

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования

«Воронежский государственный технический университет»



На правах рукописи

ШАКУРОВ АЛЕКСАНДР РУСТАМОВИЧ

Влияние состава и структуры нанокompозитов CoFeB-SiO_2 , CoFe-SiO_2 , Co-SiO_2 на
мемристивные свойства элементов М/НК/Д1/Д2/М

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

профессор

Ситников Александр Викторович

Воронеж – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 Литературный обзор.....	15
1.1 История открытия мемристового эффекта.....	15
1.2 Основные принципы резистивного переключения в мемристовых структурах.....	17
1.3 Перспективы и актуальные проблемы применения мемристоров в современной электронике.....	26
1.4 Особенности использования композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ в качестве элементов нейроморфных вычислительных систем.....	33
ГЛАВА 2 Методика получения и измерения образцов.....	37
2.1 Описание методики получения образцов.....	37
2.2 Описание методики измерения мемристовых характеристик.....	44
ГЛАВА 3 Рентгенофазовый анализ полученных структур.....	50
3.1 Рентгенофазовый анализ плёнок функциональных слоёв.....	50
3.1.1 Структура плёнки LiNbO_3	50
3.1.2 Структура плёнки $\text{ZrO}_2(\text{Y})$	53
3.1.3 Структура плёнки Si	55
3.1.4 Структура плёнки Ta_2O_5	55
3.1.5 Структура плёнки Nb_2O_5	56
3.1.6 Структура плёнки V_2O_5	57
3.1.7 Структура плёнки Cr_2O_3	58
3.2 Рентгенофазовый анализ плёнок нанокompозитов.....	59
3.2.1 Структура плёнки нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$	59
3.2.2 Структура плёнки нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$	61
3.2.3 Структура плёнки нанокompозита $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$	63
3.2.4 Структура плёнки нанокompозита $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$	66
3.3 Рентгенофазовый анализ многослойных структур.....	68

3.3.1 Многослойные структуры $[\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ и $[\text{CoFe-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$	69
3.3.2 Многослойная структура $[\text{Cr}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$	72
3.3.3 Многослойная структура $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ и $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$	76
3.3.4 Многослойные структуры $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5]_{50}$ и $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5]_{50}$	82
3.4 Анализ результатов структурных исследований.....	85
ГЛАВА 4 Электрические свойства нанокompозитов.....	92
4.1 Влияние электрического поля на электротранспортные свойства нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$	92
4.2 Влияние электрического поля на электротранспортные свойства нанокompозита $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$	99
4.3 Сравнительный анализ влияния электрического поля на электротранспортные свойства нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$	104
4.4 Влияние термической обработки на электротранспортные свойства нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$	111
ГЛАВА 5 Анализ мемристивных свойств исследуемых структур М/НК/Д/М и М/НК/Д1/Д2/М.....	114
5.1 Анализ мемристивных свойств структур на основе нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и функционального слоя LiNbO_3	114
5.1.1 Мемристивные свойства структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$	114
5.1.2 Влияние термической обработки на мемристивные свойства структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$	126
5.2 Анализ мемристивных свойств структур на основе нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и функционального слоя $\text{ZrO}_2(\text{Y})$	133

5.2.1 Анализ мемристивных свойств структур $(\text{CoFeB})_x$ $(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})$	134
5.2.2 Исследование влияния наличия бора в составе нанокомпозита на мемристивные свойства структур с функциональным слоем $\text{ZrO}_2(\text{Y})$	152
5.3 Исследование влияния введения дополнительной диэлектрической прослойки на мемристивные свойства и степень внутренней нелинейности в структурах $\text{CoFeB-SiO}_2/\text{LiNbO}_3$	157
5.3.1. Исследование влияния диэлектрической прослойки $\alpha\text{-Si}$	157
5.3.2. Исследование влияния диэлектрической прослойки Ta_2O_5 ..	165
5.4 Исследование влияния введения дополнительной диэлектрической прослойки на мемристивные свойства и степень внутренней нелинейности в структурах $\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})$	178
5.4.1 Исследование влияния диэлектрической прослойки Ta_2O_5 ...	179
5.4.2. Исследование влияния диэлектрической прослойки Nb_2O_5 ..	187
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	201
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	205
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	206
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	220
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	229
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	231

ВВЕДЕНИЕ

Нейроморфные технологии, использующие искусственные нейроны и синапсы, стали одним из ключевых направлений развития современной электроники, поскольку данные системы позволяют значительно более эффективно обрабатывать информацию и осуществлять вычислительные операции, нежели традиционные компьютеры на основе архитектуры фон Неймана. С начала 2023 г. по данному направлению исследований вышло более 2000 научных статей, причем многие сообщения публикуются в высокорейтинговых журналах группы Nature, а по оценкам источника в 2025 году мировой рынок технологических решений, разработанных на основе искусственного интеллекта составил приблизительно \$ 391 млрд. и к 2030 году достигнет \$ 1,81 трлн. Исследования в данной области ведут такие технологические лидеры, как IBM и Intel, а также ими занимаются ведущие мировые ВУЗы. В Российской Федерации в 2019 году также принята программа Национальной стратегии развития ИИ на период до 2030 года.

С развитием технологических изысканий в данной области стало ясно, что КМОП-устройства и схемы не оптимальны для эффективной аппаратной реализации нейронных сетей. Так, с переходом от единичных нейронных сетей к нейросетевым кластерам, таким как GPT-4 и другие сверхмасштабные ИНС, стало очевидно, что, несмотря на способность превосходить человеческие возможности в отдельных аспектах, энергопотребление таких ИНС значительно превышает энергопотребление человеческого мозга, имея при этом гораздо меньший масштаб нейронной сети (например, обучение AlphaGo Zero выполнялось с использованием 64 графических процессоров и 19 центральных процессоров, а выполнение логического вывода осуществлялось четырьмя тензорными процессорами).

Таким образом, возникает необходимость в реализации принципиально новой архитектуры вычислений, поскольку классические устройства (на базе архитектуры фон Неймана) имеют ряд ограничений в отношении

энергопотребления и быстродействия, связанных с физическим разделением памяти и центрального процессора.

Широкие возможности применения в нейронных системах имеют мемристоры – элементы, способные изменять значение своего электрического сопротивления в зависимости от приложенного заряда и благодаря этому обладающие нелинейными резистивными характеристиками, которые могут быть использованы для моделирования биологически подобных синапсов, что, в свою очередь, может не только повысить вычислительную эффективность нейронных сетей, но и позволить реализовать их на аппаратном уровне, объединив функции памяти и вычислительного ядра в одном элементе.

Наиболее перспективными мемристивными элементами в настоящее время являются структуры конденсаторного типа металл-диэлектрик-металл (М/Д/М). Однако в них образование проводящих каналов в Д связано с дефектами на интерфейсе М/Д. Поэтому возникает нестабильность переключений, разброс параметров мемристоров от элемента к элементу, высокие напряжения при формовке образцов. Наш подход, позволяющий решить данные проблемы, заключается в использовании нанокompозитов (НК) металл-диэлектрик (с концентрацией металлической фазы до порога перколяции) в качестве материала электрода. При этом за счет распределения протекания тока в НК по проводящим каналам появляется возможность формировать многофиламентную структуру проводимости в функциональном слое мемристора. Весьма обнадеживающее подтверждение данного подхода было продемонстрировано в структуре $\text{Cr/Cu/Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr/Cu/Cr}/\text{ситалл}$, где удалось достичь устойчивых биполярных резистивных переключений в широком диапазоне концентраций металлической фазы НК образцов, отношения высокоомного (R_{off}) к низкоомному (R_{on}) резистивному состоянию $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \sim 100$ с количеством устойчивых циклов РП (выносливостью) $> 10^5$, времени удержания резистивных состояний более 10^4 секунд, многоуровневого характера РП (пластичность РС) мемристоров. Однако недостатками данной структуры являются относительно

невысокая термическая устойчивость свойств и низкая временная стабильность индуцированных резистивных состояний.

В связи с вышеизложенными фактами возникают следующие вопросы: Насколько универсален данный подход в формировании многофиламентного резистивного переключения в структурах М/НК/Д/М? Каковы основные закономерности влияния топологии и состава функциональных слоев на физические процессы обратимого резистивного переключения в данных структурах? Возможно ли на их основе создать образцы с оптимальным комплексом мемристивных свойств? Решению этих вопросов и посвящена данная работа.

Цель работы: установить основные закономерности влияния топологии и состава функциональных слоев на физические процессы обратимого резистивного переключения в конденсаторных мемристивных структурах на основе оксидов металлов при использовании в качестве электрода нанокompозита металл-диэлектрик и создать тестовый элемент с комплексом оптимальных мемристивных свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи:**

1. Методом ионно-лучевого распыления (ИЛР) синтезировать тестовые мемристивные структуры М/НК/Д1/Д2/М [*].

2. Синтезировать пленки НК - $((\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}, (\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}, (\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$ и Д - $(\text{LiNbO}_3, \text{ZrO}_2(\text{Y}), \text{Ta}_2\text{O}_5, \text{Nb}_2\text{O}_5, \alpha\text{-Si})$, а также многослойных структур (МС) $[(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}, [(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}, [\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}]_{50}, [\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}, [\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}, [\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}, [\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$.

3. Выявить структуру и её превращения при термической обработке синтезированных пленок НК, Д и МС.

4. Определить влияние сильных электрических полей на проводимость НК $((\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}, (\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x})$.

5. Выявить физические причины влияния состава НК и диэлектрических слоев на параметры обратимых РП в исследуемых структурах.

6. Установить механизмы влияния термической обработки на параметры обратимых РП в исследуемых структурах.

7. Провести сравнительный анализ влияния состава исследуемых мемристивных структур на параметры обратимых РП.

8. Доказать универсальность подхода реализации многофиламентного резистивного переключения в конденсаторных мемристивных структурах на основе оксидов металлов при использовании в качестве электрода нанокompозита металл-диэлектрик.

[*] $(\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл},$
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл},$
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл},$
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл},$
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл},$
 $\text{Cu}/(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл},$
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}).$

Научная новизна работы:

1. Экспериментально показана универсальность метода формирования многофиламентного резистивного переключения в пленках оксидов металлов при использовании в качестве одного из электродов нанокompозита металл-диэлектрик с концентрацией металлической фазы до порога перколяции.

2. Выявлены механизмы необратимого изменения электрической проводимости нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ при резистивном нагреве пленки, связанные с процессом выделения на поверхности металлических наногранул атомов металла, внедренных в диэлектрическую матрицу в процессе синтеза НК, уменьшением концентрации локализованных состояний, участвующих в процессе электропереноса в

диэлектрической прослойке между металлическими частицами и изменением формы частиц от вытянутых в направлении роста пленки к сферическим.

3. Обнаружена стабилизация проводящих филаментов в $ZrO_2(Y)$ в процессе обратимого резистивного переключения при наличии атомов В в составе НК, которая может быть связана с взаимодействием атомов бора с Zr в кислородных вакансиях.

4. Выявлено, что определяющим механизмом проводимости в исследуемых мемристивных структурах в низкоомном резистивном состоянии при добавлении прослоек Ta_2O_5 и Nb_2O_5 является надбарьерная эмиссия электронов с последующим переносом носителей через пленку (эффект Шоттки), а при добавлении $\alpha-Si$ – туннельная инжекция Фаулера-Норгейма через самоорганизующуюся пленку SiO_2 .

Практическая значимость работы:

1. Впервые синтезированы конденсаторные структуры М/НК/Д1/Д2/М и комплексно исследован проявляющийся в них мемристивный эффект [*].

2. Определена удельная рассеиваемая мощность ($0,05 \text{ Вт/мм}^2$) для структур $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/M/\text{ситалл}$ и $M/(Co_{50}Fe_{50})_x(SiO_2)_{100-x}/M/\text{ситалл}$, приводящая к необратимому изменению удельного электрического сопротивления НК за счет резистивного нагрева образцов.

3. Показана возможность подавления эффекта стабилизации кислородных вакансий в пленке $ZrO_2(Y)$ при взаимодействии их с бором путем введения прослойки оксидов металлов V группы (Ta_2O_5 и Nb_2O_5), выступающих для оксида циркония резервуаром кислородных вакансий.

4. Степень нелинейности ВАХ в низкоомном состоянии образцов для структур $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Cr/Cu/Cr/\text{ситалл}$ и $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/ZrO_2(Y)/Cr/Cu/Cr/\text{ситалл}$ увеличивается при введении прослоек Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , что важно для создания пассивных матриц мемристивных элементов.

5. Получен тестовый мемристивный элемент на основе структуры $Cu/(CoFeB)_{34,4}(SiO_2)_{65,6}/ZrO_2(Y)/Ta_2O_5/Cr/Cu/Cr$ с оптимальным комплексом

мемристивных свойств, а именно отношением $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \approx 145$, устойчивой временной стабильностью резистивных состояний в течение, как минимум, 60 минут и их высокой пластичностью (более 15 промежуточных РС), а также достаточной циклической выносливостью резистивных переключений (более 10^5 устойчивых циклов).

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Структуры М/НК/Д1/Д2/М [**] показали стабильные биполярные резистивные переключения, пластичность резистивных состояний и удовлетворительную временную стабильность, что обусловлено многофиламентным механизмом формирования проводящих каналов в диэлектрической пленке за счет использования в качестве электрода нанокompозита металл-диэлектрик составом до порога протекания.

2. В конденсаторных структурах М/НК/М/ситалл, где НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ с концентрацией металлической фазы до порога перколяции при протекании электрического тока происходят необратимые изменения резистивных свойств гетерогенной пленки

за счет ее резистивного нагрева, что обусловлено тремя релаксационными процессами:

- уменьшением удельного электрического сопротивления, связанным с выделением на поверхности металлических наногранул атомов металла, внедренных в диэлектрическую матрицу в процессе синтеза НК (в диапазоне удельной рассеиваемой мощности от $0,05 \text{ Вт/мм}^2$ до 1 Вт/мм^2);

- увеличением удельного электрического сопротивления, связанным с уменьшением концентрации локализованных состояний, участвующих в процессе электропереноса в диэлектрической прослойке между металлическими частицами (при удельной рассеиваемой мощности более 1 Вт/мм^2);

- изменением формы частиц от вытянутых в направлении роста пленки к сферическим.

3. В мемристивной структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ наблюдается ограниченное

число обратимых резистивных переключений за счет стабилизации кислородных вакансий в проводящих каналах оксида циркония, стабилизированного иттрием, за счет взаимодействия с атомами бора, диффундирующими в диэлектрик из НК.

4. Наличие прослоек оксида Ta и Nb подавляет процесс стабилизации кислородных вакансий в проводящих каналах оксида циркония, стабилизированного иттрием, в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, так как эти оксиды выступают резервуарами кислородных вакансий для оксида циркония.

