На правах рукописи

Михеев Виталий Витальевич

# РЕЗИСТИВНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МЕМРИСТОРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГАФНИЯ-ЦИРКОНИЯ

01.04.04 – Физическая электроника

# ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Долгопрудный – 2021

Работа прошла апробацию на кафедре нанометрологии и наноматериалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель:	Чуприк Анастасия Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент				
Ведущая организация:	Институт академии н	радиотехники наук	И	электроники	Российской

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физикотехнического института (национального исследовательского университета)»

https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-fiziko-matematicheskie-nauki.php

Защита состоится «08» октября 2021 г. 12:00 на заседании диссертационного совета ФЭФМ.01.04.04.007 по адресу 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

Работа представлена «22» июня 2021 г. в Аттестационную комиссию федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, доктора наук в соответствии с п. 3.1 ст. 4 Федерального закона «О науке и государственной научно-технической политике».

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Актуальность темы

Системы записи и хранения информации (устройства памяти) являются ключевым и динамично развивающимся компонентом в современной микро- и наноэлектронике. Скорость записи и считывания памяти являются одними из основных параметров, влияющих на производительность вычислительных систем [1], и сегодня эти параметры становятся узким местом, ограничивающим дальнейшее развитие компьютерных технологий. Создание быстродействующей, энергонезависимой памяти с неограниченным ресурсом является важнейшей задачей современной микроэлектроники, решение которой позволило бы осуществить качественный скачок в работе современных устройств.

На сегодняшний день лидером на рынке энергонезависимых устройств памяти является флэш-память, использование которой, однако, ограничено сравнительно медленной скоростью работы  $(10^{-5} \text{ c})$  и низким числом возможных переключений  $(10^4 - 10^6)$ [2]. В отличие от флэш-памяти, устройства памяти на основе сегнетоэлектриков, напротив, обладают потенциально неограниченным ресурсом и высокой скоростью чтения и записи (~50 [3]. Сегодня единственные коммерчески устройства HC) доступные сегнетоэлектрической памяти — это устройства сегнетоэлектрической памяти с произвольным доступом (ferroelectric random access memory, FRAM), которые в настоящее время производятся с использованием геометрии один транзистор – один конденсатор (1 transistor – 1 capacitor, 1T1C), причём в качестве функционального слоя используются классические сегнетоэлектрики первоскитоподобного типа. Подобные сегнетоэлектрики (например,  $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ , SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, BaTiO<sub>3</sub>) обладают рядом недостатков, связанных с высокой чувствительностью к границе раздела и стехиометрии [4,5], а также малым смещением зоны проводимости по отношению к уровню Ферми кремния [6], что ограничивает возможность создания сегнетоэлектрической памяти, совместимой с современной кремниевой технологией. Все эти проблемы приводят к тому, что плотность устройств флэш-памяти, дальнейшее записи таких значительно уступает а масштабирование ограничено минимальной толщиной сегнетоэлектрических слоев и отсутствием возможности к созданию трёхмерных конденсаторов. В связи с этим, дальнейшее развитие сегнетоэлектрической памяти невозможно без исследования новых материалов, наиболее перспективным из которых является сегнетоэлектрический оксид гафния [7,8]. Оксид гафния лишен вышеуказанных недостатков и, более того, уже используется в современной кремниевой технологии в качестве подзатворного

диэлектрика, что позволит значительно упростить внедрение новых устройств памяти в существующий технологический стек материалов.

Следует отметить, что 1T1C архитектура памяти FRAM не является оптимальной с точки зрения масштабирования [11], в связи с чем отдельного внимания заслуживают и другие перспективные концепции сегнетоэлектрической памяти, как, например, сегнетоэлектрический туннельный переход (СТП) [12,13]. Классический СТП представляет собой структуру металл-изолятор-металл, в которой направление поляризации модулирует туннельный ток через потенциальный барьер. Помимо высокого академического интереса, СТП обладает рядом практических преимуществ перед классической FRAM, а именно, СТП не требует деструктивного считывания, а также является двухтерминальным устройством и, как следствие, может быть использован для создания сверхплотных кроссбар массивов[11]. Использование сегнетоэлектрического оксида гафния для создания подобных устройств, однако, сопряжено с рядом трудностей. В первую очередь, сегнетоэлектрический оксид гафния, в подавляющем большинстве научных работ обладает поликристаллической структурой [14], что накладывает свои ограничения на наблюдаемые механизмы проводимости в сверхтонких пленках. Более того, оксид гафния также широко используется и для создания устройств резистивного переключения, основанных на дрейфе кислородных вакансий, в которых используются схожие материалы электродов и толщины функционального слоя [15,16]. Подобная близость двух принципиально разных классов устройств поднимает вопрос о характере переключения, наблюдаемого в конкретном функциональном стеке. В связи с этим, подходы к созданию СТП с применением сегнетоэлектрического оксида гафния, а также методы верификации механизмов переключения в данных устройствах требуют детального изучения, что и обуславливает актуальность исследования электронных и транспортных свойств сегнетоэлектрических пленок оксида гафния и твердых растворов Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, в частности.

**Целью диссертации** является разработка сегнетоэлектрического мемристора на основе тонких пленок сегнетоэлектрического оксида гафния-циркония и исследование физических механизмов резистивных переключений в устройствах на его основе.

Для достижения цели были поставлены следующие основные научно-технические задачи:

1) Исследование подходов к модуляции проводимости за счет изменения направления вектора остаточной поляризации в сверхтонких поликристаллических пленках Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2.</sub>

 Исследование влияния кислородных вакансий на изменение потенциального барьера через структуру при повороте вектора поляризации и на возможную модуляцию проводимости  Разработка критериев однозначной верификации сегнетоэлектрической природы переключений на примере конкретного устройства памяти

4) Создание сегнетоэлектрического мемристора второго рода с применением полученных ранее результатов.

#### Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования в данной работе выступают пленки твердого раствора  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  различной толщины, а также структуры металл-диэлектрик-полупроводник и металл-диэлектрик-металл на их основе, а именно p<sup>+</sup>Si/  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/TiN$ , p<sup>+</sup>Si/SiO<sub>2</sub>/  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/TiN$ , Si/W/  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/TiN$ .

