

04,08

***In situ* исследование роста филаментов в пленках стабилизированного диоксида циркония методом контактной емкостной атомно-силовой микроскопии**

© Д.О. Филатов, Е.Д. Сорочкина, Д.А. Антонов, И.Н. Антонов, О.Н. Горшков

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: dmitry_filatov@inbox.ru

Поступила в Редакцию 21 мая 2025 г.

В окончательной редакции 25 июня 2025 г.

Принята к публикации 7 июля 2025 г.

Методом контактной емкостной атомно-силовой микроскопии исследованы процессы электроформовки и резистивного переключения в тонкой пленке стабилизированного иттрием диоксида циркония на проводящей подложке. В процессе линейной развертки напряжения между зондом и подложкой, наблюдалось нелинейное увеличение емкости зонд-образец, связанное с формированием в слое диэлектрика под зондом кластера, состоящего из вакансий кислорода (проводящего филамента). При последующем циклическом переключении пилообразным напряжением наблюдалось циклическое увеличение и уменьшение емкости зонд-образец, связанное с соответствующими изменениями размеров филамента под действием электрического поля между зондом и подложкой. Результаты настоящей работы демонстрируют возможности метода контактной емкостной микроскопии для исследования динамики филаментов в процессе резистивного переключения в оксидных пленках.

Ключевые слова: мемристор, резистивное переключение, филамент, контактная емкостная атомно-силовая микроскопия, стабилизированный диоксид циркония.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61315.137-25

1. Введение

Мемристор — это твердотельный микроэлектронный прибор на основе конденсаторной структуры, изолирующий слой которой может изменять сопротивление под действием напряжения U , приложенного к обкладкам, и сохранять резистивное состояние после выключения напряжения [1]. Мемристоры считаются перспективными для применения в устройствах энергонезависимой компьютерной памяти [2], нейроморфных вычислительных устройствах [3] и т. п. Принцип действия большинства типов мемристоров, разработанных к настоящему времени, основан на формировании и разрыве проводящих шнурков (филаментов) в изолирующем слое в электрическом поле между электродами мемристорной структуры [4]. В мемристорах на основе оксидов металлов филаменты состоят из вакансий кислорода [5], в мемристорах типа „проводящий мостик“ (англ. Conducting Bridge, CB) — из атомов металла, инжектированных в изолятор из металлических электродов в ходе анодного окисления [6].

Вплоть до настоящего времени для визуализации процессов роста проводящих филаментов в мемристорах *in situ* применялся, в основном, метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения [7], а также методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ): сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ) с измерением силы электрического тока через АСМ-зонд [8].

Подготовка образцов для таких исследований представляет собой весьма трудную задачу. Однако подобные исследования являются уникальными — к настоящему времени в литературе опубликовано очень ограниченное число работ по указанной теме.

В [9] методом контактной емкостной АСМ [10] *in situ* исследован рост филаментов в пленках стабилизированного иттрием диоксида циркония (СДЦ) $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ на подложке Si с подслоем Ni. Было обнаружено увеличение емкости C между АСМ зондом и подслоем Ni при приложении напряжения U между ними, связанное с образованием и ростом филамента из атомов Ni в пленке СДЦ. Однако большинство мемристоров, разработанных к настоящему времени, выполнены на основе пленок оксидов металлов, в которых проводящие филаменты состоят из вакансий кислорода. При этом проводящие филаменты в мемристорах типа CB характеризуются металлической проводимостью, тогда как электронный транспорт по вакансационным филаментам в оксидных мемристорах происходит, как правило, по прыжковому механизму [11]. В связи с этим значительный интерес представляет экспериментальное исследование возможности применения метода контактной емкостной АСМ для *in situ* исследования динамики филаментов в оксидных пленках.

В настоящей работе метод контактной емкостной АСМ был применен для исследования образования и роста вакансационных филаментов в пленках СДЦ/Pt.