5. Введение прослоек оксидов Ta и Nb в структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ увеличивает величину отношения $I(U)/I(U/2)$, характеризующую степень нелинейности низкоомной ветви ВАХ относительно структур без прослоек за счет увеличения высоты барьера Шоттки.

[**] $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (18,9 ат. % < x < 42,1 ат.%), $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (16,5 ат.% < x < 37,3 ат.%), $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (16,5 ат.% < x < 37,3 ат.%), $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (26,4 ат. % < x < 38,9 ат. %), $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (18,9 ат. % < x < 33,4 ат. %), $\text{Cu}/(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (23,9 ат. % < x < 38,9 ат. %), $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (21,4 ат. % < x < 37,3 ат. %) и $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (18,9 ат. % < x < 37,3 ат.%)

Достоверность

Основные результаты и выводы диссертации были сделаны на основе анализа экспериментальных данных, полученных на достаточно большом количестве исследованных образцов, различающихся элементным составом и концентрацией металлической фазы, при этом сохранялась воспроизводимость аналогичных свойств при синтезе партий с одинаковыми параметрами получения. В работе

применялись проверенные методики напыления, термической обработки, измерения электрофизических параметров и математического анализа полученных результатов, составленные на основе многолетнего опыта коллектива кафедры твердотельной электроники имени В.Г. Колесникова ВГТУ в работе с современными технологиями микро- и нанoeлектроники. Кроме того, был проанализирован достаточно большой массив литературных данных. Обсуждение полученных результатов и подготовка работ к публикации проводились при участии доктора физико-математических наук, профессора Ситникова Александра Викторовича, доктора физико-математических наук, профессора Калинина Юрия Егоровича, доктора физико-математических наук Рылькова Владимира Васильевича, кандидата физико-математических наук Никонова Александра Евгеньевича, кандидата физико-математических наук, доцента Костюченко Александра Викторовича, кандидата физико-математических наук, доцента Бабкиной Ирины Владиславовны. Всё вышеперечисленное подтверждает достоверность полученных результатов и выводов диссертационного исследования.

Апробация работы

Результаты диссертации представлялись на следующих научных выставках и конференциях: Выставка-конкурс научно-технических достижений студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий «Дни науки ВГТУ» (Воронеж, апрель 2026);⁶⁶ Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, апрель 2026); Российский форум Микроэлектроника 2025 (Федеральная территория «Сириус», сентябрь 2025); XXVI Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2025);⁶⁵ Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, апрель 2025);⁶⁴ Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, апрель 2024); XVIII Международная научно-практическая конференция «Антропоцентрические науки

в образовании» (Воронеж, апрель 2023); 63 Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, апрель 2023); XXV Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, сентябрь 2022); 10 (15) Международный семинар «Физика сегнетоэластиков» (Воронеж, сентябрь 2022).

Публикации

По теме диссертационного исследования опубликовано 37 научных работ, из которых 8 опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК, 7 соответствуют перечню рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук по научной специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния» (по состоянию на 29.04.2026), 2 индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, подана 1 заявка на изобретение.

Связь работы с научными программами и проектами

Диссертационное исследование поддержано стипендией Президента Российской Федерации для аспирантов и адъюнктов, проводящих научные исследования в рамках реализации приоритетов научно-технологического развития Российской Федерации (протокол Совета от 19.06.2024 г. № 13-пр/18).

В основу диссертации положены результаты исследований по следующим научно-исследовательским программам и проектам:

- Нелинейные явления и кинетика реакций в самоорганизующихся материалах и катализируемых ростовых процессах (FZGM-2026-0003, 2026 год);
- Принципы создания новых мемристорных структур конденсаторного типа диэлектрик-наноккомпозит с оптимальным набором эксплуатационных характеристик (Проект РНФ №25-29-00215, 2025-2026);
- Проект РНФ №25-19-90201 совместно с НИЦ «Курчатовский институт» (2026).

Личный вклад автора

Автор принимал участие в разработке технологии и исследовании структуры и электрофизических параметров полученных образцов, обработке и обобщении результатов средствами вычислительной техники, подготовке публикаций. Экспериментальные данные по исследованию структуры, электрофизических, мемристивных и селекторных свойств нанокompозитных систем, представленных в диссертационном исследовании, получены автором лично.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трех приложений. Основная часть работы изложена на 232 страницах, содержит 159 рисунков и 7 таблиц.

ГЛАВА 1 Литературный обзор

В данной главе рассмотрены литературные данные об истории открытия и физической природе мемристивного эффекта, основных механизмах резистивного переключения в мемристорах, потенциале и актуальных проблемах их применения, преимуществах нанокompозитных структур при использовании их в качестве одного из электродов мемристивной структуры.

1.1 История открытия мемристивного эффекта

Мемристивный эффект – изменение электрического сопротивления в зависимости от прошедшего через элемент электрического заряда.

Впервые явление гистерезисного переключения сопротивления в тонких оксидных плёнках наблюдалось Т. Хикмоттом в 1962 году. В своей работе он сообщил о низкочастотном отрицательном дифференциальном сопротивлении в анодных оксидах Nb, Ta, Ti, Zr, Si и Al, что фактически было одним из первых наблюдений резистивного переключения в МДМ-структурах [15].

Термин «мемристор» и само существование мемристивного эффекта в 1971 году предположил американский исследователь Леон Чуа. Согласно его гипотезе, существует четыре основных физических величины, с помощью которых можно описать электрическую цепь: «Сила тока (I), напряжение (u), заряд (q) и магнитный поток (φ). Связь между этими величинами реализуется в базовых электротехнических элементах. Сила тока и напряжение – в резисторах, напряжение и заряд – в конденсаторах, магнитный поток и сила тока – в катушках индуктивности. Помимо этого, существуют математические соотношения, связывающие силу тока и заряд через интеграл по времени, а также закон Фарадея-Максвелла, объединяющий напряжение и магнитный поток. Однако элемента, связывающего магнитный поток и заряд, на данный момент не существовало» [16].

Л. Чуа, проведя исследования, предложил заполнить пробел, введя новый элемент – мемристор (от англ. Memory – память и resistance – сопротивление), а также предположил соотношение, связывающее магнитный поток и заряд с помощью нового параметра M – мемристивности, которым должны были обладать мемристоры:

$$d\varphi = Mdq \quad (1)$$

где M – мемристивность.

Графическая интерпретация гипотезы Л.Чуа о четырех основных физических величинах представлена на рисунке 1.1.

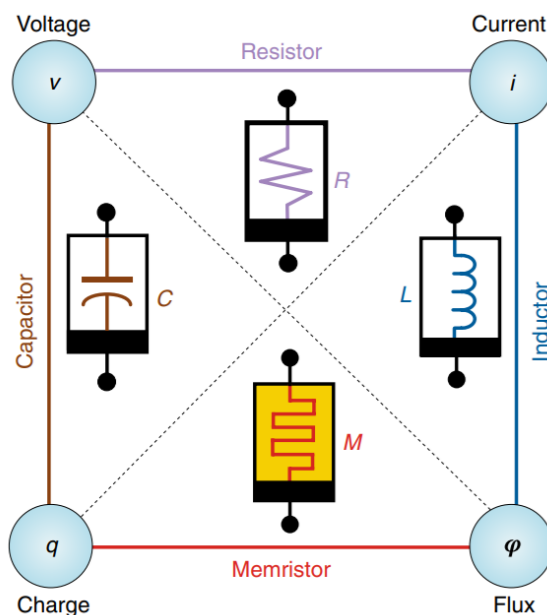


Рисунок 1.1 – Иллюстрация гипотезы Л. Чуа о четырех основных двухполюсных элементах электрической цепи [17]

Но несмотря на то, что Л. Чуа опубликовал свою теоретическую модель в 1971 году, получить реальный прототип мемристора получилось значительно позже: это удалось в 2008 году группе ученых из компании HP под руководством специалиста по химической физике и нанотехнологиям Стэна Уильямса (Stan Williams). «Элемент представлял собой тонкую пленку $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$, толщиной 50нм, расположенную между платиновыми электродами. В отличие от предложенной ранее теоретической модели, данный прототип не накапливал заряд и не поддерживал магнитный поток. Тем не менее, указанный элемент

получил название мемристора, причем данная точка зрения получила поддержку и со стороны Л. Чуа» [18].

С 2010 года началось активное исследование мемристивного эффекта различными научными группами по всему миру, направленное не только на поиск более эффективных материалов, но и изучение природы самого эффекта.

1.2 Основные принципы резистивного переключения в мемристивных структурах

Конструктивно типичный мемристор представляет собой структуру металл — диэлектрик — металл (МДМ), между двумя металлическими электродами которого располагается тонкий (5–50 нм) слой оксида переходного металла — HfO_2 , Ta_2O_5 , TiO_2 , NbO_x , ZnO , а также сложных перовскитов AgHfO_3 , BiFeO_3 или церийсодержащих материалов [19].

В классическом представлении, основанном на работах С.Уильямса, явление изменения сопротивления в мемристивных элементах можно представить с помощью следующей модели.

Элемент состоит из двух областей (Рисунок 1.2). Первая область длиной w имеет высокую концентрацию кислородных вакансий (например, TiO_{2-x}) и обладает низким сопротивлением (R_{on}).

Вторая область – область оксида (TiO_2) шириной $D-w$, имеющая более высокое сопротивление (R_{off}) [20].

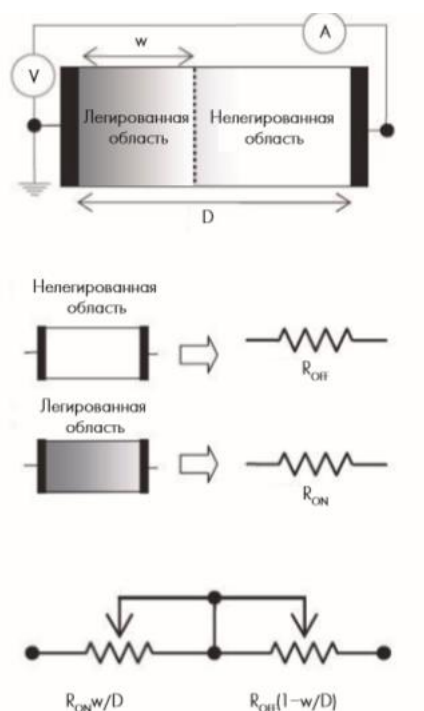


Рисунок 1.2 – Структура и эквивалентная цепь идеального мемристора

При таком приближении мемристивный элемент можно представить как два резистора, подключенных последовательно. Соответственно, общее сопротивление мемристора будет определяться как сумма сопротивлений легированной и нелегированной частей [21].

$$R = R_{on}(D - w(t)) + R_{off}w(t) \quad (2)$$

При приложении положительного напряжения к оксидной части происходит дрейф положительно заряженных кислородных вакансий в сторону отрицательного электрода и тем самым увеличивается длина участка с низким сопротивлением (w), пока оно не станет равным D . Происходит это за счёт восстановления области TiO_2 до TiO_{2-x} . Процесс, в результате которого мемристор переходит в низкоомное состояние обозначается как SET (включение). Графическая иллюстрация данного процесса показана на рисунке 1.3.

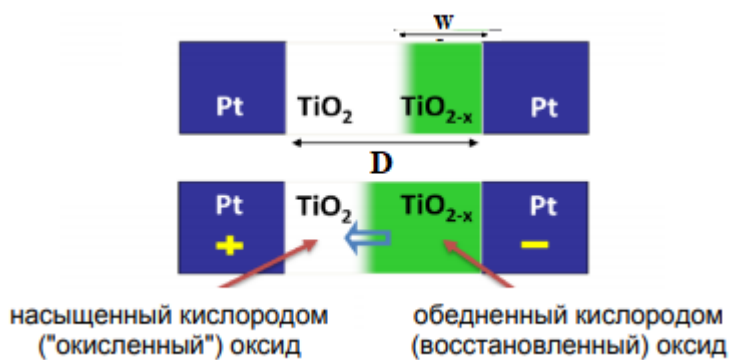


Рисунок 1.3 – Иллюстрация процесса переключения в состояние SET на примере структуры Pt/TiO₂/Pt

Если же приложить напряжение обратной полярности, вакансии начнут отталкиваться от положительного электрода, тем самым уменьшая размеры легированной области, пока w не станет равной 0. В таком состоянии мемристор обладает высоким значением сопротивления. Переход к данному состоянию обозначается RESET (выключение) и проиллюстрирован на рисунке 1.5. «Также могут существовать состояния с промежуточным значением сопротивления IRS» [22].

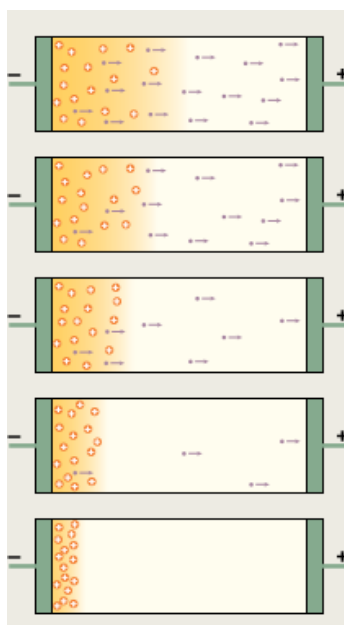
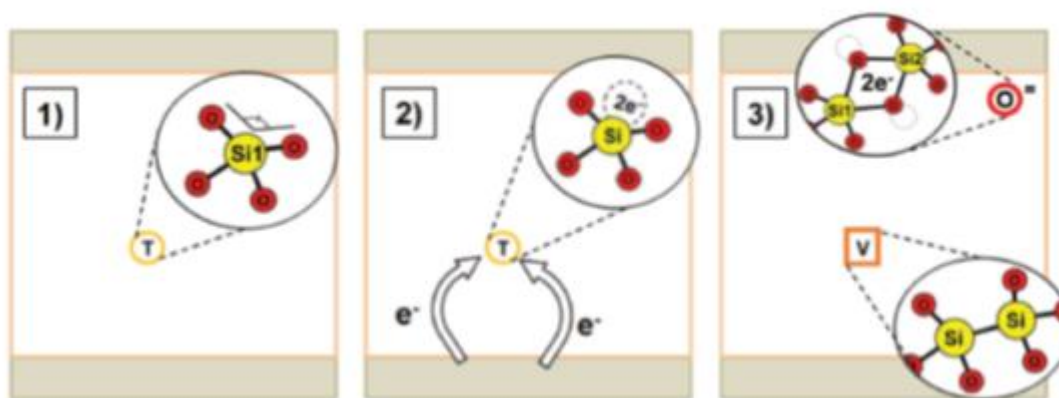


Рисунок 1.5 – Иллюстрация переключения в состояние RESET в структуре Pt/TiO₂/Pt, где оранжевыми кругами обозначены кислородные вакансии, а фиолетовыми – электроны [23]

Механизм формирования кислородных вакансий описан в работе [24].

