06

# Мемристорный эффект в композитной пленке PZT:$TiO_x$

© Л.А. Делимова[1], Е.В. Гущина[1], В.С. Юферев[1], Д.С. Серегин[2], К.А. Воротилов[2], А.С. Сигов[2]

[1] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[2] МИРЭА — Российский технологический университет, Москва, Россия
E-mail: ladel@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 января 2025 г.
В окончательной редакции 23 марта 2025 г.
Принято к публикации 24 марта 2025 г.

Исследованы электрические свойства нового типа конденсаторных структур с композитной пленкой Pt/PZT:$TiO_x$/Pt, в которых трехмерная наноразмерная структура пор в сегнетоэлектрической пленке цирконата-титаната свинца заполнена диоксидом титана. Методами электрических измерений на постоянном и переменном токе и измерением локального тока методом контактной атомно-силовой микроскопии обнаружен мемристорный эффект, открывающий возможности исследования подобных структур для использования в перспективных устройствах резистивной памяти.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрическая композитная пленка, диоксид титана, переключаемые резистивные состояния.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.12.60612.20268

Мемристорный эффект обратимого изменения сопротивления в структуре металл–диэлектрик–металл лежит в основе резистивной памяти (ReRAM) — одного из наиболее перспективных классов устройств энергонезависимой памяти. Огромный интерес полупроводниковой индустрии связан с потенциальной возможностью получения скоростных и ресурсных характеристик, превосходящих современный уровень 3D NAND-устройств, совместимостью с низкотемпературным циклом формирования системы металлизации, возможностью реализации crossbar-архитектуры и нейроморфных вычислений [1,2]. Однако, несмотря на интенсивные исследования, на данный момент достигнут довольно скромный уровень интеграции, что связано с недостаточным ресурсом, нестабильностью окна памяти и другими проблемами, вызванными стохастической природой образования и разрушения проводящих филаментов [2]. Одним из развиваемых подходов к повышению стабильности процессов переключения является намеренное внедрение в структуру дефектов, например пористых материалов, приводящее к модуляции локальных электрических полей и стабилизации процессов переключения [3–5]. В настоящей работе впервые исследована возможность проявления мемристорного эффекта в принципиально новом материале: пористой пленке, в которой создана трехмерная взаимосвязанная система наноразмерных каналов из оксида титана — материала, известного своими мемристорными свойствами. При этом в качестве матричного материала выбран сегнетоэлектрик — цирконат-титаната свинца (PZT), что может позволить дополнительно управлять параметрами устройства.

Метод формирования композитных структур PZT:$TiO_x$ описан в работе [6]. Подложкой служили пластины кремния со структурой Si/$SiO_2$/Ti/Pt. Для формирования пористых пленок $Pb(Zr_{0.48},Ti_{0.52})O_3$ использован золь-гель-процесс молекулярной самосборки [7], в результате которого были сформированы пленки толщиной 315 nm, обладающие структурой перовскита со столбчатыми зернами размером 0.6–6.2 $\mu$m и трехмерной системой пор каналообразной формы диаметром $\sim$ 20 nm. Введение фазы $TiO_x$ проводили методом атомно-слоевого осаждения, что обеспечило конформное проникновение материала по всему объему пористой пленки, причем на стенках пор $TiO_x$ осаждался в аморфной фазе. В результате объемная доля $TiO_x$ составила 7% от

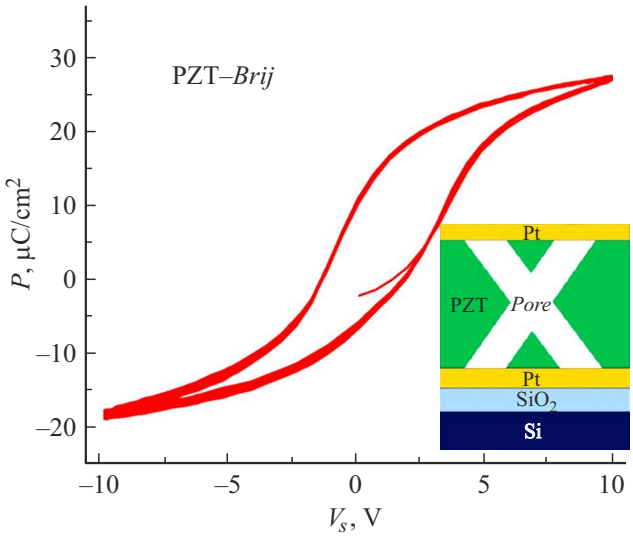



**Рис. 1.** Зависимость поляризации от напряжения на структуре, измеренная в схеме Сойера–Тауэра за десять периодов синусоиды. На вставке — схема структуры PZT с пустыми порами, в которой поры были получены с применением порогена Brij76.

