

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ДЕФЕКТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ni И ВАКАНСИЙ КИСЛОРОДА В HfO₂ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ТРАНСПОРТ ЗАРЯДА В МЕМРИСТОРАХ

Т. В. Перевалов^{a*}, Д. Р. Исламов^{a,b}, А. А. Чернов^{a,b}

^a *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 17 сентября 2025 г.,
после переработки 17 октября 2025 г.
Принята к публикации 27 октября 2025 г.

Работа посвящена теоретическому исследованию в рамках теории функционала плотности атомной и электронной структуры дефектных комплексов, образованных атомами никеля и кислородными вакансиями в HfO₂. Рассматриваются как Ni в междоузельной позиции, так и в позиции замещения Hf. Показано, что Ni облегчает образование кислородных вакансий и их кластеризацию. Локализация носителей заряда происходит преимущественно на кислородных вакансиях, тогда как никель оказывает косвенное влияние на транспорт заряда. Комплексы никеля и вакансий кислорода не формируют мелких ловушек. Показано, что филаментарные структуры в виде непрерывных металлических цепочек в HfO₂ не обладают металлической проводимостью.

DOI: 10.7868/S3034641X25120124

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на прогресс в области разработки резистивной (мемристормой) памяти (RRAM), основанной на обратимом изменении сопротивления диэлектрической пленки при воздействии импульса напряжения, коммерчески доступные чипы на этой технологии пока имеют небольшую емкость [1]. Основными проблемами на пути повышения емкости RRAM являются нестабильность параметров и разброс характеристик от устройства к устройству [1]. Решение этих проблем требует глубокого понимания физических процессов, происходящих в диэлектрическом слое. Резистивное переключение происходит за счет разрыва и восстановления в диэлектрическом слое проводящего филамента, который формируется в результате первого переключения устройства в низкоомное состояние (т.н. формовка) [2]. Состав и структура филамента все еще являются предметом исследований, направленных на оптими-

зацию и повышение надежности мемристоров, а также на реализацию аналоговых переключений и нейроморфные вычисления [2, 3].

В качестве активного слоя мемристормых металл-диэлектрик-металл структур наиболее технологичным материалом является оксид гафния, поскольку он сочетает совместимость с технологией комплементарных металл-оксид-полупроводниковых (КМОП) процессов, высокую диэлектрическую проницаемость, а также химическую и термическую стабильность [4]. Одним из популярных материалов электродов в мемристорах на основе HfO₂ является Ni, благодаря его относительно низкой стоимости и хорошей адгезии к оксидным слоям [5–24]. Использование Ni в качестве электрода в RRAM на основе HfO₂ демонстрирует ряд достоинств: окно памяти $\sim 10^3$ [5–11], улучшенная воспроизводимость и однородность переключений по сравнению с электродами из Pt, TiN, Ta и Cu [12, 13], а также совместимость с 3D-интеграцией при использовании Ni в качестве межсоединений [14–17]. Однако роль Ni в резистивном переключении остается предметом дискуссий.

* E-mail: timson@isp.nsc.ru

В работах [13, 18–20] утверждается, что филамент в структурах металлический и формируется из атомов Ni, мигрирующих из электрода, тогда как авторы исследований [11, 21, 22] для аналогичных структур придерживаются модели филамента из вакансий кислорода (V_O) в оксиде гафния. В работе [10] предлагается схема переключения с участием и Ni, и V_O в зависимости от полярности напряжения на Ni электроде. В работах [6, 8] предполагается, что роль Ni ограничивается формированием интерфейсного слоя NiO_x на границе Ni/HfO₂.

Ni-филаменты обычно связывают с униполярным переключением RRAM [10, 13, 16, 18–20], а V_O -филаменты — с биполярным [8, 11, 21], однако в работе [14] оба типа переключения объясняются формированием V_O . Исследуемые в работах [11, 22–24] механизмы транспорта заряда в мемристорах на основе Ni/HfO₂ объединяет установленные факты о транспорте заряда по дефектам, предположительно V_O , формирующим ловушки с энергией ионизации порядка нескольких сотен мэВ. Однако V_O в HfO₂ являются глубокими ловушками с энергией активации около 1 эВ [25, 26]. Естественно предположить, что в роли мелких ловушек могут выступать комплексы из атомов Ni, продиффундировавших в оксид, и вакансий (поливакансий) кислорода. Исследований, позволяющих установить возможность образования таких дефектов, на данный момент не проводилось.

Исследование влияния Ni в матрице HfO₂ на атомную и электронную структуру V_O является актуальной задачей для разрешения вышеописанных разногласий. Эффективным инструментом для решения этой задачи является квантово-химическое моделирование. Существующие теоретические исследования HfO₂, легированного Ni, сильно ограничены [19, 27–30]. По данным расчетов, Ni может инжектироваться в виде ионов Ni^{+2} в HfO₂ под действием электрического поля и температуры, облегчает формирование V_O , обуславливает рост плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Результаты работ [27–29] указывают на то, что Ni способствует формированию филаментов в HfO₂ с транспортом заряда по дефектным комплексам Ni- V_O .

