ZrO_2) толщиной 15 нм.

Верхний электрод представляет собой комбинированную структуру из титана (30 нм) и нитрида титана (20 нм). Титан обеспечивает формирование надежного омического контакта с активным слоем ZrO_2, в то время как нитрид титана выполняет роль защитного барьера, предотвращающего окисление и деградацию электрода в процессе эксплуатации. Такая двухслойная конструкция верхнего электрода гарантирует долговременную стабильность работы всего устройства.

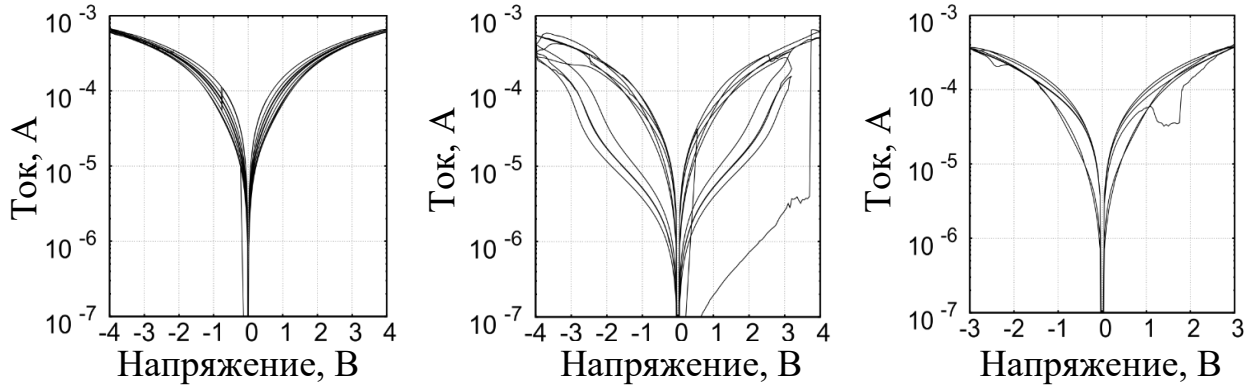
3.3 Исследование характеристик мемристорного элемента памяти на основе тонких пленок ZrO_2

ВАХ мемристоров, изготовленных в трех различных режимах осаждения, демонстрируют значительные различия (рис. 3.17а–в). Отношение R_{off}/R_{on} составило:

2.19 для образца, полученного в первом режиме;

16.45 для образца, полученного во втором режиме;

4.16 для образца, полученного в третьем режиме.



а б в

Рисунок 3.17 - Вольтамперные характеристики мемристоров с активными слоями, изготовленными в первом (а), втором (б) и третьем (в) режимах

Для установления доминирующего механизма переноса заряда в низкопольной области ВАХ экспериментальные данные были представлены в координатах шоттковской модели. Как известно, ток термоэлектронной эмиссии над барьером Шоттки с учётом эффекта понижения барьера электрическим полем описывается соотношением.

$$J = A \cdot T^2 \, exp[\, -q(\Phi_в - \sqrt{(qE/(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r))})/kT\,]$$

где J — плотность тока;

A — эффективная постоянная Ричардсона;

T — температура;

q — элементарный заряд;

$\Phi_в$ — высота барьера Шоттки;

E — напряжённость электрического поля;

ε_0 — электрическая постоянная;

ε_r — относительная диэлектрическая проницаемость активного слоя;

k — постоянная Больцмана.

В координатах $\ln(J/T^2)$ — $\sqrt{E}$ выражение линеаризуется, что даёт возможность оценить соответствие экспериментальных данных шоттковской модели по величине коэффициента детерминации R^2. Чем ближе R^2 к единице,

тем больший вклад вносит шоттковская эмиссия в ток в рассматриваемом интервале напряжений.

Аппроксимация выполнялась по экспериментальным точкам, полученным в диапазоне напряжений от 0.05 до 1.00 В. При толщине активного слоя ZrO_2 15 нм указанному интервалу соответствует изменение напряжённости электрического поля от 0.03 до 0.67 МВ/см. Выбор верхней границы диапазона обусловлен тем, что напряжение резистивного переключения для исследуемых структур составляет около 3 В (рис. 3.17), поэтому диапазон 0.05–1.00 В заведомо относится к низкопольной области, в которой гистерезис ВАХ отсутствует, а ток определяется одним доминирующим механизмом переноса заряда.

На рисунке 3.18 приведены зависимости $\ln(J/T^2)$ от $\sqrt{E}$ для образцов, изготовленных в трёх режимах осаждения, с нанесёнными линиями линейной аппроксимации и указанными значениями коэффициента детерминации.

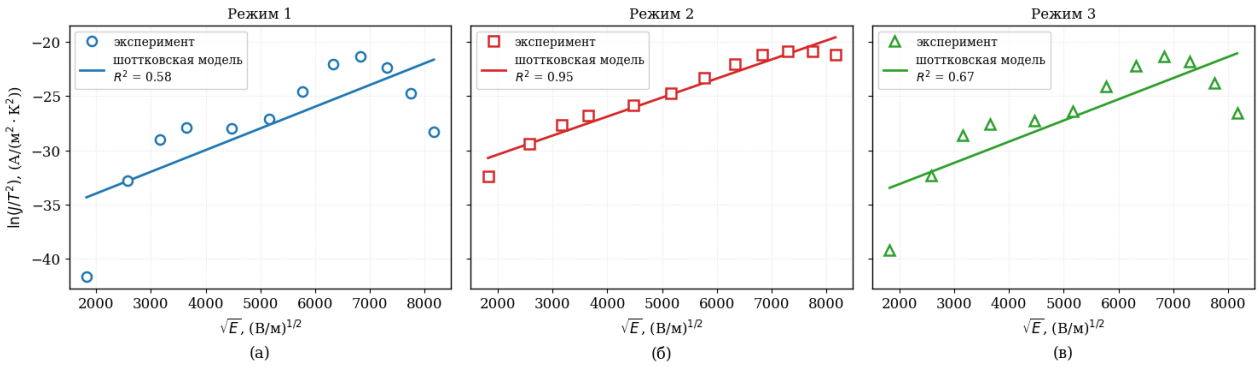


Рисунок 3.18 — Зависимости $\ln(J/T^2)$ от $\sqrt{E}$ для мемристоров с активным слоем ZrO_2, изготовленных в первом (а), втором (б) и третьем (в) режимах осаждения

Из представленных зависимостей видно, что для образца, полученного во втором режиме осаждения (Ra = 0.95 нм), во всём указанном диапазоне напряжений наблюдается наилучшее согласие экспериментальных данных с шоттковской моделью. Коэффициент детерминации для этого образца составляет $R^2 = 0.95$, а экспериментальные точки практически укладываются

на прямую линию. Полученный результат свидетельствует о том, что в низкопольной области ВАХ ток определяется преимущественно термоэлектронной эмиссией над барьером Шоттки. Для образца первого режима (Ra = 1.22 нм) коэффициент детерминации существенно ниже и составляет $R^2 = 0.58$. Для образца третьего режима (Ra = 2.43 нм) значение $R^2 = 0.67$ занимает промежуточное положение. Столь низкие значения R^2 для первого и третьего образцов указывают на заметный вклад конкурирующих механизмов переноса заряда, к которым следует отнести пул-френкелевскую эмиссию и прыжковую проводимость по ловушкам. Появление этих механизмов связано с неоднородностью распределения электрического поля на границе раздела «электрод – активный слой», обусловленной рельефом поверхности плёнки ZrO_2.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что уменьшение шероховатости плёнок ZrO_2 до значений менее 1 нм (Ra = 0.95 нм для второго режима) способствует более равномерному распределению электрического поля на границе раздела «электрод – активный слой». Это, в свою очередь, приводит к увеличению вклада шоттковской эмиссии в низкопольной области ВАХ ($R^2 = 0.95$ в диапазоне 0.05–1.00 В) и согласуется с максимальным отношением $R_{off}/R_{on} = 16.45$, а также с наилучшей воспроизводимостью ВАХ в режиме переключения.

Наибольшее значение R_{off}/R_{on} зафиксировано для образца, изготовленного во втором режиме осаждения. Этот же образец характеризуется минимальными значениями шероховатости поверхности и корреляционной длины. Совокупность полученных результатов указывает на наличие локального максимума в зависимости R_{off}/R_{on} от шероховатости. Наблюдаемую закономерность можно объяснить следующим образом. При уменьшении шероховатости плёнки ZrO_2 распределение электрического поля на границе раздела «электрод – активный слой» становится более равномерным, что подтверждается результатами анализа вклада шоттковской эмиссии (рис. 3.18). Более однородное поле, в свою очередь, снижает разброс

эффективной высоты барьера Шоттки по площади структуры и увеличивает вклад термоэлектронной эмиссии в низкопольной области ВАХ. Это приводит к более стабильному и воспроизводимому резистивному переключению, что и отражается в высоком значении R_{off}/R_{on} [94].

Увеличение шероховатости приводит к появлению областей с высокой локальной напряженностью поля, что ускоряет переключение и снижает разницу между состояниями. Корреляционная длина, пропорциональная проводимости пленки в исходном состоянии, может обратно влиять на сопротивление off-состояния.

Сопротивление on-состояния определяется током ограничения, который одинаков для всех образцов. Поэтому более высокое значение R_{off}/R_{on} достигается при меньшем размере зерен. Данная зависимость подтверждается результатами исследований гомоядерных полупроводниковых пленок, однако для сложных оксидов, таких как ZrO_2, могут наблюдаться иные тенденции, включая локальные экстремумы, обратные зависимости [95] или хаотическое поведение.

Перечисленные в главе 2 особенности материалов мемристорной системы, способы их взаимодействия, а также анализ характерных признаков различных механизмов переключения позволили прийти к следующему выводу: в исследованной структуре $W/ZrO_2/Ti(TiN)$ реализуется механизм валентного переключения (VCM), обусловленный миграцией кислородных вакансий между двумя функциональными слоями внутри диэлектрика ZrO_2: обогащенным вакансиями (проводящий канал) и обедненным вакансиями (барьерный слой). Формирование этой неоднородности инициируется активным электродом (Ti), который создает градиент концентрации кислорода [96].

Доминирование VCM-механизма подтверждает выбор используемых материалов электродов. Химическая инертность верхнего электрода из вольфрама исключает возможность переноса катионов металла в активный слой. Это важно, так как исключается механизм электрохимического

формирования филаментов (ECM), который требует наличия активных металлов-доноров ионов, таких как Ag или Cu. Вольфрам в данной системе выполняет исключительно функцию электрического контакта, не участвуя в процессах переноса вещества [97].

Особого внимания заслуживает нижний электрод Ti/TiN, который играет важную роль в реализации VCM-механизма. Нитрид титана (TiN) в этой структуре выполняет несколько важных функций.

Во-первых, он служит эффективным резервуаром для кислорода, что важно для процессов окисления-восстановления, лежащих в основе VCM.

Во-вторых, TiN стабилизирует границу раздела с оксидом, предотвращая неконтролируемые химические взаимодействия. Металлический титан в составе нижнего электрода создает восстановительные условия на границе с оксидом, способствуя образованию кислородных вакансий - основных носителей заряда в VCM-механизме.

Активный слой ZrO_2 толщиной 15 нм был выбран не случайно. Эта величина попадает в оптимальный диапазон (5-50 нм) для эффективной работы VCM-устройств [98]. При такой толщине обеспечивается достаточная концентрация кислородных вакансий; сохраняется возможность их управляемой миграции под действием электрического поля; исключаются паразитные эффекты, связанные с избыточной толщиной слоя.

Наблюдаемое биполярное переключение с характерной полярностью (SET при отрицательном смещении на TiN и RESET при положительном) свидетельствует о VCM-механизма. При SET-процессе отрицательное напряжение на TiN-электроде вызывает миграцию кислородных ионов из ZrO_2 в TiN, это приводит к образованию проводящего канала из кислородных вакансий. Обратный RESET-процесс при положительном напряжении сопровождается возвратом кислорода в оксид и разрывом проводящего канала [99].

Важно подчеркнуть, что в данной структуре полностью отсутствуют металлы, способные формировать филаменты по ECM-механизму (Ag, Cu).

Даже возможное присутствие ионов Ti^{4+} не может существенно повлиять на процесс переключения в силу их низкой подвижности в ZrO_2. Экспериментальные данные не показывают характерных для ECM признаков, таких как:

- формирование металлических нитей;
- униполярный характер переключения;
- зависимость параметров от скорости нарастания напряжения.

Дополнительным подтверждением VCM-механизма служит анализ соотношения сопротивлений R_{off}/R_{on}, полученный ранее. Наблюдаемые значения (2.19-16.45) полностью соответствуют типичному диапазону для систем с кислородными вакансиями [100]. Более того, корреляция между морфологией поверхности и параметрами переключения, выявленная ранее, также согласуется с VCM-моделью, так как шероховатость поверхности влияет на распределение электрического поля и, следовательно, на миграцию вакансий.

Таким образом, наличие VCM-механизма переключения в мемристивных структурах диоксида циркония обусловлено совокупностью следующих факторов:

- химической инертностью W-электрода;
- многофункциональностью Ti/TiN-электрода;
- оптимальной толщиной активного слоя ZrO_2;
- характерным биполярным переключением;
- отсутствием ECM-признаков;
- корреляцией с данными по морфологии.

Совокупность этих факторов свидетельствует о доминировании VCM-механизма в исследованной структуре $W/ZrO_2/Ti(TiN)$, где важную роль играют процессы, связанные с миграцией кислородных вакансий под действием приложенного электрического поля.

Выводы по главе 3

В главе 3 проведено комплексное исследование мемристорных элементов памяти на основе тонких плёнок диоксида циркония (ZrO_2), включая разработку структуры, изучение морфологии, элементного состава, электрофизических и оптических свойств.

