

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КРИВОРІЗЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ЗАЛЕВСЬКИЙ ДЕНИС ВІТАЛІЙОВИЧ

УДК 538.9


ДИСЕРТАЦІЯ

«ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РЕЗИСТИВНОЇ ПАМ'ЯТІ З
ДОВІЛЬНИМ ДОСТУПОМ»

104 Фізика та астрономія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело


Залевський Д.В.

Науковий керівник – Балабай Руслана Михайлівна,
доктор фізико-математичних наук, професор

Кривий Ріг–2023

АНОТАЦІЯ

Залевський Д. В. Властивості матеріалів для резистивної пам'яті з довільним доступом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 Фізика та астрономія (Фізика конденсованого стану). – Криворізький державний педагогічний університет, Кривий Ріг, 2023.

Дисертацію присвячено вивченню матеріалів для робочого шару комірок резистивної пам'яті з довільним доступом. Дослідження виконано методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів.

Використовувані зараз пристрої пам'яті мають певні недоліки, які можуть бути усунені у пристроях, виготовлених за технологією RRAM. Для зберігання та зчитування інформації з комірки RRAM використовується оборотна зміна опору комірки між двома стабільними станами. Okремо варто зазначити серед явних переваг те, що RRAM – пам'ять з довільним доступом, тобто такі пристрої забезпечують доступ до окремої комірки, а не до сторінок даних. Для широкомасштабної інтеграції пристроїв RRAM, тим не менш, необхідно вирішити ряд дослідницько-технологічних завдань.

Існує кілька видів RRAM пам'яті, що різняться застосуванням різних матеріалів для виготовлення комірок. Основними вважаються OxRAM та CBRAM пам'яті. Довгий час ведуться розробки нових типів запам'ятовуючих пристроїв, і однією з них є пам'ять на основі матеріалів зі зміною фазового стану (PCM). Значним успіхом стала розробка *interfacial phase-change memory* (iPCM).

Досліджено перемикальні параметри робочих шарів у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом, що виконані з таких матеріалів:

епітаксiальної плівки твердого розчину $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ з дислокаціями, що заповнені сріблом; кластерів субоксидів HfO_x з системою дивакансій оксигену, що заповнені атомами срібла; нескінченної наноплівки ZnO із системою вакансійних ниток у кисневій площині; кристалів твердих розчинів $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ ($x=0,1,2$).

Виявлено, що структурна трансформація плівок кремнію або плівок твердого розчину в плівки з дислокаціями з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується значною зміною їх електронних властивостей від непровідних до провідних тобто реалізується фізичний механізм, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті. При цьому наповнення плівок дислокаціями зменшує ширину енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями цих нанооб'єктів майже на два порядки відносно бездефектних плівок і робить спектри розподілу їх електронних станів лінійчатими. Заповнення дислокацій атомами срібла приводить до зниження до нуля ширини енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями.

Визначено, що напруга перемикання між станами «встановити» й «скинути» у робочого шару резистивної пам'яті із механічно напруженої плівки твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями, заповненими атомами срібла або ні, становить 0,2 еВ, що в 2 рази більше ніж для плівок Si з дислокаціями.

Доведено, що субоксиди HfO_x є підходящими для використання у якості робочого шару резистивної пам'яті. Зафіксовано, що введення у кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії кисневих вакансій у концентрації $4/64$ з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується різкою зміною його електричних властивостей – майже на порядок знижується електричний опір (зменшується ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями) порівняно з вихідним матеріалом.

Доведено, що механізм перемикання резистивної комутаційної пам'яті з робочим шаром оксиду цинку безпосередньо керується густиною кисневих вакансій. Утворення кисневих вакансій в концентрації 2/48 різко знижує електричний опір плівки ZnO (ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями зменшується на два порядки), при цьому вздовж напрямку укладання вакансій формується внутрішнє електричне поле, що характеризується потенціалом, розподіл якого набуває лінійного характеру із значною різницею вздовж напрямку вакансійної нитки, тобто утворюється внутрішня напруга зміщення, цей провідний ефект підсилюється зі збільшенням густини кисневих вакансій до концентрації 4/48.

Встановлено на атомарному рівні фізичний механізм, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті зі змінним фазовим станом, робочий шар якої складається на основі твердих розчинів $Sb_2Ge_xTe_{3-x}$ ($x=0,1,2$), та встановлені кількісні характеристики такого перемикання. Так, додавання до матеріалу Sb_2Te_3 атомів Ge у концентрації 36/108 знижує ширину енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями такого твердого розчину на два порядки порівняно з вихідною речовиною, подальше збільшення концентрації атомів Ge до концентрації 72/108 нівелює набутий провідний ефект – ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями такого твердого розчину збільшується та майже не відрізняється порівняно з вихідною речовиною.

Встановлено, що інженерія контрольованими дефектами забороненої зони матеріалів робочого шару резистивної пам'яті є основним фізичним змістом в механізмі перемикання. Виявлено нові форми й типи реалізації контрольованих дефектів (дивакансії, нанодропи, вакансійні нитки) у конкретних матеріалах робочих шарів пристроїв RRAM. Поглиблено розуміння інженерії дефектами забороненої зони матеріалів робочого шару резистивної пам'яті.

Ключові слова: резистивна пам'ять з довільним доступом, робочі шари пристроїв резистивної пам'яті з довільним доступом, фізичний механізм перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті, механічно напружені плівки твердого розчину $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ з дислокаціями та сріблом, кластери HfO_x з системою вакансій кисню та сріблом, плівки ZnO із системою вакансійних ниток, кристали твердих розчинів $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$, функціонал електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів, просторові розподіли густини валентних електронів, густини електронних станів, ширини валентних та заборонених зон, Кулонівські потенціали вздовж напрямків, заряди в околиці атомів.

ABSTRACT

Zalevskiy D. V. Properties of materials for resistive random-access memory.
– Qualifying scientific work on the manuscript.

Thesis for philosophy doctor's degree by specialty 104 Physics and astronomy (Condensed matter physics) – Kryvyi Rih State Pedagogical University, Kryvyi Rih, 2023.

The dissertation is devoted to the study of materials for the working layer of random access memory. The research was performed by the methods of electron density functional and pseudopotential from the first principles.

Currently used memory devices have certain shortcomings that can be eliminated in devices made with RRAM technology. To store and read information from the RRAM cell, a reversible change in cell resistance between two steady states is used. Among the obvious advantages is that RRAM is random access memory, ie such devices provide access to a single cell, rather than data pages. For large-scale integration of RRAM devices, however, a number of research and technological challenges need to be addressed.

There are several types of RRAM memory, which differ in the use of different materials for the manufacture of cells. The main ones are OxRAM and CBRAM memory. New types of storage devices have been under development for a long time, and one of them is phase-based memory (PCM). The development of interfacial phase-change memory (iPCM) has been a significant success.

The switching parameters of the working layers in resistive memory devices with random access, made of the following materials: epitaxial film of solid solution $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ with dislocations filled with silver; HfO_x clusters with a system of oxygen vacancies filled with silver atoms; an infinite ZnO nanofilm with a system

of vacant filaments in the oxygen plane; crystals of solid solutions $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ ($x = 0,1,2$).

It was found that the structural transformation of silicon films or solid solution films into films with dislocations followed by their filling with silver atoms is accompanied by a significant change in their electronic properties from nonconductive to conductive, that is, a physical mechanism is implemented that controls the switching between the states "set" and "reset" resistive memory. At the same time, the filling of films with dislocations reduces the band gap of these nanoobjects by almost two orders of magnitude relative to defect-free films and makes the distribution spectra of their electronic states linear. The filling of dislocations with silver atoms leads to a reduction to zero of the width of the energy distance between the last filled and the first unoccupied levels.

It is determined that the switching voltage between the states "set" and "reset" in the working layer of resistive memory from a mechanically stressed film of solid solution $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ with dislocations filled with silver atoms or not is 0.2 eV, which is 2 times more than for Si films with dislocations.

HfO_x has been shown to be suitable for use as a working layer of resistive memory. It is recorded that the introduction into the HfO_x cluster of the crystalline organization of cubic syngony of oxygen vacancies at a concentration of 4/64 with their subsequent filling with silver atoms is accompanied by a sharp change in its electrical properties – almost an order of magnitude reduced electrical resistance (the width of the energy distance between the last filled and the first unoccupied levels decreases).

It is proved that the mechanism of switching resistive switching memory with the working layer of zinc oxide is directly controlled by the density of oxygen vacancies. The formation of oxygen vacancies at a concentration of 2/48 dramatically reduces the electrical resistance of the ZnO film (the width of the energy distance between the last filled and the first unoccupied levels decreases by two orders of magnitude), while along the vacancy direction an internal electric field is formed, which is characterized by a potential filaments, ie the internal bias

stress is formed, this leading effect is enhanced with increasing density of oxygen vacancies to a concentration of 4/48.

A physical mechanism has been established at the atomic level to control the switching between the "set" and "reset" states of resistive memory with variable phase state, the working layer of which is based on solid solutions $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ ($x = 0,1,2$), and quantitative characteristics of such switching are established. Thus, the addition of Ge atoms to the Sb_2Te_3 material at a concentration of 36/108 reduces the width of the energy gap between the last filled and the first unoccupied levels of such a solid solution by two orders of magnitude compared to the original substance, a further increase in the concentration of Ge atoms to a concentration of 72/108 cancels out the acquired conducting effect - the width of the energy gap between the last filled and the first unoccupied levels of such a solid solution increases and is almost unchanged compared to the original substance.

It has been established that the engineering of controlled defects of bandgap of materials of the resistive memory working layer is the main physical subject in the switching mechanism. New forms and types of implementation of controlled defects (divacancies, nanowires, vacancy threads) in the working layers of RRAM devices have been revealed. The understanding of engineering of defects in the forbidden zone of materials of the working layer of resistive memory has been deepened.

Keywords: resistive random access memory, working layers of resistive memory devices with random access, the physical mechanism of switching between states "set" and "reset" of resistive memory, mechanically stressed films of solid solution $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ with dislocations and silver, HfO_x clusters with a system of oxygen and silver vacancies, ZnO films with a system of vacancy threads, crystals of solid solutions $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$, the electron density functional, ab initio pseudopotential, spatial distributions of valence electron density, densities of electronic states, widths of valence and band gap, Coulomb potentials along the directions, charges in the vicinity of atoms.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковано основні наукові результати:

1. Balabai R. Electronic Properties of Graphene/ZnO 2D-2D Heterocomposite / R. Balabai, A. Zdeschchyt, D. Zalevskiy // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics And Optoelectronics*. – 2018. V. 21(1). P. 65-72. <https://doi.org/10.15407/spqeo21.01.065> (*Scopus*)

2. Balabai R. SiGe Epitaxial Films with Dislocations for the Switchable Memory: the Accurate First-Principle Calculations / R. Balabai, D. Zalevskiy // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2019. V. 20(3). P. 247-256. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.3.247-256> (*Web of science*)

3. Balabai R. Properties of materials for resistive RAM based on HfO₂ (first principles calculations) / R. Balabai, D. Zalevskiy // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2020. V. 700(1). P. 95-106. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732556> (*Scopus*)

4. Zalevskiy D. Ab initio simulation of resistive memory based on GeTe–Sb₂Te₃ alloys / D. Zalevskiy, R. Balabai // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2021. V. 719(1). P. 79-89. <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905285> (*Scopus*)

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. Balabai R. Flexible 2D layered material junctions / R. Balabai, D. Zalevskiy, A. Lubenets // *The International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference*, Chernivtsi, August 23-26, 2017. – P.198.

2. Balabai R. SiGe Epitaxial Films with Dislocations for the Switchable Memory: the Accurate First-Principle Calculations / R. Balabai, D. Zalevskiy // *Abstract Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems XVII Freik International Conference*, Yaremche, May 20-25, 2019. – P. 297.

3. Balabai R. Properties of materials for resistive RAM based on HfO₂ (first principles calculations) / R. Balabai, D. Zalevskiy // *Abstract 7th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials*, Lviv, August 27-30, 2019. – P. 115.

4. Balabai R. Ab-initio simulation of resistive memory based on GeTe-Sb₂Te₃ alloys / R. Balabai, D. Zalevskiy // *Abstract Book of participants of the International research and practice conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2020*, Lviv, August 26-29, 2020. – P. 118.

5. Залевський Д. Роль вакансії кисню в механізмі перемикання у резистивній пам'яті на основі ZnO (розрахунки з перших принципів) / Д. Залевський // *Тези доповідей на V Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем»*, Дніпро, 25-27 листопада, 2020. – С.151-152.

6. Balabai R. The role of oxygen vacancy in the switching mechanism in ZnO-based resistive memory (first principles calculations) / R. Balabai, D. Zalevskiy // *Abstract Book of participants of the European Materials Research Society Spring Meeting 2021 Conference*, Strasbourg, May 31 – June 3, 2021.

7. Zalevskiy D. Properties of materials for ResistiveRAM (First Principles Calculations) / D. Zalevskiy // *Abstract book of XVIII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*, Ivano-Frankivsk, October 11-16, 2021. – P. 91.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ABSTRACT.....	6
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	9
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	13
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ РЕЗИСТИВНОЇ ПАМ'ЯТІ З ДОВІЛЬНИМ ДОСТУПОМ.....	23
1.1. Традиційна МОН-організація пам'яті з довільним доступом	23
1.2. Принципи роботи та технології RRAM.....	32
1.2.1. OxRAM (Oxide-based RRAM – метал-оксидна RAM).....	32
1.2.2. CBRAM (Conductive-bridging RAM – пам'ять на основі провідного містка).....	37
1.2.3. PCRAM (Phase Change RAM – пам'ять на основі матеріалів зі зміною фазового стану)	39
1.3. Інженерія контрольованими дефектами функціональності пристроїв RRAM	44
1.4. Інші види пам'яті та перспективи їх розвитку	49
Висновки до розділу 1.....	57
РОЗДІЛ 2. МЕТОД ФУНКЦІОНАЛУ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛІВ В ОБЕРНЕНОМУ ПРОСТОРИ: ДЕТАЛІ ТА ТЕСТОВІ ПРИКЛАДИ.....	58
2.1. Опис методів функціонала електронної густини та псевдопотенціала з перших принципів.....	58
2.2. Деталі обчислення властивостей основного стану багатоатомних систем	62
2.2.1. Фур'є-компоненти ефективного потенціалу	62
2.2.2. Симетризована густина заряду.....	65

2.2.3. Умови обрізання базису плоских хвиль	67
2.2.4. Початковий потенціал	68
2.2.5. Зонне інтегрування: особливі моменти для розрахунків суперґраток та суперкомірок	69
2.2.6. Тестовий приклад застосування функціоналу електронної густини і псевдопотенціалу із перших принципів для визначення змін електронної будови алмазоподібних структур від кристалу кремнію до плівки	73
Висновки до Розділу 2	81
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РЕЗИСТИВНОЇ ПАМ'ЯТІ З ДОВІЛЬНИМ ДОСТУПОМ ЩО ВИКОНАНІ З ОКСИДІВ МЕТАЛІВ	82
3.1. Вплив наявності дивакансій кисню в нанокластерах HfO_x та заповненості їх атомами срібла на провідні властивості та індукування заряду у нанокластерах HfO_x	82
3.2. Роль вакансій кисню та їх групувань у механізмі перемикання резистивної пам'яті на основі наноплівок ZnO	97
Висновки до розділу 3	108
РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РЕЗИСТИВНОЇ ПАМ'ЯТІ З ДОВІЛЬНИМ ДОСТУПОМ ЩО ВИКОНАНІ З НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ З ДЕФЕКТАМИ	110
4.1. Провідні властивості плівок твердих розчинів $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ з дислокаціями як матеріалу для пам'яті з можливістю перемикання	110
4.2. Вплив фазового стану матеріалів $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ на їх властивості як робочого шару резистивної пам'яті з можливістю перемикання	125
Висновки до розділу 4	137
ВИСНОВКИ	139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	142
ДОДАТКИ	167
<i>Додаток А</i>	167

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

МОН – метал-оксид-напівпровідник

МП – сітки k-точок Монкхорста і Пака (MP)

ОПХ – метод ортогоналізованих плоских хвиль

ОС – операційна система

ПХ – плоскі хвилі

ХШЧ – псевдопотенціал Хеменна, Шльотера та Ченга

ААО – анодований оксид алюмінію (anodized aluminum oxide)

АСМ – атомно-силовий мікроскоп (atomic-force microscope)

ALD – атомно-шарове осадження (atomic layer deposition)

BEOL – backend-of-line технологія

BJT – біполярний транзистор

BZ – зона Бриллюена (ЗБ)

CBRAM – пам'ять на основі провідного містка (Conductive-bridging RAM)

CF – провідна нитка (conductive filament)

CMOS – комплементарна структура метал-оксид-напівпровідник
(Complementary metal-oxide semiconductor)

CVD – хімічне осадження з парової фази (chemical vapor deposition)

DF – формалізм функціоналу густини

DRAM – динамічна пам'ять із довільним доступом (Dynamic Random Access Memory)

ЕСМ – пристрої RRAM типу електрохімічної металізації

epiRAM – епітаксіально вирощена RAM

EPROM – програмований постійний запам'ятовуючий пристрій (Erasable Programmable Read Only Memory)

FRAM – Сегнетоелектрична оперативна пам'ять (Ferroelectric RAM)

GGA – узагальнене градієнтне наближення (General Gradient Approximation)

GST – сплави Ge-Sb-Te

HDD – жорсткий диск

HRS – стан з високим опором

HRTEM – трансмісійний електронний мікроскоп високої роздільної здатності (High-Resolution Transmission Electron Microscope)

iPCM – пам'ять на основі матеріалів зі зміною фазового стану (interfacial phase-change memory)

LDA – наближення локальної густини (Local Density Approximation)

LRS – стан з низьким опором

MOS – metal-oxide-semiconductor

MOSFET – польовий транзистор метал-діелектрик-напівпровідник (metal-oxide-semiconductor field effect transistor)

MRAM – магніторезистивна оперативна пам'ять (magnetoresistive random-access memory)

NAND – флеш-пам'ять

NC – нанокристал (nanocrystal)

NC-RRAM – пристрої RRAM на основі нанокристалів

OxRAM – метал-оксидна RAM (Oxide-based RRAM)

PCM – матеріали зі зміною фазового стану (Phase change materials)

PCRAM – пам'ять на основі матеріалів зі зміною фазового стану (Phase Change RAM)

PVD – фізичне осадження з парової фази (physical vapor deposition)

RAM – пам'ять із довільним доступом (Random Access Memory)

RRAM – резистивна пам'ять з довільним доступом (Resistive Random Access Memory)

SEM – сканувальний електронний мікроскоп (Scanning Electron Microscope)

SRAM – статична пам'ять із довільним доступом (Static Random Access Memory)

SSD – твердотільний накопичувач

STT-MRAM – магніторезистивна пам'ять із записом із переносом спіна електрона

VCM – пристрої RRAM зі зміною валентності

VdW – зв'язки ван дер Ваальса

VSTI – дуже дрібні канали ізоляції (Very Shallow Trench Isolation)

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Сучасний технологічний розвиток призводить до того, що новітні технології все глибше проникають в усі галузі життя. Наразі великі корпорації починають звертати увагу на системи машинного навчання на базі нейронних мереж, через що висуваються нові вимоги до ємності та швидкості роботи пристроїв пам'яті. Використовувані зараз CMOS оперативна пам'ять і NAND флеш-пам'ять як апаратне забезпечення в інформаційних пристроях мають свої специфічні недоліки. Перша – швидка, але енергозалежна, друга – не боїться відключення напруги живлення, зберігає дані, але повільна, не має побітового доступу до даних і недовговічна. Альтернативні технології пам'яті повинні дозволити поєднати переваги традиційних видів пам'яті. Це і висока швидкість роботи, і побітовий доступ, і збереження інформації при зникненні напруги, і довговічність, відсутність необхідності очищення комірки перед записом в неї нових даних. Проблема у складності нових технологій, необхідності використання нових матеріалів, часом, незвичних, нового обладнання, нових технологічних ланцюжків. І все ж таки нові типи пам'яті з'являються і починають займати свої ніші.

Перспективною технологією нових пристроїв пам'яті є резистивна пам'ять з довільним доступом – RRAM-пам'ять (Resistive Random Access Memory). Пристрої RRAM є масштабованими та сумісними з процесами CMOS і мають безліч істотних переваг в порівнянні з іншими технологіями пам'яті, що з'являються. Такими перевагами є простий процес виготовлення, низьке розсіювання енергії і висока швидкість читання/запису. Для широкомасштабної інтеграції пристроїв RRAM, тим не менш, необхідно досягти кращого контролю характеристик пристрою, вирішити експлуатаційні проблеми, пов'язані з мінливістю параметрів перемикавання, циклічною витривалістю і збереженням даних, а також з усуненням мінливості характеристик від пристрою до пристрою і від циклу до циклу.

Інформація, що зберігається в цих пристроях, має форму електричного опору робочого матеріалу, який можна сконструювати кількома способами, такими як багат шаровий стек, включення нанокристалів, градація кисневих вакансій, легування перемикаючого шару тощо. Загалом, кожен із названих матеріалів містить певну кількість дефектів. Контрольовані дефекти корисні для покращення продуктивності пристроїв RRAM і контролю мінливості. Така інженерія матеріалів дефектами має великий вплив на нові додатки, такі як нейроморфні обчислення та проектування систем безпеки (Раджендрен та інші [48, 81, 221]; Бург та інші [21, 220]).

Таким чином, розгляд фізичних принципів роботи резистивної пам'яті довільного доступу та особливостей її створення є **актуальним** та має суттєве значення для досягнення їх високих характеристик.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є тестування матеріалів, які доцільно використовувати для створення RRAM-пам'яті, за допомогою квантово-механічних обчислень.

Для досягнення мети поставлено та розв'язано такі **завдання**:

- обґрунтувати перехід в апаратній складовій інформаційних пристроїв від традиційної CMOS оперативної пам'яті до резистивної пам'яті з довільним доступом;

- проаналізувати теоретичні положення щодо розрахунку електронно-структурних характеристик багаточастинкових систем;

- розробити моделі робочих шарів одиничних комірок у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом, що виконані з: епітаксialьної плівки твердого розчину $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ з дислокаціями, що заповнені сріблом; кластерів HfO_x з системою дивакансій кисню, що заповнені атомами срібла; нескінченної наноплівки ZnO із системою вакансійних ниток у кисневій площині; кристалів твердих розчинів $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ ($x=0,1,2$);

- проаналізувати просторові розподіли густини валентних електронів та їх перерізи; густини електронних станів; ширини валентних та заборонених зон, енергетичні відстані між останнім заповненим та першим незайнятим

рівнями; Кулонівські потенціали вздовж напрямків та заряди в околиці атомів критичних областей матеріалів робочих шарів;

- встановити механізм перемикання резистивної пам'яті для кожного типу робочого шару;

- дослідити провідні властивості плівок твердих розчинів $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ з дислокаціями як матеріалу для пам'яті з можливістю перемикання;

- проаналізувати вплив наявності дивакансій кисню в нанокластерах HfO_x та наповненості їх атомами срібла на провідні властивості та індукування заряду в нанокластерах HfO_x ;

- розширити розуміння ролі вакансій кисню та їх групувань у механізмі перемикання резистивної пам'яті на основі наноплівок ZnO ;

- дослідити вплив фазового стану матеріалів $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ на їх властивості як робочого шару резистивної пам'яті з можливістю перемикання;

- проаналізувати інженерію контрольованими дефектами забороненої зони матеріалів робочого шару резистивної пам'яті.

Об'єкт дослідження – робочі шари комірок у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом.

Предмет дослідження – електронні властивості робочих шарів комірок у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом на основі епітаксціальних плівок твердого розчину $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ з дислокаціями, що заповнені сріблом; кластерів субоксидів HfO_x з системою дивакансій кисню, що заповнені атомами срібла; нескінченних наноплівок ZnO із системою вакансійних ниток у кисневій площині; кристалів твердих розчинів $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ ($x=0,1,2$).

Наукова новизна одержаних результатів:

- набуло розвитку розуміння, що структурна трансформація плівок кремнію або плівок твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ в плівки з дислокаціями з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується значною зміною їх електронних властивостей від непровідних до провідних – тобто

реалізується фізичний механізм, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті;

- вперше вказано, що спотворення плівок як чистого кремнію так і механічно напруженого твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ дислокаціями тобто створення ансамблю паралельно розташованих на відстані $2,7 \text{ \AA}$ один від одного нанодротів зменшує ширину енергетичних відстаней між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями для цих нанооб'єктів майже на два порядки відносно бездефектних плівок і робить спектри розподілу їх електронних станів лінійчатыми. Заповнення пустот між нанодротами (тобто дислокацій) атомами срібла приводить до зменшення до нуля енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями як в матеріалі із чистого кремнію так і твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$;

- поглиблено розуміння специфіки використання субоксидів HfO_x у якості робочого шару резистивної пам'яті. Зафіксовано, що введення у кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії кисневих вакансій у концентрації $4/64$ з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується різкою зміною його електричних властивостей – майже на порядок знижується електричний опір (зменшується ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями) порівняно з вихідним матеріалом;

- удосконалено розуміння механізму перемикання резистивної комутаційної пам'яті з робочим шаром оксиду цинку. Досліджено вплив системи вакансійних ниток у кисневій площині на перемикання, яке безпосередньо керується густиною кисневих вакансій в нитці;

- набуло подальшого розвитку розуміння на атомарному рівні фізичного механізму, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті зі змінним фазовим складом, робочий шар якої виконано на основі твердих розчинів $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ ($x=0,1,2$), та вперше встановлені кількісні характеристики такого перемикання.

- вказано типи контрольованих дефектів (дивакансії, нанодропи, вакансійні нитки, відхилення від стехіометрії), що спонукають резистивний стрибок у матеріалах робочих шарів пристроїв резистивної пам'яті. Поглиблено розуміння інженерії дефектами забороненої зони матеріалів робочого шару резистивної пам'яті.

Практичне значення одержаних результатів полягає у розробці рекомендацій при:

- виготовленні робочих шарів комірок у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом на основі механічно напруженого твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ дислокаціями. Визначено, що напруга перемикавання між станами «встановити» й «скинути» у робочого шару резистивної пам'яті із механічно напруженої плівки твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями, заповненими атомами срібла або ні, становить 0,2 еВ, що в 2 рази більше ніж для плівок Si з дислокаціями;

- розробці комірок пристроїв резистивної пам'яті на основі HfO_x . Зафіксовано, що введення у кластер кристалічної організації кубічної сингонії, що містить 63 атоми Hf та 64 атоми O, кисневих вакансій у концентрації 4/64 з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується різкою зміною його електричних властивостей – майже на порядок знижується електричний опір (зменшується ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями) порівняно з вихідним матеріалом;

- виготовленні робочих шарів комірок у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом на основі оксиду цинку. Визначено, що утворення кисневих вакансій в концентрації 2/48 різко знижує електричний опір плівки ZnO (ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями зменшується на два порядки), при цьому вздовж напрямку укладання вакансій формується внутрішнє електричне поле, що характеризується потенціалом, розподіл якого набуває лінійного характеру із значною різницею вздовж напрямку вакансійної нитки, тобто утворюється

внутрішня напруга зміщення, цей провідний ефект підсилюється зі збільшенням густини кисневих вакансій до концентрації 4/48;

- розробці комірок пристроїв резистивної пам'яті на основі Sb_2Te_3 . Зафіксовано, що додавання до матеріалу Sb_2Te_3 атомів Ge у концентрації 36/108 знижує ширину енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями такого твердого розчину на два порядки порівняно з вихідною речовиною, подальше збільшення концентрації атомів Ge до концентрації 72/108 нівелює набутий провідний ефект – ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями такого твердого розчину збільшується та майже не відрізняється порівняно з вихідною речовиною.

- включенні до робочих шарів пристроїв RRAM нових форм і типів контрольованих дефектів (дивакансій, нанодротів, вакансійних ниток) з метою інженерії дефектами забороненої зони матеріалів робочого шару резистивної пам'яті.

Достовірність представлених результатів забезпечується застосуванням перевірених і широко апробованих методів обчислення спектральних і електронних властивостей багаточастинкових систем, обґрунтованим вибором чисельних наближень і узгодженням обчислених фізичних характеристик із експериментальними і теоретичними даними інших авторів.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі представлено результати наукових досліджень, що проведені автором за його безпосередньої участі. У роботах, що опубліковані у співавторстві, здобувачем зроблено наступні внески:

- розробка атомних моделей плівкових та кластерних структур Si , $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$, HfO_x , ZnO , $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ ($x=0,1,2$) та структур з уведеними до них дефектами різних типів;

- проведення обчислювальних експериментів, систематизація та аналіз отриманих результатів, оформлення наукових публікацій.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення й результати наукових досліджень, що представлені у дисертаційній роботі, доповідалися і обговорювалися на 7-ми конференціях Міжнародного та Всеукраїнського рівнів: V Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (Чернівці, 23-26 серпня, 2017 р.), XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок наносистем (Івано-Франківськ, 20-25 травня, 2019 р.), VII Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (Львів, 27-30 серпня, 2019 р.), VIII Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (Львів, 26-29 серпня, 2020 р.), Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем (Дніпро, 25 – 27 листопада, 2020 р.), Spring Meeting of the European Materials Research Society 2021 Conference (Страсбург, 31 травня – 3 червня, 2021 р.), XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок наносистем (Івано-Франківськ, 11-16 жовтня, 2021 р.).

Обґрунтованість та достовірність одержаних результатів.

Публікації. Основні матеріали дисертаційної роботи висвітлено в 11 наукових працях, серед яких у реферованих наукових міжнародних та вітчизняних виданнях опубліковано 4 статі, 4 з них – у виданнях, які індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційну роботу викладено на 169 сторінках машинописного тексту, складається із вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел, 1 додатку. Обсяг основного тексту дисертації складає 126 сторінок. Робота ілюстрована 6 таблицями, 70 рисунками. Список використаних джерел містить 246 найменувань.

РОЗДІЛ 1. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ РЕЗИСТИВНОЇ ПАМ'ЯТІ З ДОВІЛЬНИМ ДОСТУПОМ

Перший розділ присвячений дослідженню альтернативного використовуваним зараз CMOS та NAND запам'ятовуючим пристроям нового типу пам'яті – резистивного. Визначено, що, на сьогодні, технологіям резистивної пам'яті з довільним доступом притаманне значне різноманіття структурних модифікацій з використанням різних систем та матеріалів з, відповідно, різними фізичними механізмами резистивного перемикання.

1.1. Традиційна МОН-організація пам'яті з довільним доступом

Особливістю індустрії інформаційних технологій є постійно зростаючі вимоги до компонентів персональних комп'ютерів, смартфонів, планшетів та інших комп'ютеризованих систем. Це, в свою чергу, виступає передумовою для дослідження нових технологій пам'яті з економічними рішеннями для зберігання даних. У міру того як фізичні розміри пристроїв надалі зменшуються до декількох нанометрів, подолання фізичних і експлуатаційних обмежень звичайних запам'ятовуючих пристроїв стає необхідним для задоволення технологічних потреб. Серед нових технологій енергонезалежної пам'яті, призначених для використання в твердотільних накопичувачах, програмованих логічних інтегральних схемах і нейроморфних обчисленнях, резистивна пам'ять з довільним доступом (RRAM) останнім часом набуває все більшої популярності і стає все більш цікавою для спільноти дослідників матеріалів для інформаційних технологій [1, 2].

Пристрої RRAM є масштабованими та сумісними з процесами CMOS і мають безліч істотних переваг в порівнянні з іншими технологіями пам'яті, що з'являються. Такими перевагами є простий процес виготовлення, низьке розсіювання енергії і висока швидкість читання/запису [3, 4]. Для

широкомасштабної інтеграції пристроїв RRAM, тим не менш, необхідно досягти кращого контролю характеристик пристрою, вирішити експлуатаційні проблеми, пов'язані з мінливістю параметрів перемикачів, циклічною витривалістю і збереженням даних, а також з усуненням мінливості характеристик від пристрою до пристрою і від циклу до циклу [5-7].

Взагалі, RAM (Random Access Memory) (пам'ять із довільним доступом) – це апаратне забезпечення в комп'ютерному пристрої, де зберігаються операційна система (ОС), прикладні програми та дані, які використовуються в цей момент, щоб процесор пристрою мав до них швидкий доступ. Оперативна пам'ять є основною пам'яттю в комп'ютері. З неї набагато швидше читати та записувати, ніж з інших видів сховищ, таких як жорсткий диск (HDD), твердотільний накопичувач (SSD) або оптичний накопичувач.

Термін *random access* (довільний доступ) у застосуванні до оперативної пам'яті RAM походить від того факту, що до будь-якого місця зберігання, що також відоме як будь-яка адреса пам'яті, можна отримати доступ безпосередньо. Спочатку термін *Random Access Memory* використовувався для відрізнення звичайної основної пам'яті від автономної.

В якості автономної (офлайн-пам'яті) зазвичай виступала магнітна стрічка, з якої можна отримати доступ до певного фрагмента даних лише шляхом послідовного визначення адреси, починаючи з початку стрічки. Оперативна пам'ять організована та керована таким чином, що дозволяє зберігати та отримувати дані безпосередньо в певних місцях і з них.

Інші типи сховища, такі як жорсткий диск і CD-ROM, також доступні безпосередньо або довільно, але термін *random access* (довільний доступ) не використовується для опису цих інших типів сховища.

RAM за концепцією подібна до набору комірок, кожна з яких може містити 0 або 1. Кожна комірка має унікальну адресу, яку можна знайти

шляхом підрахунку по стовпцях і вниз по рядках. Набір блоків оперативної пам'яті називається масивом, а кожен блок відомий як сторінка.

Пам'ять із довільним доступом енергозалежна. Це означає, що дані зберігаються в RAM, поки комп'ютер увімкнено, але вони втрачаються, коли комп'ютер вимкнено. Коли комп'ютер перезавантажується, ОС та інші файли перезавантажуються в оперативну пам'ять, як правило, з жорсткими дисками HDD або твердотільними накопичувачами SSD.

На сьогодні вся оперативна пам'ять реалізована як напівпровідникова пам'ять. Це цифровий електронний напівпровідниковий пристрій, який використовується для зберігання цифрових даних. Зазвичай це MOS-пам'ять (MOS – metal-oxide-semiconductor) або МОН-пам'ять (МОН – метал-оксид-напівпровідник), де дані зберігаються в комірках метал-оксид-напівпровідник на інтегральній схемі пам'яті, виконаній на основі кремнію [11-13]. Існує багато різних типів такої пам'яті, що використовують різні напівпровідникові технології. Два основних типи оперативної пам'яті (RAM) — це статична RAM (SRAM), яка використовує кілька MOS-транзисторів на комірку пам'яті, і динамічна RAM (DRAM), яка використовує MOS-транзистор і MOS-конденсатор на комірку. Енергонезалежна пам'ять (наприклад, EPROM, EEPROM і флеш-пам'ять NAND) використовує комірки пам'яті з плаваючим затвором, які складаються з одного MOS-транзистора з плаваючим затвором на комірку [14]. Флеш-пам'ять NAND і оперативна пам'ять RAM відіграють різні ролі в комп'ютерних системах через відмінності у способі їх виготовлення, характеристиках продуктивності та вартості. Флеш-пам'ять використовується для зберігання даних. Оперативна пам'ять використовується як активна пам'ять, яка обслуговує обчислення на основі даних, отриманих зі сховища. Суттєва відмінність між оперативною та флеш-пам'яттю полягає в тому, що дані повинні бути видалені з флеш-пам'яті NAND цілими блоками. Це робить її повільнішою, ніж оперативна пам'ять, де дані можна стирати в окремих бітах. Однак флеш-пам'ять NAND дешевша, ніж оперативна пам'ять, і вона є енергонезалежною. На відміну від

оперативної пам'яті, вона може зберігати дані навіть при вимкненому живленні. Через меншу швидкість, енергонезалежність і меншу вартість флеш-пам'ять часто використовується для пам'яті в SSD.

Однією з найпопулярніших сучасних RAM на основі MOSFET (metal-oxide-semiconductor field effect transistor – польовий транзистор метал-діелектрик-напівпровідник) є технологія Complementary MOS або CMOS (Complementary metal-oxide semiconductor – комплементарна структура метал-оксид-напівпровідник).

CMOS-пристрій складається з пари транзисторів, підключених до загальної зсуваючої напруги так, що вони працюють протилежно (комплементарно). Таким чином, при включенні одного транзистора вимикається інший, і навпаки. Ця технологія використовує як P-канальні, так і N-канальні напівпровідникові пристрої. Отже, у конструкції мікросхеми пам'яті основним і найважливішим компонентом є транзистор (MOSFET). Формування цього транзистора роблять у вигляді «сендвіч-структури», що включає напівпровідниковий шар, як правило, це плівка (пластина, скол з монокристала кремнію); шар діоксиду кремнію і шар металу. Ці шари формують транзистори всередині напівпровідникового матеріалу. Хороший діелектрик, по типу SiO_2 , являє тут собою тонкий шар товщиною у близько сто молекул (Рис. 1.1.1) [15].

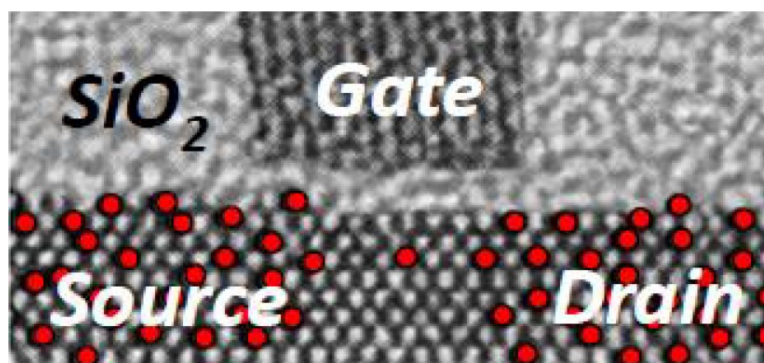


Рис. 1.1.1. Внутрішня структура MOSFET [15]

Основною перевагою CMOS-пам'яті є незначне розсіювання потужності. Потужність розсіюється лише в тому випадку, коли транзистор

перемикається. Це дозволяє інтегрувати більше CMOS-затворів на мікросхему, що призводить до набагато кращої продуктивності. CMOS-транзистор складається з Р-канального MOS (PMOS) і N-канального MOS (NMOS) (Рис. 1.1.2.) [16].

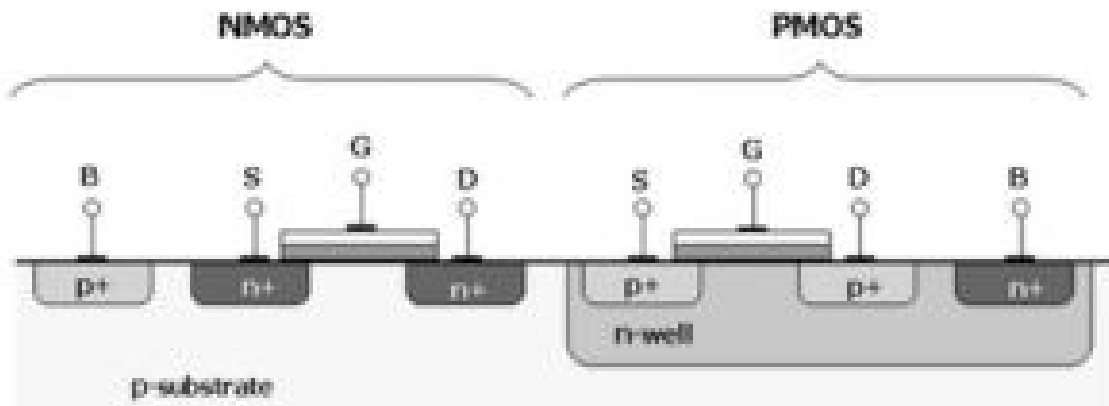


Рис. 1.1.2. Будова CMOS (NMOS та PMOS) транзисторів [16]

NMOS побудований на підкладці р-типу з вмонтованими на ній витоком і стоком n-типу. У NMOS основними носіями є електрони. Коли до затвора подається висока напруга, NMOS буде проводити. Аналогічно, коли до затвора подається низька напруга, NMOS не буде проводити. NMOS вважається швидшим за PMOS, оскільки носії в NMOS, якими є електрони, рухаються вдвічі швидше, ніж дірки [17].

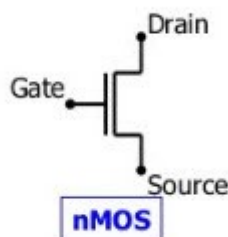


Рис. 1.1.3. Схема NMOS-транзистора [17]

Р-канальний MOSFET складається з витоку і стоку Р-типу, вмонтованих на підкладці N-типу. Більшість носіїв є дірками. Коли до затвора подається висока напруга, PMOS не буде проводити. Коли до затвора

подається низька напруга, PMOS буде проводити. Пристрої PMOS більш стійкі до шуму, ніж пристрої NMOS [17].

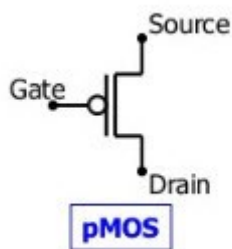


Рис. 1.1.4. Схема PMOS-транзистора [17]

Тобто, той самий сигнал, що вмикає транзистор одного типу, використовується для вимикання транзистора іншого типу. Ця характеристика дозволяє проектувати логічні пристрої, використовуючи лише прості перемикачі, без необхідності підтягувати резистор.

У логічних елементах CMOS набір МОН-транзисторів n-типу розташовано у спадній мережі (pull-down network) між виходом і шиною низьковольтного джерела живлення (V_{ss} або досить часто заземлення). Замість навантажувального резистора логічних вентилів NMOS логічні вентиля CMOS мають набір MOSFET p-типу в підтягуючій мережі (pull-up network) між виходом і високовольтною шиною (часто називають V_{dd}) [18].

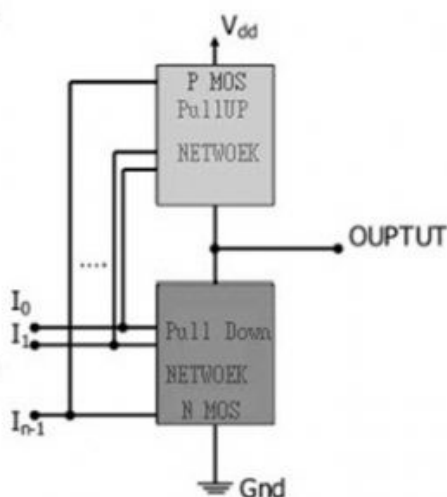


Рис. 1.1.5. Схема логічного елемента CMOS [18]

Таким чином, якщо і транзистор р-типу, і транзистор n-типу мають свої затвори, підключені до одного входу, MOSFET р-типу буде увімкнено, коли MOSFET n-типу вимкнено, і навпаки. Мережі розташовані таким чином, що одна увімкнена, а інша вимкнена для будь-якого типу входу, як показано на Рис. 1.1.6 [19].

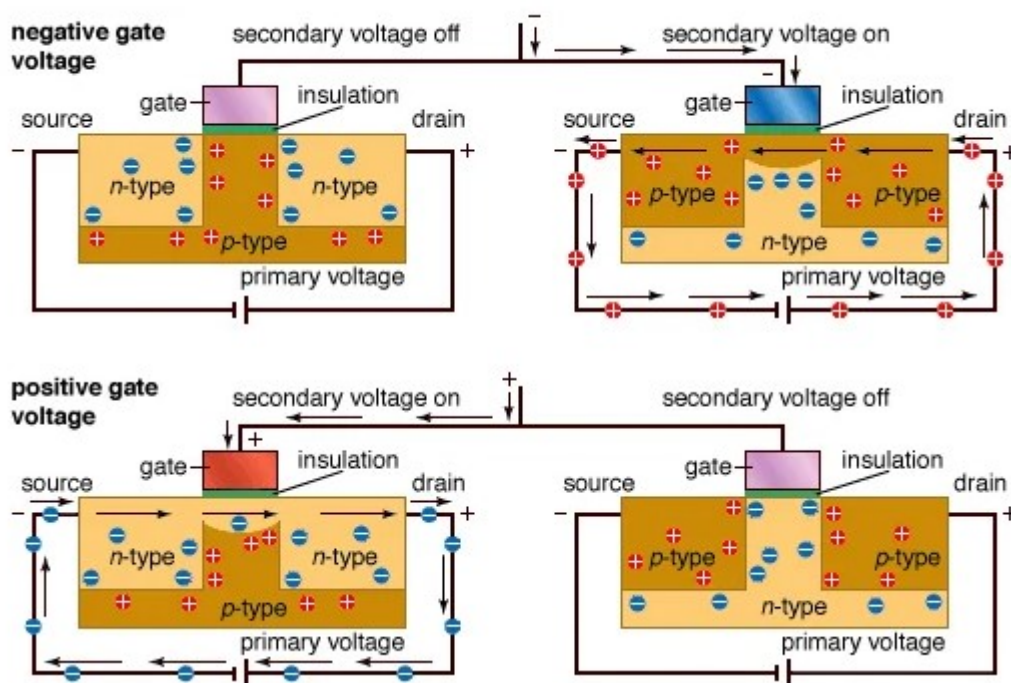


Рис. 1.1.6. Принцип роботи CMOS-пристроїв [19]

Виготовлення CMOS-транзисторів складається із набору складних технологічних кроків, що виконуються в кремнієвій плівці розміром від 5×5 μm^2 та менше [20-22]. При цьому процес літографії такий же, як і для друкарського верстата. На кожному кроці наносяться різні матеріали, витравлюються різними способами та інше [23]. Наведемо схему пристрою MOSFET із сегментованим каналом, який виготовляють таким чином (Рис. 1.1.7). Область MOSFET містить смуги рівної ширини (L_g), ізольовані дуже дрібними каналами ізоляції (Very Shallow Trench Isolation – VSTI). VSTI набагато менші, ніж область поля (STI) між транзисторами. Глибокі області джерела/стоку та площина заземлення не сегментовані. Контроль затвору (gate) посилюється за рахунок обмежування електричних полів. Смуги

каналу можна підняти над VSTI або використовувати High-k VSTI-діелектрик для додаткового покращення керування затвором. Сегментований каналний MOS-транзистор має менші витрати на затворі через зменшення поперечного електричного поля [24].

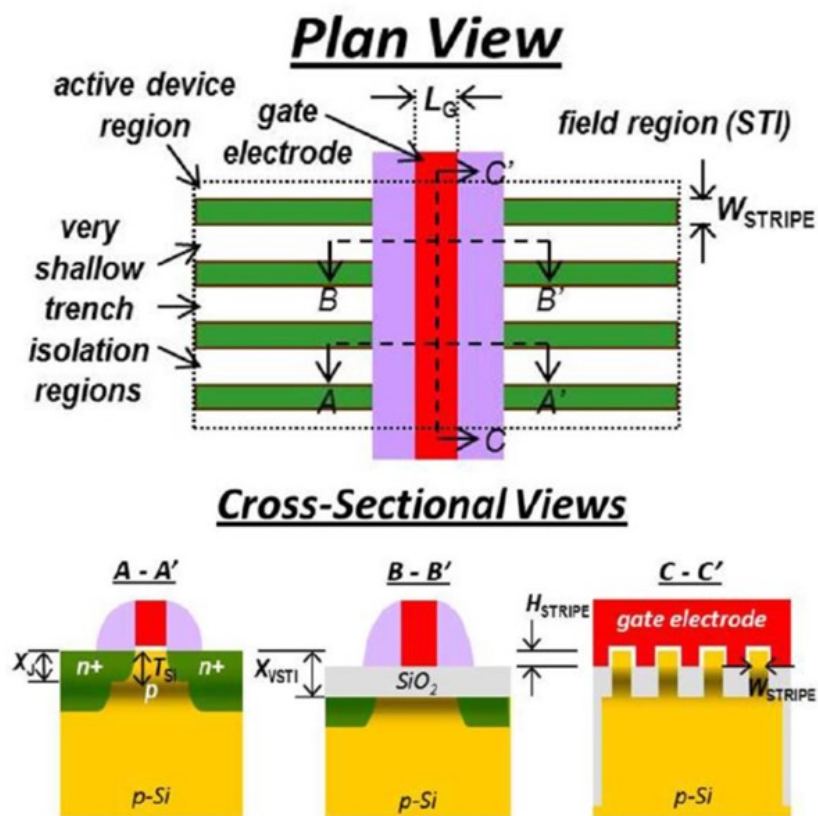


Рис. 1.1.7. Принципова схема будови MOSFET (вид згори та поперечні перерізи) [24]

Альтернативно CMOS-пам'яті, що досить складна як у технології виготовлення так і у використанні, для зберігання та зчитування інформації з комірки RRAM (Resistive RAM) використовується зміна опору комірки. Принцип дії при обробці інформації в комірці резистивної пам'яті такий. Між двома електродами комірки розташований шар діелектрика, спочатку він має високий опір, при певному зовнішньому впливі на нього (наприклад, прикладанні напруги певного рівня), в ньому змінюється провідність (наприклад, з'являються струмопровідні нитки), тобто фактично він перестає бути діелектриком. При зміні полярності прикладеної напруги тип

провідності відновлюється (наприклад, струмопровідні лінії руйнуються). Приклавши меншу напругу (яка не змінює знову встановлену провідність), можна визначити струм, що проходить через комірку, і за його рівнем дізнатися, яке значення (0 або 1) в ній зберігається, тобто виконати операцію читання. Серед явних переваг те, що RRAM – пам'ять з довільним доступом, тобто, на відміну від CMOS, що використовується зараз, є доступ до окремої комірки, а не до сторінок даних [8-10].

