УДК 541.123:546.21

НАБЛЮДЕНИЕ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ РЕЗИСТИВНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ С НАНОЧАСТИЦАМИ Au МЕТОДОМ ТУННЕЛЬНОЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2019 г. Д. О. Филатов^{1,} *, И. А. Казанцева¹, Д. А. Антонов¹, И. Н. Антонов¹, М. Е. Шенина¹, О. Н. Горшков¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия *E-mail: dmitry_filatov@inbox.ru Поступила в редакцию 07.04.2018 г. После доработки 17.04.2018 г. Принята к публикации 22.04.2018 г.

Методом туннельной атомно-силовой микроскопии исследовано резистивное переключение в тонких (5–10 нм) пленках $ZrO_2(Y)$ с наночастицами золота. На вольт-амперных характеристиках индивидуальных филаментов, сформированных под действием потенциала зонда, наблюдались участки отрицательного дифференциального сопротивления, связанные с резонансным туннелированием электронов через размерно-квантованные электронные состояния с дискретным энергетическим спектром в наночастицах золота, встроенных в филаменты.

Ключевые слова: мемристор, резистивное переключение, туннельная атомно-силовая микроскопия, металлические наночастицы, размерное квантование.

DOI: 10.1134/S0207352819010062

введение

В настоящее время ведутся интенсивные исследования эффекта резистивного переключения в тонких пленках диэлектриков, направленные на создание элементов энергонезависимой памяти нового поколения (так называемой резистивной памяти) [1]. Эффект резистивного переключения заключается в обратимом бистабильном (или мультистабильном) изменении сопротивления тонких (толщиной 10-50 нм) диэлектрических пленок, заключенных между двумя металлическими электродами (структуры металл-диэлектрик-металл – МДМ) или в составе структур металл-диэлектрик-полупроводник (МДП) под действием внешнего электрического напряжения [2]. В настоящее время считается, что механизм резистивного переключения в оксидных материалах заключается в образовании и разрушении в слое диэлектрика проводящих шнуров (филаментов) из вакансий кислорода (V₀), замыкающих электроды МДМ-структур (МДП-структур) под действием электрического поля между электродами [3].

В последнее время для исследования резистивного переключения в тонких диэлектрических пленках на проводящих подожках все шире применяется метод туннельной атомно-силовой микроскопии (ACM) [4, 5]. Типичные размеры области контакта зонда ACM с поверхностью диэлектрика (менее 10 нм) по порядку величины соответствуют ожидаемым размерам ячеек в перспективных устройствах резистивной памяти [6]. Таким образом, контакт проводящего зонда ACM с диэлектрической пленкой на проводящей подложке является модельной системой (виртуальным устройством), позволяющей изучать процессы резистивного переключения в областях нанометрового масштаба.

В [7] методом туннельной АСМ исследовано резистивное переключение в сверхтонких (3–6 нм) пленках $ZrO_2(Y)/Si$. На вольт-амперных характеристиках (ВАХ) контакта зонда АСМ с индивидуальными филаментами в слое $ZrO_2(Y)$ были обнаружены участки отрицательного дифференциального сопротивления, связанные с резонансным туннелированием электронов через наноразмерные образования с дискретным энергетическим спектром (изолированные V_0 , кластеры V_0), встроенные в филаменты. В настоящей работе методом туннельной АСМ исследовано резистивное переключение в тонких пленках $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au, встроенными в них, с целью



Рис. 1. Токовое изображение ($V_g = -4$ В) участка поверхности пленки ZrO₂(Y) с наночастицами Au на подложке n^+ -Si после форминга трехкратным сканированием при $V_g = -6$ В.

улучшения параметров переключения. Известно, что наночастицы металла являются концентраторами электрического поля в диэлектрических пленках, что инициирует зарождение филаментов вблизи наночастиц [8]. В настоящей работе наочастицы Au играли роль искусственных нанообъектов с дискретным энергетическим спектром (квантовых точек), встроенных в филаменты. Целью работы было изучение эффекта резонансного туннелирования электронов через наночастицы Au в ходе резистивного переключения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ZrO₂(Y) толщиной 5-10 нм с однослойными массивами наночастиц Аи на подложках n^+ -Si(001) формировали методом послойного магнетронного осаждения с последующим отжигом [9]. На поверхность подложек n^+ -Si(001), покрытых слоем естественного оксида SiO₂ толщиной ~3 нм, методом высокочастотного магнетронного распыления спеченных порошковых мишеней ZrO₂-Y₂O₃ (молярная доля Y₂O₃ составляла ~0.12) при температуре подожки $T_g \approx 300^{\circ}$ С осаждали подслои $ZrO_2(Y)$ толщиной 1–2 нм. На них методом магнетронного распыления на постоянном токе при $T_g \approx 200^{\circ}$ С осаждали островковые пленки Аи номинальной толщиной ~1 нм. Сверху наносили покровные слои ZrO₂(Y) толщиной 2-8 нм в тех же условиях, что и подслои ZrO₂(Y). Полученные таким образом сэндвичструктуры отжигали в атмосфере Ar при температуре 450°С в течение 1 ч. Ранее [10, 11] исследования методом просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов показали, что в