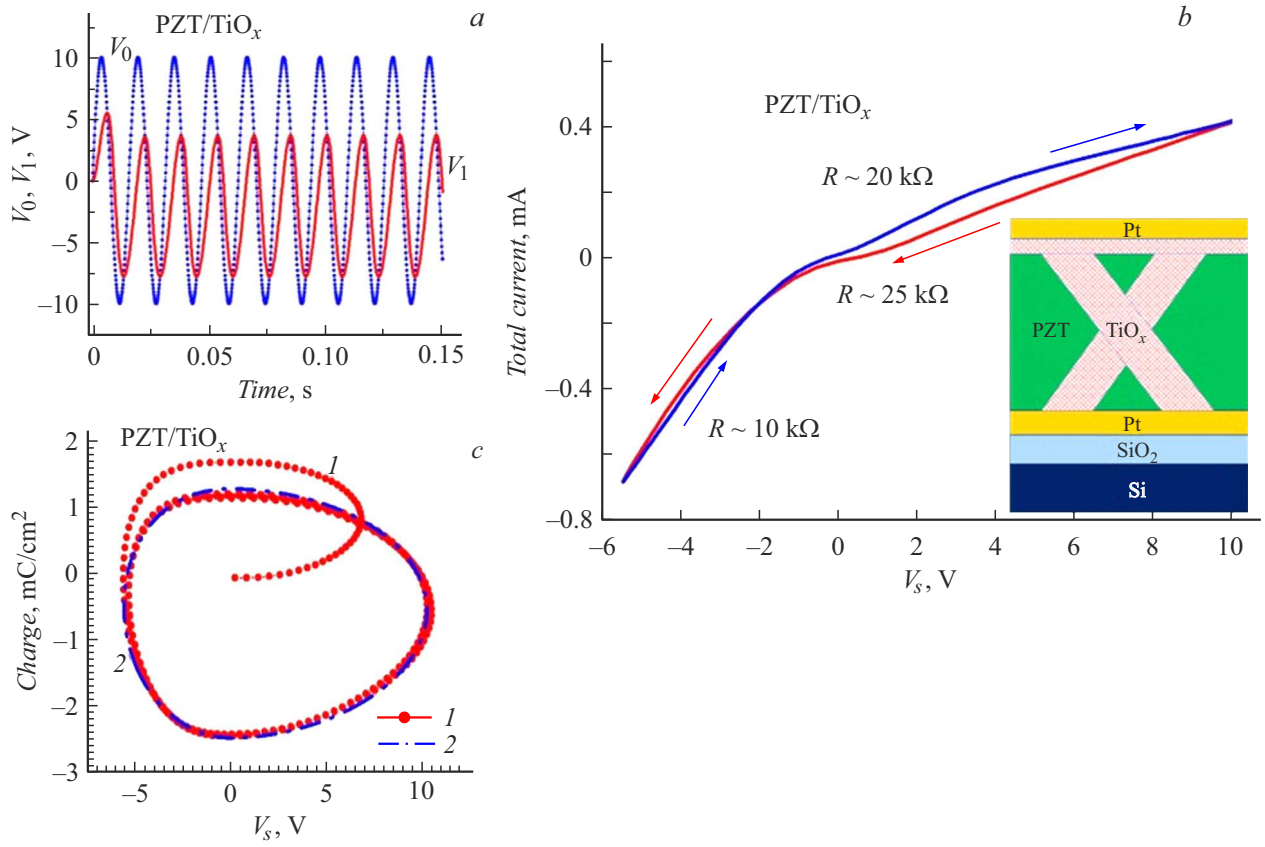



**Рис. 2.** PZT с TiO$_x$ в порах. Измерение поляризации в схеме Сойера–Тауэра: *a* — зависимость от времени входного $V_0$ и выходного $V_1$ напряжений; *b* — зависимость полного тока, протекшего через структуру, от напряжения на ней в течение одного периода синусоиды (на вставке — вид структуры с TiO$_x$ в порах); *c* — изменение заряда на верхнем электроде структуры Pt/PZT/TiO$_x$/Pt от напряжения на образце (*1* — измеренное, *2* — рассчитанное для *RC*-контура).