Целью настоящей работы является установление с помощью квантово-химического моделирования атомной и электронной структуры дефектных комплексов из атомов Ni (замещающего и междоузельного) и вакансий кислорода в HfO₂, их способности формировать мелкие ловушки для носителей заряда и участвовать в транспорте заряда.

2. МЕТОДИКА

Моделирование осуществлялось в рамках спин-поляризованной теории функционала плотности (ТФП) в модели периодических ячеек с гибридным обменно-корреляционным функционалом HSE06 в программном пакете Quantum ESPRESSO [31]. Оптимизация структуры выполнялась с обменно-корреляционным функционалом PBEsol. Моделировался HfO₂ в моноклинной фазе, являющейся наиболее стабильной и близкой по физическим свойствам к аморфной фазе. Расчеты проводились с использованием оптимизированных сохраняющих норму псевдопотенциалов Вандербиля и энергии отсечки плосковолнового базиса 1088 эВ (80 Ry). Используемая методика дает корректное значение ширины запрещенной зоны (5.8 эВ) m-HfO₂ [32]. Дефектные комплексы моделировались в 96- и 192-атомных суперячейках HfO₂ с атомом Ni в междоузельной позиции (Ni_{int}), а также с замещением одного Hf на Ni (Ni_{sub}). Структуры HfO₂ с замещением O на Ni не рассматривались, т.к. они релаксируют в $Ni_{int} + V_O$. Положение Ni_{int} находилось перебором потенциальных междоузельных позиций и выбором такой, для которой энергия системы минимальна. Энергии формирования (E_{form}) Ni_{int} и Ni_{sub} рассчитывались по следующим формулам:

$$\begin{aligned} E_{form}(Ni_{int}) &= E(Ni_{int}) - E_p - \mu(Ni), \\ E_{form}(Ni_{sub}) &= E(Ni_{sub}) - E_p - \mu(Ni) + \mu(Hf), \\ \mu(Ni) &= E(NiO) - \mu(O), \\ \mu(Hf) &= E(HfO_2) - 2\mu(O). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь E_p — энергия идеальной (бездефектной) суперячейки; $E(Ni_{int})$ и $E(Ni_{sub})$ — энергия суперячейки с Ni_{int} и Ni_{sub} , соответственно; $\mu(Ni)$, $\mu(Hf)$ и $\mu(O)$ — химические потенциалы Ni, Hf и O. $\mu(O)$ рассчитывался в трех приближениях: так называемый «O-rich» предел, когда атом O уходит из кристалла в вакуум, «O-poor1» предел, когда атом O уходит из узла оксида на окисление Hf (модель границы Hf/HfO₂) и «O-poor2» предел, когда атом O уходит из узла оксида на окисление Ni (модель границы Ni/HfO₂):

$$\begin{aligned} \mu(O)_{O-rich} &= \frac{1}{2}E(O_2), \\ \mu(O)_{O-poor1} &= \frac{1}{2}(E(HfO_2) - E(Hf)), \\ \mu(O)_{O-poor2} &= E(NiO) - E(Ni). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $E(O_2)$ — энергия молекулы кислорода в триплетном состоянии; $E(HfO_2)$ и $E(NiO)$ — энергии

структурных единиц HfO_2 и NiO ; $E(\text{Hf})$ и $E(\text{Ni})$ — энергии атомов Hf и Ni в соответствующем металле.

Для каждой из структур $\text{HfO}_2:\text{Ni}$ устанавливалось энергетически выгодное (с наименьшей E_{form}) положение от 1 до 5 V_{O} путем расчета всех возможных конфигураций. E_{form} каждой последующей V_{O} в $\text{HfO}_2:\text{Ni}$ рассчитывалась для двух зарядовых состояний ($q = 0, +2$), как наиболее стабильных [33], по формуле

$$E_{\text{form}}(V_{\text{O}}^q) = E_d(V_{\text{O}}^q) - E_{\text{init}} + \mu(\text{O}) + q(E_v + E_F + \Delta V),$$

где E_{init} и $E_d(V_{\text{O}}^q)$ — полные энергии суперячейки без и с дополнительной V_{O} , соответственно; E_v — расчетное значение энергии потолка валентной зоны кристалла без дополнительной V_{O} ; E_F — уровень Ферми относительно E_v ; ΔV — поправка, необходимая для выравнивания E_v кристаллов с V_{O} и без. Интерес к положительно заряженным системам обусловлен тем, что именно $E_{\text{form}}(V_{\text{O}}^{+2})$ имеет минимальное значение. Это косвенно указывает на преимущественную генерацию V_{O}^{+2} в оксидном слое RRAM структуры при инжекции в него дырок из металла с достаточно большой работой выхода.