процессе отжига в указанных условиях пленки Au коагулируют в наночастицы диаметром D = 2-3 нм, расположенные практически в одной плоскости на заданных расстояниях от подожки и поверхности пленки, которые определяются толщиной нижнего и покровного слоев $ZrO_2(Y)$.

Исследования резистивного переключения методом туннельной АСМ проводили в сверхвысоком вакууме при 300 К в контактной моде при помощи ACM Omicron UHVAFM/STM LF1 в составе комплекса Omicron MultiProbe RM. Давление остаточных газов в камере АСМ/СТМ составляло ~10⁻¹⁰ Торр. Использовали зонды производства компании NT MDT марки NSG-11 DCP с радиусом кривизны острия $R_p \approx 70$ нм (согласно паспортным данным). Исследование резистивного переключения проволили путем записи циклических ВАХ контакта зонд-образец при линейной развертке напряжения V_g между зондом ACM и подложкой n^+ -Si от V_{\min} ($V_{\min} < V_{\text{RESET}}$, где V_{RESET} – напряжение переключения из состояния с низким сопротивлением в состояние с высоким сопротивлением) до V_{max} ($V_{\text{max}} > V_{\text{SET}}$, где V_{SET} – напряжение переключения из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением) и обратно, от V_{max} до V_{min} , и так далее. Предварительно формировали филаменты (форминг) путем однократного или многократного сканирования выбранного участка поверхности образца при $V_g = V_{\text{form}}$, где $V_{\text{form}} > V_{\text{SET}}$ – на-пряжение форминга. Результаты форминга контролировали путем измерения токовых изображений поверхности модифицированного участка $I_t(x, y)$, где I_t – сила тока через зонд ACM, х, у – координаты зонда в плоскости поверхности при $|V_g| < |V_{\text{SET}}|, |V_{\text{RESET}}|.$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено токовое изображение $I_{x}(x, y)$ поверхности пленки ZrO₂(Y) с наночастицами Au, измеренное при $V_g = -4$ В. Предварительно был проведен форминг данного участка поверхности путем трехкратного сканирования при $V_g =$ = -6 В. Участки с повышенными значениями I_t (токовые каналы) на рис. 1 связаны с протеканием электрического тока через филаменты в пленке $ZrO_2(Y)$, возникшие в ходе предварительного форминга. Латеральные размеры токовых каналов по порядку величины соответствуют радиусу кривизны R_p острия используемых АСМ-зондов. Как показано в [12], размеры токовых изображений дефектов в диэлектрических пленках, полученных методом туннельной АСМ, определяются размерами области контакта острия АСМ-зонда с поверхностью пленки и не зависят от размера самих дефектов.

Рис. 2. Циклическая ВАХ контакта ACM-зонда с филаментом в пленке $ZrO_2(Y)$ с наночастицвми Au на подложке n^+ -Si.

 V_g , B

0

-2

2

4

6

На рис. 2 показана ВАХ контакта АСМ-зонда с филаментом в пленке $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Аи. Наряду с гистерезисом, обусловленным резистивным переключением в пленке ZrO₂(Y), на ВАХ наблюдаются участки отрицательного дифференциального сопротивления, связанные с туннелированием электронов между АСМ-зондом и подложкой n^+ -Si через размерно-квантованные состояния в наночастицу Аи размером 2-3 нм, встроенную в филамент (рис. 3). Как уже упоминалось выше, наночастицы Au, являющиеся концентраторами электрического поля в диэлектрической пленке, инициируют формирование филаментов [8]. Поэтому высока вероятность того, что филаменты, сформированные в пленке ZrO₂(Y) с наночастицами Au в ходе предварительного форминга, будут проходить через наночастицы Аи.