объема пленки PZT, на поверхности PZT толщина пленки $\sim 10$ nm. Верхние Pt-электроды толщиной 10 nm, площадью $S \sim 10^{-3}$ cm$^2$ осаждали магнетронным распылением. При проведении электрических измерений на верхний и нижний Pt-контакты под микроскопом опускались зонды, которые осуществляли возможность подключения образца к измерительной схеме. При этом верхний контакт заземлялся, а напряжение подавалось через зонд на нижний электрод. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследовались с помощью прибора 6487 Picoammeter/Voltage Source (Keithley).

Было выполнено три типа экспериментов. В первом для измерения поляризации пленки и протекающего тока использовали схему Сойера–Тауэра. В этом случае входное синусоидальное напряжение $V_0$ с частотой 64 Hz подавалось на последовательное соединение образца и эталонной емкости, величина которой $C_{et} = 220$ nF много больше емкости образца ($\sim 3$ nF) и поэтому не влияет на величину протекающего тока. В то же время выходное напряжение $V_1$ снималось с эталонной емкости. Поляризацию $P$ (т.е. заряд $Q$ на единицу площади верхнего электрода структуры) вычисляли как $P = Q/S = C_{et}V_1/S$, а ток — как $I = C_{et}dV_1/dt$. Результаты расчетов $P$ для пленки с пустыми порами показаны на рис. 1. На вставке к рисунку показана схема структуры PZT с пустыми порами. Несмотря на поры, пленка PZT сохраняет поляризационные свойства, но с меньшей величиной остаточной поляризации, а ток через структуру является практически емкостным, и его величина не превышает 30 $\mu$A.

Совершенно другая картина возникает для структуры PZT:TiO$_x$ (вставка на рис. 2). Амплитуда осцилляций $V_1$ выросла более чем на порядок, наблюдается сильная асимметрия отклика напряжения $V_1$ на полярность входного напряжения $V_0$ (рис. 2, *a*), ток увеличился на порядок, а зависимость тока от напряжения на структуре $V_s = V_0 - V_1$ оказывается близкой к резистивной (рис. 2, *b*) со средними значениями сопротивлений 22 и 10 kΩ при положительном и отрицательном напряжении соответственно. Зависимость заряда $Q$ на верхнем электроде структуры от напряжения (кривая *1* на рис. 2, *c*) характерна для контура, состоящего из последовательно соединенных сопротивления и емкости $C_{et}$. Более того, если заменить рассматриваемую структуру на указанные выше сопротивления и пренебречь собственной емкостью пленки, то получим зависимость $Q(V_s)$ (кривая *2* на рис. 2, *c*), которая почти идеально совпадает с экспериментальной кривой *1* на рис. 2, *c*. Это указывает на