Согласно данному механизму, формированию кислородных вакансий может способствовать инжекция электронов из электрода в оксид под действием электрического напряжения. «Инжектированные электроны при этом могут быть захвачены на ловушках, имеющихся в структуре аморфного $\alpha\text{-SiO}_2$, и создать области глубокого залегания в запрещенной зоне. Предполагается, что данные ловушки образованы благодаря широкому углу (более 132°) в связях атомов O-Si-O, имеющихся в аморфной сети. Наличие ловушек подтверждено исследованиями структуры, оптического поглощения и электронного парамагнитного резонанса. Ловушки способны вместить в себя до двух электронов, что сопровождается формированием напряжений в сети. В результате захвата двух электронов возникающий энергетический барьер для разрыва одной из Si-O связей, прилегающих к ловушке, снижается в среднем до 0.7 эВ, с барьерами, которые в некоторых местах могут быть 0.4 эВ. Приложенное электрическое напряжение может уменьшить этот барьер еще больше, что приводит к образованию пары: нейтральной кислородной вакансий V_O^0 и отрицательно заряженного межузельного иона O^{2-} . В отличие от других типов парных дефектов, например, положительно заряженная вакансия V_O^{2+} и отрицательно заряженный межузельный ион O^{2-} , нейтральная вакансия V_O^0 и отрицательно заряженный ион O^{2-} , созданные этим механизмом не могут легко рекомбинировать, так как нейтральная вакансия V_O^0 уже занята двумя электронами. После того как сформированные дефекты разделяются, межузельный ион O^{2-} может диффундировать в $\alpha\text{-LiNbO}_3$ и смещаться в электрическом поле к положительному электроду. Отметим, что образование нейтральной вакансии V_O^0 требует поддержания диффузии электронов от электрода через пленку $\alpha\text{-LiNbO}_3$ ». Этот механизм проиллюстрирован на рисунке 1.6.



1 – Сформированные широкоугольные связи O-Si-O в аморфной структуре выступают в качестве ловушек; 2 - Ловушка захватывает 2 электрона от подложки, уменьшая барьер для формирования дефекта; 3 - образуются нейтральная O вакансии (V) и активно диффундирующий ион O^{2-}

Рисунок 1.6 - Схема инжекции электронов, способствующая созданию кислородных вакансий в a-SiO₂ [24]

При данном рассмотрении, изменение длины участка с низким сопротивлением (w) происходит по закону (3).

$$\frac{dw(t)}{dt} = \frac{\mu_v R_{ON}}{D} i(t), \quad (3)$$

где μ_v - средняя подвижность ионов.

Интегрируя данную формулу, можно получить выражение (4) для w :

$$w(t) = \frac{R_{ON}}{D} q(t) \quad (4)$$

Подставив (4) в выражение (5), которое связывает напряжение с током, можно получить формулу для мемристивности элемента (6).

$$v(t) = \left(\frac{R_{ON} w(t)}{D} + R_{OFF} \left(1 - \frac{w(t)}{D} \right) \right) i(t) \quad (5)$$

$$M(q) = R_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_v R_{ON}}{D^2} \right) q(t) \quad (6)$$

Выражение (6) подтверждает теорию Л. Чуа о зависимости сопротивления от заряда, прошедшего через мемристор. Также важным является тот факт, что чем меньше D , тем больше мемристивность. Таким образом, в наномасштабных

элементах удастся добиться значительно большего показателя мемристивности, чем это было возможно в микроэлементах.

«Описанный выше процесс резистивного переключения в оксидных структурах получил название механизма изменения валентности или механизма окисления-восстановления» [22].

При этом надо отметить, что вольтамперная характеристика (ВАХ) классического мемристора при приложении синусоидального напряжения определенной частоты имеет вид петли гистерезиса (рисунок 1.7).

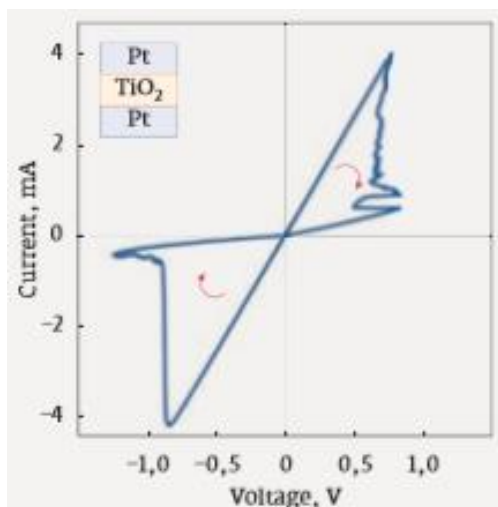


Рисунок 1.7 – ВАХ мемристивного элемента на базе Pt/TiO₂/Pt

Резистивное переключение (РП) в тонкопленочных материалах способно реализовываться по двум основным механизмам, зависящим от структуры элементов – униполярному и биполярному:

а) при биполярном механизме переключение в состояния высокого и низкого сопротивления происходит при приложении напряжений разной полярности (рисунок 1.8а). Этот тип преобладает в системах с электроактивированной миграцией ионов (кислородных вакансий или катионов металла) и обычно демонстрирует лучшую воспроизводимость и более узкое распределение пороговых напряжений [25].

б) при униполярном механизме переключения возможно добиться при приложении напряжений разного значения, но одинаковой полярности (рисунок 1.8б). Такой тип характерен преимущественно для термически активируемых

процессов и часто связан с термохимическим механизмом (TCM) резистивного переключения [26].

Однако известен также ряд материалов TiO_x , NiO_x , SrTiO_3 , в которых переключение может происходить как в униполярном, так и в биполярном режиме [27].

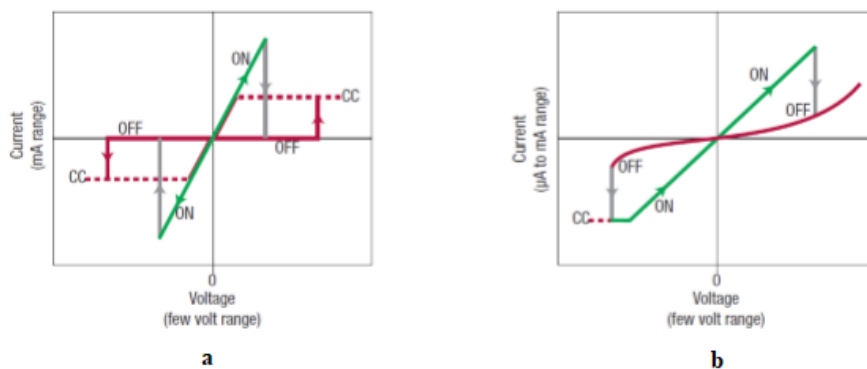


Рисунок 1.8 – Основные режимы переключения:

а) униполярный; б) биполярный [28]

Помимо стабильного (энергонезависимого) переключения, в ряде материалов наблюдается пороговое переключение, при котором низкоомное состояние сохраняется только при наличии напряжения выше некоторого значения. После снятия поля прибор самопроизвольно возвращается в R_{off} состояние. Такое поведение типично для оксидов с подвижными кислородными вакансиями (например, NbO_2 , Nb_2O_5) и используется для создания селекторов в кроссбар-массивах и осцилляторных нейронных схемах [29].

Наравне с механизмом изменения валентности (VCM), в современной литературе к основным физическим механизмам резистивного переключения в МДМ-структурах относят также электрохимическую металлизацию (ECM) и термохимический механизм (TCM) [25, 30]. Все они связаны с электрохимически индуцированным перемещением ионных частиц в активном слое и формированием/разрывом проводящих каналов (филаментов).

Модель формирования филаментов предполагает, что изначально элемент находится в состоянии с высоким значением сопротивления и не демонстрирует

эффекта резистивного переключения. Затем, в процессе формовки, во время пропускания через элемент электрического заряда, в структуре образца происходит формирование проводящего канала. «Образованный канал проводимости становится приоритетным участком для протекания тока и в результате происходит его нагревание под действием Джоулевской теплоты. За время разряда канал успевает перейти в расплавленное состояние. Такое повышение температуры способствует протеканию реакции в направлении диссоциации оксида» [31]. После этого происходит миграция оксида к стенкам канала, а металла – к его центру. Когда разряд прекращается, происходит быстрое остывание и затвердевание канала. Таким образом, после отключения напряжения образуется стабильный проводящий канал, а мемристор переходит в состояние с низким значением сопротивления (рисунок 1.9).

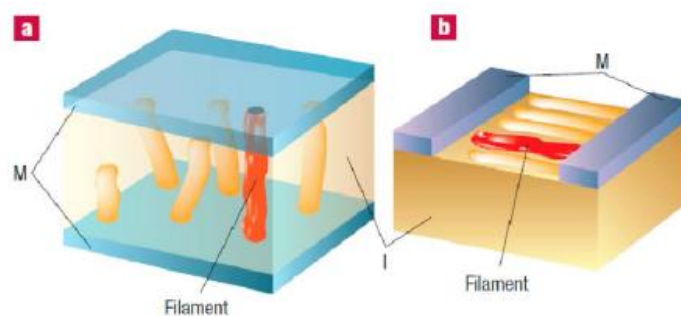
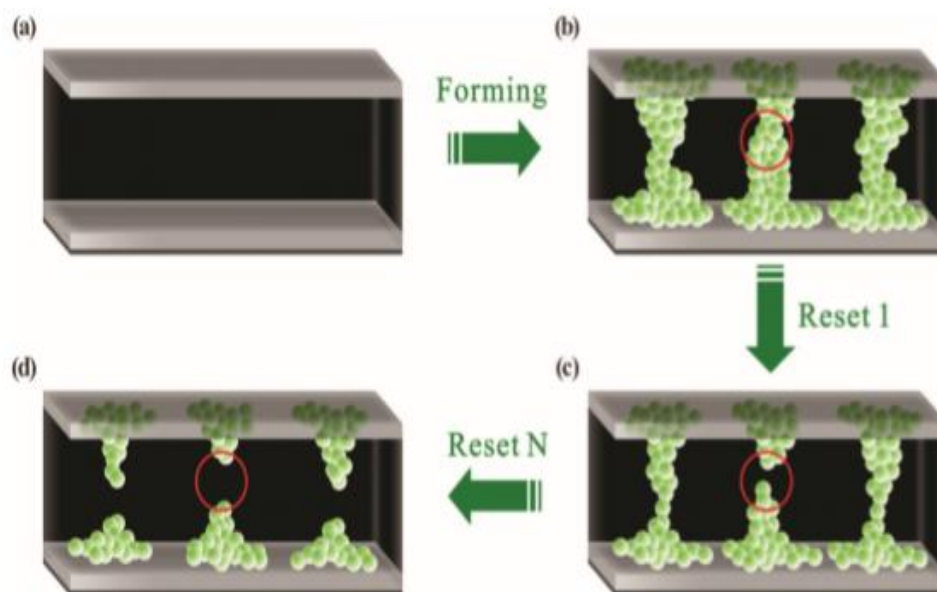


Рисунок 1.9 – Сформированный проводящий канал: а) в вертикальных структурах;
б) в горизонтальных структурах

При переключении элемента из состояния с низким сопротивлением в высокое происходит разрыв проводящего канала. Осуществляется это за счёт высокой плотности тока, протекающего через канал. При этом электроны начинают взаимодействовать с ионами металла, и атомы металла начинают смещаться в сторону анода. Происходит диффузия кислорода в место разрыва канала и рост слоя оксида, что приводит к увеличению сопротивления элемента (рисунок 1.10).



а - материал в исходном состоянии; б - материал в низкоомном состоянии (LRS) после процесса формовки; в - разрушение нитей проводимости в момент переключения из низкоомного состояния в высокоомное; д - материал в высокоомном состоянии (HRS)

Рисунок 1.10 – Иллюстрация механизма резистивного переключения за счёт формирования нитей проводимости [32]

Последующее переключение из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким протекает практически также, как и процесс формовки, однако затрагивает в основном область в месте разрыва канала [31].

Помимо филаментарного переключения, в ряде систем (например, $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, SrTiO_3 , легированные перовскиты) наблюдается интерфейсное переключение, при котором сопротивление меняется по всей площади электрода за счёт перераспределения кислородных вакансий вблизи интерфейса металл–оксид и модуляции высоты барьера Шоттки [33,34]. Такие приборы обладают аналоговым характером переключения и хорошо подходят для эмуляции синаптической пластичности.

1.3 Перспективы и актуальные проблемы применения мемристоров в современной электронике

Мемристивные элементы обладают рядом технологически привлекательных особенностей, выделяющих их на фоне классических устройств микроэлектроники. К таким особенностям можно отнести:

- а) энергонезависимость (в мемристоре происходит сохранение не заряда, а физического состояния системы с определенным сопротивлением);
- б) многоуровневость логических состояний, возможность использовать как в цифровых, так и в аналоговых системах (в мемристоре возможно реализовывать не только классические логические «0» и «1», но и некий спектр значений, расположенных между ними);
- в) неограниченное время хранения информации (хранение не заряда, а состояния сопротивления) [35].

Данные свойства обеспечивают мемристорам широкие возможности применения в таких сферах современной электроники, как компьютерная память нового поколения, обработка больших данных, системы управления и нейросети (рисунок 1.11).



Рисунок 1.11 – Потенциал применения мемристоров [36]

Так, мемристоры являются физической основой резистивной оперативной памяти (ReRAM, RRAM) — одного из наиболее перспективных кандидатов на роль универсальной памяти будущего, способной заменить как DRAM, так и

Flash-память. В статье Л. Г. Алексеевой «Новая электронная компонентная база. Мемристор» [35] приведена сравнительная таблица существующих и перспективных методов хранения памяти (рисунок 1.12).

Параметр <i>Parameter</i>	Flash NOR	Flash NAND	MRAM	PCM	FeRAM	ReRAM
Площадь ячейки <i>Cell area</i>	$10F^2$	$4F^2$	$20F^2 \rightarrow 8F^2$	$4F^2$	$22F^2$	$4F^2 \dots 8F^2$
Число циклов перезаписи <i>Number of rewriting cycles</i>	10^5	10^4	$>10^{12}$	10^9	$>10^{14}$	10^{12}
Затраты энергии на пДж/бит <i>Expenditure of energy per pJ/bit</i>	100	100	2	6	0,03	0.1
Напряжение записи/перезаписи, В <i>Recording/ rewriting voltage, V</i>	10	15	1.8	3	1,3...3,3	1...1,5
Напряжение считывания, В <i>Reading voltage, V</i>	1,8	1,8	1,8	1,2	1,3...3,3	0,1...0,5
Время перезаписи <i>Rewriting time</i>	1 μ s...10 ms	0,1...1 ms	35 ns	100 ns	40 ns	1...10 ns
Время хранения, лет <i>Data-hold time, years</i>	10	10	>10	>10	10	>10

Рисунок 1.12 – Сравнение параметров существующих и перспективных видов памяти

Как видно из результатов сравнения, мемристивная память сочетает низкую площадь ячейки с низкими энергозатратами, а также минимальное время перезаписи. Уникальной особенностью мемристора является его энергонезависимость – он сохраняет своё состояние после отключения питания. Соответственно, вычислительные машины, построенные с использованием ReRam потенциально не будут требовать загрузки, а при возобновлении питания будут сразу продолжать с места, где остановился пользователь во время предыдущего сеанса.