1.2. Принципи роботи та технології RRAM

1.2.1. OxRAM (Oxide-based RRAM – метал-оксидна RAM)

Технологія RRAM не така проста, як хотілося б, і процес виробництва має свої особливості. Наприклад, при виготовленні пам'яті STT-MRAM, що виконується по backend-of-line (BEOL) технології, де на підготовлену пластину зі сформованим нижнім електродом наносяться шари, що створюють комірки, здійснюється з'єднання шарів і завершується виготовлення чипа [25]. При цьому основна проблема полягає не у виготовленні мікросхеми, а в забезпеченні її працездатності і досягнення однакових необхідних характеристик від зразка до зразка.

Існує кілька різновидів RRAM пам'яті, що різняться застосуванням різних матеріалів для виготовлення комірок. Основними вважаються OxRAM та CBRAM пам'яті. Об'єднує їх те, що в організації комірки використовуються два електроди, верхній і нижній, між якими знаходиться робочий шар, що змінює свої провідні властивості. А відмінності полягають у фізичному принципі зміни провідності робочого шару.

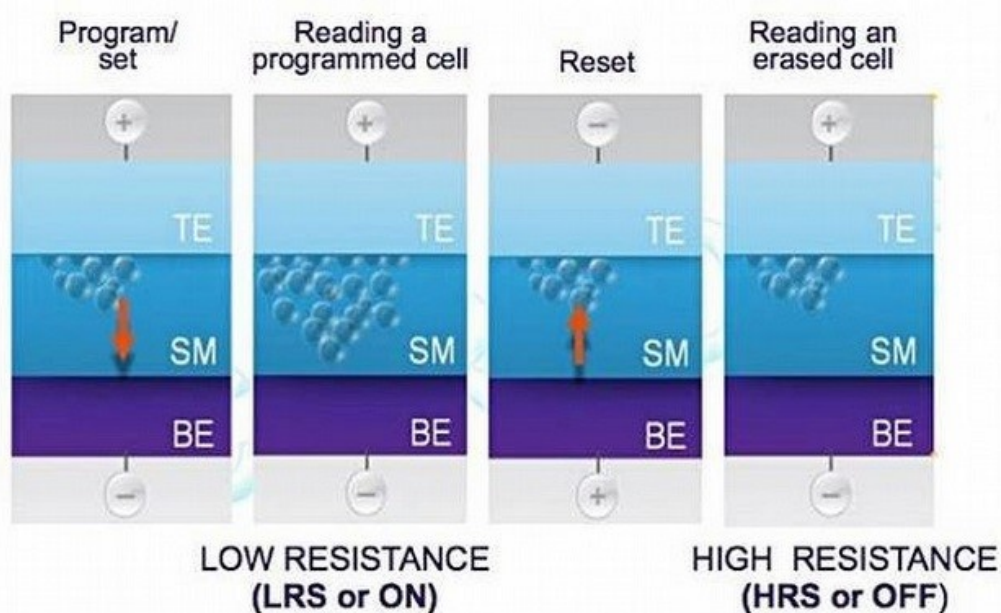


Рис. 1.2.1.1. Процеси зміни провідності робочого шару в комірці при операціях встановлення/скидання [26]

Розглянемо принцип роботи RRAM на прикладі RRAM на основі оксиду, що використовується як діелектрик комірки пам'яті, які виготовляються у вигляді структури метал-оксид металу-метал (OxRAM – Oxide-based RRAM). Їхня робота ґрунтується на оборотній зміні опору оксидного шару між двома стабільними станами комірки пам'яті, а саме станом з низьким опором (LRS або R_{on}) та станом з високим опором (HRS або R_{off}) (Рис.1.2.1.1). У вихідному стані оксидний шар має дуже високе значення опору і має бути попередньо підготовлений для резистивного перемикання за допомогою операції, яка називається формування. Формування являє собою кероване струмом м'яке руйнування оксидного шару, яке викликає створення провідного каналу з низьким значенням опору, званого провідною ниткою (Conductive filament – CF). Під час операції формування струм обмежений, щоб уникнути необоротного пошкодження пристрою. Під час скидання (Reset), застосовуючи відповідну напругу, пристрій може бути запрограмований на стан з високим опором (HRS або R_{off}), що викликає розрив / руйнування CF (Рис. 1.2.1.2). Наступні операції програмування пристроїв включають операцію SET (відновлення CF на R_{on} , як показано на Рис. 1.2.1.2) та операцію RESET, що викликає резистивне перемикання від R_{on} на R_{off} . У комірках пам'яті RRAM спостерігаються різні способи перемикання, саме однополярний і біполярний типи перемикання. Для однополярних пристроїв використовується однакова полярність напруги при програмуванні пристроїв, тобто встановлення станів як низького, так і високого опорів. Тоді, як у разі біполярних пристроїв, використовуються різні полярності напруги для резистивного перемикання (Рис 1.2.1.3). На Рис. 1.2.1.4. подано вольт-амперну характеристику роботи комірки RRAM, де як діелектрик комірки пам'яті використовується оксид гафнію [26-29].

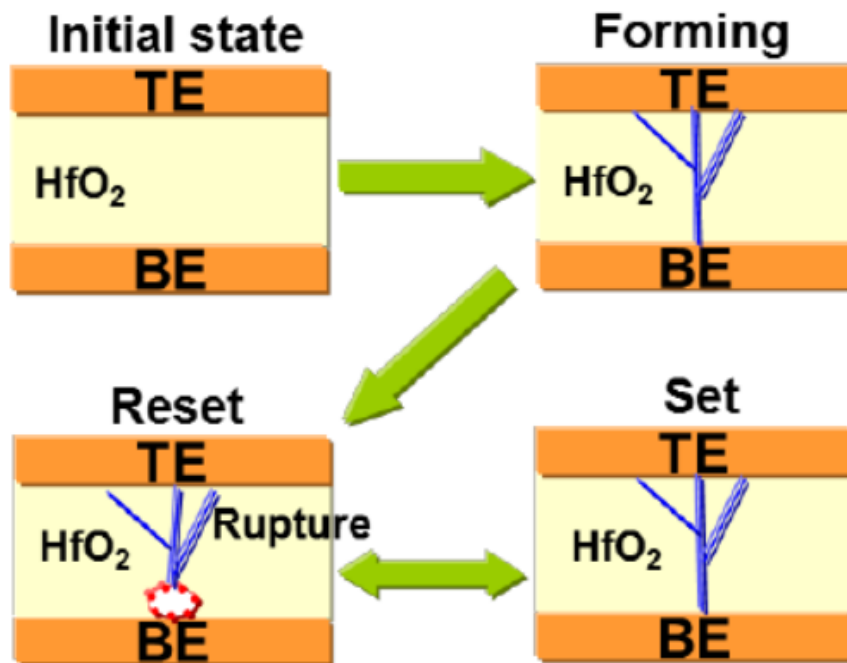


Рис. 1.2.1.2. Принцип програмування комірки RRAM, де як діелектрик комірки пам'яті використовується оксид гафнію [28]

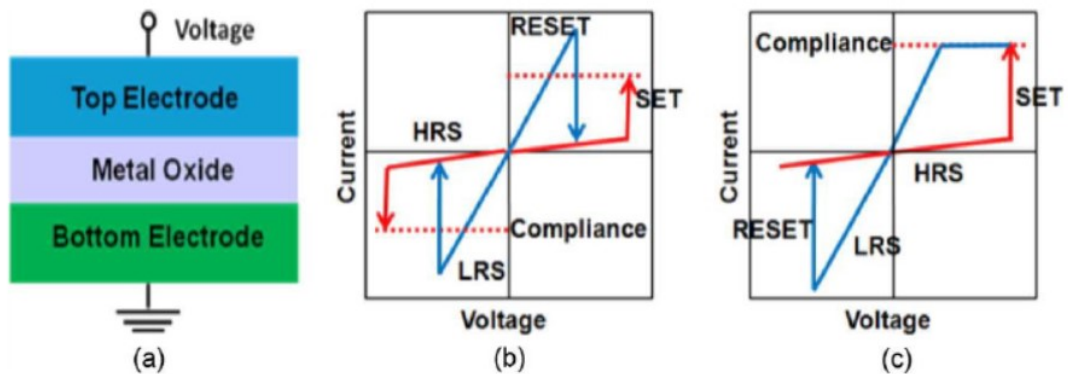


Рис.1.2.1.3. (а) Схематична структура комірки RRAM на основі оксиду; (b) схематична вольт-амперна характеристика уніполярного пристрою RRAM; (c) схематична вольт-амперна характеристика біполярного пристрою RRAM [27]

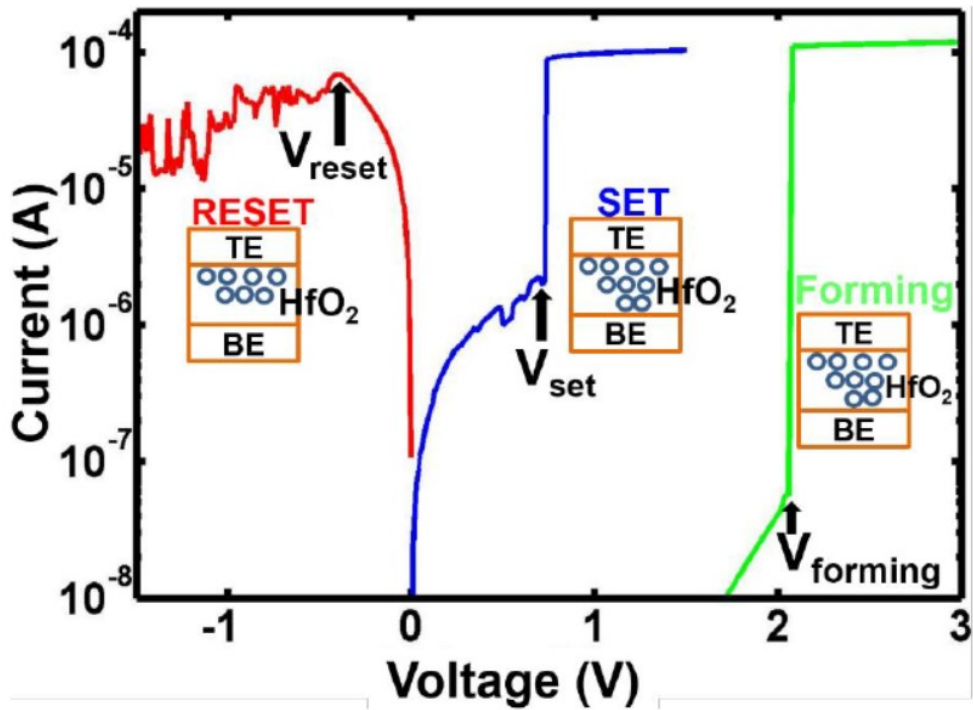


Рис. 1.2.1.4. Вольт-амперна характеристика роботи комірки RRAM, де як діелектрик комірки пам'яті використовується оксид гафнію [29]

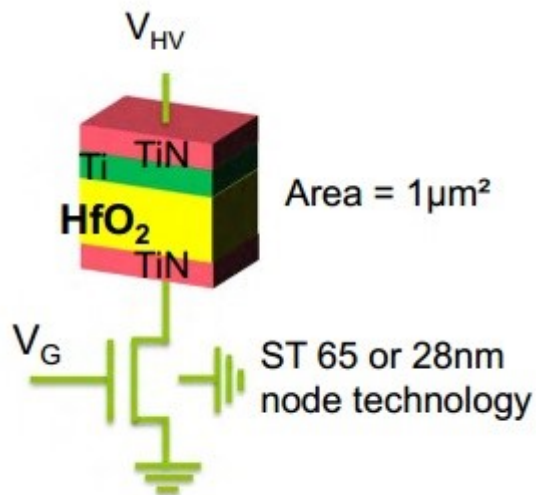


Рис. 1.2.1.5. Схема підключення Oxide-based RRAM [34]

Як робочий шар використовуються різні оксиди металів. Так, Panasonic використовує пентаоксид танталу (Ta_2O_5) [30]. Зараз більш вигідним є двошарова асиметрична структура $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TaO}_{2-x}$ [31]. Підвищений дослідницький інтерес викликають бінарні оксиди, як TaO_x , TiO_x , AlO_x , NiO та HfO_x [32]. Ще у 2016 році Panasonic у кооперації з Fujitsu

продемонстрували наступне покоління OxRAM пам'яті [33]. Якщо в попередньому варіанті використовувався 180-нанометровий техпроцес, нині готується перехід на 40-нм техпроцес (Рис. 1.2.1.5). У більш тонкому техпроцесі використовуються ті ж самі матеріали для виготовлення шарів комірки, але їх кількість і розташування дещо відрізняється [34].

Довговічність OxRAM комірок не така висока, як хотілося б, хоча вона вище, ніж у CMOS пам'яті. Пов'язано це з необоротною зміною властивостей комірки після багатьох тисяч перемикань. Фізика цих змін поки що не цілком зрозуміла. Труднощі щодо отримання однозначної фізичної картини пов'язані зокрема з тим, що явища резистивного перемикання спостерігалися в багатьох матеріалах. Тим не менш, що стосується бінарних оксидів металів, затиснутих між електродами, механізм ниткоподібного резистивного перемикання (Рис. 1.2.1.6) є загальноприйнятим [35-37]: у матеріалі локалізовані провідні шляхи, які називаються провідними нитками (CF) і служать провідним середовищем для RRAM під час стану низького опору LRS або R_{on} , а розрив CF приводить пристрої до HRS або R_{off} . На користь такого пояснення свідчать останні дослідження фізики процесів перемикання Oxide-based RRAM. Використовуючи методи просвічуючої електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю вдалося підтвердити ідею локалізованих провідних шляхів в оксидному шарі після операції формування [38].

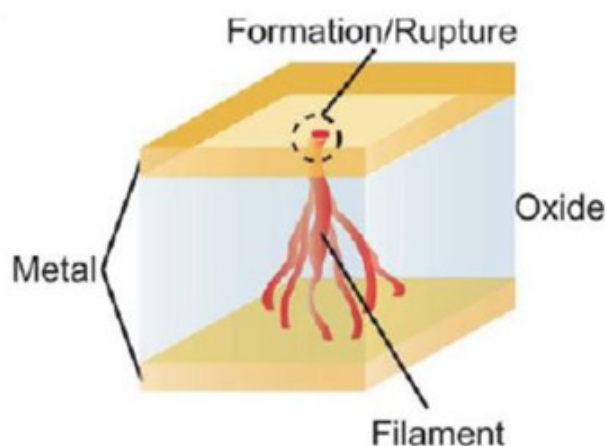


Рис. 1.2.1.6. Ниткоподібний провідний шлях у структурі метал-оксид металу-метал [38]

1.2.2. CBRAM (Conductive-bridging RAM – пам'ять на основі провідного містка)

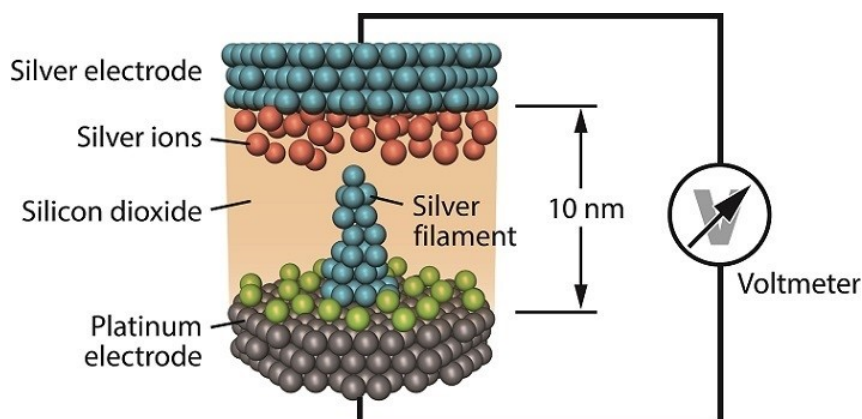


Рис. 1.2.2.1. Формування провідної нитки в conductive-bridging RAM [39]

На відміну від метал-оксидного варіанта RRAM, у CBRAM в робочий шар, що формується з аморфного кремнію, впроваджуються атоми міді або срібла для створення струмопровідних містків. При цьому один із електродів виготовлений з інертного металу (наприклад, вольфраму), а другий – з хімічно активного (наприклад, мідь або срібло). З появою на електродах напруги, іони металу вишиковуються в місток, яким і проходить струм (Рис. 1.2.2.1). CBRAM вимагає нижчої напруги для програмування комірок [40, 41].

Фізичний принцип роботи CBRAM (Conductive-bridging RRAM – пам'ять на основі провідного містка) ґрунтується на формуванні твердого розчину електрохімічно активного металу для виконання резистивного перемикання. Структура комірки пам'яті CBRAM складається з твердого електроліту, затисненого між двома металевими електродами, один з яких є електрохімічно активним металом (зазвичай Ag, Cu). Спочатку пристрій CBRAM перебуває у стані високого опору, в якому у твердому електроліті відсутній електрохімічно активний метал. Коли на верхній електрод (див. Рис. 1.2.2.1) подається достатня позитивна напруга, утворюється провідна нитка (CF), що складається з атомів електрохімічно активного металу цього електроду в твердому електроліті, та з'єднує два електроди. Операція SET

призводить до стану низького опору комірки CBRAM. Струм обмеження є максимально допустимим струмом у комірці пам'яті під час стану низького опору, щоб уникнути відмови пристрою. Щоб привести пристрій у стан високого опору під час Reset, на верхній електрод подається негативна напруга, що призводить до розосередження атомів нитки електрохімічно активного металу CF. Два стани опору, встановлені під час операцій SET та RESET, визначають логічні стани «1» та «0» відповідно. Низька напруга, висока швидкість і масштабованість – ось деякі характеристики продуктивності, продемонстровані CBRAM, які роблять його потенційним кандидатом для застосування як вбудована енергонезалежна пам'ять. Однак, пристрої CBRAM страждають від високої температури, особливо для елементів, виготовлених з твердих електролітів [42, 43].

Одним із основних розробників цього варіанта RRAM є стартап Crossbar. Як запевняють представники цієї компанії, конкуруюча технологія OxRAM має низку недоліків. Серед них, співвідношення рівнів напруг у включеному та вимкненому стані. У варіанті CBRAM воно не таке велике. Це дозволяє говорити про кращу здатність CBRAM до переходу на більш тонкі техпроцеси. Сьогодні вже можна випускати чипи за техпроцесом 40 нм, і ведуться розробки з переходу на більш тонкі техпроцеси до 10-20 нм [44]. Але важливішим є те, що CBRAM має нижчі затримки при операціях читання, а також більш високу продуктивність запису [44]. Одночасно ведуться роботи над створенням архітектури багат шарової пам'яті (рис. 1.2.2.2).

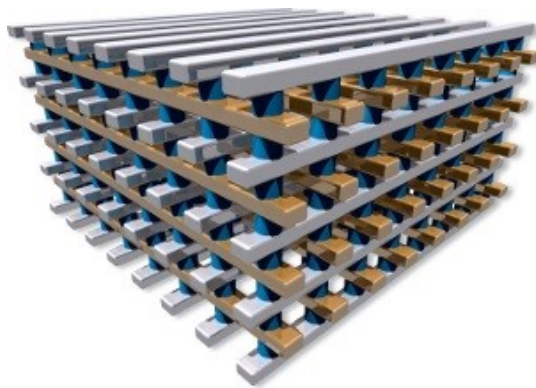


Рис. 1.2.2.2. Багат шарова архітектура RRAM-пам'яті [45]

1.2.3. PCRAM (Phase Change RAM – пам'ять на основі матеріалів зі зміною фазового стану)

Довгий час ведуться розробки нових типів запам'ятовуючих пристроїв, і однією з них є пам'ять на основі матеріалів зі зміною фазового стану (Phase change materials) (PCM). Цей тип пам'яті вважається одним з найбільш перспективних кандидатів у нове покоління запам'ятовуючих пристроїв, який може замінити флеш-пам'ять через низку переваг, таких як висока витривалість при перезаписі, висока швидкість роботи та розширені можливості для масштабованості [46].

Матеріали зі зміною фазового стану (Phase change materials) мають унікальну комбінацію властивостей, що робить їх перспективними кандидатами в якості носіїв у пристроях пам'яті з довільним доступом зі зміною фазового стану (PCRAM) [47, 48]. Матеріал зі зміною фазового стану – це той, який існує щонайменше у двох фазах із надзвичайно різними оптичними або електричними властивостями і може бути неодноразово та швидко переключений між цими фазами. В останні роки детально вивчалися сплави Ge-Sb-Te (GST) як основні кандидати в якості матеріалів зі зміною фазового стану [49-51]. Халькогенідні напівпровідники на квазі-бінарній лінії діаграми твердого розчину GeTe-Sb₂Te₃ (Рис. 1.2.3.1), вважаються найбільш перспективними матеріалами для застосування у пам'яті зі зміною фазового стану [52] через високу швидкість кристалізації та високу стійкість при кімнатній температурі [53].

Значним успіхом стала розробка interfacial phase-change memory (iPCM). В структурі цієї пам'яті шари поперемінно укладаються так, щоб утворити атомно вирівняну структуру надґратки ковалентно зв'язаних блоків, що розділені областями зв'язків ван дер Ваальса (VdW). Пристрої, засновані на iPCM, демонстрували відмінні показники, такі як наднизьке споживання електроенергії, більш високі швидкості комутації та більшу витривалість, ніж звичайні сплави типу PCRAM [54].

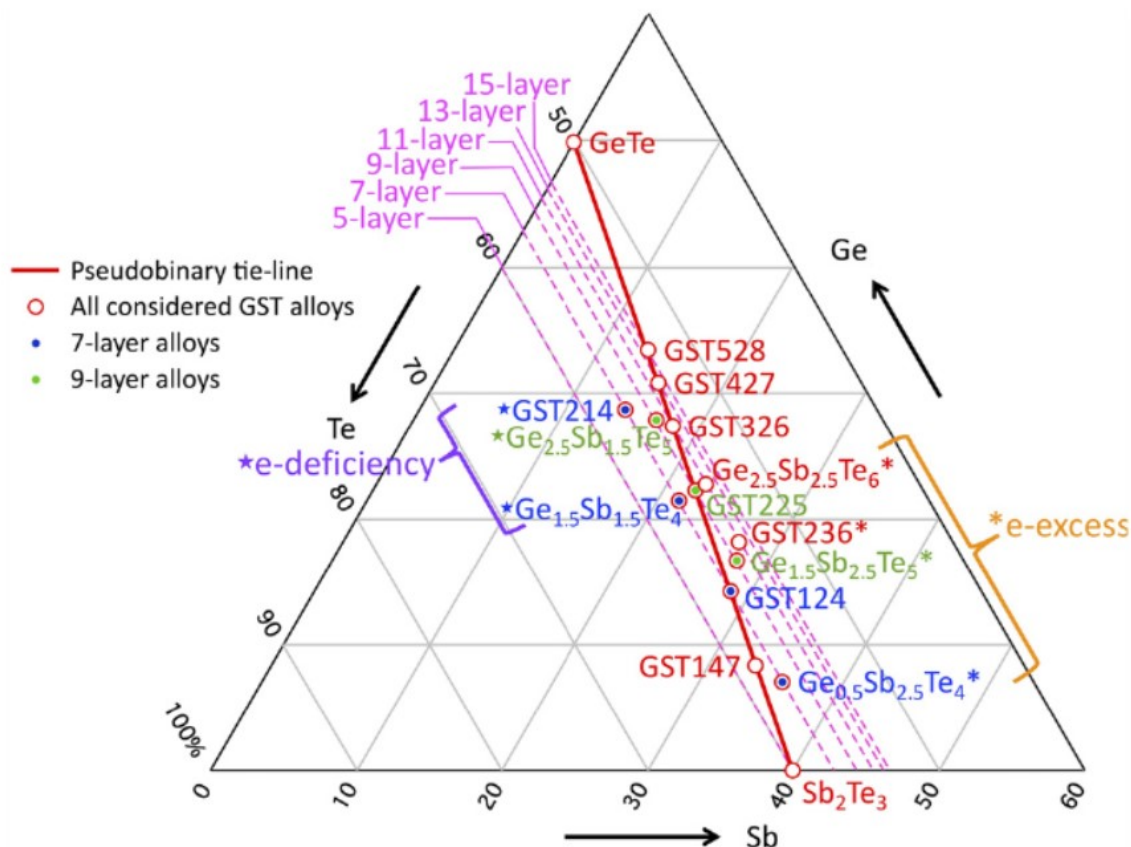


Рис. 1.2.3.1. Потрійна фазова діаграма Ge-Sb-Te, що показує різноманітні потрійні сполуки GST [55]

Халькогенідне скло, яке є складовою в організації цієї пам'яті, здатне змінювати свій фазовий стан з аморфного на кристалічний під впливом тепла, яке утворюється при протіканні через нього струму. У аморфному стані матеріал має високий електричний опір. У кристалічному ж стані халькогенідне скло отримує правильну кристалічну структуру, що змінює властивості матеріалу – електричний опір стає малим [56].

Для використання в якості запам'ятовуючого пристрою інтерес представляють саме ці зміни електричного опору: два різних стани дуже добре підходять для того, щоб однозначно визначати, що зберігається в комірниці – «0» чи «1».

У найпростішому випадку комірку цього типу пам'яті можна представити як укладену між двома електродами речовину, що здатна змінювати свій фазовий стан (Рис. 1.2.3.2).



Рис. 1.2.3.2. Будова комірки PCM [57]

Найчастіше використовується сплав германій, сурма і телур ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ – GST). Іншим використовуваним сплавом є AgInSbTe – срібло, індій, сурма і телур. На відміну від GST, він дозволяє отримувати більш високу щільність комірок в чипі, але має ресурс на 1-2 порядки нижче, ніж у GST [58]. При цьому стехіометричне співвідношення компонентів може змінюватися в порівнянні з вихідними, наприклад з 2:2:5 для германію, сурми і телуру. Ще в 2010 році компанія Micron демонструвала, що незначне збільшення частки сурми в сплаві дозволяє знизити необхідну для переведення комірки в аморфний стан напругу і одночасно скоротити час проведення даної операції. Це дає розробникам додаткові можливості тонкого управління складом сплаву для досягнення необхідних характеристик [59].

Сама структура пам'яті PCM побудована за схемою (1T / 1R), тобто використовується один керуючий елемент. Зазвичай це або MOSFET, або біполярний (BJT) транзистор [60]. Масив комірок підключається до лінії вибірки шин і бітів, що дозволяє адресувати кожен комірку (рис 1.2.3.3).

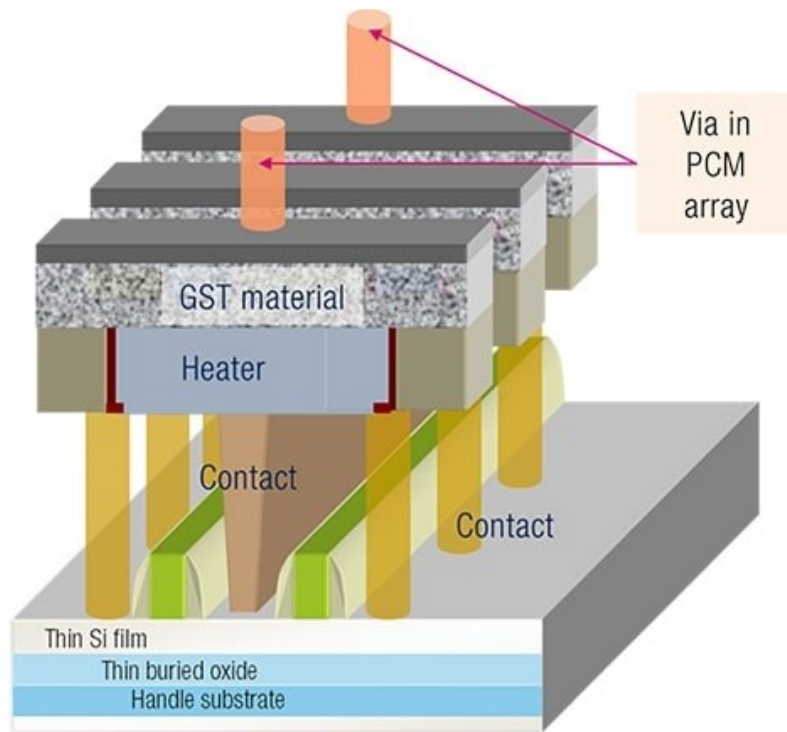


Рис. 1.2.3.3. Архітектура пристрою пам'яті, організованої на комірках зі зміною фазового стану [59]

Опишемо більш детально процеси, які відбуваються у комірці PCM під час роботи. Спочатку сплав знаходиться в аморфному стані, тобто має високий опір. Якщо прикладена напруга перевищує певне порогове значення (V_{th}), починає протікати струм, який розігріває сплав (Рис. 1.2.3.4).

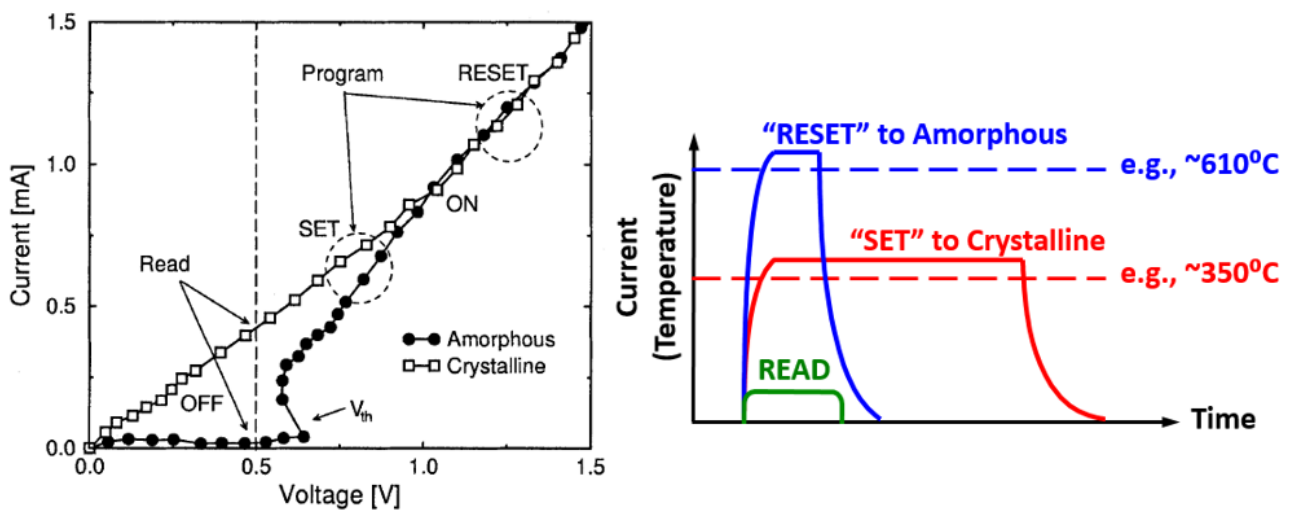


Рис. 1.2.3.4. Принцип роботи комірки PCM [60]

Якщо протягом заданого проміжку часу (наприклад, 100 нс) [60] підтримувати температуру нагрівання, яка в даному випадку становить приблизно 350 °С, то виявиться, що вона занадто низька для того, щоб матеріал розплавився, але цілком достатня, щоб сформувалася кристалічна ґратка, яка забезпечує низьке значення електричного опору. При цьому кристалічна структура не руйнується після того, як напруга знімається і сплав остигає.

Тепер для того, щоб прочитати значення, що зберігається в комірці біта, а по суті, виміряти опір, не потрібні високі напруги і струми. Досить прикласти невелику напругу, скажімо, 0,5 В, щоб отримати струм порядку 0,5 мА. Іншими словами, отримуємо логічну «1» [60].

Висока напруга і, відповідно, великий струм, знадобляться, коли треба буде перевести сплав назад в аморфний стан. У наведеному прикладі потрібна температура близько 600 °С, яка призводить до розплавлення матеріалу. Після зняття напруги сплав швидко охолоджується, при цьому виявляється, що при проході через область кристалізації, часу для формування будь-якої кристалічної структури не вистачає [61].

Тепер, якщо прикласти ту ж напругу в 0,5 В, високий опір аморфного сплаву призводить до того, що значення струму практично дорівнює нулю. Тим самим отримуємо інше значення біта, що зберігається в комірці – це логічний «0».

PCM дозволяє оперувати даними на рівні бітів, а не блоків, та не вимагає процедури очищення блоку перед записом в нього. PCM-комірки переводяться з одного стану в інший без проміжних впливів на них [62].

1.3. Інженерія контрольованими дефектами функціональності пристроїв RRAM

Інформація, що зберігається в пристроях резистивної пам'яті, контролюється електричним опором перемикаючих шарів, які можна сконструювати кількома способами, такими як багатошаровий стек, включення нанокристалів, рівню кисневих вакансій і легування тощо. Загалом, кожен реальний матеріал містить певний тип та кількість дефектів. Дуже важко створити пристрій з ідеальною бездефектною структурою. Але важливо, що контрольовані дефекти визначають функціональність пристроїв RRAM, тоді як неконтрольовані дефекти можуть викликати випадковість у їх поведінці. Така інженерія матеріалів дефектами має визначальний вплив на нові додатки, такі як нейроморфні обчислення та при проектуванні систем безпеки [212-213].

Етапи виготовлення робочого шару визначають продуктивність пристроїв RRAM. Як вже обговорювалося вище, одинична комірка RRAM має просту конструкцію з двома контактами, і тому є широкі можливості для інжинірінга її структури. Така процедура може здійснюватися в металевих шарах, міжфазних шарах, в діелектричних шарах тощо. Сам пристрій може бути виготовлений за допомогою таких технологій, як атомно-шарове осадження (ALD – atomic layer deposition), фізичне осадження з парової фази (PVD – physical vapor deposition) і хімічне осадження з парової фази (CVD – chemical vapor deposition). Робота виходу металу та вільна енергія окислення є двома основними параметрами для відбору металевих шарів. У той же час товщина шарів також важлива, оскільки вона може впливати на розсіювання тепла, а також впливати на товщину формування міжфазного шару. У деяких випадках осадження міжфазного шару є важливим, оскільки воно може стабілізувати локальну міграцію кисню та покращити адгезію і механічну стабільність металевих шарів. Крім того, у деяких випадках міжфазний шар може діяти як бар'єрний шар для дифузії іонів, що призводить до

покращення стабільності комутації пристроїв RRAM. Існує кілька видів робочих діелектричних шарів. Пристрої RRAM на основі оксидів складаються або з одного оксидного шару, або шарів із кількома оксидами або шарів, що модифіковані дефектами. Інженерію дефектами робочого шару можна виконати декількома способами, наприклад, легуванням оксидного шару, нанокристалізацією перемикаючого шару, вбудовуванням металевих включень у перемикаючу матрицю, модифікацією дефектного шару нижнього електрода [214-221].

Легування діелектричного шару можна здійснити кількома способами, такими як процес іонної імплантації, спільне розпилення легуючого матеріалу з хімічними складовими оксидного шару, осадження оксидного шару з використанням легованої мішені та окислення легуючими металами. Повідомлялося, що легування Cu [222], N [223] і Au [224] може мати вплив на поліпшення електричних властивостей пристроїв. Міша та ін. [225] повідомили про легований азотом пристрій Ta/TaO_x/Pt RRAM з покращеною рівномірністю перемикання порівняно з нелегованими пристроями. Надлишок азоту в оксидному шарі може обмежити міграцію кисню через утворення міцних зв'язків із ним. Завдяки цьому процесу можлива локалізація нитки кисневих вакансій та покращення стабільності перемикання. Загалом легування може змінювати розподіл концентрації іонів металу та кисневих вакансій і керувати процесом формування провідних ниток. Нами дослідження впливу легуючих домішок на формування провідних ниток в оксидних робочих шарах не проводилося.

Включення нанокристалів у робочий шар є ефективним способом покращення електричних характеристик пристроїв. Деякі нанокристали (NCs – Nanocrystals) на основі Ru, IrO_x, TiO₂, Cu та Au, були досліджені в пристроях RRAM в роботах [226-229]. Нанокристали можуть покривати робочий шар повністю або вони можуть бути розподілені в упорядкованому або неупорядкованому вигляді в ньому. В будь-якій формі наноутворення відіграють кілька ролей у пристроях RRAM, наприклад, вони можуть

посилювати електричне поле та керувати процесом формування ниток, захоплювати заряди. Залежно від структури та процесу формування наноутворення у RRAM можуть бути колоїдними (використовуються для формування повного оксидного шару), невпорядкованими (утворюються процесом відновлення з ультратонкого шару) або виникати у впорядкованій формі (за допомогою шаблону можуть утворюватися гомогенні наноутворення).

Кілька груп повідомляють про пристрої RRAM, засновані на випадково розподілених наноутвореннях. Слід зазначити, що лише шар товщиною кілька нанометрів (<3 нм) може утворювати вбудовані наноструктури. Розмір і густина нанооб'єктів взаємопов'язані. Як правило, для більших нанооб'єктів густина менша, тоді як менші нанооб'єкти зазвичай мають високу густину [230].

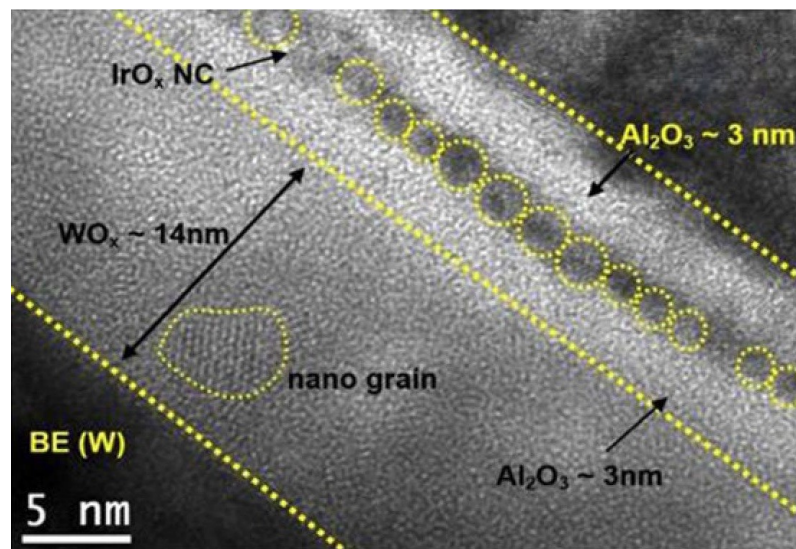


Рис. 1.3.1. Напилені IrO_x-NC в матриці Al₂O₃ [231]

На Рис. 1.3.1 показано HRTEM-зображення випадково розподіленого напиленого нанесеного IrO_x-NC в IrO_x/Al₂O₃/IrO_x-NCs/Al₂O₃/WO_x/Пристрій RRAM на базі W [231]. Надмалі (~1 нм) IrO_x-NC були сформовані з металевого шару IrO_x товщиною 1,5 нм під час виготовлення повного стека RRAM. Осаджені IrO_x-NC діаметром близько 1 нм і щільністю 10¹³ см⁻² були сформовані в пристроях RRAM. Основною перевагою такого типу структури є покращення розподілу електричного поля в локалізованому положенні.

Сильне електричне поле може зменшити енергію утворення нитки. Як правило, у пристроях NC-RRAM провідна нитка може формуватися при нижчій напрузі та зменшувати випадковість під час процесу перемикання порівняно зі звичайними пристроями RRAM. Під час виготовлення потрібно бути обережним, оскільки необхідний хороший баланс між розміром і щільністю. Чанг та ін. [232] повідомили, що в більш товстому пристрої Pt-NC-RRAM електричні властивості погіршуються порівняно з більш тонкими Pt-NC.

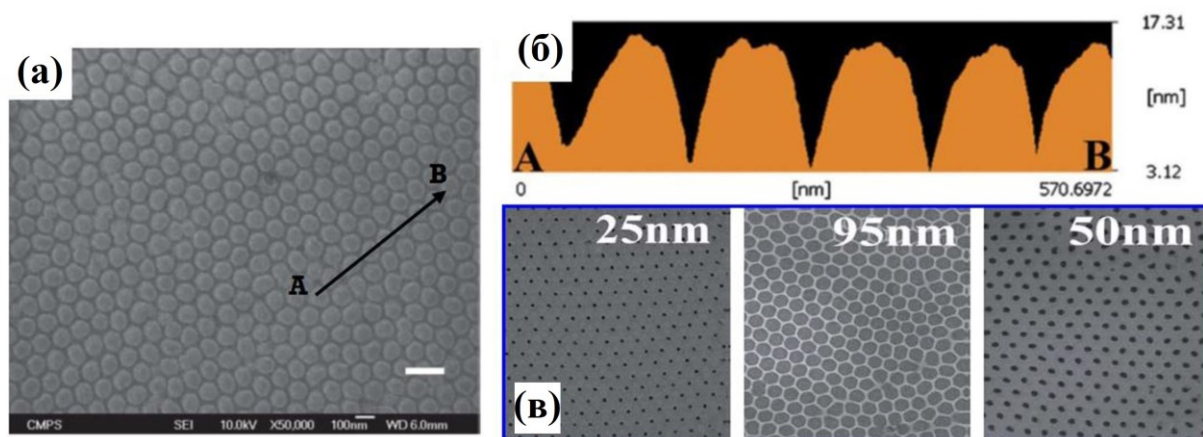


Рис. 1.3.2. а – SEM-зображення ізольованих наноточок HfO_2 , отримане з використанням нанопористого ААО-шаблону, б – АСМ-зображення з профілем товщини вздовж лінії АВ; в – розмір наноточок HfO_2 можна змінювати відповідно до розміру ААО шаблону [237]

У пристроях NC-RRAM з довільно розподіленими наноб'єктами зміна розміру, форми та щільності NC може залишити сильний слід на нестабільності та продуктивності пристрою, яку можна покращити за допомогою контрольованого розподілу NC, як показано на Рис. 1.3.2. Одним із ефективних способів є біо-нанообробка. Використовуючи порожнини білка феритину у формі клітки, Уенума та ін. [233] виготовили пристрої NC-RRAM на основі впорядкованого масиву Pt-NC. Діаметр серцевини 7 нм може визначити розмір NC, а зовнішній діаметр 12 нм може визначити проміжок між двома сусідніми NC. За допомогою процесу біомінералізації, заснованого на повільній хімічній реакції, кілька матеріалів, таких як оксид

заліза [234], оксид кобальту [235] і оксид нікелю [236], можуть кристалізуватися в порожнині білка феритину. Оскільки розмір і форма порожнини білка феритину можуть визначати NC, розподіл розміру NC на площі пластини є рівномірним. Є кілька переваг біо-нанопроцесу, наприклад, він має однорідність в атомному масштабі, цей метод є перспективним процесом «знизу вгору», який може подолати обмеження мініатюризації підходу «зверху вниз», самозбірку легко контролювати, також має місце селективна адсорбція у визначеній зоні.

Окрім біо-сформованого масиву NC, також можна спроектувати масив NC за допомогою самоорганізованого шаблону з нанопористого анодованого оксиду алюмінію (AAO – anodized aluminum oxide). Лю та Лі [237] повідомили про контрольований розподіл наноточок HfO_2 з використанням нанопористого шаблону AAO для пристроїв RRAM. SEM-зображення контрольованого розподілу наноточок HfO_2 з рівномірним розподілом, розміром і товщиною показано на Рис. 1.3.2 (а,б). Розмір нанопор є одним із ключових факторів у цьому типі процесу виготовлення, оскільки розмір і форма NC дуже сильно залежать від цього. У цьому випадку розмір пор змінюється від 25 нм до 95 нм, як показано на Рис. 1.3.2 (в). Отже, дизайн шаблону з різними розмірами пор, щільністю пор і довжиною є важливим фактором. Оскільки щільність наноточок сильно залежить від нанопористого шаблону, керованість NC або наноточок набагато краща порівняно з пристроями без шаблону.

Інші наноструктури, такі як нанопіраміди [238-239], нанопіки [240], дугоподібні [241], нанострижні [242] та нанодротяні наноструктури, також здатні покращити продуктивність. У будь-якій формі головною метою є посилення локалізованого електричного поля. Нами далі в роботі буде продемонстровано, серед іншого, дослідження [182] ансамблю впорядковано розташованих нанодротів, створених у робочому шарі RRAM на основі плівки твердого розчину $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$.

1.4. Інші види пам'яті та перспективи їх розвитку

Активна робота над перспективними варіантами пам'яті полягає в тому, що використовувані зараз DRAM і NAND мають свої специфічні недоліки. Перша – швидка, але енергозалежна, друга – не боїться відключення напруги живлення, зберігає дані, але повільна, не має побітового доступу до даних, та й з довговічністю не все так добре [63-65].

Альтернативні технології пам'яті дозволяють поєднати переваги традиційних видів пам'яті. Це і висока швидкість роботи, і побітовий доступ, і збереження інформації при зникненні напруги, і довговічність, відсутність необхідності очищення комірки перед записом в неї нових даних [66-68].

Проблема у складності нових технологій, необхідності використання нових матеріалів, часом, незвичних, нового обладнання, нових технологічних ланцюжків. І все ж таки поступово нові типи пам'яті з'являються і починають займати свої ніші.

Найбільш близькі до промислового виробництва та застосування 3D XPoint та STT-MRAM [69]. 3D XPoint вже використовується у накопичувачах Intel Optane, STT-MRAM також поступово починає застосовуватися [70-73]. На тій чи іншій стадії завершення розробки пам'яті на нанотрубках та FRAM [74].

Технологія 3D XPoint, така як Intel Optane, зрештою може заповнити розрив між динамічною оперативною пам'яттю та флеш-пам'яттю NAND. 3D XPoint має перехресну архітектуру без транзисторів, у якій селектори та комірки пам'яті знаходяться на перетині перпендикулярних проводів. 3D XPoint не такий швидкий, як DRAM, але це енергонезалежна пам'ять [71].

З точки зору продуктивності та ціни, технологія 3D XPoint знаходиться між швидкою, але дорогою DRAM і повільнішою менш дорогою флеш-пам'яттю NAND. Оскільки технологія розвивається, вона може стерти відмінність між оперативною пам'яттю і накопичувачем [72].

Наприклад, вироблені Fujitsu-Panasonic чипи ємністю 4 Мб мають більшу щільність розміщення комірок, ніж EEPROM. Враховуючи це, а також те, що RRAM споживає менше енергії, застосування цієї пам'яті є економічно вигідним там, де не потрібні високі швидкості запису, але вартість є одним з важливих критеріїв. Як приклад – заміна EEPROM [75, 76].

У той же час MRAM, враховуючи високу швидкість роботи, орієнтується на застосування в мікроконтролерах, різних пристроях, у тому числі, в перспективі, для можливої заміни NAND в пристроях зберігання і т. п. [77]. Зараз ведуться дослідження із застосування RRAM у системах машинного навчання на базі нейронних мереж, які пропонують Facebook, Google та низка інших компаній [78]. Підвищена ємність чипів цього типу пам'яті може замінити використовувану зараз SRAM [79, 80].

Загалом, є перспективи, як і сфери, де можна буде застосовувати цю пам'ять. Залишається лише вдосконалити технологію промислового виробництва з використанням сучасних техпроцесів [81].

Як уже згадувалося, найактивнішими розробниками є Panasonic з Fujitsu та Crossbar. Кілька років цією темою спільно займалися компанії Sony і Micron, але недавно остання вийшла з цього проекту, тому що переключилася на розробку разом з Intel пам'яті 3D XPoint. Свої дослідження ведуть HP із Western Digital, 4DS, Adesto [82-84].

Тим не менш, ряд розробників віддає перевагу альтернативним технологіям. Так, GlobalFoundries, Toshiba-SK Hynix, Micron та низка інших роблять ставку на STT-MRAM. На цю пам'ять переключив свої сили й Samsung [85-88].

Ліцензію на виробництво пам'яті RRAM отримав китайський контрактний виробник чипів SMIC, який розпочав випуск цієї пам'яті за 40 нм техпроцесом. Найближчим часом очікується перехід на 28 нм техпроцес [89]. Нещодавно такі виробники, як TSMC та UMC також включили пам'ять RRAM у свої плани випуску продукції.

Настільки значний інтерес провідних технологічних компаній до розглянутих технологій є додатковим свідченням їх перспективності.

Взагалі ще в 1884 році, більше століття тому, провідність обговорював Кальцекі-Онесті [90]. Після тривалої перерви, у 1962 році Хікмотт [91] експериментально дослідив опір у п'яти анодних оксидних матеріалах (SiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , ZrO_2 і TiO_2). У 1970 році Чуа ввів концепцію мемристора [92]. Через кілька десятиліть, у 2008 році, лабораторії Hewlett-Packard експериментально продемонстрували роботу мемристора [93]. Після цього RRAM або мемристори привернули велику увагу дослідницького співтовариства, технології RRAM зазнали величезних структурних модифікацій з використанням різних систем та матеріалів. Залежно від матеріалів і структурних змін фізичні механізми резистивного перемикавання відрізняються. Деякі матеріали та структури RRAM були розглянуті нами з використанням розрахунків з перших принципів, інші сучасні можливі претенденти, такі як халькогеніди зі зміною фази, як наприклад $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ або AgInSbTe , бінарні оксиди перехідних металів, такі як NiO або TiO_2 , перовскіти, такі як $\text{Sr}(\text{Zr})\text{TiO}_3$ або PCMO, твердотільні електроліти, такі як GeS , GeSe , SiO_x або Cu_2S , органічні комплекси перенесення заряду, такі як CuTCNQ , органічні донорно-акцепторні системи, такі як Al AIDCN , двовимірні (шаруваті) ізоляційні матеріали, такі як гексагональний нітрид бору та інші досліджувалися світовою науковою спільнотою переважно експериментально [94-104].