Были определены оптимальные режимы магнетронного распыления (расход $O_2 \geq 9$ см^3/мин мощность 300 Вт), обеспечивающие формирование стехиометрических плёнок ZrO_2 с высокой однородностью.

Установлено, что скорость осаждения в оксидном режиме стабилизируется на уровне ~0.05 нм/с, это гарантирует воспроизводимость свойств плёнок.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) выявила зависимость шероховатости поверхности от режимов осаждения: минимальная шероховатость (0.95 нм) достигнута при скорости 0.05 нм/с.

Рентгенофазовый анализ подтвердил аморфную/нанокристаллическую структуру плёнок с размерами областей когерентного рассеяния ~1.7 нм, что способствует равномерному распределению электрического поля.

Наилучшее соотношение сопротивлений R_{off}/R_{on} = 16.45 получено для плёнок с минимальной шероховатостью, это обусловлено снижением локальных пробоев и улучшенной однородностью.

Частотные зависимости ёмкости и тангенса потерь показали стабильность параметров в диапазоне 10–100 кГц, что важно для применения в энергонезависимой памяти.

EDS-анализ подтвердил стехиометрический состав (O/Zr ≈ 2) и отсутствие значимых примесей.

ИК-спектроскопия выявила характерные полосы поглощения Zr–O (400–600 см$^{-1}$), соответствующие моноклинной модификации ZrO_2.

Показатель преломления ($n \approx 2.08$ при $\lambda = 632$ нм) согласуется с литературными данными для аморфных плёнок.

Установлено, что уменьшение шероховатости и размера зерен повышает отношение R_{off}/R_{on} за счёт более равномерного распределения электрического поля.

Оптимальные характеристики продемонстрированы для плёнок, осаждённых в режиме с расходом O_2 соответствующим 9 $см^3$/мин, что обеспечивает баланс между скоростью осаждения и качеством слоя.

Проведённые исследования позволили разработать технологию получения тонких плёнок ZrO_2, пригодных для создания мемристорных элементов памяти с контролируемыми свойствами. Установленные закономерности между параметрами осаждения, морфологией и электрофизическими характеристиками являются основой для дальнейшей оптимизации устройств резистивной памяти и нейроморфных приложений.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ HfO_2 ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

Получение мемристоров на основе диоксида гафния (HfO_2) представляет собой перспективную технологию для современной электроники, особенно в области энергонезависимой памяти, нейроморфных вычислений и компактных сенсоров. Благодаря высокой совместимости с КМОП-техпроцессом, хорошим характеристикам и относительной простоте изготовления HfO_2-мемристоры рассматриваются как потенциальная альтернатива традиционным Flash-памяти и RRAM. Их ключевые преимущества включают низкое энергопотребление, высокую скорость переключения и возможность масштабирования до наноразмерных элементов, всё это делает их привлекательными для создания энергоэффективных вычислительных систем и устройств искусственного интеллекта.

Кроме того, HfO_2-мемристоры демонстрируют высокую стабильность и долговечность, что важно для промышленного внедрения. Исследования в этой области направлены на улучшение управляемости параметров переключения, снижение разброса характеристик и интеграцию в трехмерные структуры. Успешное развитие этой технологии может привести к прорыву в создании универсальной памяти следующего поколения и биологически инспирированных нейросетей, открывая новые горизонты для вычислительных систем будущего.

HfO_2 является популярным материалом ячеек памяти в формализме изменения валентности (VCM) благодаря своим многообещающим физическим и химическим свойствам: хорошей масштабируемости, высокой скорости переключения и достаточной стойкости к переключению [101].

HfO_2 химически и физически стабилен, а также совместим с технологией КМОП. Аморфный HfO_2 имеет несколько дополнительных преимуществ — высокую однородность на большой площади, низкотемпературный синтез и контролируемые электрические свойства. На сегодняшний день как

аморфные, так и поликристаллические стехиометрические и субстехиометрические (с недостаточным кислородом) мемристоры на основе HfO_2 изучены экспериментально и вычислительно, продемонстрированы автономные синаптические устройства.

Основные результаты проведенных исследований использованы в работах [110, 113, 114, 119].

4.1 Исследование электрофизических свойств мемристорного элемента памяти и его изготовление на основе тонких пленок HfO_2

Современные требования к энергонезависимой памяти нового поколения диктуют необходимость создания устройств, сочетающих высокую скорость переключения, низкое энергопотребление и технологическую совместимость с существующими производственными процессами. В этом контексте особый интерес представляют мемристоры на основе оксида гафния (HfO_2), демонстрирующие уникальное сочетание функциональных характеристик и перспективы масштабирования до наноразмерных топологических норм.

Особенностью HfO_2-мемристоров является их чувствительность к структурным и морфологическим характеристикам активного слоя. Многочисленные исследования показывают, что степень кристалличности материала, распределение кислородных вакансий, шероховатость поверхности – это параметры, определяющие свойства мемристорных структур [102, 103].

Данный раздел направлен на анализ взаимосвязей между технологическими параметрами осаждения HfO_2 и их функциональными свойствами. На начальном этапе исследования зависимости скорости осаждения плёнок HfO_2 от расхода кислорода проводилось при следующих фиксированных параметрах напыления:

рабочее давление - 0.2 Па;

мощность ВЧ магнетрона - 300 Вт;

диапазон расхода кислорода - 0–20 см^3/мин;

температура подложки - комнатная.

На рисунке 4.1 представлена зависимость скорости осаждения пленок HfO_2 от расхода кислорода, демонстрирующая три четко выраженных режима осаждения при изменении расхода кислорода в прямом и обратном направлениях.

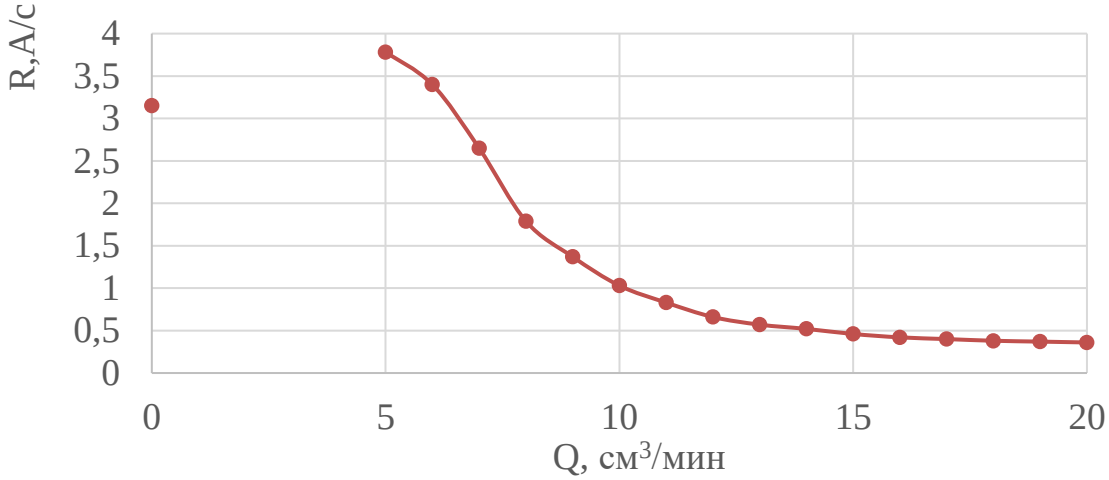


Рисунок 4.1 - График зависимости скорости осаждения плёнки от расхода кислорода для HfO_2

В металлическом режиме (0-4 см^3/мин) наблюдается высокая скорость осаждения около 0.4 нм/с. В этом режиме формируются пленки, состоящие преимущественно из металлического гафния (Hf) с минимальным содержанием кислорода.

При увеличении расхода кислорода до 4-11 см^3/мин система перемещается в переходную область, в которой скорость осаждения резко снижается с 0.4 до 0.05 нм/с. Этот процесс сопровождается частичным окислением поверхности мишени и образованием пленок с нестабильным составом, представляющим собой смесь металлического Hf и оксида HfO_2.

Расход кислорода, составляющий 11 см^3/мин, определяет переход в оксидный режим. В нём скорость осаждения стабилизируется на уровне 0.05 нм/с и становится независимой от дальнейшего увеличения расхода

кислорода. Формируются стехиометрические пленки HfO_2 при полном окислении поверхности мишени [104]. Полученные данные имеют важное значение для оптимизации технологического процесса осаждения, позволяя контролировать состав и свойства формируемых пленок.

В металлическом режиме (0-4 $см^3$/мин) высокая скорость обусловлена максимальным выходом атомов Hf с мишени. Кислород полностью расходуется на образование оксида в газовой фазе. В переходной области (4-11 $см^3$/мин) формирование оксидного слоя на мишени снижает скорость распыления. В оксидном режиме устанавливается динамическое равновесие между окислением и распылением, обеспечивая стабильную скорость. Для получения стехиометрического HfO_2 необходимо работать при расходах кислорода более 11 $см^3$/мин.

Полученные данные подтверждают классическую модель реактивного распыления и позволяют рекомендовать выбранные параметры для воспроизводимого получения плёнок HfO_2 с заданными свойствами.

Далее для изучения кристаллической структуры тонкой пленки диоксида гафния (HfO_2), полученной методом реактивного магнетронного распыления, был проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре «Дифрей 402». Пленка HfO_2 толщиной 15 нм была осаждена на кремниевую подложку.

На дифрактограмме исследуемого образца (рисунок 4.2) наблюдается широкий диффузный пик в области $2\theta = 56\text{-}64°$, характерный для аморфных и нанокристаллических материалов. Максимум пика приходится на 58° 2θ. Ширина пика на полувысоте составляет 4.8°, что свидетельствует о значительной степени аморфизации материала. Отсутствие четких брэгговских пиков, соответствующих кристаллическим фазам HfO_2 (моноклинной, тетрагональной или кубической), подтверждает преимущественно аморфное состояние пленки. Небольшая асимметрия пика в область больших углов может указывать на наличие нанокристаллических включений.

Рисунок 4.2 — Дифрактограмма тонкой пленки HfO_2

Используя анализ уширения пика, можно оценить размер областей когерентного рассеяния (кристаллитов) по формуле Шеррера:

$$D=K\lambda\beta cos\theta$$

где:

K=0.9 — коэффициент формы,

λ=0.154 нм— длина волны излучения,

β=4.8 =0.084 — ширина пика на полувысоте,

θ=15.25 — половина угла положения максимума пика.

Расчёт дает значение D≈1.7 нм, что подтверждает нанокристаллическую/аморфную природу пленки.

Исследуемая пленка HfO_2 в исходном состоянии имеет преимущественно аморфную структуру с возможным наличием ультрамелких кристаллических областей размером около 1-2 нм. Широкий диффузный пик на дифрактограмме и его параметры (положение, ширина) характерны для плотных аморфных оксидных пленок, полученных методом магнетронного распыления.

Исследование оптических свойств тонких плёнок HfO_2 проводилось методом инфракрасной спектроскопии с использованием Фурье-спектрометра «Инфралюм ФТ-801» (рисунок 4.3 и 4.4).

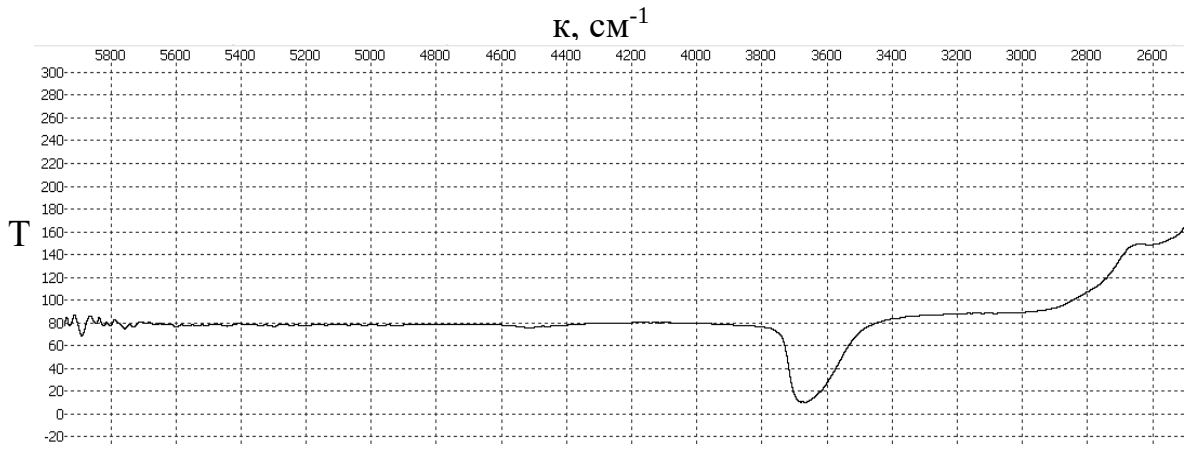


Рисунок 4.3 - Спектр пропускания HfO_2 относительно кварца

Идентичность графиков спектра пропускания относительно кварца для оксидов гафния и циркония обусловлена их близкими физико-химическими свойствами. Гафний и цирконий являются аналогами, относящимися к одной группе (IVB), и обладают крайне близкими электронными конфигурациями валентных оболочек [105]. Это сходство определяет практически идентичное химическое поведение их оксидов, а также сближает ключевые оптические константы — показатели преломления и коэффициенты экстинкции в широком спектральном диапазоне [106].

Поскольку оба оксида являются диэлектриками с большой шириной запрещённой зоны (∼5–6 эВ), их фундаментальное поглощение начинается в ультрафиолетовой области, что обусловливает высокую прозрачность в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [107]. В результате наблюдаемые спектры пропускания в значительной степени определяются не поглощением, а интерференционными эффектами в тонкоплёночной структуре, которые, в свою очередь, зависят от оптической толщины слоя (произведения геометрической толщины на показатель преломления) [108]. При близких значениях показателей преломления HfO_2 и ZrO_2 и сопоставимой толщине плёнок интерференционные картины оказываются практически неразличимы. Таким образом, практически полное совпадение спектров пропускания оксидов гафния и циркония является закономерным следствием

их схожего электронного строения и вытекающих из него оптических характеристик.