В работе были применены следующие методы исследования: метод вольтамперных и вольтфарадных характеристик, высокоэнергетическая рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, импульсные и квазистатические методы измерения сегнетоэлектрических переключений, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, моделирование распределения потенциала путем решения уравнения Пуассона методом конечных элементов.

#### Основные положения, выносимые на защиту

1) Использование полупроводника в качестве одного из электродов сегнетоэлектрического туннельного перехода позволяет модулировать ток через неполярные области, соседствующие с зернами сегнетоэлектрической фазы, в т.ч. зерна моноклинной фазы и границы зерен.

2) Деполяризующее поле в сегнетоэлектрическом конденсаторе на основе  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (10 нм) экранируется встроенными заряженными дефектами и кислородными вакансиями. Для структуры W/Hf\_{0.5}Zr\_{0.5}O\_2/TiN концентрация кислородных вакансий на границе  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/TiN$  достигает 7·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>, концентрация дефектов на границе W/Hf\_{0.5}Zr\_{0.5}O\_2 составляет 3·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>.

3) В сегнетоэлектрическом мемристоре Si/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/TiN изменение распределения заряженных дефектов (кислородных вакансий) вблизи границы раздела вызывает модуляцию формы потенциального барьера в структуре и увеличение соотношения сопротивления в высокоомном и низкоомном состояниях в 20 раз.

4) Исследование температурной зависимости отношения сопротивлений во включенном и выключенном состояниях, а также температурной зависимости порогового напряжения включения позволяет разделить резистивные переключения в тонких пленках сегнетоэлектрического оксида гафния-циркония, вызванные дрейфом кислородных вакансий, и переключения, вызванные поворотом сегнетоэлектрической поляризации. 5) В сегнетоэлектрическом мемристоре с полупроводниковым электродом Si/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/TiN конечная скорость захвата/эмиссии электронов с дефектов на границе сегнетоэлектрический оксид гафния – полупроводник является причиной собственной динамики проводимости, что позволяет имитировать синаптическую пластичность.

#### Научная новизна

В диссертационной работе впервые были получены следующие результаты:

1) Разработаны подходы к модуляции проводимости через области неполярной фазы сверхтонких пленок сегнетоэлектрического оксида гафния-циркония за счет изменения распределения потенциала в граничащей с полярной фазой области полупроводника.

2) На основе экспериментально восстановленного профиля потенциала рассчитана концентрация кислородных вакансий ( $7 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) и дефектов ( $3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) в структуре W/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/TiN.

3) Разработан сегнетоэлектрический мемристор на основе сегнетоэлектрического оксида гафния-циркония, демонстрирующий как сегнетоэлектрический, так и несегнетоэлектрический нефиламентарный механизм изменения сопротивления в структуре, причём показано, что несегнетоэлектрический механизм вызван изменением высоты потенциального барьера на границе сегнетоэлектрик-полупроводник за счет дрейфа кислородных вакансий.

4) Разработаны критерии верификации сегнетоэлектрической природы резистивных переключений в устройствах памяти на основе сегнетоэлектрического оксида гафния и твердых растворов Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

5) На основе структуры Si/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/TiN разработан сегнетоэлектрический мемристор второго рода, в котором внутренняя динамика проводимости обусловлена наличием деполяризации и конечной скоростью захвата/эмиссии электронов с дефектов на границе сегнетоэлектрик-полупроводник.

### Научная и практическая значимость

Существующее на сегодняшний день разделение памяти на оперативную и память жесткого диска является вынужденным решением, вызванным медленной работой и малым ресурсом энергонезависимой флэш-памяти и энергозависимостью DRAM. Создание же универсальной, быстродействующей, энергонезависимой памяти позволило бы значительно продвинуть мощность современных вычислительных систем. Однако разработка подобных устройств памяти подразумевает под собой анализ ресурса полученного устройства и времени удержания записанного состояния. Подобный анализ требует под собой четкого понимания механизмов резистивного переключения и транспортных свойств функциональных слоев. Результаты, полученные в данной работе,

не только демонстрируют возможность создания устройств памяти на основе сегнетоэлектрического гафния оксида И твердых растворов Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, но и в достаточной степени характеризуют возможные механизмы переключения в устройствах такого рода, что позволяет разработать критерии верификации именно сегнетоэлектрической природы наблюдаемых изменений сопротивления. Разработанные критерии являются отличным инструментом для анализа механизмов переключений устройствах на резистивных В основе сверхтонких пленок сегнетоэлектрического оксида гафния и твердых растворов Hf<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>.

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

#### Апробация результатов

Основные результаты научной работы были доложены и апробированы на нескольких всероссийских и международных конференциях:

1) Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Yu., Zarubin S., Matveyev Yu., Kondratyuk E., Kozodaev M. G., Markeev A.M., Zenkevich A. and Negrov D. Second-order memristor properties of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric tunnel junction on silicon. IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF) 2019.

2) Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Yu., Zenkevich A. and Negrov D. Modulation of current transport in ultrathin FE-HfO<sub>2</sub> films. European Conference on Application of Polar Dielectrics (ECAPD) 2018.

 Михеев В.В., Чуприк А.А., Лебединский Ю.Ю., Зарубин С.С., Маркеев А.М., Зенкевич А.В., Негров Д.В. Критерии разделения механизмов переключения в мемристорах на основе сегнетоэлектрического оксида гафния. Международный форум Микроэлектроника 2020.

4) В. Михеев, А. Чуприк, Ю. Лебединский, Ю. Матвеев, С. Зарубин, Е. Кондратюк, А. Маркеев, А. Зенкевич, Д. Негров. Сегнетоэлектрический мемристор второго рода. 62 научная конференция МФТИ 2019.

5) Chouprik A., Chernikova A., Kozodaev M., Markeev A., Mikheev V., Negrov D., Spiridonov M., Zarubin S., Zenkevich A. Electron transport across ultrathin ferroelectric  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  films on Si. International Conference on Insulating Films on Semiconductors (INFOS) 2017.

