

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.2, 546.831, 537.312.7

Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой

КВАНТОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СЛОИСТЫХ МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУРАХ Zr/ZrO₂/Au

© 2023 г. А. С. Вохминцев¹, И. А. Петренёв¹, Р. В. Камалов¹, М. С. Карабаналов¹,
И. А. Вайнштейн^{1,2,*}, академик РАН А. А. Ремпель^{1,2}

Поступило 16.01.2023 г.

После доработки 01.04.2023 г.

Принято к публикации 07.07.2023 г.

Нанотрубки диоксида циркония, синтезируемые методом анодирования, являются перспективной функциональной средой для формирования ячеек энергонезависимой резистивной памяти. В работе исследованы вольт-амперные характеристики в области низкой проводимости созданных мемристорных структур Zr/ZrO₂/Au. Впервые проанализированы обратимые механизмы формирования/разрушения единичных квантовых проводников на основе кислородных вакансий, с участием которых протекают процессы многократного резистивного переключения между низкоомным и высокоомным состояниями в нанотубулярном диоксидном слое. Предложена и обсуждается эквивалентная электрическая схема параллельного резисторного соединения, которая позволяет описывать наблюдаемое мемристивное поведение полученных слоистых структур.

Ключевые слова: нанотубулярные диоксиды металлов, нанотрубки диоксида циркония, мемристоры, мемристивное поведение, квантование проводимости

DOI: 10.31857/S2686953523600034, **EDN:** BIOFNP

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нанотрубки оксидов переходных металлов (TiO₂, ZrO₂, HfO₂ и др.) и наноструктурированные компаунды на их основе широко исследуются в качестве перспективных функциональных сред при создании устройств преобразования электроэнергии, производства водорода, фотодеградации и очистки сточных вод от органических соединений, разработки электрохимических сенсоров, средств доставки лекарств, ячеек энергонезависимой резистивной памяти и др. [1–9]. Применение нанотубулярных диоксидных массивов, полученных методом анодирования с последующим модифицированием, обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами, которые зависят от разнообразных морфологических особенностей и структурных дефектов собственной и примесной природы [5].

В частности, эффект резистивного переключения в двухэлектродных структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ) на основе нанотубулярных массивов TiO₂ и ZrO₂, как правило, связан с обратимым формированием и разрушением в оксидном слое проводников из кислородных вакансий или атомов металла соответствующего электрода [5–7, 10–13]. Если при этом поперечное сечение таких проводящих каналов соизмеримо с размерами одного или нескольких атомов, то в МДМ-структуре наблюдается квантование проводимости при комнатной температуре [6, 14, 15]. В этом случае проводимость устройства выражается формулой:

$$G = n \cdot 2e^2/h = n \cdot G_0, \quad (1)$$

где n – целое (или полуцелое) положительное число, e – заряд электрона, h – постоянная Планка, множитель 2 отвечает за спиновое вырождение. Величина $G_0 = 2e^2/h \approx 77.5$ мкСм является квантом электрической проводимости [7, 16] и характеризует результат действия контактного сопротивления. Другими словами, внутри квантового проводника (КП) реализуется баллистический транспорт носителей заряда, которые испытывают рассеяние лишь на входе/выходе КП.

¹НОЦ НАНОТЕХ, УрФУ, 620002 Екатеринбург, Россия

²Институт metallurgии Уральского отделения Российской академии наук, 620016 Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Следует отметить, что с точки зрения мемристорной электроники более предпочтительными считаются МДМ-матрицы на основе high- k диэлектриков. Например, широкозонные диоксиды ZrO_2 и HfO_2 обладают высоким значением статической диэлектрической проницаемости и демонстрируют улучшенные характеристики резистивного переключения [7, 15]. Ранее [7, 17] нами были определены оптимальные условия синтеза слоистых структур $Zr/ZrO_2/Au$ с мемристивным поведением и способы создания в них квантовых проводников, которые стабильны при комнатной температуре. В настоящей работе получены и исследованы аналогичные структуры с функциональным слоем на основе нанотрубок нестехиометрического диоксида циркония различной толщины. Для изготовленных мемристоров $Zr/ZrO_2/Au$ впервые проанализированы особенности квантования в области низких значений проводимости $G/G_0 \leq 2.5$, предложены эквивалентные электрические схемы для описания процессов формирования/разрушения единичных квантовых проводников при комнатной температуре.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ

Изготовление МДМ-структур. Мемристорная структура $Zr/ZrO_2/Au$ изготовлена с помощью методов анодного окисления металлического Zr и магнетронного напыления Au на поверхности оксидного слоя через маску. При таком подходе формируется МДМ-структура с активным Zr-электродом и инертным Au-электродом, обладающая асимметричным профилем распределения кислородных вакансий в оксидном слое мемристора [18]. Это, в свою очередь, способствует формированию проводящих каналов из кислородных вакансий и улучшению показателей надежности мемристоров [18, 19].

Для синтеза поверхностного слоя ZrO_2 методом двухстадийного анодирования использовали металлическую Zr-фольгу толщиной 120 мкм [20]. Перед синтезом Zr-фольгу предварительно промывали ацетоном, обрабатывали водным раствором кислот HF : $HNO_3 : H_2O = 1 : 6 : 20$, промывали дистиллированной водой в ультразвуковой (УЗ) ванне и сушили на воздухе. Синтез оксидного слоя проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке, где Zr-фольга являлась анодом, а стальная пластина — катодом. Электролитом являлся раствор этиленгликоля, содержащий 5 мас. % H_2O и 1 мас. % NH_4F . Все химические реагенты имели аналитическую чистоту. Первичное и вторичное анодирование выполняли в потенциостатическом режиме при напряжении 20 В. В процессе анодного окисления температура анода и электролита поддерживалась постоянной на уровне 10 и 20°C соответственно.

Данный температурный режим является оптимальным для получения нанотрубок ZrO_2 [20]. При первичном анодировании в течение 15 мин формировался жертовный слой ZrO_2 . Далее пластину обрабатывали в УЗ-ванне для удаления оксида. После такой обработки на поверхности Zr-фольги остается нанорельеф, способствующий росту упорядоченного массива нанотрубок в дальнейшем. Вторичное анодирование осуществляли в течение 5 и 10 мин для варьирования толщины оксидного слоя. Затем полученные образцы промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе при температуре 100°C.

На заключительном этапе на поверхность синтезированных образцов структуры Zr/ZrO_2 через шаблон с отверстиями напылялись золотые контакты на установке магнетронного напыления Q150T ES Quorum Technologies. В результате на поверхности оксида были сформированы Au-контакты диаметром 140 мкм и толщиной 50 нм.

Аттестация мемристорных структур и измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ). Морфологию синтезированных нанотубулярных слоев ZrO_2 и сформированных структур исследовали методами электронной микроскопии. Аттестацию выполняли на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 JEOL и растровом электронном микроскопе (РЭМ) AURIGA CrossBeam Carl Zeiss.

Вольт-амперные характеристики изготовленных мемристоров $Zr/ZrO_2/Au$ измеряли с помощью модульного управляемого источника питания SMU National Instruments PXIe-4143 и макро-зондовой станции Cascade Microtech MPS 150 [21]. Zr-подложку заземляли, на Au-контакт подавали гармоническое напряжение U положительной полярности с частотой 0.01 Гц и амплитудой $U_{max} = 4$ В. Перед измерением ВАХ для каждого мемристора выполнялось электроформирование (EF, electro-forming), которое заключается в подаче изменяющегося во времени напряжения U при ограничении тока, протекающего через структуру, на уровне ± 0.1 мА. После процедуры EF-мемристоры находились в низкоомном состоянии (LRS, low-resistance state) за счет формирования десятков квантовых проводников [7]. Далее подача напряжения U приводила к постепенному разрушению имеющихся квантовых проводников в активном слое мемристоров за счет протекающего тока и их локального перегрева. В ходе такого резистивного переключения количество квантовых проводников со временем уменьшалось и мемристоры постепенно переходили в высокоомное состояние (HRS, high-resistance state). Затем цикл резистивного переключения мемристоров повторяли в униполярном режиме. Автоматизацию процедуры измерения и сохранения экспериментальных данных осу-

ществляли с использованием виртуального прибора VI “CVC” в графической среде программирования LabVIEW [21].

