

04,06

Исследование локальных токов в композитной пленке $\text{PZT}:\text{TiO}_x$ методом контактной АСМ

© Л.А. Делимова¹, Е.В. Гущина¹, В.А. Якушев², Д.С. Серегин², К.А. Воротилов²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² МИРЭА — Российский технологический университет (РТУ МИРЭА),
Москва, Россия

E-mail: maito:ladel@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 апреля 2026 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2026 г.

Принята к публикации 20 апреля 2026 г.

С целью выявления механизмов наблюдаемого мемристорного эффекта, методом контактной атомно-силовой микроскопии проведено исследование зависимостей локального тока от величины и направления приложенного напряжения в композитных сегнетоэлектрических тонких пленках PZT с трехмерной системой каналов диаметром $\sim 10\text{--}35\text{ nm}$, заполненных оксидом титана TiO_x . Установлено, что в отличие от пористых пленок PZT, транспорт носителей заряда в композитной структуре осуществляется по наноразмерным каналам TiO_x и зависит от направления электрического поля. Существенную роль в возникновении мемристорного эффекта играет наличие тонкой пленки TiO_x на поверхности структуры.

Ключевые слова: сегнетоэлектрическая композитная пленка, диоксид титана, локальные токи, резистивное переключение сопротивления.

DOI: 10.61011/FTT.2026.05.63444.9429

1. Введение

Запоминающие устройства являются критически важным элементом современных информационных систем [1]. Среди перспективных технологий энергонезависимой памяти особое внимание привлекает резистивная память с произвольным доступом (ReRAM), функционирующая на основе обратимого резистивного переключения в структурах металл–диэлектрик–металл [2,3]. Преимущества ReRAM включают простоту технологического процесса, совместимость с КМОП-технологией, высокое быстродействие, низкое энергопотребление, возможность масштабирования и реализации многоуровневого хранения данных [4,5]. Кроме того, мемристорная природа ReRAM позволяет рассматривать такие структуры в качестве элементной базы для нейроморфных вычислений, моделирующих синаптическую пластичность и нейронную динамику [5,6].

Однако, несмотря на значительный прогресс в технологии ReRAM, понимание механизмов проводимости, динамики процессов переключения и особенно проблем стабильности остаётся ограниченным [5,7]. Ключевая проблема связана с фундаментальной стохастической природой формирования и разрушения проводящего филамента, что проявляется в вариативности напряжений переключения, флуктуациях сопротивления в низкоомном и высокоомном состояниях, а также в эффектах случайного телеграфного шума (RTN), отражающих движение отдельных точечных дефектов [7,8].

Одним из перспективных подходов к преодолению стохастичности является принудительная локализация

электрического поля или путей миграции ионов. Среди подобных подходов: использование электродов с наноразмерными выступами (Tip-enhanced structures) [9], пористых структур [10], локального легирования [11], нанопроволок [12], интерфейсной инженерии с 2D материалами [13].

В нашей работе [14] был предложен метод формирования композитных структур $\text{Pt}/\text{PZT}:\text{TiO}_x/\text{Pt}$, представляющих из себя мезопористую сегнетоэлектрическую (СЭ) пленку PZT с наноразмерными каналами, заполненными проводящим оксидом титана TiO_x . При исследовании этих структур методами электрических измерений на постоянном и переменном токе в нём был обнаружен мемристорный эффект, заключающийся в обратимом резистивном переключении сопротивления структуры при смене полярности приложенного напряжения [15]. Показано, что протекающий ток связан с проводимостью TiO_x каналов, однако физические процессы в данном новом типе композитных структур требуют более детального исследования. В данной работе методом сканирующей контактной атомно-силовой микроскопии (к-АСМ) исследованы локальные токи в композитных пленках для верификации механизма переключения и оценки влияния пористой структуры на стабильность формирования филаментов.

2. Методы получения и исследования образцов

Пористые пленки $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}, \text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ толщиной $\sim 300\text{ nm}$ были сформированы на кремниевых подлож-

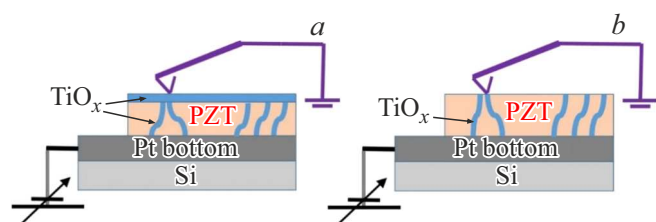


Рис. 1. Условная схема измерений локального тока методом к-АСМ: *a* — с фазой TiO_x на поверхности, *b* — без слоя TiO_x на поверхности композита.

как со структурой Si–SiO₂–Ti–Pt методом золь-гель темплатного синтеза с использованием поверхностно-активного вещества Brij 76 [16]. Образованная таким образом система пор диаметром около 10–35 nm была заполнена фазой TiO_x методом атомно-слоевого осаждения (АСО). Доля фазы TiO_x составила 7% от объема пленки PZT. Подробнее методика формирования композитных структур Pt/PZT:TiO_x/Pt описана в [14]. После процесса АСО на поверхности сформированного

композиата присутствовала тонкая пленка TiO_x толщиной ~ 25 nm, на части образцов этот слой был удален ионно-плазменным травлением для выяснения его влияния на исследуемые процессы. Во всех измерениях напряжение прикладывалось к нижнему электроду, верхний контакт был заземлен, и ток считался положительным, если он направлен к верхнему электроду.

Метод к-АСМ позволяет получать одновременно двумерные (2D) изображения топографии поверхности пленки, соответствующей ее шероховатости, и карты локальных токов, что дает возможность сравнить сигналы топографии и локального тока при его протекании вдоль любого выбранного профиля поверхности. Диапазон токовой чувствительности метода составлял 0.05–100 pA. Все измерения проводили в атмосферных условиях на микроскопе Solver P47 („NT-MDT“). Для измерений использовали зонды с проводящим Pt покрытием толщиной 20–30 nm (HA_C/Pt) („TipsNano“). Жесткость зонда ~ 0.5 N/m, радиус закругления зонда $R \sim 30$ nm. Линейность сопротивления покрытия зонда контролировали перед измерением.