Рисунок 4.4 - Спектр пропускания пленки диоксида гафния относительно кварца (красный – оксид гафния, черный – кварц)

На полученных спектрах наблюдается интенсивная полоса поглощения в низкочастотной области с максимумом в районе 500-600 $см^{-1}$. Данная полоса соответствует валентным колебаниям химической связи Hf-O и является характеристической для оксида гафния. Широкая форма и отсутствие выраженной тонкой структуры этого пика свидетельствуют о преимущественно аморфном состоянии исследуемого материала, что согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

Важно отметить отсутствие выраженных полос поглощения в областях 1000-1200 $см^{-1}$ и 1300-1600 $см^{-1}$, что исключает наличие значительных количеств примесей кремния и углерода соответственно. Это подтверждает высокую химическую чистоту полученных плёнок и эффективность использованной технологии магнетронного распыления.

В области 3100-3700 $см^{-1}$ наблюдается слабая широкая полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям связей O-H. Этот

сигнал указывает на незначительную адсорбцию молекул воды на поверхности плёнки, что является типичным для материалов, хранящихся в атмосферных условиях, и не влияет на электрофизические свойства объёма материала.

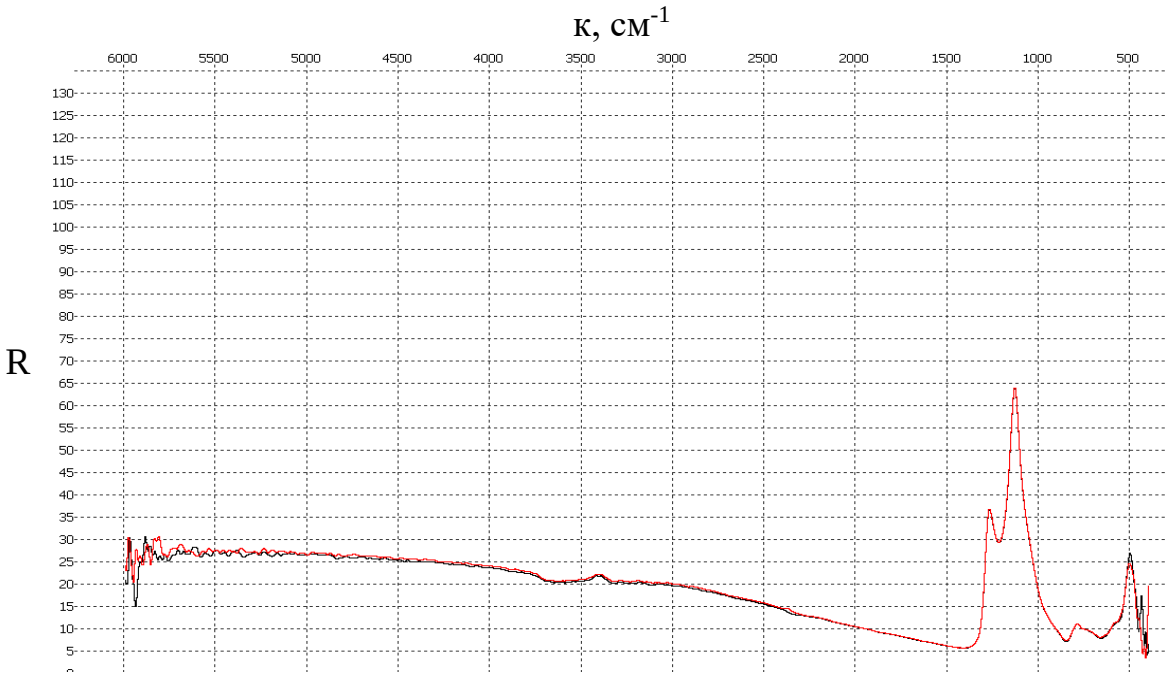


Рисунок 4.5 - Спектр отражения HfO_2

Спектр отражения (рисунок 4.5) демонстрирует высокий коэффициент отражения (60-70%) в области основных колебательных мод, что согласуется с литературными данными для стехиометрического HfO_2. Наблюдаемые минимумы отражения при 400 $см^{-1}$ и 700 $см^{-1}$ могут быть связаны с фононными резонансами и особенностями взаимодействия с подложкой.

Отсутствие выраженных пиков выше 800 $см^{-1}$ во всех спектрах подтверждает высокую химическую чистоту полученных плёнок. В частности, не обнаружено следов гидроксильных групп (3000-3600 $см^{-1}$) или углеродных загрязнений (1300-1600 $см^{-1}$), что важно для обеспечения стабильности мемристорных характеристик. Комплексный анализ ИК-спектров подтвердил формирование преимущественно моноклинной фазы HfO_2 в исследуемых плёнках. Высокий коэффициент отражения и отсутствие примесных пиков

свидетельствуют о хорошем качестве и стехиометрии полученных образцов. Наблюдаемые спектральные особенности хорошо согласуются с требованиями к активному слою мемристорных структур.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) метод определения для морфологии пленок HfO_2. В таблице представлен анализ шероховатости (таблица 4.1).

Таблица 4.1 Параметры шероховатости пленок HfO_2 для мемристорных приложений

Параметр	HfO_2 10 нм (среднее)	HfO_2 250 нм (среднее)	Влияние на мемристоры
Средняя шероховатость	0.37 ± 0.02 нм	2.09 ± 0.08 нм	Определяет равномерность формирования проводящих нитей
Пиковая высота	7.38 ± 0.73 нм	22.14 ± 0.66 нм	Может вызывать локальные пробои
Коэффициент асимметрии	0.63 ± 0.27	0.69 ± 0.03	Характеризует преобладание выступов - потенциальных центров ионизации
Коэффициент эксцесса	5.67 ± 3.06	0.99 ± 0.06	Острые пики (10 нм) способствуют локализации переключения

Исследование проводилось на трех образцах для каждой толщины пленки (10 нм и 250 нм).

Формирование проводящих нитей

Низкая шероховатость 10 нм пленок (Sa (средняя арифметическая шероховатость) = 0.37 нм) обеспечивает более контролируемое формирование проводящих нитей, меньший разброс пороговых напряжений, повышенную воспроизводимость циклов переключения (рисунок 4.6).

Высокие значения S_{ku} (коэффициент островершинности) для 10 нм пленок указывают на: наличие локализованных центров ионизации, предсказуемые места зарождения проводящих нитей.

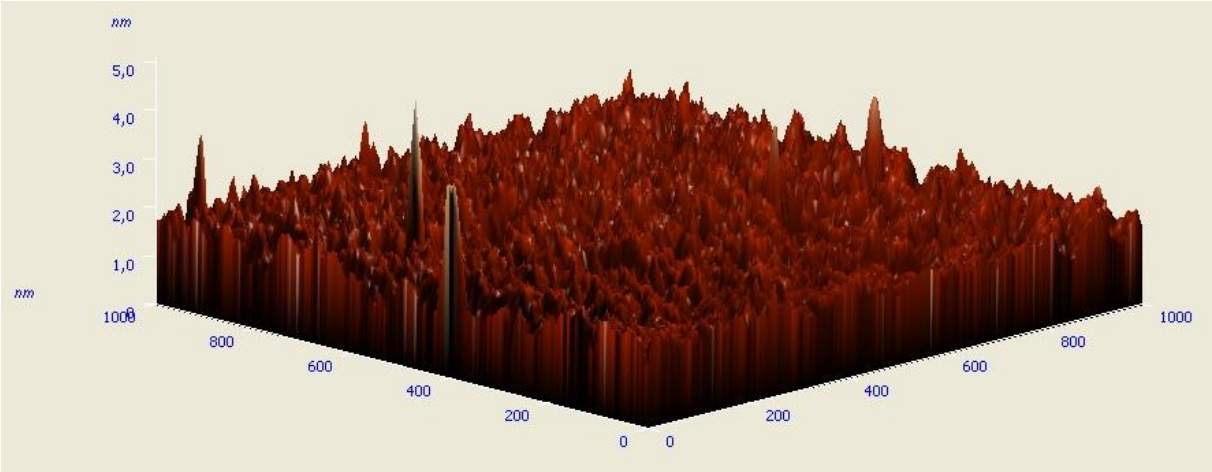


Рисунок 4.6 - 3Д модель структуры HfO_2 на АСМ (толщина 10 нм)

Увеличение шероховатости до 2.09 нм для 250 нм пленок приводит к росту вероятности множественного формирования проводящих каналов, увеличению разброса сопротивлений в высокоомном состоянии (рисунок 4.7).

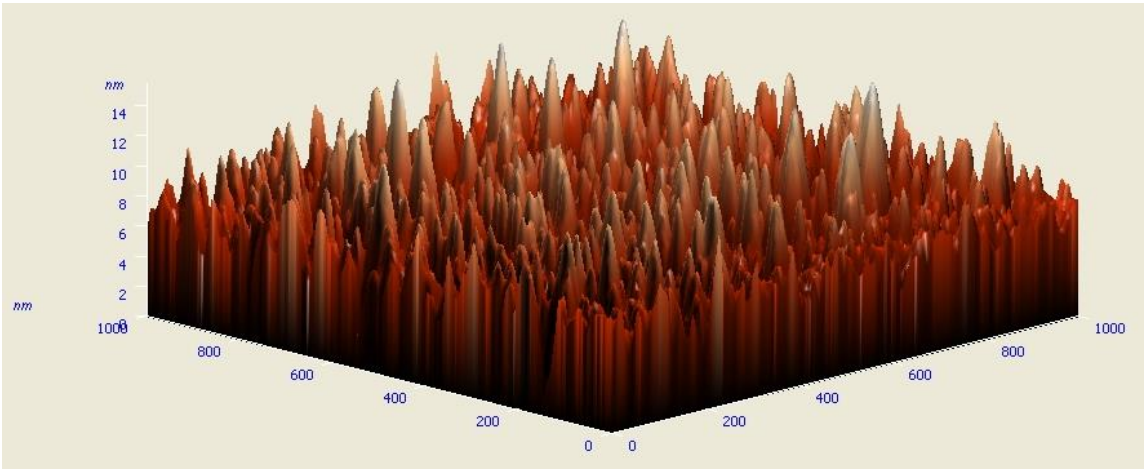


Рисунок 4.7 - 3Д модель структуры HfO_2 на АСМ (толщина 250 нм)

Проведенное исследование установило корреляцию между параметрами шероховатости пленок HfO_2 и эксплуатационными характеристиками мемристоров. Оптимальная шероховатость (Sa 0.3-0.5 нм) для 10 нм пленок обеспечивает высокую воспроизводимость переключения и минимальный разброс параметров.

Увеличение шероховатости приводит к дестабилизации характеристик, росту вероятности неконтролируемого формирования нитей, снижению надежности устройств.

Исследование частотной зависимости емкости и тангенса угла потерь (D) мемристорных структур на основе тонких плёнок HfO_2 проводилось в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц. В работе были изучены структуры с различными электродами (W, Al, TiN) и толщинами активного слоя (10 нм и 250 нм), что позволило выявить влияние этих параметров на диэлектрические свойства устройств.

Структуры с электродом из вольфрама (W) и толщиной активного слоя 250 нм (рисунок 4.8, таблица 4.2).

Таблица 4.2 - Структуры с электродом из вольфрама (W) и толщиной активного слоя 250 нм

Частота, Гц	Ёмкость, нФ	*D*
25	4,93	0,65
50	3,68	0,58
60	3,48	0,56
100	2,92	0,51
120	2,75	0,49
300	2,1	0,44
500	1,83	0,41
1000	1,52	0,38
3000	1,18	0,32
5000	1,06	0,28
10000	0,94	0,25
30000	0,81	0,21
50000	0,77	0,21
100000	0,73	0,25
300000	0,7	0,47
500000	0,68	0,7
1000000	0,69	1,34

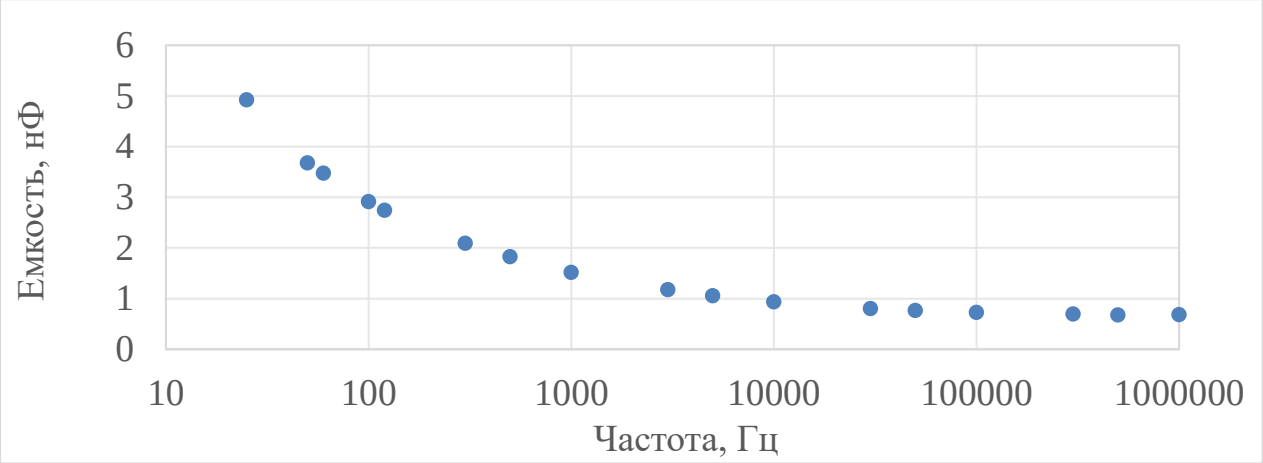


Рисунок 4.8 - График частотной зависимости ёмкости с электродом из вольфрама (W) и толщиной активного слоя 250 нм

Исследования частотной зависимости емкости структур с вольфрамовыми электродами выявили характерное поведение для диэлектрических материалов. Наблюдается плавное уменьшение емкости с ростом частоты от 4.93 нФ при 25 Гц до 0.69 нФ на частоте 1 МГц, что обусловлено поляризационными потерями в материале. Особый интерес представляет анализ тангенса угла потерь, где в диапазоне 30-100 кГц зафиксированы минимальные значения (0.21-0.25). Эти данные свидетельствуют о низком уровне диэлектрических потерь и стабильности структуры в указанном частотном диапазоне, что делает такие конфигурации перспективными для высокочастотных применений.