Электрическую проводимость мемристоров определяли из экспериментальных ВАХ (зависимости тока через мемристор от приложенного напряжения $I(U)$) и нормировали на квантовую проводимость G_0 . В дальнейшем анализировали нормированные зависимости проводимости мемристоров от приложенного напряжения $U(t)$ для $G/G_0 \leq 2.5$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронная микроскопия мемристорной структуры. На рис. 1а представлено ПЭМ-изображение нескольких фрагментов синтезированного анодированного оксида. Видно, что в результате электрохимического окисления Zr-фольги в вышеуказанных условиях образовался массив упорядоченных нанотрубок ZrO_2 . Анализ полученных ПЭМ-изображений в автоматизированной системе SIAMS 800 показал, что внешний и внутренний диаметр нанотрубок равен (30 ± 2) и (16 ± 2) нм соответственно.

На рис. 1б приведено РЭМ-изображение сформированной сэндвич-структуре $Zr/ZrO_2/Au$. Видно, что между Zr-подложкой (снизу) и Au-контактом в виде сплошного слоя сферических частиц (сверху) расположен массив вертикально ориентированных нанотрубок ZrO_2 . Толщина оксидного слоя составляет около 1.7 мкм (мемристор M1) и около 2.5 мкм (образцы мемристоров M2–M5) для времени анодирования 5 и 10 мин соответственно.

Ранее [7] методом рентгенофазового анализа нами было показано наличие в синтезированных нанотрубках смеси тетрагональной (43%), моноклинной (32%) и аморфной (25%) фаз ZrO_2 . Отметим, что согласно термодинамическим расчетам [22] технология анодного окисления металла способствует синтезу нанотубулярных массивов в условиях нехватки кислорода. Это, в свою очередь, приводит к появлению кислородных вакансий в оксидном слое как дефектов с наименьшей энергией образования в указанных условиях [23, 24]. Нестехиометрия исследуемых в настоящей работе структур, связанная с атомным дефицитом в анионной подрешетке, подтверждена нами с использованием спектрально-разрешенной термостимулированной люминесценции [25]. Установлено, что в термоактивационных механизмах запасания и рекомбинации носителей заряда после облучения нанотрубок ZrO_2 УФ-излучением определяющую роль играют кислородные вакансии в различном зарядовом состоянии, а также комплексные T-дефекты на их основе.

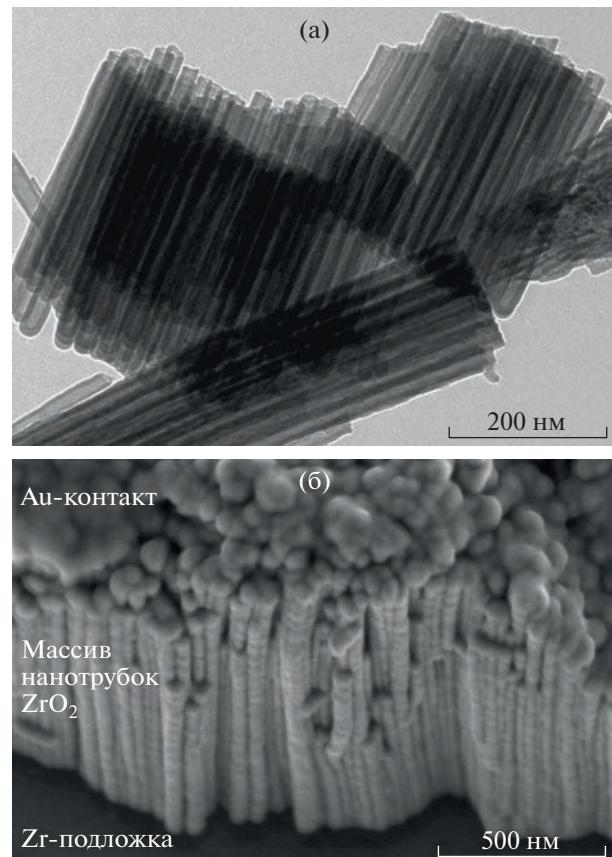


Рис. 1. (а) ПЭМ-изображение синтезированных нанотрубок ZrO_2 и (б) РЭМ-изображение изготовленной мемристорной структуры $Zr/ZrO_2/Au$ в разрезе.