Кроме того, в 2026 году в журнале Physics World был описан мемристор на основе графена, сохраняющий работоспособность при экстремально высоких температурах (свыше 700 °C), что открывает путь к электронике, работающей в космических аппаратах, нефтегазовых скважинах и атомной энергетике [37].

Помимо «классических» применений в качестве энергонезависимой памяти, мемристивные структуры активно исследуются как элементная база нейроморфных вычислительных систем, реализующих вычисления непосредственно внутри элемента и устраняющих «узкое место» архитектуры фон Неймана [38]. Ключевую роль здесь играет аналоговый (многоуровневый)

характер резистивного переключения: вместо двух дискретных состояний прибор плавно изменяет проводимость под действием последовательности импульсов, эмулируя долговременную потенцию (LTP) и депрессию (LTD) биологических синапсов [39].

Так, в отличие от классических процессоров, где блоки памяти и вычислений физически разнесены, в нейроморфных чипах мемристорные ячейки выполняют одновременно роль синапсов (хранящих весовые коэффициенты) и каналов выполнения арифметических операций — векторно-матричного умножения. Эта операция, ключевая для всех нейронных сетей, реализуется за один такт по законам Ома и Кирхгофа в массивах мемристоров – кроссбарах, представляющих собой набор параллельных нанопроволок, пересекающихся другим набором нанопроволок, между которыми находится мемристивный материал (рисунок 1.13) [40]. При этом каждый мемристор может использоваться и как логический венти́ль, и как ячейка оперативной памяти [41]. Стоит также отметить, что технология получения такой структуры достаточно простая в сравнении с КМОП-технологией, с помощью которой создаются современные процессоры.

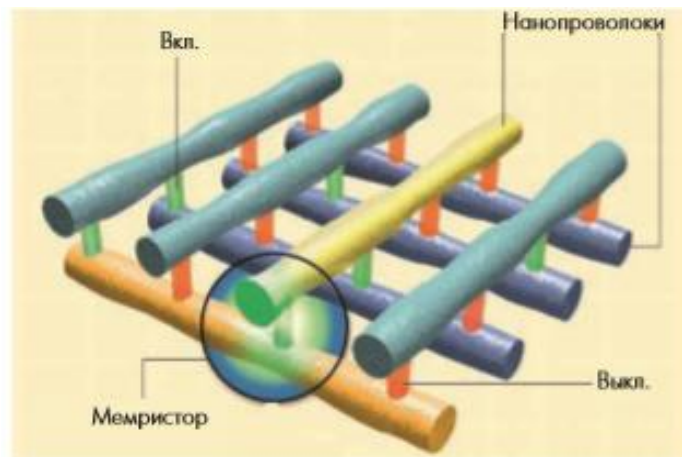


Рисунок 1.13 – Кроссбар-структура

В исследованиях [42,43] описывается создание различных нейроморфных вычислительных систем на базе кроссбаров с мемристорами: от калькуляторов до систем машинного обучения и распознавания изображений.

Массивы мемристоров, в свою очередь, могут быть использованы для эмуляции биологически подобных функций синаптической пластичности: долговременной потенциации и депрессии, спайково-зависимой пластичности (STDP), парной фасилитации и метапластичности (рисунок 1.14) [44].

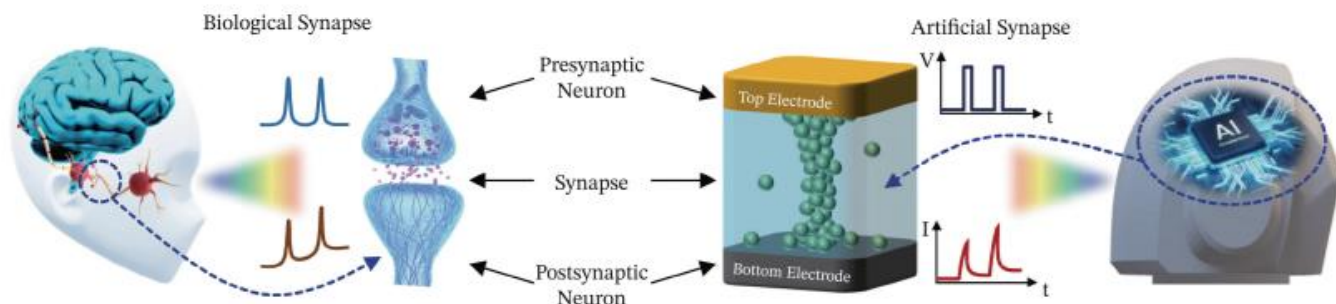


Рисунок 1.14 - Соответствие функций биологического синапса и мемристорной ячейки [45]

Помимо классических нейросетей с прямым распространением сигнала, мемристоры эффективно реализуют резервуарные вычисления — особый класс рекуррентных сетей, в котором обучается только выходной слой. Динамические свойства мемристоров (релаксация проводимости, нелинейность отклика) позволяют строить компактные системы для обработки временных рядов, распознавания речи и предсказания хаотических процессов (рисунок 1.15) [46].

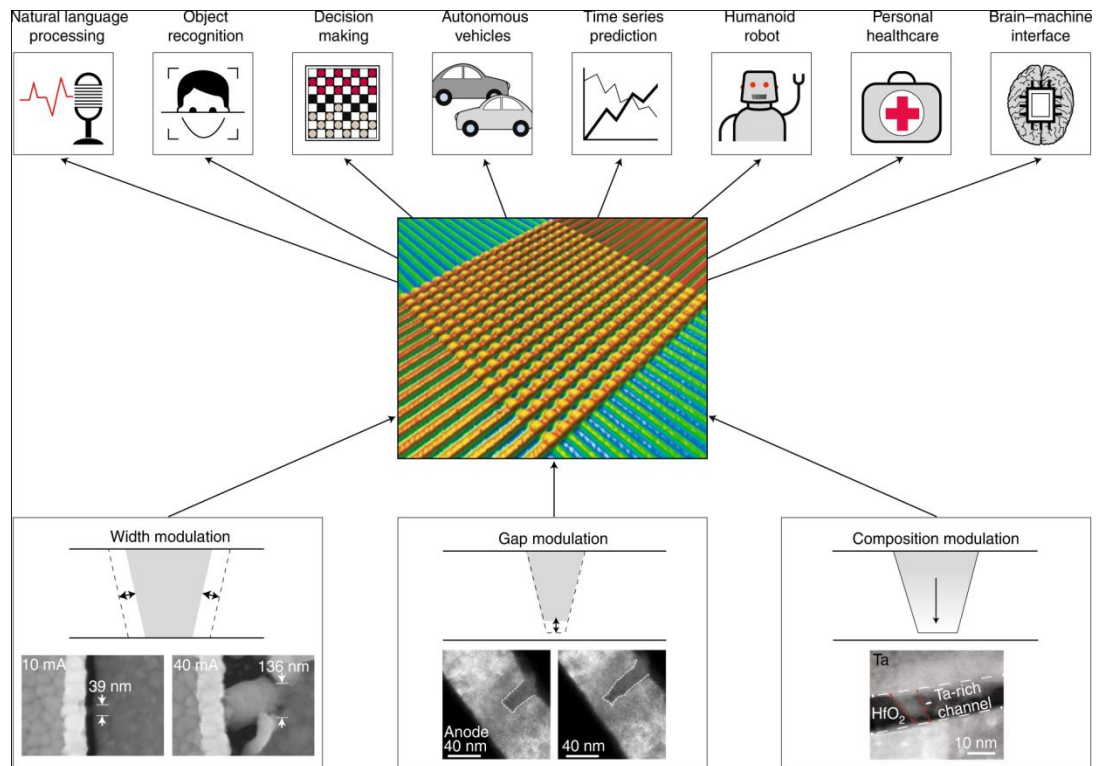


Рисунок 1.15 - Возможные сферы применения нейросетей на основе кроссбар-мемристоров [47]

Для количественного описания и сравнения мемристивных структур используют следующий набор основных характеристик:

- Окно памяти ($R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$) — отношение сопротивлений в высокоомном (HRS) и низкоомном (LRS) состояниях. Для эффективного практического применения мемристоров обычно требуется не менее 10, для нейроморфных приложений достаточно 5–10;
- $U_{\text{set}} / U_{\text{reset}}$ — пороговые напряжения переключения в LRS (из R_{off} в R_{on}) и HRS (из R_{on} в R_{off}). Для биполярных оксидных RRAM оптимальным считается диапазон 0,5–3 В;
- Напряжение электроформовки (U_{form}), инициирующее первичный «мягкий пробой» и формирование исходного филамента. Обычно оно превышает рабочие напряжения $U_{\text{set}}/U_{\text{reset}}$ и нежелательно для серийно изготавливаемых приборов;

- Выносливость (endurance) — максимальное число циклов set/reset без деградации окна памяти. Оптимальными считаются значения, превышающие как минимум 10^5 раз.

- Время хранения (retention time) — длительность сохранения резистивного состояния. Требования к оптимальному значению различаются в зависимости от сферы применения элемента;

- Скорость переключения;
- Энергопотребление;
- Воспроизводимость свойств от устройства к устройству [45,48].

Несмотря на то, что первый мемристор был получен еще в 2008 году и с тех пор ведутся активные исследования по получению новых элементов на основе различных материалов, пока так и не удалось создать структуру, обладающую всем комплексом свойств, который позволил бы эффективно её использовать в качестве нового вида компьютерной памяти или элементов нейронных сетей.

Главным препятствием на пути промышленного внедрения мемристорной электроники остаётся высокая вариативность параметров — как между разными устройствами, так и в рамках одного устройства от цикла к циклу. Стохастическая природа формирования и разрушения проводящего филамента, обусловленная случайным движением кислородных вакансий и тепловыми флуктуациями, приводит к разбросу пороговых напряжений переключения, сопротивлений в LRS и HRS, времени удержания состояния. Это критично для аналоговых вычислений, где небольшая ошибка проводимости преобразуется в значительное падение точности нейросети [49].

В качестве потенциальных решений в литературе предложены: легирование оксидного слоя (например, алюминием в HfO_2), что снижает изменчивость и стабилизирует уровни сопротивления [50], внедрение двумерных буферных слоёв MoS_2 между активным слоем Ta_2O_5 и электродом, повышающих однородность переключения до 98 % [51]; использование стехиометрически контролируемых перовскитных материалов (AgHfO_3) с ламинарной аналоговой модуляцией проводимости [52]. Тем не менее, ни одно из этих решений пока не достигло

требований промышленной воспроизводимости, предъявляемых к серийному производству.

Однако стоит отметить, что этот недостаток мемристоров можно использовать при построении физически неклонируемых функций (PUF). Так как каждый мемристор фактически имеет уникальный «отпечаток» проводимости, который невозможно воспроизвести даже при идентичной технологии изготовления, это позволяет создавать аппаратные ключи аутентификации, идентификации устройств в IoT и защиты от контрафакта [53].

Другим существенным недостатком, затрудняющим реализацию нейронных сетей на основе кроссбаров, является возникновение токов утечки (sneak path current) - нежелательного протекания тока через невыбранные ячейки массива и возникающих при масштабировании мемристорных массивов. Это снижает запас по чтению, увеличивает энергопотребление, искажает результаты вычислений и накладывает ограничения на максимальный размер кроссбара.

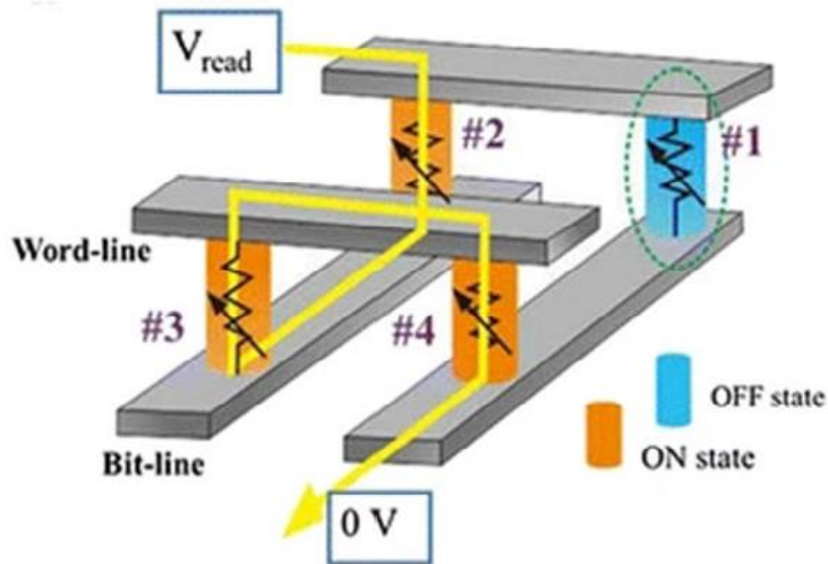


Рисунок 1.16 – Схематическое изображение токов утечки в ячейке кроссбара [54]

Для типичной структуры 1R при отношении сопротивлений $R_{on}/R_{off} \approx 10^3$ предельный размер массива не превышает примерно 64·64 ячеек. Используемые решения — добавление селекторного элемента — диода или транзистора (рисунок

1.17), последовательно подключенного к каждому мемристивному элементу кроссбара (структуры 1D1R, 1T1R), использование самовыпрямляющихся мемристоров и нелинейных переходов Шоттки.