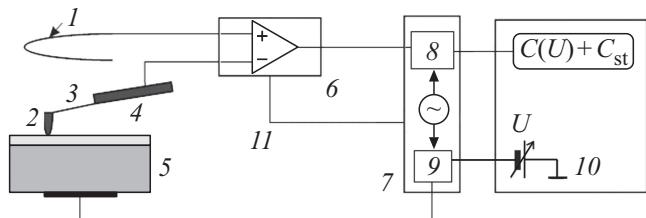


Рис. 1. Блок-схема измерения емкости между ACM-зондом и образцом в режиме контактной емкостной ACM. 1 — компенсаторный электрод; 2 — ACM-зонд, 3 — кантеле́вер; 4 — основание ACM-зонда; 5 — образец; 6 — измерительный вкладыш ACM-головки; 7 — выносной модуль; 8 — синхронный детектор; 9 — сумматор; 10 — ACM-контроллер; 11 — цепь управления электрическим компенсатором паразитной емкости (адаптировано из [12] с разрешения © НТ-МДТ).

2. Материалы и методы

Объектами исследований являлись тонкопленочные структуры СДЦ/Pt на стандартных подложках Si(001), на которых были предварительно сформированы изолирующие слои SiO_2 толщиной $\sim 500 \text{ nm}$, адгезионные слои Ti и электропроводящие слои TiN толщиной $\sim 25 \text{ nm}$ каждый. Для формирования тонкопленочных структур использовалась вакуумная установка Torr International 2G1-1G2-EB4-TH1. Слой СДЦ (12 mol.% стабилизирующего оксида Y_2O_3) с номинальной толщиной $\sim 10 \text{ nm}$ формировался методом высокочастотного магнетронного осаждения, слой Pt толщиной $\sim 40 \text{ nm}$ — методом магнетронного осаждения на постоянном токе.

Измерения методом контактной емкостной ACM проводились на ACM НТ-МДТ „Солвер Про“ в атмосферных условиях при комнатной температуре при помощи специальной приставки для контактной емкостной ACM НТ-МДТ AU030 [12] с двухступенчатой системой компенсации паразитной емкости между образцом и остальными (за исключением ACM-зонда) частями ACM установки (рис. 1).

1) Электромеханическая компенсация: над балкой кантеле́вера и (частично) основанием ACM-зонда располагается компенсационный электрод в форме полукольца; ACM-зонд и компенсационный электрод подключаются к входам дифференциального усилителя.

2) Электрическая компенсация: компенсационный электрод через варикап соединяется с общей землей.

Для измерения емкости между ACM-зондом и образцом между ними прикладывается высокочастотное переменное напряжение с частотой 10 MHz. Выходной сигнал дифференциального усилителя подается на синхронный детектор. Сигнал на выходе синхронного детектора пропорционален величине $C + C_{\text{st}}$, где C — емкость между острием ACM-зонда и образцом, C_{st} — не полностью компенсированная паразитная емкость между образцом и остальными частями ACM. Использовались специальные ACM-зонды для контактной емкостной

ACM НТ-МДТ CSG-01 с Pt покрытием (радиус кривизны острия зонда $R_p \sim 35 \text{ nm}$, согласно спецификации производителя).

В эксперименте измерялась емкость C между ACM-зондом и подслоем Pt в процессе формирования филамента (электроформовки) и циклического переключения виртуального мемристора, образованного контактом острия ACM зонда с пленкой СДЦ на подслое Pt при линейной (пилообразной) развертке (квази)постоянной составляющей напряжения между ACM-зондом и подслоем Pt U . Амплитуда развертки составляла от 1 до 5 V, период — от 1 до 10 s. Также регистрировались карты распределения емкости между ACM-зондом и подслоем Pt по поверхности образца $C(x, y)$ (x, y — координаты ACM зонда в плоскости поверхности образца). Указанные измерения были выполнены при помощи ACM-зонда НТ-МДТ DCP-30 с износостойким проводящим алмазоподобным покрытием ($R_p \sim 100 \text{ nm}$).