На рис. 4 приведена модельная зонная диаграмма (300 К) контакта филамента в пленке ZrO₂(Y) с наночастицей Au, встроенной вблизи границы с подложкой n^+ -Si, покрытой слоем естественного оксида SiO₂ толщиной ~3 нм, при $V_{g} = -5$ В. Данный контакт представляет собой асимметричную двухбарьерную структуру, подобную структуре резонансно-туннельного диода [13]. В этой структуре край филамента, ближайший к наночастице Au, играет роль эмиттера. Роль первого туннельно-прозрачного потенциального барьера играет прослойка ZrO₂(Y) между краем филамента и наночастицей Au, а второго – слой естественного оксида SiO₂ на поверхности подложки n^+ -Si. Ранее в [14] было показано, что проводимость филаментов в HfO2 носит металлический характер (в частности, проводимость филамента уменьшается с ростом температуры) и



Рис. 3. Схема филамента в пленке ZrO₂(Y) с наночастицами Au.

близка по величине к проводимости металлического Hf. Поэтому при расчете зонной диаграммы структуры $Zr/ZrO_2(Y)/Au/SiO_2/n^+$ -Si полагали, что филамент состоит из металлического Zr и эквипотенциальный в области от контакта ACMзонда с поверхностью $ZrO_2(Y)$ до края филамента, т.е. падение напряжения на филаменте мало по сравнению с падением напряжения на остальной части слоя $ZrO_2(Y)$. Толщина d_1 туннельно-прозрачного барьера $ZrO_2(Y)$ между краем филамента и наночастицей Au была параметром модели. Переключение из состояния с высоким сопротивлением в низкоомное состояние соответствовало уменьшению d_1 до ~0.5 нм, обратное переключение — увеличению d_1 .

При построении зонной диаграммы двухбарьерной структуры $Zr/ZrO_2(Y)/Au/SiO_2/n^+-Si$ учитывали падение части V_g на области пространственного заряда вблизи границы раздела SiO_2 n^+-Si . Уравнение баланса энергии для рассматриваемой структуры может быть записано в виде:

$$\Delta E_Z - eF_1d_1 + \Delta E_{c1} - eF_2d_2 - -\Delta E_c - \Delta \Phi_c - \Delta + eV_a = 0,$$
(1)

где ΔE_Z — разность значений энергии между уровнем Ферми в Zr E_{FZr} и дном зоны проводимости в ZrO₂(Y) (рис. 4); ΔE_{c1} — разность между значениями энергии дна зоны проводимости в ZrO₂(Y) и SiO₂; ΔE_c — разрыв зоны проводимости на грани-

60

40

20

-20

-40

-60

-6

-4

*I*_r, нА 0





Рис. 4. Расчетная зонная диаграмма двухбарьерной структуры Zr/ZrO₂(Y)(1 нм)/Au(2 нм)/SiO₂(3 нм)/ n^+ -Si. $V_g = -5$ B.



Рис. 5. Расчетный спектр туннельной прозрачности двухбарьерной структуры $Zr/ZrO_2(Y)(1 \text{ нм})/Au(2 \text{ нм})/SiO_2(3 \text{ нм})/n^+$ -Si. $V_g = -5 \text{ B}.$

це Si-SiO₂; F₁ и F₂ – напряженность электрического поля в ZrO₂(Y) и в SiO₂ соответственно $(\varepsilon_1 F_1 = \varepsilon_2 F_2, \varepsilon_1$ и ε_2 – диэлектрические проницаемости $ZrO_2(Y)$ и SiO_2 соответственно); d_2 – толщина слоя \dot{SiO}_2 ; $\Delta = E_c - E_F$, E_c и $E_F -$ энергия дна зоны проводимости и уровень Ферми в квазинейтральной области n^+ -Si; e – заряд электрона; Δφ_s – высота потенциального барьера области пространственного заряда на границе Si–SiO₂. Ее рассчитывали на основании решения уравнения Пуассона для барьера диэлектрик-полупроводник в приближении полного обеднения области пространственного заряда подвижными носителями заряда. Пренебрегая влиянием заряда на поверхностных состояниях на границе полупроводник-диэлектрик, граничное условие для электрического поля на границе Si-SiO₂ можно записать в виде:

$$\varepsilon_{\rm Si}F_{\rm Si}=\varepsilon_2F_2,$$

где F_{Si} и ε_{Si} – напряженность электрического поля и диэлектрическая проницаемость Si соответственно. Отсюда

$$\Delta \varphi_s = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2^2 F_2^2}{2e \varepsilon_{\rm Si} N_d},\tag{2}$$

где $N_{\rm d}$ — концентрация доноров в n^+ -Si. С учетом (2) уравнение (1) сводится к квадратному алгебраическому уравнению относительно F_2 . Как видно из рис. 4, значительная часть V_g падает в области пространственного заряда вблизи границы Si–SiO₂.