Энергии ловушки оценивались, как выигрыш в энергии при захвате электрона ΔE_e со дна зоны проводимости объемного кристалла и дырки ΔE_h с потолка валентной зоны на дефект по стандартным формулам [34]:

$$\Delta E_{e/h} = (E_p^{-1/+1} + E_d^{-1/+1}) - (E_p^0 + E_d^0).$$

Здесь E_p и E_d — полная энергии исходной и дефектной суперячейки, соответственно, а верхние индексы обозначают полный заряд суперячейки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенного моделирования выявлено, что $E_{\text{form}}(\text{Ni}_{\text{sub}})$ меньше, чем $E_{\text{form}}(\text{Ni}_{\text{int}})$ в случае объема стехиометрического HfO_2 (O-rich предел) и для границы Ni/HfO_2 (O-poor2), однако для границы Hf/HfO_2 (или сильно обедненного кислородом HfO_2) значительно выгоднее формирование Ni_{int} (см. таблицу). Важно отметить, что термодинамическая выгодность Ni_{sub} не гарантирует преимущественного образования этого типа дефектов, поскольку энергетический барьер процесса формирования Ni_{sub} очевидно выше, чем для Ni_{int} , ввиду необходимости удаления атома Hf из узла. Естественнo ожидать, что в мемристорах на основе структур Ni/HfO_2 преобладают именно Ni_{int}

Таблица. Значения E_{form} (в эВ) Ni_{int} и Ni_{sub} в $m\text{-HfO}_2$ и $m\text{-HfO}_2 + V_{\text{O}}$, рассчитанные для трех значений химического потенциала $\mu(\text{O})$ (2)

	O-rich		O-poor1		O-poor2	
	Ni_{int}	Ni_{sub}	Ni_{int}	Ni_{sub}	Ni_{int}	Ni_{sub}
0 V_{O}	6.2	3.1	0.6	8.7	5.1	4.2
1 V_{O}	2.8	−5.7	−2.8	−0.1	1.7	−0.1

дефекты, и это согласуется с результатами предшествующих расчетов [35]. Однако о возможности формирования именно Ni_{sub} свидетельствуют экспериментальные данные для легированного никелем HfO_2 [36]. Также отметим, что в приведенной таблице большую ценность имеют именно относительные значения E_{form} , тогда как абсолютные имеют зависимость от расчетной модели и методики.

Установлено, что E_{form} для Ni_{int} и Ni_{sub} существенно уменьшается при добавлении в кристалл V_{O} (см. таблицу). Это однозначно указывает на то, что в реальных структурах Ni преимущественно локализуется вблизи V_{O} . Отрицательные значения $E_{\text{form}}(\text{Ni}_{\text{sub}})$ вблизи V_{O} для любых значений $\mu(\text{O})$ свидетельствуют об энергетической выгоде замещения Hf на Ni . Это объясняется тем, пара электронов от V_{O} , которые заполняют глубокий уровень в запрещенной зоне HfO_2 , уходит на пустые состояния вблизи потолка валентной зоны, появляющиеся в результате такого замещения. Таким образом, в случае Ni_{sub} V_{O} дважды положительно заряжена (V_{O}^{+2}), тогда как в случае Ni_{int} V_{O} нейтральна.

Наличие Ni в кристалле как в междоузельной позиции, так и в позиции замещения уменьшает энергию формирования 1–5 кислородных вакансий, причем с ростом числа вакансий влияние Ni уменьшается (рис. 1). При этом все V_{O} находятся вблизи атома Ni : среднее расстояние от Ni до положения удаленного атома O около 2 Å. Данные утверждения справедливы и для ситуации наличия в системе двух дырок ($q = +2$). В данном случае расчеты осуществлялись только в O-rich пределе и при положении E_F посередине запрещенной зоны: другие случаи значений $\mu(\text{O})$ и E_F качественно не меняют полученные зависимости, влияя только на абсолютные значения. Как можно видеть, в случае Ni_{sub} $E_{\text{form}}(V_{\text{O}})$ близка к 0 (в случае O-poor2 предела $E_{\text{form}}(V_{\text{O}}) < 0$). Это указывает на возможность самопроизвольной генерации V_{O} за счет выталкивания атома из узла решетки в междоузелье. Ана-