3. Результаты и обсуждение

Было обнаружено увеличение емкости контакта ACM-зонда с поверхностью пленки СДЦ/Pt C в ходе линейной развертки U от 0 V до 5 V (рис. 2), связанное с дрейфом вакансий кислорода в СДЦ к ACM-зонду и формированием филамента в толще пленки СДЦ (процесс электроформовки, рис. 3). Скачкообразное увеличение C в конце процесса развертки напряжения связано с прорастанием филамента сквозь всю толщу пленки СДЦ вплоть до подслоя Pt и замыканием электрической цепи ACM-зонд — филамент — слой Pt.

Для интерпретации экспериментальной кривой на рис. 2 использовалась одномерная модель мемристора [13]. Рассмотрим процесс формирования проводящего филамента из вакансий кислорода под контактом ACM-

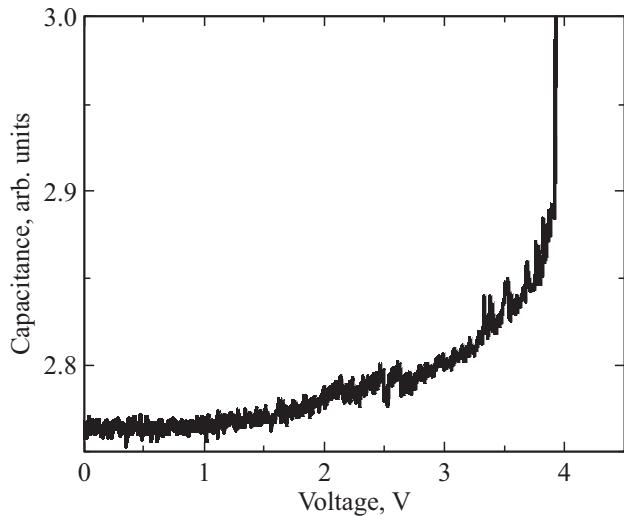


Рис. 2. Зависимость емкости контакта ACM-зонда с пленкой СДЦ/Pt C от напряжения между зондом и образцом U в ходе электроформовки.

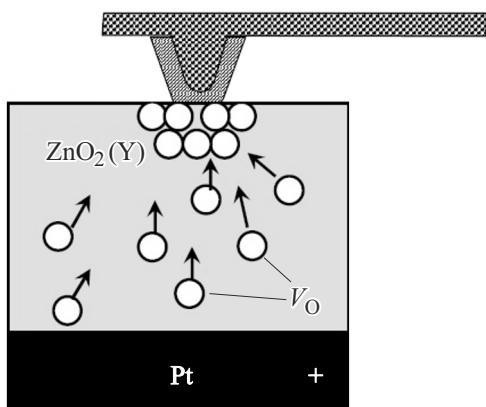


Рис. 3. Схема формирования филамента из вакансий кислорода (V_O) в пленке СДЦ.

зонда с Pt-покрытием с поверхностью пленки СДЦ/Pt толщиной d . Предположим, что филамент имеет форму цилиндра с площадью основания S и длиной ℓ .

Скорость роста филамента $d\ell/dt$, где t — время, может быть выражена через поток вакансий кислорода, проникающих через поверхность основания цилиндра в единицу времени

$$\frac{d\ell}{dt} = \frac{n_0}{n} v_{dr} = \frac{n_0}{n} \mu F, \quad (1)$$

где n и n_0 — значения концентрации вакансий кислорода в объеме филамента и в пленке СДЦ, соответственно, μ — подвижность ионов O^{2-} в СДЦ, v_{dr} и F — дрейфовая скорость вакансий кислорода и напряженность электрического поля в СДЦ в зазоре между оконечностью филамента и поверхностью подслоя Pt. Последнюю можно приблизенно оценить по формуле $F = U/w$, где U — разность потенциалов между АСМ-зондом и образцом (предполагалось, что поверхность филамента представляет собой эквипотенциаль, потенциал которой равен потенциальному зонда), $w = d - \ell$ — толщина зазора между оконечностью филамента и поверхностью подслоя Pt. Таким образом, (1) можно переписать в виде