Механизм резистивного переключения мемристоров $Zr/ZrO_2/Au$. На рис. 2 представлены экспериментальные ВАХ для процесса переключения мемристоров из LRS в HRS, построенные в координатах нормированной проводимости G/G_0 . Видно, что по мере увеличении U регистрируется ступенчатый характер уменьшения проводимости мемристоров.

Например, для мемристора M1 нормированная проводимость G/G_0 изменяется на дискретных значениях в соответствии с рядом $2.15 \pm 0.05 \rightarrow 1.65 \pm 0.05 \rightarrow 1.15 \pm 0.05 \rightarrow 0.35 \pm 0.05$ при увеличении U от 0.85 до 1 В. Кроме того, для мемристоров M3 и M5 регистрируется область значений $G/G_0 = 0.7 \pm 0.1$. Приведенные нормированные экспериментальные ВАХ являются типичными для мемристорных устройств с квантованием проводимости [14, 15]. Для мемристоров M2–M5 необходимы более высокие напряжения U , чем для M1, что обусловлено более толстым активным слоем.

Анализ особенностей квантования резистивных состояний всех исследуемых мемристоров осуществлялся по $N = 600$ значениям нормиро-

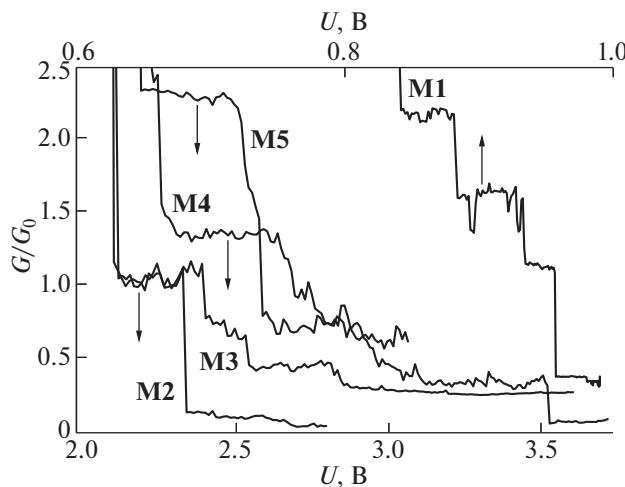


Рис. 2. Экспериментальные ВАХ исследуемых структур $Zr/ZrO_2/Au$, измеренные для мемристоров **M1–M5** в процессах резистивного переключения LRS \rightarrow HRS. Зависимости построены в координатах “нормированная проводимость—приложенное напряжение”. Стрелки рядом с кривыми указывают на соответствующую шкалу значений U .

ванной проводимости G/G_0 (рис. 3а). На основе экспериментальных данных построена диаграмма распределения G/G_0 при размере интервала, равном 0.05 (рис. 3б). На гистограмме разрешается ряд отдельных участков в исследуемом диапазоне со значениями $G/G_0 = 0–0.5$, $0.6–0.9$, $1.0–1.3$, $1.5–1.7$ и $2.1–2.4$. Отметим, что при $G/G_0 > 0.5$ минимальный шаг изменения значений $\approx 0.5G_0$ (обозначен на рис. За слева для мемристоров **M1** и **M4**). Этот факт указывает на дробный характер

изменения проводимости, который свойственен образованию квантовых проводящих каналов вакансационной природы [14, 15]. Данный эффект регистрировался ранее для квантовых проводников из ионов электроактивных металлов, обычно Ag или Cu [12, 13]. В нашем случае высокая степень анионной нестехиометрии нанотубулярного оксидного слоя мемристора, полученного методом анодирования [7, 22, 25], и химическая инертность Au-электрода способствуют формированию квантовых проводников на основе кислородных вакансий.