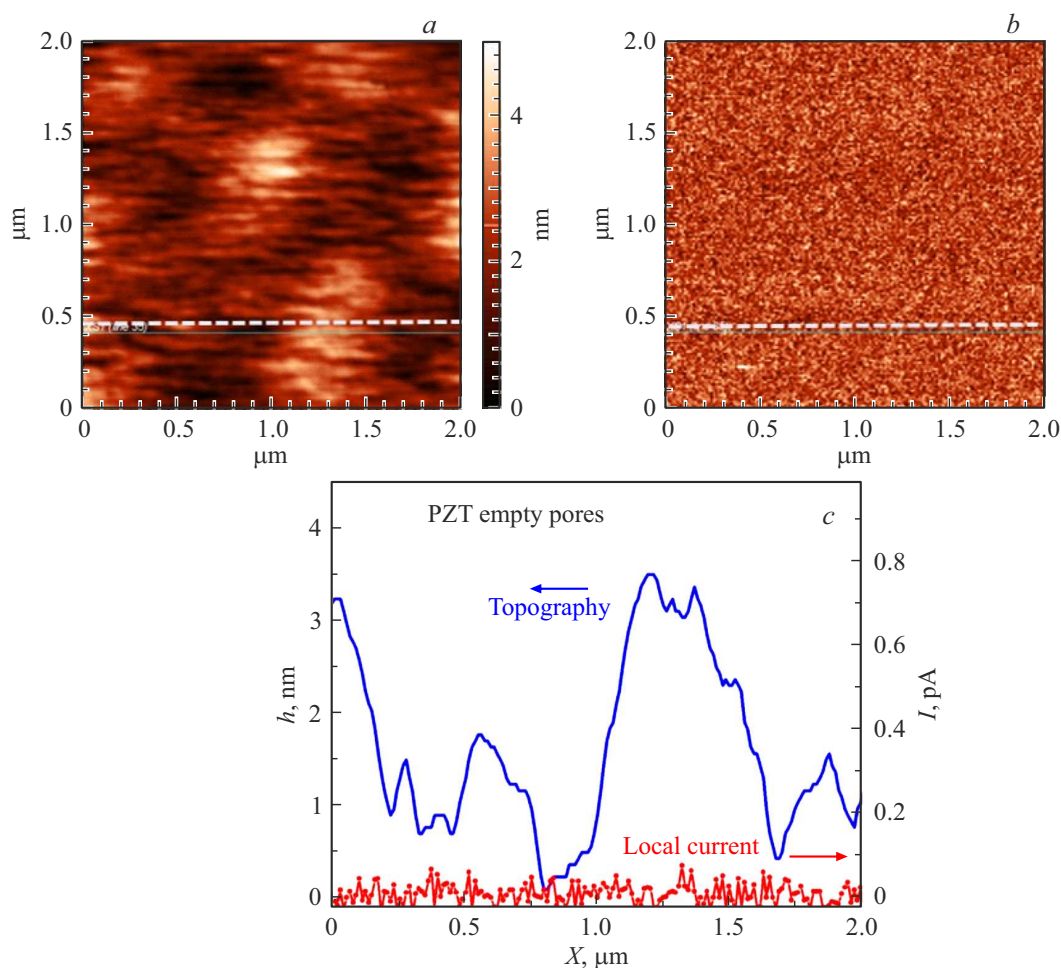


Рис. 2. $V = 4$ V. 2D изображения: *a* — топографии и *b* — локального тока, полученные при сканировании поверхности пленки PZT с пустыми порами; *c* — сигналы топографии и локального тока вдоль профиля, показанного пунктирной линией на 2D изображениях.

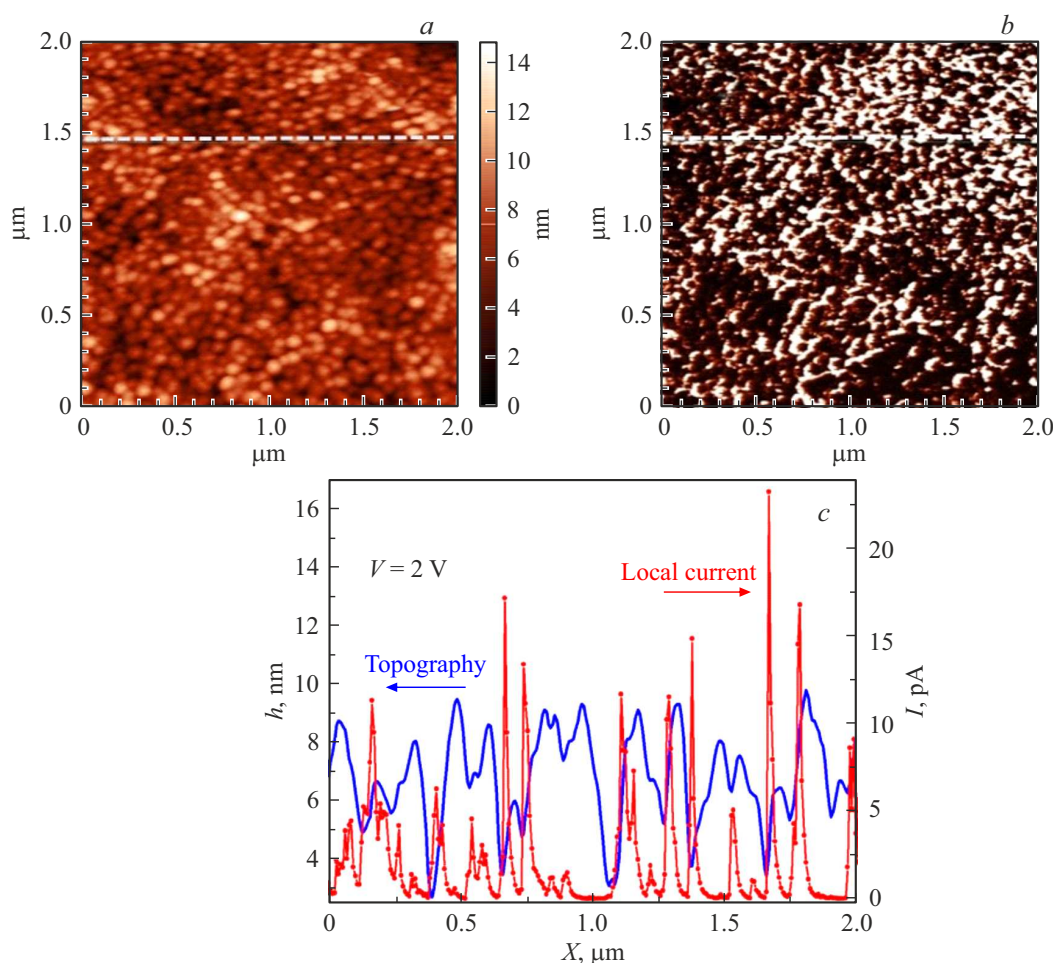


Рис. 3. $V = 2$ V. 2D изображения: *a* — топографии и *b* — локального тока, полученные при сканировании поверхности композита PZT:TiO_x размером $2 \times 2 \mu\text{m}$; *c* — сигналы топографии и локального тока вдоль профиля, показанного пунктирной линией на 2D изображениях.