Отдельного внимания заслуживают структуры с алюминиевыми электродами, исследованные для двух толщин активного слоя - 10 нм и 250 нм. Их подробные характеристики представлены на рисунках 4.9 и 4.10, а также в таблицах 4.3 и 4.4. Зафиксированные результаты позволяют провести комплексный сравнительный анализ их электрофизических свойств в зависимости от геометрических параметров.

Таблица 4.3 - Структуры с электродом из алюминия (Al) и толщиной активного слоя 10 нм

Частота, Гц	Емкость, нФ	*D*
25	29,9	1,73
50	10,69	0,9
60	9,3	0,76
100	7,1	0,48
120	6,7	0,41
300	5,8	0,18
500	5,68	0,12
1000	5,55	0,076
3000	5,43	0,046
5000	5,39	0,043
10000	5,32	0,048
30000	5,25	0,085
50000	5,22	0,124
100000	5,19	0,22
300000	5,25	0,64
500000	5,49	1,1

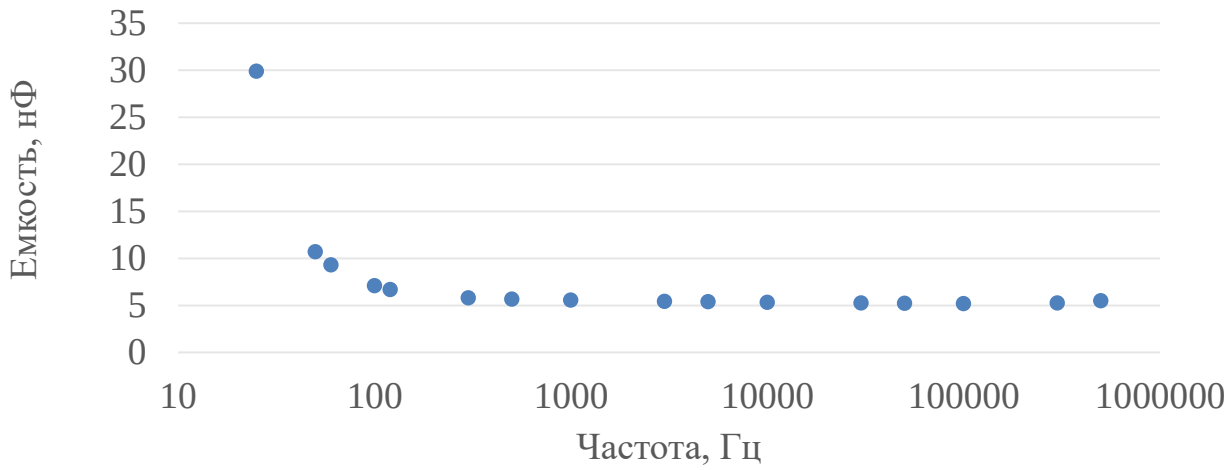


Рисунок 4.9 - График частотной зависимости ёмкости с электродом из алюминия (Al) и толщиной активного слоя 10 нм

Таблица 4.4 - Структуры с электродом из алюминия (Al) и толщиной активного слоя 250 нм

Частота, Гц	Ёмкость, нФ	*D*
25	45,7	2,22
50	20,6	1,6
60	17,5	1,5
100	12,3	1,32
120	10,3	1,24
300	5,5	0,95
500	4,05	0,81
1000	2,87	0,65
3000	1,93	0,52
5000	1,65	0,5
10000	1,34	0,47
30000	0,9	0,42
50000	0,84	0,38
100000	0,71	0,33
300000	0,58	0,26
500000	0,54	0,25
1000000	0,52	0,27

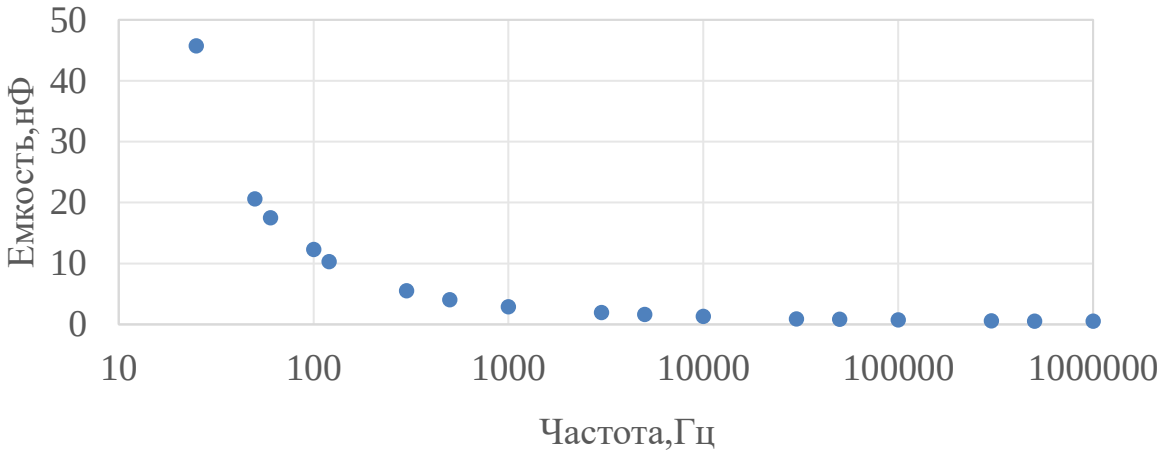


Рисунок 4.10 - График частотной зависимости ёмкости с электродом из алюминия (Al) и толщиной активного слоя 250 нм

Структуры с алюминиевыми электродами демонстрируют существенно более высокие значения емкости по сравнению с вольфрамовыми аналогами. Диапазон изменения емкости составляет от 29.9 нФ при 25 Гц до 5.49 нФ на частоте 500 кГц. Такое поведение объясняется комбинацией двух факторов: уменьшенной толщиной диэлектрического слоя и специфическими особенностями формирования интерфейса Al/HfO_2.

Однако анализ тангенса угла потерь выявил существенный недостаток данных структур. Наблюдаемые максимальные значения (1.73 при 25 Гц) свидетельствуют о значительных диэлектрических потерях, что может быть связано с наличием структурных дефектов или отклонениями от стехиометрического состава пленки. Эти особенности указывают на необходимость дополнительной оптимизации технологических параметров для повышения стабильности характеристик.

В отличие от алюминиевой структуры с электродами из нитрида титана демонстрируют более сбалансированные характеристики. Они сочетают умеренные значения емкости с существенно более низкими диэлектрическими потерями, что делает их перспективными для практического применения в электронных устройствах.

Структуры с электродом из нитрида титана (TiN) и толщиной активного слоя 250 нм (рисунок 4.11, таблица 4.5)

Таблица 4.5 - Структуры с электродом из нитрида титана (TiN) и толщиной активного слоя 250 нм

Частота,Гц	Емкость, нФ	*D*
25	9,2	0,7
50	7	0,74
60	6,8	0,74
100	5,1	0,64
120	4,7	0,65
300	3,33	0,53
500	2,83	0,49
1000	2,31	0,44
3000	1,74	0,41
5000	1,54	0,41
10000	1,3	0,41
30000	1,01	0,42
50000	0,92	0,45
100000	0,82	0,55
300000	0,72	1,04
500000	0,67	1,54
1000000	0,65	2,76

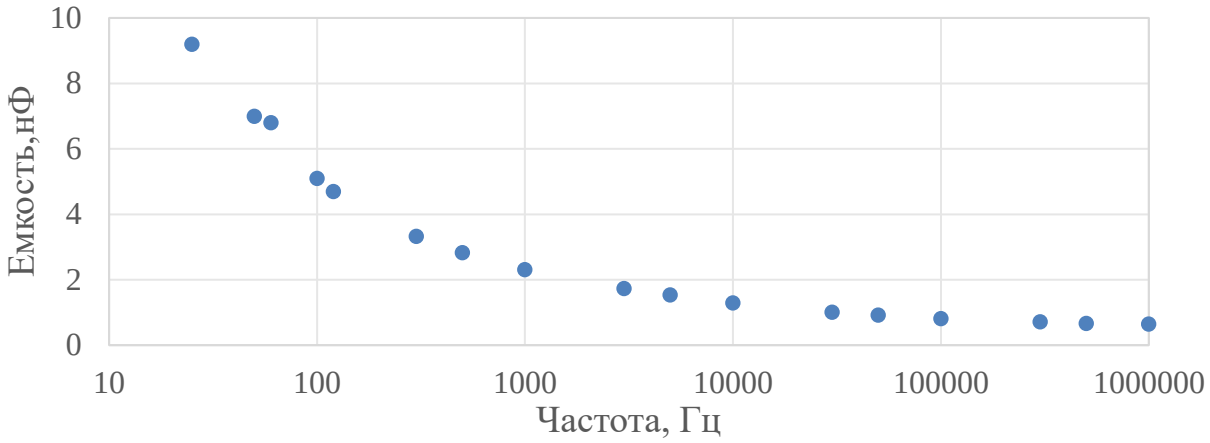


Рисунок 4.11 - График частотной зависимости ёмкости с электродом из нитрида титана (TiN) и толщиной активного слоя 250 нм

Для структур с электродами из TiN характерными значениями емкости являются промежуточные значения между W и Al — от 1.11 нФ (25 Гц) до 0.93 нФ (1 МГц).

Тангенс угла потерь, низкие значения (0.02–0.075) в диапазоне 25 Гц – 10 кГц делают такие структуры перспективными для высокочастотных применений. TiN обеспечивает лучшую стабильность и меньшие потери по сравнению с Al.

Увеличение толщины HfO_2 с 10 нм до 250 нм приводит к снижению емкости в 4–5 раз для структур с Al и более стабильному поведению тангенса угла потерь, что связано с уменьшением влияния интерфейсных эффектов.

Наибольшая стабильность и низкие диэлектрические потери наблюдаются для структур с электродами из TiN, это делает их предпочтительными для высокочастотных применений. Электроды из Al, несмотря на высокую емкость, характеризуются значительными потерями.

Уменьшение толщины HfO_2 до 10 нм увеличивает емкость, но может ухудшать параметры из-за интерфейсных эффектов.

Все исследованные структуры демонстрируют стабильную работу в диапазоне 10–100 кГц.

Полученные результаты подчеркивают важность выбора материалов электродов и необходимость оптимизации толщины активного слоя для достижения оптимальных характеристик мемристорных устройств на основе HfO_2.

Данные, представленные на рисунке 4.12, говорят о том, что показатель преломления тонких плёнок HfO_2 демонстрирует характерную дисперсионную зависимость в видимом диапазоне спектра. Особый интерес представляет значение при 632 нм (линия He-Ne лазера), которое является ключевым параметром для многих оптических применений.

Согласно экспериментальным данным рисунка 4.12 для исследуемых образцов при λ=632 нм величина показателя преломления составляет 2.07.

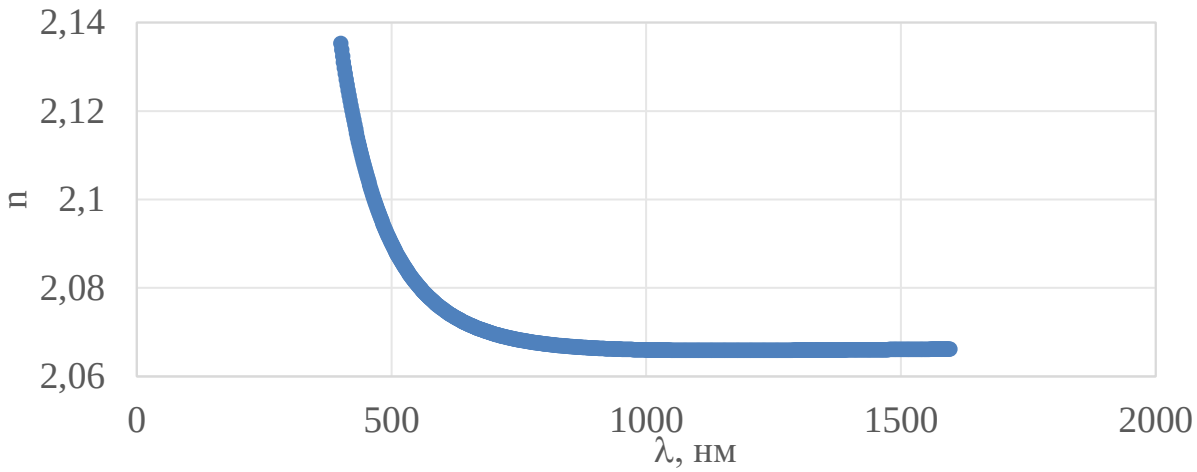


Рисунок 4.12 - Зависимость показателя преломления тонких плёнок HfO_2 от длины волны

Сравнительный анализ полученных результатов с данными, представленными в научных источниках, позволил выявить существенную зависимость n от метода получения плёнок. При магнетронном распылении n составило 2.00-2.15. При ALD-осаждение n составило 1.90-2.05. Помимо этого, n зависит от кристаллической структуры. Аморфные плёнки n приблизительно равны 2 [109]. Зависимость показателя преломления плёнки с преобладанием моноклинной фазы n приблизительно составила 2.10.