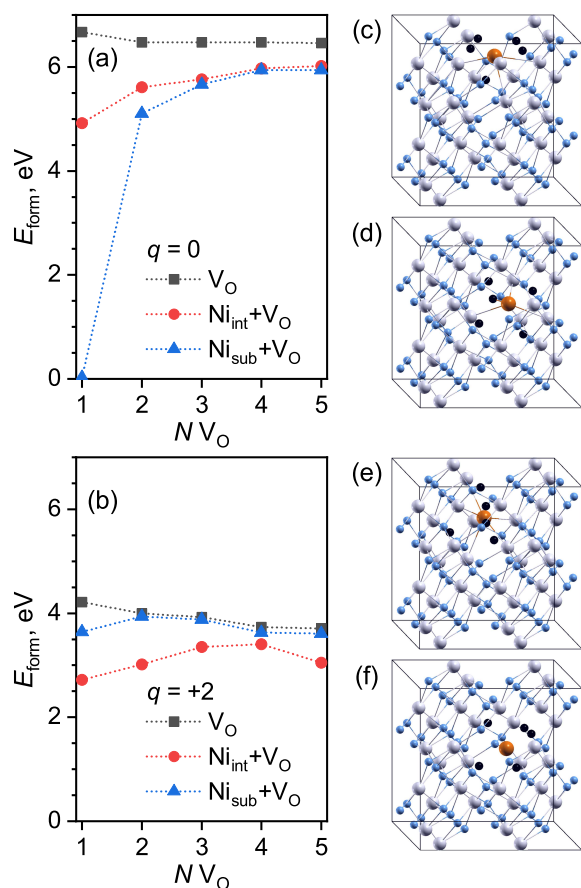


Рис. 1. Значения E_{form} 1-й, 2-й, 3-й, 4-й и 5-й V_O в суперячейках HfO_2 , $HfO_2 + Ni_{int}$ и $HfO_2 + Ni_{sub}$ с зарядом $q = 0$ (a) и $q = +2$ (b). Нейтральные (c, d) и заряженные (e, f) суперячейки $HfO_2 + Ni_{int}$ (c, e) и $HfO_2 + Ni_{sub}$ (d, f) с обозначением оптимального положения пяти V_O . Hf — серый цвет, O — голубой, Ni — оранжевый, V_O — черный

логичное поведение было продемонстрировано ранее для случая HfO_2 , легированного La [37]. Для нейтральных систем $E_{form}(V_O)$ вблизи Ni_{sub} незначительно меньше, чем вблизи Ni_{int} (за исключением первой вакансии, которая в случае Ni_{sub} является V_O^{+2}). Для систем с избыточным положительным зарядом, напротив, E_{form} заметно меньше для V_O вблизи Ni_{int} . Таким образом, присутствие Ni в матрице HfO_2 облегчает генерацию не только вакансий кислорода, но и поливакансий, причем вблизи атома Ni.

Ni_{int} в структуре HfO_2 находится в нейтральном состоянии (Ni^0), тогда как Ni_{sub} имеет степень окисления +4. Стабильность столь высокой степени окисления Ni^{4+} ранее была продемонстрирована для ZrO_2 с Ni_{sub} (ZrO_2 и HfO_2 являются изоструктурными и изовалентными оксидами) и объясняет-

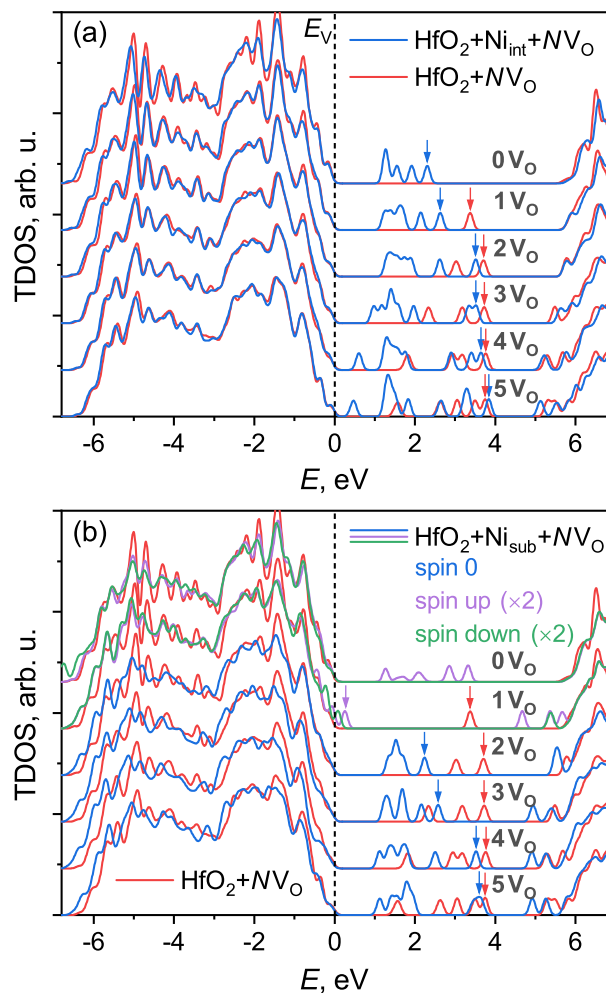


Рис. 2. Спектры TDOS: HfO_2 и $HfO_2 + Ni_{int}$ с комплексами V_O (a), а также HfO_2 и $HfO_2 + Ni_{sub}$ с комплексами V_O (b). Стрелками указано положение последнего заполненного уровня соответствующих структур. Ноль энергии отвечает положению E_v . Спектры сглажены функцией Гаусса с $\sigma = 0.1$ эВ

ся сильным октаэдрическим полем ионов O^{2-} , значительно усиливающим расщепление d -уровней Ni [38]. Ni_{int} обуславливает формирование в запрещенной зоне HfO_2 пяти заполненных уровней, а каждая дополнительная V_O добавляет еще по одному уровню, о чем свидетельствуют расчетные спектры полной плотности электронных состояний (TDOS) (рис. 2 a). Ni_{int} является диамагнитным дефектом: спин системы в основном состоянии равен нулю. В кристалле с Ni_{sub} без V_O и с одной V_O в запрещенной зоне наблюдаются только пустые дефектные уровни, при этом структура имеет отличную от нуля намагниченность: суммарный магнитный момент 4 и 2 μ_B , соответственно (рис. 2 b). Дефект-