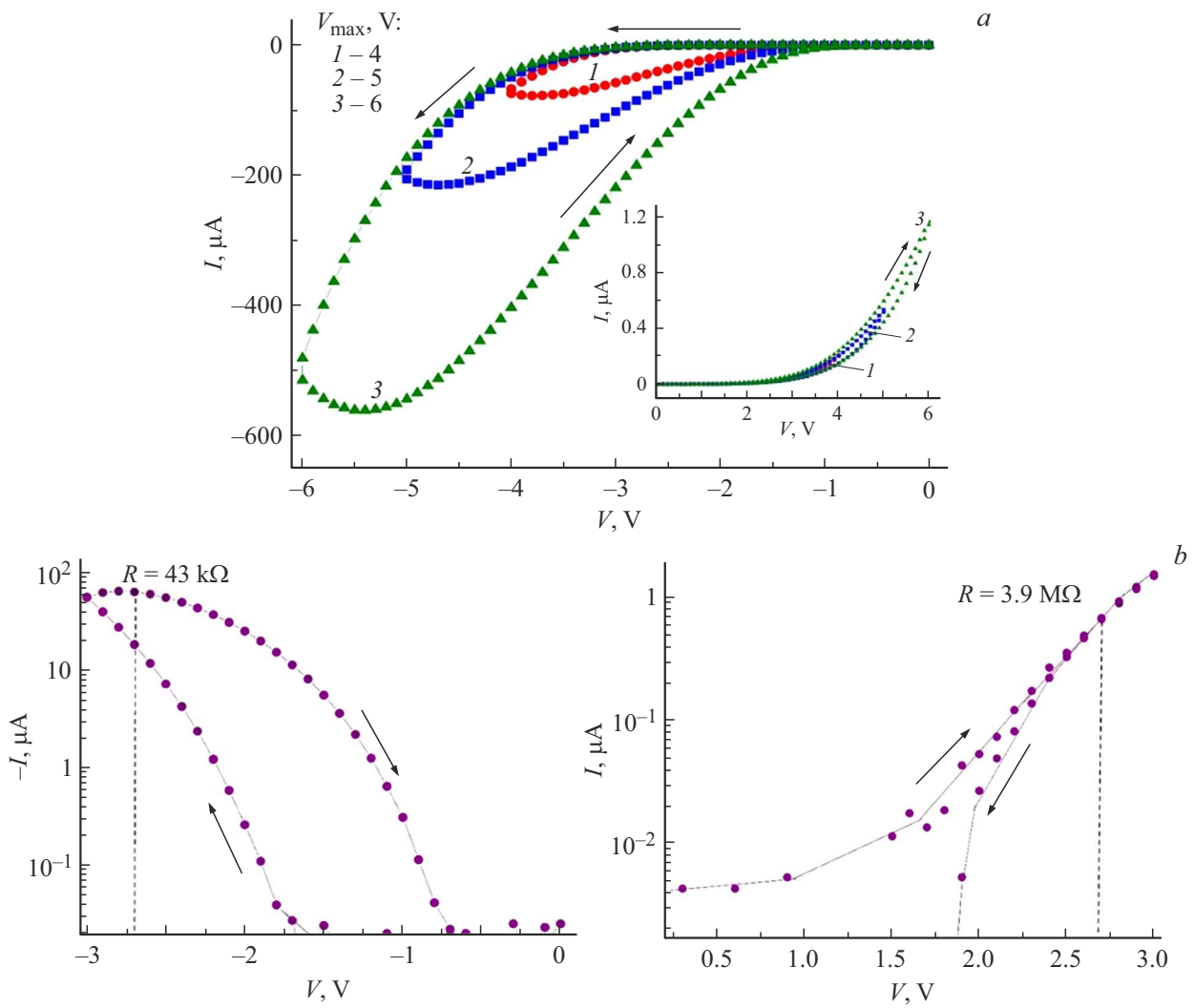



**Рис. 3.** ВАХ структур PZT:$TiO_x$, измеренные в первоначально деполяризованных пленках: *a* — в режиме $0 \to -V_{max} \to +V_{max} \to 0$ для $V_{max} = 4$ (*1*), 5 (*2*) и 6 V (*3*), данные показаны в линейном масштабе для $V < 0$ и для $V > 0$ (на вставке); *b* — в режиме $0 \to +V_{max} \to -V_{max} \to 0$ для $V_{max} = 3$ V, данные показаны в логарифмическом масштабе, значения сопротивления указаны при напряжениях $-2.7$ и $+2.7$ V.

то, что ток в основном течет через поры, заполненные фазой $TiO_x$, которая находится в проводящем состоянии, а вклад емкостного тока, связанного с поляризационным зарядом, оказывается достаточно малым. Кроме того, кривая ток–напряжение на рис. 2, *b* имеет вид гистерезисной петли, ветви которой пересекаются в окрестности нуля, как и в мемристорных структурах $Pt/TiO_2/Pt$ [8], что указывает на существование двух резистивных состояний. Однако „окно“ между ветвями весьма узкое, и, следовательно, состояния слабо отличаются друг от друга. Можно высказать предположение, что это связано с большой площадью интерфейса PZT/$TiO_x$, но реально для объяснения этого факта требуются дополнительные исследования.