6) Matveyev Yu., Mikheev V., Negrov D., Zarubin S., Abinashi K., Grimley E., Gloskovsky A, Tsymbal E., Zenkevich A. Electric potential distribution across nanoscale ferroelectric

Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> capacitors. IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF) 2019.

7) Matveyev Yu., Negrov D., Kirtaev R., Mikheev V., Gloskovsky A., Zenkevich A., In operando synchrotron studies of ferroelectric-HfO<sub>2</sub> based memory devices. IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF) 2018.

8) Chouprik A., Spiridonov M., Zarubin S., Kirtaev R., Mikheev V., Lebedinskii Y., Zenkevich A., Negrov D. Local internal bias fields in a ferroelectric Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> film IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF) 2019.

9) Кондратюк Е.В, Чуприк А.А., Михеев В.В., Черникова А.Г., Козодаев М.Г., Маркеев А.М., Зенкевич А.В., Негров Д.В. Влияние объемных дефектов и поверхностных состояний на характеристики функциональной структуры FeFET на основе сегнетоэлектрического HfO<sub>2</sub> слоя. Международный форум Микроэлектроника 2020.

#### Публикации

В основе диссертации лежат результаты, *опубликованные* в 4 статьях периодических изданий, индексируемых базами данных Web of Science и/или Scopus и входящих в перечень ведущих периодических изданий ВАК. Полученные результаты были использованы при дальнейших исследованиях.

## Личный вклад автора

Формирование устройств памяти на основе исследуемых пленок сегнетоэлектрического оксида гафния-циркония, все электрофизические измерения, расчеты зонных диаграмм, прозрачностей барьеров, временной динамики аккумулируемого на ловушках заряда, расчеты концентрации кислородных вакансий и дефектов в сегнетоэлектрических пленках были проведены лично автором работы. Автор активно участвовал в обработке, интерпретации и обобщении всех полученных результатов. Участие коллег автора в исследованиях отражено в виде их соавторства в опубликованных работах. Все выносимые на защиту результаты получены автором лично.

#### Структура и объем диссертации

Работа состоит из шести глав, введения, заключения, списка сокращений и обозначений и списка литературы; изложена на 113 листах машинописного текста, содержит 61 рисунок и 5 таблиц; список литературы включает 139 наименований.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность и определены цель и задачи работы, дана оценка научной и практической значимости работы, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена анализу современных подходов к созданию устройств памяти на основе тонких пленок сегнетоэлектрического оксида гафния и твердых растворов Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. В первом параграфе рассматриваются основные подходы к созданию устройств памяти на основе сегнетоэлектрических пленок. Большое внимание уделено описанию принципов работы сегнетоэлектрического туннельного перехода (СТП) – устройства, в котором направление поляризации модулирует проводимость структуры за счет изменения профиля потенциального барьера. В §1.2 обсуждаются предпосылки к появлению в тонких пленках оксида гафния сегнетоэлектрических свойств. В параграфе также описаны основные факторы, влияющие на стабилизацию сегнетоэлектрической фазы (*Pca2*<sub>1</sub>), и особо подчеркивается роль толщины функционального слоя и легирующей примеси. В том числе обсуждаются возможные ограничения И трудности, связанные с применением пленок сегнетоэлектрического оксида гафния при создании устройств памяти. К ним, например, можно отнести меньшее, по сравнению с перовскитоподобными сегнетоэлектриками отношение напряжения пробоя к коэрцитивным напряжениям, «wake-up» эффект и смещение коэрцитивных напряжений в процессе хранения состояния [17].

Параграф §1.3 посвящен описанию подходов к созданию СТП на основе тонких пленок сегнетоэлектрического оксида гафния и твердых растворов  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ . Обсуждаются в том числе и классические подходы к верификации сегнетоэлектрической природы переключений в тонких пленках сегнетоэлектрического оксида гафния. Интерес к этой теме тема обусловлен тем, что оксид гафния широко используется не только для разработки сегнетоэлектрической микроэлектронной памяти, но и для создания устройств резистивного переключения, основанных на филаментарном дрейфе кислородных вакансий. В данных устройствах используются схожие материалы электродов и толщины функционального слоя, а характерные величины напряженности электрического поля близки к коэрцитивным полям сегнетоэлектрического оксида гафния.

В настоящее время для верификации сегнетоэлектрической природы переключений в тонких пленках сегнетоэлектрического оксида гафния используют верификацию туннельного механизма проводимости в устройстве и независимость плотности тока утечек от площади структуры. Однако в главе подчеркивается, что оба этих механизма становятся неприменимы, если в пленках наблюдается нефиламентарное изменение проводимости при дрейфе кислородных вакансий [18].

Следующий параграф полностью посвящен обсуждению мемристоров – двухтерминальных устройств памяти с непрерывным спектром возможных состояний сопротивления. Затронуты подходы к разработке подобных устройств на основе

сегнетоэлектрических пленок. Также отдельно подчеркивается, что наиболее интересным с точки зрения имитации синаптической пластичности является мемристор второго рода, который к настоящему моменту был реализован на основе дрейфа ионов в диэлектрическом слое. Мемристора второго рода, в котором модуляция проводимости осуществлялась бы за счет поворота вектора остаточной поляризации, продемонстрировано не было.

Вторая глава посвящена основным методам формирования и исследования тонких пленок сегнетоэлектрического оксида гафния-циркония. В §2.1 приведен полностью технологический процесс изготовления исследуемых устройств памяти, описаны некоторые особенности создания структур для их дальнейшего исследования методов высокоэнергетической рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФС). §2.2 посвящен наиболее важному с точки зрения характеризации сегнетоэлектриков подходу – электрофизическому измерению величины остаточной поляризации и петли гистерезиса методом Positive Up Negative Down (PUND). Отдельно обсуждаются вопросы измерения петель гистерезиса в сверхтонких пленках, когда токи утечек значительно превышают емкостные. Наблюдение поляризационных токов в таком случае возможно только при использовании резких фронтов нарастания напряжения, меньших, чем шаг дискретизации большинства измерительных приборов. В результате, восстановление петли осуществляется за счет измерения поляризационных токов при пошаговом увеличении напряжения переключения (ultrafast PUND). Также приведено описание оборудования, на котором производились все электрофизические измерения.