$$\frac{dw}{dt} = -\frac{n_0}{n} \frac{\mu U}{w}. \quad (2)$$

Предположим, что U линейно растет со временем: $U(t) = At$, где A — скорость нарастания напряжения. Тогда, разделяя в (2) переменные и интегрируя, получаем

$$w^2 = -\frac{n_0}{n} \mu A t^2 + C_I. \quad (3)$$

где C_I — постоянная интегрирования. Для начальных условий $w = d$ при $t = 0$, $C_I = d^2$, и

$$w(t) = \sqrt{d^2 - \frac{n_0}{n} \mu A t^2}. \quad (4)$$

Для оценки емкости между цилиндрическим филаментом и подслоем Pt использовалась формула для емкости

плоского конденсатора

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{w}, \quad (5)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость СДЦ, ϵ_0 — электрическая постоянная.

Для оценки площади контакта острия АСМ-зонда с поверхностью пленки СДЦ использовалось решение задачи Герца [14]. Радиус области контакта двух упругих шаров с радиусами R_1 и R_2

$$R_C = \sqrt[3]{\frac{F_n R}{K}}, \quad (6)$$

где F_n — нагружающая сила, $1/R = 1/R_1 + 1/R_2$,

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \gamma'^2}{E'} + \frac{1 - \gamma^2}{E} \right), \quad (7)$$

E и E' — значения модуля Юнга, γ и γ' — значения коэффициента Пуассона для СДЦ и Pt, соответственно. Для контакта плоского образца ($R_2 = \infty$) и АСМ-зонда с радиусом кривизны острия R_p имеем $R = R_1 = R_p$. В эксперименте значение нагружающей силы $F_n \sim 1 \text{ нН}$, $R_p \sim 35 \text{ нм}$, получаем $R_C \sim 5 \text{ нм}$ [15].

На рис. 4 показана модельная зависимость $C(U)$ для процесса электроформовки при линейной развертке U от 0 до 5 В в течение 5 с ($A = 1 \text{ В/с}$). Параметры пленки СДЦ принимались равными: $\mu \approx 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [16], $\epsilon = 25$, $d = 10 \text{ нм}$, Концентрация вакансий кислорода в исходном материале принималась равной одной вакансии на четыре элементарных ячейки СДЦ (что соответствует в среднем одному атому Y на две элементарных ячейки, что, в свою очередь, соответствует молярной доле стабилизирующего оксида Y_2O_3 в СДЦ 0.125), внутри филамента — две вакансии кислорода на одну элементарную ячейку (что соответствует замене в среднем 1/4 ионов кислорода вакансиями).

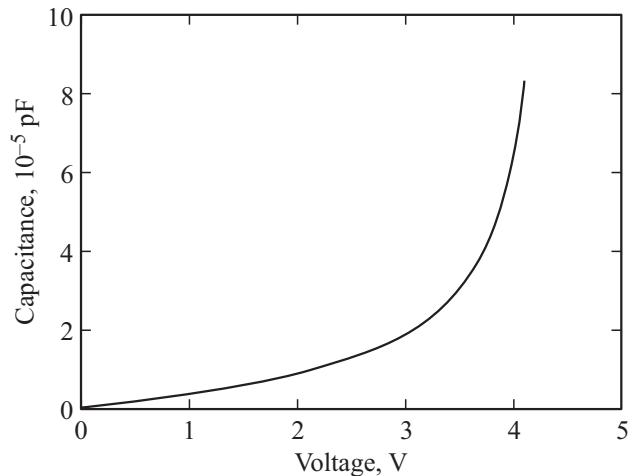


Рис. 4. Модельная зависимость $C(U)$ для процесса электроформовки при линейной развертке U от 0 В до 5 В.