У роботі ми зосереджуємося на дефектах у пристроях RRAM. Більш конкретно ми розглядаємо дефектоскопію оксидного шару та те, як дефекти можуть впливати на механізм перемикавання. Ми пояснюємо, як дефекти можуть покращити електричні характеристики пристроїв RRAM.

Загалом пристрої RRAM можна класифікувати за кількома формами [105]. Серед них переважно досліджувані пристрої RRAM типу електрохімічної металізації (ECM) і типу пам'яті зі зміною валентності (VCM) через їх низьке енергоспоживання, чудову масштабованість до

атомного рівня і простий процес виготовлення. Подію перемикання в пристроях ЕСМ забезпечує процес міграції іонів металу, а в пристроях VCM перемикання відбувається під впливом вакансії кисню/процесу міграції кисню. Як активні електродні матеріали найчастіше використовуються Cu та Ag. Однак також повідомляється про кілька інших матеріалів, таких як Ni [106], Al [107], Ti [108], Zn [109], Nb [110] і Au [111].

Багато груп повідомляли про пристрої на основі нанокристалів, які використовують неорганічні матеріали, такі як ZnO [112], Al₂O₃ [113], і TiO₂, або органічні форми, такі як Alq₃ [114].

Ми зосереджуватимемося у дослідженнях на чотирьох групах матеріалів, які використовуються в RRAM: SiGe, ZnO, HfO_x і GST-сплави. Розглядаючи, порівнюючи та узагальнюючи результати теоретичних досліджень цих матеріалів іншими авторами, а також їхні переваги та обмеження для застосування в пристроях RRAM зазначимо наступне. Дослідження поведінки резистивного перемикання RRAM на основі SiGe та HfO_x із перших принципів за допомогою теорії функціоналу електронної густини виявили, що перемикання відбувається через утворення та розрив провідних ниток. Також було виявлено основні механізми резистивного перемикання в RRAM на основі ZnO, і запропоновано кілька стратегій для покращення його продуктивності. Встановлено, що ключову роль при перемиканні відіграє утворення кисневих вакансій. Також дослідниками було виявлено складну фізику резистивного перемикання в RRAM на основі GST-сплавів, і запропоновано кілька механізмів для пояснення його поведінки. Було встановлено, що перемикання відбувається через зміну фази між різними станами матеріалу. RRAM на основі GST демонструють багатообіцяючі результати щодо високошвидкісного перемикання, низького енергоспоживання та високої витривалості [6, 7, 15, 34, 36, 49, 52, 88, 128, 192, 193, 197, 199, 208].

Генерація дефектів в атомному масштабі є основною причиною резистивного перемикання в пристроях типу ЕСМ і VCM. У пристроях ЕСМ

це дуже залежить від матеріалу електрода. Порівняно з електродними потенціалами для Pt^{2+} (1,19 В), Au^+ (1,83 В) тощо, потенціал для Ag^+ (0,8 В) і Cu^{2+} (0,34 В) значно менший. Крім того, Ag і Cu вимагають низької вільної енергії Гіббса для утворення оксидів, на відміну від інших металів, таких як Ir , Pt і Ni . Отже, Ag^+ і Cu^{2+} легко розчиняються електрохімічним способом і є очевидним вибором для пристроїв ЕСМ. Зростання металевої нитки також залежить від типу ізоляційного матеріалу, на основі твердого електроліту, на основі оксидного електроліту або на основі органічного електроліту [115]. Системи ЕСМ на основі твердого електроліту на основі H_2O [116], $Ag-Ge-Se$ [117], Ag_2S [118], $GeTe$ [119], GeS [120], тощо мають іонну провідність. У цих системах із застосуванням позитивного зміщення на активних електродах, таких як Ag або Cu , катіони (Ag^+ або Cu^+) можуть утворюватися з цих електродів у процесі окислення. Утворені дефекти можуть переноситися через шар твердого електроліту та зменшуватися на шарі інертного електрода, наприклад TiN і Pt . У системах на основі твердого електроліту металева нитка зазвичай розвивається від сторони інертного електрода до сторони активного електрода. Наступний процес резистивного перемикання є ефектом процесу окислення/відновлення крихітної ділянки металевої нитки.

У порівнянні зі звичайними пристроями ЕСМ на основі твердого електроліту, катіони мають низьку розчинність і коефіцієнти дифузії в системі оксидного електроліту; отже, механізм відрізняється від традиційного. Для будь-якої даної електролітної системи іонна провідність залежить від потоку іонів металу в цій системі, наприклад, у системі на основі оксидного електроліту потік іонів Cu на 10 порядків менший, ніж у твердих електролітних системах (тобто $Cu/CuS/Pt$) [121]; отже, нижча іонна провідність присутня в пристроях ЕСМ на основі оксидного електроліту. Таким чином, у системі на основі оксидного електроліту ($Cu/ZrO_2/Pt$) рухливі іони металу можуть об'єднуватися з електронами в оксидному шарі та відновлюватися в будь-якому місці всередині шару, що призводить до

утворення металевої нитки з активного шару електрода до сторони інертного електрода. У системі на основі органічного електроліту, наприклад в роботі [122], напрямок росту нитки подібний до ЕСМ на основі оксиду.

В іншому підході активні метали можуть бути осаджені або створені у формі нанокристалів у зміщених умовах. Про утворення іонного електронного провідного каналу як фазою аргентиту Ag_2S , так і нанокристалами Ag було повідомлено Сю та ін. [123]. Процес призводить до утворення нанокристалів Ag з катода. Тіан та інші повідомляли про пристрій ЕСМ, виготовлений із нанокристалів Ag у структурі $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$ [124]. Перемикання засноване на процесі масообміну Ag . Залежне від часу вимірювання показує зміну розміру кластера Ag шляхом збереження нанопроміжку між сусідніми кластерами. Рух кластера Ag відбувався в напрямку прикладеного електричного поля. Процес призводить до утворення нанокристалів Ag з катода. Про органічні пристрої RRAM повідомляють Гао та ін. [125]. Цікаво, що зародження нанокристалів Ag починається з області органічного шару. Із збільшенням часу напруги зростає кількість нанокристалів, агломерованих разом, і збільшується розмір ланцюга, що призводить до утворення металевої нитки в пристрої.

У пристроях VCM у процесі перемикання в основному домінує міграція іонів кисню або кисневих вакансій. Така система може бути розроблена з інертними металами з одного боку, які важко окислюються, такими як Pt , Au та Ir , і окислювальними металами з іншого боку, такими як Al , Ti , Nb тощо; після окислення окислений метал не може легко повернутися до початкової форми. Багато ізоляційних матеріалів, такі як: TiO_x [126], NiO_x [127], HfO_x [128], TaO_x [129], AlO_x [130], і WO_x [131], разом з нітридами, такими як AlN [132] і NiN [133], були досить ретельно вивчені. У таких системах валентність оксидів або нітридів буде змінена внаслідок міграції позитивно заряджених вакансій кисню або вакансій азоту під дією зовнішнього електричного поля. У пристроях VCM іони кисню дрейфують до верхньої межі розділу; негратчасті іони кисню будуть накопичуватися або

формувати багатий киснем міжфазний шар. У цьому стані межа розділу електрод-ізолятор буде поводитися як резервуар кисню, а створені точкові дефекти в оксидному шарі призведуть до залежного від електричного поля м'якого пробою діелектричної плівки.

Фазовий перехід оксидів, особливо перехід метал-ізолятор, є перспективним ресурсом резистивного перемикання, в якому опір змінюється за рахунок переходу фази з металевої в ізолятор або навпаки. Повідомлялося про кілька матеріалів у цьому класі, таких як елементи групи VB: VO_2 [134], NbO_2 [135] і Ca_2RuO_4 [136], які демонструють перехід метал-ізолятор. Пам'ять Мотта — це особливий тип нових енергонезалежних пристроїв, який базується на принципі переходів метал-ізолятор [137].

Джоулеве нагрівання через прикладене електричне поле може збільшити внутрішню температуру пристроїв RRAM і змінити внутрішні хімічні умови фазового переходу. Як правило, резистивне перемикання, викликане цим процесом, є однополярним через сильний тепловий ефект. PCM є яскравим прикладом цієї категорії. Крім того, кілька оксидів перехідних металів можуть демонструвати цей тип перемикання. Такі матеріали, як NiO , CoO та Nb_2O_5 на основі пристроїв RRAM на основі термохімічної реакції, були досліджені в роботі [138]. У структурі Pt/ZnO/Pt в операції RESET домінував процес нагрівання Джоуля, який забезпечує достатню кількість енергії для термохімічного руйнування провідної нитки, багатой Zn, і перемикання пристрою [139]. Переходи метал-ізолятор у двошарових пристроях RRAM на основі $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_x$ було досліджено в роботі [140].

Досі було досліджено багато матеріалів як ізоляційних шарів для потенційного кандидата в RRAM. Доступний широкий спектр матеріальних систем, таких як халькогеніди, перовскіти, твердотільні електроліти, оксиди перехідних металів і органічні сполуки. Загалом, матеріали можна розділити на дві групи, тобто неорганічні та органічні ізоляційні шари. Для стабільної роботи RRAM найкращим варіантом є неорганічні матеріали. Проте

економічно ефективні прості процеси виготовлення та гнучкі можливості виготовлення пристроїв є ключовими перевагами органічної RRAM (зазвичай полімерів і систем з малими молекулами). Широко досліджуються пристрої RRAM з AlO_x , SiO_x , TiO_x , CoO_x , NiO_x , CuO_x , ZnO_x , ZrO_x , HfO_x , TaO_x , TiO_x і WO_x і складними оксидами, такими як SrTiO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ і BiFeO_3 . В якості ізоляційних шарів досліджуються як одношарові, так і двошарові пристрої. Поряд з декількома матеріалами було досліджено застосування вуглецю як електродного матеріалу, перемикаючого шару, а також як бар'єрного шару в пристроях RRAM [141-149].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Систематизовано й проаналізовано дані про використовувані зараз CMOS та NAND запам'ятовуючі пристрої та альтернативний їм новий тип пам'яті - резистивний.

Визначено, що, на сьогодні, технологіям резистивної пам'яті з довільним доступом притаманне значне різноманіття структурних модифікацій з використанням різних систем та матеріалів з, відповідно, різними фізичними механізмами резистивного перемикання.

Для зберігання та зчитування інформації з комірки RRAM використовується оборотна зміна опору комірки між двома стабільними станами.

Основними вважаються OxRAM, CBRAM та PCM пам'яті.

РОЗДІЛ 2. МЕТОД ФУНКЦІОНАЛУ ЕЛЕКТРОННОЇ ГУСТИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ ПСЕВДОПОТЕНЦІАЛІВ В ОБЕРНЕНОМУ ПРОСТОРИ: ДЕТАЛІ ТА ТЕСТОВІ ПРИКЛАДИ

Другий розділ присвячено аналізу й опису методів, що використовуються в сучасній квантовій фізиці багаточастинкових систем і становлять основу алгоритму авторського пакета комп'ютерних програм, за допомогою яких отримано результати роботи. Наведено детальний опис способу отримання властивостей основного стану багаточастинкових систем в рамках схеми функціонала густини з використанням нелокальних зберігаючих норму псевдопотенціалів. Дано явні вирази для матричних елементів псевдопотенціалу та Фур'є-компонентів повної густини валентного заряду. Розрахунок основного стану електронної підсистеми твердого розчину кремній-германій розглядався як тестовий.

2.1. Опис методів функціонала електронної густини та псевдопотенціала з перших принципів

Успіхи в розумінні електронних властивостей твердих тіл пояснюються виключно використанням зонної теорії [150], з використанням якої знаходиться енергетичний спектр $E_l(\mathbf{k})$ електронів у твердому тілі як функція електронного хвильового вектора. Залежність $E_l(\mathbf{k})$ використовується для отримання інформації про відгук твердих тіл на зовнішні електричні та магнітні поля та на інші зовнішні впливи.

Використання псевдопотенціалів у формалізмі функціоналу густини (DF) [151, 152] виявилось дуже успішним протягом останніх кількох десятиків років при обчисленні та прогнозуванні властивостей основного стану твердих тіл [153-155].

Цей успіх можна пояснити, головним чином, введенням так званих "нормозберігаючих псевдопотенціалів" [156-158], які мають бажану властивість бути переносимими до оточення, відмінного від того, в якому вони створюються. Інша частина успіху обумовлена тим, що можна отримати результати, які узгоджуються з експериментом, шляхом створення наближення локальної густини (LDA) для обміну та кореляції.

Головні рівняння, що отримуються в рамках формалізму функціонала електронної густини [152], з яких оцінюються властивості основного стану багатоатомної системи мають вигляд:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (i = 1 \dots N) \quad (2.1)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d_3\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.2)$$

із

$$\rho(\mathbf{r}) = e \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.3)$$

Тут $\psi_i(\mathbf{r})$ є одноелектронними хвильовими функціями; індекс i в рівнянні (2.3) пробігає тільки зайняті стани; $\rho(\mathbf{r})$ – густина заряду електронів; N – кількість електронів; ε_i – власні значення оператора повної енергії. Ефективний потенціал $V_{eff}(\mathbf{r})$, який залежить від $\rho(\mathbf{r})$, складається з зовнішньої частини, обумовленої ядрами, кулонівської (або Хартрі) частини, обумовленої електрон-електронною взаємодією та обмінно-кореляційної частини, яка дорівнює функціональній похідній від суми обмінної та кореляційної енергій $E_{xc}[\rho]$ взятій по $\rho(\mathbf{r})$. Зазначимо, що тут одиниці СІ будуть використовуватися всюди; отже, величини \hbar , m , e , ε_0 мають добре відомі значення СІ (m , e – маса, заряд електрона).

Зовнішній потенціал $V_{eff}(\mathbf{r})$ замінюється сумою (нелокальних) іонних псевдопотенціалів. У зв'язку з цим, кількість електронів N змінюється на

(меншу) кількість валентних електронів, а хвильові функції $\psi_i(\mathbf{r})$ для періодичного потенціалу замінюються псевдо-блохівськими хвильовими функціями $\varphi_{n,k}^{ps}(\mathbf{r})$, де n – зонний індекс для валентних електронів, \mathbf{k} – хвильовий вектор із першої зони Бриллюена (1 BZ). Рівняння (2.3) замінюється на:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{v}{(2\pi)^3} \int_{1BZ} \rho_k(\mathbf{r}) d_3\mathbf{k} \quad (2.4.a)$$

Із

$$\rho_k(\mathbf{r}) = e \sum_{n,occ} |\varphi_{n,k}^{ps}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.4.b)$$

У рівнянні (2.4.a) v є об'ємом елементарної комірки, а сума в рівнянні (2.4.b) пробігає всі зайняті стани валентних електронів з незводимими хвильовими векторами \mathbf{k} . Ці стани нормуються на об'єм комірки.

У LDA-наближенні обмінно-кореляційний потенціал $V_{xc}(\mathbf{r})$ апроксимується (локально) функціоналом від $\rho(\mathbf{r})$ наступним чином:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{d(\rho \varepsilon_{xc}(\rho))}{d\rho} \quad (2.5)$$

де $\varepsilon_{xc}(\rho)$ – сума обмінної та кореляційної енергій електрона в «електронному газі» з рівномірною густиною заряду ρ .

У багатьох розрахунках оптимальним для використання є формалізм імпульсного (оберненого) простору, тобто розкладання хвильових функцій, густини валентного заряду, потенціалів, повної енергії, механічних сил тощо за плоскими хвилями. В цьому підході не вимагається ніяких апріорних припущень щодо форми цих функцій. Використання плоских хвиль в якості базису виявляється особливо добре підходящим для так званих відкритих структур (наприклад, алмазу і цинкової обманки – структур, кристалічні ґратки, подібні до яких мають багато напівпровідників), також він придатний для розгляду систем з більш локалізованими електронами (наприклад,

перехідні метали) за рахунок включення локалізованих орбіталей в базисний набір (набір змішаних базисів) або за рахунок збільшення розміру розкладу за плоскими хвилями.

Для розв'язання задачі, що складається з рівнянь (2.1) – (2.3), доповнених вищевказаними змінами, в імпульсному просторі, псевдохвильова функція зручно розкладається за плоскими хвилями наступним чином:

$$\varphi_{n,k}^{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (2.6)$$

де \mathbf{G} – вектор оберненої ґратки, $c_{n,k}(\mathbf{G})$ – коефіцієнти Фур'є у розкладі хвильової функції, що задовольняють наступному набору рівнянь:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E_n(\mathbf{k}) \right] c_{n,k}(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') c_{n,k}(\mathbf{G}') = 0. \quad (2.7)$$

Тут $E_n(\mathbf{k})$ – власні значення енергії для незведимих хвильових векторів \mathbf{k} . Фур'є-компоненти ефективного потенціалу $V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$ визначаються як:

$$V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \equiv \frac{1}{N_c v} \int \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] V_{eff}(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d_3 r. \quad (2.8)$$

N_c – кількість одиничних комірок, що містяться в кристалі.

2.2. Деталі обчислення властивостей основного стану багатоатомних систем

2.2.1. Фур'є-компоненти ефективного потенціалу

Оскільки потенціал $V_{eff}(\mathbf{r})$ є сумою трьох складових, то його Фур'є-образ $V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$ теж є сумою трьох складових. Із них, потенціали $V_{xc}(\mathbf{r})$ та $V_H(\mathbf{r})$ є локальними потенціалами, їх Фур'є-компоненти залежать тільки від різниці векторів $(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$. Отже ефективний потенціал в оберненому просторі має вигляд:

$$V(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = V_{ps}^{ion}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') + V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \quad (2.9)$$

Де $V_{ps}^{ion}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')$ – Фур'є-компонент іонного псевдопотенціалу.

Найкращим вибором і на сьогодні для іонного псевдопотенціалу є нормозберігаючі псевдопотенціали [156-158], які створюються таким чином, що забезпечується високий ступінь переносимості до оточення, яке має відмінну атомну конфігурацію від тої, в якій вони побудовані.

Повний іонний псевдопотенціал для кристала замінює $V_{eff}(\mathbf{r})$ в рівнянні (2.2):

$$V_{ps}^{ion}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_j V_{ps,j}^{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}^{(j)}) \quad (2.10)$$

де

$$V_{ps,j}^{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}^{(j)}) = \sum_l V_{l,j}^{ion}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}^{(j)}) \mathcal{P}_l(\mathbf{r}, \mathbf{R} + \mathbf{t}^{(j)}). \quad (2.11)$$

Сумування проходить за векторами ґратки Браве \mathbf{R} , векторами, що вказують позиції атомів в базисі в межах примітивної комірки $\mathbf{t}^{(j)}$ та орбітальним квантовим числом l . $\mathcal{P}_l(\mathbf{r}, \mathbf{R} + \mathbf{t}^{(j)})$ – оператор, який проектує функції, що залежать від вектора прямого простору \mathbf{r} , на власні функції оператора орбітального моменту з певним квантовим числом l , центрованого

у позиції $\mathbf{R} + \mathbf{t}^{(j)}$. Іонні псевдопотенціали, що використовуються у розкладі рівняння (2.11), які параметризовані Бечелетом та ін. [157] є сумою:

$$V_l^{ion}(\mathbf{r}) = V_{l0}(\mathbf{r}) + \Delta V_l(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

локальної (незалежної від квантового числа l) частини:

$$V_{l0}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[(Z_V/r) \operatorname{erf}(r(\alpha_0)^{1/2}) - \sum_{i=1}^5 c_i(l_0) \exp(-\alpha_i(l_0)r^2) \right] \quad (2.13)$$

та нелокальної (залежної від квантового числа l) поправки:

$$\Delta V_l(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (1 - \delta_{l,l_0}) \sum_{i=1}^5 c_i(l) \exp(-\alpha_i(l)r^2). \quad (2.14)$$

Z_V – валентний заряд, δ_{l,l_0} – символ Кронекера.

Параметри $\alpha_0, \alpha_i(l_0), c_i(l_0)$ ($i = 1 \dots 5$) та $\alpha_i(l), c_i(l)$ ($i = 1 \dots 5, l \neq l_0, l \leq 2$) зведені в таблицю Бечелетом та ін. [158] для всіх елементів таблиці Менделєєва. Якщо в кристалі один тип атомів, то індекс j може бути опущений в рівняннях (2.10) та (2.11). Використовуючи рівняння (2.8) та (2.10), формується вираз:

$$V_{ps}^{ion}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \left[V_{l_0}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \sum_l \Delta V_l(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') \right] \quad (2.15)$$

де

$$S(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = (v_{at}/v) \sum_j \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{t}^{(j)}]$$

$$V_{l_0}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = (1/v_{at}) \int_{Ncv} \exp[-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] V_{l_0}(\mathbf{r}) d_3\mathbf{r} \quad (2.16)$$

та

$$\Delta V_l(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = (1/v_{at}) \int_{Ncv} \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \Delta V_l(\mathbf{r}) \mathcal{P}_l(\mathbf{r}, \mathbf{0}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}] d_3\mathbf{r}. \quad (2.17)$$

(v_{at} – це об'єм, що приходить на атом.) Інтеграли (2.16) і (2.17) можуть бути знайдені шляхом підстановки в них виразів (2.13) і (2.14), і в результаті:

$$V_{l_0}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = -(e^2/\varepsilon_0 v_{at}) \left[(Z_V/q^2) \exp(-q^2/4\alpha_0) - (\pi/16)^{1/2} \sum_{i=1}^5 c_i(l_0) \alpha_i^{-3/2}(l_0) \exp(-q^2/4\alpha_i(l_0)) \right] \quad (2.18)$$

де

$$q = |\mathbf{G} - \mathbf{G}'| \text{ та}$$

$$\Delta V_l(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = (e^2/\varepsilon_0 v_{at}) P_l(\cos\gamma) \sum_{i=1}^5 c_i(l) F_{l, \alpha_i(l)}(|\mathbf{k} + \mathbf{G}|, |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|) \times (1 - \delta_{l, l_0}) \quad (2.19)$$

де P_l – це функція Лежандра, $\cos\gamma = (\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{G}') / (|\mathbf{k} + \mathbf{G}| |\mathbf{k} + \mathbf{G}'|)$, отже сформувався вираз:

$$F_{l, \alpha}(K, K') = (\pi/4\alpha) (KK')^{-1/2} I_{l+1/2}(KK'/2\alpha) \exp\left(-\frac{K^2 + K'^2}{4\alpha}\right). \quad (2.20)$$

У рівнянні (20) I – модифікована функція Бесселя першого роду. Оскільки для практичного застосування вираз (2.20) потрібно оцінювати лише для $l = 0, 1, 2, 3$, функції, які використовуються, не складніші, ніж кілька гіперболічних синусів та косинусів.

Останні два члени в рівнянні (2.9) можуть бути обчислені через Фур'є-компоненти $\rho(\mathbf{G})$ густини валентного заряду. Потенціал Хартрі (другий член в (2.2)) залежить від $\rho(\mathbf{r})$ через рівняння Пуассона; співвідношення між їх Фур'є-компонентами є простим лінійним. У LDA-наближенні обмінний та кореляційний потенціали є функціями $\rho(\mathbf{r})$ (див. рівняння (2.5)), для якого ми можемо використати форму Сіперлі-Олде для обміну й кореляції, параметризовану Педью-Зунге. Знаючи Фур'є-компоненти $\rho(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$, чисельно розраховується $V_{xc}(\mathbf{r})$ на сітці точок в примітивній комірці з подальшим Фур'є-перетворенням і отримується $V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$.

2.2.2. Симетризована густина заряду

З наведеного вище ясно, що вирішальна величина, яка підлягає обчисленню, – це густина валентного заряду $\rho(\mathbf{r})$, задана рівняннями (2.4.а) та (2.4.б). Виявлення особливих точок в першій зоні Бриллюена [159-160] призводить до можливості заміни інтеграла в рівнянні (2.4.а) на суму за дуже небагатьма спеціальними \mathbf{k} -точками з відповідними ваговими коефіцієнтами w_{k_s} ($\sum_{k_s} w_{k_s} = 1$; ми позначимо спеціальні точки \mathbf{k} індексом s):

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k_s} w_{k_s} \langle \rho_{k_s}(\mathbf{r}) \rangle_T. \quad (2.21)$$

Тут $\langle \rho_{k_s}(\mathbf{r}) \rangle_T$ – симетризована густина заряду в \mathbf{k}_s по відношенню до повної точкової групи T , яка пов'язана з просторовою групою кристала:

$$\langle \rho_{k_s}(\mathbf{r}) \rangle_T = \frac{1}{N_T} \sum_{\alpha \in T} \rho_{\alpha k_s}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

де N_T – кількість операцій α в точковій групі T .

Рівняння (2.22) показує, що $\rho_{k_s}(\mathbf{r})$ слід обчислювати не тільки в особливих точках \mathbf{k}_s , а і в еквівалентних точках $\alpha \mathbf{k}_s$. Можна показати, проте, що існує співвідношення між хвильовою функцією в \mathbf{k}_s та $\alpha \mathbf{k}_s$, що призводить до можливості знаходження $\rho(\mathbf{r})$ із розрахунків тільки в спеціальних точках \mathbf{k}_s . Фур'є-компоненти повної густини валентного заряду знаходяться з використанням виразу:

$$\rho(\mathbf{G}) = \frac{e}{N_T} \sum_{k_s} w_{k_s} \sum_{\alpha \in T} \exp[i\alpha \mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}(\alpha)] \sum_{n, occ} \sum_{G'} C_{n, k_s}(\mathbf{G}' + \alpha \mathbf{G}) C_{n, k_s}^*(\mathbf{G}') \quad (2.23)$$

де $\boldsymbol{\tau}(\alpha)$ – це непримітивна трансляція, пов'язана з α при виконанні операції точкових груп, і C^* – це комплексне спряження C .

Використовуючи рівняння (2.23) для обчислення $V_{xc}(\mathbf{r})$ і $V_H(\mathbf{r})$, можна знайти самоузгоджений потенціал екранування (тобто, суму потенціалу Хартрі і обмінно-кореляційного потенціалу), починаючи з деякої густини $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$, розраховуючи $V_{xc}^{(0)}(\mathbf{G})$ і $V_H^{(0)}(\mathbf{G})$, розв'язуючи рівняння (2.7) та обчислюючи $\rho^{(1)}(\mathbf{G})$ через рівняння (2.23). З урахуванням обчислених $\rho^{(1)}(\mathbf{G})$, $V_{xc}^{(1)}(\mathbf{G})$ та $V_H^{(1)}(\mathbf{G})$, ця процедура повторюється доти, поки вхідний потенціал екранування, який використовується для розв'язання рівняння (2.7), не буде знаходитися в межах певної наперед заданої точності, і дорівнювати величині цього потенціалу, яку розраховано при розв'язку рівняння (2.7).

2.2.3. Умови обрізання базису плоских хвиль

При обчисленнях нескінченна сума за векторами \vec{G} має бути обмежена. Ця можливість обмеження базису плоских хвиль ґрунтується на тому, що потенціал Кона-Шема $V^{KS}(\vec{G})$ швидко збігається зі зростанням модуля вектора \vec{G} . Тому, для кожної точки \vec{k} зони Бриллюена у базис додають лише ті вектори \vec{G} , кінетична енергія на яких менша за вибране попередньо максимальне значення, що має назву енергія обрізання:

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.24)$$

Використовуючи базис, обраний таким чином, точність обчислень у межах теорії функціонала електронної густини контролюється лише параметром E_{cut} [173].

2.2.4. Початковий потенціал

Так як на нульовій ітерації ще не існує значення електронної густини, на основі якої розраховуються екрануючі потенціали – кулонівський та обмінно-кореляційний, то в якості затравкового повного кристалічного потенціалу використовувався іонний псевдопотенціал, що екранований діелектричною функцією $\varepsilon(\vec{G})$:

$$V_{kr}(\vec{G}) = \frac{V_{ion}^{ps}(\vec{G})}{\varepsilon(\vec{G})}. \quad (2.25)$$

Явний вираз $\varepsilon(\vec{G})$ надто складний, тому було використане більш просте наближення Томаса-Фермі, в якому $\varepsilon(\vec{G})$ подається у вигляді:

$$\varepsilon(\vec{G}) = 1 + \frac{3}{2} * \frac{4\pi z e^2}{\Omega G^2 E_f^0} \quad (2.26)$$

де $E_f^0 = (3\pi^2 z / \Omega)^{2/3}$ – енергія Фермі вільного електронного газу, z – число електронів, що знаходяться в об'ємі Ω . Перед другим доданком уведено множник $3/2$, який потрібний, щоб отримати вірну довгохвильову границю.

2.2.5. Зонне інтегрування: особливі моменти для розрахунків суперґраток та суперкомірок

Розрахунки на суперґратках різної орієнтації, заморожені фонони, домішки в суперкомірках та інші суперструктури часто передбачають порівняння результатів двох або більше різних елементарних комірок (геометрії). Всі вони вимагають оцінки інтегралів за зоною Бриллюена, які апроксимуються за допомогою так званих методів «спеціальних точок». Щоб мінімізувати систематичні числові похибки, краще використовувати той самий (еквівалентний) набір «спеціальних точок» у кожній геометрії. Однак обчислювальне навантаження зростає лінійно з кількістю k точок, при цьому дві хвильові функції з близькими хвильовими векторами в заданому діапазоні будуть дуже схожими. Таким чином, щоб мінімізувати обчислювальні зусилля, власні значення та власні функції обчислюються на спеціальних наборах, що складаються з кінцевої кількості k точок, які, як очікується, будуть репрезентативними для всієї зони Бриллюена. У минулому багато зусиль було спрямовано на розробку ефективного набору k точок, які точно описують повну енергію. Зокрема, підхід рівномірної k -точкової сітки, запропонований Монкхорстом і Паком (МП) [161], широко використовувався в розрахунках різних твердотільних систем. Для певної суперґратки повна енергія завжди збігається зі збільшенням густини сітки МП. Маков та інші [162] ввели альтернативну схему вибірки по зоні Бриллюена, в якій сітка залежить від типу ґратки. Було показано, що ця схема вибірки забезпечує швидшу конвергенцію повної енергії з використанням меншої кількості k точок для кількох систем [163-164].

Серед багатьох схем вибірки по зоні Бриллюена, розроблених для дефектних систем, найпопулярнішим підходом є використання Γ -точки для достатньо великих суперкомірок. Γ -точкова вибірка забезпечує додаткову економію обчислювальних ресурсів за рахунок того, що хвильові функції є чисто реальними. Для маленьких суперкомірок, однак, вибірка за Γ -точкою

недостатня для представлення всієї зони Бриллюена, і повна енергія значно відрізняється від обчисленої з використанням густішої сітки. Тим не менш, вибірка за Γ -точкою використовувалась у багатьох розрахунках, заснованих на переконанні, що систематичні похибки в повних енергіях мають тенденцію скасовуватися, якщо розміри суперкомірки однакові. Однак було повідомлено, що помилки не скасовуються для деяких систем. Наприклад, помилка, спричинена вибіркою Γ -точки, не скасовується для кремнієвих вакансій [162] і міжвузлових [165] дефектів, коли береться різниця енергій між суперкомірками, що містять дефекти, і суперкомірками ідеального кристала. Крім того, енергії утворення різних власних міжвузлових дефектів у кремнієвій 16-атомній суперкомірці показали похибки приблизно в 1 еВ для Γ -точкової вибірки порівняно з вибіркою 2^3 MP [166]. Таким чином, енергетичну конвергенцію k -точкових сіток слід ретельно вивчати, навіть з огляду на різницю в енергії між дуже подібними системами. Крім повної енергії, атомна релаксація також залежить від густини вибірки по зоні Бриллюена. Повідомлялося, що атомна релаксація сильно залежить від дискретизації k -точки, оскільки відносно невеликі похибки в повній енергії можуть призвести до істотних похибок в атомних силах [167]. Наприклад, Пушка та інші [164] спостерігали, що симетрія найближчих сусідніх атомів навколо вакансії в кремнієвих 32-, 64- і 128-атомних суперкомірках залежала від вибірки k -точок. Кларк і Акленд [168] виявили, що за допомогою 64-атомної кремнієвої суперкомірки розраховані атомні сили в Γ -точці недостатньо сходилися, щоб створити надійну структуру дефекту. Джихе Шим і Еок-Кюн Лі [169] досліджували систему вакансій алмазу, в якій атоми, що знаходяться поруч із вакансією, зазнають значної зовнішньої релаксації. Метод Γ -точок дає помилково великі атомні релаксації через сильне відштовхування між електронами на рівнях вироджених дефектів, і ця помилка зростає пропорційно до кількості електронів на рівні дефектів.

Обґрунтуємо метод Γ -точок, розглянемо суперкомірку, яка містить лише кілька елементарних комірок Браве. Більшу зону Бриллюена такої

елементарної комірки можна відтворити шляхом повторення меншої зони Бриллюена суперкомірки з використанням зворотних векторів ґратки \mathbf{G} . Припустимо, що суперкомірка була відібрана лише з Γ -точкою. При періодичному повторенні цієї зони Бриллюена, Γ -точка розвернеться на набір k -точок, що відповідає зоні Бриллюена елементарної комірки. Вихідна Γ -точка все ще присутня, але її зображення відповідатимуть іншим k -точкам у зоні Бриллюена комірки, як показано на Рис. 2.2.5.1. Те саме відбувається з точками, відмінними від Γ -точки.

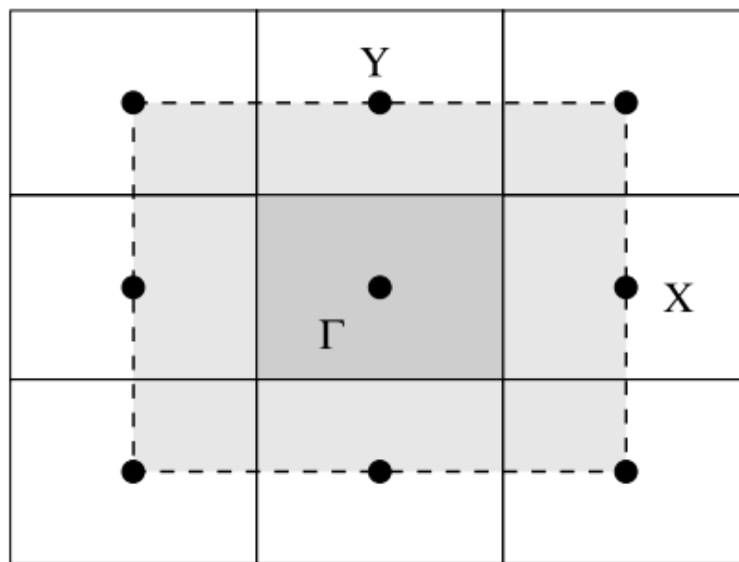


Рис. 2.2.5.1. Зона Бриллюена двовимірної прямокутної ґратки (пунктирна лінія, сірий фон), що включає зону Бриллюена суперкомірки, подвоєної в двох напрямках (темний прямокутник у центрі). Вектори зворотної ґратки суперкомірки становлять половину векторів ґратки елементарної комірки. Коли повторюється зона Бриллюена суперкомірки, різні k -точки розгортаються в густий набір k -точок у (більшій) зоні Бриллюена елементарної комірки [170]

Це означає, що вибір більшої суперкомірки еквівалентний розгляду елементарної комірки Браве, але з більш густою вибіркою її зони Бриллюена. Відповідність не є ідеальною, тому що повторно згорнуті k -точки не можна вибирати за бажанням, як у випадку справжніх k -точок. Вони однозначно визначаються формою суперкомірки. У межах нескінченно великої

суперкомірки її зона Бриллюена стає точкою (фактично Γ -точкою), а її повторення передбачає рівномірну та нескінченно густу вибірку зони Бриллюена елементарної комірки.

Недоліком підходу суперкомірки є те, що симетрія елементарної комірки, яка дозволяє нам розглядати лише незвідиму частину зони Бриллюена, не обов'язково може бути використана. Крім того, більша суперкомірка передбачає більшу кількість електронів і базисних функцій із збільшеними обчислювальними витратами, які не компенсують меншу кількість k -точок, необхідних для вибірки зони Бриллюена. Тому суперкоміркам надають перевагу лише тоді, коли очікуються атомні перегрупування, що перевищують розмір елементарної комірки. В іншому випадку найбільш економічною стратегією є представлення системи з мінімальною коміркою та вибіркою зони Бриллюена з мінімальною кількістю k -точок, що забезпечує відповідну збіжність сум по зоні Бриллюена.

2.2.6. Тестовий приклад застосування функціоналу електронної густини і псевдопотенціалу із перших принципів для визначення змін електронної будови алмазоподібних структур від кристалу кремнію до плівки

Точність виконання комп'ютерних обчислень забезпечується обраними методами й наближеннями, що використані в розрахунковому алгоритмі. Програмний комплекс [172], який застосовується нами, використовує першопринципні формалізми (формалізм електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів Бечелета-Хемена-Шльоттера [158], Фур'є-перетворення в періодичних системах, інтегрування по зоні Бриллюена, обмінно-кореляційний потенціал в локальному наближенні в схемі Сіперлі-Олде, що була параметризованою Педью-Зунге [180]), які, за умови їх коректного застосування, не передбачають оцінки похибки. Похибки у розрахунках з використанням згаданих методів виникають і пов'язуються із чисельним інтегруванням, диференціюванням, обмеженням нескінченних сум при розрахунках обмінно-кореляційних потенціалів, інтегруванні по скінченному числу точок у ЗБ, обмеженні ітерацій самоузгодження тощо. Інтегрування по ЗБ замінювалося розрахунком в Γ -точці. Реалізація обрізання кількості плоских хвиль в розкладі хвильової функції відбувалася через використання пробних розрахунків та оцінки фізичності отриманих результатів (розподілу в просторі електронної густини, величини проміжку в енергетичному електронному спектрі між останнім зайнятим станом та першим збудженим) із загальних уявлень щодо структури, модель якої створювалася, або шляхом співставлення їх із результатами обчислень, що були розраховані іншими авторами; у переважній кількості випадків число плоских хвиль було обране в районі близько 20 хвиль на атом у базисі.

Атомний базис не оптимізувався. По суті, усі методи прогнозування кристалічної структури потребують виконання локальних геометричних релаксацій на певному етапі алгоритму. Оптимізація типу I включає

релаксацію поверхневих структур для заданих кристалічних топологій і локальну релаксацію навколо точкового дефекту в кристалах. По суті, шукають найближчий локальний мінімум більш-менш відомої структурної топології. Неможливість виконати таку оптимізацію в розрахунках електронних характеристик матеріалів спричиняє помилку до кількох меВ/ат [171].

Ітерації самоузгодження в розв'язках рівняння Кона-Шема нами не здійснювалися.

Для визначення змін електронної будови кремнію при його трансформації від кристалу до плівки твердого механічно напруженого розчину кремній-германій розроблялись та аналізувались такі атомні об'єкти [182]: 1 – нескінченна вільно підвішена плівка кремнію з обмежуючими поверхнями, що паралельні до кристалографічних вісей a, b ; 2 – нескінченна плівка кремнію з системою дефектів типу «вилучена атомна площа (100)»; 3 – нескінченна плівка кремнію з дислокаціями, що заповнені сріблом; 4 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$; 5 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; 6 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; пустоти дислокацій повністю заповнені сріблом; й було доведено беззаперечний факт, що зміни в організації будови атомних систем приводять до змін в організації розподілів станів валентних електронів.

Для порівняння наведемо спочатку густину електронних станів для кристала кремнію (Рис. 2.2.6.1) та твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ (Рис. 2.2.6.2).

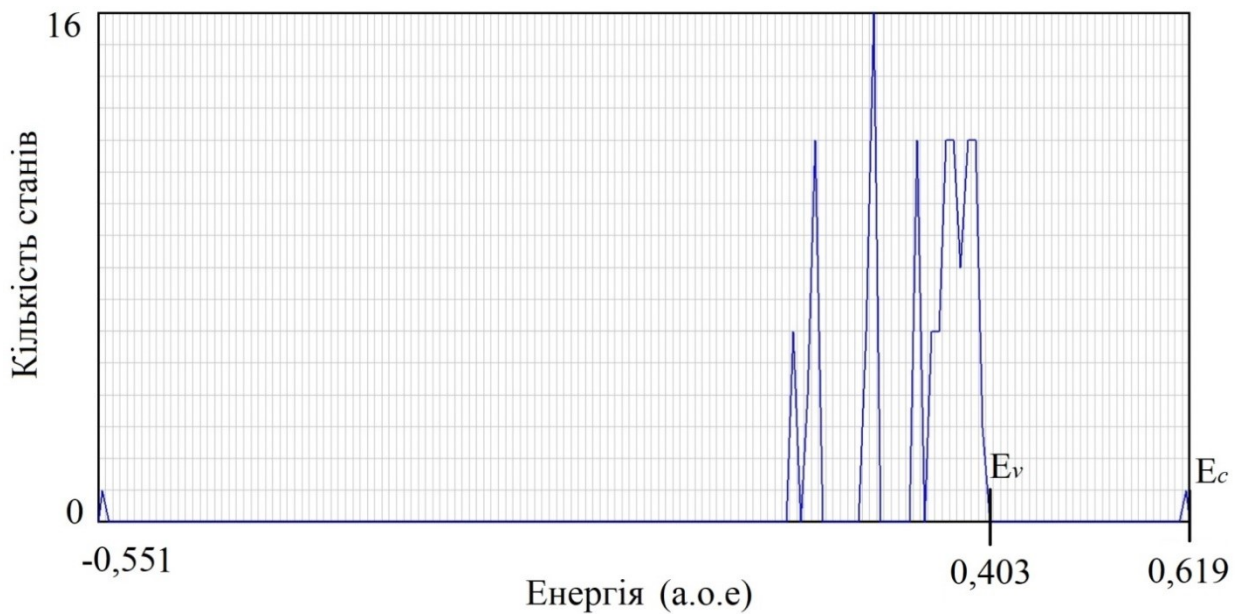


Рис. 2.2.6.1. Густина електронних станів з вказуванням стелі валентної зони (E_v) та дна зони провідності (E_c) для кристала кремнію

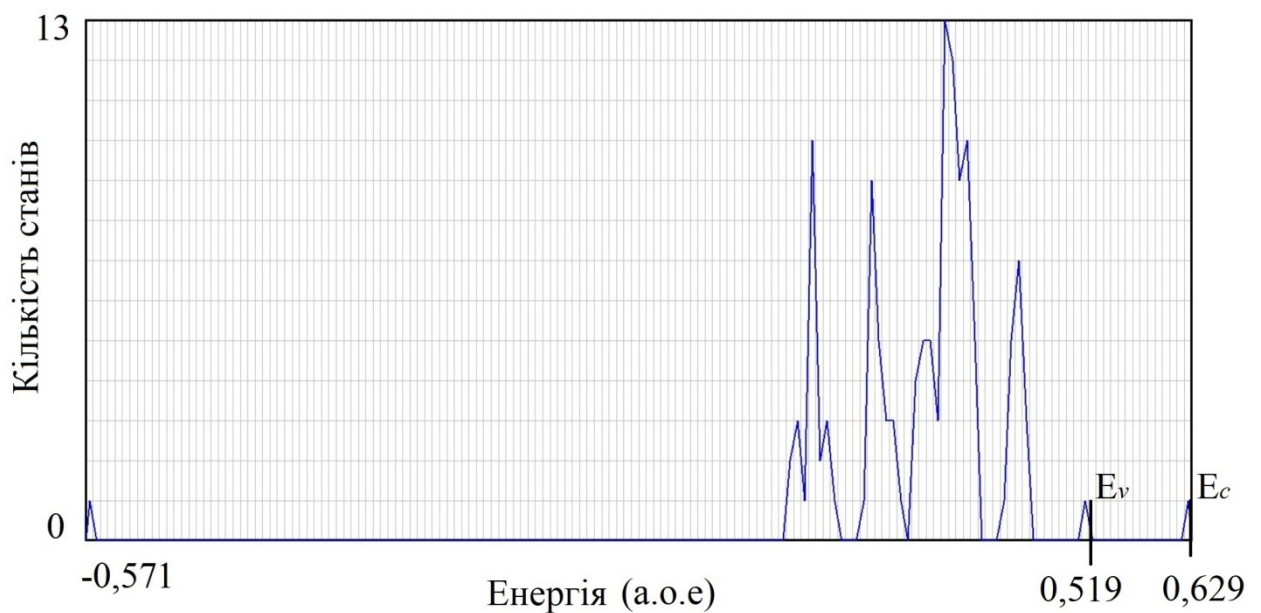


Рис. 2.2.6.2. Густина електронних станів з вказуванням стелі валентної зони (E_v) та дна зони провідності (E_c) для кристала твердого розчину $Si_{0,9}Ge_{0,1}$

Наведений на Рис. 2.2.6.1 розподіл станів для нескінченного кристала Si демонструє характерну для кристала організацію зонної структури, при якій чітко виділяється стеля валентної зони, дно зони провідності, що дає можливість зафіксувати наявність забороненої зони. При цьому, валентна

зона складається із 4-х підзон, що відповідає sp^3 -гібридизації валентних електронів.

Проте, електронна підсистема твердого розчину $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ має особливу будову валентних підзон – можна виділити 6 підзон, на відміну від чистого кристала кремнію (Рис. 2.2.6.2). При цьому заборонена зона чітко фіксується та має ширину, майже наполовину меншу, порівняно з кристалом кремнію.

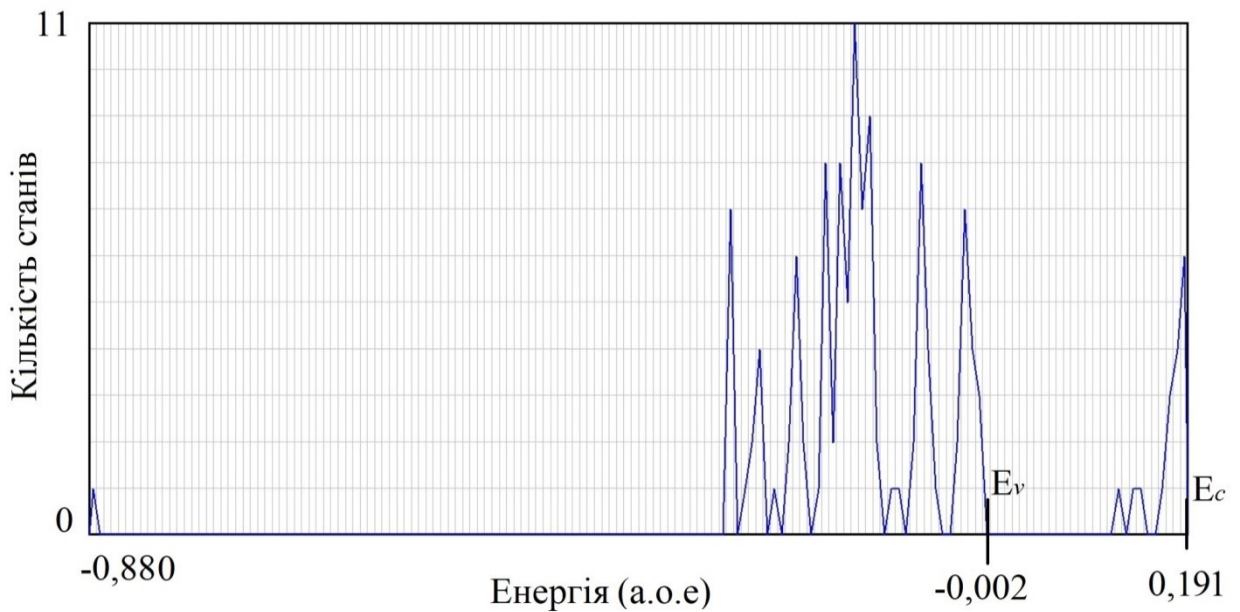


Рис. 2.2.6.3. Густина електронних станів з вказуванням стелі валентної зони (E_v) та дна зони провідності (E_c) нескінченної вільно підвішеної плівки кремнію (об'єкт 1)

Для нескінченної плівки Si з вільними поверхнями (100) та товщиною 10,86 Å фіксується поява станів у забороненій зоні (Рис. 2.2.6.3), що пов'язано з наявністю незавершених зв'язків у поверхневих атомах плівки. Для атомного базису, що використовувався при моделюванні плівок, що обмежені двома поверхнями типу (100), 16 атомів були поверхневими, у яких по 2 валентних електрони не брали участь у створенні ковалентних зв'язків, тобто, формувалися 32 незавершених зв'язки, через що з'явилися 16 станів у забороненій зоні (неврахування спінів дозволяло розташування двом електронам на одному енергетичному рівні). Ці 16 станів, що відповідають

обірваним зв'язкам, розташовані поблизу дна зони провідності (див. Рис. 2.2.6.4). При цьому ширина забороненої зони майже збігається зі значенням, отриманим для кристалу кремнію.