Параграфы §2.3 и §2.4 посвящены описанию некоторых подходов к расчету прозрачности потенциального барьера методом Т-матриц и к расчету зонных диаграмм исследуемых структур на основе дрейф-диффузионной модели. Несмотря на ряд допущений, данные подходы позволяют качественно описать наблюдаемый в структуре резистивный эффект и сделать довольно важные предположения о методах модуляции проводимости в структурах, в которых прямое туннелирование через зерно полярной фазы не является доминирующим механизмом проводимости. Последний параграф второй главы посвящен краткому описанию метода восстановления профиля потенциала в структурах типа металл-изолятор-металл на основе данных измерений высокоэнергетической РФС.

Результаты экспериментальных исследований и обсуждения представлены в третьей, четвертой, пятой и шестой главах.

В **третьей главе** приведены результаты исследования подходов к созданию СТП на основе тонких и сверхтонких пленок твердых растворов Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (HZO). С этой целью в работы были изготовлены структуры p<sup>+</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>/HZO/TiN и n<sup>+</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>/HZO/TiN, где в качестве полупроводникового электрода выступала подложка кремния p<sup>+</sup> или n<sup>+</sup> типа.

Электрофизические измерения методом ultrafast PUND демонстрируют наличие небольшой остаточной поляризации величиной в ~1 мкКл/см<sup>2</sup>. Токовый отклик на переключающий импульс и экстрагированная из измерений петля гистерезиса представлены на рисунке ниже. Сравнительно большие коэрцитивные напряжения вызваны значительным падением потенциала в кремнии.



Рис. 1 а) Токовый отклик структуры p<sup>+</sup>-Si/SiO<sub>2</sub>/HZO/TiN на переключающий импульс в процессе измерений ultrafast PUND. б) экстрагированная петля гистерезиса (б).

Помимо сегнетоэлектрических переключений, исследуемые структуры также демонстрируют резистивные переключения. Вольтамперные характеристики исследуемых структур в диапазоне напряжений чтения после переключающих импульсов различной полярности представлены на рисунке ниже. Отношение сопротивлений в двух состояниях составляет ~3 и ~2 для подложек p<sup>+</sup>-Si и n<sup>+</sup>-Si соответственно. Следует отдельно отметить, что знак изменения сопротивления в структуре при одинаковом переключающем импульсе зависит от типа легирования кремниевой подложки. Данный эффект является косвенным свидетельством сегнетоэлектрической природы переключений в исследуемых структурах и полностью исключает филаментарные переключения, свойственные для пленок оксида гафния. Данный факт отдельно подтверждается измерениями плотности тока утечек для различных площадей верхнего электрода. Тем не менее, механизм переключений, в котором туннельный барьер через структуру модулируется дрейфом кислородных вакансий, не может быть полностью исключен.



Рис. 2 Вольтамперные характеристики исследуемых структур при различных напряжениях переключения

Сравнительно небольшой резистивный эффект, по-видимому, свидетельствует о том, что в качестве такого «проводящего» зерна выступает зерно неполярной фазы. Чтобы проверить данное предположение на состоятельность, был проведен дополнительный анализ. Исследования аналогичных структур, проведенные ранее [19], демонстрируют, что исследуемые пленки состоят в основном из моноклинной (P12<sub>1</sub>c) и орторомбической (*Pbc2*<sub>1</sub>) фаз. Расчеты методом функционала плотности при этом свидетельствуют о том, что параэлектрическая моноклинная фаза обладает меньшей по сравнению с полярной орторомбической фазой шириной запрещенной зоны, что, в свою очередь, свидетельствует о том, что туннельные токи через неполярную моноклинную фазу в действительности могут давать наибольший вклад в интегральный ток через структуру. Учитывая этот факт, можно ожидать, что проводимость исследуемых структур в таком случае будет определяться некоторыми локализованными участками, что, В свою очередь, подтверждается измерениями тока растекания на сегнетоэлектрических пленках, не покрытых верхним электродом. Таким образом, несмотря на то, что проводимость в структуре, по-видимому, обусловлена в первую очередь проводимостью через зерна неполярной моноклинной фазы, резистивный эффект, тем не менее, присутствует.

Дальнейшие расчеты, продемонстрированные в главе 3 показывают, что данный результат возможен благодаря использованию полупроводникового электрода, длина экранирования в котором значительно превышает таковую для металлов. Показано, что изменение направления поляризации в зерне полярной орторомбической фазы модулирует в том числе и распределение потенциала и в соседствующей с зерном области полупроводника (Рис. 3). В результате, при достаточно небольших размерах зерен моноклинной фазы (10-20 нм) изменение направления остаточной поляризации в пленке

будет модулировать область пространственного заряда (ОПЗ) и под ними, приводя к изменению проводимости структуры.



Рис. 3 Расчетное распределение потенциала в полиморфной структуре n<sup>+</sup>Si/SiO<sub>2</sub>/HZO/TiN для поляризации вверх (а) и вниз (б).

В главе 3 отдельно подчеркивается, что приведенные рассуждения применимы не только в случаях, когда доминирующим механизмом является прямое туннелирование по зернам моноклинной фазы. Использование полупроводникового электрода при разработке СТП позволяет модулировать потенциал в достаточной широкой области вокруг зерна полярной фазы, что будет определять ток через структуру в случае большинства возможных механизмов проводимости – прямого туннелирования, туннелирования Файлера-Нордгейма, механизма Пула-Френкеля, термоэлектронной эмиссии Шоттки и т.д., в том числе, если в качестве канала проводимости выступают, например, границы зерен. Данное утверждение является основным результатом, приведенным в данной главе. При этом в устройстве возможен и другой механизм переключения, который не может быть исключен на данном этапе. Дрейф кислородных вакансий, при котором будет наблюдаться изменение прозрачности туннельного барьера через структуру, также может приводить к нефиламентарным переключениям. В главе представлен расчет концентрации кислородных вакансий в пленке, при которой возможно наблюдение аналогичного изменения потенциального барьера в структуре. Полученное при этом значение в ~10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> является разумным и вполне может наблюдаться в сегнетоэлектрическом оксиде гафния и в твердых растворах  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ .

В главе 4 на основе восстановленного из эксперимента профиля потенциала рассчитывается концентрация дефектов и кислородных вакансий в пленке сегнетоэлектрического оксида гафния-циркония. С этой целью в данной работе были изготовлены структуры W/HZO/TiN с толщиной функционального слоя в 10 нм. Восстановление профиля потенциального барьера осуществляется на основе положений пиков РФС при различных углах падения рентгеновского пучка. Если при заданном

профиле потенциала восстановить положения пиков при различных углах падения не составит особого труда, то обратная задача решается уже значительно сложнее и основывается не на прямом расчете, а на поиске оптимального профиля потенциала при заданном положении пиков. В результате, количество точек перегиба профиля потенциала (и соответствующих степеней свободы) ограничено вычислительными ресурсами и является в некотором роде дополнительным параметром модели. Число точек перегиба, рассчитанное согласно критерию Акаике, для результатов, полученных в данном исследовании, равно двум. Результирующая зонная диаграмма исследуемой структуры представлена на рисунке ниже.



Рис. 4 Восстановленная энергетическая диаграмма структуры W/HZO/TiN для поляризации «вниз» (слева) и поляризации «вверх» (справа).

В главе показано, что подобный потенциал может быть описан только в модели с объемным зарядом в сегнетоэлектрическом оксиде гафния-циркония. Поляризационные заряды при этом расположены на границах сегнетоэлектрик-металл. Наличие объемных подтверждается дополнительными зарядов также косвенно исследованиями просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения и анализом энергетических пиков РФС нитрида титана. Так, результаты ПЭМ демонстрируют наличие вблизи границ с металлическими электродами областей с нарушенной пространственной симметрией, что свидетельствует о наличие большого числа дефектов в пленке НZО. Анализ же энергетических пиков нитрида титана демонстрирует наличие оксида титана на границе с сегнетоэлектриком, что свидетельствует о частичном восстановлении оксида гафния-циркония в процессе быстрого термического отжига за счет окисления нитрида титана. Окисление же нижнего электрода из вольфрама при этом не происходит, ввиду наличия естественного окисла на границе.

Для описания восстановленного профиля потенциала в данной работе была предложена следующая модель (Рис. 5 а). На границе с верхним электродом из нитрида титана в процессе быстрого термического отжига образуются положительно заряженные кислородные вакансии. Вакансия с захваченным электроном становится нейтральной, вероятность заполнения при этом определяется распределением Ферми-Дирака и энергетическим уровнем кислородной вакансии. На границе с нижним электродом из вольфрама в процессе осаждения сегнетоэлектрика образуется дефектный слой. Захват электрона на этом дефектном слое приводит к появлению отрицательного объемного заряда, вероятность захвата также описывается распределением Ферми-Дирака и энергией ловушки. Результирующий потенциал в структуре определяется уравнением Пуассона. Функция невязки минимизирует отклонение расчетного потенциала от потенциала, восстановленного из эксперимента.

Схематичное изображение данной модели, а также результат аппроксимации представлены на рисунке ниже. Видно, что используемая модель (пунктирные линии) с хорошей точностью описывает восстановленный в эксперименте потенциал (сплошные линии).



Рис. 5 а): схематичное изображение модели. б): сравнение восстановленного из эксперимента профиля потенциала (сплошные линии) и рассчитанного с применением модели (пунктирные линии). Раскрашенной областью обозначен доверительный интервал.

Экстрагированные из аппроксимации значения концентраций кислородных вакансий и дефектов составляют  $7 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> и  $3 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> соответственно. Данные значения находятся в разумных пределах и согласуются с теоретически предсказанными [20]. Проведенный в данной работе эксперимент демонстрирует, что концентрация кислородных вакансий и дефектов в пленке такова, что их влияние на форму потенциала в функциональном слое оксида гафния сопоставимо с изменением потенциала вследствие поворота остаточной поляризации, что исключительно важно при разработке и исследовании сегнетоэлектрических туннельных переходов и сегнетоэлектрических мемристоров на основе данного материала. В главе подчеркивается, что ввиду столь

больших концентраций заряженных дефектов мы не можем полностью исключать механизм проводимости, основанный на дрейфе кислородных вакансий.

В пятой главе впервые демонстрируется сегнетоэлектрический мемристор на основе сегнетоэлектрического оксида гафния-циркония, В котором помимо сегнетоэлектрического эффекта переключения сопротивления наблюдается нефиламентарный несегнетоэлектрический механизм резистивных переключений. В данной главе был проведен анализ структуры p<sup>+</sup>Si/HZO/TiN с толщиной функционального слоя в 4.5 нм. Естественный оксид кремния был предварительно удален перед осаждением функционального слоя в 5% растворе плавиковой кислоты.

Проведенные электрофизические измерения петли гистерезиса демонстрируют наличие остаточной поляризации величиной в 30 мкКл/см<sup>2</sup> и зависимости коэрцитивных напряжений от скорости развертки измеряющего импульса PUND (Рис. 6), что, в свою очередь, вызвано зависимостью концентрации неосновных носителей в области объемного пространственного заряда полупроводника. Направление вектора поляризации «вниз» при этом нестабильно и вектор поворачивается «вверх» спустя некоторое время после приложенного импульса.



Рис. 6 а) Измеренная кривая гистерезиса при первом и втором проходе (цикл 1 и цикл 2)
б) Зависимость коэрцитивных напряжений от скорости развертки измеряющего импульса (справа). Нераскрашенными точками, помеченными как «квазистатичные», обозначены положения коэрцитивных напряжений, извлеченных из зависимости сопротивления от напряжения переключения.