Условная схема измерений локального тока методом к-АСМ в исследуемой композитной структуре показана на рис. 1. Поперечное изображение композита PZT:TiO_x аналогично полученному в [14], внутри матрицы PZT обозначены поры, заполненные фазой TiO_x и находящиеся в контакте с нижним электродом Pt^{bot}. При измерении локального тока проводящий зонд сканирует фазу TiO_x на поверхности композита (рис. 1, *a*) и регистрирует ток, протекающий внутри TiO_x между Pt^{bot} и зондом кантилевера. Аналогично исследовали структуры, в которых верхний слой TiO_x был стравлен (рис. 1, *b*).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Пустые поры PZT (исходная матрица)

Для оценки вклада исходной матрицы первоначально были исследованы структуры с мезопористой пленкой PZT до осаждения оксида титана. Результаты исследования локального тока в структуре с пустыми порами при

подаче на нее постоянного напряжения $V = 4$ V показаны на рис. 2. Здесь представлены 2D изображения топографии (*a*) и локального тока (*b*), снятые одновременно, размер области сканирования $2 \times 2 \mu\text{m}$. Сравнение сигналов топографии и локального тока вдоль выбранного профиля, (рис. 2, *c*), указанного пунктирной линией на 2D изображениях, показывает, что ток, текущий в PZT с пустыми порами, не превышает значения шумового тока 0.05 pA и не коррелирует с сигналом топографии пленки.

3.2. TiO_x в порах и на поверхности. $V > 0$

После осаждения оксида титана на мезопористую пленку PZT образуется структура, в которой слой TiO_x присутствует как в порах, так и на поверхности, при этом зерна PZT имеют размер в единицы микрон [14]. Поры располагаются внутри столбчатых зерен перовскита и на границах этих зерен. При положительном напряжении $V = 2$ V наблюдаются отдельные пики тока $\sim 5\text{--}20$ pA. Поскольку в PZT с пустыми порами ток не превышает уровня шума (рис. 2, *c*), можно заключить, что наблюдаемые пики тока связаны с протеканием

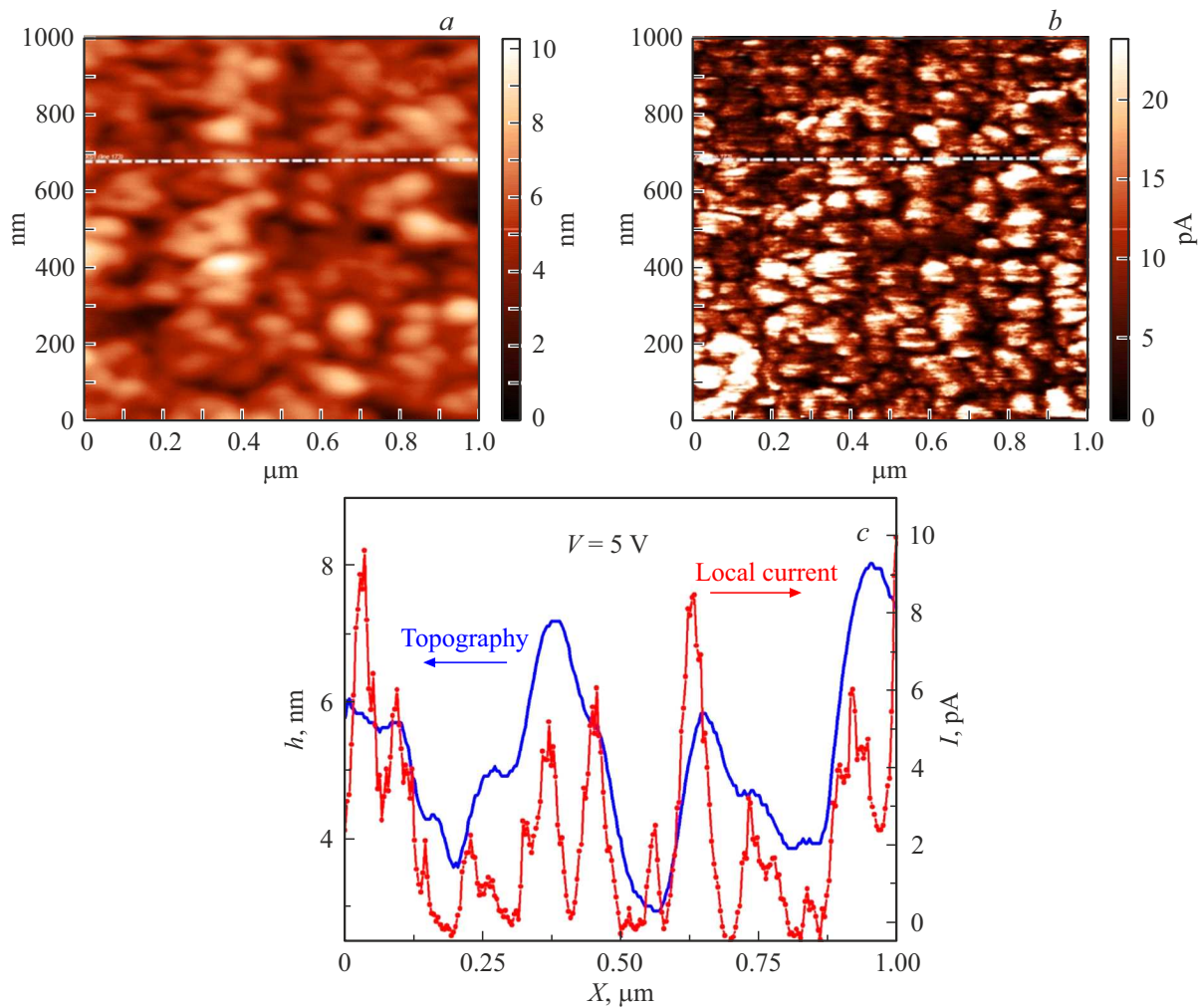


Рис. 4. $V = 5$ V. 2D изображения: a — топографии и b — локального тока, полученные при сканировании поверхности композита $PZT:TiO_x$ площадью $1\ \mu m^2$; c — сигналы топографии и локального тока вдоль профиля, показанного пунктирной линией на 2D изображениях.