На рис. 5 приведен расчетный энергетический спектр туннельной прозрачности Т(Е) двухбарьерной структуры $Zr/ZrO_2(Y)/Au/SiO_2/n^+$ -Si при $V_{g} = -5$ В. Обычно при моделировании резонансно-туннельных явлений для расчета спектра туннельной прозрачности двух- или многобарьерных структур используют метод трансфер-матриц [15]. Данный подход применим при условии малых напряжений $V \ll E_{\rm b}/e$, где $E_{\rm b}$ – характерная высота потенциальных барьеров в структуре, Vпадение напряжения на них. Однако он не применим для объектов, исследованных в настоящей работе, поскольку в них туннелирование происходило в режиме сильного поля: $V \sim E_{\rm b}/e$. Поэтому в настоящей работе T(E) рассчитывали на основе решения одномерного уравнения Шредингера в приближении эффективной массы [16]. Наночастицы Аи считали квазинейтральными, эффектом кулоновской блокады туннелирования через наночастицы Аи пренебрегали. Ранее подобный подход применялся для расчета спектров туннельной прозрачности пленок SiO₂/Si с внедренными наночастицами Au [17, 18].

Решение уравнения Шредингера в слоях ZrO₂(Y) и SiO₂ выбирали в виде:

$$\chi(z) = C_1 A_i[s(z)] + C_2 B_i[s(z)], \qquad (3)$$

где $\chi(z)$ — огибающая волновой функции электрона; A_i и B_i — функции Эйри 1-го и 2-го рода соответственно;

$$s(z) = \frac{(2m)^{1/3}}{(e\hbar F)^{2/3}} [eF(z-z_0) - E];$$
(4)

т и *F* – эффективная масса электрона и напряженность электрического поля в диэлектрике; *E* – энергия электрона, отсчитываемая от дна зоны проводимости в слое Zr; z_0 – координата точки, в которой энергия дна зоны проводимости в слое диэлектрика $E_c(z) = E$; C_1 , C_2 – нормировочные константы. Данное решение является точным и справедливо при любых значениях *F* (в том числе в режиме автоэлектронной эмиссии через треугольный барьер) и при любых *E* (в том числе, при надбарьерном туннелировании). В слоях Zr,

ФИЛАТОВ и др.

| Обозначение | Единица измерения | Величина | Значение | Источник |
|--------------------|-------------------|---|----------------------|----------|
| N _d | см ⁻³ | Концентрация доноров в <i>n</i> ⁺ -Si | 2×10^{19} | [19] |
| N_c | » | Эффективная плотность состояний в зоне проводимости Si (300 K) | 3.2×10^{19} | * |
| $E_{g\rm Si}$ | эВ | Ширина запрещенной зоны Si (300 K) | 1.12 | » |
| m_c | m_0 | Эффективная масса электрона в Si | 0.43 | » |
| m_Z | * | Эффективная масса электрона в ZrO ₂ (Y) | 0.6 | [20] |
| m_S | * | Эффективная масса электрона в SiO ₂ | 0.4 | [21] |
| ϵ_{Si} | — | Диэлектрическая проницаемость Si | 11.7 | [19] |
| ϵ_1 | — | Диэлектрическая проницаемость ZrO ₂ (Y) | 25 | [22] |
| ϵ_2 | — | Диэлектрическая проницаемость SiO ₂ | 3.8 | » |
| X_Z | эВ | Сродство к электрону ZrO ₂ (Y) | 2.65 | » |
| X_S | * | Сродство к электрону SiO ₂ | 0.8 | » |
| E_{gZ} | * | Ширина запрещенной зоны в ZrO ₂ (Y) | 5.9 | » |
| E_{gS} | * | Ширина запрещенной зоны в SiO ₂ | 9.0 | » |
| $A_{\rm Zr}$ | * | Работа выхода электрона из Zr | 4.05 | [23] |
| $E_{\rm FZr}$ | * | Энергия Ферми Zr | 6.9 | » |
| E_{FAu} | * | Энергия Ферми Аи | 5.5 | » |
| ΔE_Z | * | Высота потенциального барьера на границе Au–ZrO ₂ (Y) | 2.5 | [24] |
| ΔE_S | » | То же на границе Au–SiO ₂ | 4.5 | [25] |
| ΔE_c | * | Разрыв зон проводимости на границе Si–SiO ₂ | 3.9 | » |