Измерение вольтамперных характеристик в структуре демонстрирует наличие двух независимых областей резистивных переключений (Рис. 7а). Найдя из измеренных токовых кривых соотношение сопротивлений при определенном напряжении чтения (1 В) для

различных напряжений включения, можно построить соответствующую кривую зависимости R<sub>OFF</sub>/R<sub>ON</sub> от напряжения включения. Форма этой кривой для первого участка изменения сопротивления повторяет форму петли гистерезиса (Рис. 76) и, более того, экстрагированные из нее «квазистатичные» коэрцитивные напряжения прекрасно ложатся на кривую зависимости, представленную выше. Исходя из чего, можно сделать вывод о том, что переключения в области I соответствуют переключениям, вызванным поворотом вектора остаточной поляризации. В главе отдельно подчеркивается, что непрерывный спектр возможных состояний сопротивления создается за счет переключения доменной структуры пленки (т.е. постепенным переключением все большего числа доменов). Форма кривой зависимости отношения  $R_{OFF}/R_{ON}$  от напряжения включения для второго режима переключения, напротив, никак не коррелирует с коэрцитивными напряжениями и не выходит на насыщение (переключения наблюдаются вплоть до электрического пробоя структуры), что свидетельствует о том, что изменение сопротивления в этой области напряжений вызвано другим механизмом переключения, никак не связанным с остаточной поляризацией в пленке. В работе дополнительно показано, что оба механизма являются нефиламентарными и демонстрируют отсутствие зависимости плотности тока утечек от площади структуры.



Рис. 7 а) вольтамперные характеристики структуры при различных напряжениях включения. б) Зависимость отношения *R*<sub>OFF</sub>/*R*<sub>ON</sub> от напряжения включения.

В главе в дальнейшем показано, что переключения во второй области вызваны дрейфом кислородных вакансий вблизи границы с кремниевым электродом, образовавшихся в процессе быстрого термического отжига за счет восстановления оксида гафния-циркония. С этой целью были дополнительно проанализированы зависимость резистивного эффекта от числа циклов и механизм проводимости в области несегнетоэлектрических переключений. Также дополнительно были произведены аналогичные измерения структуры p<sup>+</sup>Si/SiO<sub>2</sub>/HZO/TiN, в которой естественный окисел препятствовал образованию кислородных вакансий.

На основе полученных данных были разработаны следующие критерии верификации сегнетоэлектрической природы резистивных переключений в устройстве. В первую очередь было показано, что зависимость отношения  $R_{OFF}/R_{ON}$  зависит от механизма резистивных переключений (Рис. 8 а). Ввиду того, что величина остаточной поляризации не зависит от температуры (в исследуемой области температур вдали от точки Кюри), отношение  $R_{OFF}/R_{ON}$  также остается постоянным. Тем не менее в главе 5 показано, что применение данного критерия не всегда оправдано. В случае, если механизм проводимости в области сегнетоэлектрических переключений имеет температурную зависимость (как пример, эмиссия Шоттки), отношение сопротивлений во включенном и выключенном состоянии также будет меняться с изменением температуры.



Рис. 8 а) зависимость соотношения  $R_{OFF}/R_{ON}$  от температуры для различных механизмов переключения и изменение высоты потенциального барьера вследствие дрейфа вакансий (синяя линия) от температуры. б) зависимость пороговых напряжений включения от температуры.

Другим, более надежным критерием верификации сегнетоэлектрической природы переключений будет являться измерение температурной зависимости пороговых напряжений включения (Рис. 8 б). Так, процессы дрейфа-диффузии имеют сильную температурную зависимость и их скорость всегда возрастает с ростом температуры, как следствие, пороговые напряжения включения будут снижаться с ростом температуры (синяя линия на Рис. 8 б). С другой стороны, в случае сегнетоэлектрических переключений пороговые напряжения включения устройства должны прямо коррелировать с наблюдаемым значением коэрцитивных напряжений. Вдали от точки Кюри коэрцитивные напряжения слабо зависят от температуры, что сказывается и на пороговых напряжениях включения (красная линия на Рис. 8 б).

В совокупности с измерениями зависимости плотности токов утечек от площади электрода предложенные в работе критерии позволяют однозначно верифицировать сегнетоэлектрическую природу наблюдаемых резистивных переключений. Более того, именно в этой работе были впервые продемонстрированы нефиламентарные переключения, вызванные дрейфом кислородных вакансий, в пленках сегнетоэлектрического оксида гафния-циркония.

В шестой главе продемонстрированы результаты работы по созданию мемристора второго рода на основе сегнетоэлектрических пленок оксида гафния-циркония. В главе показано, что в структуре p<sup>+</sup>Si/SiO<sub>2</sub>/HZO/TiN временная динамика аккумуляции заряда на границе с полупроводником и наличие деполяризации позволяет эффективно моделировать поведение биологического синапса.

В главе показано, что исследуемая структура демонстрирует наличие остаточной поляризации величиной в 30 мкКл/см<sup>2</sup> и аналогичную с Рис. 6 зависимость коэрцитивных напряжений от скорости развертки измеряющего импульса. Поляризация «вниз» при этом является нестабильной. В структуре также наблюдаются резистивные переключения. На рисунке ниже видно, что форма кривой отношения  $R_{OFF}/R_{ON}$  в зависимости от напряжения включения имеет форму петли гистерезиса, более того, в главе отдельно показано, что экстрагированные «коэрцитивные» напряжения близки к низкочастотным коэрцитивным напряжениям, измеренным методом PUND. Как следствие, можно сделать однозначный вывод о том, что наблюдаемые резистивные переключения имеют сегнетоэлектрическую природу. Более того, в работе отдельно подчеркивается, что наличие слоя естественного оксида кремния препятствует образованию кислородных вакансий в процессе быстрого термического отжига, и, как следствие, вторая область резистивных переключений не наблюдается.



Рис. 9 а) Вольтамперные характеристики структуры p<sup>+</sup>Si/SiO<sub>2</sub>/HZO/TiN при различных напряжениях включения. б) Соответствующие изменения соотношения R<sub>OFF</sub>/R<sub>ON</sub> в зависимости от напряжения переключения.