тока в порах с TiO_x (рис. 3, c). Полагаем, что при малом напряжении мы видим ток в местах наибольшего скопления пор, например, на границах кристаллитов, где путь тока наиболее короткий.

С ростом напряжения до $V = 5$ V задействуются все возможности для протекания тока, связанные в том числе с более сложными перколяционными путями (рис. 4, 5). Видно, что вдоль профиля ток растет от нулевого значения и уменьшается до нулевого значения, формируя пики тока. Форма пиков указывает на суммирование отдельных составляющих тока, текущего по разным порам по мере продвижения АСМ-зонда. Известно, что при сканировании форма кончика АСМ-зонда может вносить искажения в получаемое АСМ-изображение. Для радиуса зонда $R = 30$ nm, высоты ступеньки $h = 2$ nm, уширение можно посчитать как $\Delta L = 2\sqrt{2Rh}$, и оно составляет $\Delta L \sim 22$ nm. Таким образом, с учетом уширения за счет радиуса АСМ-зонда, скорректированная ширина пиков тока может составлять ~ 57 nm. Отсюда следует, что при положительном

смещении напряжения $V > 0$ ток течет по фазе TiO_x в порах внутри зерен, в том числе по границам раздела кристаллитов, как области наибольшего числа пор [16].

3.3. TiO_x в порах и на поверхности. $V < 0$

При подаче на структуру отрицательного напряжения на 2D изображении тока (рис. 6, b) темные области соответствуют большой величине протекающего тока, а светлые области — малой величине. В исследуемом профиле наблюдаются 3 области тока с разной величиной -2.3 pA, -3.5 pA, -4 pA (рис. 6, c).

Отрицательный ток отсчитывается от нулевого значения вниз (рис. 6, c), на границах этих областей видны всплески тока ~ -5 pA, коррелирующие с положением границ этих областей (рис. 6, b), которые совпадают с положением границ зерен $x = 0.58\ \mu m$ и $x = 1.65\ \mu m$ (рис. 6, c). Показанные в более подробном масштабе сигналы локального тока (рис. 6, d) имеют форму пиков с

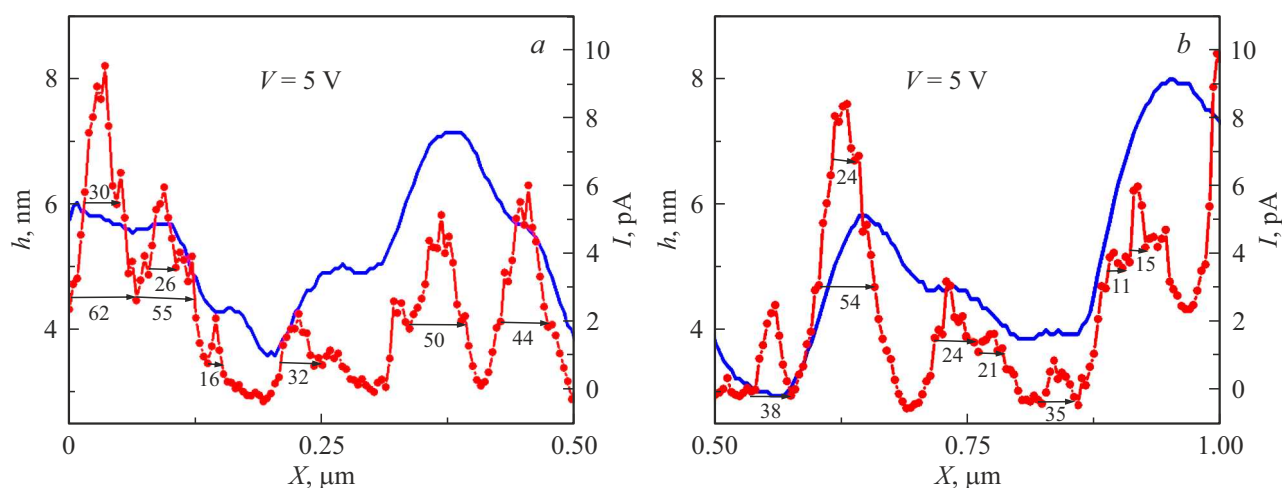


Рис. 5. $V = 5$ V. Сигналы топографии и локального тока вдоль профиля, показанные в большем масштабе, чем на рис. 4, с. Значения ширины пиков тока приведены в nm.