Во второй группе экспериментов измеряли ВАХ на постоянном токе путем подачи последовательности ступенек напряжения высотой 0.1 V и длительностью 0.2 s в направлении $0 \to -V_{max} \to +V_{max} \to 0$ или $0 \to +V_{max} \to -V_{max} \to 0$, положительным считалось направление от нижнего электрода к верхнему. При измерении ВАХ последовательное сопротивление цепи равнялось нулю. Структура PZT с пустыми порами показывает типичную ВАХ с величиной тока менее 1.5 nA и гистерезисом тока по часовой стрелке для любого направления смещения, в то время как в PZT с $TiO_x$ в порах мы видим асимметричное поведение тока в зависимости от полярности напряжения и наличие двух резистивных состояний при $V < 0$ (рис. 3, *a*) и при $V > 0$ (вставка к рис. 3, *a*). Заметим, что при отрицательных напряжениях ширина „окна“ между ветвями тока составляет $\sim 2.5$ V, а при положительных близка к нулю. На рис. 3, *b* приведены оценки сопротивлений, найденные для $V = \pm 2.7$ V, которые различаются в 90 раз, что указывает на существование резистивных со-

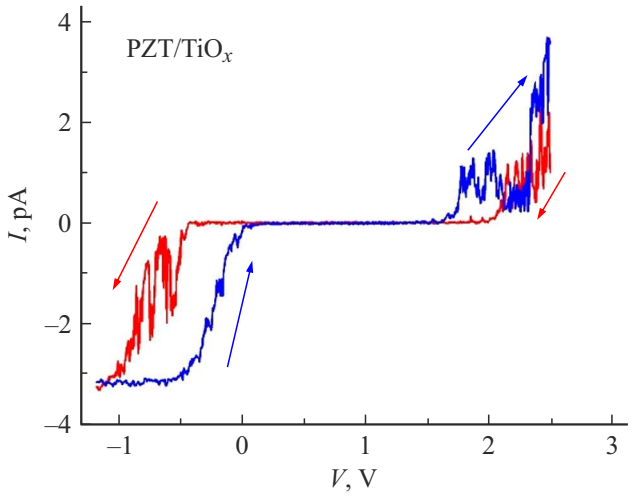



**Рис. 4.** ВАХ структур PZT:TiO$_x$, измеренные методом контактной атомно-силовой микроскопии.

стояний с низким и высоким значением сопротивления. Таким образом, наблюдается обратимое резистивное переключение сопротивления структуры под действием приложенного напряжения, что характеризует мемристорный эффект [9]. Отметим, что сопротивление при напряжении смещения в районе нуля довольно велико, возможно из-за встречно включенных барьеров Шоттки.

В следующей серии экспериментов были проведены измерения локального тока методом контактной атомно-силовой микроскопии, который позволяет при сканировании поверхности одновременно записывать 2D-изображения топографии и локального тока, текущего между нижним и верхним электродами. Использовались зонды с проводящим Pt-покрытием толщиной 20–30 nm, жесткостью $\sim 0.5$ N/m и радиусом закругления $\sim 10$ nm. Уровень шумового тока составлял 0.05 pA. Как и ожидалось, в пленке PZT с пустыми порами локальные токи оказались чрезвычайно малыми, не превышали 0.5 pA и не коррелировали с топографией пленки вплоть до напряжений $V = 4$ V. В то же время наличие TiO$_x$ в порах приводило к концентрации тока внутри пор, асимметрии локальной ВАХ и гистерезисной петли тока, характерной для мемристорного эффекта, с шириной окна $\sim 0.6$ V (рис. 4).

Ранее мы показали, что при облучении структур Pt/PZT/TiO$_x$/Pt светом видимого диапазона возникает фототок [6], который обусловлен фотовозбуждением электронов из валентной зоны TiO$_x$ на уровни $Ti^{3+}$, расположенные вблизи дна зоны проводимости, и их прыжковым транспортом по уровням титана в запрещенной зоне под действием электрического поля нижнего барьера Шоттки. Естественно ожидать, что подобный механизм может действовать и в рассмотренных выше измерениях ВАХ. Однако кроме этого фактора важную роль могут играть электромиграция кислородных вакансий в TiO$_x$ и поляризационный заряд на границах PZT:TiO$_x$ как вблизи электродов, так и на границах пор [10]. Так, даже в деполяризованном состоянии в пленке с пустыми порами наблюдается заметная отрицательная поляризация $P_d = -3.3\,\mu$C/cm$^2$ (рис. 1, *b*), что указывает на наличие непереключаемой электрическим полем положительной поляризации [11]. Наличие поляризационного заряда на интерфейсах с порами PZT:TiO$_x$ также будет влиять на высоту барьера этого интерфейса и индуцировать встроенное поле внутри пор. Очевидно, что объяснение природы наблюдаемого эффекта требует дальнейших исследований.