В работе детально исследуются причины нестабильности поляризации «вниз» и смещения коэрцитивных напряжений В положительную ветвь В структурах p<sup>+</sup>Si/SiO<sub>2</sub>/HZO/TiN и p<sup>+</sup>Si/HZO/TiN. Вольтфарадные измерения аналогичных структур с электродом из слаболегированного кремния свидетельствуют о наличии положительного заряда на границе полупроводник-сегнетоэлектрик. В главе приведены результаты расчетов зонной диаграммы структуры p<sup>+</sup>Si/SiO<sub>2</sub>/HZO/TiN в рамках дрейф-диффузионной модели (Рис. 10 а). Показано, что положительный заряд, величина которого была рассчитана из СV измерений, приводит к образованию в полупроводнике приграничной области инверсии. Соответствующие изменения потенциального барьера при повороте вектора поляризации хорошо согласуются с изменением проводимости структуры. С целью верификации полученных результатов, нашими коллегами из немецкого национального синхротронного центра (DESY) проведены дополнительные исследования по восстановлению профиля потенциала в полупроводнике на основе методологии, разработанной ранее [21]. Полученные экспериментальные данные также свидетельствуют о наличии изгиба зон, который объясняется наличием положительного заряда на границе полупроводниксегнетоэлектрик (Рис. 10 б). Несмотря на то, что в процессе расчетов зонной структуры образца величина положительного заряда принята постоянной, аккумуляция заряда на этих поверхностных состояниях тем не менее возможна, что подтверждается наличием гистерезиса *CV* кривых в процессе измерения вольтфарадных характеристик.



Рис. 10 а) Рассчитанные зонные диаграммы структуры p<sup>+</sup>-Si/ HZO/TiN для двух направлений поляризации при напряжении чтения в 1В. б) восстановленный из эксперимента профиль потенциала в структуре.

В главе 6 отдельно рассматривается динамика аккумуляции электронов на положительно заряженных состояниях на границе полупроводник-сегнетоэлектрик. Изменение концентрации аккумулированного заряда при этом выражается через соответствующие скорости захвата и эмиссии  $g_n$  и  $R_n$ . В таком случае изменение концентрации заряда n можно выразить следующим образом:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = g_n - R_n \tag{1}$$

Скорости рекомбинации/эмиссии при этом могут быть выражены через понятие среднего времени жизни носителей ( $\tau_n$ ). В таком случае решения данного уравнения может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta n = n_S - C \exp(-t/\tau_n) \tag{2}$$

где  $n_S = g_n \tau_n$  и является равновесной концентрации захваченных электронов после приложения внешнего стимула в течение достаточно долгого времени. Константа *C* определяется из граничных условий.

На основании этой формулы в работе была рассчитана концентрация аккумулированного заряда в зависимости от частоты внешнего стимула (напряжения). Результаты представлены на рисунке ниже.



Рис. 11 Зависимость концентрации заряда от времени, аккумулированного на ловушках, для различных частот внешнего напряжения.

Проведенные расчеты демонстрируют, что средняя концентрация аккумулированного на поверхностных состояниях заряда, а, значит, и распределение потенциала через структуру, модулируется частотой стимулирующего напряжения. В случае низких частот внешнего напряжения, концентрация захваченных зарядов на границе низка, в результате чего большая часть приложенного напряжения падает в кремнии. При высоких частотах происходит «нейтрализация» заряда на поверхностных состояниях, в результате чего возрастает падение напряжение в сегнетоэлектрике. Как следствие, при высоких скоростях мы вправе ожидать допереключение нестабильного направления поляризации «вниз» при подходящих напряжениях переключения, что, в свою очередь, приведет к возрастанию тока через структуру.

На Рис. 12 а продемонстрировано, как проводимость исследуемой структуры (синаптическая пластичность w) меняется вместе с частотой приложенного импульса. Возрастание частоты обеспечивается уменьшением расстояния между измеряющим (1 В) и переключающим импульсом. Видно, что с возрастанием частоты стимулирующих импульсов происходит дополяризация структуры, в следствие чего возрастает и проводимость через нее. Когда частота внешнего стимула падает, падает и концентрация захваченного заряда на границе. В результате, происходит частичная деполяризация в структуре и проводимость падает. Данный эффект является демонстрацией синаптической пластичности, а именно правил обучения фасилитации и депрессии парных импульсов paired-pulse depression, (paired-pulse facilitation, PPF; PPD). Другим примером мемристивного поведения исследуемого устройства является демонстрация «spike-ratedependence plasticity» (SRDP) – зависимости активности синапса от расстояния между стимулирующими импульсами (Рис. 12 б и в). Положение стимулирующего импульса относительно импульса чтения при этом определяет вклад конкретного механизм на наблюдаемый мемристивный эффект. В случае, если стимулирующий импульс расположен перед считывающим ключевую роль играет вклад аккумуляции заряда на границе, в другом



же случае зависимость проводимости структура от расстояния между импульсами определяется исключительно деполяризацией.

Puc. 12 a) Экспериментальная демонстрация правил обучения PPF и PPD (фасилитация и депрессия парных импульсов) в исследуемой структуре. На графике опущены емкостные токи. б) и в) демонстрация синаптической пластичности SRDP для двух различных положений считывающего импульса. Символами Δw обозначен синаптический вес (проводимость устройства).

В заключении сформулированы основные результаты работы:

1. Использование полупроводника в качестве одного из электродов сегнетоэлектрического туннельного перехода позволяет модулировать ток через неполярные области, соседствующие с зернами сегнетоэлектрической фазы, в т.ч. зерна моноклинной фазы и границы зерен.

2. Деполяризующее поле в сегнетоэлектрическом конденсаторе на основе  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  (10 нм) экранируется встроенными заряженными дефектами и кислородными вакансиями. Для структуры W/Hf\_{0.5}Zr\_{0.5}O\_2/TiN концентрация кислородных вакансий на границе  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2/TiN$  достигает 7·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>, концентрация дефектов на границе W/Hf\_{0.5}Zr\_{0.5}O\_2 составляет 3·10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>.

3. В сегнетоэлектрическом мемристоре Si/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/TiN изменение распределения заряженных дефектов (кислородных вакансий) вблизи границы раздела вызывает модуляцию формы потенциального барьера в структуре и увеличение соотношения сопротивления в высокоомном и низкоомном состояниях в 20 раз.

4. Исследование температурной зависимости отношения сопротивлений во включенном и выключенном состояниях, а также температурной зависимости порогового напряжения

включения позволяет разделить резистивные переключения в тонких пленках сегнетоэлектрического оксида гафния-циркония, вызванные дрейфом кислородных вакансий, и переключения, вызванные поворотом сегнетоэлектрической поляризации.