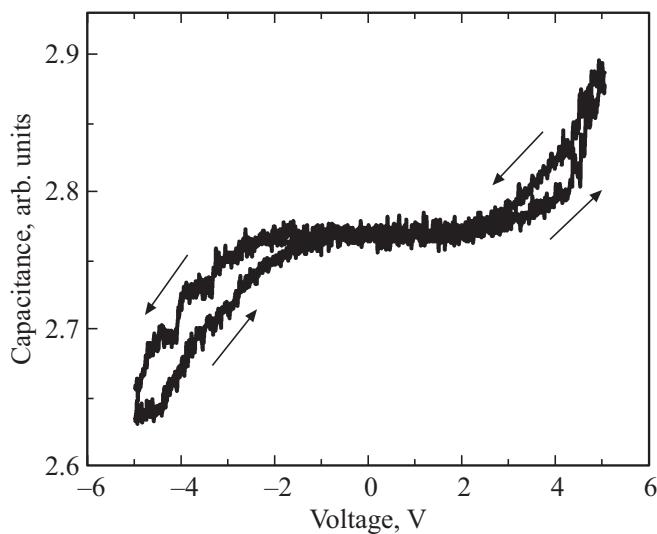


Рис. 5. Зависимость емкости контакта ACM-зонда с пленкой СДЦ/Pt C от напряжения между зондом и образцом U в ходе циклического переключения.

Следует отметить, что, поскольку формула (6) не учитывает краевые эффекты, она применима при $d \ll 2R_C$. Поскольку, как было показано выше, в эксперименте $d \sim 2R_C$, приведенные расчеты носят оценочный характер. Тем не менее, модельная зависимость $C(U)$ на рис. 4 качественно воспроизводит зависимость $C(U)$, измеренную экспериментально (рис. 2).

Следует отметить также, что сделанная оценка емкости филамента $C \sim 10^{-17}$ F превышает порог детектирования используемой измерительной установки, что можно рассматривать как обоснование возможности отслеживания роста филамента методом контактной емкостной ACM.

Кроме того, следует подчеркнуть, что транспорт электронов по филаменту осуществляется по прыжковому

механизму по кислородным вакансиям [11]. Для измерения емкости филамента, необходимо, чтобы средняя частота прыжков электронов между соседними вакансиями превышала частоту тестирующего переменного напряжения. Туннельную прозрачность D потенциального барьера между двумя вакансиями кислорода, разделенными промежутком толщиной L , можно оценить в квазиклассическом приближении:

$$D \approx \exp \left(-\frac{2L}{\hbar} \sqrt{2mE_i} \right), \quad (8)$$

где $E_i \approx 0.4$ eV [17] — энергия ионизации глубокого уровня, связанного с вакансией кислорода в СДЦ, $m \approx 0.6m_0$ — эффективная масса электрона у дна зоны проводимости в СДЦ [18] (m_0 — масса свободного электрона). Вероятность туннелирования электрона на соседнюю вакансию в единицу времени можно оценить по формуле $\omega \approx DE_i/\hbar$. Для $L = 0.4$ nm (что соответствует среднему расстоянию между вакансиями кислорода в решетке СДЦ в случае, если 1/4 ионов кислорода в решетке замещена вакансиями) получаем $\omega \approx 10^{13}$ Hz, что значительно превышает частоту тестирующего переменного сигнала (10 MHz).

Также следует отметить, что экспериментально измеренная зависимость $C(U)$ включает в себя постоянную составляющую, обусловленную паразитной емкостью между исследуемым образцом и остальными частями установки. При моделировании, этой составляющей пренебрегали.

Зависимость $C(U)$, измеренная в ходе циклической развертки U от -5 V до 5 V и обратно (рис. 5) связана с изменением геометрии филамента (увеличения и уменьшения его размеров) в электрическом поле между ACM-зондом и подслоем Pt.