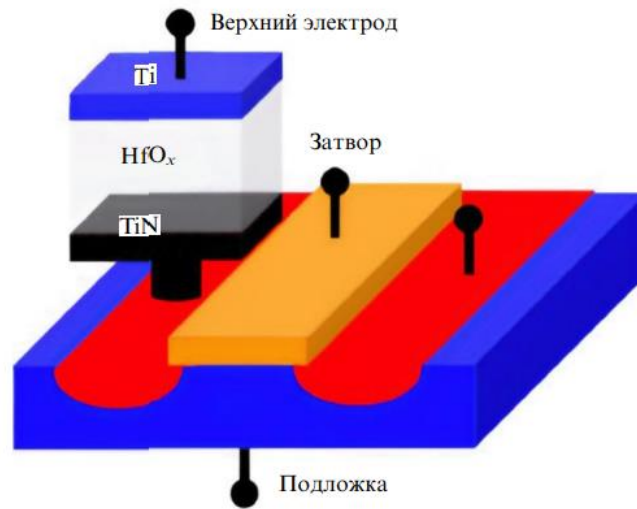


Рисунок 1.17 – Схематическое изображение структуры 1T1R с мемристором на основе Ti/HfO_x/TiN [55]

Каждое из них имеет свои недостатки: транзисторный селектор увеличивает площадь ячейки, диодные структуры усложняют технологию, а самовыпрямляющиеся мемристоровы пока уступают по другим параметрам [56]. Поэтому создание универсального селектора, совместимого с массовой технологией, остаётся открытой инженерной задачей.

1.4 Особенности использования композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ в качестве элементов нейроморфных вычислительных систем

В классических оксидных мемристорах резистивное переключение часто объясняется образованием и разрушением локальных проводящих филаментов, что дает высокое отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, но одновременно приводит к стохастичности, деградации и межэлементному разбросу RSC [54].

На базе лаборатории кафедры твердотельной электроники имени В.Г. Колесникова Воронежского государственного технического университета

совместно с НИЦ «Курчатовский институт» разработана уникальная технология синтеза мемристивных элементов на основе нанокompозитных структур металл-диэлектрик.

Так, в работе [57] впервые экспериментально продемонстрирован так называемый мультифиламентный характер резистивного переключения в композитах $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с концентрацией металлической фазы $x \approx 8\text{--}20$ ат. % (рисунок 1.18).

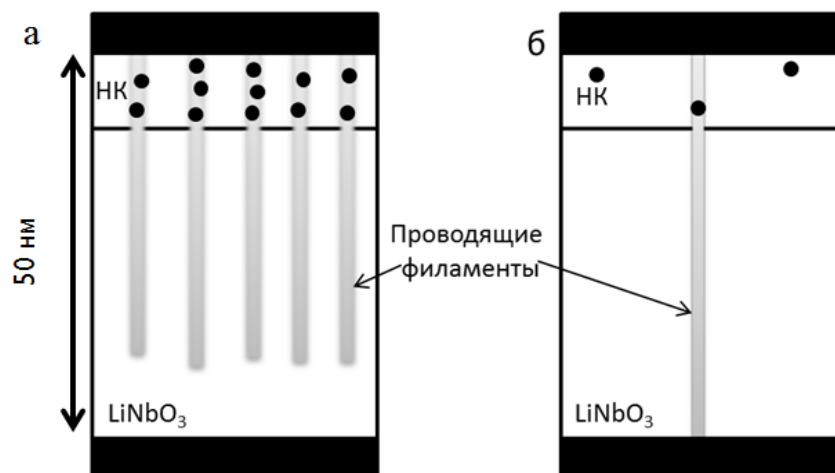


Рисунок 1.18 – Схематическое представление многофиламентного (а) и однофиламентного (б) переключения

Материаловедческая база системы связана с тем, что плёнки $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ получают как гетерогенные структуры, в которых металлические гранулы CoFeB/CoFe распределены в оксидной матрице LiNbO_3 , а размер гранул и расстояния между ними задают перколяционную картину проводимости. Для структур, синтезированных на SiO_2/Si -подложках, были показаны гранулы порядка 1,5-3 нм со средним диаметром около 2,2 нм, аморфная нестехиометрическая матрица и окисленная интерфейсная прослойка у нижнего электрода толщиной около 10 нм (рисунок 1.19) [58]. Эта прослойка рассматривается как функциональная область, в которой происходит формирование проводящих каналов. В отличие от классических филаментарных мемристоров на оксидах HfO_2 или TiO_2 , где формируется одиночный проводящий канал, в диэлектрической прослойке нанокompозитной структуры одновременно

формируется множество параллельных филаментов из кислородных вакансий или атомов металла, ассоциированных с перколяционными цепочками наногранул композита. Каждый филамент работает в значительной степени независимо, что обеспечивает плавное (аналоговое) изменение проводимости при последовательной активации/деактивации отдельных каналов.

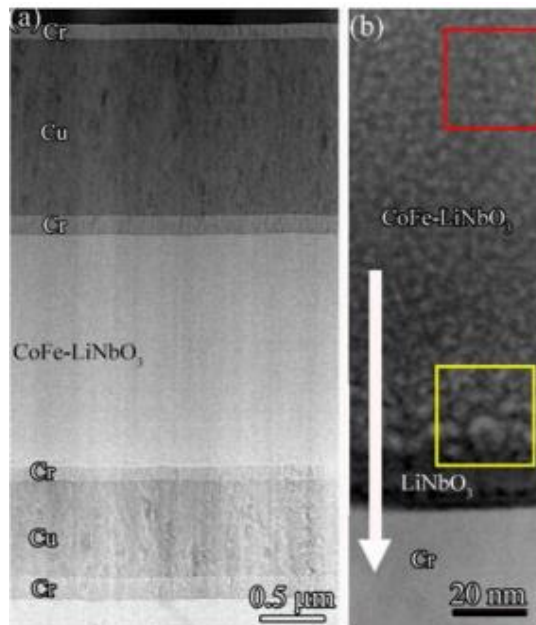


Рисунок 1.19 – STEM (a) и ВИПЭМ изображение образца нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{15}(\text{LiNbO}_3)_{85}$ [59]

Эта особенность обеспечивает данным структурам как более стабильный и воспроизводимый характер резистивных переключений, так и высокие значения ключевых мемристивных свойств. В данных структурах наблюдался эффект РП с отношением $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \sim 100$, числом устойчивых циклов РП $> 10^6$ при значениях $x = \sim 11-15$ ат.%, а также показана возможность индуцирования более 256 устойчивых резистивных состояний между R_{off} и R_{on} , что в контексте практического применения соответствует 8-битному уровню задания веса в одной ячейке кроссбара. Кроме того, такие структуры являются бесформовочными, то есть для реализации своих мемристивных свойств не требуется воздействие тока и напряжения выше рабочих [9,10,60,61]. Данные параметры делают рассматриваемые мемристивные структуры пригодными к STDP и дофаминоподобной модуляции, что делает материал функционально ближе к

синаптическому устройству, чем к простой резистивной ячейке памяти [11]. В работах [62,63] показана реализация вычислений с помощью CoFeB-LiNbO₃ кроссбар-мемристоров в 4x4 и 16x16 массивах. В 4x4 кроссбаре с ячейками 50x50 мкм и активной областью около 100 нм была продемонстрирована классификация простых образов «01» и «10» на участке 2x2 с предобученной картой весов. В более поздней работе на 16x16 пассивном кроссбаре были показаны 16 стабильных уровней сопротивления, экстраполированное время переключения в пикосекундном диапазоне и моделирование adapted MLP-Mixer с точностью 94,7 ± 0,3% на MNIST.

Однако, несмотря на значительный объем теоретических и экспериментальных исследований, как в плане научных статей, так и диссертационных исследований, в том числе сотрудников коллективов ВГТУ и НИЦ Курчатовский институт [59, 64], кроссбары на основе нанокompозита (CoFeB)_x(LiNbO₃)_{100-x} также подвержены негативному влиянию токов утечки, а кроме того, данные структуры демонстрируют высокую термическую чувствительность свойств, что является критичным при интеграции их в технологические процессы производства современной электроники [65].

Целью данной работы является выявление основных закономерностей влияния топологии и состава функциональных слоев на физические процессы обратимого резистивного переключения в конденсаторных мемристивных структурах на основе оксидов металлов при использовании в качестве электрода нанокompозита металл-диэлектрик и создание тестового элемента с комплексом оптимальных мемристивных свойств.

ГЛАВА 2. Методика получения и измерения образцов

2.1 Описание методики получения образцов

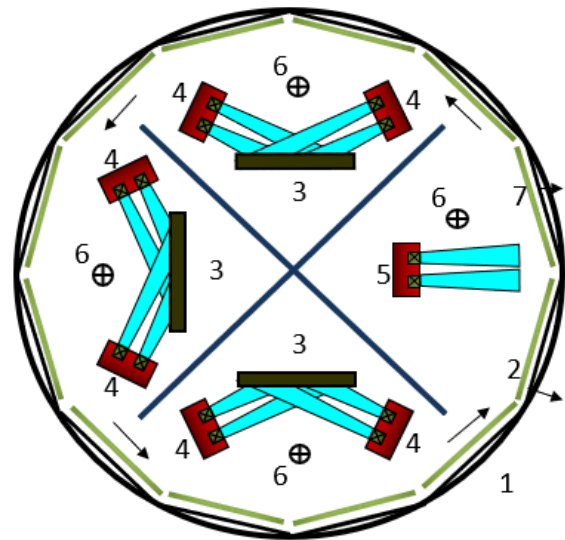
Исследуемые в работе тестовые образцы мемристивных структур М/НК/Д1/Д2/М были получены методом ионно-лучевого распыления с использованием теневых масок из соответствующих мишеней. Состав мемристивных элементов и параметры осаждения исследуемых в работе образцов представлены в Приложении А.

Для синтеза исследуемых структур использовалась уникальная установка ионно-лучевого напыления, сконструированная на кафедре твердотельной электроники им. В.Г. Колесникова ВГТУ на базе вакуумного поста УВН-2М (рисунок 2.1). Подробно конструкция данной установки описана в работах [59,66].

«В вакуумной камере 1 напылительной установки располагаются семь ионно-лучевых источников 4 и 5. Ионный источник 5 используется для очистки подложки непосредственно перед напылением. Другие ионные источники 4 используются для распыления составной водоохлаждаемой мишени 3. По периметру вакуумной камеры 1 располагаются подложкодержатели 2, на которых закреплены подложки 7. При напылении диэлектрических материалов с целью нейтрализации положительного потенциала, возникающего на поверхности диэлектрической мишени, предусмотрено использование источника интенсивного электронного излучения - компенсатора 6, представляющего собой вольфрамовую проволоку диаметром 0,2 мм, подключенную к индивидуальному источнику питания» [59].



а



б

а – внешний вид установки, б – схема составляющих напылительной камеры, где 1 – вакуумная камера; 2 – подложкодержатель; 3 – водоохлаждаемая мишень; 4 – источник ионно-лучевого распыления; 5 – источник ионного травления; 6 – компенсатор; 7 – подложка

Рисунок 2.1 – Многофункциональная оригинальная установка ионно-лучевого напыления

«Особенность данной установки заключается в том, что в вакуумной камере расположили 7 источников ионно-лучевого распыления (рисунок 2.1). Шесть источников, сгруппированных по два, служат для напыления металлических или диэлектрических слоев, а один необходим для очистки подложки. Данная конфигурация обеспечивает независимое распыление трех мишеней, что позволяет в одном технологическом цикле создавать слоистые структуры, состоящие из трех различных композиций. Дополнительно установка снабжена безмасляной системой вакуумной откачки и автоматизированной системой напуска рабочего (Ar) и реактивного (O_2) газов в рабочее пространство [66].

Установка позволяет в одном цикле напыления получать структуры с различной (градиентной) концентрацией металлической и диэлектрической части путем варьирования расположения диэлектрических навесок на поверхности мишени (рисунок 2.2).

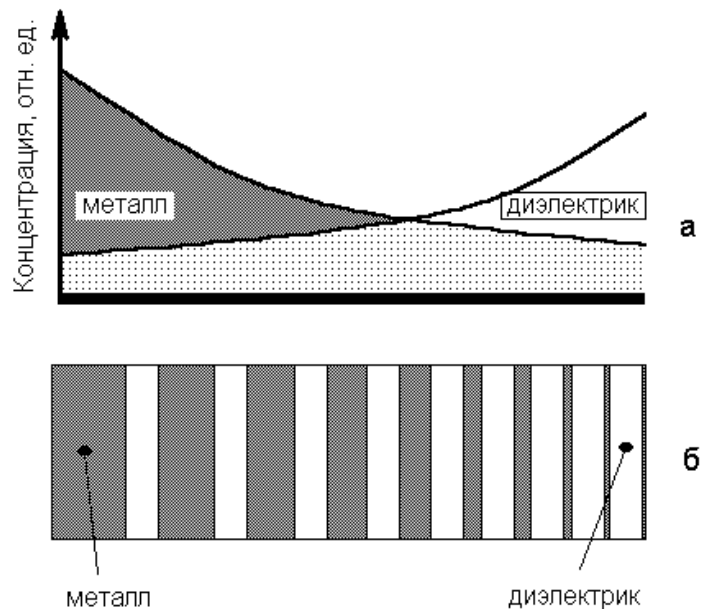


Рисунок 2.2 – Схема распределения концентрации металлической и диэлектрических фаз на поверхности подложки (а). Вид мишени с навесками диэлектрика (б)

Технологический процесс был оптимизирован для получения в исследуемых структурах градиента концентрации металлической фазы $\approx 5 - 50$ ат.%, в котором наблюдается наилучшее значение мемристивных свойств.

Мишень, схематическое изображение которой представлено на рисунке 2.2б, представляла собой прямоугольную литую основу 280×80 мм одного из выбранных металлических сплавов с расположенными на ее поверхности пластинами диэлектрика одинакового размера, но на различном расстоянии друг от друга, с неравномерно расположенными на ней прямоугольными навесками диэлектрика длиной 80 мм и шириной 10 мм.

«Так как мишень не находится под действием ускоряющего напряжения, то при наличии источника электронов (компенсатор) становится возможным нейтрализовать положительный заряд ионов на ее поверхности. Это дает

возможность распылять диэлектрические материалы при постоянном напряжении на аноде. Так как область максимальной концентрации плазмы находится в магнитном зазоре ионного источника, то не происходит взаимодействия высокоэнергетических электронов с поверхностью подложки. По этой причине единственным значимым потоком энергии на подложку является кинетическая энергия атомов осаждаемого материала. Это позволяет минимизировать нагрев поверхности подложки в процессе осаждения» [59].

«Осаждение осуществляется одновременно на несколько подложек, расположенных на держателе соосно относительно мишени на расстоянии 200 мм от нее в виде полосы длиной до 240 мм (в зависимости от количества подложек). Поскольку в используемой установке расстояние мишень–подложка (200 мм) значительно больше, чем ширина диэлектрической пластины (10 мм) или максимальное расстояние между соседними пластинами, распределение каждого компонента мишени по поверхности подложки оказывается монотонным с градиентом, определяемым конфигурацией расположения пластин. Таким образом, на подложке осаждается композиционный материал такого состава, что соотношение металла и диэлектрика в каждой его области пропорционально соотношению площадей металлического сплава и оксида на противолежащей области мишени (рисунок 2.2). Варьируя количество пластин, их расположением и расстоянием между ними, можно получать образцы любого диапазона составов – от чистого металла (при отсутствии навесок) до диэлектрика (сплошное размещение навесок на мишени)» [66].