На вставке рис. 3б справа приведена эквивалентная электрическая схема замещения исследуемой сэндвич-структуре $Zr/ZrO_2/Au$. Электрическая цепь состоит из параллельного соединения резисторов G_{ZrO_2} и nG_0 , которые определяют проводимости самого оксидного слоя и образованных n квантовых проводников соответственно. Тогда эквивалентная проводимость мемристорной структуры:

$$G = G_{ZrO_2} + nG_0 \quad \text{или} \quad G/G_0 = G_{ZrO_2}/G_0 + n. \quad (2)$$

Видно, что величина $G_{ZrO_2}/G_0 < 0.5$ определяет проводимость мемристора в HRS состоянии при $n = 0$, когда все проводящие квантовые каналы разрушены. Кроме того, данное слагаемое в выражениях (2) приводит к сдвигу и увеличению нормированной проводимости относительно целых и полуцелых значений G/G_0 . Таким образом, для исследуемых мемристоров регистрируется квантование проводимости: **M1** с $n = 1$, 1.5 и 2; **M2** – $n = 1$; **M3** и **M4** – $n = 0.5$ и 1; **M5** – $n = 0.5$ и 2.

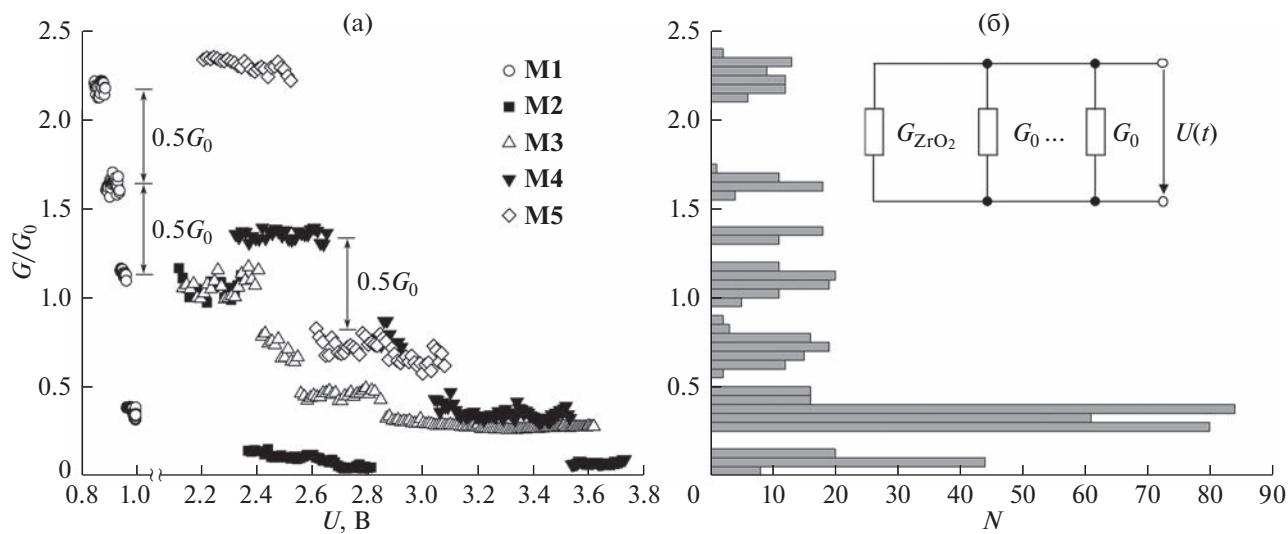


Рис. 3. Зависимость нормированной проводимости G/G_0 от приложенного напряжения U (а) и диаграмма распределения значений G/G_0 (б) для исследуемых мемристоров $Zr/ZrO_2/Au$. На вставке приведена эквивалентная электрическая схема исследуемой МДМ-структуры.