ный комплекс с большим числом вакансий кислорода ($N > 1$) является диамагнитным. Спектр TDOS структуры $\text{Ni}_{\text{sub}} + 1\text{V}_\text{O}$, в частности, демонстрирует уход пары локализованных на глубоком уровне электронов от V_O на уровни вблизи E_v . Дальнейшее добавление V_O приводит к появлению набора заполненных уровней в запрещенной зоне. Ni_{sub} сильнее меняет электронную структуру оксида, чем Ni_{int} , что видно по изменению спектра TDOS. Для обоих типов структур $\text{HfO}_2:\text{Ni}$, как и для HfO_2 , характерно то, что увеличение числа V_O повышает плотность электронных состояний только в области примерно до 4 эВ выше E_v . Дно зоны проводимости с ростом числа V_O смещается в запрещенную зону не более чем на 0.8 эВ. Таким образом, кристалл $\text{HfO}_2:\text{Ni}$ с комплексом V_O имеет полупроводниковую запрещенную зону около 1 эВ.

Энергии локализации электрона ΔE_e , как и дырки ΔE_h , на дефектных комплексах $\text{Ni}_{\text{int}} + \text{NV}_\text{O}$ ($N = 1-5$) практически совпадают с таковыми для комплексов NV_O (рис. 3). Это указывает на то, что локализация заряда осуществляется на V_O , а не Ni . Положительные значения ΔE_e и ΔE_h свидетельствуют о возможной локализации и электронов, и дырок, однако в транспорте заряда могут участвовать только электроны, тогда как для дырок глубина потенциальной ямы слишком велика и, соответственно мала вероятность ионизации таких ловушек. Энергия локализации электрона на $\text{Ni}_{\text{int}} + \text{NV}_\text{O}$ (как и на NV_O) увеличивается с ростом N , при этом $\text{Ni}_{\text{int}} + \text{NV}_\text{O}$ (как и NV_O) не являются мелкими ловушками.

Комплексы $\text{Ni}_{\text{sub}} + \text{NV}_\text{O}$ ($N = 1-5$) являются заметно более глубокими ловушками для электрона, чем $\text{Ni}_{\text{int}} + \text{NV}_\text{O}$ и NV_O . Для дырки дефектные комплексы $\text{Ni}_{\text{sub}} + \text{NV}_\text{O}$ при $N > 1$ также являются глубокими ловушками. Случай $\text{Ni}_{\text{sub}} + 1\text{V}_\text{O}$ выделяется тем, что тут V_O имеет заряд +2, и дырка добавляется на обусловленный Ni уровень вблизи E_v . Таким образом, в транспорте заряда способны участвовать только комплексы $\text{Ni}_{\text{sub}} + 1\text{V}_\text{O}$, и этот транспорт дырочный, а энергия ловушки около 1 эВ.

Поскольку все расчеты проводились единообразно, то относительная точность расчетов ΔE_e и ΔE_h достаточно высока для получения надежных качественных результатов. Однако абсолютные значения включают в себя систематические ошибки метода, связанные с произволом выбора обменно-корреляционного функционала и псевдопотенциалов, а также с отсутствием учета разницы в энергии между вкладами от компенсирующего фонового заряда для дефектных и бездефектных суперячеек.