Наличие в используемой установке карусели подложкодержателей, обеспечивающей программируемое радиальное перемещение подложек внутри камеры от мишени к мишени, позволяло в едином технологическом цикле осуществлять напыление с различных мишеней на одну и ту же подложку без необходимости развакуумирования и ручной перестановки подложки, что существенно оптимизирует процесс получения многослойных структур. При этом присутствовала возможность напыления как на зафиксированную, так и на подвижную подложку («проход» в приложении А).

Для осуществления термической обработки исследуемых структур установка была модифицирована путем замены одного из подложкодержателей на нагревательный элемент с подключенным к нему термоэлектрическим преобразователем для контроля температуры. С помощью данного элемента присутствовала возможность осуществлять отжиг структур внутри вакуумной камеры до 500 °С.

При синтезе слоев $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ использовалась мишень $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$ (88/12 масс. %), приобретенная в ООО «Гирмет». Мишень LiNbO_3 формировалась из 28 пластин монокристаллического ниобата лития размером $80 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$. В качестве навесок SiO_2 в составной мишени для напыления НК использовались пластины кварца размером $80 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$. Мишень SiO_2 изготавливалась из пластины кварца размером $280 \times 80 \times 3 \text{ мм}^3$. Для получения плёнок НК использовались металлические пластины состава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ и Co размером $280 \times 80 \times 10 \text{ мм}^3$. Для получения прослоек Nb_2O_5 и Ta_2O_5 применялись мишени из металлического Nb и Ta размером $280 \times 80 \times 0.5 \text{ мм}^3$. Плёнки Si осаждались из мишени монокристаллического кремния, изготовленной из кремниевых пластин диаметром 150 мм. Металлизация контактов проводилась из мишеней Cu и Cr. Во всех случаях контролировалось количество примесей в материалах мишеней, которое не превышало 0,01 ат. %.

Для изготовления исследуемых мемристивных элементов использовался следующий технологический процесс.

Ситалловая подложка размером $60 \times 48 \text{ мм}^2$ предварительно покрывалась трехслойной металлической пленкой Cr/Cu/Cr толщиной 100/1000/100 нм соответственно и играющей роль нижнего контакта (рисунок 2.3). Многослойная конфигурация металлического электрода позволяет, с одной стороны, защитить пленку Cu от воздействия естественного процесса окисления в атмосфере, с другой — создать буферный слой, препятствующий процессам электромиграции ионов Cu в пленку НК, и при этом сформировать электрод с низким удельным электрическим сопротивлением [67].

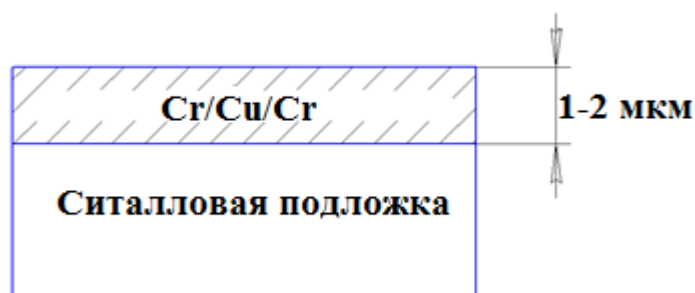


Рисунок 2.3 – Схема подложки с нанесенной пленкой нижнего контакта

Затем на полученную структуру через теньвую маску (рисунок 2.4), размером $240 \times 48 \text{ мм}^2$ и имеющую 24 ряда отверстий диаметром 6 мм, напылялось функциональное покрытие, представляющее собой прослойку диэлектрического материала Д2. Осаждение осуществлялось в атмосфере аргона ($P_{\text{Ar}} \approx 10^{-4}$ Торр) при добавлении большого (до 50 пар. %) количества O_2 при вращении карусели подложкодержателя со скоростью один оборот в течение пяти минут. Параметры распыления и скорость вращения карусели выбирались с учетом осаждения плёнки эффективной толщиной порядка 5 нм, после чего проводилось напыление функционального слоя Д1 по аналогичной технологии. Для варьирования толщины плёнки использовалось несколько проходов подложки в позиции осаждения соединения. Обычно это было три прохода и суммарная толщина Д1 составляла порядка 15 нм.

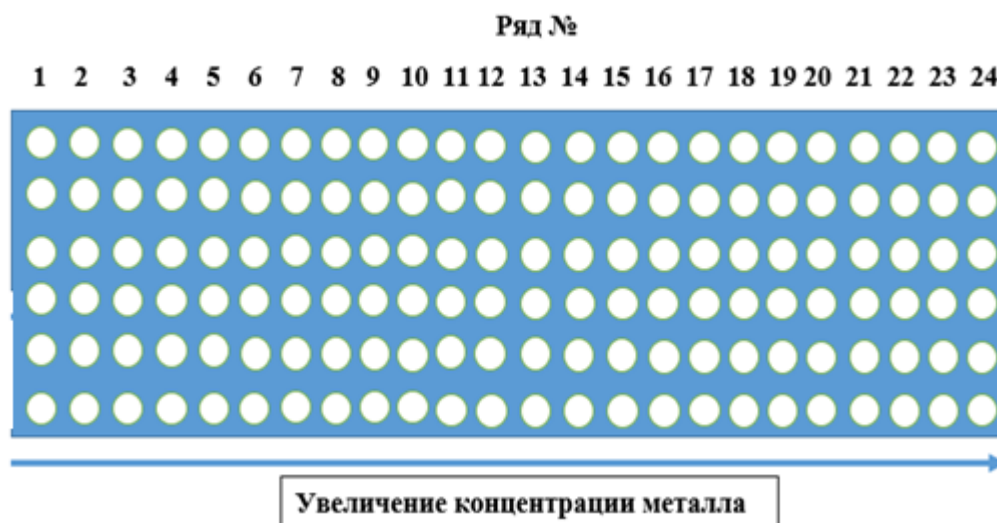


Рисунок 2.4– Внешний вид маски

На следующем этапе происходило напыление нанокompозита, фазовый состав которого варьируется от ряда к ряду и имеет 24 градации металлической фазы - от 6 до 43 ат. %. За время напыления 15 мин формировалась пленка толщиной ≈ 250 нм. Здесь надо подчеркнуть, что осаждение структуры НК/ Д1/Д2 осуществлялось в одном технологическом процессе путем перемещения подложек в область осаждения необходимой мишени.

После этого формировались верхние контактные площадки из Cu, путем осаждения через специальную маску. Структура маски сходна с изображенной на рисунке 2.4, но имеет иной размер отверстий, который составляет 0.5×0.2 мм². Вид элемента с нанесенными контактными площадками представлен на рисунке 2.5.

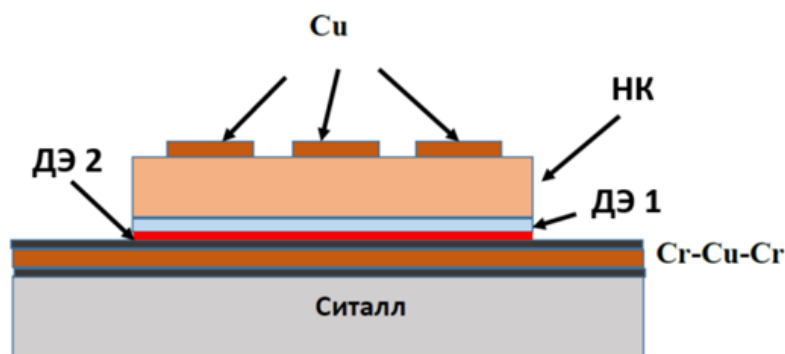


Рисунок 2.5 – Схема элемента после напыления контактных площадок

Кроме тестовых мемристивных образцов для исследования структуры функциональных слоев проводилось осаждение отдельных плёнок на монокристаллические подложки Si (100). А для изучения возможного твердотельного взаимодействия между различными материалами синтезировались многослойные структуры (рисунок 2.6) путем послойного осаждения соответствующих плёнок на вращающуюся подложку при одновременном распылении двух мишеней. При этом толщины бислоев составляли порядка 7 нанометров, а их количество достигало 50. В качестве подложки и в этом случае использовался монокристаллический Si (100).

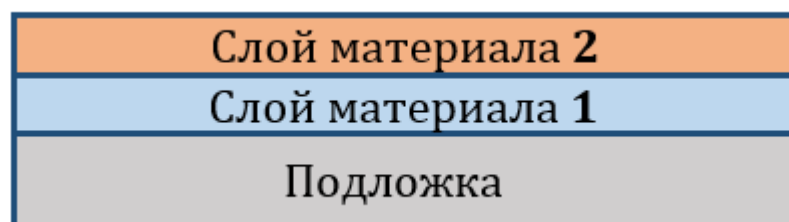


Рисунок 2.6 – Схематическое изображение получаемых многослойных структур, где толщина слоя материала ≈ 7 нм

Надо отметить, что вакуумная установка ионно-лучевого распыления имеет безмасляную систему откачки. Предварительный вакуум составлял значение менее $1 \cdot 10^{-6}$ Торр. Для напыления использовались особо чистые газы (не менее 99.999 % основного вещества). Перед напылением проводили спыливание поверхности мишеней и ионную очистку подложек.

2.2 Описание методики измерения мемристивных характеристик

Для исследования мемристивных характеристик плёнок использовалась зондовая станция с калибратором-измерителем напряжения и силы тока Keithley 2450 (рисунок 2.7). В целях автоматизации процесса измерения и сбора данных было разработано программное обеспечение с использованием среды LabVIEW.

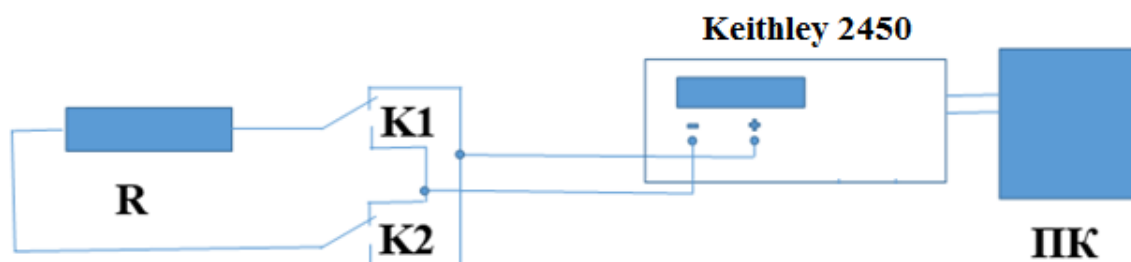


Рисунок 2.7– Схема установки для измерения электрических параметров КОМПОЗИТОВ

Образец R (рисунок 2.8) подсоединялся к контактам K1 и K2, подключенным к программируемому калибратору-измерителю напряжения и силы тока Keithley 2450.

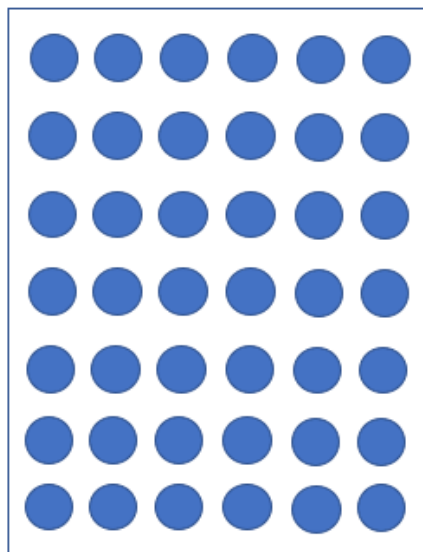


Рисунок 2.8 – Внешний вид исследуемых образцов

Для обеспечения электрического контакта и позиционирования токоподводящих зондов использовалась контактная станция Cascade Microtech PM5, совмещенная с микроскопом МБС-9. Точное позиционирование зонда в трех ортогональных направлениях обеспечивалось регулировочными микрометрическими винтами. Поперечное сечение образца в позиции измерения представлено на рисунке 2.9.

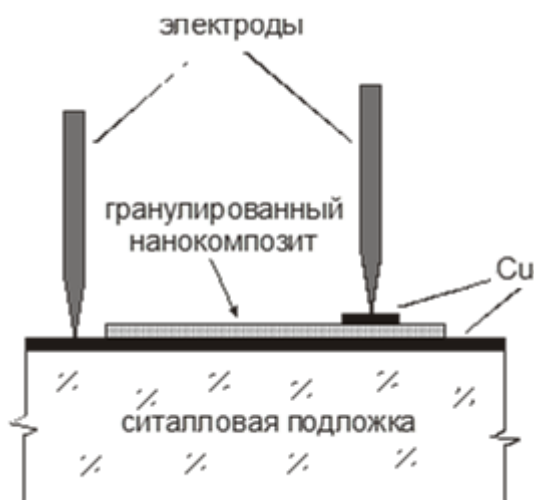


Рисунок 2.9 – Топология образца с электродами

Для измерения и обработки данных было разработано программное обеспечение на базе LabVIEW. Разработанная программа реализует несколько режимов для измерения мемристивных характеристик образцов. В режиме измерения ВАХ задается максимальное напряжение смещения на структуре, шаг изменения напряжения и время выдержки в каждом шаге программы. Временная зависимость напряжения смещения на структуре показана на рисунке 2.10.

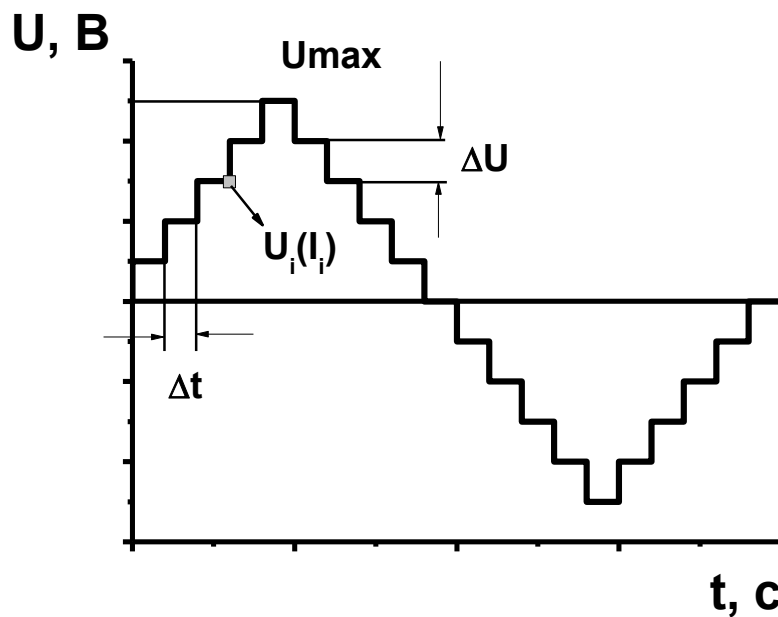


Рисунок 2.10 – Временная зависимость изменения напряжения на образце (Режим снятия ВАХ)

Измерения тока и напряжения при текущем значении проводятся в конце цикла полевого воздействия в каждом шаге изменения напряжения на образце. Текущие значения $U_i(I_i)$ отображаются в виде графика на экране монитора в режиме реального времени и записываются в сформированный файл данных.