Таблица 1. Параметры слоев структуры $Zr/ZrO_2(Y)/Au/SiO_2/n^+$ -Si, использованные в расчетах модельных ВАХ

Au и Si решения уравнения Шредингера выбирали в виде:

$$\chi_{\rm Zr}(z) = \exp(ik_{\rm Zr}z) + C_0 \exp(-ik_{\rm Zr}z), \qquad (5)$$

$$\chi_{\rm Au}(z) = C_{\rm 1Au} \exp(ik_{\rm Au}z) + C_{\rm 2Au} \exp(-ik_{\rm Au}z), \quad (6)$$

$$\chi_{\rm Si}(z) = C_c \exp(ik_{\rm Si}z) \tag{7}$$

соответственно, где k_{Zr} , k_{Au} и k_{Si} — квазиволновые векторы электрона с энергией *E* в Zr, Au и Si соответственно. Для такого выбора нормировочных констант [16]

$$T(E) = \frac{m_e k_c(E)}{m_c k_e(E)} |C_c(E)|^2,$$
(8)

где m_e и m_c — значения эффективной массы электрона в Zr и в Si соответственно. Значения нормировочных констант C для заданных E и V_g вычисляли путем численного решения методом Гаусса системы линейных алгебраических уравнений, возникающей из условий Бастарда на границах между слоями структуры:

$$\chi_1(z) = \chi_2(z),$$

$$m_2 \frac{\partial \chi_1}{\partial z} = m_1 \frac{\partial \chi_2}{\partial z},$$
(9)

где χ_1 и χ_2 — огибающие волновых функций, а m_1 и m_2 — эффективные массы электронов в граничащих слоях. При расчетах эффективную массу электронов вблизи уровня Ферми в Zr и Au принимали равной массе свободного электрона m_0 , значения остальных параметров материалов слоев исследуемой структуры, использовавшихся в расчетах, приведены в табл. 1.

Спектр туннельной прозрачности структуры $Zr/ZrO_2(Y)/Au/SiO_2/n^+-Si T(E)$ (рис. 5) немонотонный — в нем имеется ряд пиков (при $E \le 8$ эВ). соответствующих уровням размерного квантов асимметричной квантовой вания яме ZrO₂(Y)/Au/SiO₂. Средний энергетический зазор между уровнями составляет ~1 эВ. Ранее [24] методом баллистической электронной микроскопии/спектроскопии были экспериментально измерены значения энергии уровней размерного квантования в наночастицах Аи в пленках $ZrO_{2}(Y)$, сформированных в тех же условиях, что и структуры, исследованные в настоящей работе. Было установлено, что средний энергетический зазор между уровнями размерного квантования в наночастицах Au диаметром $D \approx 2$ нм вблизи уровня Ферми составляет ~0.7 эВ. Результаты баллистической электронной микроскопии срав-



Рис. 6. Расчетные ВАХ двухбарьерной структуры $Zr/ZrO_2(Y)/Au(2 \text{ нм})/SiO_2(3 \text{ нм})/n^+$ -Si для значений d_1 : 0.5 (*I*); 1 нм (×50) (*2*).

нивали с результатами расчетов энергетического спектра размерного квантования наночастиц Au в матрице $ZrO_2(Y)$ по модели сферической квантовой точки с конечной высотой потенциального барьера [16]. Было найдено удовлетворительное соответствие между результатами расчетов и эксперимента. Таким образом, как результаты модельных расчетов, проведенных в настоящей работе, так и данные ранних экспериментов свидетельствует о возможности проявления в исследованных структурах эффекта резонансного туннелирования электронов при 300 К. Осцилляции T(E) при E > 8 эВ обусловлены виртуальными резонансами при надбарьерном туннелировании.