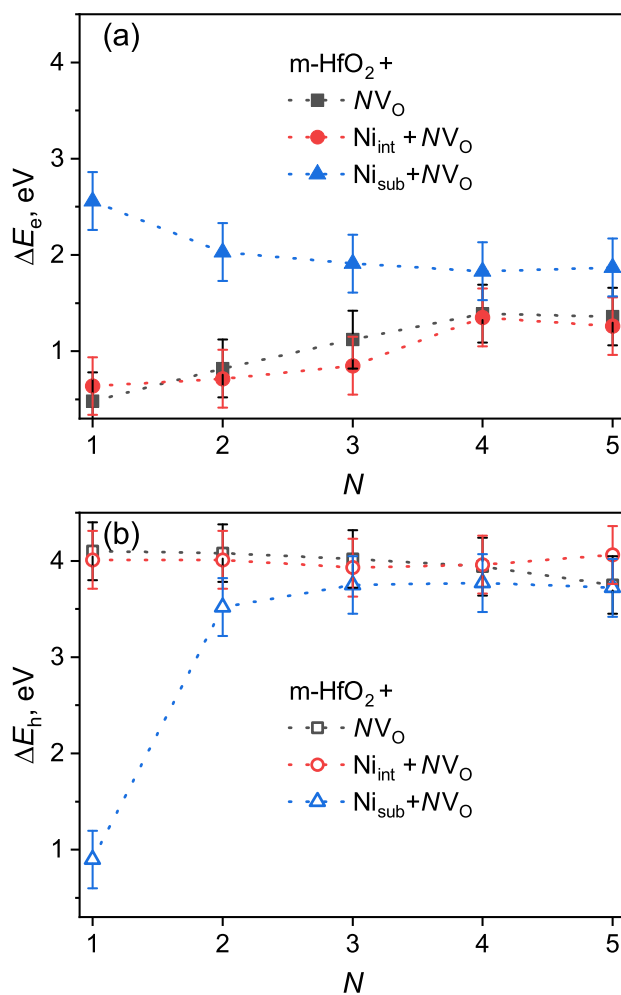


Рис. 3. Значения энергии локализации носителей заряда из объема HfO_2 на дефектный комплекс NV_O (черные символы), $\text{Ni}_{\text{int}} + \text{NV}_\text{O}$ (красные символы) и $\text{Ni}_{\text{sub}} + \text{NV}_\text{O}$ (синие символы): (a) для электрона, (b) для дырки. Разброс значений ± 0.3 эВ обусловлен систематической ошибкой метода

Величина абсолютной ошибки составляет не более 0.3 эВ, судя по анализу соответствующей литературы, и эта величина меньше, чем полученные значения ΔE_e и ΔE_h (рис. 3). Более того, основываясь на факте, что V_O в HfO_2 является ловушкой с энергией около 1 эВ [25, 26], можно ожидать, что рассчитанные значения ΔE_e получены заниженными. Таким образом, согласно проведенным расчетам, дефектные комплексы $\text{Ni}_{\text{int}} + \text{NV}_\text{O}$ и $\text{Ni}_{\text{sub}} + \text{NV}_\text{O}$ ($N = 1-5$) не являются мелкими ловушками, ответственными за транспорт заряда в мемристорных структурах на основе Ni/HfO_2 . Единственным возможным кандидатом на роль мелкой ловушки может выступать Ni_{int} без V_O , для которого получено $\Delta E_e = -0.2$ эВ,

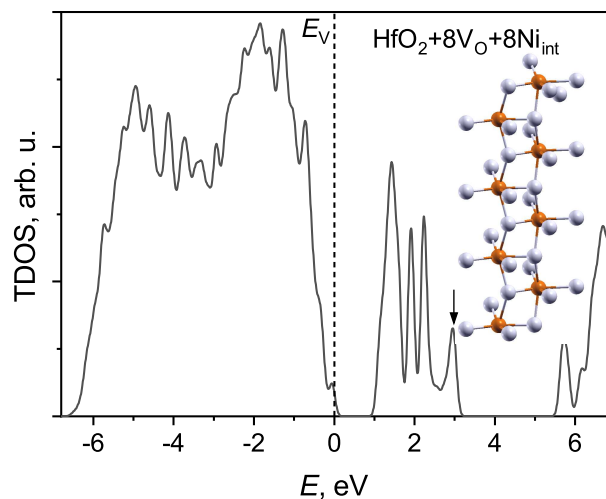


Рис. 4. Спектры TDOS HfO_2 с цепочкой из 8-ми V_O и 8-ми Ni_int . На вставке представлен фрагмент рассчитываемой 192-атомной суперячейки из атомов Ni и ближайших к ним Hf

при условии, что систематическая недооценка метода составляет 0.2–0.3 эВ. Данная гипотеза нуждается в проверке с привлечением более точных расчетных подходов.

В качестве возможной структуры филамента была рассмотрена линейная цепочка из 8 вакансий кислорода в 192-атомной суперячейке HfO_2 , в которую последовательно добавлялись от одной до 8 междоузельных атомов Ni в оптимальные по энергии позиции. Дефектный комплекс $\text{Ni}_\text{int} + \text{V}_\text{O}$ в суперячейке формирует непрерывную цепочку из атомов металла $-\text{2Hf}-\text{Ni}-$, как можно видеть на вставке на рис. 4. Однако расчетный спектр TDOS данной структуры демонстрирует запрещенную зону шириной около 2 эВ. Следовательно, проводимость такой одномерной цепочки из атомов металла не является металлической. Поэтому транспорт в такой цепочке может быть рассмотрен как Марковские прыжки между состояниями локализованных носителей заряда на дефектах в диэлектрике для коротких цепочек [39] либо в рамках уравнения непрерывности для длинных цепочек дефектов в диэлектрике [40].

Установлено, что не только вакансиям кислорода выгодно кластеризоваться вблизи Ni_int , но и для нескольких (от 1 до 3) Ni_int энергетически предпочтительнее находиться вблизи V_O . В связи с этим была рассчитана атомная и электронная структура HfO_2 с комплексами из V_O и Ni_int , причем с оптимальным по полной энергии положением Ni_int . Расчеты осуществлялись для трех форм 192-атомных суперячеек, полученных трансляцией