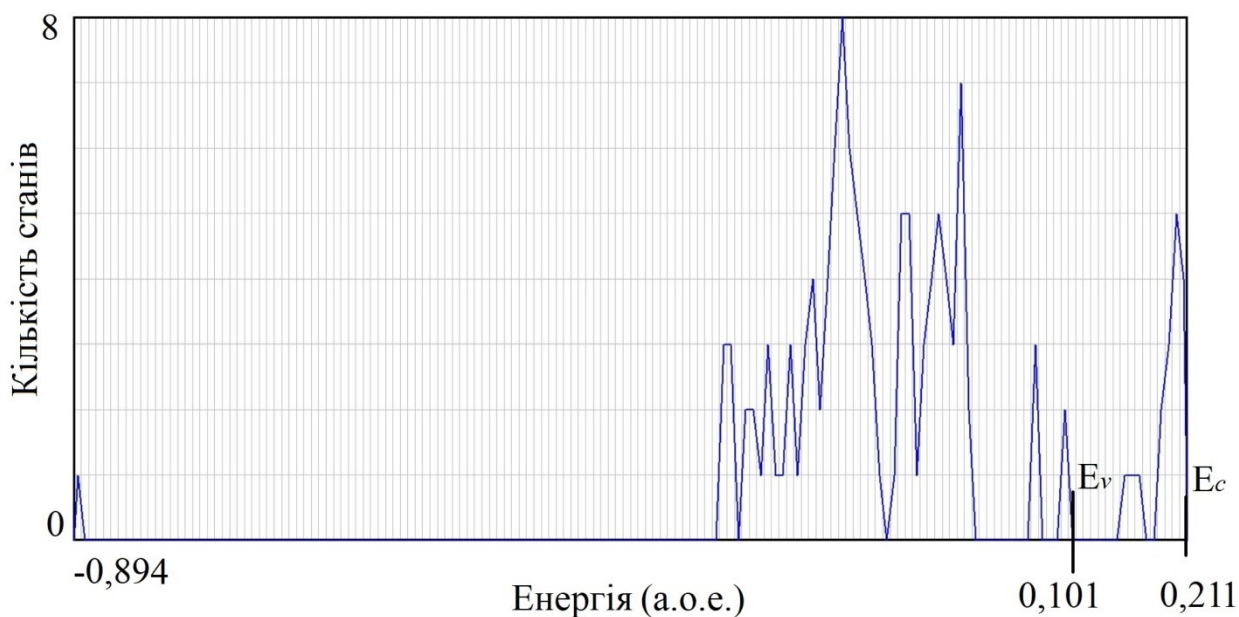


Рис. 2.2.6.4. Густина електронних станів з вказуванням стелі валентної зони (E_v) та дна зони провідності (E_c) механічно напруженої нескінченної плівки твердого розчину $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ (об'єкт 4)

Щодо механічно напруженої плівки твердого розчину $Si_{0,9}Ge_{0,1}$, то енергетичні стани валентних електронів, що пов'язані з незавершеними зв'язками, аналогічно електронам у плівці кремнію, з'являються в забороненій зоні (Рис. 2.2.6.4).

При наявності в плівках дислокацій спектр розподілу електронних станів стає лінійчатим (тобто заселеність енергетичних станів різко знижується від 8-16 до 4), що характерно для молекул (Рис. 2.2.6.5, 2.2.6.6) [192]. Таку трансформацію розподілу станів, при якій більшість дозволених станів можуть заповнюватися двома електронами при умові неврахування спіна в розрахунках, можна пояснити тим, що при внесенні в модель плівки кремнію чи твердого розчину $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ дислокацій створюється сімейство паралельно розташованих нанодротів, для яких подібна картина розподілу електронних станів є характерною [192].

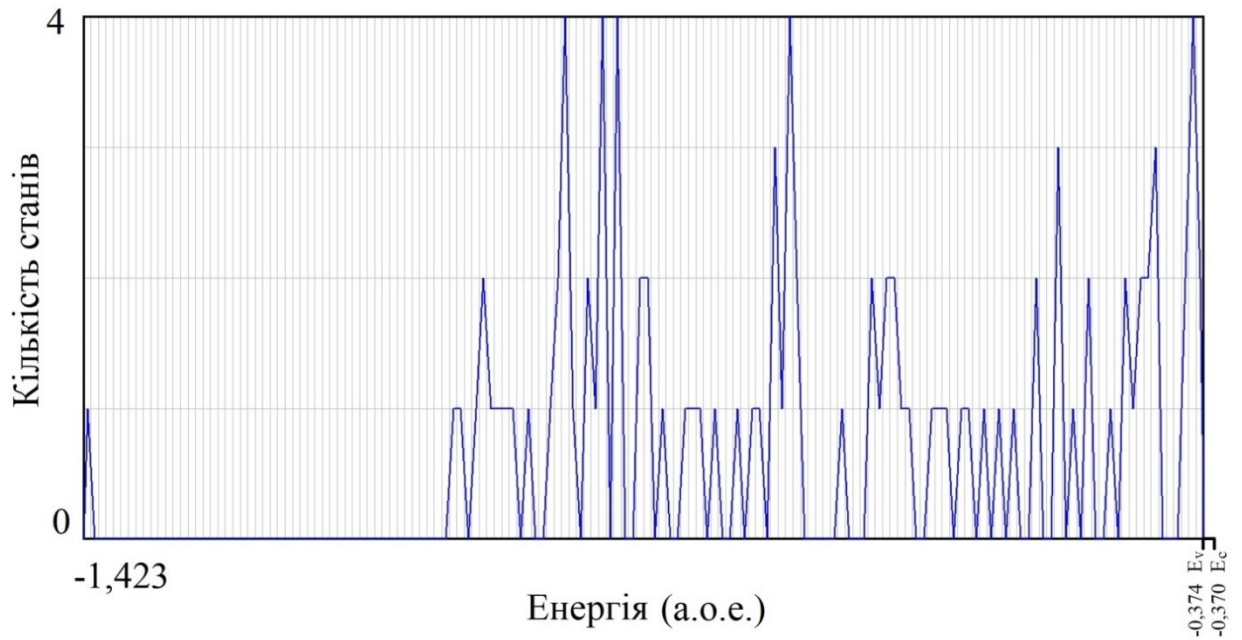


Рис. 2.2.6.5. Густина електронних станів нескінченної плівки кремнію з системою дефектів типу «вилучена атомна площина (100)» (об'єкт 2)

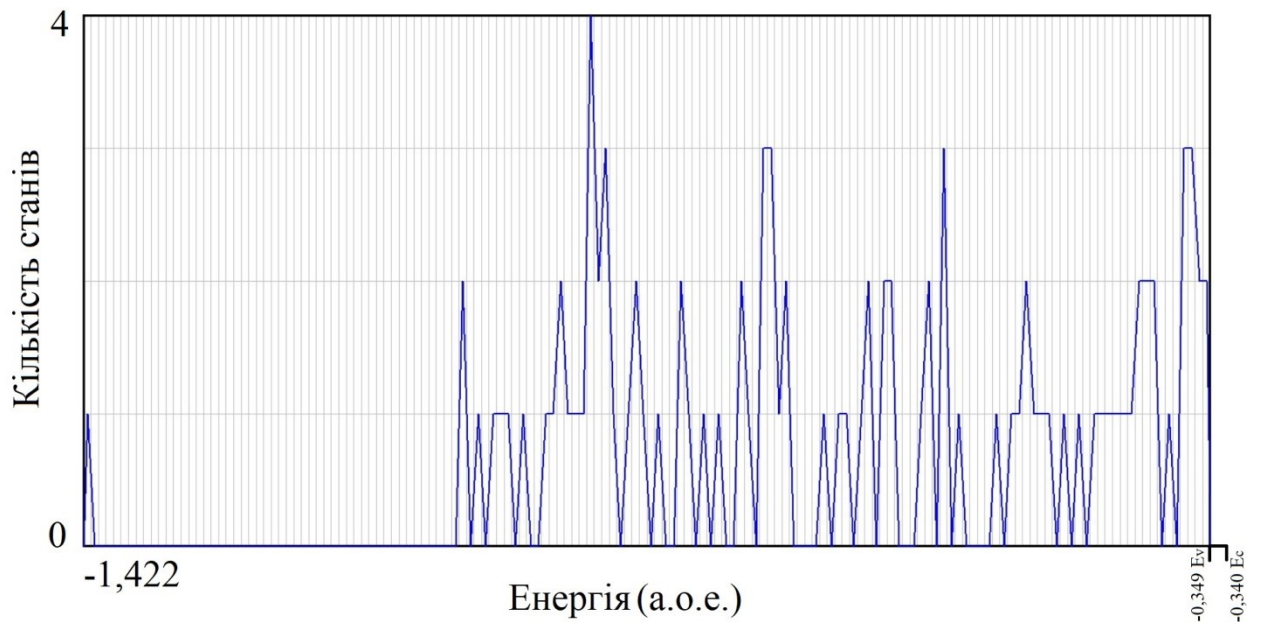


Рис. 2.2.6.6. Густина електронних станів механічно напруженої нескінченної плівки твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями (об'єкт 5)

При заповненні дислокацій сріблом характер розподілу густини електронних станів вказує на те, що досліджуваний об'єкт набуває

металічних властивостей, оскільки заборонена зона відсутня (Рис. 2.2.6.7, 2.2.6.8).

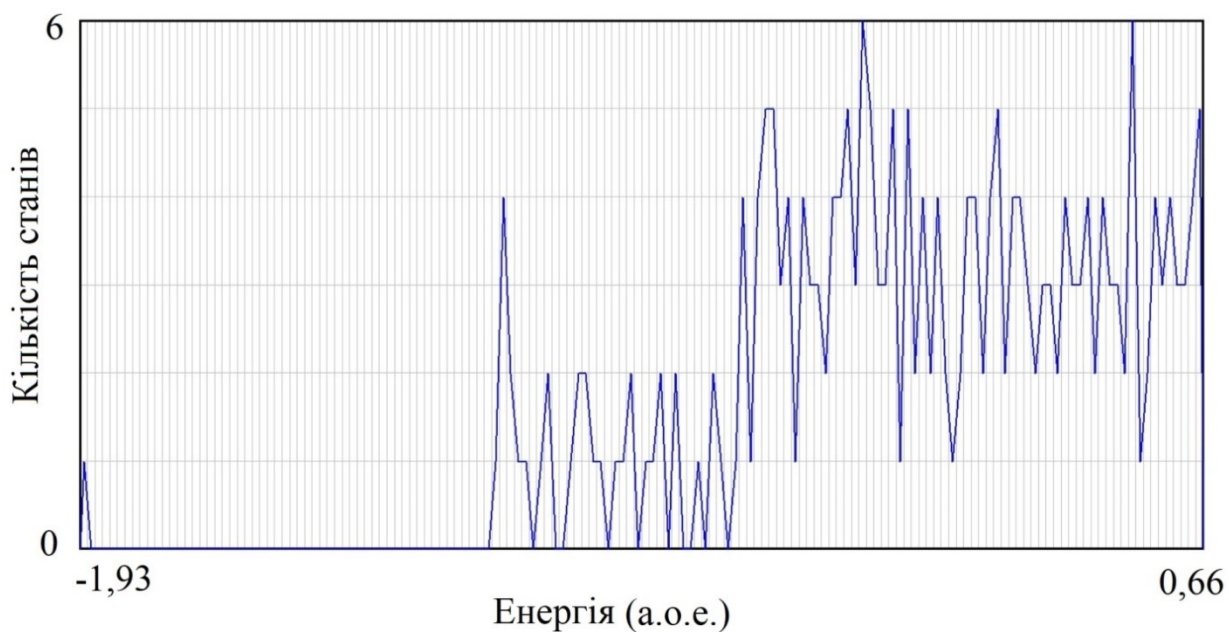


Рис. 2.2.6.7. Густина електронних станів нескінченної плівки кремнію з дислокаціями, що заповнені сріблом (об'єкт 3)

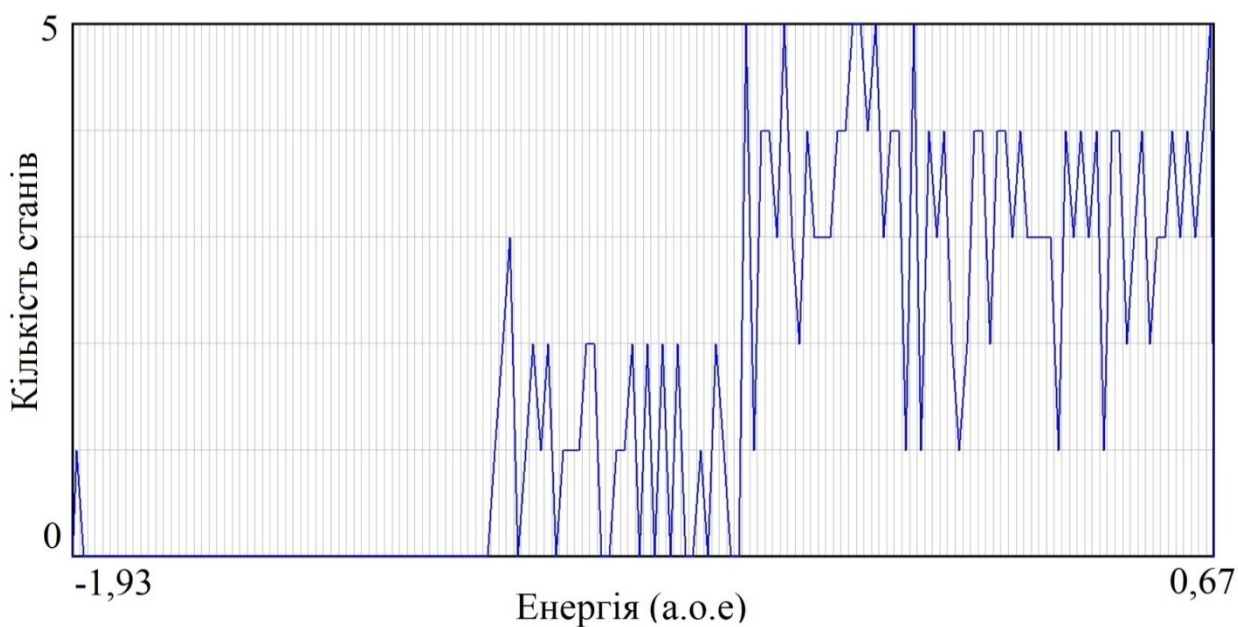


Рис. 2.2.6.8. Густина електронних станів механічно напруженої нескінченної плівки твердого розчину $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ з дислокаціями; пустоти дислокацій повністю заповнені сріблом (об'єкт 6)

Отже, структурна трансформація плівок кремнію або плівок твердого розчину в плівки з дислокаціями з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується значною зміною їх електронних властивостей: від непровідних до провідних тобто реалізується фізичний механізм, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті. При цьому наповнення плівок як чистого кремнію так і механічно напруженого твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ дислокаціями тобто створення ансамблю паралельно розташованих на відстані $2,7 \text{ \AA}$ один від одного нанодротів зменшує ширину заборонених зон цих нанооб'єктів майже на два порядки відносно бездефектних плівок і робить спектри розподілу їх електронних станів лінійчатыми. Заповнення пустот між нанодротами тобто дислокацій атомами срібла приводить до зникнення забороненої зони як в матеріалі із чистого кремнію так і твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$. Напруга перемикання між станами «встановити» й «скинути» у робочого шару резистивної пам'яті із механічно напруженої плівки твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями, заповненими атомами срібла або ні, становить $0,2 \text{ eV}$, що в 2 рази більше ніж для плівок Si з дислокаціями.

Насамкінець зазначимо, що достовірність результатів, отриманих за допомогою програмного коду [172], була багатократно досліджена і підтверджена в роботах дослідників нашої наукової групи: [173-180].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Наведено детальний опис способу отримання властивостей основного стану твердих тіл в рамках схеми функціонала густини з використанням нелокальних зберігаючих норму псевдопотенціалів та розкладів за плоскими хвилями.

Дано явні вирази для матричних елементів псевдопотенціалу та Фур'є-компонентів повної густини валентного заряду.

Розрахунок основного стану електронної підсистеми твердого розчину кремній-германій розглядався як тестовий.

Деталі та результати обчислення представлені таким чином, що вони можуть служити довідниковими даними.

РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РЕЗИСТИВНОЇ ПАМ'ЯТІ З ДОВІЛЬНИМ ДОСТУПОМ ЩО ВИКОНАНІ З ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

Третій розділ ґрунтується на результатах робіт [Д1, Д3] і в ньому представлені розрахункові дані щодо вивчення деталей електронної будови робочих шарів у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом, що виконані з оксидів металів (HfO_x , ZnO), які можна контролювати задля модифікації забороненої зони матеріалів робочого шару додатковими станами. Оцінено просторові розподіли густини валентних електронів та їх перерізи; густини електронних станів; ширини валентних та заборонених зон, енергетичні відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями; Кулонівські потенціали вздовж напрямків та заряди в околиці атомів критичних областей матеріалів робочих шарів. Обговорені фізичні механізми резистивного перемикання, що зводиться до раптової зміни електричного опору матеріалу робочих шарів у пристроях резистивної пам'яті.

3.1. Вплив наявності дивакансій кисню в нанокластерах HfO_x та заповненості їх атомами срібла на провідні властивості та індуквання заряду у нанокластерах HfO_x

Неорганічні оксиди металів є популярними кандидатами в матеріали для виготовлення пристроїв резистивної пам'яті із довільним доступом. Повідомлялося, що пристрої на основі легованого золотом оксиду гафнію (HfO_2) демонструють однорідність комірок в матриці пам'яті, виразну відмінність між станами «встановити» й «скинути» (відмінність між зарядовими станами різних комутаційних статусів комірок в матриці пам'яті) та незначну напругу перемикання між ними [193].

Крім того, тонкі плівки на основі HfO_2 також широко використовуються в якості затворних діелектриків для традиційного способу збереження інформації в технології CMOS (комплементарні метал-оксид-напівпровідник) з техпроцесом нижче 45 нм завдяки їх високій діелектричній проникності, термічній стабільності та високій сумісності з кремнієвою технологією CMOS [194-195].

Зважаючи на важливість інформації щодо енергетики перемикання та зарядового стану різних комутаційних статусів комірок пам'яті на основі субоксидів HfO_x авторами [196-197] досліджувався з використанням теорії функціонала електронної густини оксид гафнію різної морфології з домішками заміщення, що являють собою метали груп II-VI. Нами, продовжуючи накопичення інформації щодо електронної конфігурації станів «встановити» та «скинути» елементів пам'яті на основі HfO_x , досліджувалися методами псевдопотенціалу із перших принципів та функціоналу електронної густини з використанням авторського програмного коду [172] кластери оксиду гафнію різних дефектних станів як передбачуваного матеріалу комірок RRAM, що ефективно змінюють свою провідність.

Оксид гафнію може кристалізуватися у моноклінній, тетрагональній та кубічній сингоніях. Тонкі плівки оксидів гафнію, отримані шляхом епітаксіального осадження, зазвичай є кристалічними та, в залежності від типу підкладки росту, можуть мати кубічну сингонію [198]. З таких плівок нескладними технологічними обробками можна утворити ансамбль кластерів.

Для проведення обчислювальних експериментів із перших принципів нами були створені [183] атомні моделі робочої області пам'яті з довільним доступом на основі кубічного HfO_x кластерної морфології. Кубічна сингонія HfO_x має параметри комірки $a, b, c = 0,511$ нм, в якій атомні площини, що викладені атомами гафнію та кисню, чергуються. Досліджувалися ізольовані кластери кубічної форми зі стороною порядку 1 нм зі збереженням кристалічної організації з системою дивакансій кисню та дивакансіями

оксигену, що заповнені атомами срібла, які відтворюють відмінні за зарядовими станами (станами різної провідності) комутаційні статуси комірок «встановити» та «скинути» в матриці пам'яті.

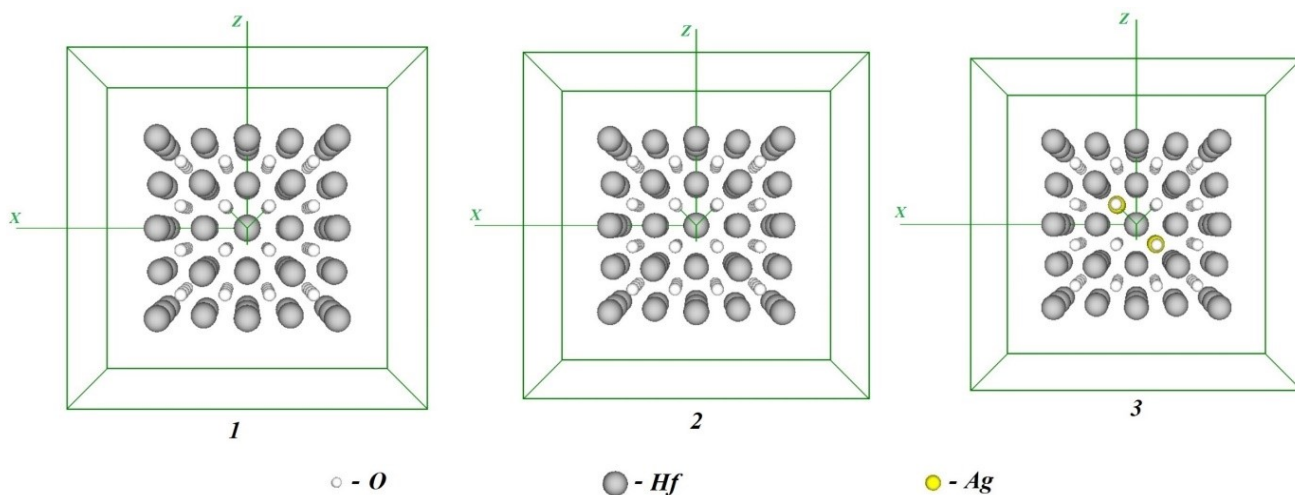


Рис 3.1.1. Комірки штучної суперґратки тетрагонального типу з атомними базисами, що відтворюють об'єкти обчислення

Оскільки алгоритм обчислень, описаний в розділі 2, передбачає присутність у атомній системі трансляційної симетрії, створювалася штучна суперґратка тетрагонального типу з параметрами $a, b, c = 19, 18 \text{ \AA}$, з атомним базисом, що визначався об'єктом дослідження, – у даному випадку, – ізольованим кластером HfO_x . При виборі цих векторів трансляції враховувалася необхідність уникнення взаємодії між кластерами, що транслюються. Досить великі розміри кластера, що досліджувався, дозволяють екстраполювати отримані нами результати на більш масивні об'єкти: плівки та монокристали [199]. Наведемо детальний опис модельних об'єктів, що обчислювались, з присвоєнням їм умовних позначень (Рис. 3.1.1):

- об'єкт 1: кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії, який містив 63 атоми Hf та 64 атоми O;

- об'єкт 2: кластер кристалічної організації HfO_x з дивакансіями кисню, який містив 63 атоми Hf та 60 атомів O; на кластер приходилося 2 дивакансії, що утворювалися в різних найближчих одна до одної кисневих площинах, які розділені атомною площиною гафнію, та знаходилися на відстані 3,5 Å;
- об'єкт 3: кластер HfO_x з групою дивакансій кисню, які заповнені атомами Ag, що містив 63 атоми Hf, 60 атомів O та 4 атоми Ag.

Обчислення проводилося тільки для Γ -точки зони Бриллюена суперґратки, атомний базис не оптимізувався, самоузгодження не виконувалося.

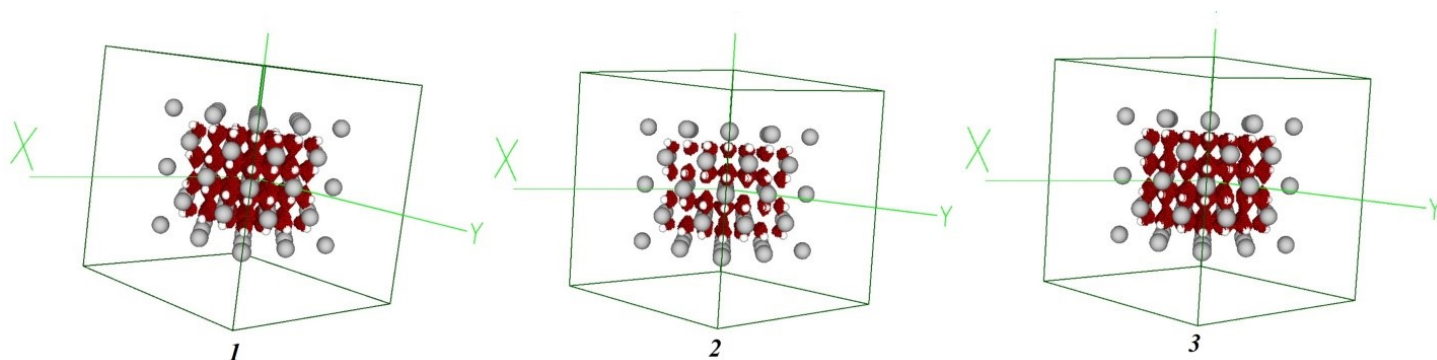


Рис. 3.1.2. Просторові розподіли густини валентних електронів в межах комірки для ізозначення 1-0,9 від максимального для об'єктів: 1 – кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії, 2 – кластер кристалічної організації HfO_x з дивакансіями кисню, 3 – кластер HfO_x з групою дивакансій кисню, які заповнені атомами Ag

На Рис. 3.1.2 наводяться розраховані просторові розподіли густини валентних електронів та їх перерізи (Рис. 3.1.4) в межах комірки. Також були обчислені електричні заряди в околі остова атома гафнію радіусом 2,65 Å при різних атомних оточеннях (Табл. 3.1.1), а саме: в атомному оточенні як у кристалі HfO_x , в атомному оточенні як у кристалі HfO_x з групою дивакансій та в атомному оточенні як у кристалі HfO_x з групою дивакансій, що заповнені

атомами срібла (положення атома гафнію, в околі якого розраховувалися заряди, показано на Рис. 3.1.3. стрілкою). Введення в кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії групи дивакансій та заповнення їх атомами срібла відбивається відповідно в картах розподілу густини валентних електронів та значень електричних зарядів в околі атома гафнію з відповідним оточенням (Рис. 3.1.5, 3.1.6, 3.1.7).

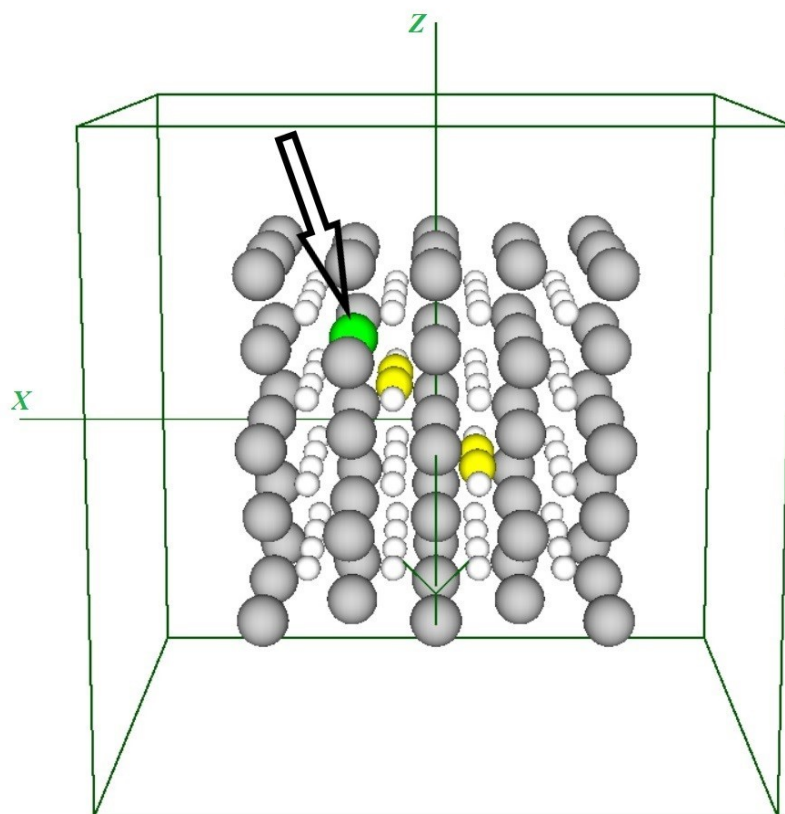


Рис. 3.1.3. Положення атома гафнію, в околі якого розраховувався електричний заряд (положення атома вказано стрілкою)

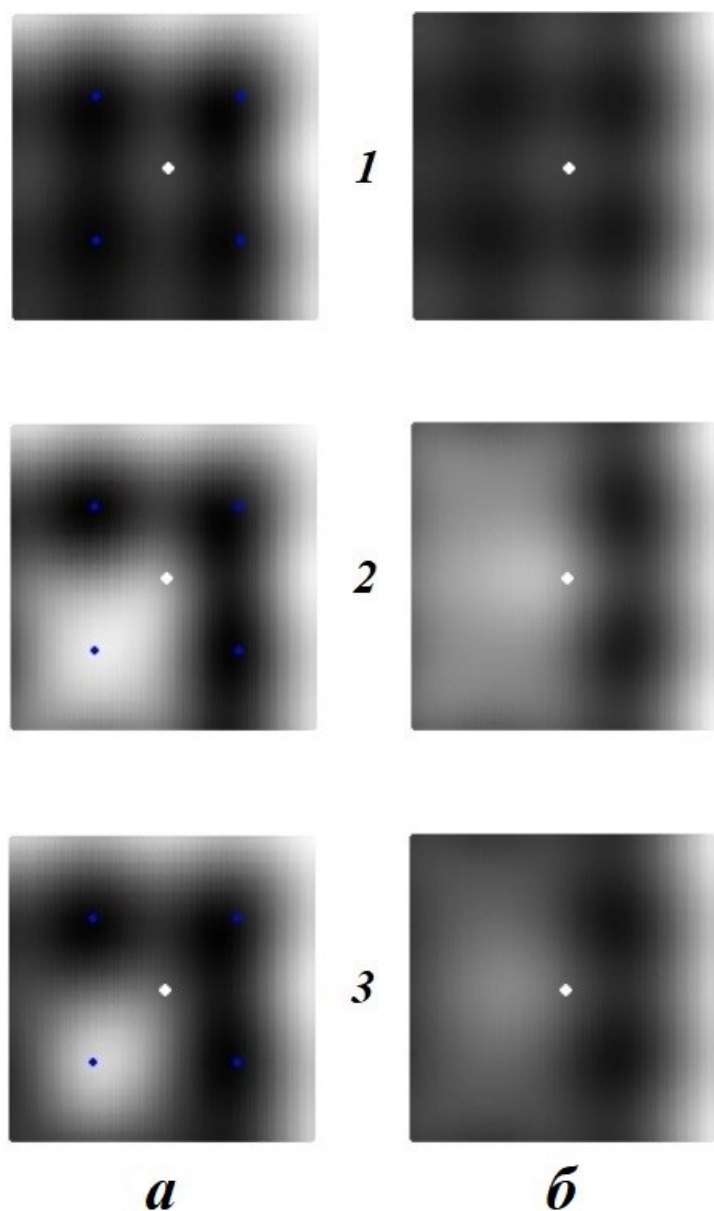


Рис. 3.1.4. Перерізи просторових розподілів густини валентних електронів в околі остова атома гафнію радіусом 2,65 Å при різних атомних оточеннях (положення атома гафнію показано на Рис. 3.1.3): а – переріз площиною (110) для об’єктів 1-3, б – переріз площиною (100) для об’єктів 1-3 (об’єкт 1 – кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії, об’єкт 2 – кластер кристалічної організації HfO_x з дивакансіями кисню, об’єкт 3 – кластер HfO_x з групою дивакансій кисню, які заповнені атомами Ag)

Табл. 3.1.1.

Електричні заряди в околі остова атома гафнію, вказаного на рисунку 3.1.3, радіусом 2,65 Å при різних атомних оточеннях

Номер та назва об'єкта	Заряд в околі остова атома гафнію, ee
Об'єкт 1: кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії, який містив 63 атоми Hf та 64 атоми O.	-34,3935
Об'єкт 2: кластер кристалічної організації HfO_x з дивакансіями кисню, який містив 63 атоми Hf та 60 атомів O; на кластер приходилося 2 дивакансії, що утворювалися в різних найближчих одна до одної кисневих площинах, які розділені атомною площиною гафнію, та знаходилися на відстані 3,5 Å.	-15,487
Об'єкт 3: кластер HfO_x з групою дивакансій кисню, які заповнені атомами Ag, що містив 63 атоми Hf, 60 атомів O та 4 атоми Ag.	-25,9056

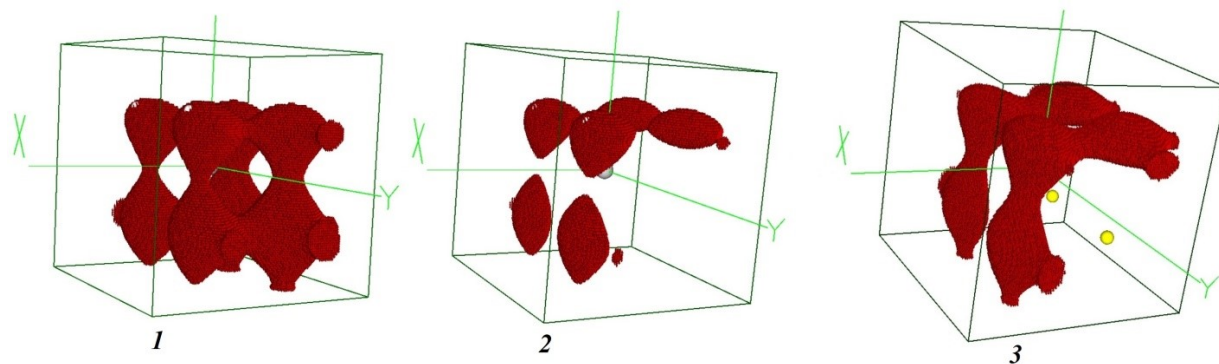


Рис. 3.1.5. Просторовий розподіл густини валентних електронів в околі атома гафнію, для якого розраховувався електричний заряд, для ізозначення 1-0,9 від максимального в об'єктах 1-3

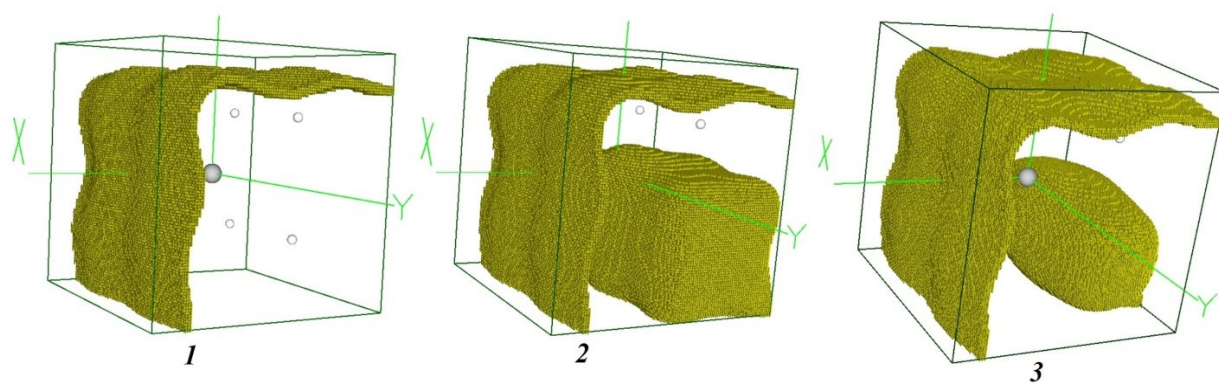


Рис. 3.1.6. Просторовий розподіл густини валентних електронів в околі атома гафнію, для якого розраховувався електричний заряд, для ізозначення 0,6-0,5 від максимального в об'єктах 1-3

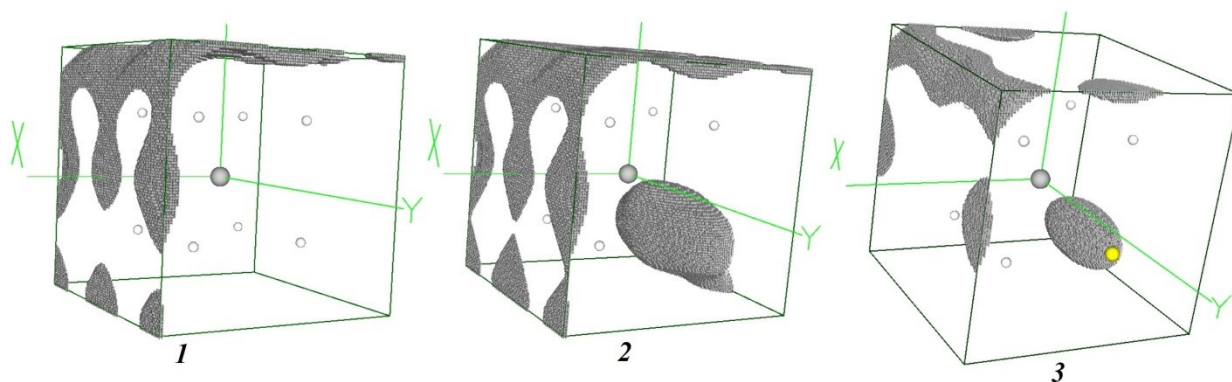


Рис. 3.1.7. Просторовий розподіл густини валентних електронів в околі атома гафнію, для якого розраховувався електричний заряд, для ізозначення 0-0,2 від максимального в об'єктах 1-3

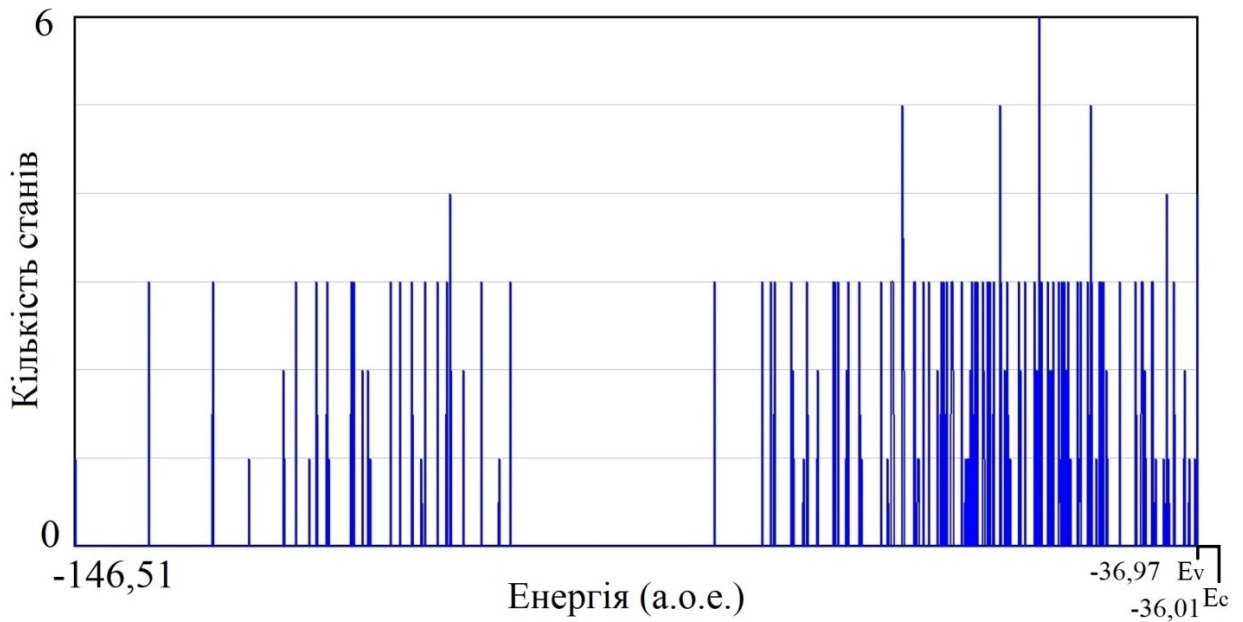


Рис. 3.1.8. Густина електронних станів з вказуванням енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c) для кластера HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії (об'єкт 1)

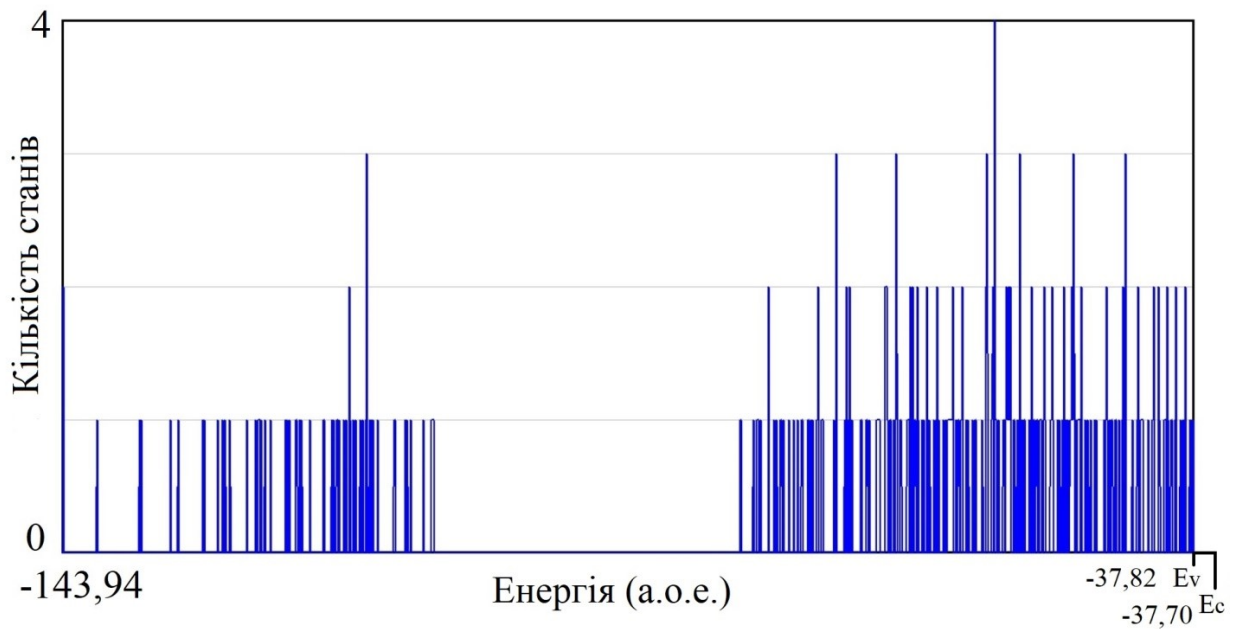


Рис. 3.1.9. Густина електронних станів з вказуванням енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c) для кластера кристалічної організації HfO_x з дивакансіями кисню (об'єкт 2)

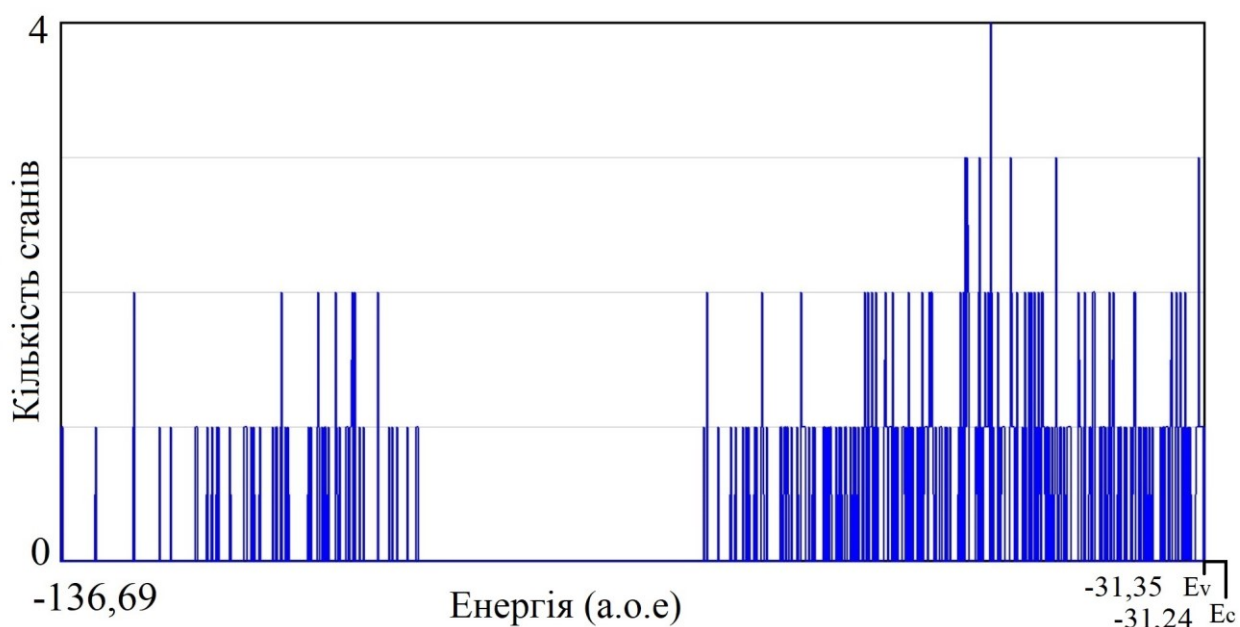


Рис. 3.1.10. Густина електронних станів з вказуванням енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c) для кластера HfO_x з групою дивакансій кисню, які заповнені атомами Ag (об'єкт 3)

У Табл. 3.1.2. подані енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c), енергетична відстань між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для об'єктів дослідження.

Табл. 3.1.2.

Енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c) при температурі $T=0$ К, енергетична відстань між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для об'єктів дослідження

Об'єкт	E_v , а.о.е.	E_c , а.о.е.	ΔE , а.о.е.
1 – кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії;	-36,97	-36,01	0,96
2 – кластер кристалічної організації HfO_x з дивакансіями кисню;	-37,82	-37,70	0,12
3 – кластер HfO_x з групою	-31,35	-31,24	0,11

дивакансій оксигену, які заповнені атомами Ag;			
--	--	--	--

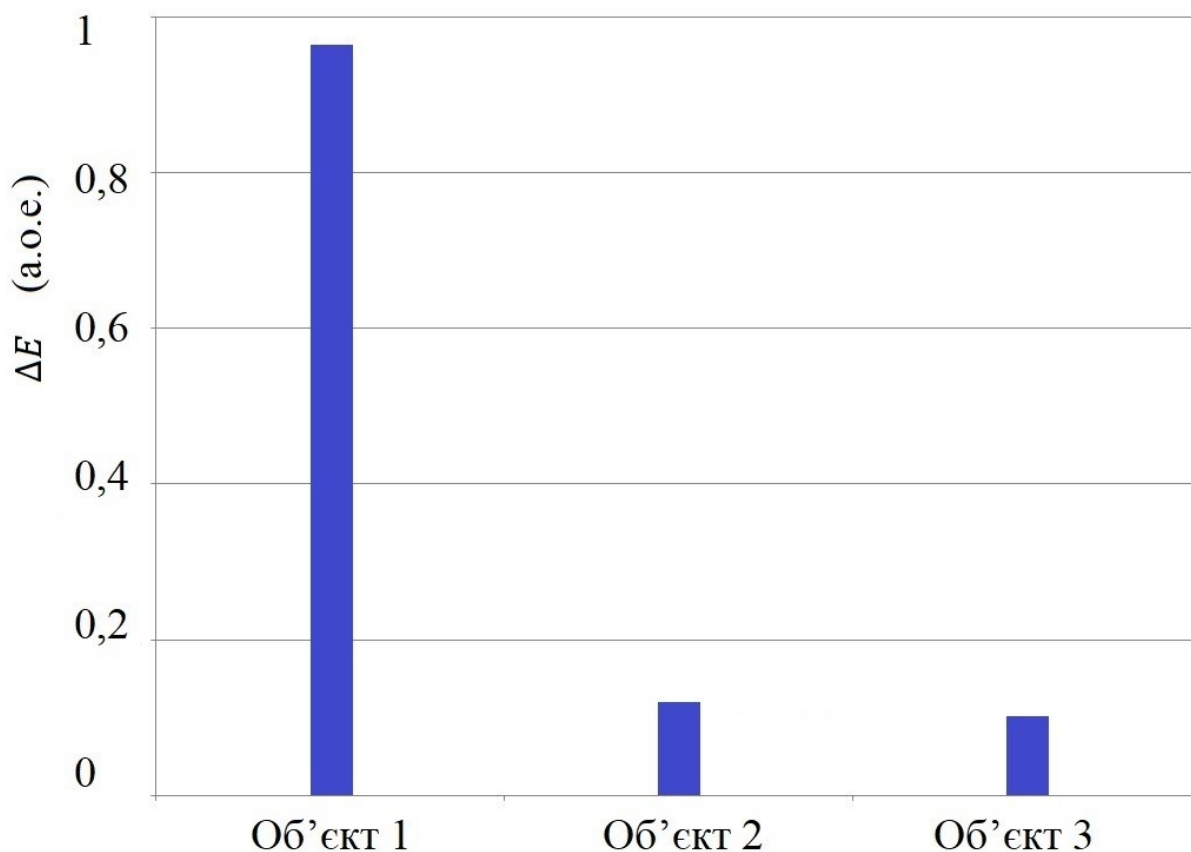


Рис. 3.1.11. Зміна ширини енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для об'єктів дослідження

Аналізуючи розподіл густини електронних станів для досліджуваних об'єктів можна вказати, що зміни в організації атомної будови об'єктів приводять до різко вираженого провідного ефекту. А саме, уведення у кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії, що містить 63 атоми Hf та 64 атоми O, кисневих вакансій у концентрації 4/64 з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується різкою зміною його електричних властивостей – майже на порядок знижується електричний опір (зменшується ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями) порівняно з вихідним матеріалом.