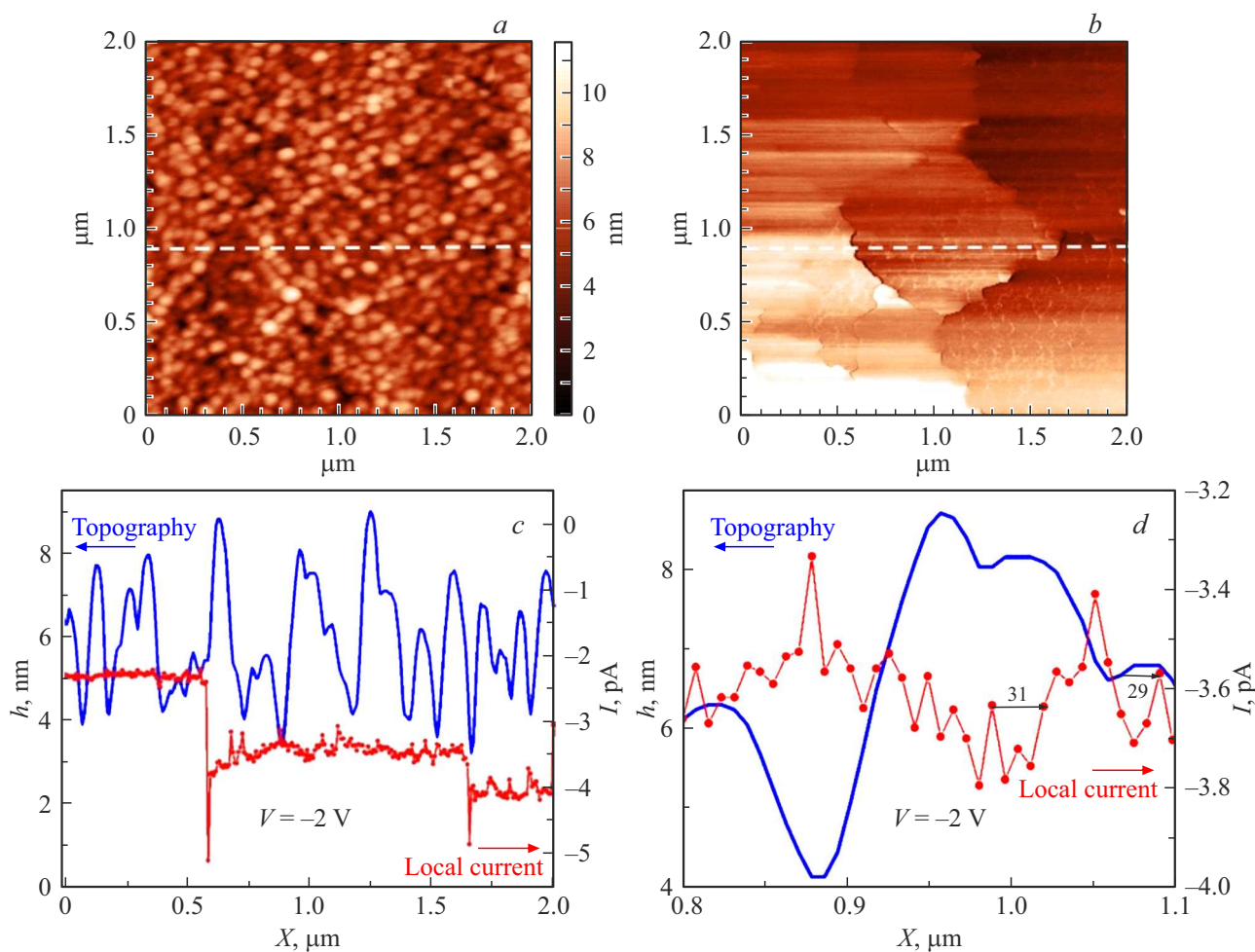


Рис. 6. $V = -2$ V. 2D изображения: *a* — топографии и *b* — локального тока, полученные при сканировании поверхности композита размером $2 \times 2 \mu\text{m}$; пунктирная линия обозначает выбранный профиль; сигналы топографии и локального тока вдоль *c* — всей длины профиля и *d* — его средней части длиной $0.3 \mu\text{m}$; ширина пиков тока приведена в nm.

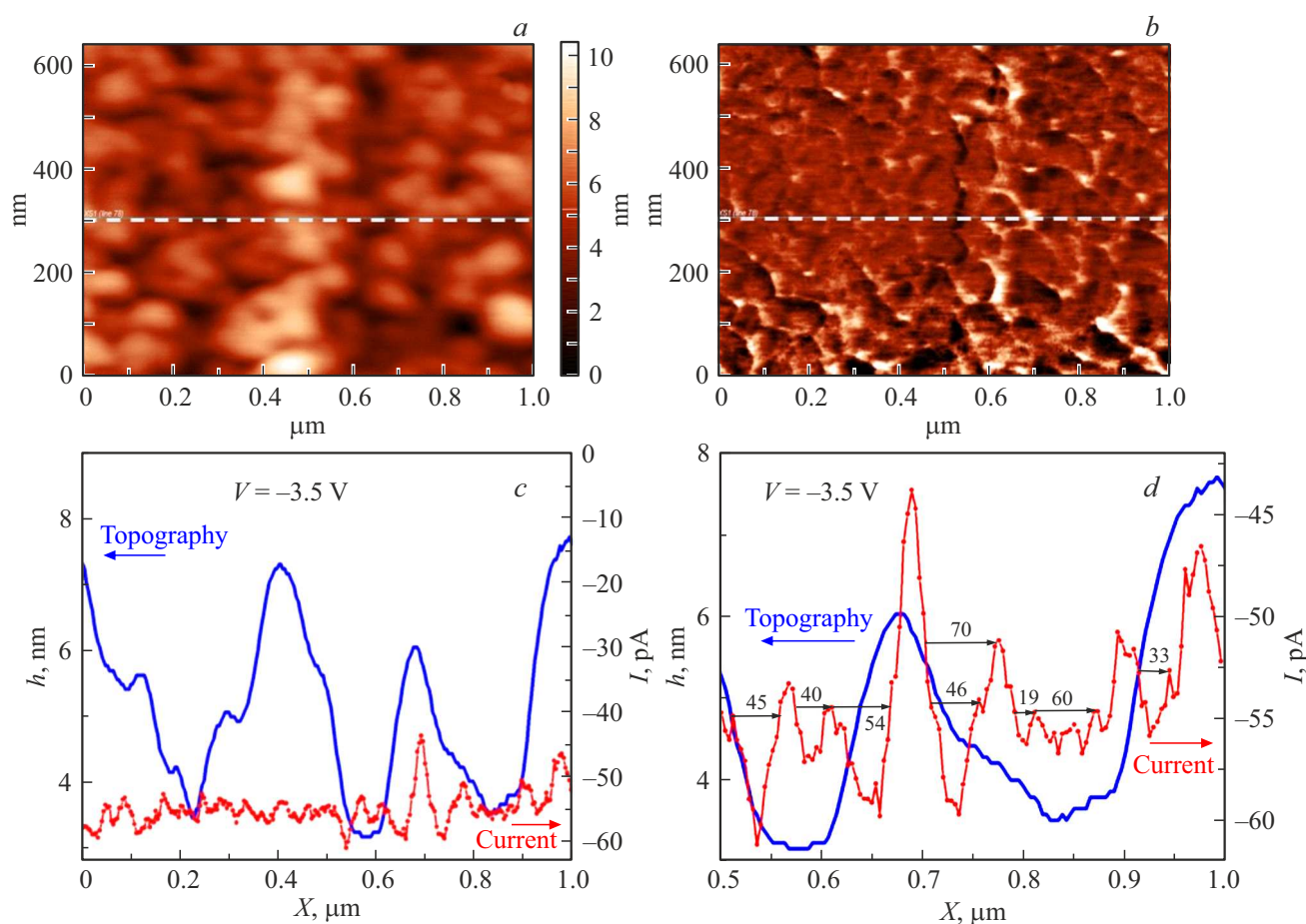


Рис. 7. $V = -3.5$ V. 2D изображения: *a* — топографии и *b* — локального тока, полученные при сканировании поверхности композита площадью $1 \mu m^2$; пунктирная линия обозначает выбранный профиль; сигналы топографии и локального тока вдоль *c* — всей длины профиля и *d* — в большем масштабе вдоль $0.5 \mu m$; ширина пиков тока приведена в ппм.

высотой $0.1\text{--}0.2$ pA, что в 2–4 раза превышает величину шумового тока.