Гистерезис на зависимости $C(U)$ на рис. 5 может быть связан с резистивным переключением. Следует отметить, что описанная выше модель учитывает только

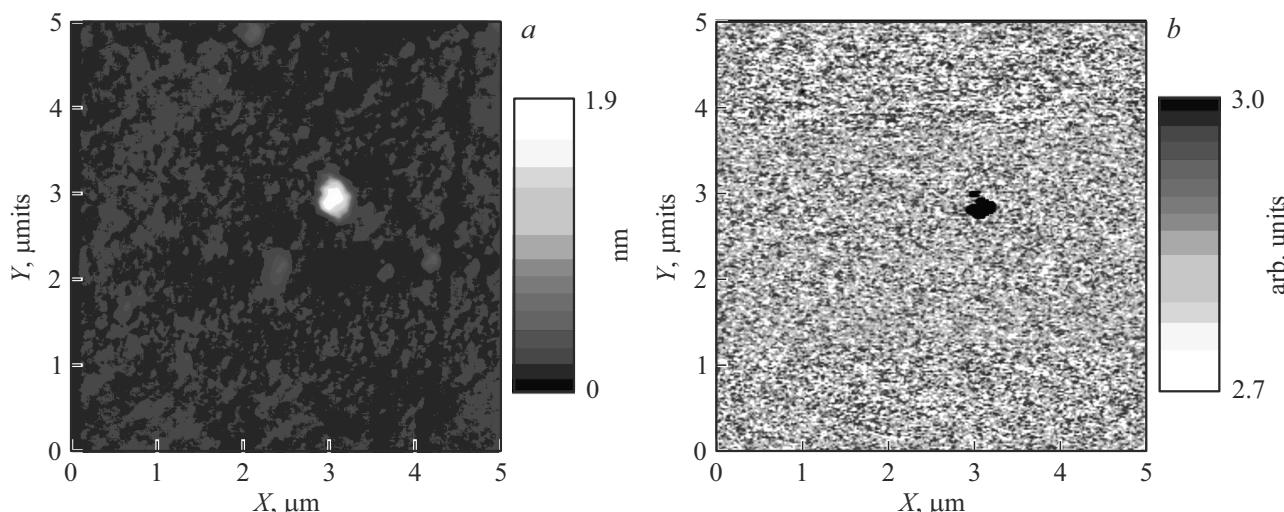


Рис. 6. Микрорельеф (a) и карта распределения емкости по поверхности (b) образца СДЦ/Pt после измерения зависимости $C(U)$.

поток вакансий кислорода к поверхности растущего филамента за счет дрейфа вакансий в электрическом поле между ACM-зондом и подслоем Pt. При этом не учитывался обратный диффузионный поток вакансий вследствие разности концентраций вакансий кислорода внутри и вне филамента (n и n_0 , соответственно). Более точная модель роста филамента должна учитывать не только процессы дрейфа и диффузии вакансий кислорода, но и реальную форму филамента в пленке диэлектрика.

На рис. 6 представлены ACM-изображение микрорельефа поверхности и карта распределения емкости по поверхности образца СДЦ/Pt $C(x, y)$ после измерения зависимости $C(U)$ при циклической развертке U . На карте $C(x, y)$ в точке, где проводилось измерение зависимости $C(U)$, наблюдалось локальное увеличение C , связанное с формированием вакансационного филамента. На ACM-изображении поверхности образца (рис. 6, a) в месте формирования филамента наблюдался локальный свеллинг поверхности пленки СДЦ, связанный с аккумуляцией ионов O^{2-} под поверхностью пленки под действием электрического поля между ACM-зондом и подслоем Pt [15] (окончание процесса развертки U соответствовало положительному потенциалу ACM зонда относительно подслоя Pt, т. е. ионы O^{2-} притягивались к ACM зонду).