5. В сегнетоэлектрическом мемристоре с полупроводниковым электродом Si/Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/TiN конечная скорость захвата/эмиссии электронов с дефектов на границе сегнетоэлектрический оксид гафния-циркония – полупроводник является причиной собственной динамики проводимости, что позволяет имитировать синаптическую пластичность.

# СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wulf Wm.A., McKee S.A. Hitting the memory wall // Computer Architecture News, 1995. 23 (1), 20–24.

2. Zhao C. et al. Review on Non-Volatile Memory with High-k Dielectrics: Flash for Generation Beyond 32 nm // Materials, 2014, 7, 5117–5145.

3. Jeong D.S. et al. Emerging memories: Resistive switching mechanisms and current status // Reports on Progress in Physics, 2012, 75 (7).

4. Celii F.G. et al. Plasma etching and electrical characterization of Ir/IrO2/PZT/Ir FeRAM device structures // Integrated Ferroelectrics, 1999, 27 (1), 227–241.

5. Watanabe T. et al. Growth Behavior of Atomic-Layer-Deposited Pb(Zr,Ti)O[sub x] Thin Films on Planar Substrate and Three-Dimensional Hole Structures // Journal of The Electrochemical Society, 2008. 155 (11), 715.

 6. Warusawithana M.P. et al. A ferroelectric oxide made directly on silicon // Science.2009, 324 (5925), 367–370.

7. Böscke T.S. et al. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films // Applied Physics Letters.2011, 99, 10.

8. Müller J. et al. Ferroelectric Zr0.5Hf0.5O2 thin films for nonvolatile memory applications // Applied Physics Letters. 2011.

9. Jeong D.S. et al. Emerging memories: Resistive switching mechanisms and current status // Reports on Progress in Physics, 2012, 75 (7).

10. Park M.H. et al. Review and perspective on ferroelectric HfO2-based thin films for memory applications // MRS Communications, 2018, 8, 3, 795–808.

11. Chen A. A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and applications // Solid-State Electronics, 2016, 125, 25–38.

12. Zhuravlev M.Y. et al. Giant electroresistance in ferroelectric tunnel junctions // Physical Review Letters. 2005, 94, 24.

13. Kohlstedt H. et al. Theoretical current-voltage characteristics of ferroelectric tunnel junctions // Physical Review B, 2005. 72, 125341.

14. Park M.H. et al. Ferroelectricity and Antiferroelectricity of Doped Thin HfO2-Based Films // Advanced Materials, 2015, 27, 11, 1811–1831.

15. Lee H.Y. et al. Low-power switching of nonvolatile resistive memory using hafnium oxide // Japanese Journal of Applied Physics, 2007, 46, 2175–2179.

16. Lee H.Y. et al. Low-power and nanosecond switching in robust hafnium oxide resistive memory with a thin Ti cap // IEEE Electron Device Letters. 2010, 31, 44–46.

17. Muller J. et al. Ferroelectric hafnium oxide: A CMOS-compatible and highly scalable approach to future ferroelectric memories // International Electron Devices Meeting, IEDM. 2013.

Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides // Materials Today, 2008. 11, 6.
28–36.

19. Chernikova A. et al. Ultrathin Hf0.5Zr0.5O2 Ferroelectric Films on Si // Applied Materials and Interfaces, 2016, 8, 7232–7237.

20. Gavartin J.L. et al. Negative oxygen vacancies in HfO 2 as charge traps in high-k stacks // Applied Physics Letters., 2006, 89, 082908.

21. Matveyev Y.A. et al. Resistive switching effect in HfxAl1-xOy with a graded Al depth profile studied by hard X-ray photoelectron spectroscopy // Thin Solid Films, 2014, 563, 20.

# публикации

1. Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Yu., Zarubin S., Markeev A. M., Zenkevich A. and Negrov D. Memristor with a ferroelectric HfO<sub>2</sub> layer: In which case it is a ferroelectric tunnel junction // Nanotechnology 2020, 31(21), 215205

2. Mikheev V., Chouprik A., Lebedinskii Yu., Zarubin S., Matveyev Yu., Kondratyuk E., Kozodaev M. G., Markeev A. M., Zenkevich A. and Negrov D. Ferroelectric Second-Order Memristor. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019, 11, (35), 32108.

3. Matveyev Y., Mikheev V., Negrov D., Zarubin S., Kumar A., Grimley E.D., Lebeau J.M., Gloskovskii A., Tsymbal E.Y., Zenkevich, A. Polarization-dependent electric potential distribution across nanoscale ferroelectric Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> in functional memory capacitors // Nanoscale. 2019,11, 19814-19822.

 Chouprik A., Chernikova A., Markeev A., Mikheev V., Negrov D., Spiridonov M., Zarubin S., Zenkevich A. Electron transport across ultrathin ferroelectric Hf0.5Zr0.5O2 films on Si // Microelectron. Eng. 2017, 178, 250.

5. Chouprik, A.; Spiridonov, M.; Zarubin, S.; Kirtaev, R.; Mikheev, V.; Lebedinskii, Yu.; Zakharchenko, S.; Negrov, D. Wake up in a Hf0.5Zr0.5O2 film: A cycle-by-cycle emergence of the remnant polarization via the domain depinning and the vanishing of the anomalous polarization switching. ACS Appl. Electron. Mater. 2019, 1, 275.

 Chouprik A., Kondratyuk E., Mikheev V., Matveyev Yu., Lebedinskii Yu., Spiridonov, M., Chernikova A., Kozodaev M. G., Markeev A. M., Zenkevich A. and Negrov D. Origin of the retention loss in ferroelectric Hf0.5Zr0.5O2-based memory devices // Acta Materialia. 2021, 204, 116515. 7. Chaudhary P., P. Buragohain, M. Kozodaev, S. Zarubin, V. Mikheev, A. Chouprik, A. Lipatov, A. Sinitskii, A. Zenkevich, and A. Gruverman. Electroresistance effect in MoS2-Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> heterojunctions // Appl. Phys. Lett., 2021. 118 (8), 83106