Для определения элементного состава тонких плёнок диоксида гафния (HfO_2), полученных методом реактивного магнетронного распыления, был проведён анализ методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Исследования выполнялись на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV с детектором Oxford Instruments X-Max 20 при энергии электронного пучка 5 кэВ.

Для 5 различных участков плёнки были получены данные (таблица 4.6), подтверждающие следующее:

Таблица 4.6. Результаты EDS-анализа плёнок HfO_2

O, ат.%	Hf, ат.%	Соотношение O/Hf
66.5	33.5	1.99
66.7	33.3	2.00
67.0	33.0	2.03
66.9	33.1	2.02
66.7	33.3	2.00

1. Выбранные режимы магнетронного распыления (расход кислорода 11–18 $см^3$/мин, мощность 300 Вт) обеспечивают формирование стехиометрических плёнок HfO_2.

2. Отсутствие примесей и высокая однородность состава важны для стабильной работы мемристорных структур, так как отклонения от стехиометрии могут влиять на концентрацию кислородных вакансий и механизм резистивного переключения.

3. Результаты EDS-анализа согласуются с данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии, что дополнительно подтверждает достоверность при оценке.

Энергодисперсионная спектроскопия подтвердила стехиометрический состав плёнок HfO_2 и их высокую чистоту, что является необходимым

условием для создания мемристорных элементов памяти с воспроизводимыми характеристиками. Оптимальные параметры осаждения, определённые в ходе исследования, позволяют получать плёнки с заданными электрофизическими свойствами.

4.2 Разработка структуры и топологии мемристорного элемента памяти на основе тонких пленок HfO_2

Мемристоры на основе тонких пленок HfO_2 демонстрируют уникальный потенциал благодаря сочетанию кинетики кислородных вакансий, управляемых на атомарном уровне, и совместимости с КМОП-процессами [110]. Однако проблемой остаётся нелинейная зависимость морфологии активного слоя от методов осаждения и термообработки, это напрямую влияет на гистерезис ВАХ и хаотичность переключения.

Необходимо отметить важность нанесения подслоев. Именно нитрид титана (TiN) является востребованным материалом для электродов с активным слоем мемристора. В контексте HfO_2-мемристоров TiN часто используется в качестве материала электродов, поскольку он обеспечивает стабильный и контролируемый процесс, способствующий надежной работе устройства и хорошим характеристикам переключения. Низкая работа выхода и высокое сходство материала электрода к кислороду иногда рассматриваются как существенные факторы снижения напряжения формовки [111].

Используем симметричные электроды для уменьшения влияния свойств различных электродов на работу мемристора, чтобы основные характеристики зависели от основного активного слоя. Толщина пленки верхнего и нижнего электродов со значением 15 нм выбрана с учетом топологии и предположения о том, что возможны протекания химических процессов, которые могут повлиять на состав электродов и привести к изменению свойств мемристоров [112].

Мемристоры на основе HfO_2, представляют собой перспективное направление, позволяющее:

- улучшить электрические характеристики, снизить паразитные токи и уменьшить разброс параметров;

- повысить надежность, улучшить и стабилизировать работу устройств;

- миниатюризировать устройство, оптимизировать площадь ячейки и повысить плотность интеграции.

Данная комбинация может быть применена в следующих разработках:

- высокопроизводительной энергонезависимой памяти (ReRAM) для замены или дополнения существующих технологий памяти (Flash, DRAM) [113];

- нейроморфных вычислительных системах для имитации синаптических связей и создания энергоэффективных вычислительных устройств;

- встраиваемых системах для хранения данных и программного кода в устройствах с ограниченным энергопотреблением.

Для создания мемристоров в работе использовалась Т-образная топология по технологии HfO_2-мемристоров (рисунок 4.12).

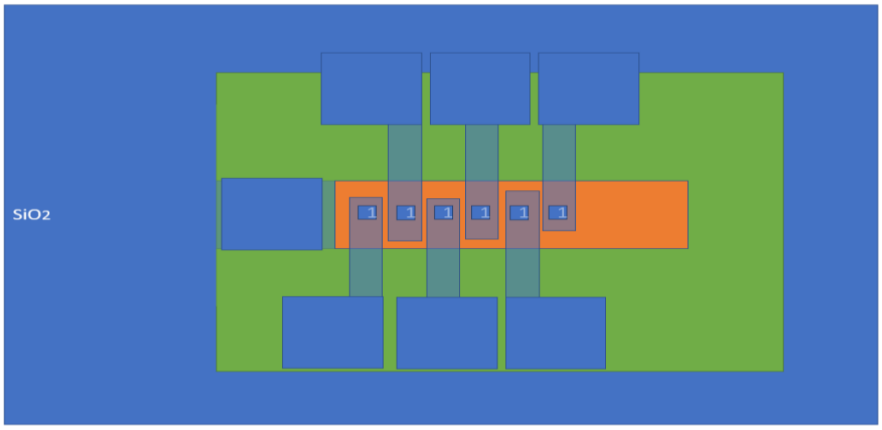


Рисунок 4.12- Модель Т-образной технологии

Актуальность разработки энергонезависимой памяти с высокой плотностью и скоростью переключения стимулирует проведение

исследований в области резистивной памяти (ReRAM) на основе мемристорных элементов. В частности, мемристоры с активным слоем из оксида гафния (HfO_2) демонстрируют перспективные характеристики, включая совместимость с CMOS-технологией [114]. Данная Т-образная топология с HfO_2 представлена на рисунке 4.13.

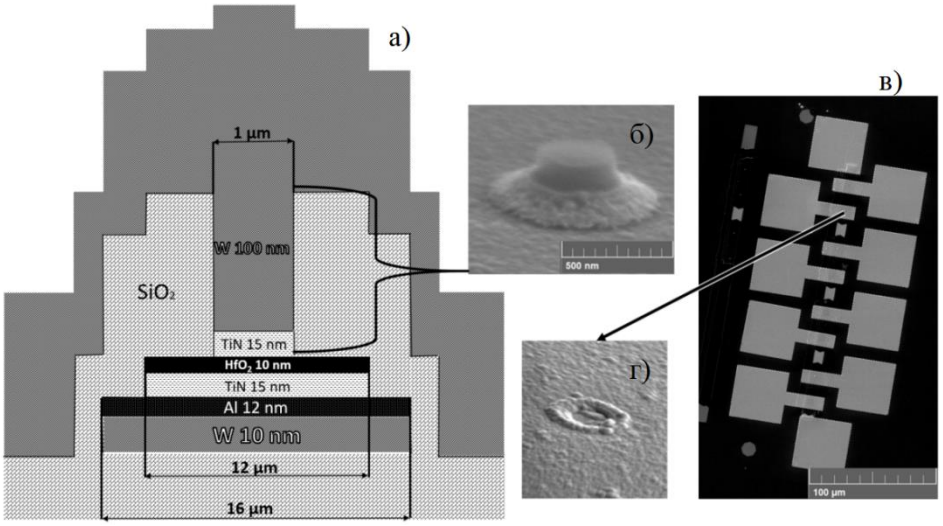


Рисунок 4.13 - а) Схема поперечного сечения мемристоров $TiN/HfO_2/TiN$ с Т-топологией; б) Мемристор до нанесения верхнего электрода и изолятора; в) Топология мемристорного кроссбара; г) Мемристор под верхним электродом. Толщины слоев указаны на рисунке рядом с названием материала.

В Т-образной технологии HfO_2-мемристоров SiO_2 часто используется в качестве изолирующего слоя между кремниевой подложкой и активным слоем HfO_2 для формирования самого "колодца". Это позволяет создать хорошо изолированную структуру, минимизировать паразитные токи и улучшить характеристики переключения мемристора [115].

Для создания мемристора использовалась структура $TiN\text{-}HfO_2\text{-}TiN$. Этот процесс включал в себя следующие этапы:

1. Нанесение маски на подложку оксида кремния. Первым слоем наносился сополимер Ethyl Lactate толщиной 200 нм. Вторым слоем наносился резист Anisole толщиной 100 нм. Далее происходило равномерное распределение слоев методом центрифугирования с последующим нагревом

до 150 °C в течение 100 секунд на зондовом микроскопе NT-MDT NTegra Aura для полимеризации материала.

2. Формирование фотошаблона с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6510-LV (2011) с литографической приставкой Nanomaker для экспонирования электронным пучком областей позитивного резиста из комплекта Microchem NANO PMMA. После этого происходило растворение экспонированных областей резиста в проявителе.

3. Нанесение нижнего электрода. Нанесение слоев Ti (3 нм), Al (12 нм) и W (10 нм) на нанотехнологическом комплексе NT-MDT «НаноФаб-100» с использованием модуля магнетронного ВЧ распыления (параметры указаны в таблице 4.7). Далее проводилась очистка в N,N-демитилформамиде с ультразвуковой ванной для удаления полимера.

Повторение этапов 1 пункта для подготовки к нанесению активного слоя мемристора.

4. Нанесение структуры в едином технологическом цикле. Нанесение слоев TiN(15 нм), HfO_2(10 нм) и TiN(15 нм) по аналогии с пунктом 3.

Развакуумирование камеры, замена мишеней и нанесение верхнего электрода: Ti (3 нм) и W (100 нм).

5. Плазмохимическое травление. Нанесение дополнительного слоя резиста. Травление слоев W (100 нм), TiN (15 нм) и частично HfO_2 (2–3 нм) на комплексе NT-MDT «НаноФаб-100» с использованием модуля плазмохимического травления в среде аргона и гексафторида серы.

Параметры: CL = 203; CT = 621; Power = 160/41 (рассеянная); DC BIAC = 420; Q(SF_6) = 0.5; Q(Ar) = 0.2; P = 0.25.

Далее осуществлялась очистка образца в деионизированной воде.

6. Нанесение диэлектрика: слоя SiO_2 толщиной 100 нм.

7. Повторение этапа 1 для подготовки изоляции контактов. Нанесение слоя W (100 нм).

Таблица 4.7 - Основные параметры технологических операций по напылению тонких слоёв в процессе создания мемристоров

Материал:	W	Hf	Al	HfO2	TiN	W	SiO2	W
P, Pa	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
W, Вт	100	50	72	450	300	100	150	100
R, Å/c	0,43	0,48	0,48	0,52	0,24	0,49	0,2	0,49
h, nm	20	5	20	5	15	100	100	100
Qar, sccm	93,3	50,76	45,49	33,41	35,71	44,93	32,69	45,84
o2/N2	-	45,94	0	18	14	0	20	0

Разработка мемристорного элемента памяти на основе тонких пленок HfO_2 с симметричной структурой TiN-HfO_2-TiN продемонстрировала значительный потенциал для создания высокопроизводительных и надежных устройств [113]. Среди ключевых преимуществ вышеописанного процесса необходимо назвать:

- применение TiN в качестве электродов обеспечило стабильный контакт с активным слоем HfO_2, что снизило напряжение формовки и улучшило воспроизводимость характеристик;

- методы магнетронного распыления и плазмохимического травления позволили управлять толщиной и составом слоев, включая активный слой HfO_2 толщиной 10 нм;

- комбинация литографических и вакуумных процессов (например, нанесение SiO_2 для изоляции) подтвердила совместимость технологии с современными CMOS-процессами [117].

4.3 Исследование характеристик мемристорного элемента памяти на основе тонких пленок HfO_2

Исследование вольт-амперных характеристик (ВАХ) мемристорных структур проводилось на зондовой станции ЕВ-8 с использованием источника-измерителя тока и напряжения «Keithley 2400». Объектом исследования являлись мемристорные структуры TiN/HfO_2/TiN, изготовленные с применением Т-образной топологии верхнего электрода. Методика создания

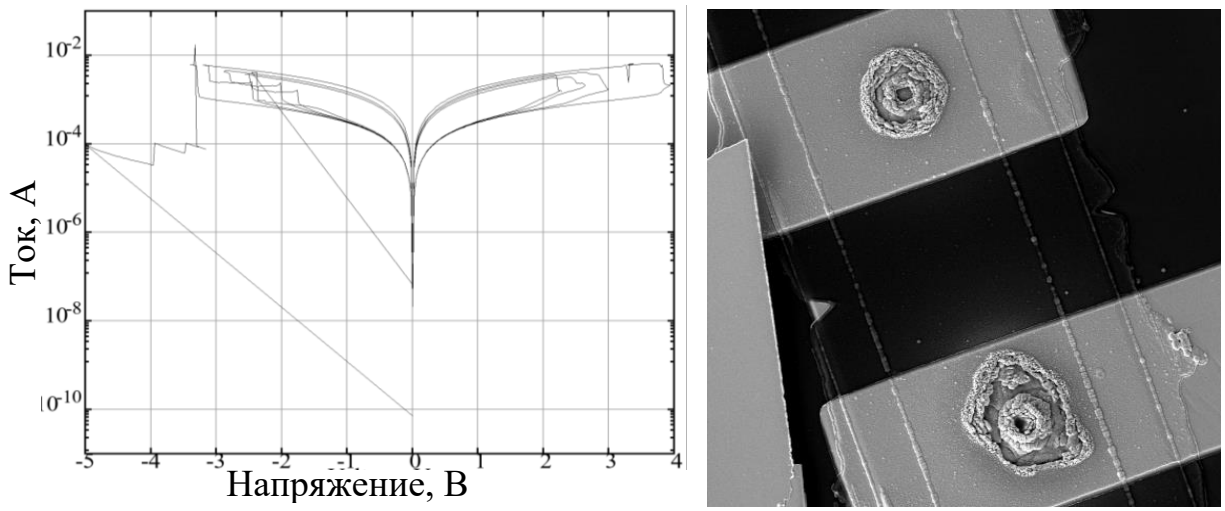
структур исключала использование методов планаризации, а последовательное нанесение тонких металлических слоев в сочетании с ПХТ позволило получить структуры, пригодные для высокоплотной энергонезависимой памяти (рисунок 4.13) [118].