4. Заключение

Результаты проведенных исследований показывают возможность применения метода контактной емкостной ACM для отслеживания динамики изменения геометрических размеров индивидуальных проводящих филаментов в ходе электроформовки и циклического переключения виртуального мемристора, представляющего собой контакт ACM-зонда с поверхностью оксидной пленки на проводящей подложке, по изменению емкости между ACM-зондом и проводящей подложкой с использованием математической модели, связывающей последнюю с геометрией филамента. Вместе с тем, необходимо дальнейшее совершенствование математической модели динамики филамента в ходе электроформовки и резистивного переключения с учетом процессов дрейфа и диффузии вакансий кислорода в оксидной пленке, а также реальной геометрической формы филамента.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № FSWR-2025-0006. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Научно-образовательного центра „Физика твердотельных наноструктур“ и Учебного дизайн-центра электроники Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Xiao, B. Jiang, Z. Zhang, S. Ke, Y. Jin, X. Wen, C. Ye. Sci. Technol. Adv. Mater. **24**, 1, 2162323 (2023). DOI: 10.1080/14686996.2022.216232
- [2] D. Zhu, Y. Li, W. Shen, Z. Zhou, L. Liu, X. Zhang. J. Semicond. **38**, 7, 071002 (2017). DOI: 10.1088/1674-4926/38/7/071002
- [3] J. Zhu, T. Zhang, Yu. Yang, R. Huang. Appl. Phys. Rev. **7**, 1, 011312 (2020). DOI: 10.1063/1.5118217.
- [4] F. Zahoor, T.Z.A. Zulkifli, F.A. Khanday. Nanoscale Res. Lett. **15**, 1, 90 (2020). DOI: 10.1186/s11671-020-03299-9
- [5] D. Ielmini. Semicond. Sci. Technol. **31**, 6, 063002 (2016). DOI: 10.1088/0268-1242/31/6/063002
- [6] S.H. Lee, X. Zhu, W.D. Lu. Nano Res. **13**, 1228 (2020). DOI: 10.1007/s12274-020-2616-0
- [7] Y. Yang, Y. Takahashi, A. Tsurumaki-Fukuchi, M. Arita, M. Moors, M. Buckwell, A. Mehonic, A.J. Kenyon. J. Electroceramics **39**, 73 (2017). DOI: 10.1007/s10832-017-0069-y
- [8] M. Lanza. Materials **7**, 2155 (2014). DOI: 10.3390/ma7032155.
- [9] M.A. Ryabova, D.A. Antonov, A.V. Kruglov, I.N. Antonov, D.O. Filatov, O.N. Gorshkov. J. Phys.: Conf. Ser. **2086**, 01220 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2086/1/012205
- [10] C. Daniel Frisbie. In: Encyclopedia of Physical Science and Technology (3rd Edition) / Ed. R.A. Meyers. Elsevier, Amsterdam (2003). P. 469–484. DOI: 10.1016/B0-12-227410-5/00675-X
- [11] E.W. Lim, R. Ismail. Electronics **4**, 3, 586 (2015). DOI: 10.3390/electronics4030586
- [12] Контактная Сканирующая Емкостная микроскопия (Измерительный вкладыш AU030). Руководство по эксплуатации. НТ-МДТ. М. (2010). 28 с.]
- [13] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams. Nat. Mater. **453**, 80 (2008). DOI: 10.1038/nature06932
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Физматлит, М. (2003). 269 с.
- [15] D.O. Filatov, D.A. Antonov, O.N. Gorshkov, A.P. Kasatkin, D.A. Pavlov, V.N. Trushin, I.A. Antonov, M.E. Shenina. In: Atomic Force Microscopy (AFM): Principles, Modes of Operation and Limitations / Ed. H. Yang. Nova Science, N.Y. (2014). P. 335.
- [16] S. Tikhov, O. Gorshkov, I. Antonov, A. Morozov, M. Koryazhkina, D. Filatov. Adv. Condens. Matter Phys. **8**, 2028491 (2018). DOI 10.1155/2018/2028491
- [17] A. Mikhaylov, A. Belov, D. Korolev, I. Antonov, V. Kotomina, A. Kotina, E. Gryaznov, A. Sharapov, M. Koryazhkina, R. Kryukov, S. Zubkov, A. Sushkov, D. Pavlov, S. Tikhov, O. Morozov, D. Tetelbaum. Adv. Mater. Technol. **5**, 1, 1900607 (2020). DOI: 10.1002/admt.201900607
- [18] G.P. Cousland, X.Y. Cui, S. Ringer, A.E. Smith, A.P.J. Stampfl, C.M. Stampfl. J. Phys. Chem. Solids **75**, 11, 1252 (2014). DOI: 10.1016/j.jpcs.2014.05.015

Редактор Е.Ю. Флегонтова