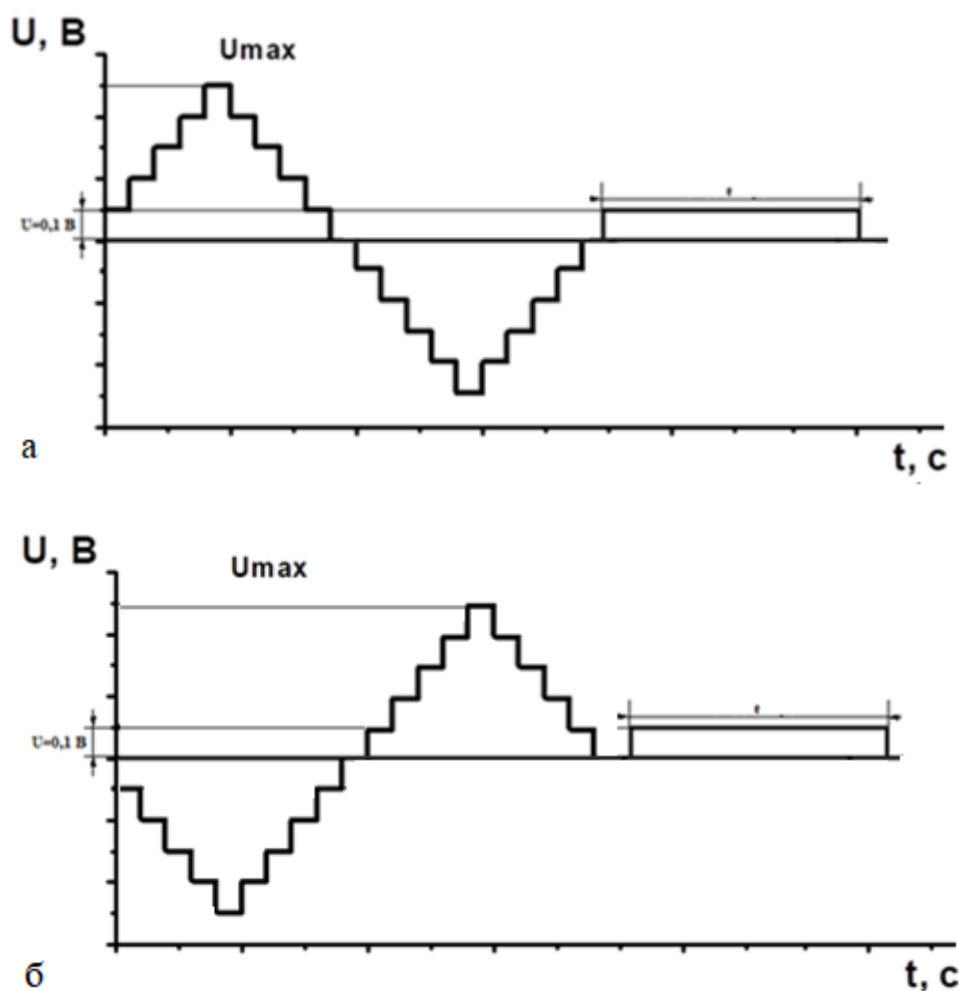
Исследования каждой мемристивной ячейки проводились пошагово при различных токах ограничения в диапазоне от 0,00001 до 0,7 А. Значения напряжения выбирались с целью формирования оптимального характера ВАХ.

Для изучения временной стабильности резистивных состояний и релаксационных процессов измерялось изменение электрического сопротивления

образца при фиксированном полевом воздействии (0,1В) с длительностью импульса 100 мс.

В программе задается напряжение высокополевого воздействия $U_{\max}$ и максимальный ток через образец I , а также полярность подаваемого напряжения. Все измеряемые характеристики (t , $U_{\max}$, $I_{\max}$) фиксируются в файле данных. На монитор компьютера в режиме реального времени выводится временная зависимость $R = U_{\text{текущий}} / I_{\text{текущий}}$.

Временная зависимость полевого воздействия на образец представлена на рисунке 2.11.



а – для измерения в высокоомном состоянии, б – для измерения в низкоомном состоянии

Рисунок 2.11 – Полевое воздействие на образец в режиме измерения временных зависимостей сопротивления

Исследование количества циклов устойчивого резистивного переключения структур осуществлялось путем подачи импульсов напряжения более высокой амплитуды, чем значение напряжения резистивного переключения (рисунок 2.12). Импульсы напряжения для процессов РП были фиксированными и находились в диапазоне от 10 до 100 мс, а для процесса чтения - 10 мс.

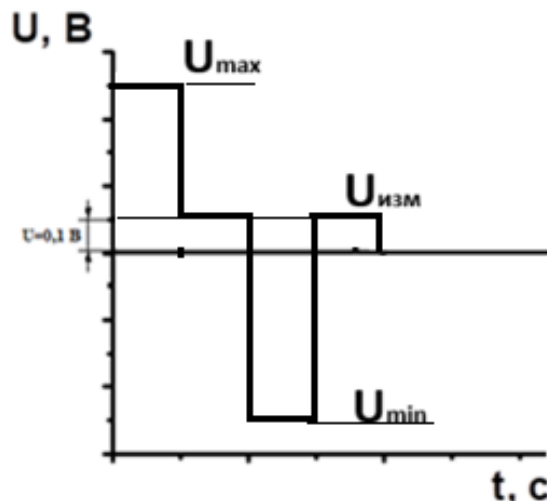


Рисунок 2.12 – Полевое воздействие на образец в режиме измерения количества циклов устойчивых РП

Для более детального изучения процессов РП проводились измерения квазистатических ВАХ исследуемых образцов. Методика измерения заключается в медленном изменении напряжения на образце с шагом 0.1 В. За время нахождения структуры при фиксированном напряжении 10 с проводились измерения сопротивления R с периодом 1 с. При каждом значении напряжения вычислялась скорость относительного изменения R .

Интерфейс программы для измерения ВАХ образцов и временных зависимостей сопротивления показан на рисунке 2.13.

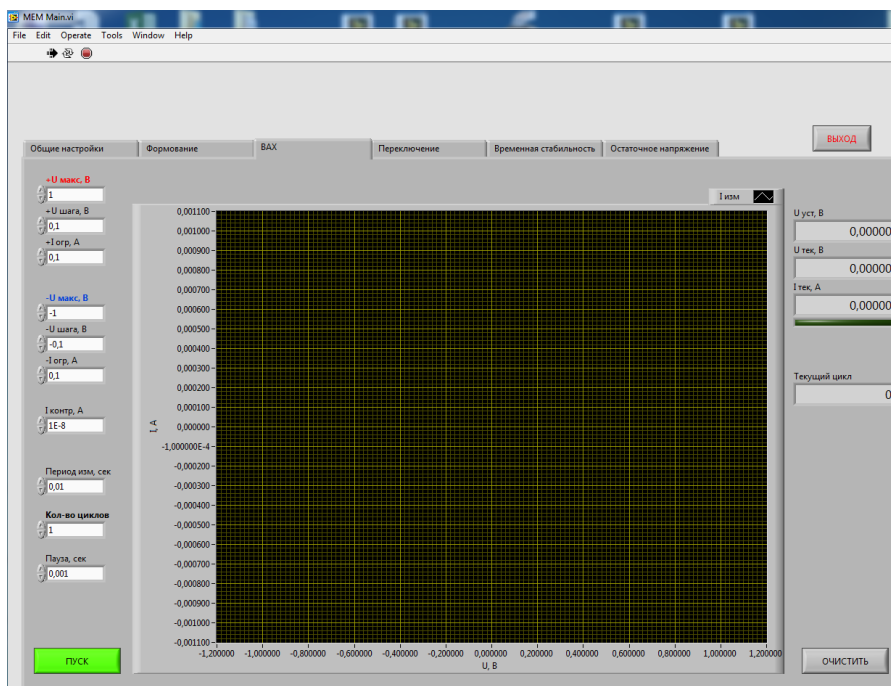


Рисунок 2.13 – Интерфейс разработанной программы

Структурный анализ полученных структур проводился рентгенографическим методом на рентгеновском дифрактометре BRUKER D2 PHASER. Обработка и графическое отображение полученных результатов проводились с помощью программного обеспечения Origin Pro 19.

ГЛАВА 3 Рентгенофазовый анализ полученных структур

3.1. Рентгенофазовый анализ плёнок функциональных слоёв

Для корректности анализа мемристивных свойств исследуемых образцов важно было провести аттестацию и изучение структурных превращений, происходящих в процессе термической обработки в ключевых слоях-составляющих мемристивных структур.

3.1.1 Структура плёнки LiNbO_3

Рентгеновская дифракция от плёнки LiNbO_3 (рисунок 3.1) до термической обработки 450°C наиболее точно описывается при ее моделировании средой, где нанокристаллы моноклинного Nb_2O_5 внедрены в аморфную матрицу. В процессе кристаллизации при термической обработке 500°C в течение 60 минут образуется кристаллическая фаза LiNbO_3 . Интересно отметить, что дифракционный пик от нанообластей Nb_2O_5 уменьшает свою интенсивность при увеличении температуры обработки до 350°C , а затем, вплоть до 450°C , интенсивность этого максимума не изменяется (рисунок 3.1 вставка). Из этих наблюдений можно предположить, что нанообласти Nb_2O_5 разрушаются при довольно умеренных температурах отжига ($300 - 350^\circ\text{C}$), растёт степень гомогенизации аморфной фазы, которая затем при 500°C кристаллизуется в кристаллическую структуру LiNbO_3 .

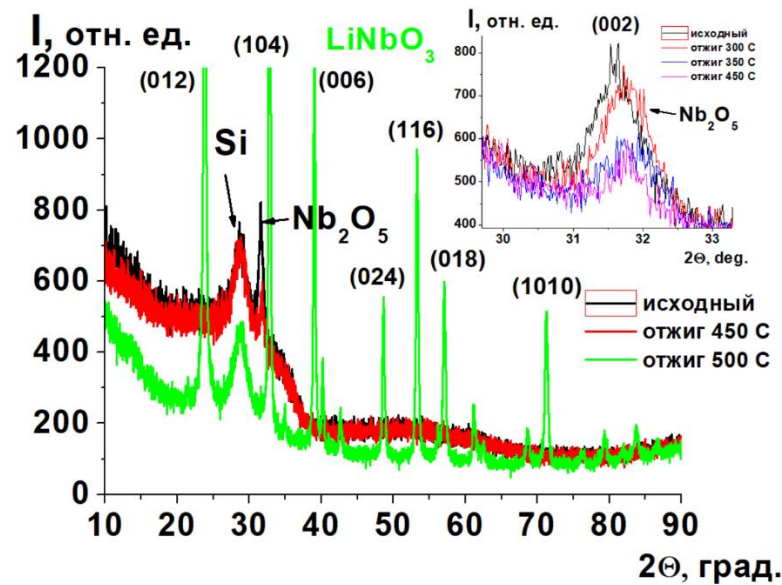


Рисунок 3.1 - Дифрактограмма от плёнки LiNbO_3 в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 мин.

Данная пленка была получена на монокристаллическом кремнии в режиме неподвижного осаждения. В мемристивных структурах мы наносим ниобат лития в режиме послойного осаждения на вращающуюся подложку (как правило, это три прохода в зоне распыления при скорости вращения карусели один оборот в течение пяти минут). В этом случае формируется многослойная структура плёнки, что хорошо видно при анализе малоуглового рентгеновского рассеивания (рисунок 3.2). Характеристическая толщина слоев составляет порядка 7 нм. При этом отжиги до 400 °C увеличивают толщину слоев. Температурная обработка выше 450 °C разрушает многослойную структуру. Интересно заметить, что фон при термической обработке 500 °C оказался выше, чем фон при 450 °C.

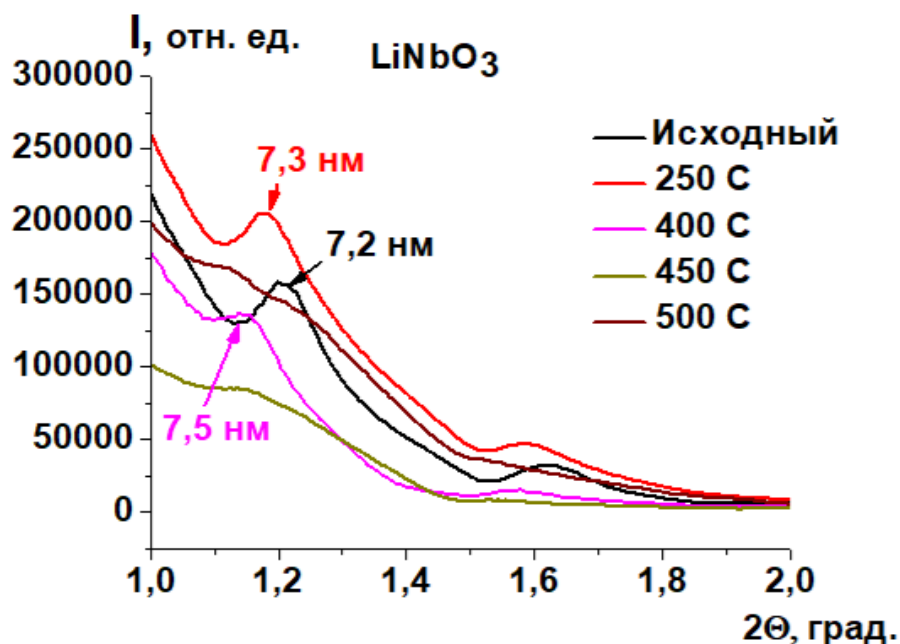


Рисунок 3.2 - Малоугловая дифрактограмма от плёнки LiNbO_3 , полученной при вращении карусели подложкодержателя, в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 мин.

При этом общие тенденции процесса кристаллизации LiNbO_3 не претерпевают существенных изменений (рисунок 3.3). Как и в пленке ниобата лития, полученного неподвижно, заметны нанокристаллы моноклинного Nb_2O_5 , внедренные в аморфную матрицу. Надо заметить, что в данном случае кристаллиты Nb_2O_5 имеют меньший размер и поэтому дифракционный максимум от них менее выражен. Термическая обработка при 450°C приводит к возрастанию степени интенсивности диффузного максимума, связанного с аморфной структурой плёнки. При температуре 500°C начинается процесс кристаллизации структуры с образованием кристаллического соединения LiNbO_3 .