На рис. 6 приведены модельные ВАХ двухбарьерной структуры Zr/ZrO₂(Y)/Au/SiO₂/ n^+ -Si для $d_1 = 1$ нм (соответствует развертке V_g в прямом направлении в состоянии с высоким сопротивлением) и для $d_1 = 0.5$ нм (соответствует развертке V_g в обратном направлении в состоянии с низким сопротивлением). Туннельный ток через двухбарьерную структуру в случае инжекции электронов из филамента ($V_g < 0$) вычисляли по формуле [26]:

$$I_t(V_g) = \frac{eS}{2\pi\hbar} \int_0^0 N(E) T(E, V_g) dE, \qquad (10)$$

где

$$N(E) = \frac{m_e k_{\rm B} T}{\pi \hbar^2} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_{\rm FZr} - E}{k_{\rm B} T}\right) \right], \qquad (11)$$

S — эффективная площадь поперечного сечения наночастицы Au, \hbar — постоянная Планка, $k_{\rm B}$ — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Поскольку модельные расчеты проводили для области $V_g < -4$ B, в которой на экспериментальных ВАХ контакта АСМ-зонда с исследуемой

структурой $ZrO_2(Y)$ -наночастица-Au/SiO₂/ n^+ -Si наблюдалось отрицательное дифференциальное сопротивление, обратным током (из подложки n^+ -Si в филамент) пренебрегали.

На модельных ВАХ (рис. 6) в области $-6 \text{ B} < V_a <$ <-4 В (т.е. в той же области напряжений, в которой в эксперименте наблюдалось отрицательное лифференциальное сопротивление на ВАХ контакта АСМ-зонда с образцом) присутствуют пики, обусловленные резонансным туннелированием электронов в двухбарьерной структуре $Zr/ZrO_2(Y)/Au/SiO_2/n^+$ -Si. Амплитуды пиков на модельных ВАХ по порядку величины соответствуют амплитудам пиков на экспериментальных ВАХ. Сдвиг положений максимумов I_t на ВАХ по оси V_g связан с различной толщиной слоя $ZrO_2(Y)$ между слоями Zr и Au d_1 и, соответственно, с перераспределением напряжения между первым и вторым барьерами двухбарьерной структуры. Таким образом, сравнение результатов моделирования и эксперимента свидетельствует о том. что. несмотря на весьма упрощенную модель, используемую в настоящей работе, наблюдаемые на экспериментальных ВАХ пики могут быть связаны с резонансным туннелированием электронов между филаментом и подложкой n^+ -Si через размерно-квантованные электронные состояния в наночастицах Аи.

Как показал расчет, наибольший вклад в общий туннельный ток вносит туннелирование через размерно-квантованные уровни в слое Au, расположенные вблизи уровня Ферми в Zr E_{FZr} (для моделируемой структуры соответствующий пик T(E) показан стрелкой на рис. 5). При $E \le E_{FZr}$ $T(E) \rightarrow 0$, а при $E \ge E_{FZr} N(E) \rightarrow 0$. Общее количество резонансных пиков на ВАХ определяется количеством уровней размерного квантования в наночастицах Au, которые пройдет уровень Ферми $E_{\rm F}$ в материале филамента в ходе развертки V_{g} . Следует подчеркнуть, что согласно проведенным расчетам бо́льшая часть V_g падает на слое SiO₂ и в области пространственного заряда на границе SiO₂-Si, так что в условиях настоящего эксперимента уровень Ферми филамента проходит не более одного-двух уровней размерно-квантованных состояний в наночастицах Аи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе в ходе экспериментального исследования процессов резистивного переключения в тонких пленках $ZrO_2(Y)$ с внедренными наночастицами Au на подложках n^+ -Si(001) обнаружены участки отрицательного дифференциального сопротивления на BAX контакта ACMзонда с поверхностью исследованных структур. Результаты моделирования показывают, что указанные особенности BAX могут быть связаны с резонансным туннелированием электронов из проводящих филаментов в $ZrO_2(Y)$, сформированных под действием потенциала ACM-зонда, в подложку n^+ -Si через размерно-квантованные электронные состояния в наночастицвх Au нанометровых размеров (диаметр 2–3 нм). Значительная часть напряжения между ACM-зондом и подложкой n^+ -Si падает в области пространственного заряда вблизи границы раздела SiO₂- n^+ -Si.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Правительством РФ (грант № 14.У26.31.0021). Измерения методом туннельной АСМ выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования — Научно-образовательного центра "Физика твердотельных наноструктур" Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ouyang J.* Emerging Resistive Switching Memories. Berlin–Heidelberg: Springer, 2016. 93 p.
- Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / Eds. Ielmini D., Waser R. Stuttgart: Wiley-VCH, 2016. 784 p.
- Waser R., Dittmann R., Staikov G. et al. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 2632. doi 10.1002/adma.200900375
- Conductive Atomic Force Microscopy: Applications in Nanomaterials / Ed. Lanza M. Stuttgart: Wiley-VCH, 2017. 384 p.
- Lanza M. // Mater. 2014. V. 7. № 3. P. 2155. doi 10.3390/ ma7032155
- Jeong D.S., Thomas R., Katiyar R.S. et al. // Rep. Prog. Phys. 2012. V. 75. № 7. P. 076502. doi 10.1088/0034-4885/75/7/076502
- Filatov D., Antonov D., Antonov I. et al. // J. Mater. Sci. Chem. Engin. 2017. V. 5. P. 8. doi 10.4236/msce.2017.51002
- Guan W., Long S., Jia R. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. № 6. P. 062111. doi 10.1063/1.2760156
- Cho S.H., Lee S., Ku D.Y. et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 447–448. P. 68. doi 10.1016/j.tsf.2003.09.024