Конструктивные методы управления параметрами мемристоров образуют отдельное направление, развиваемое в работах исследователей [119]. В настоящей работе предложен подход, основанный на модификации электродной системы: в конструкцию мемристора на основе TiO_2 с алюминиевыми электродами вводился дополнительный электрод меньшей площади, соединённый с нижним электродом. Моделирование распределения электрического потенциала в системе TCAD показало, что у края такого электрода формируется область с градиентом потенциала, что создаёт условия для направленного дрейфа кислородных вакансий и локального восстановления оксида. Слой между одноимённо заряженными нижним и дополнительным электродами выполняет при этом функцию источника кислородных вакансий. Предложенный подход не затрагивает метод формирования активного слоя и применим для мемристоров, в которых природа резистивного переключения связана с электромиграцией кислородных вакансий. Разработанный алгоритм относится к тому же классу конструктивных решений, что и использованная в настоящей работе Т-образная топология с защитным кольцевым слоем диэлектрика: оба подхода направлены на управление распределением электрического поля в активной области. Различие состоит в решаемой задаче. В научных источниках конструкция изменяется для увеличения отношения R_{off}/R_{on}, тогда как в настоящем исследовании защитный слой служит для локализации области пробоя в рабочей зоне мемристора. Эти подходы не конкурируют и могут применяться независимо.

Анализа вольт-амперных характеристик показывает, что в ходе процесса наблюдается четко выраженный гистерезис, характерный для мемристорных

структур, что подтверждает их способность к переключению между состояниями с высоким (HRS) и низким (LRS) сопротивлением.

Установлено, что отношение сопротивлений R_{off}/R_{on} составляет 10, это является достаточным для надежного различения логических состояний в ячейке памяти [120 - 121].



а б

Рисунок 4.13 - а) Вольт-амперные характеристики мемристора TiN/HfO_2/TiN. б) мемристор после измерений при напряжении более 3.5В.

Вольт-амперные характеристики демонстрируют нелинейную зависимость, типичную для мемристоров с явно выраженными порогами переключения.

При превышении напряжения 3.5 В происходит пробой структуры, что ограничивает рабочий диапазон напряжений для данных мемристоров.

Важным результатом является локализация пробоя в области формирования мемристора, а не на границе слоев, где присутствуют дефекты. Это свидетельствует об исключении влияния топологических дефектов на результаты эксперимента.

Проведенные исследования мемристорных структур TiN/HfO_2/TiN демонстрируют соответствие параметров современным требованиям к элементам энергонезависимой памяти.

Полученное значение $R_{off}/R_{on} \approx 10$ удовлетворяет минимальным требованиям для надежного различения логических состояний (≥10) [122]. Хотя в литературе встречаются структуры с более высокими значениями (до 10^6), представленные результаты сопоставимы с большинством современных разработок на основе HfO_2 (10^2-10^4).

Диапазон рабочих напряжений 1-3 В соответствует типичным значениям для VCM-мемристоров. В частности, совпадает с данными для структур $TiN/HfO_2/Ti$ (1.5-3 В) [123].

Далее рассмотрен механизм переключения для структуры $TiN/HfO_2/TiN$, которая демонстрирует валентный механизм резистивного переключения (VCM - Valence Change Mechanism) [124].

Оба электрода выполнены из нитрида титана (TiN) - инертного материала, который не поставляет катионы металлов, но выступает резервуаром для кислорода. Активный слой из оксида гафния (HfO_2) является типичным для VCM-систем, в которых переключение сопротивления обусловлено миграцией кислородных вакансий (V_o).

При подаче положительного напряжения (SET-процесс) ионы O^{2-} мигрируют к аноду, образуя проводящие пути из кислородных вакансий. Это сопровождается восстановлением Hf^{4+} до Hf^{3+}/Hf^{2+} в местах вакансий, что приводит к переходу в состояние низкого сопротивления (LRS). Обратное напряжение (RESET-процесс) возвращает ионы кислорода в объём, разрушая проводящие пути и восстанавливая высокоомное состояние (HRS) [125].

Важно отметить, что наблюдаемое биполярное переключение и отсутствие активных электродов (таких как Ag или Cu) исключают электрохимический механизм (ECM). Кроме того, толщина HfO_2 (5-20 нм) характерна именно для VCM-систем.

Таким образом, совокупность свойств материалов и электрических характеристик указывает на реализацию валентного механизма переключения в данной структуре, что делает её перспективной для применения в устройствах энергонезависимой памяти.

Экспериментальные данные убедительно доказывают, что мемристоры на основе структуры TiN/HfO_2/TiN обладают всеми характеристиками, необходимыми для практического применения в энергонезависимой памяти. Наблюдаемый VCM-механизм переключения с биполярной полярностью, соотношением сопротивлений порядка 10 соответствует современным промышленным стандартам.

Выводы по главе 4

В четвертой главе представлены результаты комплексного исследования, направленного на разработку и оптимизацию мемристорных элементов памяти на основе тонких пленок диоксида гафния. В ходе работы была предложена и экспериментально реализована Т-образная топология мемристорной структуры с симметричными электродами из нитрида титана, что позволило минимизировать паразитные токи, обеспечить высокую изоляцию активной области и достичь воспроизводимости характеристик резистивного переключения.

Значительное внимание в работе уделено установлению корреляционных связей между технологическими параметрами реактивного магнетронного распыления и структурно-морфологическими свойствами формируемых пленок HfO_2. Экспериментально определен критический расход кислорода, обеспечивающий устойчивый оксидный режим осаждения и формирование стехиометрических пленок в соотношении кислорода к гафнию, близкому к идеальному значению 2:1. Совокупность данных рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и энергодисперсионного микроанализа подтвердила формирование пленок HfO_2 преимущественно аморфной или нанокристаллической структуры с высокой химической чистотой и однородностью состава по площади образца.

Важным результатом исследования стало выявление влияния морфологии поверхности активного слоя на эксплуатационные характеристики мемристорных устройств. Увеличение толщины пленки

сопровождается ростом шероховатости и дестабилизацией мемристорных характеристик, что подтверждает необходимость тщательного контроля толщины активного слоя.

Проведенный сравнительный анализ диэлектрических свойств мемристорных структур с различными материалами электродов позволил установить, что структуры с электродами из нитрида титана демонстрируют оптимальное сочетание емкостных параметров и минимальных диэлектрических потерь в широком частотном диапазоне. Данный эффект обусловлен формированием стабильного и контролируемого интерфейса TiN/HfO_2, это делает такие структуры предпочтительными для высокочастотных применений. Структуры с алюминиевыми электродами, несмотря на более высокие значения емкости, характеризуются значительными диэлектрическими потерями, что ограничивает их практическое использование.

Экспериментальные исследования вольт-амперных характеристик подтвердили реализацию валентного механизма резистивного переключения в структурах $TiN/HfO_2/TiN$.

Совокупность полученных результатов — совместимость разработанной технологии с КМОП-процессами, высокое структурное совершенство и стехиометричность активного слоя, контролируемая морфология поверхности, низкие диэлектрические потери и воспроизводимые характеристики резистивного переключения — убедительно свидетельствует о перспективности предложенных технических решений для создания энергонезависимой памяти резистивного типа и нейроморфных вычислительных системах.

Заключение

Диссертационная работа посвящена разработке и исследованию мемристорных элементов памяти на основе тонких пленок оксидов металлов (ZrO_2 и HfO_2). В ходе выполнения комплекса теоретических и практических изысканий были решены поставленные задачи, достигнута основная цель работы и подтверждены научные положения, выносимые на защиту. На основе полученных данных сформулированы следующие выводы:

Рассмотрены механизмы резистивного переключения, включая валентное переключение (VCM) и электрохимическое формирование филаментов (ECM). Показано, что для структур $TiN/HfO_2/TiN$ и $TiN/Ti/ZrO_2/W$ доминирующим является VCM-механизм, обусловленный миграцией кислородных вакансий.

Обоснован выбор материалов (HfO_2, ZrO_2, TiN, W) для мемристорных структур с учётом их электрофизических свойств, совместимости с CMOS-технологиями и стабильности.

Определены оптимальные параметры магнетронного распыления для осаждения тонких пленок ZrO_2 и HfO_2, включая расход кислорода, мощность разряда и давление в камере. Установлено, что стехиометрические пленки формируются при расходах $O_2 \geq 9$ см^3/мин для ZrO_2 и ≥ 11 см^3/мин для HfO_2.

Выбраны оптимальные методы и оборудование для анализа свойств пленок (АСМ, СЭМ, EDS, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ), это позволило комплексно изучить морфологию, состав и электрофизические характеристики.

Разработана технология получения тонких пленок ZrO_2 с контролируемой стехиометрией и низкой шероховатостью (0.95 нм). Установлено, что минимальная шероховатость достигается при скорости осаждения 0.05 нм/с.

Показано, что аморфная / нанокристаллическая структура пленок ZrO_2 способствует равномерному распределению электрического поля, что подтверждено рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией.

Получены мемристорные структуры с высоким отношением сопротивлений (R_{off}/R_{on} = 16.45) и стабильными характеристиками переключения. Выявлено, что уменьшение шероховатости улучшает стабильность переключения.

Исследованы частотные зависимости емкости и тангенса потерь, что подтвердило стабильность параметров в диапазоне 10–100 кГц. Это подтверждает возможность практического применения мемристоров в высокочастотных устройствах энергонезависимой памяти и нейроморфных вычислений, обеспечивая предсказуемость поведения, низкое энергопотребление и совместимость с современной элементной базой. Сравнительный анализ электродов показал зависимость стабильности и минимальных потерь от структуры материалов.

Разработана Т-образная топология мемристоров на основе HfO_2, обеспечивающая минимизацию паразитных токов и улучшенные характеристики переключения.

Оптимизированы параметры осаждения пленок HfO_2, включая расход кислорода (11 $см^3$/мин) и мощность разряда (300 Вт). Показано, что стехиометрические пленки обладают аморфной структурой с размерами областей когерентного рассеяния ~1.7 нм.

Обоснован VCM-механизм переключения в структурах $TiN/HfO_2/TiN$, обусловленный миграцией кислородных вакансий. Установлены ключевые параметры: напряжение переключения 1–3 В, соотношение R_{off}/R_{on} = 10.

Научная новизна подтверждена разработкой новых мемристорных структур на основе ZrO_2 и HfO_2 с симметричными электродами из TiN и вспомогательными слоями W. Оптимизированы технологические параметры осаждения, обеспечивающие высокую воспроизводимость и стабильность характеристик.

Практическая значимость результатов заключается в возможности применения разработанных мемристоров в энергонезависимой памяти и нейроморфных вычислениях. Показано, что предложенные решения обладают потенциалом для замены или дополнения существующих технологий (Flash, DRAM).

Достоверность результатов обеспечена комплексным использованием современных методов анализа (АСМ, СЭМ, EDS, ИК-спектроскопия) и воспроизводимостью экспериментов.

Таким образом, проведенные исследования вносят существенный вклад в развитие мемристорных технологий, открывая новые перспективы для создания энергоэффективных и высокопроизводительных вычислительных электронных устройств на основе мемристорных элементов памяти.

Список использованных источников

1. Гудков, А. Мемристоры – новый тип элементов резистивной памяти для наноэлектроники / А. Гудков, А. Гогин, М. Кик [и др.] // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2014. – Вып. 9 (спецвыпуск). – С. 156-162.

2. Hutchby, J. Assessment of the Potential & Maturity of Selected Emerging Research Memory Technologies / J. Hutchby, M. Garner // Workshop & ERD/ERM Working Group Meeting (itrs), 2010. – No. 6-7(April). – Pp.1

3. Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices / ed. R. Waser. – Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2012. – 1040 p.

4. Yang, J. J. Memristive devices for computing / J. J. Yang, D. B. Strukov, D. R. Stewart // Nature Nanotechnology. – 2013. – Vol. 8. – No. 1. – Pp. 13–24.

5. Свириденко, М. А. Современные тенденции в мире мемристоров / М. А. Свириденко // Научная сессия ТУСУР – 2022 : Междунар. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных. – Томск, 2022. – С. 207-211.

6. Li, Y. Challenges in memristor-based neuromorphic computing] / Y. Li, R. Waser // Proceedings of the IEEE. – 2023. – Vol. 111. – No. 5. – Pp. 606–633.

7. Raoux, S. Phase change materials and their application to nonvolatile memories/ S. Raoux, W. Wełnic, D. Ielmini // Chemical reviews. – 2010. – Vol. 110. – No. 1. – Pp. 240-267.

8. Redox-based resistive switching memories – nanoionic mechanisms, structure and modeling / R. Waser, R. Dittmann, C. Staikov, K. Szot // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21. – No. 25-26. – Pp. 2632-2663.

9. Johnsen, G. K. An introduction to the memristor – a valuable circuit element in bioelectricity and bioimpedance / G. K. Johnsen // Journal of Electrical Bioimpedance. – 2012. – Vol. 3. – Pp. 20–28.

10. Гофман, Е. В. Формирование мемристоров на основе оксида гафния методами магнетронного распыления и атомно-слоевого осаждения для СБИС

28–32 нм / Д. В. Гофман, С. А. Зыков, А. А. Леонович, С. А. Пономаренко // Микроэлектроника. – 2020. – Т. 49, № 6. – С. 452–462.

11. Ielmini, D. Resistive switching: from fundamentals to applications / D. Ielmini ; ed. R. Waser. – Weinheim : Wiley-VCH, 2016. – 787 p.

12. A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device using asymmetric Ta_2O_{5-x}/TaO_2-x bilayer structures / M. J. Lee [et al.] //Nature Materials. – 2011. – Vol. 10. – No. 8. – Pp. 625-630.