С превышением 3 V отрицательного напряжения ток резко возрастает, более чем на порядок величины уже при $V = -3.5$ V (рис. 7, *c*). Вдоль сканируемого профиля величина тока сохраняется в пределах ($50\text{--}60$) pA. Рассматривая протекающий ток в масштабе величин $45\text{--}60$ pA, (рис. 7, *d*), ясно видны пространственные осцилляции тока с амплитудой в несколько pA. Считаем, что ток также концентрируется в 3-х мерной системе пор [14]. Принципиальным отличием ситуации при отрицательной полярности напряжения от случая $V > 0$ является уход из фазы TiO_x на поверхности иона кислорода, который сбрасывает электроны в верхний контакт и через него нейтральным атомом уходит в воздух. Это приводит к формированию в TiO_x большой области положительного пространственного заряда кислородных вакансий [2].

Таким образом, измерения локального тока свидетельствуют о его протекании по фазе TiO_x на поверхности и в порах, однако, величина отрицательного тока намного превышает величину положительного, что согласуется с измерениями, выполненными в этой структуре на

постоянном токе (рис. 8, *a*). Измеренная методом к-ACM вольтамперная зависимость также показала асимметричную зависимость тока от знака напряжения и резистивное переключение сопротивления от высоких значений с гистерезисом тока по часовой стрелке с шириной окна ~ 0.3 V при $V > 0$ к области низких значений сопротивления с гистерезисом тока против часовой стрелки с шириной окна ~ 0.6 V при $V < 0$ [15], что характерно для мемристорного эффекта.

3.4. TiO_x только в порах

Результаты исследований структур, где слой TiO_x был стравлен с поверхности, и фаза TiO_x осталась только внутри пор (рис. 1, *b*), показаны на рис. 9 для $V > 0$.

При $V = +5.5$ V наблюдаются отдельные пики тока $\sim 5\text{--}6$ pA, связанные с положением границ кристаллитов, то есть в местах наибольшего скопления пор, и небольшие пики тока ~ 1 pA, связанные с протеканием тока внутри пор (рис. 9, *c*). Таким образом, при $V > 0$ отсутствие слоя TiO_x на поверхности пленки принципиально не влияет на протекание тока в композите.

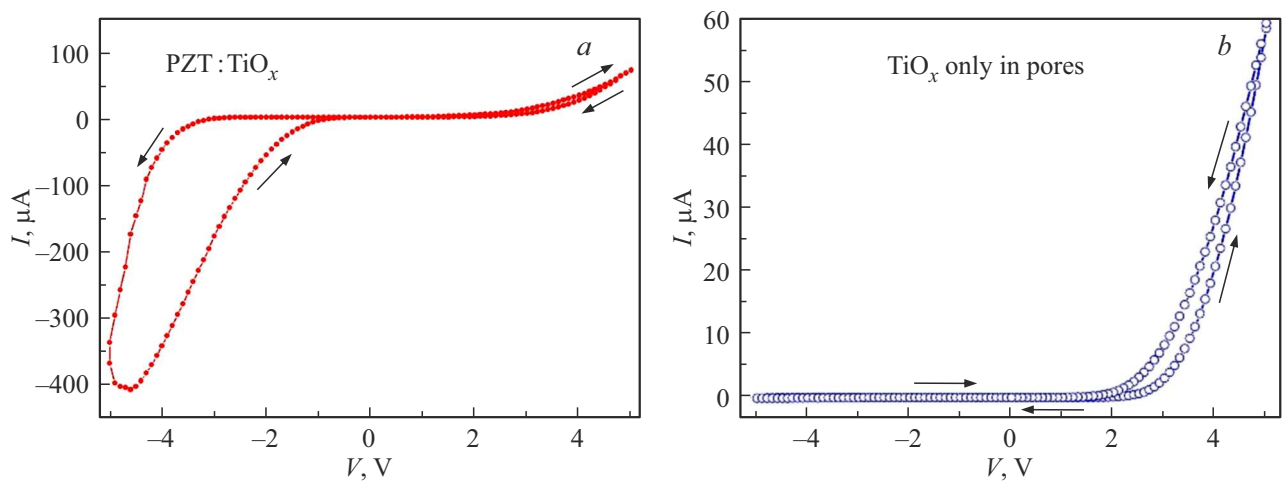


Рис. 8. Измерение ВАХ в режиме напряжения $0 \rightarrow +5\text{ В} \rightarrow 0 \rightarrow -5\text{ В} \rightarrow 0$ с последовательным сопротивлением цепи $R_s = 0$: a — с TiO_x на поверхности композита; b — TiO_x только в порах.