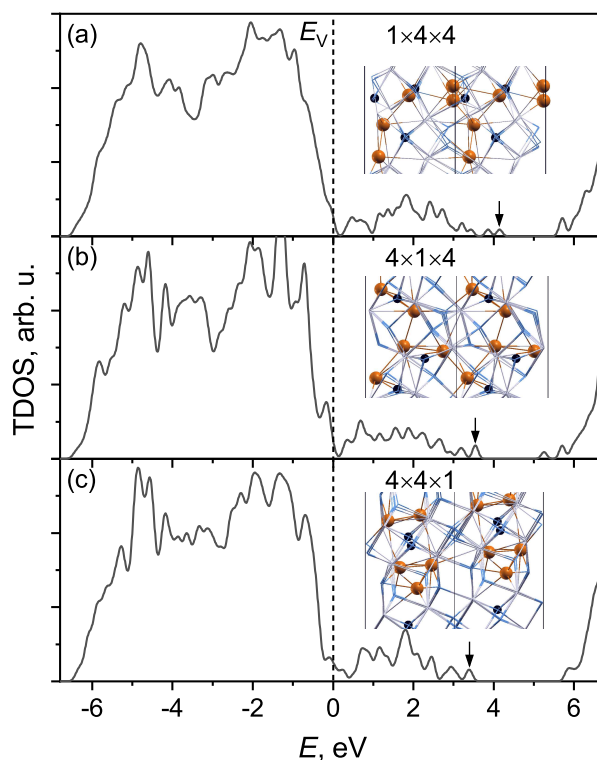


Рис. 5. Спектры TDOS для суперячеек HfO_2 , полученных различной трансляцией примитивной ячейки, содержащих по 3 V_O и 5 Ni_int : (a) $1 \times 4 \times 4$, (b) $4 \times 1 \times 4$, (c) $4 \times 4 \times 1$. На вставках соответствующие фрагменты суперячейки дважды транслированные: Ni — оранжевый цвет, V_O — черный

$1 \times 4 \times 4$, $4 \times 1 \times 4$ и $4 \times 4 \times 1$ примитивной ячейки с целью формирования непрерывной Ni цепочки вдоль короткого края суперячейки. Установлено, что непрерывная цепочка из близко расположенных друг к другу Ni_int получается в дефектных комплексах из трех V_O и пяти Ni_int в суперячейках с трансляциями $1 \times 4 \times 4$ и $4 \times 1 \times 4$ (рис. 5). Однако даже для такой модели филамента, представляющего собой непрерывную цепочку атомов Ni, в спектре плотности электронных состояний наблюдается запрещенная зона 1–2 эВ. Такая цепочка из Ni также не обладает металлической проводимостью. Однако такая цепочка может выступать в роли проводящего филамента, если взять в расчет высказанное выше предположение, что Ni_int может выступать в роли мелкой ловушки.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе с помощью моделирования в рамках ТФП показано, что в HfO_2 дефекты внедрения и замещения Ni образуют комплексы

с вакансиями кислорода: Ni облегчает формирование нескольких близко расположенных V_O , тогда как сами V_O — нескольких Ni_{int} . Увеличение числа вакансий в дефектных комплексах приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны до ~ 1 эВ. Показано, что локализация носителей заряда в комплексах $Ni_{int} + NV_O$ осуществляется на вакансиях, т.е. Ni_{int} в таких комплексах непосредственно в транспорте заряда не участвует. В случае Ni_{sub} в транспорте может участвовать только комплекс $Ni_{sub} + 1V_O$, причем это дырочный транспорт. Показано, что $Ni_{int} + NV_O$ и $Ni_{sub} + NV_O$ ($N = 1-5$) не формируют мелких ловушек, ответственных за транспорт заряда в мемристорах. Однако высказано предположение, требующее подтверждения, что мелкими ловушками для электронов являются изолированные атомы Ni_{int} . Филаментарные дефектные структуры в виде комплексов из нескольких Ni_{int} и V_O , которые образуют непрерывные цепочки из атомов металла (Ni-Hf и Ni-Ni), могут являться проводящими каналами, однако с неметаллическим типом проводимости. Важно отметить, что этот результат относится к модельному объекту, тогда как объемные дефектные комплексы толщиной порядка 1 нм, характерные для филаментов в реальных RRAM-элементах, в данной работе не исследовались. Таким образом, согласно выполненным модельным расчетам, основная роль Ni в объеме HfO_2 состоит в облегчении генерации вакансий кислорода и их кластеризации, тогда как Ni слабо влияет на транспорт заряда по этим вакансиям, незначительно снижая энергию ловушки для электронов.