Як вище обговорювалося, ефект резистивного перемикання в пристроях пам'яті виникає внаслідок утворення та розриву локалізованих

шляхів провідних ниток, і оксиди та субоксиди HfO_x визначаються як одні з найбільш перспективних матеріалів для застосування в пристроях такого роду.

Нами були отримані й описані вище детальні уявлення про робочі шари пристроїв пам'яті на основі HfO_x щодо еволюції їх стехіометричної композиції та пов'язаних із цим змін електронних властивостей під час процесу Reset/Set. [183] Ченгом та іншими [243], Лі та іншими [244] були виконані розрахунки з перших принципів з використанням теорії функціоналу електронної густини, щоб отримати розуміння еволюції провідних ниток в моноклінних та тетрагональних субоксидах HfO_x від концентрації кисневих вакансій. Схожість предметів дослідження та методів розрахунку в наших роботах та роботах Ченга та інших, Лі та інших [244] дозволяє порівняти отримані результати. Попередні розрахунки Ченга та інших [243] показали, що кисневі вакансії в HfO_x будь-якої сингонії мають тенденцію вирівнюватися впорядкованим чином, і це розташування є енергетично сприятливим для злиття ланцюгів кисневих вакансій. Подібний підхід до формування моделей провідних ниток був використаний і нами.

Лі та іншими [244] було створено структурні моделі HfO_x , що охоплюють повну стехіометрію від Hf до HfO_2 , і досліджено шляхом розрахунку із перших принципів еволюцію кристалічної та електронної структур під час процесу відновлення гафнію. Лі та іншими передбачені такі можливі структури HfO_x з різними стехіометріями, які вони класифікували трьома модами.

- Стехіометрична мода 1 HfO_x ($1,5 < x < 2,0$):

Усі структури HfO_x у цій стехіометричній області залишаються в моноклінній симетрії.

- Стехіометрична мода 2 HfO_x ($1 < x < 1,5$):

Існують як моноклінні фази, так і тетрагональні фази.

- Стехіометрична мода 3 HfO_x ($x < 1,0$):

У цій стехіометричній області існує різноманітність фазових структур, але в усіх випадках атоми Hf залишаються у квазі-кубічній сингонії. Але в [245] спостерігали, що HfO_x перетворюється на $h\text{-HfO}_x$ при $x=0,7$. Теоретично, вміст O в $h\text{-HfO}_x$ може досягати $x=0,83$. Тому структури HfO_x у моді 3 ($x<1,0$) Лі та інші вважали $h\text{-HfO}_x$.

Стехіометрія робочого шару резистивної пам'яті на основі субоксиду HfO_x , що був досліджений нами, знаходилася в області 3 та мала кубічну сингонію, що не протирічить висновкам Лі та інших.

Очевидно, що HfO_2 зазнає переходу від моноклінної фази до тетрагональної фази і, зрештою, до гексагональної симетрії при зменшенні вмісту O. [244]

Щодо електронних властивостей субоксидів HfO_x в різних стехіометричних модах, отриманих Лі та іншими, вони такі.

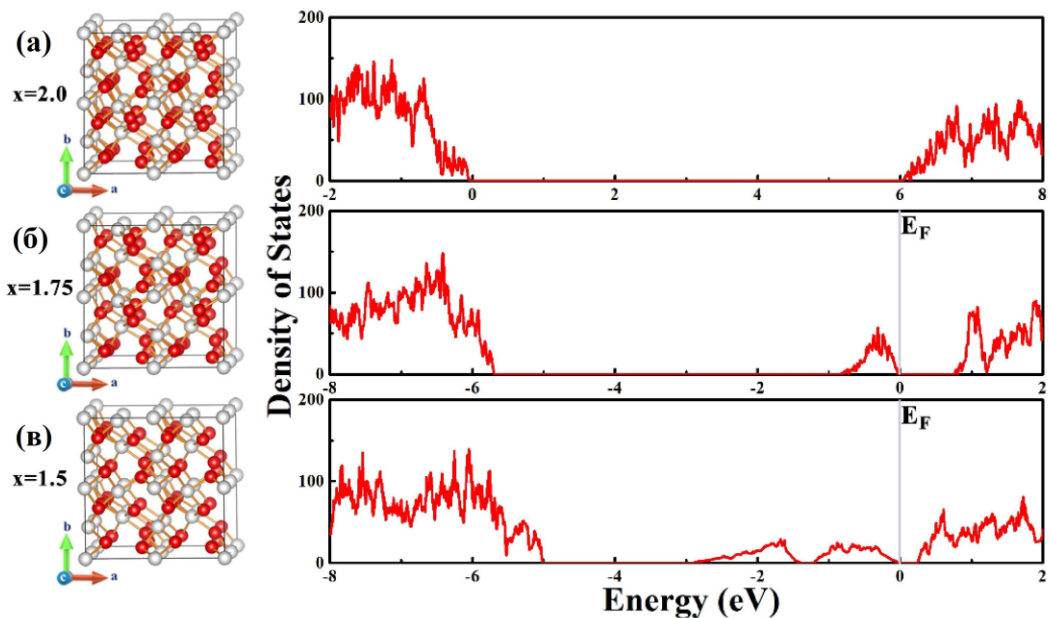


Рис. 3.1.12. Кристалічні структури та густина електронних станів для (а) $m\text{-HfO}_2$, (б) $m\text{-HfO}_{1,75}$, (в) $m\text{-HfO}_{1,5}$ [244]

Для стехіометричного діапазону HfO_x більше 1,5 структури та густини електронних станів $m\text{-HfO}_x$ показані на Рис. 3.1.12, що підтверджує їх напівпровідникові характеристики для всього діапазону $1,5<x<2,0$. За умови, що $m\text{-HfO}_x$ має служити провідним каналом, резистивне переключення, як вважають Лі та інші, буде обмежено станом високого опору, але модуляція

опору в обмеженому діапазоні можлива. Потенційна перевага цього режиму, як вважають Лі та інші, полягає в тому, що немає різкого переходу в металевий стан.

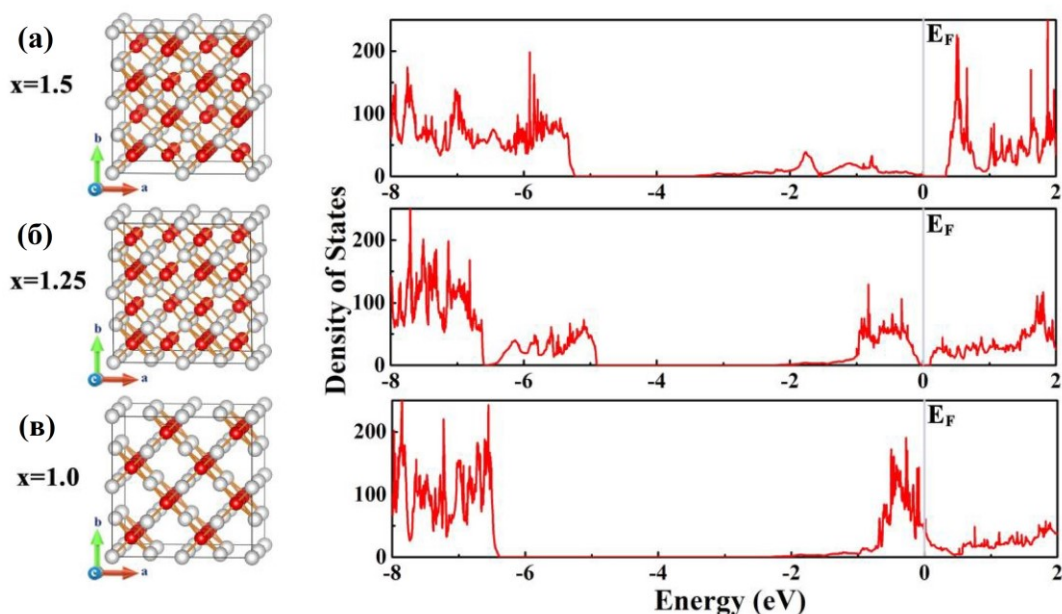


Рис. 3.1.13. Кристалічні структури та густина електронних станів для (а) $P4_2/nmc\text{-HfO}_{1,5}$, (б) $P4_2/nmc\text{-HfO}_{1,25}$, (в) $P4_2/nmc\text{-HfO}$ [244]

У діапазоні $x: 1,0 < x < 1,5$, які досліджували також Лі та інші, структури та густини електронних станів показані на Рис. 3.1.13. Густина станів у HfO_x цієї стехіометрії подібна до $m\text{-HfO}_x$. Для $x < 1,25$ HfO_x стає металевим.

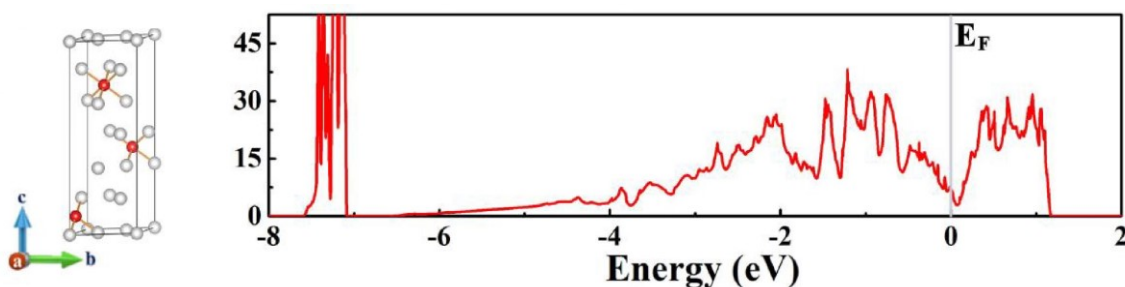


Рис. 3.1.14. Кристалічні структури та густина електронних станів для $h\text{-Hf}_6\text{O}$ [244]

Серед високовідновлюваних фаз HfO_x з $x < 1,0$ $h\text{-Hf}_6\text{O}$ має доведено стабільну фазу при кімнатній температурі та тиску, як вказують в роботі [246]. Густина електронних станів HfO_x цієї стехіометрії показана на Рис. 3.1.14. Організація електронних станів у HfO_x чітко вказує на стан низького опору пристрою пам'яті.

Щодо наших обчислень, то у стехіометричній фазі HfO_x з $x < 1,0$ вони були виконані для її кубічної гранецентрованої сингонії. Але, як відомо, найближче оточення атомів у гексагональній та гранецентрованій кубічній структурах однакове, тому організація електронних станів у цих двох випадках очікувалася схожою. Очевидним узгодженням було отримання нами стану низького опору для випадків HfO_x з $x=0,98$ та $x=0,95$ (див. Рис. 3.1.8-3.1.10).

Слід вказати на певну різницю в представленні густин електронних станів, наведених нами та Лі з іншими; вона пов'язана по-перше, з тим, що Лі та інші обчислювали нескінченні кристали HfO_x , тоді як ми обчислювали кластер, хоча й великого, але кінцевого розміру; по-друге це пов'язано з сумуванням по зоні Бриллюена – ми обмежувалися тільки Γ -точкою, що стосується Лі та інших, вони таку інформацію не навели; по-третє, Лі та інші в позначення горизонтальної вісі ввели розташування енергії Фермі, яке згідно положень теорії функціонала електронної густини, що визначає основний стан багаточастинкової системи, зв'язується з останнім зайнятим станом, та навели значну кількість вільних станів, ми – позначали останній зайнятий стан як E_v та з вільних обмежувалися тільки одним першим, який позначали як E_c . Але в наших розрахунках та Лі з іншими існує однозначне співпадіння у характері заповнення дозволенними станами забороненої зони, що виникають за рахунок незакінчених зв'язків при збільшенні концентрації кисневих вакансій у субоксидах HfO_x та приводить до низькоомних станів цих матеріалів. Отже, в наших результатах та Лі з іншими фіксується інженерія дефектами забороненої зони матеріалів робочого шару резистивної пам'яті, що і є основним фізичним змістом в механізмі перемикування.

3.2. Роль вакансій кисню та їх групувань у механізмі перемикання резистивної пам'яті на основі наноплівки ZnO

Як було зазначено вище, структура RRAM повинна містити матеріал, здатний значно змінювати свій фізичний стан щоб забезпечити збереження та знищення одиниці інформації. Оксиди металів цікаво використовувати в якості таких матеріалів через їх можливість просто змінити власну провідність. Серед численних оксидів металів ZnO має такі переваги, як низька вартість, широка і пряма заборонена зона $\sim 3,3$ eV, низька температура синтезу, контрольована електрична поведінка, хімічна стабільність, електрохімічна активність, біосумісність та екологічність. ZnO можна вирощувати з широким спектром морфологій, що відкриває можливість виготовлення одновимірних структур RRAM [200]. Перемикання (процес встановити/скинути (SET/RESET)) в RRAM на основі ZnO пов'язане з утворенням/руйнуванням провідних ниток (CF), що складаються з кисневих вакансій. Однак переконливих кількісних показників недостатньо, щоб продемонструвати роль кисневих вакансій у процесі перемикання, що призводить до труднощів у розробці та застосуванні RRAM [201].

У ниткоподібній моделі RRAM струм зчитування проходить через CF. Розмір нитки значно менше площі електрода, що призводить до локального ефекту провідності. Провідність матеріалу RRAM, що насичений такими локальними нитками, визначається інтегрально по всій площині електрода, до яких нитки перпендикулярні. Тобто реалізується інтегральне перемикання. Тому такий матеріал RRAM має більше ніж два провідних стани, що може бути ефективним способом збільшення щільності зберігання інформації [202].

Механізм перемикання резистивної комутаційної пам'яті з робочим шаром оксиду металу, що керується кисневими вакансіями, потребує точної кількісної теорії. На атомістичному рівні нами було досліджено особливості фізичних механізмів перемикання в моделі локалізованого ефекту

провідності нитки та інтегрального інтерфейсу RRAM з робочим шаром ZnO. У нашій роботі [203] виконано розрахунок методами теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу з перших принципів характеристик електронної підсистеми робочого шару RRAM, побудованого на основі надтонкої плівки ZnO з кисневими вакансіями, що утворюють провідні нитки певної морфології. Отримані розподіли просторової густини валентних електронів та їх перерізів усередині плівки робочого шару RRAM, розподіли електричних потенціалів вздовж площин у плівці, перпендикулярних до площин електродів, розподіл густини електронних станів та енергії перемикання між різними провідними станами робочого шару RRAM [204].

Для проведення розрахунків були створені атомні моделі епітаксціальних плівок ZnO. Оскільки алгоритм розрахунку передбачає наявність в системі трансляційної симетрії, була створена суперґратка з параметрами комірки $a = 27,21 \text{ \AA}$, $b = 12,28 \text{ \AA}$, $c = 57,76 \text{ \AA}$. При підборі цих параметрів було враховано необхідність уникати взаємодії між трансляційними образами плівки. Моделі плівок створювалися бездефектними та з уведеними вакансіями та дивакансіями в кисневій площині, залежно від об'єкта розрахунку. При цьому, система вакансій (дивакансій) утворювала одну нескінченну одновимірну нитку, що була перпендикулярна можливому положенню електрода. Далі наводиться опис модельних об'єктів:

- об'єкт 1: нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм; атомний базис комірки суперґратки містить 48 атомів Zn та 48 атомів O;
- об'єкт 2: нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм із системою вакансійних ниток у кисневій площині, що утворені вакансіями кисню; атомний базис комірки суперґратки містить 48 атомів Zn та 46 атомів O;
- об'єкт 3: нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм із системою вакансійних ниток у кисневій площині, що утворені дивакансіями

кисню; атомний базис комірки суперґратки містить 48 атомів Zn та 44 атоми O;

На Рис. 3.2.1 та 3.2.2 показано примітивні комірки штучних суперґраток, які відтворюють нескінченну плівку ZnO без дефектів та з дефектами. Слід зазначити, що атомний базис нами був організований так, що при трансляції комірки створюються дві нескінченні плівки в площині XY та інверсно розташовані одна відносно одної. Вакуумний проміжок, введений в комірку у напрямку Z, забезпечує фізичну невзаємодію плівок в цьому напрямку між собою, та забезпечує відсутність уявної частини комплексних чисел, що задіяні у розрахунку. Тобто, фізично аналізується одна плівка.

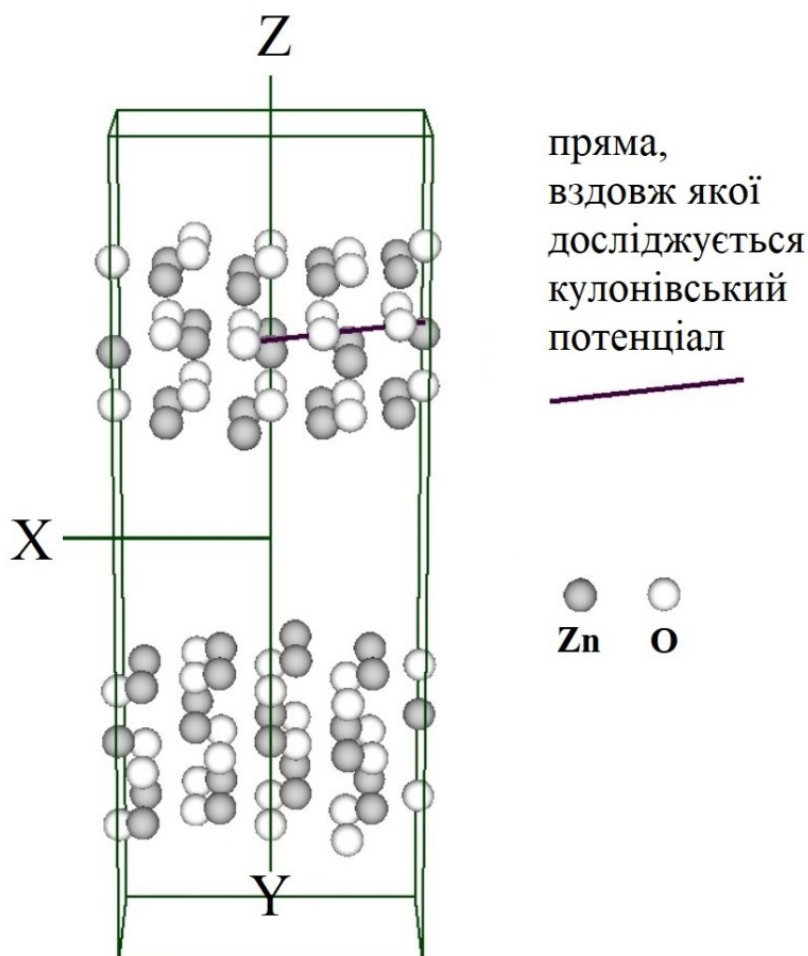


Рис. 3.2.1. Примітивна комірка штучної суперґратки з атомним базисом для відтворення нескінченної плівки ZnO без дефектів. Вказано напрямок, вздовж якого обчислювалися електричні потенціали

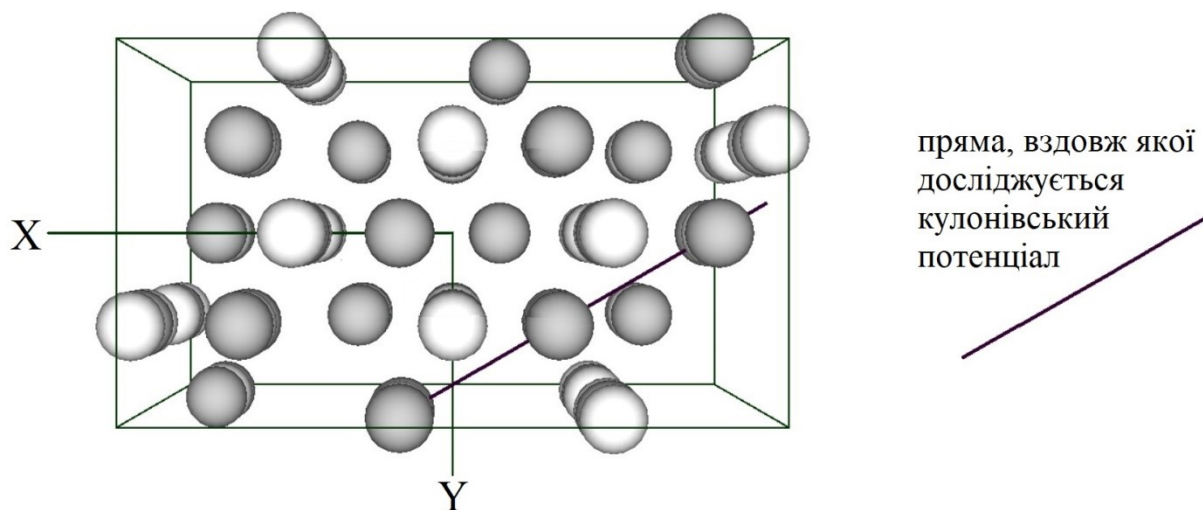


Рис. 3.2.2. Примітивна комірка штучної суперґратки з атомним базисом для відтворення нескінченної плівки ZnO без дефектів (площина XOY). Вказано напрямок, вздовж якого обчислювалися електричні потенціали

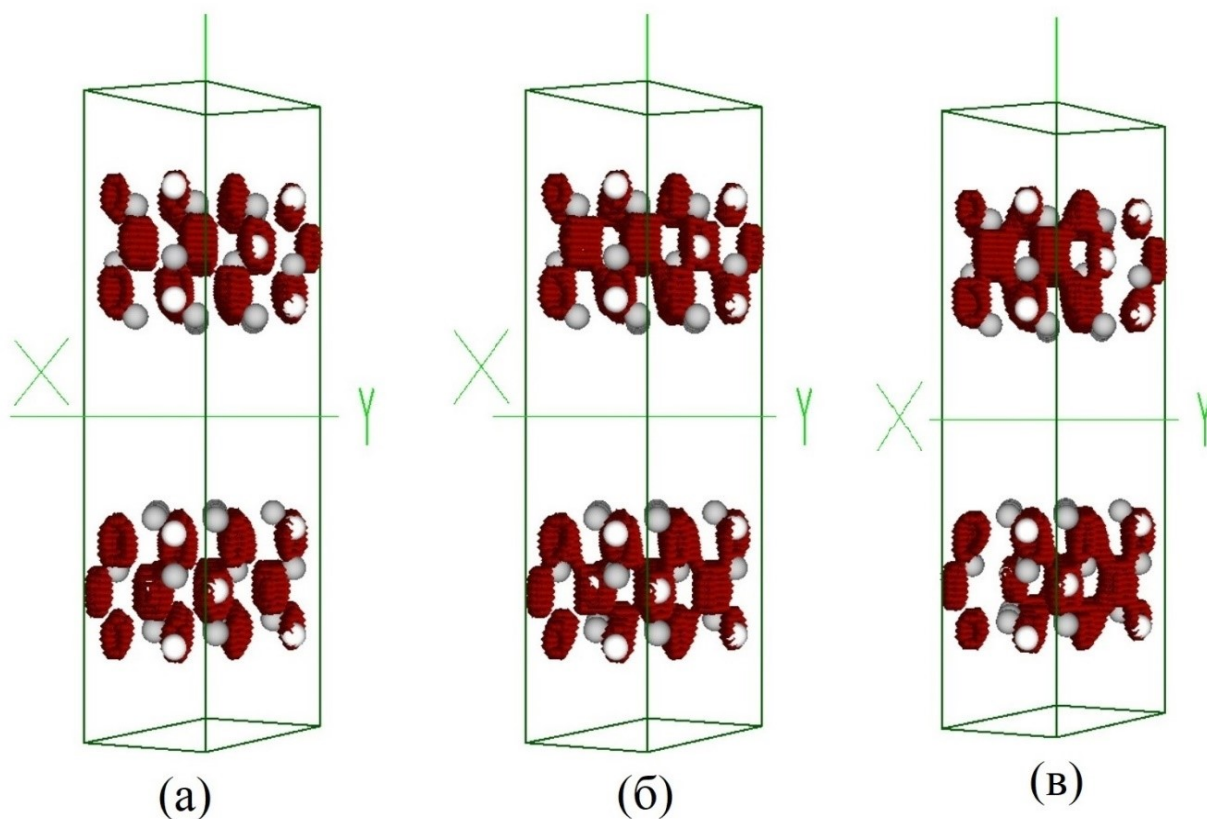


Рис. 3.2.3. Примітивні комірки штучної суперґратки з атомним базисом для відтворення нескінченної плівки ZnO без дефектів з просторовими

розподілами електронної густини валентних електронів всередині комірки для ізозначень 0,8-0,7 від максимуму для об'єктів 1(а), 2(б), 3(в)

Обчислення проводилося тільки для Γ -точки зони Бриллюена суперґратки, атомний базис не оптимізувався, самоузгодження не виконувалося.

На Рис. 3.2.3, 3.2.4 показано розраховані просторові розподіли електронної густини валентних електронів всередині півки в межах комірки.

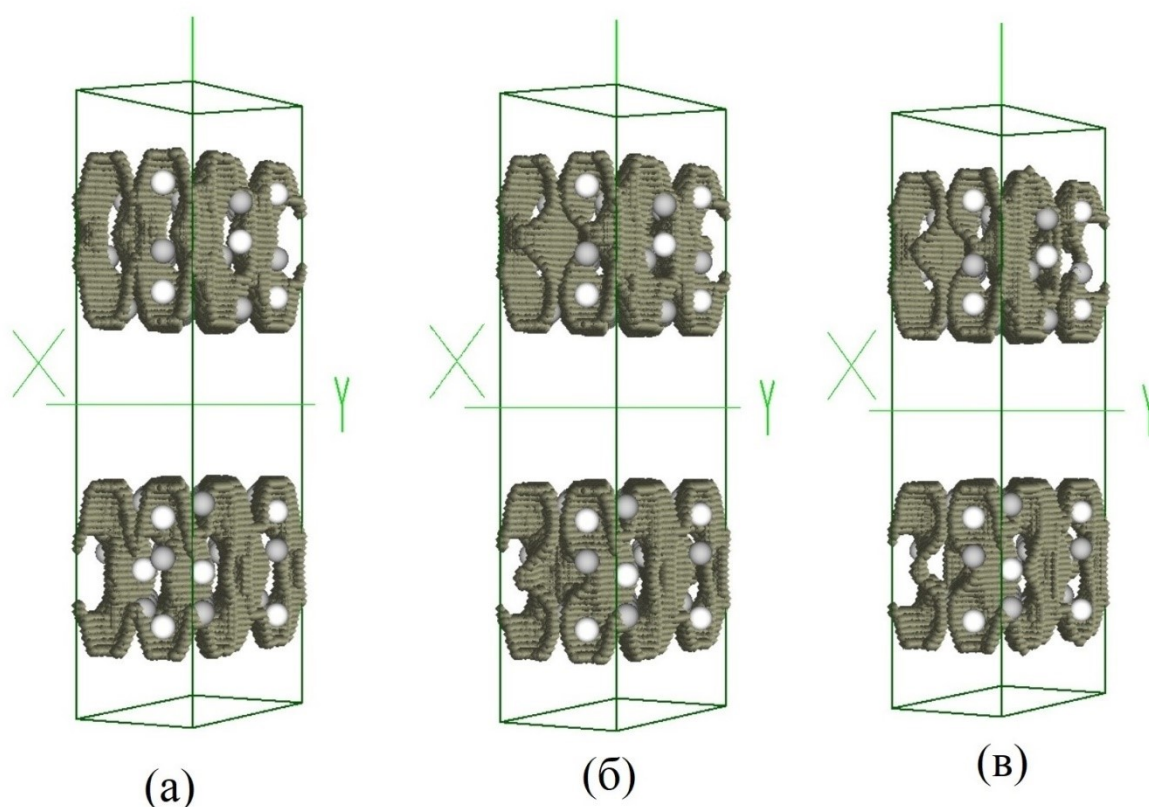


Рис. 3.2.4. Примітивні комірки штучної суперґратки з атомним базисом для відтворення нескінченної півки ZnO без дефектів з просторовими розподілами електронної густини валентних електронів всередині комірки для ізозначень 0,3-0,2 від максимуму для об'єктів 1(а), 2(б), 3(в)

Розраховані також значення кулонівського потенціалу (Рис. 3.2.5) вздовж напрямку, що співпадав з напрямком вакансійних ниток у кисневій площині (напрямок наводиться на Рис. 3.2.1, Рис. 3.2.2.).

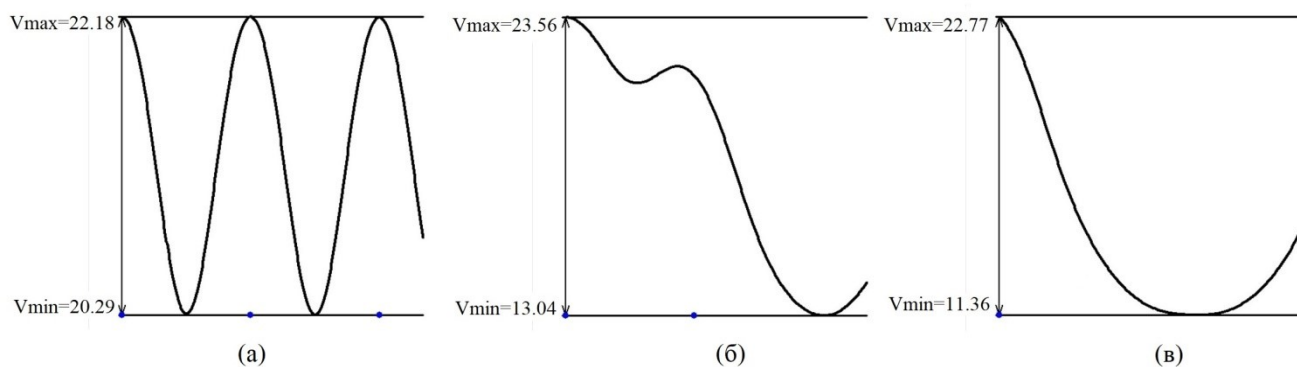


Рис. 3.2.5. Значення кулонівського потенціалу вздовж напрямку вакансійних ниток у кисневій площині для об'єктів 1 – нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм (а), 2 – нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм із системою вакансійних ниток у кисневій площині, що утворені вакансіями кисню (б), 3 – нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм із системою вакансійних ниток у кисневій площині, що утворені дивакансіями кисню (в)

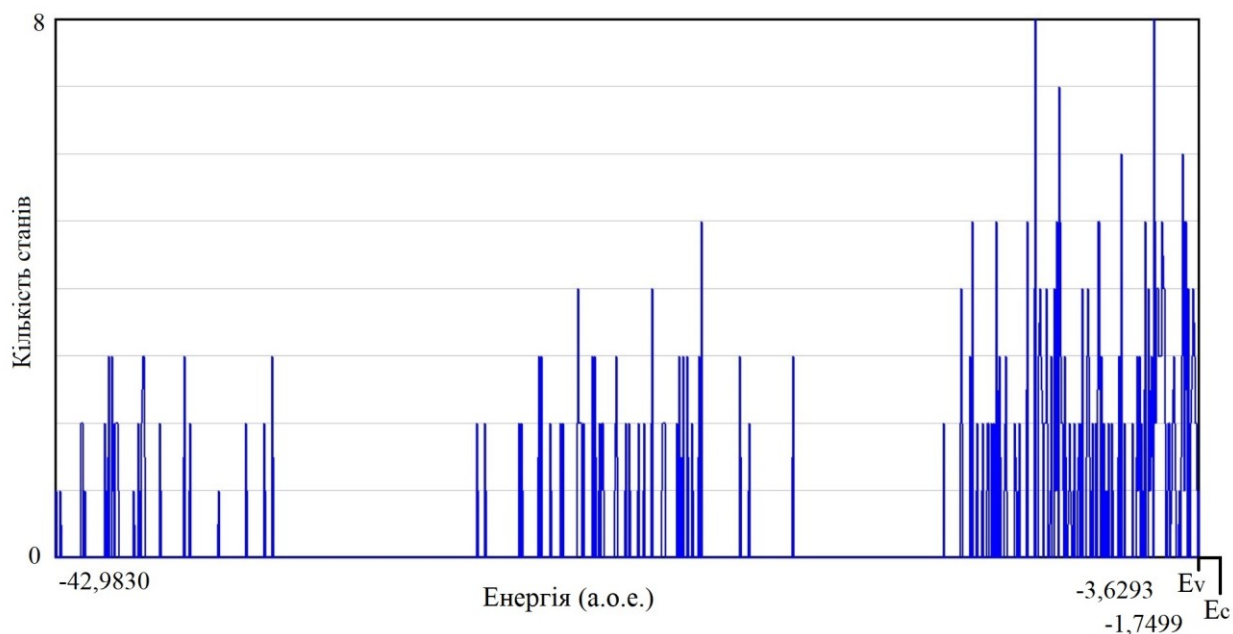


Рис. 3.2.6. Густина електронних станів з вказуванням енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c) для нескінченної плівки ZnO товщиною біля 1 нм (об'єкт 1)

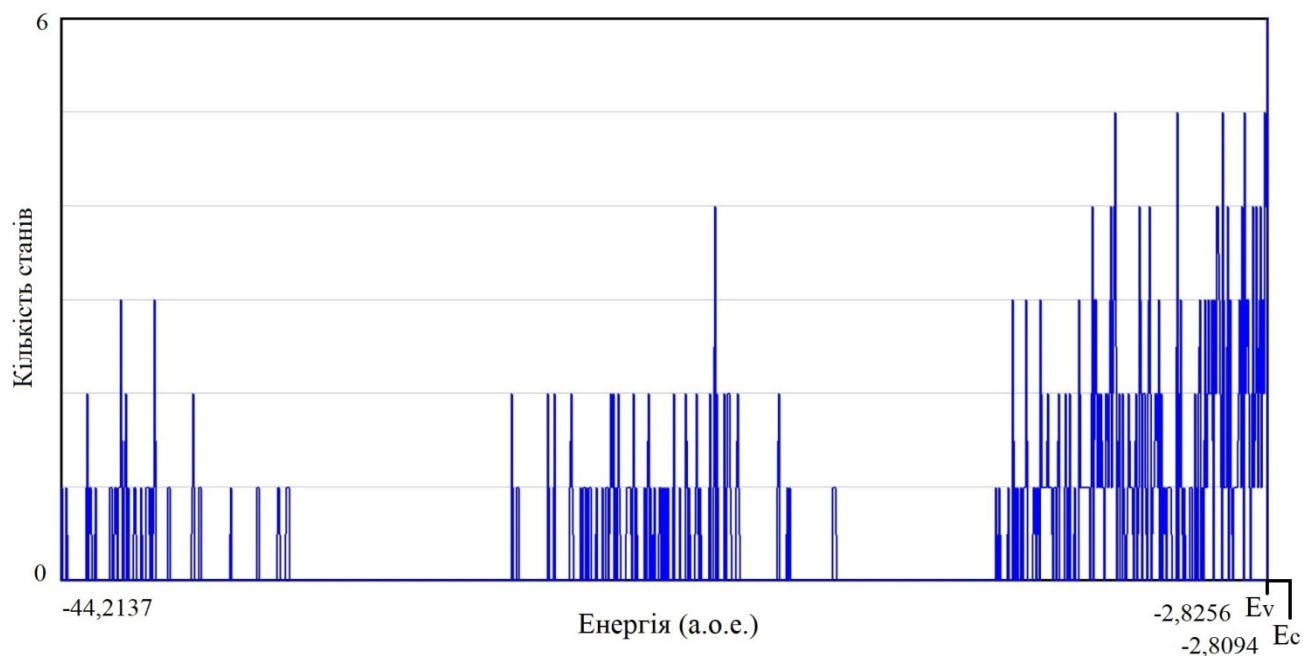


Рис. 3.2.7. Густина електронних станів з вказуванням енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c) для нескінченної плівки ZnO товщиною біля 1 нм із системою вакансійних ниток у кисневій площині, що утворені вакансіями кисню (об'єкт 2)

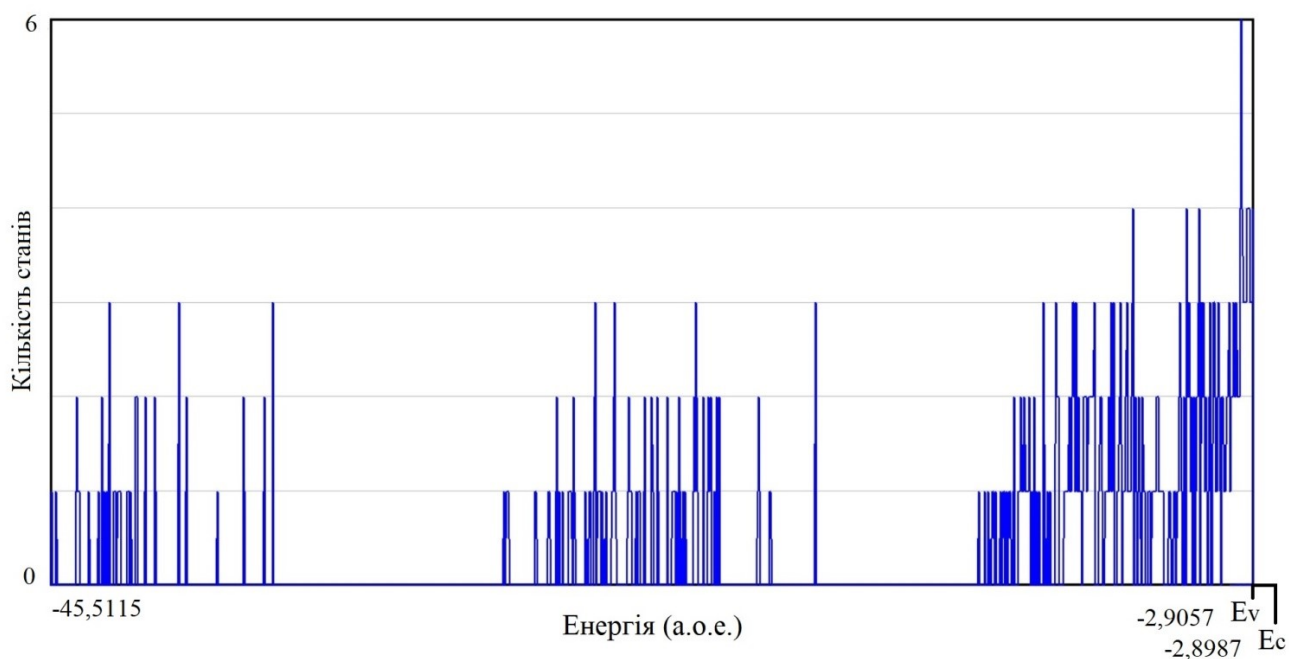


Рис. 3.2.8. Густина електронних станів з вказуванням енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c) для нескінченної плівки ZnO товщиною біля 1 нм із системою вакансійних ниток у кисневій площині, що утворені дивакансіями кисню (об'єкт 3)

Табл. 3.2.1.

Енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c) при температурі $T=0$ К, енергетична відстань між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для об'єктів дослідження

Об'єкт	E_v , а.о.е.	E_c , а.о.е.	ΔE , а.о.е.
1 – нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм;	-3,6293	-1,7499	1,8794
2 – нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм із системою вакансійних ниток у кисневій площині, що утворені вакансіями кисню;	-2,8256	-2,8094	0,0162
3 – нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм із системою вакансійних ниток у кисневій площині, що утворені дивакансіями кисню;	-2,9057	-2,8987	0,0070

Також для різних об'єктів були розраховані просторові розподіли густини валентних електронів (Рис. 3.2.10) та їх перерізи (Рис. 3.2.11) в околиці кисневої вакансії, що створювали нескінченну вакансійну нитку. Внесення в плівку вакансій відображається відповідно на картах розподілу густини валентних електронів і кулонівського потенціалу в околицях відповідних областей (Рис. 3.2.6, 3.2.7, 3.2.8). У Табл. 3.2.1. подані енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c), енергетична відстань між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для об'єктів дослідження.

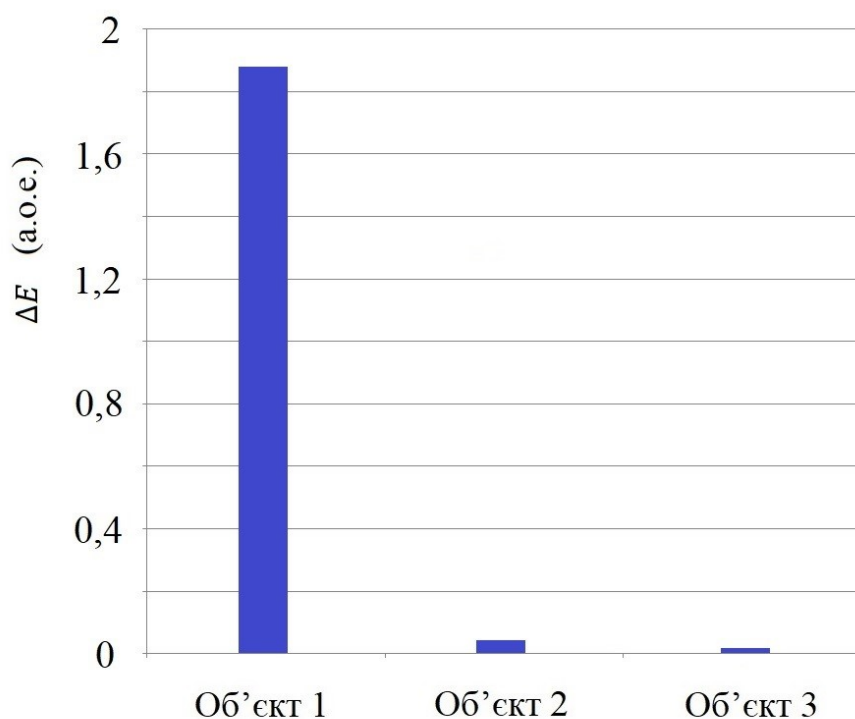


Рис. 3.2.9. Зміна ширини енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для об'єктів дослідження

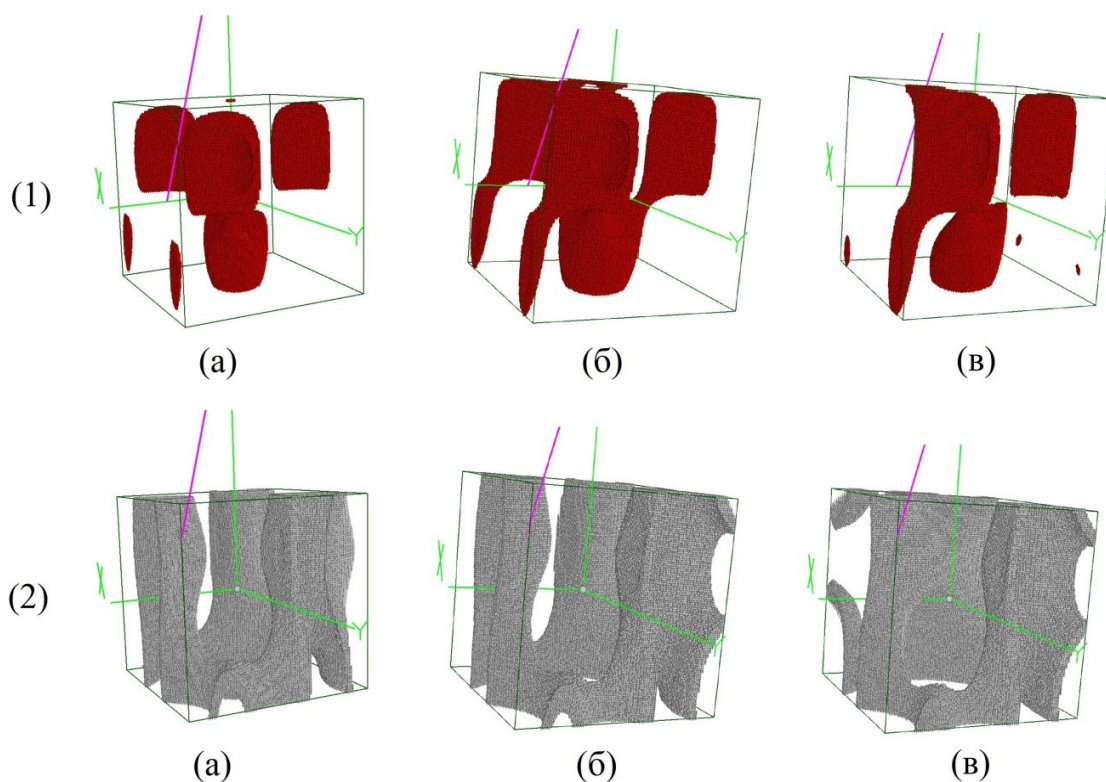


Рис. 3.2.10. Просторовий розподіл густини валентних електронів поблизу досліджуваної області для ізоначень 0,8-0,7 (1), 0,2-0 (2) від максимуму для об'єктів 1(а), 2(б), 3(в)

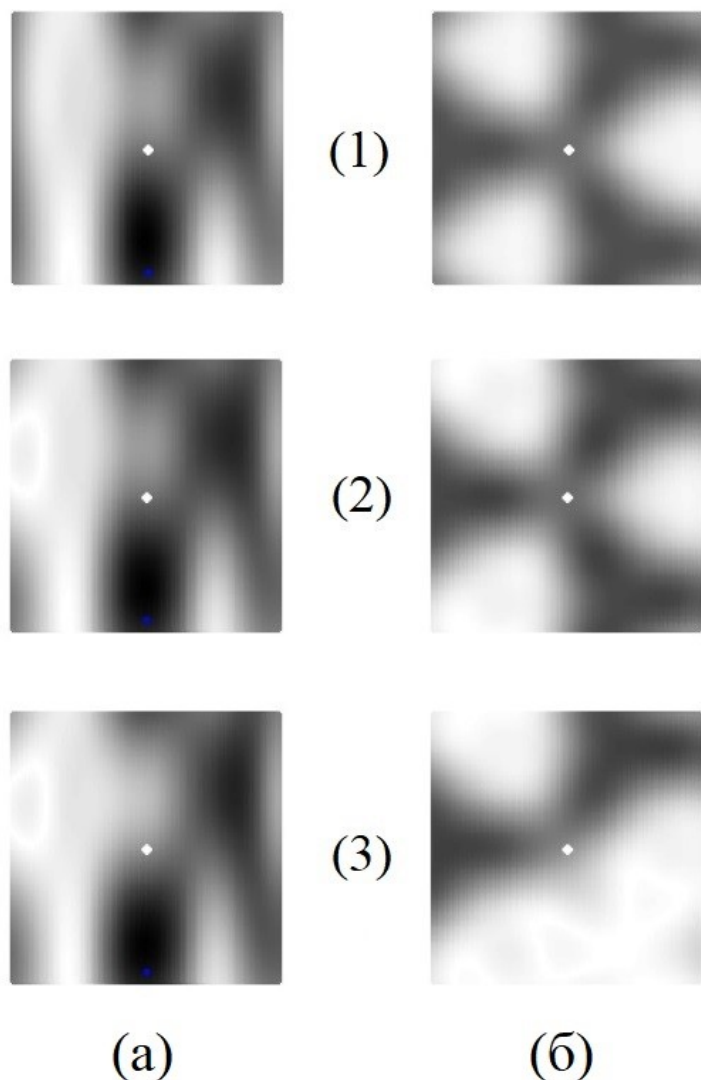


Рис. 3.2.11. Перерізи просторових розподілів густини валентних електронів в околі досліджуваного атома: а – переріз площиною (110) для об'єктів 1-3, б – переріз площиною (100) для об'єктів 1-3 (об'єкт 1 – нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм, об'єкт 2 – нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм із системою вакансійних ниток у кисневій площині, що утворені вакансіями кисню, об'єкт 3 – нескінченна плівка ZnO товщиною біля 1 нм із системою вакансійних ниток у кисневій площині, що утворені дивакансіями кисню)

Для об'єктів, що розглядаються, помітна різниця в розподілі електронної густини, кулонівських потенціалів вздовж напрямків вакансійних ниток, організації зонної структури матеріалів і провідних властивостях. Так, утворення кисневих вакансій в концентрації $2/48$ різко

знижує електричний опір плівки (ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями зменшується на два порядки), при цьому вздовж напрямку укладання вакансій формується внутрішнє електричне поле, що характеризується потенціалом, розподіл якого набуває лінійного характеру із значною різницею вздовж напрямку вакансійної нитки, тобто утворюється внутрішня напруга зміщення (див. Рис.3.2.5 б). Цей провідний ефект підсилюється зі збільшенням густини кисневих вакансій до концентрації 4/48 (див. Рис.3.2.5 в). При цьому, збільшення концентрації вакансій приводить до того, що суцільна плівка перетворюється на ансамбль нанокластерів. Процеси SET і RESET, що керуються зміною густини кисневих вакансій в RRAM зі структурою Al/ZnO/p-Si, обговорювалося також в роботі [205].

Отже, механізм перемикання резистивної комутаційної пам'яті з робочим шаром оксиду цинку безпосередньо керується густиною кисневих вакансій в ньому.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено перемикальні параметри робочих шарів у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом, що виконані з кластерів HfO_x з системою дивакансій кисню, що заповнені атомами срібла та нескінченних наноплівочок ZnO із системою вакансійних ниток у кисневій площині.

Для розроблених моделей робочих шарів із оксидів розраховано просторові розподіли густини валентних електронів та їх перерізи; густини електронних станів; енергетичні відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями; Кулонівські потенціали вздовж напрямків та заряди в околиці атомів критичних областей матеріалів робочих шарів.

Доведено, що субоксиди HfO_x є підходящими для використання у якості робочого шару резистивної пам'яті. Зафіксовано, що введення у кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії, що містить 63 атоми Hf та 64 атоми O, кисневих вакансій у концентрації 4/64 з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується різкою зміною його електричних властивостей – майже на порядок знижується електричний опір (зменшується ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями) порівняно з вихідним матеріалом.