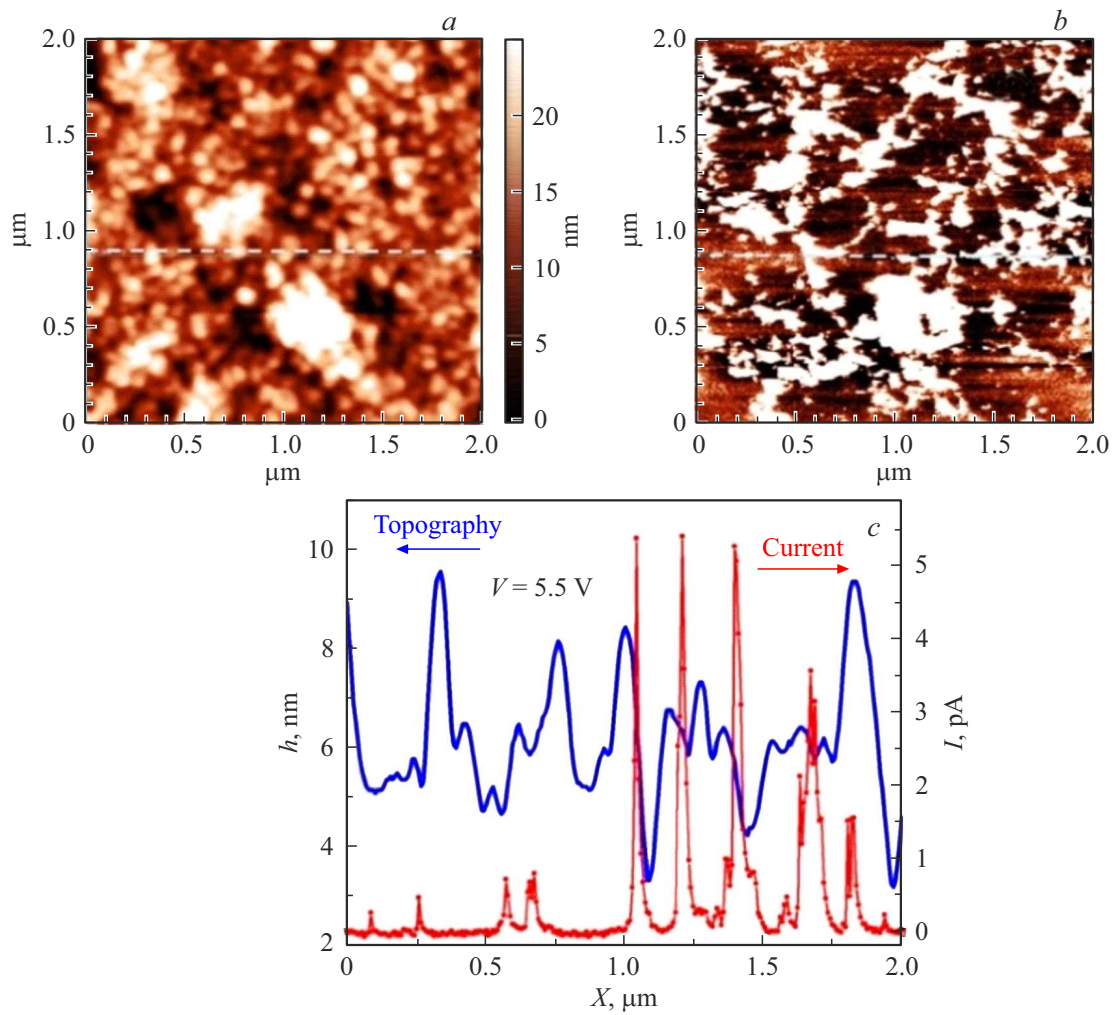


Рис. 9. TiO_x только в порах. $V = 5.5\text{ В}$. 2D изображения: a — топографии и b — локального тока, при сканировании поверхности композита размером $2 \times 2\text{ мкм}$; пунктирная линия обозначает выбранный профиль; c — сигналы топографии и локального тока вдоль профиля.

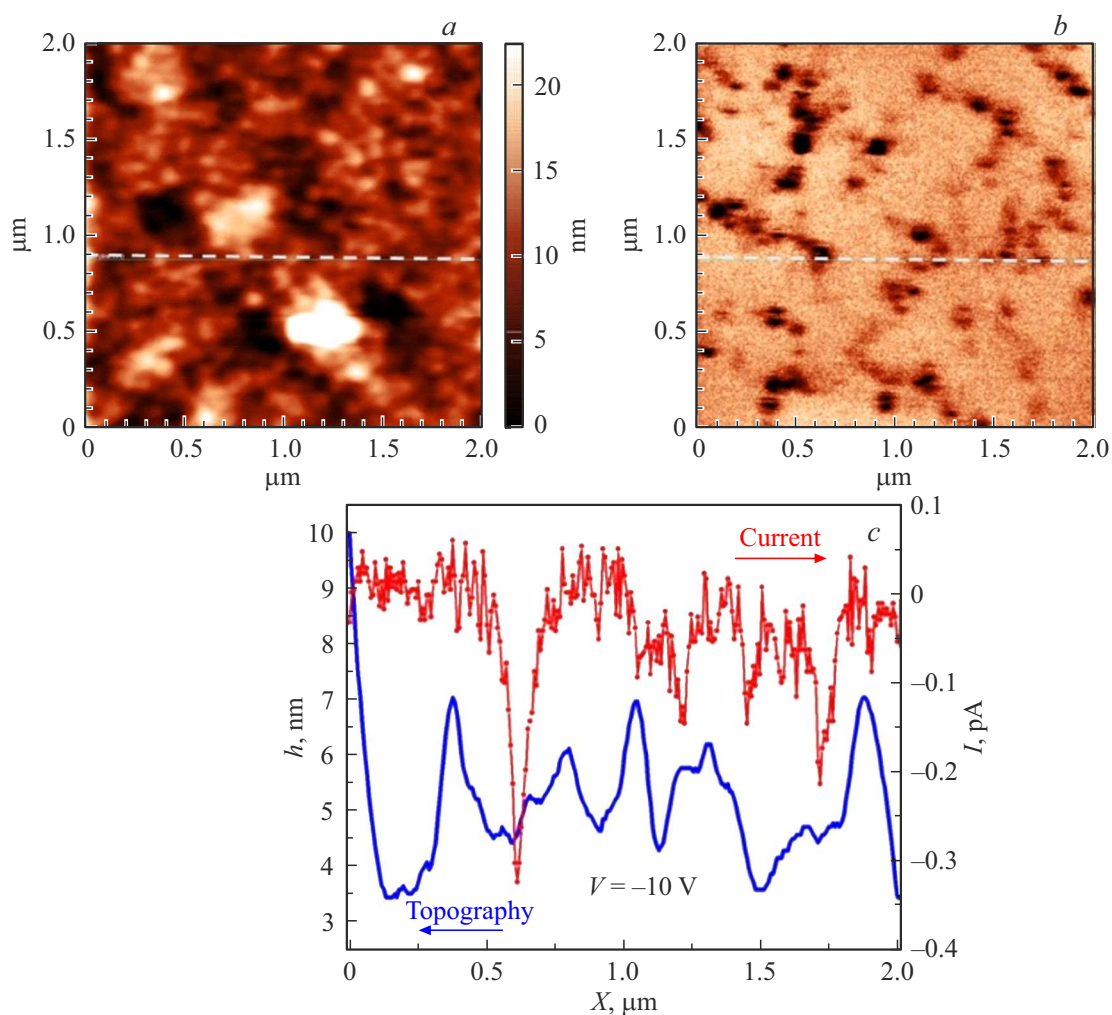


Рис. 10. TiO_x только в порах. $V = -10$ V. 2D изображения: *a* — топографии и *b* — локального тока при сканировании поверхности композита размером $2 \times 2 \mu m$; *c* — сигналы топографии и локального тока вдоль профиля, показанного пунктирной линией на 2D изображениях.

При $V = -10$ V в сигнале тока, на фоне шума видны 4 отрицательных пика тока менее 0.5 pA (рис. 10, *c*), положение которых совпадает с темными областями на профиле рис. 10, *b*. С помощью анализа ACM данных были проведены оценки площадей протекания тока. Для $V = +5.5$ V (рис. 9, *b*): светлые области, соответствующие протеканию тока, составляют 27.75 % всей площади кадра, темные области, где нет протекания тока, — 72.25 %. Для $V = -10$ V (рис. 10, *b*): темные области протекания тока, занимают всего 4.15 %, а светлые области, где регистрируется нулевой ток, занимают 95.85 % всей площади. При $V < 0$ уменьшилась не только величина тока, но и площадь его протекания. Причиной может быть градиент оксида титана по толщине, на нижней границе с Pt оксида титана меньше, чем на поверхности. Верхняя часть пленки содержит больше пор, что связано с режимом послойного нанесения при формировании пористой пленки.