Благодарности. Квантово-химическое моделирование осуществлялось на вычислительном кластере ИВЦ НГУ.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-19-00650.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Hellenbrand, I. Teck, and J. L. MacManus-Driscoll, *MRS Communications* **14**, 1099 (2024).
2. И. В. Бойло, К. Л. Метлов, *ЖЭТФ* **168**, 569 (2025) [I. V. Boylo and K. L. Metlov, *JETP* **141** (2025)].
3. D. Ielmini and G. Pedretti, *Chem. Rev.* **125**, 5584 (2025).
4. Z. Wang, H. Wu, G. W. Burr et al., *Nat. Rev. Mat.* **5**, 173 (2020).
5. D. Y. Lu, X. A. Tran, H. Y. Yu et al., in *2013 IEEE 10th International Conference on ASIC (ASICON 2013)*, Shenzhen, China (2013), p. 1.
6. X. A. Tran, H. Y. Yu, Y. C. Yeo et al., *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 396 (2011).
7. K. Zhang, K. Sun, F. Wang et al., *IEEE Electron Device Lett.* **36**, 1018 (2015).
8. X. A. Tran, W. Zhu, W. J. Liu et al., *IEEE Transactions on Electron Devices* **60**, 391 (2012).
9. M. B. Gonzalez, J. Martin-Martinez, M. Maestro et al., *IEEE Transactions on Electron Devices* **63**, 3116 (2016).
10. A. Rodriguez-Fernandez, S. Aldana, F. Campabadal et al., *IEEE Transactions on Electron Devices* **64**, 3159 (2017).
11. M. J. Yun, D. Lee, S. Kim et al., *Mater. Character.* **182**, 111578 (2021).
12. X. P. Wang, Z. Fang, Z. X. Chen et al., *IEEE Electron Device Lett.* **34**, 508 (2013).
13. K. L. Lin, T. H. Hou, J. Shieh et al., *J. App. Phys.* **109**, 084104 (2011).
14. J. J. Huang, Y. M. Tseng, C. W. Hsu, and T. H. Hou, *IEEE Electron Device Lett.* **32**, 1427 (2011).
15. K. Lahbacha, F. Zayer, H. Belgacem et al., *IEEE Open J. Nanotechnol.* **2**, 111 (2021).
16. F. Zayer, K. Lahbacha, W. Dghais et al., in *2019 IEEE 23rd Workshop on Signal and Power Integrity (SPI)*, Chambéry, France (2019), p. 1.
17. Z. Fakhreddine, K. Lahbacha, A. Melnikov et al., *IEEE Transactions on Electron Devices* **68**, 88 (2020).
18. X. Wu, S. Mei, M. Bosman et al., *Advan. Electronic Mater.* **1**, 1500130 (2015).
19. Y. Yin Chen, G. Pourtois, C. Adelmann et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 113513 (2012).
20. M. B. Gonzalez, J. M. Raff, O. Beldarrain et al., *IEEE Transactions on Device and Mater. Reliability* **14**, 769 (2014).
21. H. H. Le, W. C. Hong, J. W. Du et al., in *2020 4th IEEE Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM)*, Penang, Malaysia (2020), p. 1.
22. V. A. Voronkovskii, V. S. Aliev, A. K. Gerasimova, and D. R. Islamov, *Mater. Res. Express* **6**, 076411 (2019).

- 23.** M. B. Gonzalez, J. Martin-Martinez, M. Maestro et al., *IEEE Transactions on Electron Devices* **63**, 3116 (2016).
- 24.** В. А. Воронковский, А. К. Герасимова, В. Ш. Алиев, *Письма в ЖЭТФ* **117**, 550 (2023) [V. A. Voronkovskii, A. K. Gerasimova, and V. Sh. Aliev, *JETP Lett.* **117**, 546 (2023)].
- 25.** V. A. Gritsenko, T. V. Perevalov, and D. R. Islamov, *Physics Reports* **613**, 1 (2016).
- 26.** A. Kumar, S. Mondal, and K. S. R. Koteswara Rao, *J. Appl. Phys.* **135**, 045305 (2024).
- 27.** E. A. Khera, H. Ullah, M. Imran et al., *Surface Rev. Lett.* **28**, 2150039 (2021).
- 28.** E. A. Khera, H. Ullah, M. Imran et al., *Optik* **212**, 164677 (2020).
- 29.** R. Sharma, S. A. Dar, and A. K. Mishra, *J. Alloys and Compounds* **791**, 983 (2019).
- 30.** K. Zhong, G. Xu, J. M. Zhang et al., *Mater. Chem. Phys.* **174**, 41 (2016).
- 31.** I. Carnimeo, F. Affinito, S. Baroni et al., *J. Chem. Theory and Computation* **19**, 6992 (2023).
- 32.** E. Hildebrandt, J. Kurian, and L. Alff, *J. Appl. Phys.* **112**, 114112 (2012).
- 33.** Y. Guo and J. Robertson, *Microelectronic Engineering* **147**, 339 (2015).
- 34.** D. Munoz Ramo, J. L. Gavartin, A. L. Shluger, and G. Bersuker, *Phys. Rev. B* **75**, 205336 (2007).
- 35.** D. Duncan, B. Magyari-Köpe, and Y. Nishi, *Phys. Rev. Appl.* **7**, 034020 (2017).
- 36.** E. Hildebrandt, M. B. Yazdi, J. Kurian et al., *Phys. Rev. B* **90**, 134426 (2014).
- 37.** T. V. Perevalov and D. R. Islamov, *Comp. Mater. Sci.* **233**, 112708 (2024).
- 38.** D. H. Douma, L. T. Poaty, A. Lamperti et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **13**, 975 (2022).
- 39.** A. A. Pil'nik, A. A. Chernov, and D. R. Islamov, *Sci. Rep.* **11**, 10163 (2021).
- 40.** A. A. Pil'nik, A. A. Chernov, and D. R. Islamov, *Sci. Rep.* **10**, 15759 (2020).