Доведено, що механізм перемикання резистивної комутаційної пам'яті з робочим шаром оксиду цинку безпосередньо керується густиною кисневих вакансій. Утворення кисневих вакансій в концентрації 2/48 різко знижує електричний опір плівки ZnO (ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями зменшується на два порядки), при цьому вздовж напрямку укладання вакансій формується внутрішнє електричне поле, що характеризується потенціалом, розподіл якого набуває лінійного характеру із значною різницею вздовж напрямку вакансійної нитки, тобто утворюється внутрішня напруга зміщення, цей провідний ефект

підсилюється зі збільшенням густини кисневих вакансій до концентрації 4/48.

РОЗДІЛ 4. ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РЕЗИСТИВНОЇ ПАМ'ЯТІ З ДОВІЛЬНИМ ДОСТУПОМ ЩО ВИКОНАНІ З НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ З ДЕФЕКТАМИ

Четвертий розділ ґрунтується на результатах робіт [Д2, Д4] і в ньому представлені розрахункові дані щодо вивчення деталей електронної будови робочих шарів у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом, що виконані з напівпровідникових твердих розчинів з дефектами ($\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$), які можна контролювати задля модифікації забороненої зони матеріалів робочого шару додатковими станами. Оцінено просторові розподіли густини валентних електронів та їх перерізи; густини електронних станів; ширини валентних та заборонених зон, енергетичні відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями; Кулонівські потенціали вздовж напрямків та заряди в околиці атомів критичних областей матеріалів робочих шарів. Обговорені фізичні механізми резистивного перемикання, що зводиться до раптової зміни електричного опору матеріалу робочих шарів у пристроях резистивної пам'яті.

4.1. Провідні властивості плівок твердих розчинів $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ з дислокаціями як матеріалу для пам'яті з можливістю перемикання

Пристрої резистивної пам'яті з довільним доступом (RRAM) вдосконалюють шляхом покращення параметрів матеріалу робочого шару [185]. Перспективність технології RRAM обумовлена сумісністю з існуючими технологічними процесами, архітектурою обчислювальних систем та значними можливостями для ущільнення зберігання інформації. [186]. Крім цих, також вже вирішені питання ефективного енергоспоживання та мінімізації часу запису та зчитування [187]. Проте, важливим досі

залишається вирішення питання вдосконалення контролю параметрів пристрою, розв'язання проблем експлуатації, пов'язаних з постійною зміною параметрів перемикачів, стабільністю, а також – зменшення розкиду характеристик між різними пристроями і між циклами для одного пристрою [188].

Повідомлялося про створення апаратних архітектур, що поєднують комірки пам'яті та транзистори для використання у нейроморфних обчисленнях шляхом створення штучних синаптичних масивів [189]. Такі схеми мають обмежену масштабованість і високе енергоспоживання. Безтранзисторні пристрої можуть подолати ці обмеження, але типовий процес перемикачів, на який вони покладаються, – утворення ниток в аморфному середовищі – нелегко керується і, отже, перешкоджає просторовій та часовій відтворюваності процесів. Натомість комутаційним пристроям з використанням монокристалічного шару SiGe як середовища перемикачів, вирощеного епітаксially на Si, притаманні усі бажані характеристики для нейроморфних обчислювальних мереж та мінімальні зміни продуктивності. Такі пристрої епітаксially вирощеної пам'яті з довільним доступом використовують дислокації в SiGe (epiRAM) для утримання металевих ниток у визначеному одновимірному каналі. Це утримання призводить до різкого покращення рівномірності перемикачів, тривалого збереження, високої витривалості з високим співвідношенням різниці сигналу увімкнення/вимкнення. Робота даної пам'яті досягається за рахунок утримання одновимірних провідних ниток Ag у дислокаціях в шарі SiGe і посиленого перенесення іонів на обмежених шляхах за допомогою дефектного селективного травлення, застосованого для того, щоб відкрити дислокаційні труби. У шарі SiGe товщиною 60 нм з співвідношенням Si_{0,9}Ge_{0,1} epiRAM містить достатню кількість дислокацій для забезпечення перемикачів пристрою в масштабі десятків нанометрів.

Провідні властивості епітаксiallyних плівок твердих розчинів Si_xGe_{1-x} [190-191] визначені у чисельному експерименті за допомогою авторських

комп'ютерних програм [172] шляхом аналізу карт просторових розподілів густини валентних електронів та їх перерізів, густини електронних станів, ширини валентної і забороненої зони, величини заряду в околі атомних остовів.

Для проведення обчислень [182] були створені атомні моделі епітаксціальних плівок твердих розчинів $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ як робочої області пам'яті з довільним доступом. Оскільки алгоритм обчислень передбачає присутність у атомній системі трансляційної симетрії, створювалася комірка суперґратки тетрагонального типу. Атомний базис суперкомірки створювався залежно від об'єкту обчислення. За рахунок трансляції комірки з параметрами $a, b = 10,86 \text{ \AA}$ отримувалася нескінченна плівка $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ з обмежуючими поверхнями, що паралельні до кристалографічних осей a, b . При підборі параметра примітивної комірки в кристалографічному напрямку c враховувалася необхідність уникнення взаємодії між атомами базису, що транслюються (тобто, між модельними плівками). Було обрано параметр $c = 13,57 \text{ \AA}$. Наведемо опис модельних об'єктів, що реалізують різні стани атомної організації робочої області пам'яті на основі епітаксціальних плівок твердих розчинів $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ (Рис. 4.1.1):

- об'єкт 1: нескінченна вільно підвішена (free-standing) плівка кремнію товщиною $10,86 \text{ \AA}$ з обмежуючими поверхнями, що паралельні до кристалографічних осей a, b ; атомний базис суперкомірки містив 64 атоми Si;
- об'єкт 2: нескінченна плівка кремнію з системою дефектів типу «вилучена атомна площина (100)» (або, так званими, дислокаціями, орієнтованими перпендикулярно площині (100)); атомний базис суперкомірки містив 48 атомів Si, на примітивну комірку приходилося 2 вилучені атомні площини (дислокації, що пронизують усю товщу плівки);

- об'єкт 3: нескінченна плівка кремнію з дислокаціями, що заповнені атомами срібла з їх розташуванням, як у кристалі; атомний базис суперкомірки містив 48 атомів Si та 26 атомів Ag;
- об'єкт 4: механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$, що була, буцімто, епітаксіально вирощена на кремнієвій підкладці з кристалографічними параметрами підкладки, що не співпадають з кристалографічними параметрами плівки твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$, та злучена з підкладки. Рівномірне механічне напруження в атомну модель вносилось шляхом застосування до атомів твердого розчину кристалографічних параметрів, що притаманні кристалу кремнію. Атомний базис суперкомірки містив 58 атомів Si та 6 атомів Ge;
- об'єкт 5: механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями, що епітаксіально «вирощена» на кремнієвій підкладці з кристалографічними параметрами підкладки. Рівномірне механічне напруження в атомну модель вносилось шляхом застосування до атомів твердого розчину кристалографічних параметрів, що притаманні кристалу кремнію. Атомний базис суперкомірки містив 44 атоми Si та 4 атоми Ge;
- об'єкт 6: механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями, що епітаксіально «вирощена» на кремнієвій підкладці з кристалографічними параметрами підкладки. Рівномірне механічне напруження в атомну модель вносилось шляхом застосування до атомів твердого розчину кристалографічних параметрів, що притаманні кристалу кремнію. Пустоти дислокацій повністю заповнені сріблом з розташуванням атомів як у кристалі срібла. Атомний базис суперкомірки містив 44 атоми Si, 4 атоми Ge та 26 атомів Ag.

Обчислення проводилося тільки для Γ -точки зони Бриллюена суперґратки, атомний базис не оптимізувався, самоузгодження не виконувалося.

На Рис. 4.1.2 та Рис. 4.1.3 наводяться розраховані просторові розподіли густини валентних електронів та їх перерізи (Рис. 4.1.4) в межах комірки. Обчислені електричні заряди в околі радіусом $1,32 \text{ \AA}$ остова обраного атома кремнію при різних його атомних оточеннях наводяться в Табл. 4.1.1. Варіанти оточення обраного атома кремнію були такими: в оточенні власних атомів у плівці чистого кремнію; в оточенні власних атомів та атомів германію в плівці твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$; на межі дислокації та на межі дислокації, що заповнена атомами срібла. Положення атома кремнію, в околі якого розраховувався електричний заряд, показано на Рис. 4.1.5. Для всіх досліджених об'єктів видно характерну для алмазоподібного типу хімічного зв'язку організацію розподілу валентних електронів з максимумом вздовж напрямку $[111]$. Введення в кристал кремнію атомів германію або видалення із масиву плівки частини атомів при формуванні дислокації, або внесення в пустоти дислокації атомів срібла відбивається відповідно в картах розподілу густини валентних електронів та значень електричних зарядів.

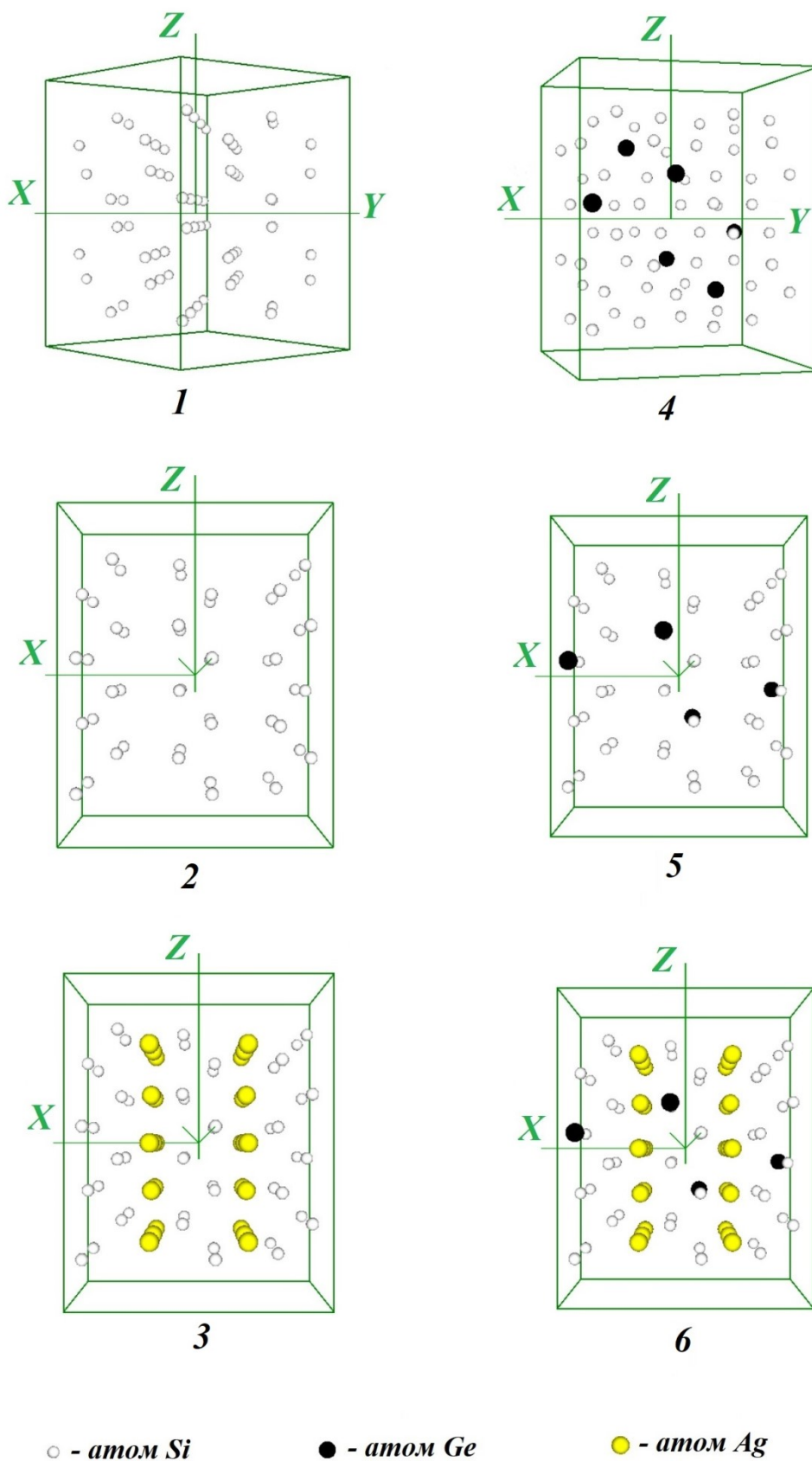


Рис. 4.1.1. Суперкомірки штучної суперґратки з атомними базисами для різних об'єктів обчислення: 1 – нескінченна вільно підвішена плівка кремнію; 2 – нескінченна плівка кремнію з системою дефектів типу

«вилучена атомна площина (100)»; 3 – нескінченна плівка кремнію з дислокаціями, що заповнені сріблом; 4 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$; 5 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; 6 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; пустоти дислокацій повністю заповнені сріблом

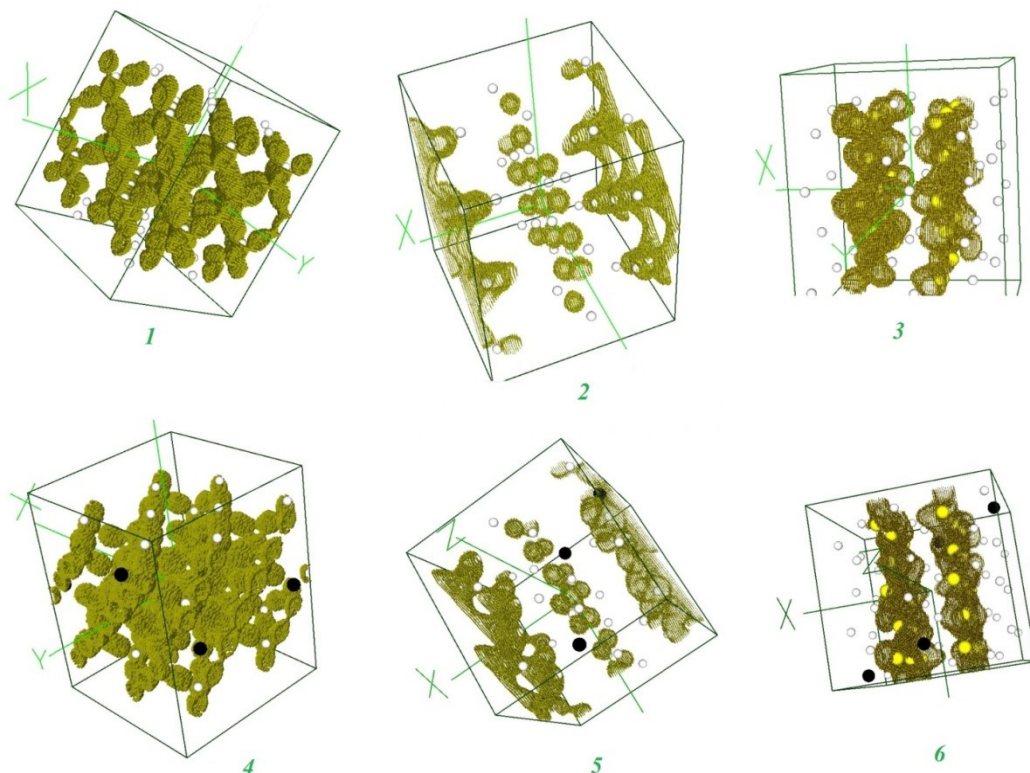


Рис. 4.1.2. Просторові розподіли густини валентних електронів в межах комірки для ізоначення 0,5-0,6 від максимального для об'єктів: 1 – нескінченна вільно підвішена плівка кремнію; 2 – нескінченна плівка кремнію з системою дефектів типу «вилучена атомна площина (100)»; 3 – нескінченна плівка кремнію з дислокаціями, що заповнені сріблом; 4 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$; 5 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; 6 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; пустоти дислокацій повністю заповнені сріблом

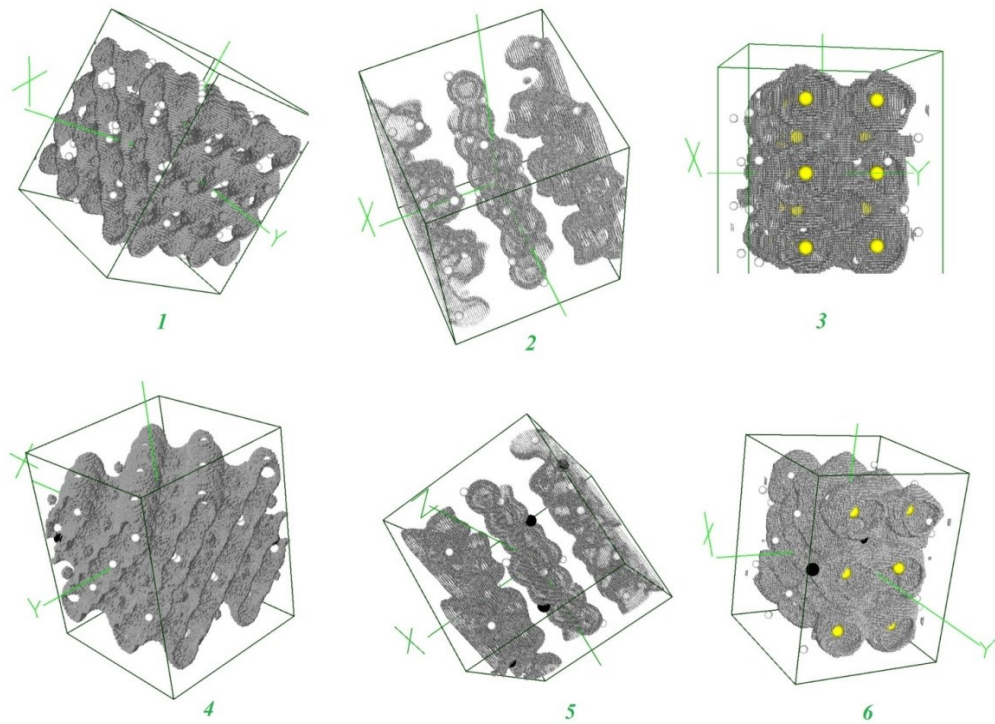


Рис. 4.1.3. Просторові розподіли густини валентних електронів в межах комірки для ізозначення 0,1-0,2 від максимального для об'єктів: 1 – нескінченна вільно підвішена плівка кремнію; 2 – нескінченна плівка кремнію з системою дефектів типу «вилучена атомна площина (100)»; 3 – нескінченна плівка кремнію з дислокаціями, що заповнені сріблом; 4 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$; 5 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; 6 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; пустоти дислокацій повністю заповнені сріблом

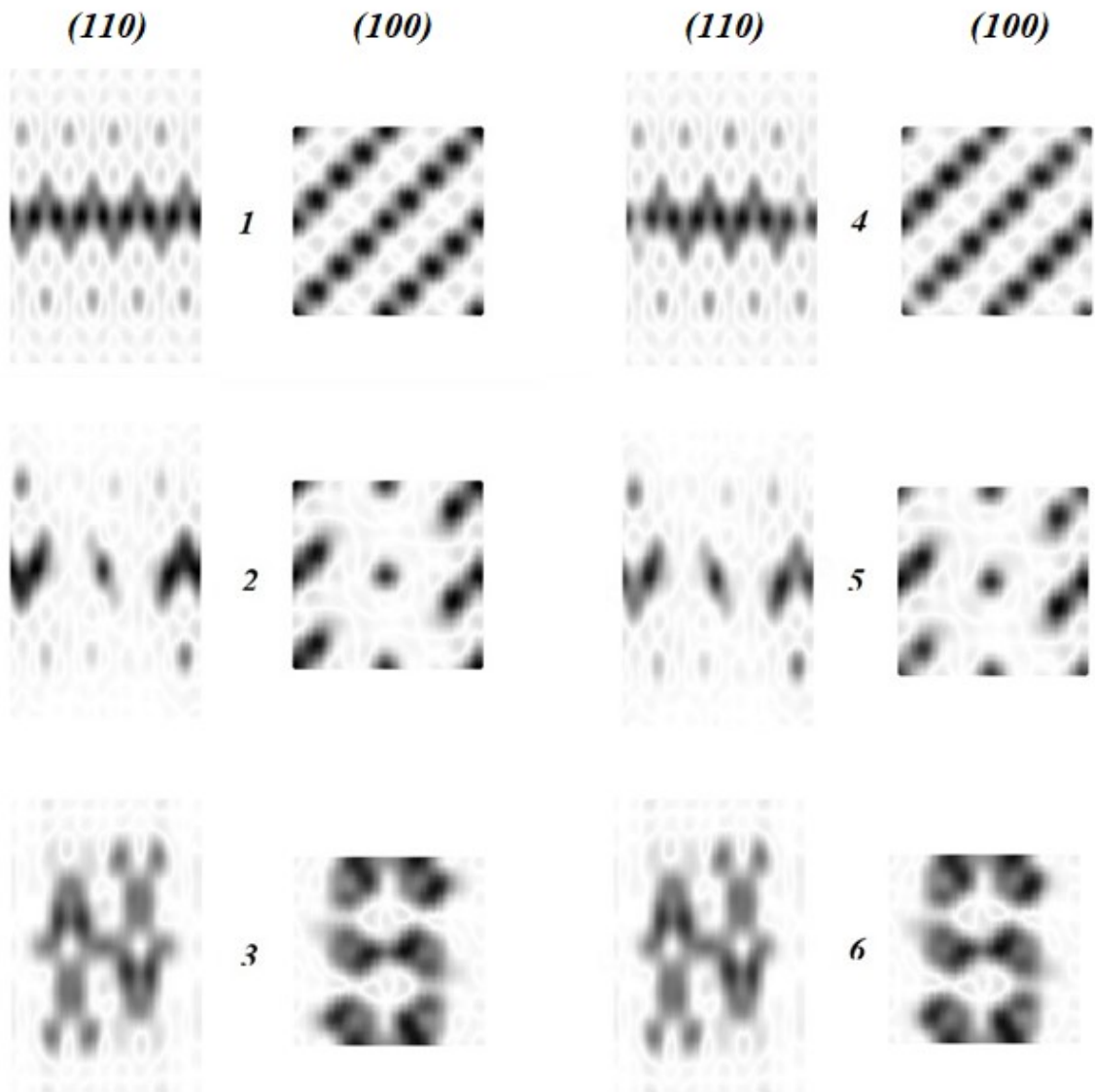


Рис. 4.1.4. Перерізи площинами (110) та (100) просторових розподілів густини валентних електронів в межах комірки для об'єктів: 1 – нескінченна вільно підвішена плівка кремнію; 2 – нескінченна плівка кремнію з системою дефектів типу «вилучена атомна площина (100)»; 3 – нескінченна плівка кремнію з дислокаціями, що заповнені сріблом; 4 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$; 5 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; 6 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; пустоти дислокацій повністю заповнені сріблом

Табл. 4.1.1.

Електричні заряди в околі радіусом 1,32 Å основа атома кремнію у різних атомних оточеннях досліджених атомних об'єктів

Номер та описання об'єкта	Заряд в околі атома кремнію у різних його оточеннях, e
Об'єкт 1: нескінченна вільно підвішена (free-standing) плівка кремнію товщиною 10,86 Å з обмежуючими поверхнями, що паралельні до кристалографічних вісей a,b;	-3,89
Об'єкт 2: нескінченна плівка кремнію з системою дефектів типу «вилучена атомна площина (100)» (або так званими дислокаціями, орієнтованими перпендикулярно площині (100)); на примітивну комірку приходилося 2 вилучені атомні площини (дислокації, що пронизують усю товщу плівки);	-0,01
Об'єкт 3: нескінченна плівка кремнію з дислокаціями, що заповнені сріблом з їх розташуванням, як у кристалі;	-7,99
Об'єкт 4: механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$, що була епітаксіально вирощена на кремнієвій підкладці з кристалографічними параметрами підкладки, що не співпадають з кристалографічними параметрами плівки твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$, та злущена з підкладки. Рівномірне механічне напруження в атомну модель вносилось шляхом застосування до атомів твердого розчину кристалографічних параметрів, що притаманні кристалу кремнію.	-3,83
Об'єкт 5: механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями, що епітаксіально вирощена на кремнієвій підкладці з кристалографічними параметрами підкладки. Рівномірне механічне напруження в атомну модель	0,30

вносилось шляхом застосування до атомів твердого розчину кристалографічних параметрів, що притаманні кристалу кремнію.	
Об'єкт 6: механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями, що епітаксіально вирощена на кремнієвій підкладці з кристалографічними параметрами підкладки. Рівномірне механічне напруження в атомну модель вносилось шляхом застосування до атомів твердого розчину кристалографічних параметрів, що притаманні кристалу кремнію. Пустоти дислокацій повністю заповнені сріблом з розташуванням атомів як у кристалі срібла.	-7,71

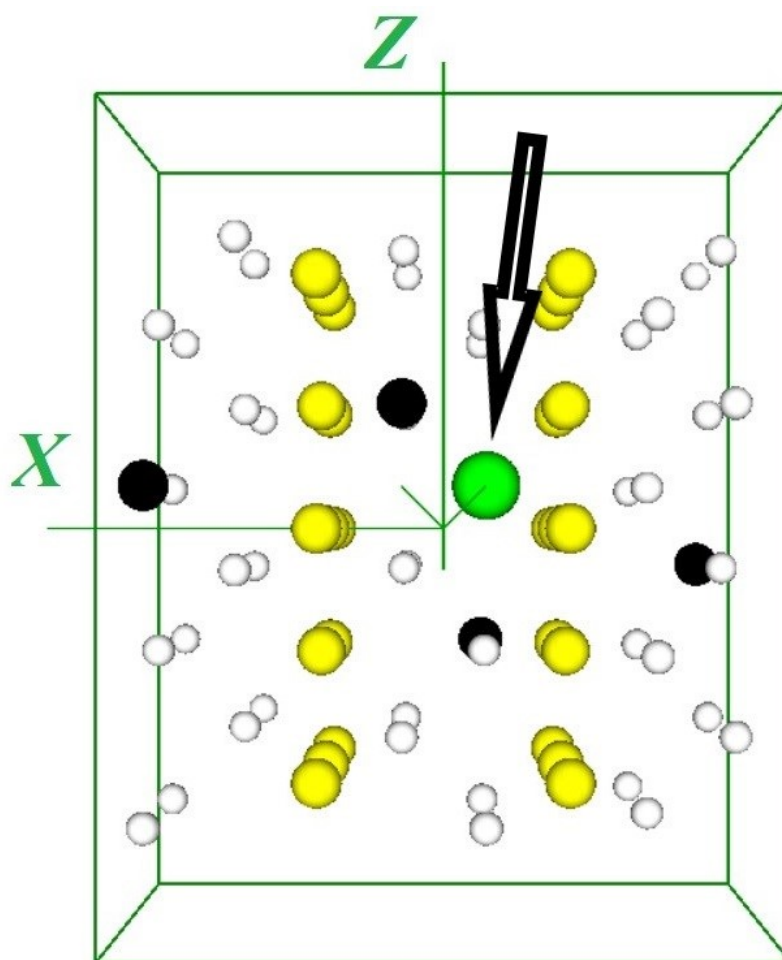


Рис. 4.1.5. Положення атома кремнію, в околі якого розраховувався електричний заряд (вказано стрілкою)

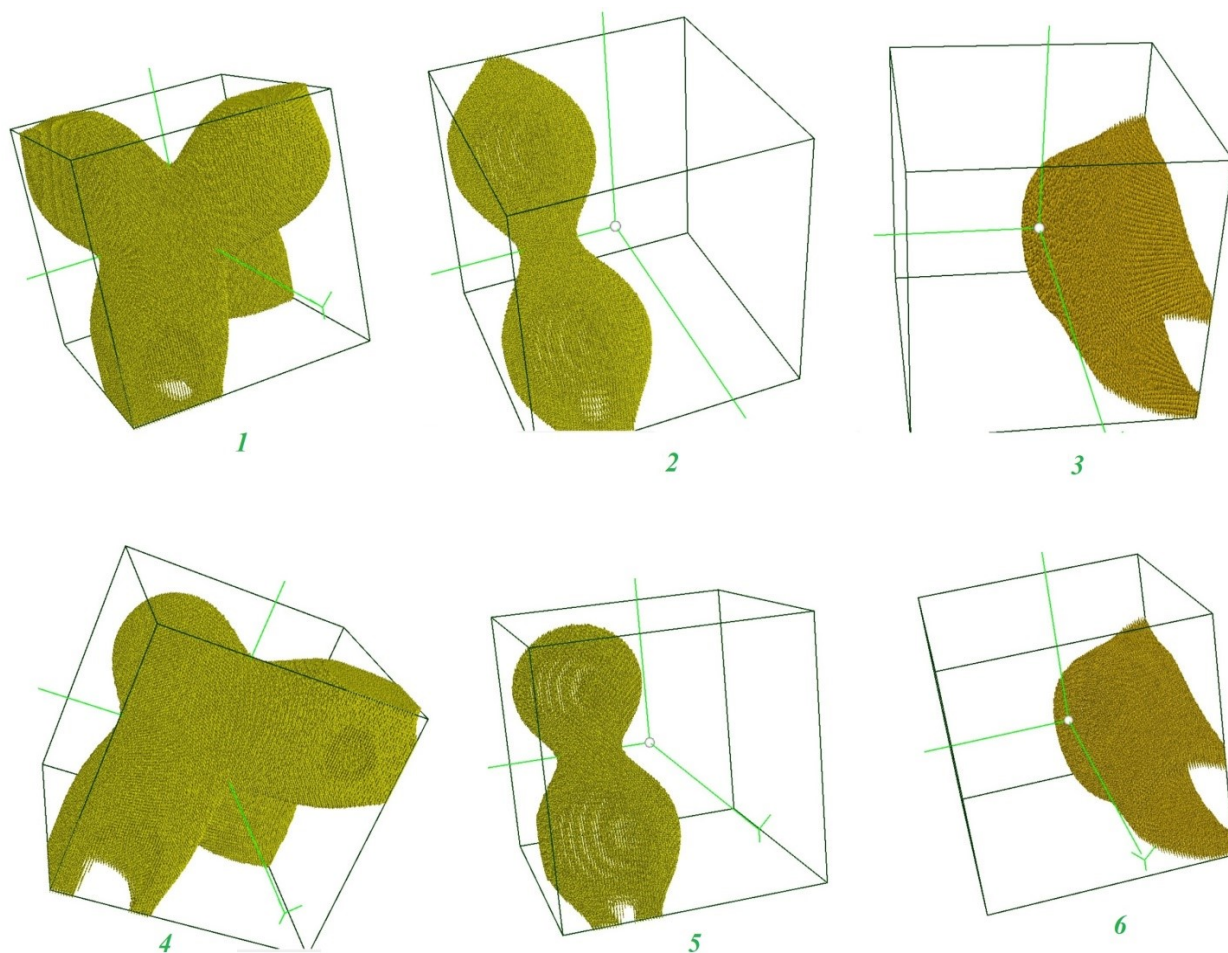


Рис. 4.1.6. Просторовий розподіл густини валентних електронів в околі атома кремнію, для якого розраховувався електричний заряд, для ізозначення 0,5-0,6 від максимального в об'єктах: 1 – нескінченна вільно підвішена плівка кремнію; 2 – нескінченна плівка кремнію з системою дефектів типу «вилучена атомна площина (100)»; 3 – нескінченна плівка кремнію з дислокаціями, що заповнені сріблом; 4 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$; 5 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; 6 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; пустоти дислокацій повністю заповнені сріблом

Аналіз розподілів густини електронних станів для досліджених атомних об'єктів (1 – нескінченна вільно підвішена плівка кремнію з обмежувачими поверхнями, що паралельні до кристалографічних вісей a, b ; 2 – нескінченна плівка кремнію з системою дефектів типу «вилучена атомна

площина (100)»; 3 – нескінченна плівка кремнію з дислокаціями, що заповнені сріблом; 4 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$; 5 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; 6 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; пустоти дислокацій повністю заповнені сріблом) доводить беззаперечний факт, що зміни в організації будови атомних систем приводять до змін в організації розподілів станів валентних електронів. Детальний аналіз наведено в пункті 2.2.6 дисертації.

Табл. 4.1.2.

Енергії останнього заповненого рівня (умовно E_v) та першого незайнятого (умовно E_c) при температурі $T=0$ К, енергетична відстань між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для об'єктів дослідження

Об'єкт	E_v , а.о.е.	E_c , а.о.е.	ΔE , а.о.е.
1 – нескінченна вільно підвішена плівка кремнію з обмежувачими поверхнями, що паралельні до кристалографічних вісей a,b;	-0,002	0,191	0,193
2 – нескінченна плівка кремнію з системою дефектів типу «вилучена атомна площина (100)» – дислокацій;	-0,374	-0,370	0,004
3 – нескінченна плівка кремнію з дислокаціями, що заповнені сріблом;	–	–	0
4 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$;	0,101	0,211	0,110

5 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями;	-0,349	-0,342	0,007
6 – механічно напружена нескінченна плівка твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями; порожнини дислокацій повністю заповнені сріблом.	–	–	0

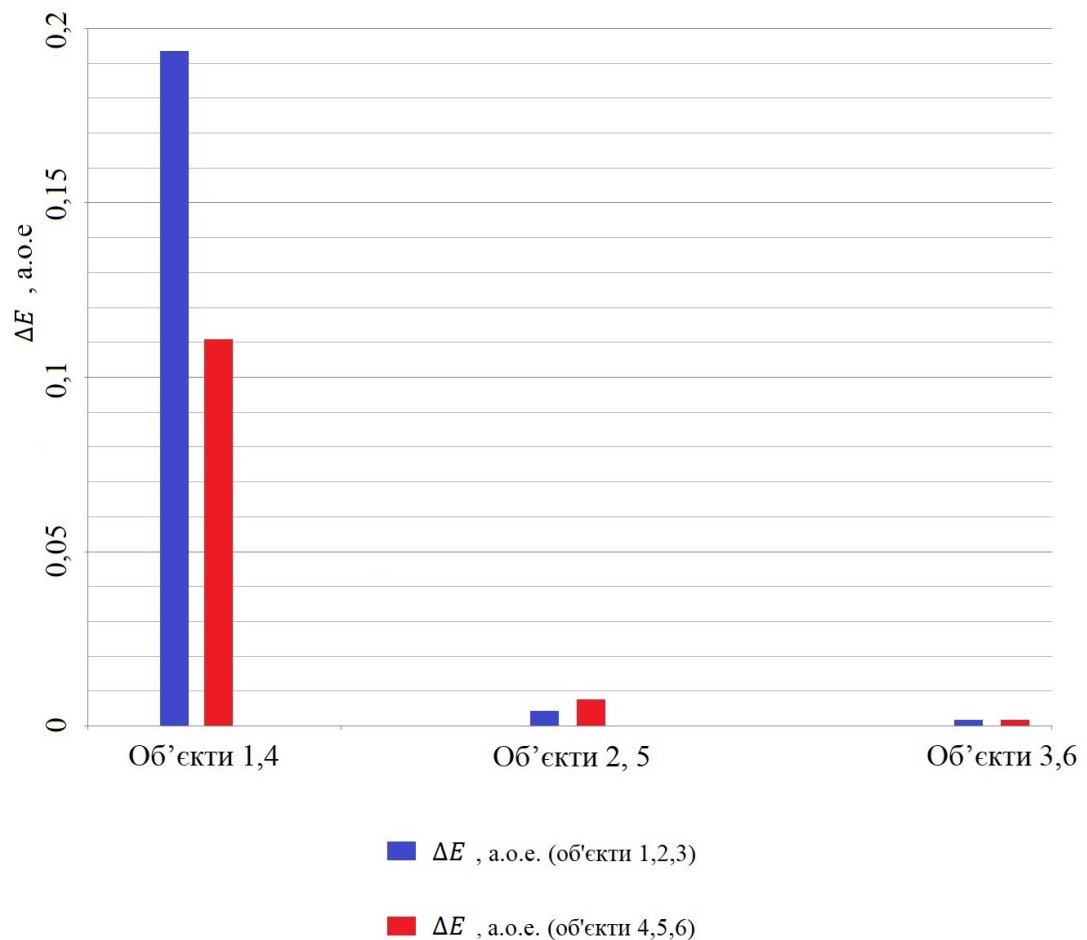


Рис. 4.1.7. Зміна ширини енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для об'єктів дослідження

Отже, структурна трансформація плівок кремнію або плівок твердого розчину в плівки з дислокаціями з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується значною зміною їх електронних властивостей: від непровідних до провідних тобто реалізується фізичний механізм, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті. При цьому наповнення плівок як чистого кремнію так і механічно напруженого твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ дислокаціями тобто створення ансамблю паралельно розташованих на відстані $2,7 \text{ \AA}$ один від одного нанодротів зменшує ширину енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями цих нанооб'єктів майже на два порядки відносно бездефектних плівок і робить спектри розподілу їх електронних станів лінійчатими. Заповнення пустот між нанодротоми тобто дислокацій атомами срібла приводить до зменшення до нуля енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями як в матеріалі із чистого кремнію так і твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$. Напруга перемикання між станами «встановити» й «скинути» у робочого шару резистивної пам'яті із механічно напруженої плівки твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями, заповненими атомами срібла або ні, становить $0,2 \text{ eV}$, що в 2 рази більше ніж для плівок Si з дислокаціями.

4.2. Вплив фазового стану матеріалів $Sb_2Ge_xTe_{3-x}$ на їх властивості як робочого шару резистивної пам'яті з можливістю перемикавання

Матеріали зі зміною фазового стану (Phase change materials) мають унікальну комбінацію властивостей, що робить їх перспективними кандидатами в якості носіїв у пристроях пам'яті з довільним доступом зі зміною фазового стану (PCRAM) [47, 48]. Матеріал зі зміною фазового стану – це той, який існує щонайменше у двох фазах із надзвичайно різними оптичними або електричними властивостями і може бути неодноразово та швидко переключений між цими фазами. В останні роки вивчалися тверді розчини Ge-Sb-Te (GST) як кандидати в якості таких матеріалів [49-51].

Тверді розчини на основі халькогенідних напівпровідників GST, що за своїм складом знаходяться на псевдо-бінарній лінії діаграми (див. Рис. 1.2.3.1), вважаються найбільш перспективними матеріалами для застосування у пам'яті зі зміною фазового стану [52] через високу швидкість кристалізації та високу стійкість при кімнатній температурі [53].

Значним успіхом стала розробка interfacial phase-change memory (iPCM) (iPCM). У цій пам'яті шари поперемінно укладаються, утворюючи атомно вирівняну структуру надґратки з розривами Ван-дер-Ваальса (VdW), що розділяють ковалентно зв'язані блоки. Пристрої, засновані на iPCM, демонстрували відмінні показники, такі як наднизьке споживання електроенергії, більш високі швидкості комутації та більшу витривалість, ніж звичайні сплави типу PCRAM [54].

У нашій роботі досліджено речовини $Sb_2Ge_xTe_{3-x}$ ($x=0,1,2$): Sb_2Te_3 , $Sb_2Ge_1Te_2$, $Sb_2Ge_2Te_1$ як кандидати в матеріали зі зміною фазового стану в приграничній області шарів з різними типами хімічних зв'язків. Структура та особливості зміни фазових станів цих шаруватих матеріалів в приграничних областях, трансформація хімічних зв'язків, електронних та провідних властивостей як всередині шару, так і в міжшаровій області мають важливе

значення для розуміння енергетики перемикавання та зарядового стану різних комутаційних статусів комірок пам'яті матеріалів зі зміною фазового стану.

Нами вивчалися шляхом комп'ютерного експерименту електронні властивості твердих розчинів $Sb_2Ge_xTe_{3-x}$ ($x=0,1,2$) методами функціоналу електронної густини і псевдопотенціалу із перших принципів на власному програмному коді [172]. Розрахунки з перших принципів широко використовуються для дослідження матеріалів зі зміною фазового стану Ge-Sb-Te [206-210].

Для виконання розрахунків були змодельовані [184] нескінченні об'єкти: бездефектний шаруватий кристал Sb_2Te_3 у вигляді надґратки з Ван-дер-Ваальсовими розривами, що розділяють ковалентно зв'язані блоки атомів (квінтети, тобто, блоки, що складаються з п'яти атомних площин: трьох, викладених атомами Te та двох, викладених атомами Sb), та кристалічні шаруваті тверді розчини $Sb_2Ge_1Te_2$, $Sb_2Ge_2Te_1$. Sb_2Te_3 , що кристалізується в структурі типу Bi_2Se_2S , просторової групи – $R\bar{3}m$. Розташування атомів в шарах (блоках) та відстані між ними були організовані таким чином, як описано у роботі [211].

Оскільки алгоритм обчислення передбачає наявність трансляційної симетрії в системі, була створена суперкомірка з параметрами $a = 14,77 \text{ \AA}$, $b = 12,79 \text{ \AA}$, $c = 32,24 \text{ \AA}$. Вибір таких параметрів суперкомірки враховував необхідність створення твердого розчину певної концентрації, що потребувало більшої кількості атомів у базисі і, відповідно, більшої примітивної комірки. Атомні базиси для кристалів твердих розчинів $Sb_2Ge_1Te_2$, $Sb_2Ge_2Te_1$ були реалізовані шляхом заміни атомних площин, що викладалися атомами телуру на атомні площини, викладені атомами германію без зміни їх положення в кристалі Sb_2Te_3 . У зв'язку з наявною, але незначною різницею значень радіусів атомів телуру і германію ($R_{Te}=1,60 \text{ \AA}$, $R_{Ge}=1,23 \text{ \AA}$) в модельній атомній системі твердих розчинів було присутнє незначне механічне напруження типу розтягнення (тобто, обсяг порожнин у

такому твердому розчині більший, ніж у кристалі Sb_2Te_3 і приходить він на атомні площини, заповнені германієм).

Характеристика модельних розрахункових об'єктів (Рис. 4.2.1):

- об'єкт 1: нескінченний кристал Sb_2Te_3 ; атомний базис суперкомірки містив 108 атомів Te та 72 атома Sb;
- об'єкт 2: нескінченний кристал твердого розчину $\text{Sb}_2\text{Ge}_1\text{Te}_2$, атомний базис суперкомірки містив 72 атома Te, 72 атома Sb та 36 атомів Ge;
- об'єкт 3: нескінченний кристал твердого розчину $\text{Sb}_2\text{Ge}_2\text{Te}_1$, атомний базис суперкомірки містив 36 атомів Te, 72 атома Sb та 72 атома Ge;

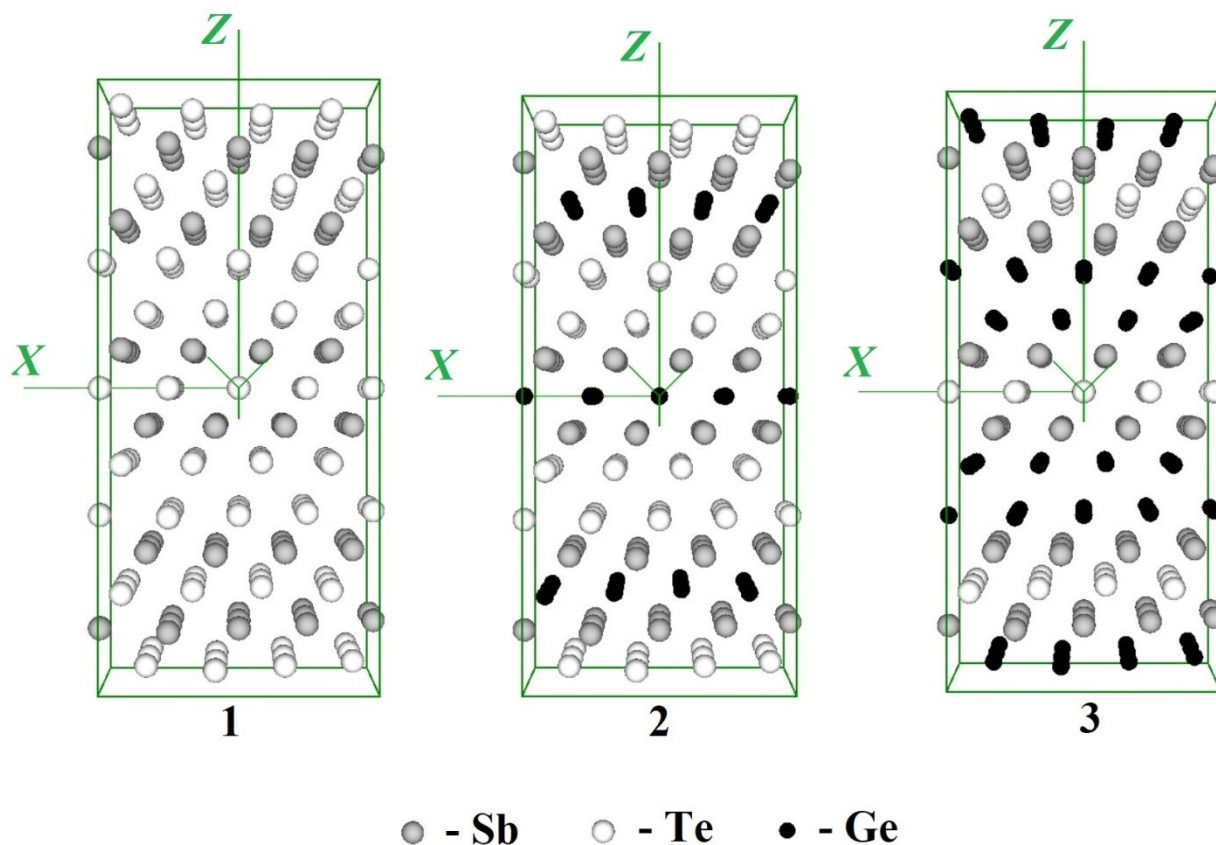
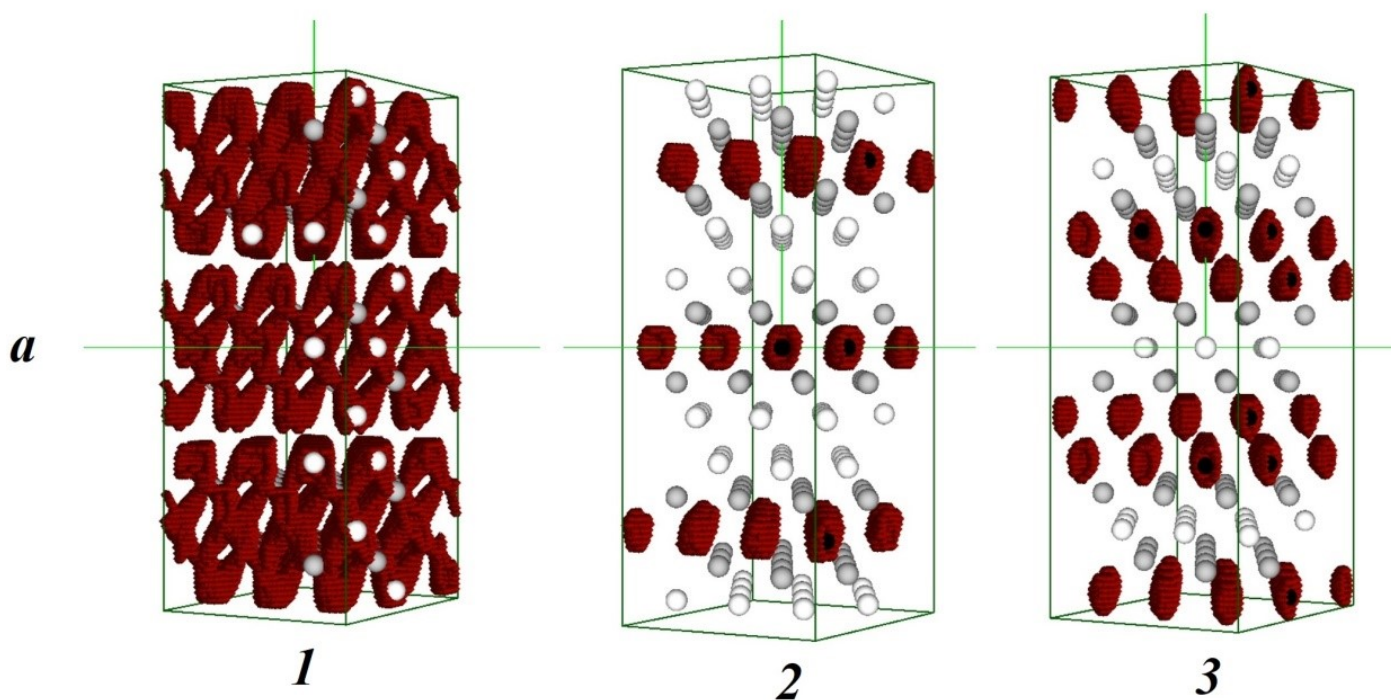


Рис. 4.2.1. Суперкомірки з атомними базисами для різних об'єктів обчислення: об'єкт 1 – нескінченний кристал Sb_2Te_3 ; об'єкт 2 – нескінченний кристал твердого розчину $\text{Sb}_2\text{Ge}_1\text{Te}_2$, об'єкт 3 – нескінченний кристал твердого розчину $\text{Sb}_2\text{Ge}_2\text{Te}_1$

Обчислення проводилося тільки для Γ -точки зони Бриллюена суперґратки, атомний базис не оптимізувався, самоузгодження не виконувалося.