Отметим, что даже для отдельно взятого мемристора значение G_{ZrO_2} может изменяться во время переключения структуры вследствие движения кислородных вакансий в оксидном слое МДМ-структурь под действием внешнего приложенного напряжения U . Например, для мемриста **M1** проводимость в промежуточных высокорезистивных состояниях составляет $G_{\text{ZrO}_2} = (0.15 \pm 0.05)G_0$ при $n = 1, 1.5$ и 2 и $G_{\text{ZrO}_2} = (0.35 \pm 0.05)G_0$ при $n = 0$. Полученные значения G_{ZrO_2} , на наш взгляд, отражают высокую степень анионной нестехиометрии нанотубулярного оксидного слоя [7, 25].

Известно, что между электродами в стенках нанотрубок формируются протяженные (>200 нм) проводящие каналы [6, 7, 11]. Можно предположить, что образуются также и проводники из n' последовательно включенных квантовых проводников. В этом случае общая проводимость такого канала $G = G_0/n'$, а ее квантование в таких структурах приводит к дробным значениям $G/G_0 = 1/3$ и $1/4$, что и регистрируется в нашем случае (см. рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнен синтез нанотубулярных структур ZrO_2 методом анодирования металлического Zr в растворе этиленгликоля с 5 мас. % H_2O и 1 мас. % NH_4F при постоянном напряжении 20 В в течение 5 и 10 мин. Методами электронной микроскопии показано, что полученные оксидные слои имеют толщины 1.7 и 2.5 мкм и состоят из массива вертикально ориентированных к Zr-подложке нанотрубок с внешним и внутренним диаметром ≈ 30 и ≈ 16 нм соответственно. Методом магнетронного напыления золота через маску сформированы мемристоры диаметром 140 мкм со структурой $\text{Zr}/\text{ZrO}_2/\text{Au}$. При исследовании ВАХ мемристоров в процессах многократного резистивного переключения $\text{LRS} \leftrightarrow \text{HRS}$ обнаружено квантование проводимости в диапазоне $G = (0.5\text{--}2)G_0$ с шагом $0.5G_0$. Для исследуемых мемристорных структур предложена эквивалентная электрическая схема в виде параллельного соединения резисторов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, научный проект FEUZ-2023-0014.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yoo H., Kim M., Kim Y.-T., Lee K., Choi J. // Catalysts. 2018. V. 8. 555. <https://doi.org/10.3390/catal8110555>
- Park J., Cimpean A., Tesler A.B., Mazare A. // Nanomaterials. 2021. V. 11. 2359. <https://doi.org/10.3390/nano11092359>
- Bashirom N., Kian T.W., Kawamura G., Matsuda A., Razak K.A., Lockman Z. // Nanotechnology. 2018. V. 29. 375701. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaccbd>
- Huai X., Girardi L., Lu R., Gao S., Zhao Y., Ling Y., Rizzi G.A., Granozzi G., Zhang Z. // Nano Energy. 2019. V. 65. 104020. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104020>
- Ремпель А.А., Валеева А.А., Вахминцев А.С., Вайнштейн И.А. // Усп. хим. 2021. Т. 90. № 11. С. 1397–1414. <https://doi.org/10.1070/RCR4991>
- Hazra A., Jan A., Tripathi A., Kundu S., Boppidi P.K.R., Gangopadhyay S. // IEEE Trans. Electron Devices. 2020. V. 67. P. 2197–2204. <https://doi.org/10.1109/TED.2020.2983755>
- Vokhminsev A., Petrenyov I., Kamalov R., Weinstein I. // Nanotechnology. 2022. V. 33. 075208. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac2e22>
- Yakushev A.A., Abel A.S., Averin A.D., Beletskaya I.P., Cheprakov A.V., Ziankou I.S., Bonneviot L., Bessmertnykh-Lemeune A. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 458. 214331. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214331>
- Beletskaya I.P., Ananikov V.P. // Chem. Rev. 2011. V. 111. P. 1596–1636. <https://doi.org/10.1021/cr100347k>
- Yoo J., Lee K., Tighineanu A., Schmuki P. // Electrochim. Comm. 2013. V. 34. P. 177–180. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.05.038>
- Вахминцев А.С., Вайнштейн И.А., Камалов Р.В., Дорожева И.Б. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2014. Т. 78. № 9. С. 1176–1179. <https://doi.org/10.7868/S0367676514090312>
- Du G., Li H., Mao Q., Ji Z. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. 445105. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/44/445105>
- Gao S., Zeng F., Chen C., Tang G., Lin Y., Zheng Z., Song C., Pan F. // Nanotechnol. 2013. V. 24. 335201. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/33/335201>
- Milano G., Aono M., Boarino L., Celano U., Hasegawa T., Kozicki M., Majumdar S., Menghini M., Miranda E., Ricciardi C., Tappertzhofen S., Terabe K., Valov I. // Adv. Mater. 2022. V. 34 № 32. 2201248. <https://doi.org/10.1002/adma.202201248>
- Xue W., Gao S., Shang J., Yi X., Liu G., Li R.-W. // Adv. Electron. Mater. 2019. V. 5 № 9. 1800854. <https://doi.org/10.1002aelm.201800854>
- Kuzmenko A.B., van Heumen E., Carbone F., van der Marel D. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. 117401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.117401>
- Вахминцев А.С., Камалов Р.В., Петренев И.А., Вайнштейн И.А. Способ получения нанотрубок диок-