- Gorshkov O., Antonov I., Filatov D. et al. // Adv. Mat. Sci. Engin. 2017. P. 1759469. doi 10.1155/2017/1759469
- 11. Горшков О.Н., Антонов И.Н., Филатов Д.О. и др. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 1. С. 72. doi 10.1134/ S1063785016010089
- 12. Лапшина М.А., Филатов Д.О., Антонов Д.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 8. С. 35.
- Chang L.L., Esaki L., Tsu R. // Appl. Phys. Lett. 1974.
 V. 24. № 11. P. 593. doi 10.1063/1.1655067
- González-Cordero G., Jiménez-Molinos F., Bautista Roldán J. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2017. V. 35. № 1. P. 01A110. doi 10.1116/1.4973372
- 15. *Tsu R., Esaki L. //* Appl. Phys. Lett. 1973. V. 22. № 11. P. 562. doi 10.1063/1.1654509
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика: нерелятивистская теория. М:. Наука, 1989. 752 с.
- Zenkevich A., Lebedinskii Yu., Gorshkov O. et al. // Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocompositess / Ed. Reddy B. Rijeka: InTech, 2011. P. 317.
- Filatov D.O., Lapshina M.A., Antonov D.A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2010. V. 245. P. 012018. doi 10.1088/ 1742-6596/245/1/012018
- 19. Physical Properites of Semiconductors. New Semiconductor Materials Database. http://www.matprop.ru/.
- Perevalov T.E., Shaposhnikov A.V., Nasyrov K.A. et al. // Defects in HIgh-k Gate Dielectric Stacks: Nano-Electronic Semiconductor Devices / Ed. Gusev E.V. Berlin-Heidelberg: Springer, 2006. P. 423.
- 21. Ludeke R., Bauer A., Cartier E. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. № 6. P. 730. doi 10.1063/1.114114
- Физико-химические свойства окислов. Справочник / Ред. Самсонов Г.В. и др. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
- 23. Таблицы физических величин. Справочник. / Ред. Кикоин И.К. и др. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- 24. Filatov D., Guseinov D., Antonov D. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 57337. doi 10.1039/C4RA10236C
- 25. Quattropani L., Maggio-Aprile I., Niedermann P., Fisher O. // Phys. Rev. B 1998. V. 57. № 11. P. 6623. doi 10.1103/PhysRevB.57.6623
- Weisbuch C., Vinter B. Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and Applications. New York: Academic Press, 1991. 448 p. doi 10.1002/adma.19920040619

Observation of Quantum-Size Effects during Study of Resistive Switching in Dielectric Films with Au Nanoparticles by Tunnelling Atomic Force Microscopy

D. O. Filatov, I. A. Kazantseva, D. A. Antonov, I. N. Antonov, M. E. Shenina, O. N. Gorshkov

Resistive switching in thin $(5-10 \text{ nm}) \text{ ZrO}_2(Y)$ films with Au nanoparticles was studied by tunneling atomic force microscopy. The negative differential resistance regions were observed in the current–voltage curves of individual filaments formed under the probe potential. The negative differential resistance was related to the resonant electron tunneling through the size-quantized electronic states in the Au nanoparticles with a discrete energy spectrum built in the filaments.

Keywords: memristor, resistive switching, tunneling atomic force microscopy, metal nanoparticles, size quantization.