На Рис. 4.2.2 наводяться розраховані просторові розподіли густини валентних електронів в межах комірки. У зв'язку з близькими значеннями електронегативності у атомів Sb, Te та Ge (2,1; 2,05; 2,01) слід чекати, що тип міжатомних зв'язків всередині кожного квінтету є ковалентним. А між атомами у крайніх шарах квінтетів наявна Ван-дер-Ваальсова взаємодія. Це підтверджує картина розподілу електронної густини (див. Рис. 4.2.2). З цих розподілів в об'єктах 1, 2 та 3 робимо висновки щодо організації хімічних зв'язків всередині квінтетів та між квінтетами. Так, для об'єкта 1 добре видно направлені «хмари» значної електронної густини між атомами Sb та Te, що характерно для ковалентних типів зв'язків, та майже відсутня електронна густина валентних електронів між квінтетами, що характерно для Ван-дер-Ваальсових взаємодій.



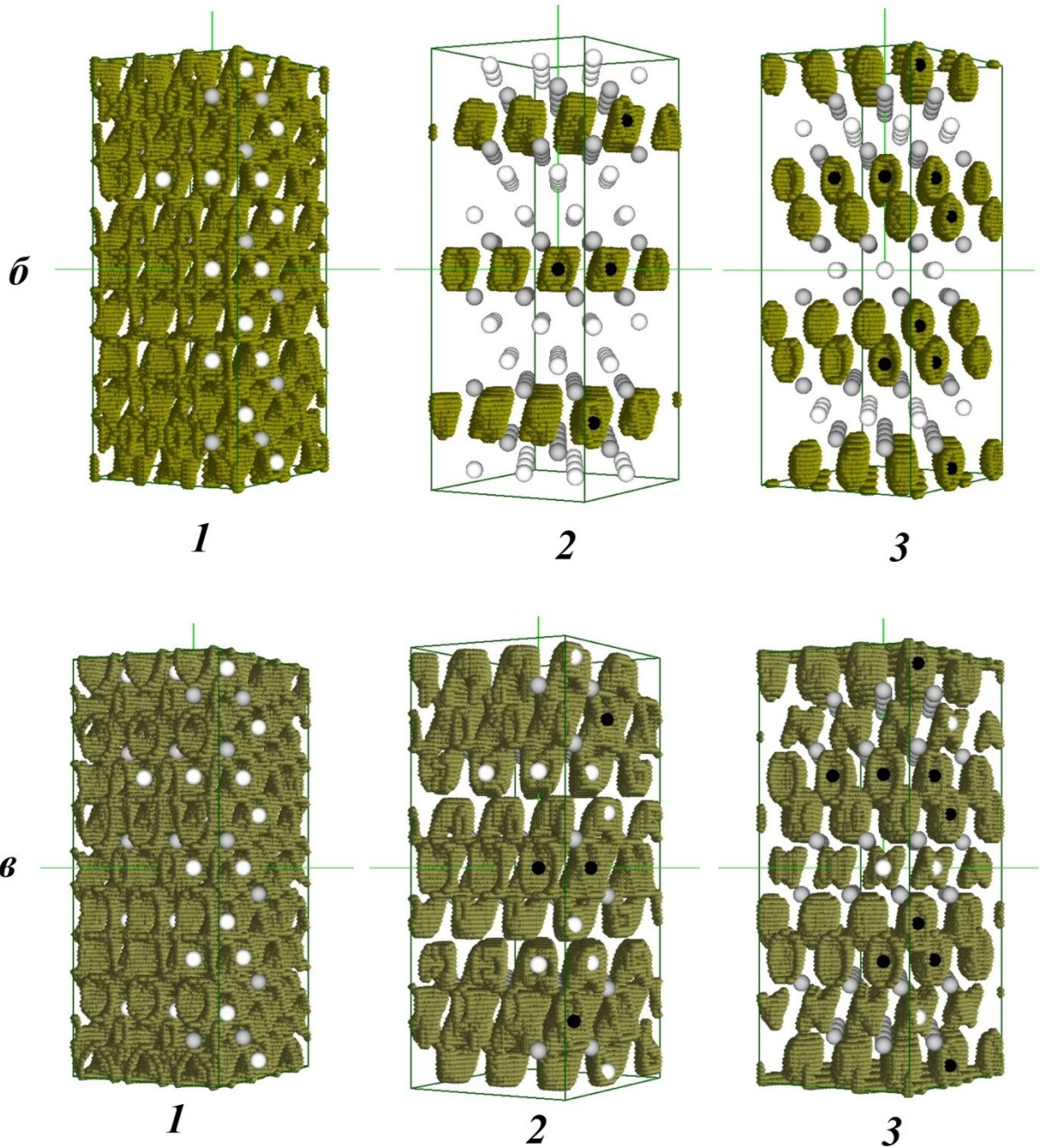


Рис. 4.2.2. Просторові розподіли густини валентних електронів в межах комірки для ізоначень 0,8-0,7 (а), 0,6-0,5 (б), 0,4-0,3 (в) від максимального для об'єктів: 1 – нескінченний кристал Sb_2Te_3 ; 2 – нескінченний кристал твердого розчину $Sb_2Ge_1Te_2$, 3 – нескінченний кристал твердого розчину $Sb_2Ge_2Te_1$

Щодо картини розподілу електронної густини в об'єктах 2 та 3 (див. Рис. 4.2.2), то в ній можна зафіксувати появу додаткової шаруватості в квінтеті, а саме: густина валентних електронів стягується в атомні площини, що викладені германієм та оточені більшими міжатомними порожнинами.

Для дослідження характеру взаємодії між квінтетами було обрано атом на крайній атомній площині квінтету (для всіх об'єктів) і розглянуто область навколо нього з радіусом 3 Å (Рис. 4.2.3). При цьому, для об'єктів: кристал Sb_2Te_3 та твердий розчин $\text{Sb}_2\text{Ge}_1\text{Te}_2$ це був атом телуру, а для твердого розчину $\text{Sb}_2\text{Ge}_2\text{Te}_1$ це був атом германію. На рисунках 4.2.4, 4.2.5 показані обчислені просторові розподіли електронної густини та їх перерізи (Рис. 4.2.6) у вказаній області. Видно, що зміна хімічного складу від кристалу Sb_2Te_3 до твердих розчинів $\text{Sb}_2\text{Ge}_1\text{Te}_2$ та $\text{Sb}_2\text{Ge}_2\text{Te}_1$ відбивається на картах розподілу густини валентних електронів та на характері хімічного зв'язку між квінтетами. У всіх випадках обраний атом був оточений електронною густиною незначної величини, що характерно для Ван-дер-Ваальсових взаємодій.

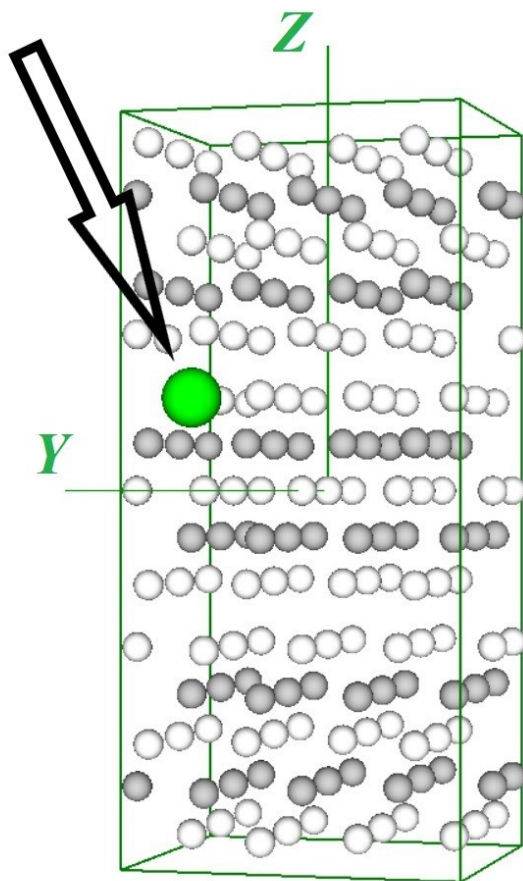


Рис. 4.2.3. Положення атома, навколо якого досліджувалися особливості розподілу електронної густини між квінтетами (положення атома, позначене стрілкою)

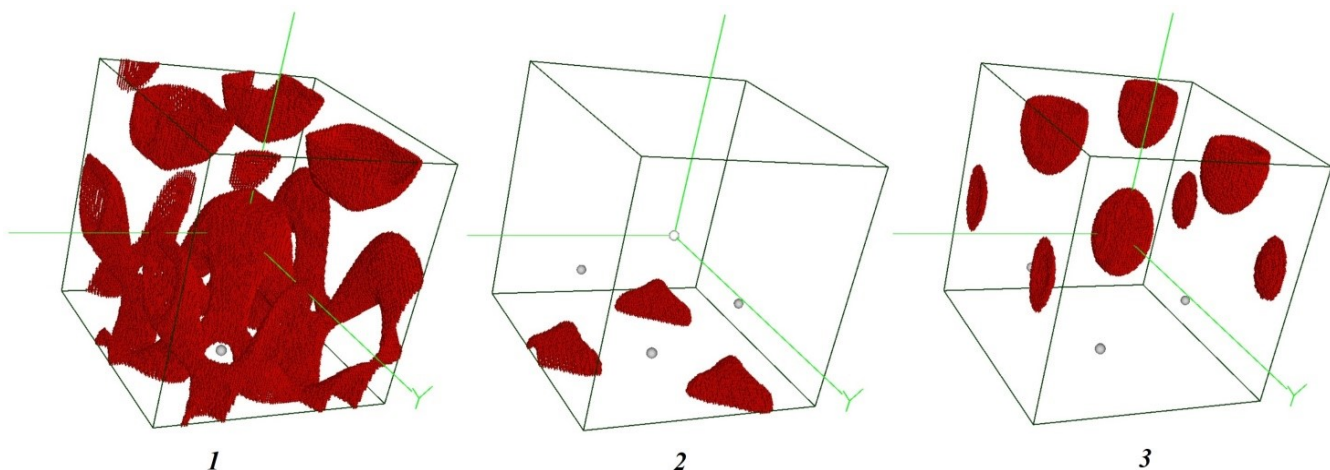


Рис. 4.2.4. Просторовий розподіл густини валентних електронів поблизу досліджуваного атома для ізозначень 0,8-0,7 від максимального в об'єктах: 1 – нескінченний кристал Sb_2Te_3 ; 2 – нескінченний кристал твердого розчину $\text{Sb}_2\text{Ge}_1\text{Te}_2$, 3 – нескінченний кристал твердого розчину $\text{Sb}_2\text{Ge}_2\text{Te}_1$

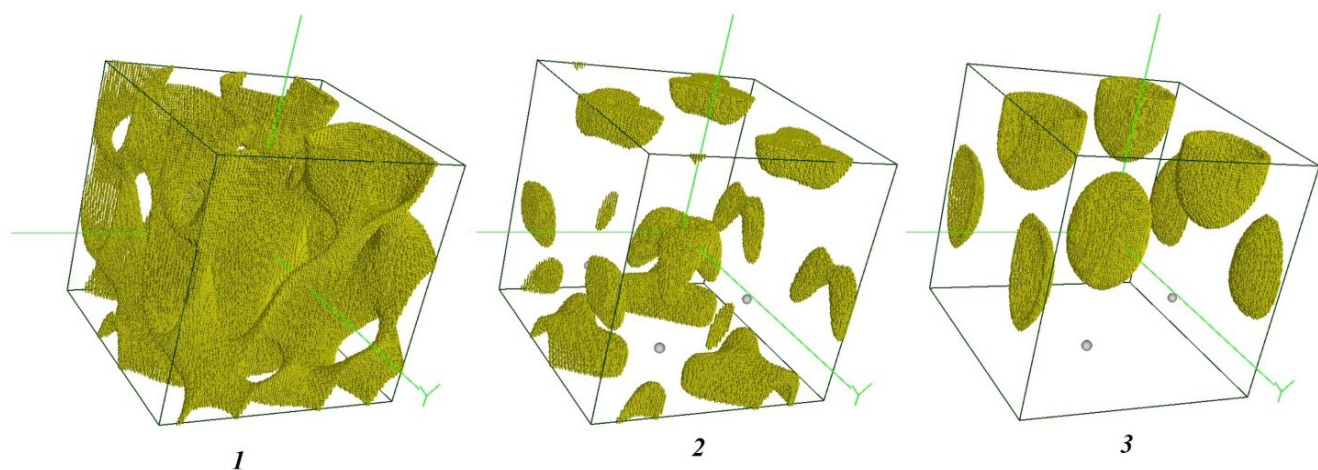


Рис. 4.2.5. Просторовий розподіл густини валентних електронів поблизу досліджуваного атома для ізозначень 0,6-0,5 від максимального в об'єктах: 1 – нескінченний кристал Sb_2Te_3 ; 2 – нескінченний кристал твердого розчину $\text{Sb}_2\text{Ge}_1\text{Te}_2$, 3 – нескінченний кристал твердого розчину $\text{Sb}_2\text{Ge}_2\text{Te}_1$

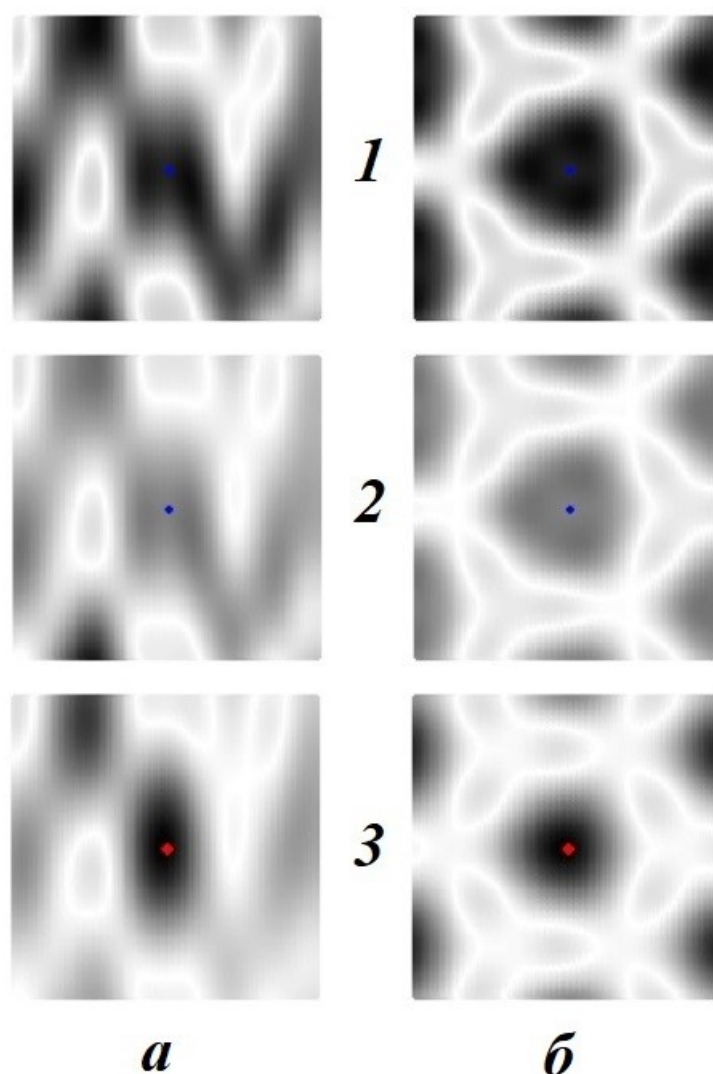


Рис. 4.2.6. Перерізи просторових розподілів густини валентних електронів у межах досліджуваного атома: а – переріз площиною (110) для об'єктів 1-3, б – переріз площиною (100) для об'єктів 1-3

При аналізі розподілу густини електронних станів можна виділити певні специфічні риси (Рис. 4.2.8, 4.2.9, 4.2.10). Для об'єктів 2, 3, в яких частина атомів замінена на атоми Ge, у організації валентних зон добре видно появу підзон, на рівнях яких розташовані електрони Германію. Ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями для трьох об'єктів відрізняється незначно: 1,652 а.о.е. для об'єкта 1; 1,948 а.о.е. для об'єкта 2; 2,108 а.о.е. для об'єкта 3. Бачимо уширення валентної зони зі збільшенням концентрації атомів Ge у кристалі.

Щодо станів у зоні провідності, то вони з'являються на незначній енергетичній відстані від валентної зони у всіх досліджуваних об'єктах. Ширина цієї відстані: 0,0039 а.о.е. для об'єкта 1, 0,0001 а.о.е. для об'єкта 2 та 0,0012 а.о.е. для об'єкта 3.

Табл. 4.2.1.

Енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c) при температурі $T=0$ К, енергетична відстань між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для об'єктів дослідження

Об'єкт	E_v , а.о.е.	E_c , а.о.е.	ΔE , а.о.е.
1 – нескінченний кристал Sb_2Te_3 ;	0,8417	0,8456	0,0039
2 – нескінченний кристал твердого розчину $Sb_2Ge_1Te_2$;	0,8481	0,8482	0,0001
3 – нескінченний кристал твердого розчину $Sb_2Ge_2Te_1$;	0,8755	0,8767	0,0012

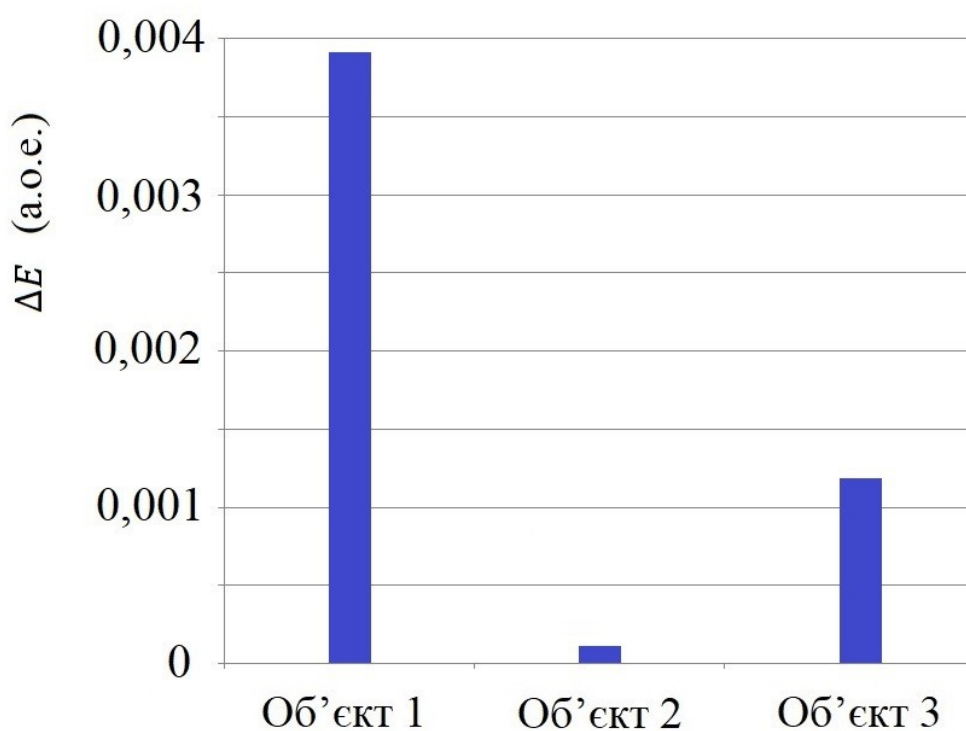


Рис. 4.2.7. Зміна ширини енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для об'єктів дослідження

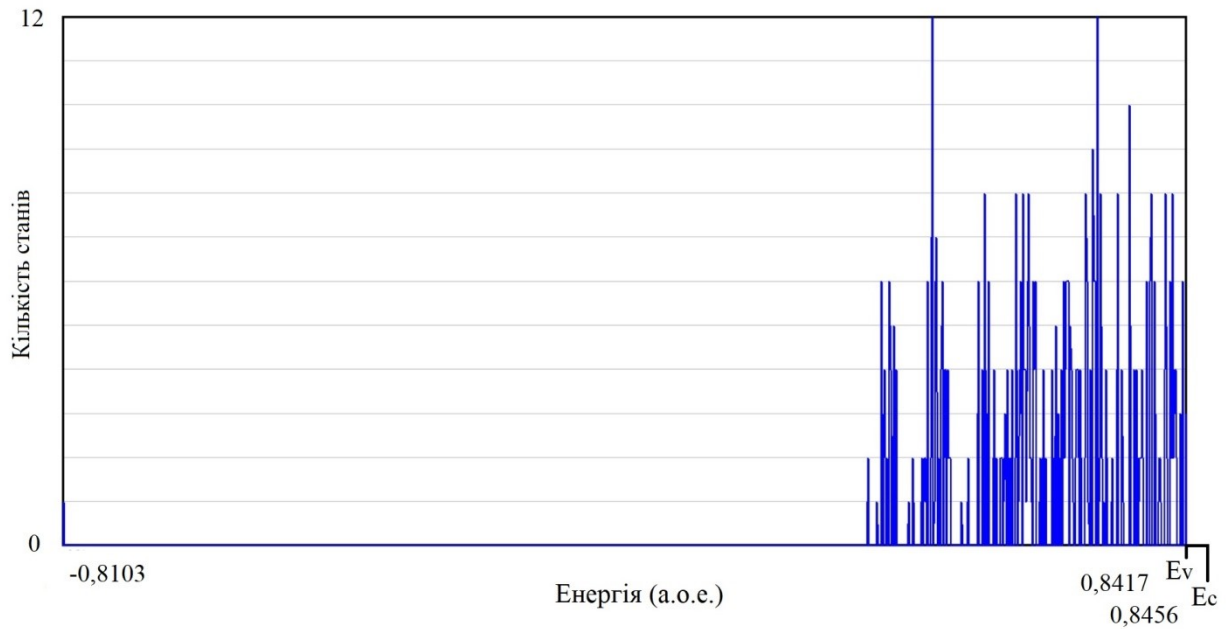


Рис. 4.2.8. Густина електронних станів з вказуванням енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c), енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для нескінченного кристалу Sb_2Te_3 (об'єкт 1)

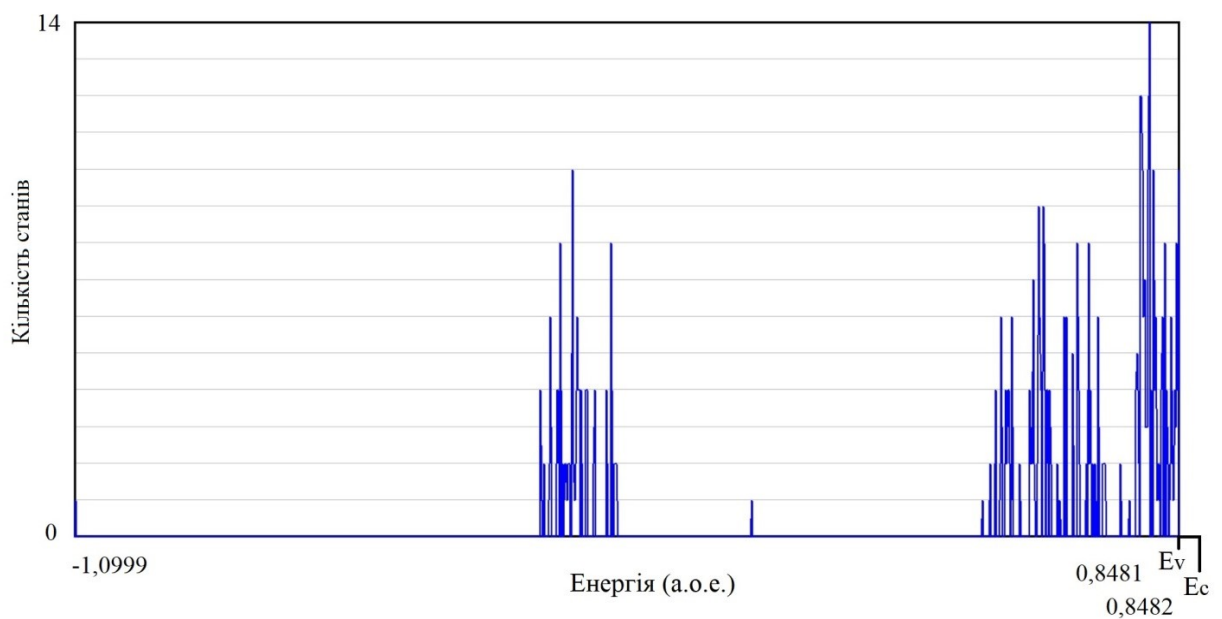


Рис. 4.2.9. Густина електронних станів з вказуванням енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c), енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для нескінченного кристалу твердого розчину $Sb_2Ge_1Te_2$ (об'єкт 2)

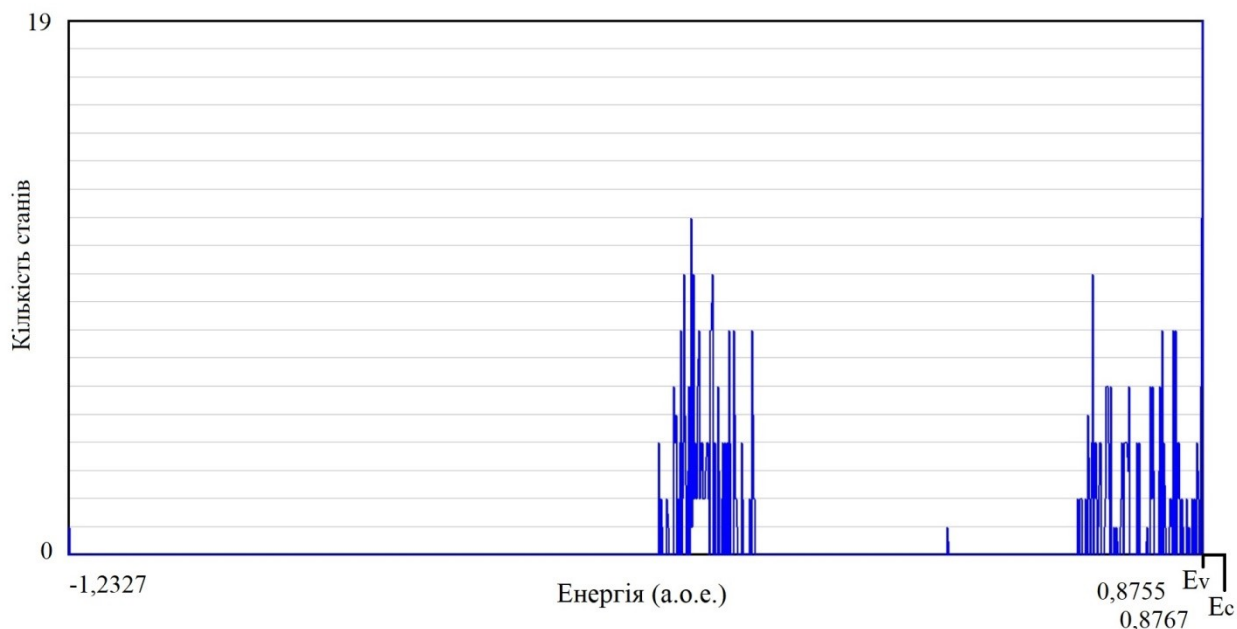


Рис. 4.2.10. Густина електронних станів з вказуванням енергії останнього заповненого рівня (E_v) та першого незайнятого (E_c), енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями (ΔE) для нескінченного кристалу твердого розчину $Sb_2Ge_2Te_1$ (об'єкт 3)

Для матеріалів Sb_2Te_3 , $Sb_2Ge_1Te_2$, $Sb_2Ge_2Te_1$ помітно різницю у розподілі електронної густини, характері хімічних зв'язків у кристалі, організації зонної структури матеріалів, та провідних властивостях. Так, для об'єктів 2 і 3, в яких частина атомів замінена на атоми Ge, у організації валентних зон добре видно підзону, на рівнях якої розташовані електрони Германію. Розподіл електронної густини вказує на наявність у квінтеті міжатомних зв'язків ковалентного типу, а між атомами у крайніх шарах квінтетів – Ван-дер-Ваальсового типу.

Отже, на атомарному рівні був встановлений фізичний механізм, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті зі зміною фазового стану, робочий шар якої складається на основі твердих розчинів $Sb_2Ge_xTe_{3-x}$ ($x=0,1,2$), та встановлені кількісні характеристики такого перемикання. Так, додавання до матеріалу Sb_2Te_3 атомів Ge у концентрації 36/108 знижує ширину енергетичної відстані між

останнім заповненим та першим незайнятим рівнями для такого твердого розчину на два порядки порівняно з вихідною речовиною, подальше збільшення концентрації атомів Ge до концентрації 72/108 нівелює провідний ефект – ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями для такого твердого розчину збільшується та майже не відрізняється порівняно з вихідною речовиною.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено перемикальні параметри робочих шарів у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом, що виконані з епітаксціальних плівок твердого розчину $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ з дислокаціями, що заповнені сріблом та кристалів твердих розчинів $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ ($x=0,1,2$).

Для розроблених моделей робочих шарів із оксидів розраховано просторові розподіли густини валентних електронів та їх перерізи; густини електронних станів; енергетичні відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями; Кулонівські потенціали вздовж напрямків та заряди в околиці атомів критичних областей матеріалів робочих шарів.

Виявлено, що структурна трансформація плівок кремнію або плівок твердого розчину в плівки з дислокаціями з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується значною зміною їх електронних властивостей від непровідних до провідних тобто реалізується фізичний механізм, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті. При цьому наповнення плівок як чистого кремнію так і механічно напруженого твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ дислокаціями тобто створення ансамблю паралельно розташованих на відстані $2,7 \text{ \AA}$ один від одного нанодротів зменшує ширину енергетичних відстаней між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями для цих нанооб'єктів майже на два порядки відносно бездефектних плівок і робить спектри розподілу їх електронних станів лінійчатими. Заповнення пустот між нанодротами тобто дислокацій атомами срібла приводить до зменшення до нуля енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями як в матеріалі із чистого кремнію так і твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$.

Визначено, що напруга перемикання між станами «встановити» й «скинути» у робочого шару резистивної пам'яті із механічно напруженої плівки твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями, заповненими атомами

срібла або ні, становить 0,2 eV, що в 2 рази більше ніж для плівок Si з дислокаціями.

Встановлено на атомарному рівні фізичний механізм, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті зі змінним фазовим станом, робочий шар якої складається на основі твердих розчинів $Sb_2Ge_xTe_{3-x}$ ($x=0,1,2$), та встановлені кількісні характеристики такого перемикання. Так, додавання до матеріалу Sb_2Te_3 атомів Ge у концентрації 36/108 знижує ширину енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями для такого твердого розчину на два порядки порівняно з вихідною речовиною, подальше збільшення концентрації атомів Ge до концентрації 72/108 нівелює набутий провідний ефект – ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями для такого твердого розчину збільшується та майже не відрізняється порівняно з вихідною речовиною.

ВИСНОВКИ

Систематизовано й проаналізовано дані про використовувані зараз CMOS та NAND запам'ятовуючі пристрої та альтернативний їм новий тип пам'яті - резистивний.

Визначено, що, на сьогодні, технологіям резистивної пам'яті з довільним доступом притаманне значне різноманіття структурних модифікацій з використанням різних систем та матеріалів з, відповідно, різними фізичними механізмами резистивного перемикання.

Описані методи, що використовуються в сучасній квантовій фізиці багаточастинкових систем і становлять основу алгоритму авторського пакета комп'ютерних програм, за допомогою яких отримано результати роботи. Дано явні вирази для матричних елементів псевдопотенціалу та Фур'є-компонентів повної густини валентного заряду.

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів досліджено перемикальні параметри робочих шарів у пристроях резистивної пам'яті з довільним доступом, що виконані з таких матеріалів: епітаксіальної плівки твердого розчину $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ з дислокаціями, що заповнені сріблом; кластерів HfO_x з системою дивакансій кисену, що заповнені атомами срібла; нескінченної наноплівки ZnO із системою вакансійних ниток у кисневій площині; кристалів твердих розчинів $\text{Sb}_2\text{Ge}_x\text{Te}_{3-x}$ ($x=0,1,2$).

Для розроблених моделей робочих шарів пристроїв резистивної пам'яті з довільним доступом детально аналізувалися властивості їх електронних підсистем, для цього розраховано просторові розподіли густини валентних електронів та їх перерізи; густини електронних станів; ширини валентних та заборонених зон, енергетичні відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями; Кулонівські потенціали вздовж напрямків та заряди в околиці атомів критичних областей матеріалів робочих шарів.

Виявлено, що структурна трансформація плівок кремнію або плівок твердого розчину в плівки з дислокаціями з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується значною зміною їх електронних властивостей від непровідних до провідних тобто реалізується фізичний механізм, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті. При цьому наповнення плівок як чистого кремнію так і механічно напруженого твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ дислокаціями тобто створення ансамблю паралельно розташованих на відстані $2,7 \text{ \AA}$ один від одного нанодотів зменшує ширину енергетичних відстаней між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями для цих нанооб'єктів майже на два порядки відносно бездефектних плівок і робить спектри розподілу їх електронних станів лінійчатими. Заповнення пустот між нанодотами тобто дислокацій атомами срібла приводить до зменшення до нуля енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями як в матеріалі із чистого кремнію так і твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$.

Визначено, що напруга перемикання між станами «встановити» й «скинути» у робочого шару резистивної пам'яті із механічно напруженої плівки твердого розчину $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ з дислокаціями, заповненими атомами срібла або ні, становить $0,2 \text{ eV}$, що в 2 рази більше ніж для плівок Si з дислокаціями.

Доведено, що субоксиди HfO_x є підходящими для використання в якості робочого шару резистивної пам'яті. Зафіксовано, що введення у кластер HfO_x кристалічної організації кубічної сингонії, що містить 63 атоми Hf та 64 атоми O, кисневих вакансій у концентрації $4/64$ з наступним заповненням їх атомами срібла супроводжується різкою зміною його електричних властивостей – майже на порядок знижується електричний опір (зменшується ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями) порівняно з вихідним матеріалом.

Доведено, що механізм перемикання резистивної комутаційної пам'яті з робочим шаром оксиду цинку безпосередньо керується густиною кисневих

вакансій. Утворення кисневих вакансій в концентрації 2/48 різко знижує електричний опір плівки ZnO (ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями зменшується на два порядки), при цьому вздовж напрямку укладання вакансій формується внутрішнє електричне поле, що характеризується потенціалом, розподіл якого набуває лінійного характеру із значною різницею вздовж напрямку вакансійної нитки, тобто утворюється внутрішня напруга зміщення, цей провідний ефект підсилюється зі збільшенням густини кисневих вакансій до концентрації 4/48.

Встановлено на атомарному рівні фізичний механізм, що контролює перемикання між станами «встановити» й «скинути» резистивної пам'яті зі змінним фазовим станом, робочий шар якої складається на основі твердих розчинів $Sb_2Ge_xTe_{3-x}$ ($x=0,1,2$), та встановлені кількісні характеристики такого перемикання. Так, додавання до матеріалу Sb_2Te_3 атомів Ge у концентрації 36/108 знижує ширину енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями для такого твердого розчину на два порядки порівняно з вихідною речовиною, подальше збільшення концентрації атомів Ge до концентрації 72/108 нівелює набутий провідний ефект – ширина енергетичної відстані між останнім заповненим та першим незайнятим рівнями для такого твердого розчину збільшується та майже не відрізняється порівняно з вихідною речовиною.

Розширено розуміння інженерії дефектами забороненої зони матеріалів робочого шару резистивної пам'яті як основного фізичного механізму перемикання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. V. Gupta, S. Kapur, S. Saurabh, A. Grover, Resistive random access memory: a review of device challenges, *IETE Tech. Review* (2019) 1-14, <https://doi.org/10.1080/02564602.2019.1629341>.
2. R. Dittmann, J. P. Strachan, Redox-based memristive devices for new computing paradigm, *APL Materials* 7 (2019) 110903, <https://doi.org/10.1063/1.5129101>.
3. X. Yang, Demonstration of ultra-fast switching in nanometallic resistive switching memory devices, *Journal of Nanoscience* (2016) 1-7, <https://doi.org/10.1155/2016/8132701>.
4. S. Yin, Monolithically Integrated RRAM- and CMOS-Based In-Memory Computing Optimizations for Efficient Deep Learning, *IEEE Micro* 39 (2019) 54-63, <https://doi.org/10.1109/MM.2019.2943047>.
5. T. Zanotti, P. Pavan, F.M. Puglisi, Comprehensive physics-based RRAM compact model including the effect of variability and multi-level random telegraph noise, *Microelectronic Engineering* 266 (2022) 111886, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111886>.
6. H. Lee, P. Chen, T. Wu, Y. Chen, C. Wang, P. Tzeng, Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO₂ based RRAM, *IEEE International Electron Devices Meeting* (2008) 1-4, <https://doi.org/10.1109/IEDM.2008.4796677>.
7. S. Choi, S. H. Tan, Z. Li, SiGe epitaxial memory for neuromorphic computing with reproducible high performance based on engineered dislocations, *Nature Materials* 17 (2018) 335-340, <https://doi.org/10.1038/s41563-017-0001-5>.
8. D. Kim, S. Kim, S. Kim, Logic-in-memory application of CMOS compatible silicon nitride memristor, *Chaos, Solitons & Fractals* 153 (2021) 2, <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2021.111540>.
9. C. Wang, Multi-State Memristors and Their Applications: An Overview, *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems* 12 (2022) 723-734, <https://doi.org/10.1109/JETCAS.2022.3223295>.
10. T. Endoh, H. Koike, S. Ikeda, T. Hanyu, H. Ohno, An Overview of Nonvolatile Emerging Memories — Spintronics for Working Memories, *IEEE Journal on*

Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems 6 (2016) 109-119, <https://doi.org/10.1109/JETCAS.2016.2547704>.

11. L. Sunghwan, S. Shem, L. Jinho, J. Dasom, A. Batyrbek, K. Arman, L. Seunghyun, Metal oxide resistive memory with a deterministic conduction path, *J. Mater. Chem. C* 8 (2020) 3897-3903, <https://doi.org/10.1039/C9TC07001J>.

12. A. Sawa, Resistive switching in transition metal oxides, *Materials today* 11 (2008) 28-36, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70119-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70119-6).

13. H. Wong, H. Lee, S. Yu, Y. Chen, Y. Wu, P. Chen, B. Lee, F. Chen, M. Tsai, Metal-oxide RRAM, *Proceedings of the IEEE* 100 (2012) 1951-1970, <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190369>.

14. M. Wu, J. Chen, Y. Ting, C. Huang, W. Wu, A novel high-performance and energy-efficient RRAM device with multi-functional conducting nanofilaments, *Nano Energy* 82 (2021) 2211-2855, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105717>.

15. S. Tappertzhofen, Introduction to non-volatile memory, *Metal Oxides, Metal Oxides for Non-volatile Memory* (2022) 1-32, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814629-3.00001-5>.

16. S. Dubey, A. Reddy, R. Patel, M. Abz, A. Srinivasulu, A. Islam, Architecture of resistive RAM with write driver, *Solid State Electronics Letters* 2 (2020) 10-22, ISSN 2589-2088, <https://doi.org/10.1016/j.ssel.2020.01.001>.

17. P. Cappelletti, J. Slaughter, Embedded memory solutions: Charge storage-based, resistive and magnetic, *Electronic and Optical Materials, Semiconductor Memories and Systems* (2022) 159-215, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820758-1.00007-8>.

18. K. Kuhn, CMOS and Beyond CMOS: Scaling Challenges, *Electronic and Optical Materials, High Mobility Materials for CMOS Applications* (2018) 1-44, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102061-6.00001-X>.

19. P. Jeho, Applications of Field-Effect Transistor (FET)-Type Biosensors, *Applied Science and Convergence Technology* 23 (2014) 61-71, <https://doi.org/10.5757/ASCT.2014.23.2.61>.

20. J. Reuben, Rediscovering Majority Logic in the Post-CMOS Era: A Perspective from In-Memory Computing, *J. Low Power Electron. Appl.* 10 (2020) 28, <https://doi.org/10.3390/jlpea10030028>.

21. P. Meinerzhagen, S. Sherazi, A. Burg, J. Rodrigues, Benchmarking of Standard-Cell Based Memories in the sub-VT Domain in 65-nm CMOS Technology, *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems* 1 (2011) 173-182, <https://doi.org/10.1109/JETCAS.2011.2162159>.
22. S. Bose, V. Mohan, A. Basu, A 75kb SRAM in 65nm CMOS for In-Memory Computing Based Neuromorphic Image Denoising, *IEEE International Symposium on Circuits and Systems* (2020) 1-5, <https://doi.org/10.1109/ISCAS45731.2020.9181218>.
23. S. Karthi, Ultra-Low Power Memory Circuit Unit for Space Application, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* (2021) 1084, <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1084/1/012059>.
24. H. Byron, X. Nuo, S. Takuji, M. Kaoru, T. Masayuki, A. Yasushi, K. Tsu-Jae, Fabrication of segmented-channel MOSFETs for reduced short-channel effects, *International Semiconductor Device Research Symposium* (2011) 1-2, <https://doi.org/10.1109/ISDRS.2011.6135280>.
25. K. Ando, S. Fujita, J. Ito, S. Yuasa, Y. Suzuki, Y. Nakatani, T. Miyazaki, H. Yoda, Spin-transfer torque magnetoresistive random-access memory technologies for normally off computing (invited), *Journal of Applied Physics* 115 (2014) 172607, <https://doi.org/10.1063/1.4869828>.
26. G. Molas, L. Masoero, V. Della Marca, G. Gay, B. De Salvo, Improving embedded Flash memory technology: silicon and metal nanocrystals, engineered charge-trapping layers and split-gate memory architectures, *Advances in Non-volatile Memory and Storage Technology* (2014) 120-157, <https://doi.org/10.1533/9780857098092.1.120>.
27. T. Chang, K. Chang, T. Tsai, T. Chu, S. Sze, Resistance random access memory, *Materials Today* 19 (2016) 254-264, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.009>.
28. G. Burr, R. Shenoy, K. Virwani, P. Narayanan, A. Padilla, B. Kurdi, H. Hwang, Access devices for 3D crosspoint memory, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 32 (2014) 040802, <https://doi.org/10.1116/1.4889999>.
29. G. Molas, E. Nowak, Advances in Emerging Memory Technologies: From Data Storage to Artificial Intelligence, *Appl. Sci.* 11 (2021) 11254, <https://doi.org/10.3390/app112311254>.

30. U. Rasheed, H. Ryu, C. Mahata, R. Arif Khalil, M. Imran, A. Manzoor Rana, F. Kousar, B. Kim, Y. Kim, S. Cho, F. Hussain, S. Kim, Resistive switching characteristics and theoretical simulation of a Pt/a-Ta₂O₅/TiN synaptic device for neuromorphic applications, *Journal of Alloys and Compounds* 877 (2021) 160204, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160204>.
31. Y. Denny, T. Firmansyah, S. Oh, H. Kang, D. Yang, S. Heo, J. Chung, J. Lee, Effect of oxygen deficiency on electronic properties and local structure of amorphous tantalum oxide thin films, *Materials Research Bulletin* 82 (2016) 1-6, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.03.004>.
32. W. Banerjee, Challenges and Applications of Emerging Nonvolatile Memory Devices, *Electronics* 9 (2020) 1029, <https://doi.org/10.3390/electronics9061029>.
33. Z. Jiang, Y. Wu, S. Yu, L. Yang, K. Song, Z. Karim, H. Wong, A Compact model for metal-oxide resistive random access memory with experiment verification, *IEEE Transactions on Electron Devices* 63 (2016) 1884-1892, <https://doi.org/10.1109/TED.2016.2545412>.
34. D. Maldonado, S. Aldana, M. González, F. Jiménez-Molinos, M. Ibáñez, D. Barrera, F. Campabadal, J. Roldán, Variability estimation in resistive switching devices, a numerical and kinetic Monte Carlo perspective, *Microelectronic Engineering* 257 (2022) 111736, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2022.111736>.
35. F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng, Recent progress in resistive random access memories: materials, switching mechanisms, and performance, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 83 (2014) 1-59, <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.06.002>.
36. J. Aeschlimann, M. Bani-Hashemian, F. Ducry, A. Emboras, M. Luisier, Insights into few-atom conductive bridging random access memory cells with a combined force-field/ab initio scheme, *Solid-State Electronics* 199 (2023) 108493, <https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108493>.
37. S. Aldana, P. García-Fernández, R. Romero-Zaliz, F. Jiménez-Molinos, F. Gómez-Campos, J. Roldán, Analysis of conductive filament density in resistive random access memories: a 3D kinetic Monte Carlo approach, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 36 (2018) 062201, <https://doi.org/10.1116/1.5049213>.
38. C. Wang, H. Wu, B. Gao, T. Zhang, Y. Yang, H. Qian, Conduction mechanisms, dynamics and stability in ReRAMs, *Microelectronic Engineering* 187 (2018) 121-133, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.11.003>.

39. H. Abbas, J. Li, D. Ang, Conductive Bridge Random Access Memory (CBRAM): Challenges and Opportunities for Memory and Neuromorphic Computing Applications, *Micromachines* 13 (2022) 725, <https://doi.org/10.3390/mi13050725>.
40. D. Jana, S. Roy, R. Panja, Conductive-bridging random access memory: challenges and opportunity for 3D architecture, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 188, <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0880-9>.
41. J. Cha, S. Yang, J. Oh, S. Choi, S. Park, B. Jang, W. Ahn, S. Choi, Conductive-bridging random-access memories for emerging neuromorphic computing, *Nanoscale* 12 (2020) 14339-14368, <https://doi.org/10.1039/D0NR01671C>.
42. H. Cho, S. Kim, Emulation of Biological Synapse Characteristics from Cu/AlN/TiN Conductive Bridge Random Access Memory, *Nanomaterials* 10 (2020) 1709, <https://doi.org/10.3390/nano10091709>.
43. K. Mohammad, Modeling and Simulation of Nonvolatile Memory Based on copper sulfide, *Tikrit Journal of Engineering Sciences* 23 (2016) 103-109, <https://doi.org/10.25130/tjes.23.2.12>.
44. H. Cao, H. Ren, A 10-nm-thick silicon oxide based high switching speed conductive bridging random access memory with ultra-low operation voltage and ultra-low LRS resistance, *Appl. Phys. Lett.* 120 (2022) 133502, <https://doi.org/10.1063/5.0085045>.
45. T. Liu, T. Yan, R. Scheuerlein, Y. Chen, J. Lee, A 130.7mm² 2-layer 32Gb ReRAM memory device in 24nm technology, *Digest of Technical Papers - IEEE International Solid-State Circuits Conference* 56 (2013) 210-211, <https://doi.org/10.1109/ISSCC.2013.6487703>.
46. T. Yamamoto, S. Hatayama, Y. Sutou, Design strategy of phase change material properties for low-energy memory application, *Materials & Design* 216 (2022) 110560, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110560>.
47. S. Agarwal, P. Lohia, D. Dwivedi, Emerging phase change memory devices using non-oxide semiconducting glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 597 (2022) 121874, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121874>.
48. S. Nandakumar, M. Le Gallo, I. Boybat, B. Rajendran, A. Sebastian, E. Eleftheriou, A phase-change memory model for neuromorphic computing, *Journal of Applied Physics* 124 (2018) 152135, <https://doi.org/10.1063/1.5042408>.

49. Y. Zhu, Z. Zhang, S. Song, H. Xie, Z. Song, X. Li, L. Shen, L. Li, L. Wu, B. Liu, Ni-doped GST materials for high speed phase change memory applications, *Materials Research Bulletin* 64 (2015) 333-336, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.01.016>.
50. K. Stern, Y. Keller, C. Neumann, E. Pop, E. Yalon, Temperature-dependent thermal resistance of phase change memory, *Appl. Phys. Lett.* 120 (2022) 113501, <https://doi.org/10.1063/5.0081016>.
51. N. Raeis-Hosseini, J. Rho, Dual-Functional Nanoscale Devices Using Phase-Change Materials: A Reconfigurable Perfect Absorber with Nonvolatile Resistance-Change Memory Characteristics, *Appl. Sci.* 9 (2019) 564, <https://doi.org/10.3390/app9030564>.
52. A. Lotnyk, H. Bryja, X. Wang, M. Xu, Q. Lin, X. Cheng, M. Xu, H. Tong, X. Miao, J. Feng, “Stickier”-Surface Sb_2Te_3 Templates Enable Fast Memory Switching of Phase Change Material GeSb_2Te_4 with Growth-Dominated Crystallization, *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 (2020) 33397-33407, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c07973>.
53. P. Guo, A. Sarangan, I. Agha, A Review of Germanium-Antimony-Telluride Phase Change Materials for Non-Volatile Memories and Optical Modulators, *Appl. Sci.* 9 (2019) 530, <https://doi.org/10.3390/app9030530>.
54. Y. Saito, M. Morota, K. Makino, J. Tominaga, Recent developments concerning the sputter growth of chalcogenide-based layered phase-change materials, *Materials Science in Semiconductor Processing* 135 (2021) 106079, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106079>.
55. Y. Saito, Origin of resistivity contrast in interfacial phase-change memory: The crucial role of Ge/Sb intermixing, *Appl. Phys. Lett.* 114 (2019) 132102, <https://doi.org/10.1063/1.5088068>.
56. J. Tominaga, The Design and Application on Interfacial Phase-Change Memory, *Physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 13 (2018) 539, <https://doi.org/10.1002/pssr.201800539>.
57. P. Gupta, P. Lohia, D. Dwivedi, Phase change memory: Operation, current challenges and future prospects, *International Journal of Engineering, Science and Technology: Special Issue* 13 (2021) 93-97, <https://doi.org/10.4314/ijest.v13i1.14S>.