- сида циркония с квантовыми проводниками. Патент РФ 2758998. 2021.
18. Carlos E., Branquinho R., Martins R., Kiazadeh A., Fortunato E. // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. 2004328. <https://doi.org/10.1002/adma.202004328>
 19. Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K. // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 2632–2663. <https://doi.org/10.1002/adma.200900375>
 20. Petrenyov I.A., Kamalov R.V., Vokhmintsev A.S., Martemyanov N.A., Weinstein I.A. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 1124. 022004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1124/2/022004>
 21. Gryaznov A.O., Dorosheva I.B., Vokhmintsev A.S., Kamalov R.V., Weinstein I.A. Automatized complex for measuring the electrical properties of MIM structures // 2016 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON), Moscow, Russia, 12–14 May, 2016. 7491772. <https://doi.org/10.1109/SIBCON.2016.7491772>
 22. Chen C.-C., Say W.C., Hsieh S.-J., Diau E.W.-G. // *Appl. Phys. A.* 2009. V. 95. P. 889–898. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5093-6>
 23. Zhao S., Xue J., Wang Y., Yan S. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. 043514. <https://doi.org/10.1063/1.3682766>
 24. Lyons J.L., Janotti A., Van de Walle C.G. // *Microelectron. Eng.* 2011. V. 88. P. 1452–1456. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.099>
 25. Vokhmintsev A.S., Petrenyov I.A., Kamalov R.V., Karabanalov M.S., Weinstein I.A. // *J. Lumin.* 2022. V. 252. 119412. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119412>

QUANTIZATION OF ELECTRICAL CONDUCTANCE IN LAYERED Zr/ZrO₂/Au MEMRISTIVE STRUCTURES

**A. S. Vokhmintsev^a, I. A. Petrenyov^a, R. V. Kamalov^a, M. S. Karabanalov^a,
I. A. Weinstein^{a,b,†}, and Academician of the RAS A. A. Rempe^{a,b}**

^aNANOTECH Centre, Ural Federal University, 620002, Ekaterinburg, Russian Federation

^bInstitute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620016 Ekaterinburg, Russian Federation

[†]E-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Anodic zirconia nanotubes are a promising functional medium for the formation of non-volatile resistive memory cells. The current-voltage characteristics in the region of low conductivity of the fabricated Zr/ZrO₂/Au memristor structures have been studied in this work. For the first time, the reversible mechanisms of formation/destruction of single quantum conductors based on oxygen vacancies, which participate in processes of multiple resistive switching between low- and high-resistance states in a nanotubular dioxide layer, have been analyzed. An equivalent electrical circuit of a parallel resistor connection have been proposed and discussed to describe the observed memristive behavior of the studied layered structures.

Keywords: nanotubular metal dioxides, zirconia nanotubes, memristors, memristive behavior, conductance quantization