13. Yao, X. Implementation of a memristive neural network with synaptic plasticity based on MgO-HfO2 memristors / X. Yao, L. Gu, Y. Li, J. J. Yang // IEEE Electron Device Letters. – 2019. – Vol. 40, no. 10. – P. 1678-1681.

14. Yao, P. Fully hardware-implemented memristor convolutional neural network / P. Yao, H. Wu, B. Gao, J. Tang, Q. Zhang, W. Zhang, J. J. Yang, H. Qian // Nature. – 2020. – Vol. 577. – P. 641–646.

15. Sebastian, A. Memory devices and applications for in-memory computing / A. Sebastian, M. Le Gallo, R. Khaddam-Aljameh, E. Eleftheriou // Nature Nanotechnology. – 2020. – Vol. 15. – P. 529–544.

16. Filatov D. O. Noise-induced resistive switching in a memristor based on $ZrO_2(Y)/Ta_2O_5$ stack // Vrzheshch D. V., Tabakov O. V., Novikov A. S., Belov A. I., Antonov I. N., Sharkov V. V., Koryazhkina M. N., Mikhaylov A. N., Gorshkov O. N.// Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment. – 2019. – Vol. 2019. – P. 124026

17. Ramanathan, S. Materials for neuromorphic computing and artificial intelligence / S. Ramanathan // MRS Bulletin. – 2020. – Vol. 45. – P. 631–639.

18. Ибрагим, А. Х., Удовиченко, С. Ю. Математическое моделирование резистивных состояний и динамического переключения мемристора на основе оксида металла / Ибрагим, А. Х., Удовиченко, С. Ю. // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. – 2020. – Т. 6, № 2 (22). – С. 127–144.

19. Yao, P. Fully hardware-implemented memristor convolutional neural network / P. Yao, H. Wu, B. Gao, J. Tang, Q. Zhang, W. Zhang, J. J. Yang, H. Qian // Nature. – 2020. – Vol. 577. – P. 641–646.

20. Orchard, G. Loihi 2: A Flexible Neuromorphic Research Platform / G. Orchard, M. Davies, S. Sheik // 2021 Neuro Inspired Computational Elements Conference (NICE). – 2022. – P. 1-3.

21. van de Burgt, Y. Organic electronics for neuromorphic computing / Y. van de Burgt, A. Salleo, E. J. Fuller, S. T. Keene, G. C. Faria, S. Agarwal // Nature Electronics. – 2023. – Vol. 6. – P. 103–116.

22. Ильин, А. С. Мемристоры для нейроморфных вычислительных систем: основные параметры и способы их оптимизации / А. С. Ильин, А. Н. Мацукатова, А. В. Емельянов [и др.] // Успехи физических наук. – 2026. – Т. 196, № 4. – С. 369–382.

23. Valov, I. Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects / I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson, M. N. Kozicki // Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22, № 25. – P. 254003.

24. Yang, J. J. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices / J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, R. S. Williams // Nature Nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – P. 429–433.

25. Кузнецов, Д. В. Применение мемристоров в нейроморфных вычислениях / Д. В. Кузнецов, П. А. Тихоморов // Письма в ЖТФ. - 2021. - Т. 47, Вып.10. – С.22 -29.

26. Valov, I. Nanoelectrochemistry using memristive devices / I. Valov // Russian Nanotechnologies. – 2014. – Vol. 9, № 1-2. – P. 5–15.

27. Mikheev, V. Y. Ferroelectric memristors based on HfO_2 for neuromorphic computing / V. Y. Mikheev, A. V. Chernenko, S. V. Zakharchenko // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2086. – P. 012081.

28. Вэй, Л. Аппаратное обеспечение нейроморфных вычислений на основе мемристоров / Л. Вэй. – Пекин : Изд-во Наука, 2020. – 210 с.

29. Prodromakis, T. A review on memristive devices and applications / T. Prodromakis, C. Toumazou // Electronics, Circuits and Systems (ICECS), 2010 17th IEEE International Conference on. – IEEE, 2010. – P. 934–937.

30. Ielmini, D. Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling / D. Ielmini // Semiconductor Science and Technology. – 2016. – Vol. 31, № 6. – P. 063002.

31. Pi, S. Memristor crossbar arrays for storage and computing applications / S. Pi, C. Li, H. Jiang, W. Xia, H. Xin, J. J. Yang // Advanced Intelligent Systems. – 2021. – Vol. 3, № 9. – P. 2100011.

32. Соколов, А. С. Мемристоры и мемристивные системы: учебное пособие / А. С. Соколов, И. П. Сухов. – Томск : Изд-во ТУСУР, 2021. – 145 с.

33. Wuttig, M. Phase change mater ials for rewriteable data storage / M. Wuttig, N. Yamada //Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – No.11. – Pp. 824-832.

34. Metal-Oxide Resistive Random Access Memory (RRAM) Technology for Non-Volatile Memory and Neuromorphic Computing / B. Gao [et al.] // Journal of Semiconductors. – 2019. – Vol. 40. – No. 6. – Pp. 061601.

35. Учёные собрали нейросеть из пластиковых мемристоров / Пресс-центр МФТИ // Импульс. – 2025. – URL: https://mipt.ru/newsblog/lenta/madeofplastics (дата обращения: 10.05.2025).

36. Мемристоры: пора ли переписывать учебники? // 3Dnews: [электрон. период. изд-е]. – 1997–2025. – URL: https://3dnews.ru/906763 (дата обращения: 14.06.2025).

37. The missing memristor found / D. Strukov, G. Snider, D. Stewart, S. Williams // Nature. – 2008. – Vol. 453. – No. 7191. – Pp. 80–83.

38. Lee, J.-S. Ultrafast ferroelectric memristors / J.-S. Lee, K. Kim // Nature Materials. – 2024. – Vol. 23. – No. 2. – Pp. 178–185.

39. Wong, H.-S. P. Metal–oxide RRAM / H.-S. P. Wong, H.-Y. Lee, S. Yu, Y.-S. Chen, Y. Wu, P.-S. Chen, B. Lee, F. T. Chen, M.-J. Tsai // Proceedings of the IEEE. – 2012. – Vol. 100, № 6. – P. 1951–1970.

40. Соколов, А. С. Нейроморфные системы на мемристорах: от концепции к применению / А. С. Соколов, И. П. Сухов. – Томск : Изд-во ТУСУР, 2023. – 198 с.

41. Grollier, J. Neuromorphic spintronics / J. Grollier, D. Querlioz, M. D. Stiles // Nature Electronics. – 2020. – Vol. 3. – P. 360–370.

42. Xia, Q. Memristive crossbar arrays for brain-inspired computing / Q. Xia, J. J. Yang // Nature Materials. – 2019. – Vol. 18. – P. 309–323.

43. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices / J. J. Yang [et al.] // Natur Nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – Pp. 429-433.

44. Resistive switching in organic materials / S. Seo [et al.] // Advanced Materials. – 2011. – Vol.23. – No. 23. – Pp. 2868-2878.

45. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices / J. Joshua Yang [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – Pp. 429 – 433.

46. Thomas, A. Memristor-based neural networks / A. Thomas // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – Vol. 46. – No. 9. – 13p.

47. Williams, R. S. Memristor-based nanoelectronic synapses: A path toward neuromorphic computing / R. S. Williams, D. B. Strukov // Nature Electronics. – 2016. – Vol. 1. – No. 1. – Pp. 22–29.

48. Frenkel, J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors [Электронный ресурс] / J. Frenkel // Physical Review. – 1938. – Vol. 54. – No. 8. – Pp. 647-648. – Режим доступа: https://www.sci-hub.ru/10.1103/PhysRev.54.647.

49. Краснощеков, П. С. Нелинейные явления в электронных системах / П. С. Краснощеков, А. П. Сухов. – М. : Физматлит, 2018. – 345 с.

50. Шик А.Я. Физика низкоразмерных систем : учеб. пособие для студентов вузов / А. Я. Шик, Л. Г. Бакуева, С. Ф. Мусихин, С. А. Рыков ; под общ. ред. В. И. Ильина, А. Я. Шика. – Санкт-Петербург : Наука, 2001. – 154 с.

51. Memristive switching mechanism for metal oxides / J. J. Yang [et al.]. – Nature nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – Pp. 429-433.

52. Данилина, Т. И. Технология тонкопленочных микросхем: учеб. пособие / Т. И. Данилина. – Томск: ТУСУР, 2006. – 165 с.

53. Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф; пер. с англ. Е. Ф. Шека ; под ред. В. И. Раховского. – М.: Мир, 1989. – 568 с.

54. Бутенко, Е. В. Диэлектрические материалы, их свойства и применение в микроэлектронике: конспект лекций / Е. В. Бутенко, В. Н. Вигдорович, А. А. Лобанов; Моск. ин-т электронной техники. – М., 1975. – 93 с.

55. The missing memristor found / D. B. Strukov, G. S.Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams // Nature. – 2008. – Vol. 453. – Pp. 80–83.

56. Смирнов, С. В. Методы исследования материалов и структур электроники: учеб. пособие / С. В. Смирнов. – Томск: ТУСУР, 2007. – 143 с.

57. Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties [Электронный ресурс] / G. Bersuker [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110. – No.12. – Pp. 124518–124531. – Режим доступа: https://www.sci-hub.ru/10.1063/1.3671565.

58. Никифорова–Денисова, С. Н. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Термические процессы: в 10 кн. Кн. 5 / С. Н. Никифорова-Денисова, Е. Н. Любушкин. – М.: Высшая школа, 1989. – 96 с.

59. Никулин, С. А. Вакуумная техника и технология: учеб. пособие / С. А. Никулин, С. В. Хабарова. — Москва: МИСиС, 2019. — 124 с.

60. Пипко, А. И. Основы вакуумной техники: учеб. пособие / А. И. Пипко, В. Я. Плисковский, Е. А. Пенчко. — 2-е изд., перераб. и доп. — Санкт-Петербург: Лань, 2021. — 432 с. — ISBN 978-5-8114-7215-6.

61. Казаков, В. Г. Тонкие магнитные пленки / В. Г. Казаков // Соросовский Образовательный журнал. Физика. – 1997. – № 1. – С. 107-114. – URL: https://pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9701_107.pdf. (дата обращения: 20.09.2025).

62. Taylor, G. Reproducibility of thin film deposition / G. Taylor // Journal of Vacuum Science. – 2021. – Vol. 39. – Pp. 65-70.

63. Three-dimensional non-linear complex model of dynamic memristor switching [Электронный ресурс] / A. A. Chernov [et al.] // Nonvolatile memories 5. ECS Transactions. – 2016. – Vol. 75. – No. 32. – Pp. 95-104. – URL: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=31071088. (дата обращения: 20.10.2025).

64. Shi, L. Hybrid CMOS-memristor neuromorphic chips / L. Shi, A. Chen // Nature Electronics. – 2021. – Vol. 4. – No. 4. – Pp. 301–310.

65. Технический паспорт и руководство по эксплуатации / производитель НТ-МДТ. – Зеленоград, 2018. – 87 с.

66. Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер; пер. с англ. В. А. Аркадьева, Л. И. Огнева; под ред. В. В. Белошицкого. – М.: Мир,1989. – 342 с.

67. Черепин, В. Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В. Т. Черепин, М. А. Васильев. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 400 с.

68. Малиненко, В. П. Определение оптических характеристик тонких пленок оксидов переходных металлов по спектрофотометрическим измерениям: учеб. пособие для студентов / В. П. Малиненко, О. В. Спирин; Петрозавод. гос. ун-т. – Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2016. – 45 с

69. Тарасевич, Б. Н. ИК-спектры основных органических соединений: справочные материалы / Б. Н. Тарасевич; МГУ им. М. В. Ломоносова. – М., 2012. – 55 с.

70. Thahab, S. M. Surface morphology effects on optical properties / S. M. Thahab // Sensor Letters. – 2018. – Vol. 16. – Pp. 76-79.

71. Defect engineering in oxide thin films / Y. Wu [et al.] // Materials Today. – 2022. – Vol. 52. – Pp. 327-347.

72. Recommended methods to study resistive switching devices / M. Lanza [et al.] // Advanced Electronic Materials. – 2019. – Vol. 5. – No.1. – Pp. 1800143-1800171.

73. Structure and optical properties of amorphous zirconia films / L. Zhang [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2020. – Vol. 127. – Pp. 065301

74. Optical constants of sputtered zirconia thin films / B. Poudel [et al.] // Thin Solid Films. – 2021. – Vol. 723. – Pp. 138585.

75. Atomic layer deposition of ZrO_2 thin films / K. Kukli [et al.] // J. Electrochem. – 2019. – Vol. 166. – Pp. D3095

76. Свириденко М. А. Применение ультразвуковых колебаний для исследования электрофизических свойств мемристоров на основе оксида меди / А. Е. Уразбеков, П. Е. Троян, М. А. Свириденко // Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы. – 2025. – № 1(276). – С. 47-51.

77. Modes on Magnetron-Sputtered ZrO2-Based Memristors' Properties / A. N. Bobylev, A. A. Gubin, M. A. Sviridenko, N. A. Shulaev, S. Yu. Udovichenko // 2024 IEEE Conference on Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus). – 2024. – P. 823-826.

78. Свириденко, М. А. Влияние микрорельефа электрода и толщины диэлектрика на электрическую прочность и напряженность электрического поля формовки тонкопленочных структур металл-диэлектрик-металл / М. А. Свириденко, П. Е. Троян // Нанотехнологии: разработка, применение – XXI век. – 2023. – Т. 15. – № 2. – С. 22-28.

79. Chen, A. Comprehensive assessment of RRAM switching parameters / A. Chen // IEEE Trans. Electron Devices. – 2016. – Vol. 63. – No.2. – Pp. 611-622.