58. G. Chen, J. Zheng, Z. Wang, K. Zhang, Z. Mo, X. Liu, T. Gao, Y. Wang, J. Wei, Fabrication of micro/nano multifunctional patterns on optical glass through chalcogenide heat-mode resist AgInSbTe, *Journal of Alloys and Compounds* 867 (2021) 158988, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158988>.
59. S. Hong, B. Bae, H. Lee, Fast switching behavior of nanoscale Ag₆In₅Sb₅₉Te₃₀ based nanopillar type phase change memory, *Nanotechnology* 21 (2010) 025703, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/2/025703>.
60. W. Zhang, E. Ma, Unveiling the structural origin to control resistance drift in phase-change memory materials, *Materials Today* 41 (2020) 156-176, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.07.016>.
61. K. Okabe, A. Sood, E. Yalon, C. Neumann, M. Asheghi, E. Pop, K. Goodson, H. Wong, Understanding the switching mechanism of interfacial phase change memory, *Journal of Applied Physics* 125 (2019) 184501, <https://doi.org/10.1063/1.5093907>.
62. W. Yang, N. Hur, D. Lim, H. Jeong, J. Suh, Heterogeneously structured phase-change materials and memory, *Journal of Applied Physics* 129 (2021) 050903, <https://doi.org/10.1063/5.0031947>.
63. S. Tappertzhofen, Resistive switching in metal-oxide memristive materials and devices, *Metal Oxides, Metal Oxides for Non-volatile Memory* (2022) 1-32, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814629-3.00001-5>.
64. K. Sakui, N. Harada, Dynamic Flash Memory with fast block refresh feature using double storage gates and one select gate, *Memories - Materials, Devices, Circuits and Systems* 2 (2022) 100007, <https://doi.org/10.1016/j.memori.2022.100007>.
65. H. Nakamura, H. Sakuraba, F. Masuoka, NAND-type DRAM-on-SGT, *IEEE Transactions on Electron Devices* 52 (2005) 427-429, <https://doi.org/10.1109/TED.2004.842717>.
66. Y. van de Burgt, E. Lubberman, E. Fuller, A non-volatile organic electrochemical device as a low-voltage artificial synapse for neuromorphic computing, *Nature Materials* 16 (2017) 414-418, <https://doi.org/10.1038/nmat4856>.
67. M. Zidan, J. Strachan, W. Lu, The future of electronics based on memristive systems, *Nature Electronics* 1 (2018) 22-29, <https://doi.org/10.1038/s41928-017-0006-8>.

68. F. Pellizzer, A. Redaelli, 3DXpoint fundamentals, *Electronic and Optical Materials, Semiconductor Memories and Systems* (2022) 253-276, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820758-1.00005-4>.
69. T. Endoh, 3D integration of memories including heterogeneous integration, *International Symposium on VLSI Technology, Systems and Applications* (2021) 1-2, <https://doi.org/10.1109/VLSI-TSA51926.2021.9440129>.
70. T. Hadámek, S. Selberherr, W. Goes, Modeling thermal effects in STT-MRAM, *Solid-State Electronics* 200 (2023) 108522, <https://doi.org/10.1016/j.sse.2022.108522>.
71. E. Garzón, R. De Rose, F. Crupi, L. Trojman, M. Lanuzza, Assessment of STT-MRAM performance at nanoscaled technology nodes using a device-to-memory simulation framework, *Microelectronic Engineering* 215 (2019) 111009, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.111009>.
72. Z. Bian, X. Hong, Y. Guo, L. Naviner, W. Ge, H. Cai, Investigation of PVT-Aware STT-MRAM Sensing Circuits for Low-VDD Scenario, *Micromachines* 12 (2021) 551, <https://doi.org/10.3390/mi12050551>.
73. L. Zhang, H. Tang, B. Xu, Y. Zhuang, B. Junlin, A High Reliability Sense Amplifier for Computing In-Memory with STT-MARM, *SPIN* 10 (2020) 2040001, <https://doi.org/10.1142/S2010324720400020>.
74. V. Salehi, T. Tran, B. Veitch, D. Smith, A reinforcement learning development of the FRAM for functional reward-based assessments of complex systems performance, *International Journal of Industrial Ergonomics* 88 (2022) 103271, <https://doi.org/10.1016/j.ergon.2022.103271>.
75. X. Zeng, Q. Liu, J. Tay, C. Chew, J. Cheah, C. Gan, High resolution front-side visualization of charge stored in EEPROM with scanning nonlinear dielectric microscopy, *Nanotechnology* 32 (2021) 485201, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac1ebd>.
76. G. Molas, L. Grenouillet, Other emerging memories, *Electronic and Optical Materials, Semiconductor Memories and Systems* (2022) 277-304, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820758-1.00006-6>.
77. L. Liu, D. Wang, H. Lin, X. Zhao, Z. Wang, N. Xu, X. Luo, N. Gao, X. Xue, C. Pan, C. Xie, G. Xing, 3T2M canted-type x SOT-MRAM: Field-free, high-energy-efficiency, and high-read-margin memory toward cache applications,

Journal of Science: Advanced Materials and Devices 7 (2022) 100508, <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100508>.

78. M. Varshika, F. Corradi, A. Das, Nonvolatile Memories in Spiking Neural Network Architectures: Current and Emerging Trends, *Electronics* 11 (2022) 1610, <https://doi.org/10.3390/electronics11101610>.

79. S. Wei, B. Gao, D. Wu, J. Tang, H. Qian, H. Wu, Trends and challenges in the circuit and macro of RRAM-based computing-in-memory systems, *Chip* 1 (2022) 100004, <https://doi.org/10.1016/j.chip.2022.100004>.

80. N. Prabhu, D. Loy Jia Jun, P. Dananjaya, W. Lew, E. Toh, N. Raghavan, Exploring the Impact of Variability in Resistance Distributions of RRAM on the Prediction Accuracy of Deep Learning Neural Networks, *Electronics* 9 (2020) 414, <https://doi.org/10.3390/electronics9030414>.

81. S. Spiga, A. Sebastian, D. Querlioz, B. Rajendran, Electronic and Optical Materials, *Memristive Devices for Brain-Inspired Computing* (2020) Pages 531-547, <https://doi.org/10.1016/C2017-0-04786-9>.

82. D. Zhang, B. Peng, Y. Zhao, Z. Han, Q. Hu, X. Liu, Y. Han, H. Yang, J. Cheng, Q. Ding, H. Jiang, J. Yang, H. Lv, Sensing Circuit Design Techniques for RRAM in Advanced CMOS Technology Nodes, *Micromachines* 12 (2021) 913, <https://doi.org/10.3390/mi12080913>.

83. B. Yang, D. Arumí, S. Manich, A. Gómez-Pau, R. Rodríguez-Montañés, M. González, F. Campabadal, L. Fang, Serial RRAM Cell for Secure Bit Concealing, *Electronics* 10 (2021) 1842, <https://doi.org/10.3390/electronics10151842>.

84. S. Qin, Y. Ma, Q. Wang, J. Zhang, G. Zhang, L. Yang, R. Liu, Study on ion dynamics of hafnium oxide RRAM by electrode thermal effect, *Energy Reports* 9 (2023) 1036-1043, <https://doi.org/10.1016/j.egy.2022.11.132>.

85. H. Aziza, S. Hamdioui, M. Fieback, M. Taouil, M. Moreau, P. Girard, A. Virazel, K. Coulié, Multi-Level Control of Resistive RAM (RRAM) Using a Write Termination to Achieve 4 Bits/Cell in High Resistance State, *Electronics* 10 (2021) 2222, <https://doi.org/10.3390/electronics10182222>.

86. Z. Shen, C. Zhao, Y. Qi, W. Xu, Y. Liu, I. Mitrovic, L. Yang, C. Zhao, Advances of RRAM Devices: Resistive Switching Mechanisms, Materials and Bionic Synaptic Application, *Nanomaterials* 10 (2020) 1437, <https://doi.org/10.3390/nano10081437>.

87. I. Yeo, S. Gi, G. Wang, B. Lee, A Hardware and Energy-Efficient Online Learning Neural Network With an RRAM Crossbar Array and Stochastic Neurons, *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 68 (2021) 11554-11564, <https://doi.org/10.1109/TIE.2020.3032867>.
88. C. Gupta, P. Jain, U. Chand, Effect of Top Electrode Materials on Switching Characteristics and Endurance Properties of Zinc Oxide Based RRAM Device, *J. Nano Electron. Phys.* 12 (2020) 01007, [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(1\).01007](https://doi.org/10.21272/jnep.12(1).01007).
89. J. Fabero, G. Korkian, F. Franco, G. Hubert, H. Mecha, M. Letiche, J. Clemente, SEE sensitivity of a COTS 28-nm SRAM-based FPGA under thermal neutrons and different incident angles, *Microprocessors and Microsystems* 96 (2023) 104743, <https://doi.org/10.1016/j.micpro.2022.104743>.
90. T. Calzecchi-Onesti, Sulla conduttività elettrica delle limature metalliche, *Nuovo Cim* 16 (1884) 58-64, <https://doi.org/10.1007/BF02737267>.
91. T. Hickmott, Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films, *Journal of Applied Physics* 33 (1962) 2669-2682, <https://doi.org/10.1063/1.1702530>.
92. L. Chua, Memristor-The missing circuit element, *IEEE Transactions on Circuit Theory* 18 (1971) 507-519, <https://doi.org/10.1109/TCT.1971.1083337>.
93. D. Strukov, G. Snider, D. Stewart, The missing memristor found, *Nature* 453 (2008) 80-83, <https://doi.org/10.1038/nature06932>.
94. Q. Xia, J. Yang, Memristive crossbar arrays for brain-inspired computing, *Nat. Mater.* 18 (2019) 309-323, <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0291-x>.
95. B. Gerislioglu, G. Bakan, R. Ahuja, J. Adam, Y. Mishra, A. Ahmadvand, The role of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ in enhancing the performance of functional plasmonic devices, *Materials Today Physics* 12 (2020) 100178, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100178>.
96. M. Luong, S. Ran, M. Bernard, A. Claverie, An experimental study of Ge diffusion through $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, *Materials Science in Semiconductor Processing* 152 (2022) 107101, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107101>.
97. S. Khan, A. Al-Shidaifat, H. Song, Efficient Memristive Circuit Design of Neural Network-Based Associative Memory for Pavlovian Conditional Reflex, *Micromachines* 13 (2022) 1744, <https://doi.org/10.3390/mi13101744>.

98. A.El Mesoudy, G. Lamri, R. Dawant, J. Arias-Zapata, P. Glich, Y. Beilliard, S. Ecoffey, A. Ruediger, F. Alibart, D. Drouin, Fully CMOS-compatible passive TiO₂-based memristor crossbars for in-memory computing, *Microelectronic Engineering* 255 (2022) 111706, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2021.111706>.
99. M. Abbas, G. Lee, J. Bang, Cationic and Anionic Vacancy-Dependent Memory Effect in TiO₂, *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 5498-5501, <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c00443>.
100. Y. Yu, Q. Wang, Y. Li, M. Rehman, W. Khan, Sr and Zr Co-Doped CaCu₃Ti₄O₁₂ Ceramics with Improved Dielectric Properties, *Materials* 15 (2022) 4243, <https://doi.org/10.3390/ma15124243>.
101. R. Gu, M. Xu, C. Qiao, C.Wang, K. Ho, S. Wang, M. Xu, X. Miao, How arsenic makes amorphous GeSe a robust chalcogenide glass for advanced memory integration, *Scripta Materialia* 218 (2022) 114834, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114834>.
102. S. Kingra, V. Parmar, S. Negi, A. Bricalli, G. Piccolboni, A. Regev, J. Nodin, G. Molas, M. Suri, Dual-configuration in-memory computing bitcells using SiO_x RRAM for binary neural networks, *Appl. Phys. Lett.* 120 (2022) 034102, <https://doi.org/10.1063/5.0073284>.
103. Y. Lee, J. Shin, G. Nam, D. Chung, S. Kim, J. Jeon, S. Kim, Atomic Layer Deposited SiO_x-Based Resistive Switching Memory for Multi-Level Cell Storage, *Metals* 12 (2022) 1370, <https://doi.org/10.3390/met12081370>.
104. S. Mohanty, K. Reddy, C. Wu, P. Lee, K. Chang, P. Busa, Y. Kuthati, Investigation of Barrier Layer Effect on Switching Uniformity and Synaptic Plasticity of AlN Based Conductive Bridge Random Access Memory, *Electronics* 11 (2022) 3432, <https://doi.org/10.3390/electronics11213432>.
105. W. Banerjee, Q. Liu, Nanocrystals in Nonvolatile Memory, Pan Stanford Publishing (2018) 389-468, <https://doi.org/10.1201/9781351203272>.
106. J. Sun, Q. Liu, H. Xie, X. Wu, F. Xu, T. Xu, S. Long, H. Lv, Y. Li, L. Sun, M. Liu, In situ observation of nickel as an oxidizable electrode material for the solid-electrolyte-based resistive random access memory, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 053502, <https://doi.org/10.1063/1.4790837>.
107. C. Pearson, L. Bowen, M. Lee, A. Fisher, K. Linton, M. Bryce, M. Petty, Focused ion beam and field-emission microscopy of metallic filaments in memory devices based on thin films of an ambipolar organic compound consisting of

oxadiazole, carbazole, and fluorene units, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 213301, <https://doi.org/10.1063/1.4808026>.

108. P. Peng, D. Xie, Y. Yang, Y. Zang, X. Gao, C. Zhou, T. Feng, H. Tian, T. Ren, X. Zhang, Resistive switching behavior in diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition for resistance switching random access memory application, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 084501, <https://doi.org/10.1063/1.3703063>.

109. Z. Wang, P. Griffin, J. McVittie, S. Wong, P. McIntyre, Y. Nishi, Resistive Switching Mechanism in $Zn_xCd_{1-x}S$ Nonvolatile Memory Devices, *IEEE Electron Device Letters* 28 (2007) 14-16, <https://doi.org/10.1109/LED.2006.887640>.

110. X. Zhu, W. Su, Y. Liu, B. Hu, L. Pan, W. Lu, J. Zhang, R. Li, Observation of conductance quantization in oxide-based resistive switching memory, *Adv Mater.* 24 (2012) 3941-3946, <https://doi.org/10.1002/adma.201201506>.

111. C. Peng, C. Wang, T. Chan, Resistive switching of Au/ZnO/Au resistive memory: an in situ observation of conductive bridge formation, *Nanoscale Res Lett* 7 (2012) 559, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-559>.

112. Y. Yang, F. Pan, F. Zeng, M. Liu, Switching mechanism transition induced by annealing treatment in nonvolatile Cu/ZnO/Cu/ZnO/Pt resistive memory: From carrier trapping/detrapping to electrochemical metallization, *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 123705, <https://doi.org/10.1063/1.3273329>.

113. H. Chung, H. Shin, J. Park, W. Sun, A Unified Current-Voltage Model for Metal Oxide-Based Resistive Random-Access Memory, *Materials* 16 (2023) 182, <https://doi.org/10.3390/ma16010182>.

114. L. Bozano, B. Kean, V. Deline, J. Salem, J. Scott, Mechanism for bistability in organic memory elements, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 607-609, <https://doi.org/10.1063/1.1643547>.

115. Z. Yan, J. Liu, Coexistence of high performance resistance and capacitance memory based on multilayered metal-oxide structures, *Sci Rep.* 3 (2013) 2482, <https://doi.org/10.1038/srep02482>.

116. X. Guo, C. Schindler, S. Menzel, R. Waser, Understanding the switching-off mechanism in Ag^+ migration based resistively switching model systems, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 133513, <https://doi.org/10.1063/1.2793686>.

117. M. Kozicki, M. Mitkova, Mass transport in chalcogenide electrolyte films - materials and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 567-577, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.065>.
118. A. Gubicza, D. Manrique, L. Pósa, C. Lambert, G. Mihály, M. Csontos, A. Halbritter, Asymmetry-induced resistive switching in Ag-Ag₂S-Ag memristors enabling a simplified atomic-scale memory design, *Sci Rep.* 6 (2016) 30775, <https://doi.org/10.1038/srep30775>.
119. S. Choi, G. Park, K. Kim, S. Cho, W. Yang, X. Li, J. Moon, K. Lee, K. Kim, In Situ Observation of Voltage-Induced Multilevel Resistive Switching in Solid Electrolyte Memory, *Adv. Mater.* 23 (2011) 3272-3277, <https://doi.org/10.1002/adma.201100507>.
120. T. Fujii, M. Arita, Y. Takahashi, I. Fujiwara, In situ transmission electron microscopy analysis of conductive filament during solid electrolyte resistance switching, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 212104, <https://doi.org/10.1063/1.3593494>.
121. Q. Liu, J. Sun, H. Lv, S. Long, K. Yin, N. Wan, Y. Li, L. Sun, M. Liu, Real-Time Observation on Dynamic Growth/Dissolution of Conductive Filaments in Oxide-Electrolyte-Based ReRAM, *Adv. Mater.* 24 (2012) 1844-1849, <https://doi.org/10.1002/adma.201104104>.
122. B. Cho, J. Yun, S. Song, Y. Ji, D. Kim, T. Lee, Direct Observation of Ag Filamentary Paths in Organic Resistive Memory Devices, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3976-3981, <https://doi.org/10.1002/adfm.201101210>.
123. Z. Xu, Y. Bando, W. Wang, X. Bai, D. Golberg, Real-Time In Situ HRTEM-Resolved Resistance Switching of Ag₂S Nanoscale Ionic Conductor, *ACS Nano* 4 (2010) 2515-2522, <https://doi.org/10.1021/nn100483a>.
124. X. Tian, S. Yang, M. Zeng, L. Wang, J. Wei, Z. Xu, W. Wang, X. Bai, Bipolar Electrochemical Mechanism for Mass Transfer in Nanoionic Resistive Memories, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3649-3654, <https://doi.org/10.1002/adma.201400127>.
125. S. Gao, C. Song, C. Chen, F. Zeng, F. Pan, Formation process of conducting filament in planar organic resistive memory, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 141606, <https://doi.org/10.1063/1.4802092>.
126. J. Yang, M. Pickett, X. Li, Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices, *Nature Nanotech* 3 (2008) 429-433, <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.160>.

127. C. Yoshida, K. Kinoshita, T. Yamasaki, Y. Sugiyama, Direct observation of oxygen movement during resistance switching in NiO/Pt film, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 042106, <https://doi.org/10.1063/1.2966141>.
128. W. Banerjee, W. Cai, X. Zhao, Q. Liu, H. Lv, S. Long, M. Liu, Intrinsic anionic rearrangement by extrinsic control: transition of RS and CRS in thermally elevated TiN/HfO₂/Pt RRAM, *Nanoscale* 9 (2017) 18908-18917, <https://doi.org/10.1039/C7NR06628G>.
129. C. Chen, C. Song, J. Yang, F. Zeng, F. Pan, Oxygen migration induced resistive switching effect and its thermal stability in W/TaO_x/Pt structure, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 253509, <https://doi.org/10.1063/1.4730601>.
130. W. Banerjee, High-k Al₂O₃/WO_x bilayer dielectrics for low-power resistive switching memory applications, *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011) 10PH01, <https://doi.org/10.7567/JJAP.50.10PH01>.
131. S. Won, S. Lee, J. Park, H. Seo, Forming-less and Non-Volatile Resistive Switching in WO_x by Oxygen Vacancy Control at Interfaces, *Sci Rep.* 7 (2017) 10186, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10851-8>.
132. C. Chen, Y. Yang, F. Zeng, F. Pan, Bipolar resistive switching in Cu/AlN/Pt nonvolatile memory device, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 083502, <https://doi.org/10.1063/1.3483158>.
133. H. Kim, H. An, T. Kim, Ultrafast Resistive-Switching Phenomena Observed in NiN-Based ReRAM Cells, *IEEE Transactions on Electron Devices* 59 (2012) 2302-2307, <https://doi.org/10.1109/TED.2012.2202237>.
134. J. Kim, C. Ko, A. Frenzel, S. Ramanathan, J. Hoffman, Nanoscale imaging and control of resistance switching in VO₂ at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 213106, <https://doi.org/10.1063/1.3435466>.
135. X. Liu, S. Sadaf, M. Son, J. Shin, J. Park, J. Lee, S. Park, H. Hwang, Diodeless bilayer oxide (WO(x)-NbO(x)) device for cross-point resistive memory applications, *Nanotechnology* 22 (2011) 475702, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/47/475702>.
136. F. Nakamura, M. Sakaki, Y. Yamanaka, Electric-field-induced metal maintained by current of the Mott insulator Ca₂RuO₄, *Sci Rep* 3 (2013) 2536, <https://doi.org/10.1038/srep02536>.

137. Y. Zhou, S. Ramanathan, Mott Memory and Neuromorphic Devices, Proceedings of the IEEE 103 (2015) 1289-1310, <https://doi.org/10.1109/JPROC.2015.2431914>.
138. K. Kim, D. Jeong, C. Hwang, Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook, Nanotechnology 22 (2011) 254002, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254002>.
139. J. Chen, C. Hsin, C. Huang, C. Chiu, Dynamic Evolution of Conducting Nanofilament in Resistive Switching Memories, Nano letters 13 (2013) 3671-3677, <https://doi.org/10.1021/nl4015638>.
140. W. Banerjee, X. Xu, H. Lv, Q. Liu, S. Long, M. Liu, Adv. Electron. Mater. 3 (2017) 1700287, <https://doi.org/10.1002/aelm.201700287>.
141. X. Zhang, Q. Yu, Y. Yao, X. Li, Ultrafast resistive switching in SrTiO₃:Nb single crystal, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 222117, <https://doi.org/10.1063/1.3524216>.
142. M. Hasan, R. Dong, H. Choi, D. Lee, D. Seong, M. Pyun, H. Hwang, Uniform resistive switching with a thin reactive metal interface layer in metal-La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃-metal heterostructures, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 202102, <https://doi.org/10.1063/1.2932148>.
143. L. Liu, S. Zhang, Y. Luo, G. Yuan, J. Liu, J. Yin, Z. Liu, Coexistence of unipolar and bipolar resistive switching in BiFeO₃ and Bi_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃ films, Journal of Applied Physics 111 (2012) 104103, <https://doi.org/10.1063/1.4716867>.
144. X. Zhao, S. Liu, J. Niu, L. Liao, Q. Liu, X. Xiao, H. Lv, Confining Cation Injection to Enhance CBRAM Performance by Nanopore Graphene Layer, Small 13 (2017) 1603948, <https://doi.org/10.1002/sml.201603948>.
145. S. Liu, N. Lu, X. Zhao, H. Xu, W. Banerjee, H. Lv, S. Long, Q. Li, Q. Liu, M. Liu, Eliminating Negative-SET Behavior by Suppressing Nanofilament Overgrowth in Cation-Based Memory, Adv Mater. 28 (2016) 10623-10629, <https://doi.org/10.1002/adma.201603293>.
146. F. Hui, E. Grustan-Gutierrez, S. Long, Q. Liu, A. Ott, A. Ferrari, M. Lanza, 2D Resistive Switching Memories: Graphene and Related Materials for Resistive Random Access Memories, Adv. Electron. Mater. 3 (2017) 1600195, <https://doi.org/10.1002/aelm.201770032>.
147. C. Pan, E. Miranda, M. Villena, N. Xiao, X. Jing, X. Xie, T. Wu, F. Hui, Y. Shi, M. Lanza, Model for multi-filamentary conduction in graphene/hexagonal-

boron-nitride/graphene based resistive switching devices, *2D Mater.* 4 (2017) 025099, <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa7129>.

148. Z. Wu, X. Zhao, Y. Yang, Transformation of threshold volatile switching to quantum point contact originated nonvolatile switching in graphene interface controlled memory devices, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 3753-3760, <https://doi.org/10.1039/C9NA00409B>.

149. Y. Bai, H. Wu, K. Wang, Stacked 3D RRAM Array with Graphene/CNT as Edge Electrodes, *Sci. Rep.* 5 (2015) 13785, <https://doi.org/10.1038/srep13785>.

150. M. Cohen, Electronic Charge Densities in Semiconductors, *Science* 179 (1973) 1189-1195, <http://www.jstor.org/stable/1735747>.

151. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review B* 136 (1964) 864-871, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.

152. W. Kohn, L. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review A* 140 (1965) 1133-1138, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

153. M. Yin, M. Cohen, Ground-state properties of diamond, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 6121, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.6121>.

154. M. Yin, M. Cohen, Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 5668, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.5668>.

155. O. Nielsen, R. Martin, First-Principles Calculation of Stress, *Phys. Rev Lett.* 50 (1983) 697, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.697>.

156. D. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.

157. G. Bachelet, H. Greenside, G. Baraff, M. Schlüter, Structural-energy calculations based on norm-conserving pseudopotentials and localized Gaussian orbitals, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 4745, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.4745>.

158. G. Bachelet, D. Hamann, M. Schlüter, Pseudopotentials that work: from H to Pu, *Phys. Rev. B - Solid State* 26 (1982) 4199-4228, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>.

159. A. Baldereschi, Mean-Value Point in the Brillouin Zone, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 5212, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.5212>.

160. D. Chadi, M. Cohen, Special Points in the Brillouin Zone, *Phys. Rev. B* 8 (1973) 5747, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.5747>.
161. H. Monkhorst, J. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
162. G. Makov, R. Shah, M. Payne, Periodic boundary conditions in ab initio calculations. II. Brillouin-zone sampling for aperiodic systems, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 15513, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.15513>.
163. D. Chadi, P. Citrin, C. Park, D. Adler, M. Marcus, H. Gossmann, Fermi-Level-Pinning Defects in Highly n-Doped Silicon, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 4834, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.4834>.
164. M. Puska, S. Pöykkö, M. Pesola, R. Nieminen, Convergence of supercell calculations for point defects in semiconductors: Vacancy in silicon, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 1318, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.1318>.
165. J. Lento, J. Mozos, R. Nieminen, Charged point defects in semiconductors and the supercell approximation, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) 2637-2645, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/10/314>.
166. R. Needs, First-principles calculations of self-interstitial defect structures and diffusion paths in silicon, *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999) 10437, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/50/332>.
167. D. Drabold, J. Dow, P. Fedders, A. Carlsson, O. Sankey, Convergence of force calculations for noncrystalline Si, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 5345, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.5345>.
168. S. Clark, G. Ackland, Ab initio calculations of the self-interstitial in silicon, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 47, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.47>.
169. J. Shim, E. Lee, Y. Lee, R. Nieminen, Density-functional calculations of defect formation energies using the supercell method: Brillouin-zone sampling, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 245204, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.245204>.
170. J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods*, Cambridge University Press (2006) 327, <https://doi.org/10.1017/CBO9780511755613>.
171. G. Trimarchi, A. Zunger, Global space-group optimization problem: Finding the stablest crystal structure without constraints, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 04113, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.104113>.

172. Ab initio calculation [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics>.
173. Чернікова О. М. Моделі активації ковалентного зв'язування в реакціях окислення наноструктурними каталізаторами: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Київ, 2016. 134 с.
174. Кравцова Д. Ю. Електронна структура та фізико-хімічні властивості мета- і наноматеріалів каталізаторами: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Одеса, 2018. 131 с.
175. Здешиц А. В. Електронні властивості гібридних наноструктур: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Одеса, 2019. 140 с.
176. Соломенко А. Г. Функціоналізація двовимірних напівпровідникових матеріалів: дис. ... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Одеса, 2020. 107 с.
177. Прихожа Ю. О. Матеріали для анодів літій-іонних акумуляторів матеріалів: дис. ... докт. філ. зі спец. 104: Фізика та астрономія. Кривий Ріг, 2021. 112 с.
178. Балабай Р. М. Особливості розподілу електронної густини в нанорозмірних функціональних матеріалах: дис. ... док. фіз.-мат. наук: 01.04.07. Київ, 2014. 278 с.
179. Р. М. Балабай, П. В. Мерзликін, Електронні властивості легованих плівок ZnO: розрахунок із перших принципів, Український фізичний журнал 55 (2010) 1130-1136.
180. Балабай Р. М. Обчислювальні методи із перших принципів у фізиці твердого тіла: квантово-механічна молекулярна динаміка: монографія. Кривий Ріг: Видавничий дім (2009) 124 с.
181. R. Balabai, A. Zdeschchyt, D. Zalevskiy, Electronic Properties of Graphene/ZnO 2D-2D Heterocomposite, Semiconductor Physics, Quantum Electronics And Optoelectronics 21 (2018) 65-72, <https://doi.org/10.15407/spqeo21.01.065>.
182. R. Balabai, D. Zalevskiy, SiGe Epitaxial Films with Dislocations for the Switchable Memory: the Accurate First-Principle Calculations, Physics and Chemistry of Solid State 20 (2019) 247-256, <https://doi.org/10.15330/pcss.20.3.247-256>.

183. R. Balabai, D. Zalevskiy, Properties of materials for resistive RAM based on HfO₂ (first principles calculations), *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 700 (2020) 95-106, <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732556>.
184. D. Zalevskiy, R. Balabai, Ab initio simulation of resistive memory based on GeTe–Sb₂Te₃ alloys, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 719 (2021) 79-89, <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905285>.
185. J. Feldmann, N. Youngblood, C. Wright, All-optical spiking neurosynaptic networks with self-learning capabilities, *Nature* 569 (2019) 208-214, <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1157-8>.
186. D. Ielmini, H. Wong, In-memory computing with resistive switching devices, *Nature Electronics* 1 (2018) 333-343, <https://doi.org/10.1038/s41928-018-0092-2>.
187. M. Xu, B. Li, K. Xu, H. Tong, X. Cheng, M. Xu, X. Miao, Stabilizing amorphous Sb by adding alien seeds for durable memory materials, *Physical Chemistry Chemical Physics* 21 (2019) 4494, <https://doi.org/10.1039/C8CP07446A>.
188. Y. Su, H. Liu, P. Chen, T. Chang, T. Tsai, T. Chu, A method to reduce forming voltage without degrading device performance in hafnium oxide-based 1T1R resistive random access memory, *IEEE Journal of the Electron Devices Society* 6 (2018) 341-345, <https://doi.org/10.1109/jeds.2018.2805285>.
189. S. Yu, B. Gao, Z. Fang, H. Yu, J. Kang, H. Wong, A neuromorphic visual system using RRAM synaptic devices with sub-pJ energy and tolerance to variability: experimental characterization and large-scale modeling, *International Electron Devices Meeting* (2012), <https://doi.org/10.1109/iedm.2012.6479018>.
190. W. Banerjee, Q. Liu, H. Hwang, Engineering of defects in resistive random access memory devices, *Journal of Applied Physics* 127 (2020) 051101, <https://doi.org/10.1063/1.5136264>.
191. F. Zahoor, T. Azni Zulkifli, F. Khanday, Resistive Random Access Memory (RRAM): an Overview of Materials, Switching Mechanism, Performance, Multilevel Cell (mlc) Storage, Modeling, and Applications, *Nanoscale Research Letters* 15 (2020) 90, <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03299-9>.
192. X. Sun, Y. Guo, Y. Zhao, S. Liu, H. Li, Gas Adsorption Investigation on SiGe Monolayer: A First-Principle Calculation, *Sensors* 20 (2020) 2879, <https://doi.org/10.3390/s20102879>.

193. T. Tan, T. Guo, X. Chen, X. Li, Z. Liu, Impacts of Au-doping on the performance of Cu/HfO₂/Pt RRAM devices, *Applied Surface Science* 317 (2014) 982-985, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.09.027>.
194. X. Liu, X. Geng, H. Liu, Recent Progress and Applications of HfO₂-Based Ferroelectric Memory, *Tsinghua Science and Technology* 28 (2023) 221-229, <https://doi.org/10.26599/TST.2021.9010096>.
195. C. Song, H. Kwon, Ferroelectrics Based on HfO₂ Film, *Electronics* 10 (2021) 2759, <https://doi.org/10.3390/electronics10222759>.
196. C. Mahata, M. Ismail, D. Kim, S. Kim, Quantized synaptic characteristics in HfO₂-nanocrystal based resistive switching memory, *Journal of Materials Research and Technology* 21 (2022) 981-991, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.09.095>.
197. F. Vaccaro, S. Brivio, S. Perotto, A. Mauri, S. Spiga, Physics-based compact modelling of the analog dynamics of HfO_x resistive memories, *Neuromorphic Computing and Engineering* 2, (2022) 021003, <https://doi.org/10.1088/2634-4386/ac7327>.
198. J. Han, B. Jeong, Y. Kim, J. Suh, H. Jeong, H. Kim, T. Yoon, Nonvolatile memory characteristics associated with oxygen ion exchange in thin-film transistors with indium-zinc oxide channel and HfO_{2-x} gate oxide, *Materials Today Advances* 15 (2022) 100264, <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2022.100264>.
199. D. Maldonado, C. Aguilera-Pedregosa, G. Vinuesa, H. García, S. Dueñas, H. Castán, S. Aldana, M. González, E. Moreno, F. Jiménez-Molinos, F. Campabadal, J. Roldán, An experimental and simulation study of the role of thermal effects on variability in TiN/Ti/HfO₂/W resistive switching nonlinear devices, *Chaos, Solitons & Fractals* 160 (2022) 112247, <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2022.112247>.
200. J. Hmar, Non-volatile resistive switching memory device based on ZnO-graphene oxide embedded in a polymer matrix fabricated on a flexible PET substrate, *Microelectronic Engineering* 233 (2020) 111436, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111436>.
201. C. Hu, Q. Wang, S. Bai, M. Xu, D. He, D. Lyu, J. Qi, The effect of oxygen vacancy on switching mechanism of ZnO resistive switching memory, *Applied Physics Letters* 110 (2017) 073501, <https://doi.org/10.1063/1.4976512>.

202. I. Oh, J. Pyo, S. Kim, Resistive Switching and Synaptic Characteristics in ZnO/TaON-Based RRAM for Neuromorphic System, *Nanomaterials* 12 (2022) 2185, <https://doi.org/10.3390/nano12132185>.
203. X. Wang, H. Qian, L. Guan, W. Wang, B. Xing, X. Yan, S. Zhang, J. Sha, Y. Wang, Influence of metal electrode on the performance of ZnO based resistance switching memories, *Journal of Applied Physics* 122 (2017) 154301, <https://doi.org/10.1063/1.4996975>.
204. U. Isyaku, M. Khir, I. Nawi, M. Zakariya, F. Zahoor, ZnO Based Resistive Random Access Memory Device: A Prospective Multifunctional Next-Generation Memory, *IEEE Access* 9 (2021) 105012-105047, <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3098061>.
205. C. Hu, Q. Wang, S. Bai, M. Xu, D. He, D. Lyu, J. Qi, The effect of oxygen vacancy on switching mechanism of ZnO resistive switching memory, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 073501, <https://doi.org/10.1063/1.4976512>.
206. T. Jiang, X. Wang, J. Wang, H. Zhang, L. Lu, C. Jia, M. Wuttig, R. Mazzarello, W. Zhang, E. Ma, In situ characterization of vacancy ordering in Ge-Sb-Te phase-change memory alloys, *Fundamental Research* (2022), <https://doi.org/10.1016/j.fmre.2022.09.010>.
207. C. Qiao, Y. Guo, J. Wang, H. Shen, S. Wang, Y. Zheng, R. Zhang, L. Chen, C. Wang, K. Ho, The local structural differences in amorphous Ge-Sb-Te alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 774 (2019) 748-757, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.011>.
208. L. Sun, Y. Zhou, X. Wang, Ab initio molecular dynamics and materials design for embedded phase-change memory, *npj Comput. Mater.* 7 (2021) 29, <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00496-7>.
209. S. Cecchi, G. Lopez, A. Mio, E. Zallo, O. Abou El Kheir, R. Calarco, M. Bernasconi, G. Nicotra, S. Privitera, Crystallization and Electrical Properties of Ge-Rich GeSbTe Alloys, *Nanomaterials* 12 (2022) 631, <https://doi.org/10.3390/nano12040631>.
210. D. Yimam, A. Van Der Ree, O. Abou El Kheir, J. Momand, M. Ahmadi, G. Palasantzas, M. Bernasconi, B. Kooi, Phase Separation in Ge-Rich GeSbTe at Different Length Scales: Melt-Quenched Bulk versus Annealed Thin Films, *Nanomaterials* 12 (2022) 1717, <https://doi.org/10.3390/nano12101717>.

211. T. Anderson, B. Krause, Refinement of the Sb_2Te_3 and $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ structures and their relationship to nonstoichiometric $\text{Sb}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ compounds, *Acta Crystallographica Section B* 30 (1974) 1307-1310, <https://doi.org/10.1107/S0567740874004729>.
212. K. Moon, S. Lim, J. Park, C. Sung, S. Oh, J. Woo, J. Lee, H. Hwang, RRAM-based synapse devices for neuromorphic systems, *Faraday Discuss.* 213 (2019) 421-451, <https://doi.org/10.1039/C8FD00127H>.
213. W. Banerjee, Q. Liu, H. Lv, S. Long, M. Liu, Electronic imitation of behavioral and psychological synaptic activities using $\text{TiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -based memristor devices, *Nanoscale* 9 (2017) 14442-14450, <https://doi.org/10.1039/C7NR04741J>.
214. D. Ielmini, Brain-inspired computing with resistive switching memory (RRAM): Devices, synapses and neural networks, *Microelectronic Engineering* 190 (2018) 44-53, <https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.01.009>.
215. Y. Li, Z. Wang, R. Midya, Q. Xia, J. Yang, Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenges, *Journal of Physics D: Applied Physics* 51 (2018) 503002, <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aade3f>.
216. D. Lee, M. Kwak, K. Moon, W. Choi, J. Park, J. Yoo, J. Song, S. Lim, C. Sung, W. Banerjee, H. Hwang, Various Threshold Switching Devices for Integrate and Fire Neuron Applications, *Adv. Electron. Mater.* 5 (2019) 1800866, <https://doi.org/10.1002/aelm.201800866>.
217. G. Burr, R. Shelby, A. Sebastian, S. Kim, S. Kim, S. Sidler, K. Virwani, M. Ishii, Neuromorphic computing using non-volatile memory, *Advances in Physics: X* 2 (2017) 89-124, <https://doi.org/10.1080/23746149.2016.1259585>.
218. M. Lee, Y. Cui, T. Somu, T. Luo, J. Zhou, W. Tang, W. Wong, R. Goh, A System-Level Simulator for RRAM-Based Neuromorphic Computing Chips, *ACM Trans. Archit. Code Optim.* 15 (2019) 64, <https://doi.org/10.1145/3291054>.
219. Q. Wu, H. Wang, Q. Luo, W. Banerjee, J. Cao, X. Zhang, F. Wu, Q. Liu, L. Li, M. Liu, Full imitation of synaptic metaplasticity based on memristor devices, *Nanoscale* 10 (2018) 5875-5881, <https://doi.org/10.1039/C8NR00222C>.
220. A. Burg, A. Chattopadhyay, K. Lam, Wireless Communication and Security Issues for Cyber-Physical Systems and the Internet-of-Things, *Proceedings of the IEEE* 106 (2018) 38-60, <https://doi.org/10.1109/JPROC.2017.2780172>.

221. J. Rajendran, Nano Meets Security: Exploring Nanoelectronic Devices for Security Applications, *Proceedings of the IEEE* 103 (2015) 829-849, <https://doi.org/10.1109/JPROC.2014.2387353>.
222. R. Dong, D. Lee, W. Xiang, S. Oh, D. Seong, S. Heo, H. Choi, M. Kwon, S. Seo, M. Pyun, M. Hasan, H. Hwang, Reproducible hysteresis and resistive switching in metal-Cu_xO-metal heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 042107, <https://doi.org/10.1063/1.2436720>.
223. W. Kim, S. Park, Z. Zhang, S. Wong, Current Conduction Mechanism of Nitrogen-Doped AlO_x RRAM, *IEEE Transactions on Electron Devices* 61 (2014) 2158-2163, <https://doi.org/10.1109/TED.2014.2319074>.
224. Q. Liu, Improvement of Resistive Switching Properties in ZrO₂-Based ReRAM With Implanted Ti Ions, *IEEE Electron Device Letters* 30 (2009) 1335-1337, <https://doi.org/10.1109/LED.2009.2032566>.
225. S. Misha, N. Tamanna, J. Woo, S. Lee, J. Song, J. Park, S. Lim, J. Park, H. Hwang, Effect of Nitrogen Doping on Variability of TaO_x-RRAM for Low-Power 3-Bit MLC Applications, *ECS Solid State Lett.* 4 (2015) 25-28, <https://doi.org/10.1149/2.0011504ssl>.
226. L. Chen, Enhancement of Resistive Switching Characteristics in Al₂O₃-Based RRAM With Embedded Ruthenium Nanocrystals, *IEEE Electron Device Letters* 32 (2011) 794-796, <https://doi.org/10.1109/LED.2011.2125774>.
227. W. Banerjee, S. Maikap, S. Rahaman, A. Prakash, T. Tien, W. Li, J. Yang, Improved resistive switching memory characteristics using core-shell IrO_x nanodots in Al₂O₃/WO_x bilayer structure, *J. Electrochem. Soc. H* 159 (2012) 177-182, <https://doi.org/10.1149/2.067202jes>.
228. C. Cheng, P. Chen, Y. Wu, F. Yeh, A. Chin, Long-Endurance Nanocrystal TiO₂ Resistive Memory Using a TaON Buffer Layer, *IEEE Electron Device Letters* 32 (2011) 1749-1751, <https://doi.org/10.1109/LED.2011.2168939>.
229. Y. Wang, Q. Liu, H. Lü, Improving the electrical performance of resistive switching memory using doping technology, *Chin. Sci. Bull.* 57 (2012) 1235-1240, <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4930-0>.
230. W. Banerjee, S. Maikap, T. Tien, W. Li, J. Yang, Impact of metal nano layer thickness on tunneling oxide and memory performance of core-shell iridium-oxide nanocrystals, *Journal of Applied Physics* 110 (2011) 074309, <https://doi.org/10.1063/1.3642961>.

231. W. Banerjee, S. Maikap, C. Lai, Y. Chen, T. Tien, H. Lee, W. Chen, F. Chen, M. Kao, M. Tsai, J. Yang, Formation polarity dependent improved resistive switching memory characteristics using nanoscale (1.3 nm) core-shell IrO_x nanodots, *Nanoscale research letters* 7 (2012) 194, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-194>.
232. W. Chang, K. Cheng, J. Tsai, H. Chen, F. Chen, M. Tsai, T. Wu, Improvement of resistive switching characteristics in TiO₂ thin films with embedded Pt nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 042104, <https://doi.org/10.1063/1.3193656>.
233. M. Uenuma, K. Kawano, B. Zheng, N. Okamoto, M. Horita, S. Yoshii, I. Yamashita, Y. Uraoka, Resistive random access memory utilizing ferritin protein with Pt nanoparticles, *Nanotechnol.* 22 (2011) 215201, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/21/215201>.
234. J. Volatron, F. Carn, J. Kolosnjaj-Tabi, Y. Javed, Q. Vuong, Y. Gossuin, C. Ménager, N. Luciani, G. Charron, M. Hémadi, D. Alloyeau, F. Gazeau, Ferritin Protein Regulates the Degradation of Iron Oxide Nanoparticles, *Small* 13 (2016) 1602030, <https://doi.org/10.1002/sml.201602030>.
235. H. Hosein, D. Strongin, M. Allen, T. Douglas, Iron and Cobalt Oxide and Metallic Nanoparticles Prepared from Ferritin, *Langmuir* 20 (2004) 10283-10287, <https://doi.org/10.1021/la0491100>.
236. M. Okuda, K. Iwahori, I. Yamashita, H. Yoshimura, Fabrication of nickel and chromium nanoparticles using the protein cage of apoferritin, *Biotechnol. Bioeng.* 84 (2003) 187-194, <https://doi.org/10.1002/bit.10748>.
237. S. Lyu, J. Lee, Highly scalable resistive switching memory cells using pore-size-controlled nanoporous alumina templates, *J. Mater. Chem.* 22 (2011) 1852-1861, <https://doi.org/10.1039/C1JM14592D>.
238. H. Kim, M. Yun, S. Hong, T. Kim, Effect of nanopyramid bottom electrodes on bipolar resistive switching phenomena in nickel nitride films-based crossbar arrays, *Nanotechnology* 25 (2014) 125201, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/12/125201>.
239. Y. Huang, W. Tsai, C. Chou, C. Wan, C. Hsiao, H. Cheng, High-Performance Programmable Metallization Cell Memory With the Pyramid-Structured Electrode, *IEEE Electron Device Letters* 34 (2013) 1244-1246, <https://doi.org/10.1109/LED.2013.2275851>.

240. S. Otsuka, T. Shimizu, S. Shingubara, K. Makihara, S. Miyazaki, A. Yamasaki, Y. Tanimoto, K. Takase, Effect of electric field concentration using nanopoint structures on the current-voltage characteristics of resistive switching memory, *AIP Advances* 4 (2014) 087110, <https://doi.org/10.1063/1.4892823>.
241. Z. Wang, K. Zhao, H. Xu, L. Zhang, J. Ma, Y. Liu, Improvement of resistive switching memory achieved by using arc-shaped bottom electrode, *Appl. Phys. Express* 8 (2015) 014101, <https://doi.org/10.7567/APEX.8.014101>.
242. H. Shin, J. Park, H. Chung, K. Kim, H. Kim, T. Kim, Highly uniform resistive switching in SiN nanorod devices fabricated by nanosphere lithography, *Appl. Phys. Express* 7 (2014) 024202, <https://doi.org/10.7567/APEX.7.024202>.
243. Y. Zhang, G. Mao, X. Zhao, Evolution of the conductive filament system in HfO₂-based memristors observed by direct atomic-scale imaging, *Nat. Commun.* 12 (2021) 7232, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27575-z>.
244. L. Li, K. Xue, J. Yuan, G. Mao, X. Miao, Hafnia for analog memristor: Influence of stoichiometry and crystalline structure, *Phys. Rev. Materials* 6 (2022) 084603, <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.084603>.
245. N. Kaiser, T. Vogel, A. Zintler, S. Petzold, A. Arzumanov, E. Piros, R. Eilhardt, L. Molina-Luna, L. Alff, Defect-Stabilized Substoichiometric Polymorphs of Hafnium Oxide with Semiconducting Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2021) 1290-1303, <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09451>.
246. J. Zhang, Pressure-Induced Novel Compounds in the Hf-O System from First-Principles Calculations, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 184104, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.184104>.

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати:

1. Balabai R. Electronic Properties of Graphene/ZnO 2D-2D Heterocomposite / R. Balabai, A. Zdeschchyt, D. Zalevskiy // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics And Optoelectronics*. – 2018. V. 21(1). P. 65-72. <https://doi.org/10.15407/spqeo21.01.065> (*Scopus*)

2. Balabai R. SiGe Epitaxial Films with Dislocations for the Switchable Memory: the Accurate First-Principle Calculations / R. Balabai, D. Zalevskiy // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2019. V. 20(3). P. 247-256. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.3.247-256> (*Web of science*)

3. Balabai R. Properties of materials for resistive RAM based on HfO₂ (first principles calculations) / R. Balabai, D. Zalevskiy // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2020. V. 700(1). P. 95-106. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1732556> (*Scopus*)

4. Zalevskiy D. Ab initio simulation of resistive memory based on GeTe–Sb₂Te₃ alloys / D. Zalevskiy, R. Balabai // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2021. V. 719(1). P. 79-89. <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905285> (*Scopus*)

Які засвідчують апробацію матеріалів:

1. Balabai R. Flexible 2D layered material junctions / R. Balabai, D. Zalevskyi, A. Lubenetsz // *The International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (NANO-2017). Abstract Book of participants of the International Summer School and International research and practice conference*, Chernivtsi, August 23-26, 2017. – P.198.

2. Balabai R. SiGe Epitaxial Films with Dislocations for the Switchable Memory: the Accurate First-Principle Calculations / R. Balabai, D. Zalevskyi // *Abstract Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems XVII Freik International Conference*, Yaremche, May 20-25, 2019. – P. 297.

3. Balabai R. Properties of materials for resistive RAM based on HfO₂ (first principles calculations) / R. Balabai, D. Zalevskyi // *Abstract 7th International Conference Nanotechnologies and Nanomaterials*, Lviv, August 27-30, 2019. – P. 115.

4. Balabai R. Ab-initio simulation of resistive memory based on GeTe-Sb₂Te₃ alloys / R. Balabai, D. Zalevskyi // *Abstract Book of participants of the International research and practice conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2020*, Lviv, August 26-29, 2020. – P. 118.

5. Залевський Д. Роль вакансії кисню в механізмі перемикання у резистивній пам'яті на основі ZnO (розрахунки з перших принципів) / Д. Залевський // *Тези доповідей на V Всеукраїнській науково-практичній конференції «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем»*, Дніпро, 25-27 листопада, 2020. – С.151-152.

6. Balabai R. The role of oxygen vacancy in the switching mechanism in ZnO-based resistive memory (first principles calculations) / R. Balabai, D. Zalevskyi // *Abstract Book of participants of the European Materials Research Society Spring Meeting 2021 Conference*, Strasbourg, May 31 – June 3, 2021.

7. Zalevskiy D. Properties of materials for ResistiveRAM (First Principles Calculations) / D. Zalevskiy // *Abstract book of XVIII International Freik Conference Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems*, Ivano-Frankivsk, October 11-16, 2021. – P. 91.