Таким образом, впервые продемонстрирован мемристорный эффект в конденсаторной структуре с композитной сегнетоэлектрической пленкой PZT и трехмерной системой наноразмерных каналов, заполненных фазой TiO$_x$. Имеются основания считать, что, варьируя условия формирования композитной пленки и материалов электродов, можно будет получить структуру, удовлетворяющую современным требованиям, предъявляемым к элементам резистивной памяти.

### Финансирование работы

Авторы из РТУ МИРЭА благодарят за финансовую поддержку Минобрнауки России (госзадание № FSFZ-2023-0005).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] S. Slesazeck, T. Mikolajick, Nanotechnology, **30**, 352003 (2019). DOI: 10.1088/1361-6528/ab2084
[2] Z. Wang, Y. Song, G. Zhang, Q. Luo, K. Xu, D. Gao, B. Yu, D. Loke, S. Zhong, Y. Zhang, Int. J. Extrem. Manuf., **6**, 032006 (2024). DOI: 10.1088/2631-7990/ad2fea
[3] А.А. Резванов, Е.А. Ганыкина, А.А. Орлов, С.А. Горохов, С.С. Зюзин, Электронная техника. Сер. 3. Микроэлектроника, № 1 (185), 69 (2022). DOI: 10.7868/S2410993222010080
[4] Q. Gao, A. Huang, Q. Hu, X. Zhang, Y. Chi, R. Li, Y. Ji, X. Chen, R. Zhao, M. Wang, H. Shi, M. Wang, Y. Cui, Z. Xiao, P.K. Chu, ACS Appl. Mater. Interfaces, **11**, 21734 (2019). DOI: 10.1021/ACSAMI.9B06855
[5] Q. Gao, A. Huang, J. Zhang, Y. Ji, J. Zhang, X. Chen, X. Geng, Q. Hu, M. Wang, Z. Xiao, P.K. Chu, NPG Asia Mater., **13**, 3 (2021). DOI: 10.1038/s41427-020-00274-9
[6] D.S. Seregin, L.A. Delimova, V.A. Yakuschev, A.S. Vishnevskiy, A.V. Atanova, D.N. Khmelenin, O.M. Zhigalina, E.V. Gushchina, A.V. Ankudinov, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov, Mater. Chem. Phys., **332**, 130224 (2025). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2024.130224
[7] A.V. Atanova, O.M. Zhigalina, D.N. Khmelenin, G.A. Orlov, D.S. Seregin, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov, J. Am. Ceram. Soc., **105** (1), 639 (2022). DOI: 10.1111/JACE.18064
[8] D.S. Jeong, H. Schroeder, U. Breuer, R. Waser, J. Appl. Phys., **104** (12), 123716 (2008). DOI: 10.1063/1.3043879

[9] Д.О. Филатов, О.Н. Горшков, В.Г. Шенгуров, С.А. Денисов, М.Е. Шенина, В.Е. Котомина, И.Н. Антонов, А.В. Круглов, Письма в ЖТФ, **49** (1), 5 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.01.54048.19367 [D.O. Filatov, O.N. Gorshkov, V.G. Shengurov, S.A. Denisov, M.E. Shenina, V.E. Kotomina, I.N. Antonov, A.V. Kruglov, Tech. Phys. Lett., **49** (1), 3 (2023). DOI: 10.21883/TPL.2023.01.55336.19367].
[10] C. Ferreyra, M. Rengifo, M.J. Sánchez, A.S. Everhardt, B. Noheda, D. Rubi, Phys. Rev. Appl., **14** (4), 044045 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.14.044045
[11] Л.А. Делимова, Н.В. Зайцева, В.В. Ратников, В.С. Юферев, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, ФТТ, **63** (8), 1076 (2021). DOI: 0.21883/FTT.2021.08.51157.052 [L.A. Delimova, N.V. Zaitseva, V.V. Ratnikov, V.S. Yuferev, D.S. Seregin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, Phys. Solid State, **63**, 1145 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421080060].