Отметим, что в структурах с TiO_x только внутри пор результаты измерений локального тока коррелируют

с измерением в них ВАХ на постоянном токе, где величина токов при $V > 0$, $I(5$ V) = $60 \mu A$, намного превышает их величину при $V < 0$, $I(-5$ V) = $-0.1 \mu A$ (рис. 8, *b*). Сравнение ВАХ на постоянном токе (рис. 8) показывает, что с удалением верхнего слоя TiO_x величина тока фактически не изменилась при $V > 0$, но значительно уменьшилась при $V < 0$ из-за уменьшения площади протекания тока. Это поменяло асимметрию ВАХ на противоположную по сравнению с пленкой с TiO_x на поверхности. Таким образом, удаление пленки оксида титана с поверхности привело к исчезновению мемристорного эффекта в структуре.

4. Выводы и заключение

Методом к-ACM исследованы локальные токи в двухфазной композитной структуре Pt/PZT: TiO_x /Pt, полученной путем заполнения пор мезопористой сегнетоэлектрической пленки фазой TiO_x . Исследованы 2 типа

структур: с наличием и отсутствием слоя TiO_x на поверхности композита. Сравнение сигналов топографии и локального тока указывают на то, что ток локализуется внутри внедренной фазы TiO_x . Выявлено различие в механизме протекания тока в зависимости от знака напряжения. При $V > 0$ ток течет по фазе TiO_x в порах внутри зерен перовскита, в том числе по границам раздела кристаллитов, как области концентрации пор. При $V < 0$ ток течет внутри пор, его величина резко возрастает с превышением амплитуды 3 В и намного превышает наблюдаемые значения положительного тока, что связано с формированием области положительного пространственного заряда кислородных вакансий вследствие ухода кислорода из слоя TiO_x через верхний контакт. Обнаружено существенное влияние сплошного слоя TiO_x на поверхности композита: его отсутствие не влияет на протекание положительного тока, однако резко уменьшает величину отрицательного тока и площадь его протекания, свидетельствуя о различии механизмов протекания тока.

Таким образом, измерения локального тока в структуре Pt/PZT: TiO_x /Pt позволили получить детальную информацию о механизмах возникновения мемристорного эффекта в композитных сегнетоэлектрических пленках, рассматриваемых в качестве потенциального кандидата для перспективной элементной базы устройств нейроморфной электроники.

Благодарности

Авторы благодарят Д.А. Абдуллаева за проведение ионно-плазменного травления образца, а также С.Ю. Приображенского за получение оценки площадей протекания тока из анализа АСМ данных и В.С. Юферева за полезные обсуждения.

Финансирование работы

Авторы из РТУ МИРЭА благодарят за финансовую поддержку Минобрнауки России (проект FSFZ-2026-0003).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.В. Петушков, А.С. Сигов. Российский Технологический Журнал **13**, 1, 49 (2025). <https://doi.org/10.32362/2500-316X-2025-13-1-49-58>
- [2] R. Waser, M. Aono. Nature Mater. **6**, 11, 833 (2007). <https://doi.org/10.1038/nmat2023>
- [3] H.-S.P. Wong, H.-Y. Lee, S. Yu, Y.-S. Chen, Y. Wu, P.-S. Chen, B. Lee, F.T. Chen, M.-J. Tsai. Proceedings of the IEEE **100**, 6, 1951 (2012). <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190369>
- [4] S.H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B.B. Bhadviya, P. Mazumder, W. Lu. Nano Lett. **10**, 4, 1297 (2010). DOI: 10.1021/nl904092h
- [5] D. Ielmini. Semicond. Sci. Technol. **31**, 6, 063002 (2016). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/6/063002>
- [6] J.J. Yang, D.B. Strukov, D.R. Stewart. Nature Nanotech. **8**, 1, 13 (2013). <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.240>
- [7] A. Fantini, L. Goux, R. Degraeve, D.J. Wouters, N. Raghavan, G. Kar, A. Belmonte, Y.-Y. Chen, B. Govoreanu, M. Jurczak. Proceedings of the 5th IEEE International Memory Workshop (IMW) (2013). P. 30–33. <https://doi.org/10.1109/IMW.2013.6582090>
- [8] S. Ambrogio, S. Balatti, A. Cubeta, A. Calderoni, N. Ramaswamy, D. Ielmini. IEEE Trans. Electron Devices **61**, 8, 2912 (2014). DOI: 10.1109/TED.2014.2330200
- [9] G. Niu, P. Calka, M. Auf der Maur, F. Santoni, S. Guha, M. Frischke, P. Hamoumou, B. Gautier, E. Perez, C. Walczyk, C. Wenger, A. Di Carlo, L. Alf, T. Schroeder. Scientific Reports 2016. DOI: 10.1038/srep25757
- [10] B.K. You, W.I. Park, J.M. Kim, K.-I. Park, H.K. Seo, J.Y. Lee, Y.S. Jung, K.J. Lee. ACS Nano **8**, 9, 9492 (2014). DOI: 10.1021/nn503713f
- [11] Z. Wang, J. Kang, Y. Fang, Z. Yu, X. Yang, Y. Cai, Y. Wang, R. Huan. „Localized metal doping effect on switching behaviors of TaO_x -based RRAM device“, 16th Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS), Pittsburgh, PA, USA (2016). P. 1-3. DOI: 10.1109/NVMTS.2016.7781516
- [12] X. Wu, S. Mei, M. Bosman, N. Raghavan, X. Zhang, D. Cha, K. Li, K.L. Pey. Adv. Electron. Mater. **1**, 11, 1500130 (2015). <https://doi.org/10.1002/aelm.201500130>
- [13] S. Chen, M.R. Mahmud, Y. Shi, C. Mahata, B. Yuan, X. Liang, C. Wen, F. Hui, D. Akinwande, D.B. Strukov, M. Lanza. Nature Electronics **3**, 638 (2020). DOI: 10.1038/s41928-020-00473-w
- [14] D.S. Seregin, L.A. Delimova, V.A. Yakushev, 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**, 1, 130224 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130224>
- [15] Л.А. Делимова, Е.В. Гущина, В.С. Юферев, Д.С. Серегин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. Письма в ЖТФ **51**, 12, 38 (2025). <https://doi.org/10.61011/PJTF.2025.12.60612.20268>
- [16] 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**, 639 (2022). DOI: 10.1111/jace.18064

Редактор В.В. Емцев