80. International Technology Roadmap for Semiconductors [Электронный ресурс]. – 2009. – 83 p. – URL: https://www.semiconductors.org/wp- content /uploads/2018/09/Interconnect.pdf. (дата обращения: 20.10.2025).

81. Schuh, C. A. Nanoindentation studies of materials / C. A. Schuh // Materials Today. – 2006. – Vol. 9. – No. 5. – P. 32–40.

82. Recommended methods to study resistive switching devices [Электронный ресурс] / M. Lanza [et al.] // Advanced Electronic Materials. – 2019. – Vol. 5. – No.1. – Pp. 1800143-1800171. – URL:

https://poplab.stanford.edu/pdfs/Lanza-RecommendedMethodsRRAM-aem19.pdf. (дата обращения: 20.10.2025).

83. Waser, R. Nanoionics-based resistive switching memories / R. Waser, M. Aono // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – Pp. 833-840.

84. ГОСТ Р 71285-2024 Микросхемы интегральные. Фильтры. Общие требования при измерении электрических параметров. Общие требования при измерении электрических параметров. – М.: Рос. ин-т стандартизации, 2024. – 5 с.

85. Structural and optical properties of sputtered ZrO_2 / X. Chen [et al.] // Thin Solid Films. – 2020. – Vol. 692. – Pp. 32-38.

86. Improved Resistive Switching Uniformity in ZrO_2-Based ReRAM by ZrO_2/Zr Layered Structures / K. Kamiya [et al.] // Microelectronic Engineering. – 2013. – Vol. 109. – Pp. 57–60.

87. Lee, H. Optical characterization of ZrO_2 thin films / H. Lee, W. Kim // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 536. – Pp. 45-60.

88. Бутенко, Е. В. Диэлектрические материалы, их свойства и применение в микроэлектронике: конспект лекций / Е. В. Бутенко, В. Н. Вигдорович, А. А. Лобанов; Моск. ин-т электронной техники. – М., 1975. – 93 с.

89. High-refractive-index zirconia coatings / A. A. Petrov [et all.] // Journal Optical Technol. – 2020. – Vol. 87. – Pp. 123-128.

90. Phase-dependent optical properties of thin zirconia films / M. Tsvetkov [et al.] // Optical Materials. – 2022. – Vol. 123. – Pp. 111876.

91. Comparative study of zirconia thin films / T. Ivanova [et al.] // Vacuum. – 2021. – Vol. 184. – Pp. 109943.

92. Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties / G. Bersuker [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110. – No.12. – Pp. 124518-124531.

93. Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories / E. Linn [et al.] // Natur Materials. – 2010. – Vol. 9. – Pp. 403-406.

94. Ielmini, D. Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling / D. Ielmini // Semiconductor Science and Technology. – 2016. – Vol. 31. – Pp. 1-25. – URL: https://www.sci-hub.ru/10.1088/0268-1242/31/6/063002. (дата обращения: 20.11.2025).

95. Menzel, S. Simulation of multilevel switching in electrochemical metallization memory cells / S. Menzel, U. Böttger, R. Waser // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 111. – Art. 014501. – DOI: 10.1063/1.3671790.

96. Memristive switching mechanism for metal oxides / J. J. Yang [et al.]. – Nature nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – Pp. 429-433.

97. Liu, M. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition / M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith // Nature Photonics. – 2014. – Vol. 8. – P. 489–494

98. Highly-scalable threshold switching select device based on chaclogenide glasses for 3D nanoscaled memory arrays / M. J. Lee [et al.] // International Electron Devices Meeting (IEDM). – [S. I.], 2012. – Pp. 2.6.1-2.6.3.

99. 10x10nm^2 HfO_2-based RRAM cell with 10ns switching, 300°C endurance and low voltage operation / B. Govoreanu [et al.] // Electron Devices Meeting (IEDM). − Leuven, Belgium: IEEE International, 2011. – Pp. 31.6.2-31.6.4

100. Xia, Q. Electrothermal filament formation in HfO_2 memristors / Q. Xia, J. J. Yang // IEEE Electron Device Letters. – 2017. – Vol. 38. – No. 5. – P. 686–689.

101. Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM – Part II: Modeling / S. Larentis [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2012. – Vol. 59. – No. 9. – Pp. 2468–2475.

102. HfO_2-Based Resistive Switching Memory for High-Density Embedded Applications / H.-Y. Chen [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2012. – Vol. 59. – No. 10. – Pp. 2553–2559.

103. Гринвуд, Н. Н., Эрншо, А. Химия элементов: в 2 т. Т. 2. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 670 с.

104. Robertson, J. High dielectric constant oxides // European Physical Journal Applied Physics. – 2004. – Vol. 28, No. 3. – P. 265–291.

105. Wilk G. D., Wallace R. M., Anthony J. M. High-κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89, No. 10. – P. 5243–5275.

106. Piegari A., Flory F. Optical thin films and coatings: from materials to applications. – Elsevier, 2013. – 750 p

107. Золотарев, В. М. Оптические постоянные природных и технических сред: справочник / В. М. Золотарев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Санкт-Петербург: Профессия, 2021. – 592 с.

108. Control of Oxygen Vacancy Concentration in HfO_2-Based RRAM for Improved Uniformity and Switching Performance / G. Zhou [et al.] // Applied Physics Letters. – 2015. – Vol. 107. – No. 3. – Pp. 033504.

109. Anderson, P. Memristor materials selection guide / P. Anderson // Advanced Electronic Materials. – 2022. – Vol. 8. – Pp. 140-150.

110. Исследование зависимости площади разрушения верхнего электрода от энергии пробоя тонкопленочного конденсатора / М. А. Свириденко, А. Е. Стрелкова, Ю. В. Сахаров // Актуальные проблемы науки и техники : материалы II Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 70-летию ИМИ-ИжГТУ и 60-летию СПИ (филиал) ФГБОУ ВО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова» (Сарапул, 19-21 мая 2022 г.). – Сарапул, 2022. – С. 667-671

111. Wilson, E. Stoichiometry control in reactive sputtering / E. Wilson // Materials Research Bulletin. – 2020. – Vol. 125. – Pp. 20-25.

112. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices / J. J. Yang [et al.] // Nature Nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – Pp. 429-433.

113. Свириденко, М. А. Уточнение формулы для расчёта радиуса канала пробоя верхнего электрода тонкоплёночного конденсатора (ТПК) / М. А. Свириденко, А. Е. Стрелкова, Ю. В. Сахаров // Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова, посвященная 300-летию Российской академии наук: эл. сборник докладов (Белгород, 18-20 мая 2022 г.). – Белгород: БГТУ, 2022. – Ч. 20. – С. 253-258.

114. Свириденко, М. А. Разработка и исследование мемристоров на основе оксида гафния с Т-образной топологией / М. А. Свириденко, Р. Ж. Касеинов, В. Кирнев, Н. А. Шулаев, С. Ю. Удовиченко // XX Научная сессия ТУСУР – 2025: Междунар. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных. – 2024. – С. 234 -237.

115. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov [et al.] // Science. – 2004. – Vol. 06. – Pp. 666-669.

116. Metal-oxide RRAM / H.-S.P. Wong [et al.] // Proceedings of the IEEE. – 2012. – Vol. 100. – No.6. – Pp. 1951-1970.

117. Yang, J. J. Memristive devices for neuromorphic computing / J. J. Yang, Q. Xia // Advanced Materials. – 2016. – Vol. 28. – No. 14. – Pp. 2575–2582.

118. Ielmini, D. Resistive Switching. From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / D. Ielmini, R. Waser. – Germany: Wiley-VCH, 2016. – 784 p.

119. Свириденко, М. А. Новый способ увеличения параметра мемристора R_{off}/R_{on} на примере тонкопленочной структуры на основе оксида титана / Свириденко М.А., А. Е. Уразбеков, П. Е. Троян, Ю. В. Сахаров // Письма в журнал технической физики – 2025. – Выпуск 12. – С. 43.

120. Sebastian, A. Memory-dominant computing with memristors / A. Sebastian, M. Le Gallo // Nature. – 2019. – Vol. 573. – No.7772. – Pp. 72–77.

121. An Electronic Synapse Device Based on Metal Oxide Resistive Switching Memory for Neuromorphic Computation / S. Yu [et al.] // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2011. – Vol. 58. – No. 8. – Pp. 2729–2737/

122. A Monte Carlo study of the low resistance state retention of HfOx based resistive switching memory / S. Yu [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 100. – Pp. 043507.

123. Wong, H.-S. P. Resistive RAM: Status and challenges / H.-S. P. Wong // IEEE Transactions on Electron Devices. – 2022. – Vol. 69. – No. 8. – Pp. 4105–4113.

124. Metal-oxide RRAM / H.-S.P. Wong [et al.] // Proceedings of the IEEE. – 2012. – Vol. 100. – No.6. – Pp. 1951-1970.

125. Hill, R. M. Poole-Frenkel conduction in amorphous solids / R. M. Hill // Philosophical Magazine. – 1971. – Vol. 23 – Pp. 59-86.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Копии актов о внедрении результатов диссертационной работы

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
и инновациям ТУСУР
_____ Куксенко С.П.
«12» января 2026 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы «Технология получения и исследования электрофизических свойств тонких пленок оксидов металлов для создания мемристорных элементов памяти» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.5 - физическая электроника Свириденко Марии Андреевны

Настоящий акт подтверждает, что результаты диссертационной работы Свириденко М.А. использованы при выполнении инициативного научного проекта «Разработка механизма переключения и технологии изготовления элемента памяти мемристорного типа», в 2023 году коллективом кафедры физической электроники ТУСУР в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет - 2030».

Использование оптимизированной Свириденко М. А. технологии магнетронного осаждения пленок ZrO_2 с предельно низкой шероховатостью при изготовлении в рамках указанного проекта мемристоров с кроссбарной структурой позволило значительно увеличить значение отношения сопротивления в выключенном состоянии к сопротивлению во включенном состоянии R_{off}/R_{on}.

Руководитель проекта,
д.т.н., профессор _____ П.Е. Троян

"УТВЕРЖДАЮ"
Директор департамента по учебной работе
ТУСУР
_____Ким М. Ю.
«20» сентября 2026г.

АКТ
использования в учебном процессе материалов кандидатской диссертации «Технология получения и исследование электрофизических свойств тонких пленок оксидов металлов, для создания мемристорных элементов памяти» аспиранта кафедры физической электроники Свириденко Марии Андреевна

Комиссия в составе:
- Сахаров Ю. В., д-р.техн.наук, заведующий кафедры ФЭ;
- Жидик Ю.С., к.т.н., доцент кафедры ФЭ.

Материалы диссертации Свириденко Марии Андреевны используются в учебном процессе кафедры физической электроники Института радиоэлектронной техники ТУСУР при проведении лабораторных работ по дисциплине «Основы технологии электронной компонентной базы» для подготовки бакалавров по специальностям 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» и 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника».

Исследование в рамках лабораторных работ изготавливаемых Свириденко Марией Андреевной тонкопленочных структур металл-диэлектрик-металл с диэлектрическими слоями ZrO_2 и HfO_2 позволяет студентам освоить навыки измерения диэлектрической проницаемости и электрической прочности тонкопленочных диэлектриков.

Заведующий кафедры ФЭ
д-р.техн.наук _____Сахаров Ю.В.

Доцент кафедры ФЭ,
к.т.н. _____Жидик Ю.С.

УТВЕРЖДАЮ
И.о. Ректора
Е.Г. Сеченова
февраля 2026

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Свириденко Марии Андреевны на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.3.5 – «Физическая электроника» – «Технология получения и исследование электрофизических свойств тонких пленок оксидов металлов для создания мемристорных элементов памяти»

Настоящим актом подтверждаем, что результаты диссертационной работы Свириденко М.А., представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы при отработке технологических режимов осаждения тонких пленок ZrO_2 и HfO_2 методом магнетронного распыления для изготовления мемристорных кроссбарных и Т-образных структур в Лаборатории мемристорных материалов ТюмГУ. В результате проведенной отработки технологии осаждения тонких пленок ZrO_2 и HfO_2 удалось улучшить их стехиометрический состав и снизить шероховатость поверхности, за счет чего увеличилось соотношение между сопротивлениями мемристоров во включенном и выключенном состояниях.

Результаты диссертационной работы Свириденко М.А. внедрены в учебный процесс кафедры прикладной и технической физики по дисциплине «Вакуумная техника и технологии».

Директор Школы естественных наук, руководитель технологического развития и проектной деятельности _____ (подпись) А.В. Елышев

Зав. Лабораторией мемристорных материалов _____ (подпись) А.Н. Бобылев

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

Копии охранных документов на результаты интеллектуальной деятельности

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2026 101 967** (13) **A**

(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

Состояние делопроизводства: Формальная экспертиза завершена (последнее изменение статуса: 05.09.2026)

(21) Заявка: 2026101967	

Делопроизводство

Исходящая корреспонденция		Входящая корреспонденция	
Уведомление о положительном результате формальной экспертизы	03.09.2026		
Уведомление о зачете пошлины	03.09.2026	Платежный документ	25.08.2026
		Платежный документ	14.05.2026
Письмо произвольной формы	31.07.2026		
Уведомление об удовлетворении ходатайства	31.07.2026	Ходатайство о внесении изменений в документы заявки	14.05.2026
Письмо произвольной формы	14.05.2026	Письмо для ответа	07.04.2026
		Письмо для ответа	14.05.2026
		Дополнительные материалы	15.04.2026
Запрос формальной экспертизы о необходимости уплаты патентной пошлины	25.02.2026		
Уведомление об удовлетворении ходатайства	25.02.2026	Ходатайство об освобождении от уплаты пошлин или уменьшении размера	27.01.2026
Уведомление о поступлении документов заявки	27.01.2026		
		Ходатайство о проведении экспертизы заявки по существу	27.01.2026