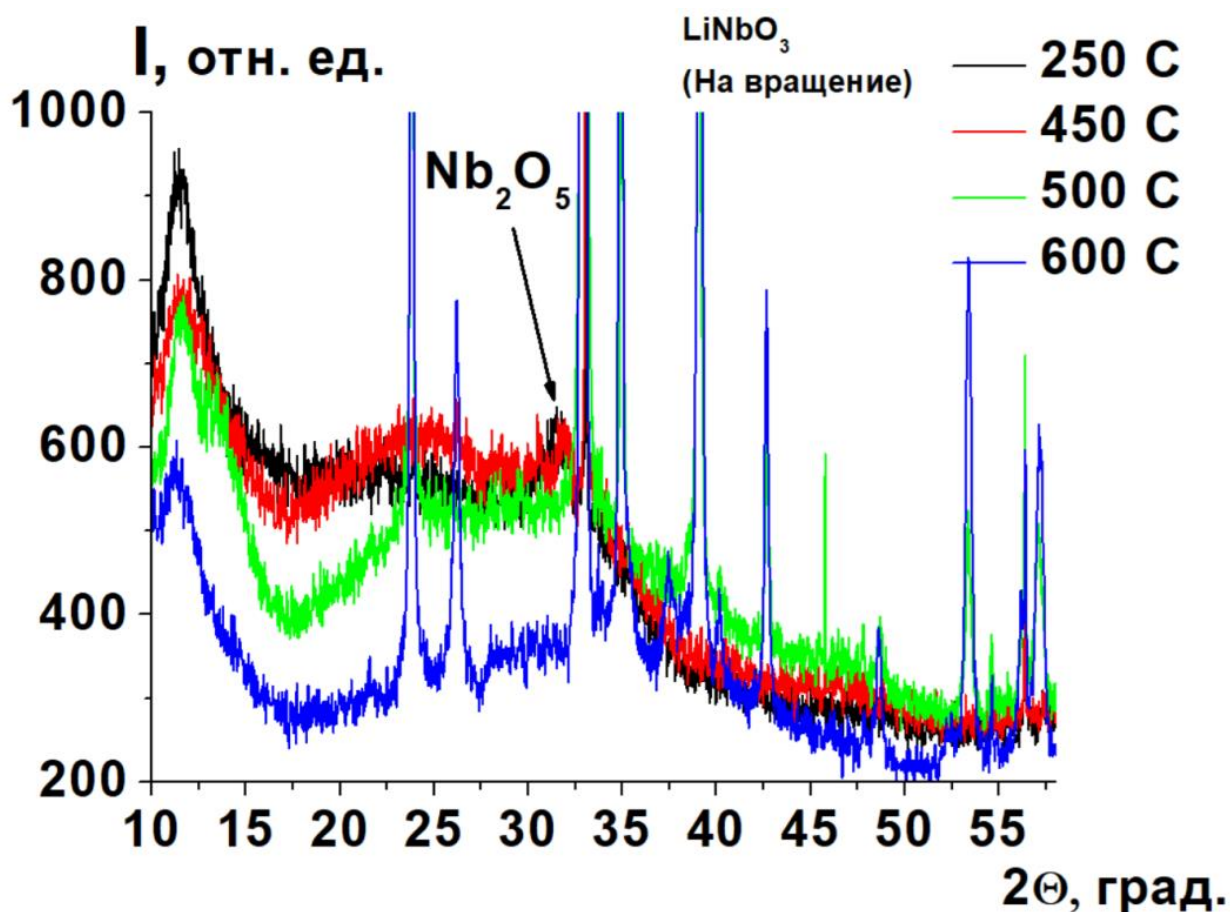


Рисунок 3.3 - Дифрактограмма от плёнки LiNbO_3 , полученной при вращении карусели подложкодержателя, в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 мин.

3.1.2 Структура плёнки $\text{ZrO}_2(\text{Y})$

Как видно из рисунка 3.4, рентгеновская дифракция от плёнки $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ в исходном состоянии и после термической обработки до $T = 500$ °C не претерпевает существенного изменения и характеризуется совокупностью хорошо выраженных дифракционных максимумов, что однозначно свидетельствует о кристаллической структуре исследуемого образца. Как было нами показано в [68], структура плёнки $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ в исходном состоянии наиболее полно описывается моделью элементарной ячейки с триклинной кристаллической решеткой. Следует заметить, что в процессе отжига кристаллическая структура претерпевает некоторые изменения, что проявляется в сдвиге положений дифракционных

максимумов в сторону больших углов (вставка к рисунку 4). Воспользовавшись обработкой полученных дифрактограмм методом Pawley в среде программы Топаз, мы получили параметры триклинной кристаллической решетки плёнки $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ в исходном состоянии и после термической обработки (таблица 3.1).

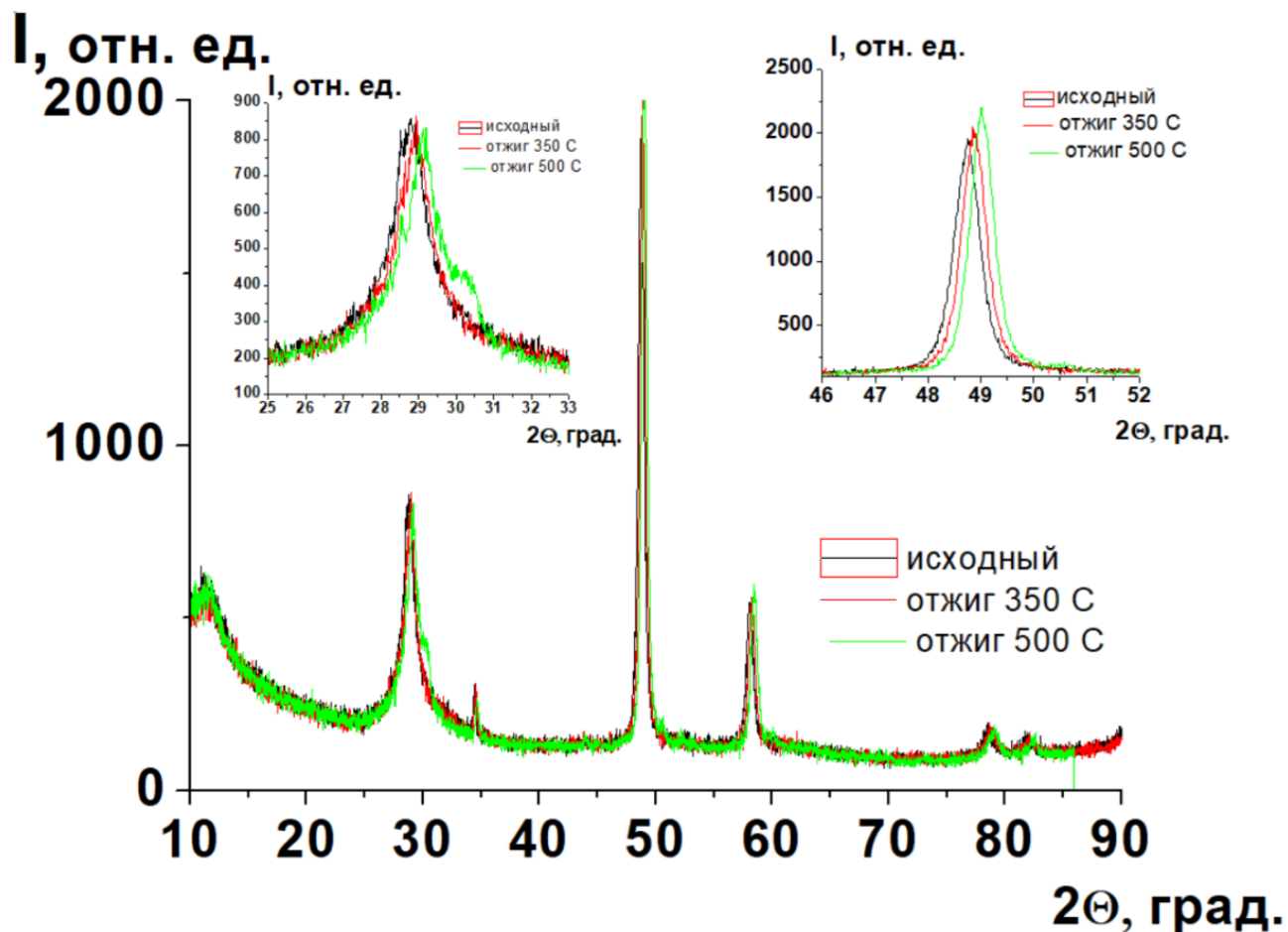


Рисунок 3.4 - Дифрактограммы пленок $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 мин.

Таблица 3.1 - Параметры элементарной ячейки триклинной кристаллической решетки $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ в исходном состоянии и после отжига при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут

T, C	a, Å	b, Å	c, Å	α , deg	β , deg	γ , deg	csr, nm
As deposited	10.24	10.36	10.51	90.00	84.73	87.32	19.6
500	10.19	10.39	10.52	90.07	85.09	87.81	21.3

3.1.3 Структура плёнки Si

Структура плёнки кремния, осажденной на монокристаллическую Si подложку ориентацией (100), является аморфной (α -Si) и не претерпевает существенных структурных изменений до температуры отжига 500 °C (рисунок 3.5).

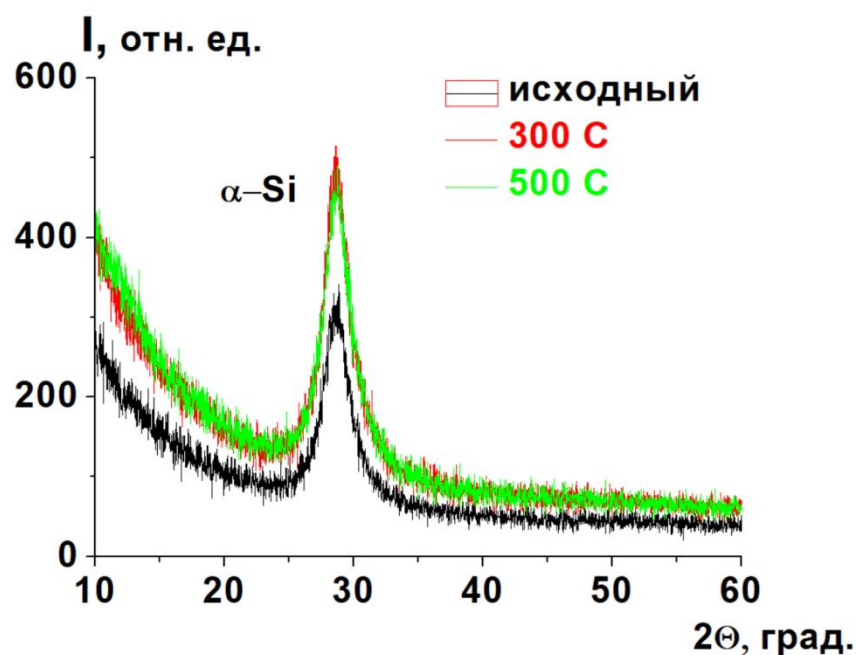


Рисунок 3.5 - Дифрактограммы пленок Si в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 мин.

3.1.4 Структура плёнки Ta₂O₅

Структура оксида тантала, полученного реактивным распылением пластины металлического Ta, в исходном состоянии является рентгеноаморфной пленкой (рисунок 3.6). Данное состояние оказалось очень устойчиво к термическому воздействию - только отжижки при 700 °C в вакууме в течение 60 минут привели к кристаллизации данного оксида. При этом образовалась орторомбическая фаза предельно окисленного металла Ta₂O₅ с параметрами решётки $a = 6.2 \text{ \AA}$, $b = 40.3 \text{ \AA}$ и $c = 3.8 \text{ \AA}$. Образование предельного оксида свидетельствует о достаточном парциальном давлении кислорода в рабочем газе, используемом при осаждении плёнки.

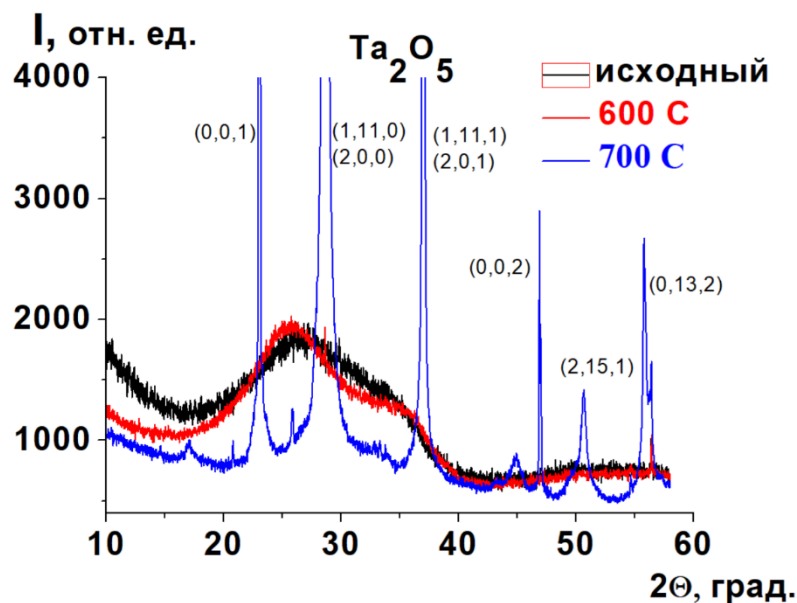


Рисунок 3.6 - Дифрактограммы пленок оксида Ta в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 мин.

3.1.5 Структура плёнки Nb_2O_5

Структура оксида ниобия, полученного реактивным распылением пластины металлического Nb, в исходном состоянии является рентгеноаморфной пленкой (рисунок 3.7). Данное состояние так же оказалось достаточно устойчиво к термическому воздействию - кристаллизация данного оксида проявилась лишь при отжигах $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме в течение 60 минут. При этом преимущественно образовалась орторомбическая фаза предельно окисленного металла Nb_2O_5 с параметрами решётки $a = 6.17\text{ \AA}$, $b = 29.17\text{ \AA}$ и $c = 3.93\text{ \AA}$. Однако в данном случае можно найти следы кристаллитов непердельного оксида NbO_2 . Это обстоятельство можно объяснить с двух позиций. Первая заключается в предположении, что в аморфной фазе оксида Nb имеется некоторый дефицит атомов O, вторая - что в процессе отжига в вакууме произошла потеря некоторой части кислорода, приведшая к его недостатку в процессе кристаллизации. Но, так как количество фазы NbO_2 не значительно, то можно считать, что парциальное

давление кислорода в рабочем газе при синтезе плёнки оксида ниобия было близким к оптимальному.

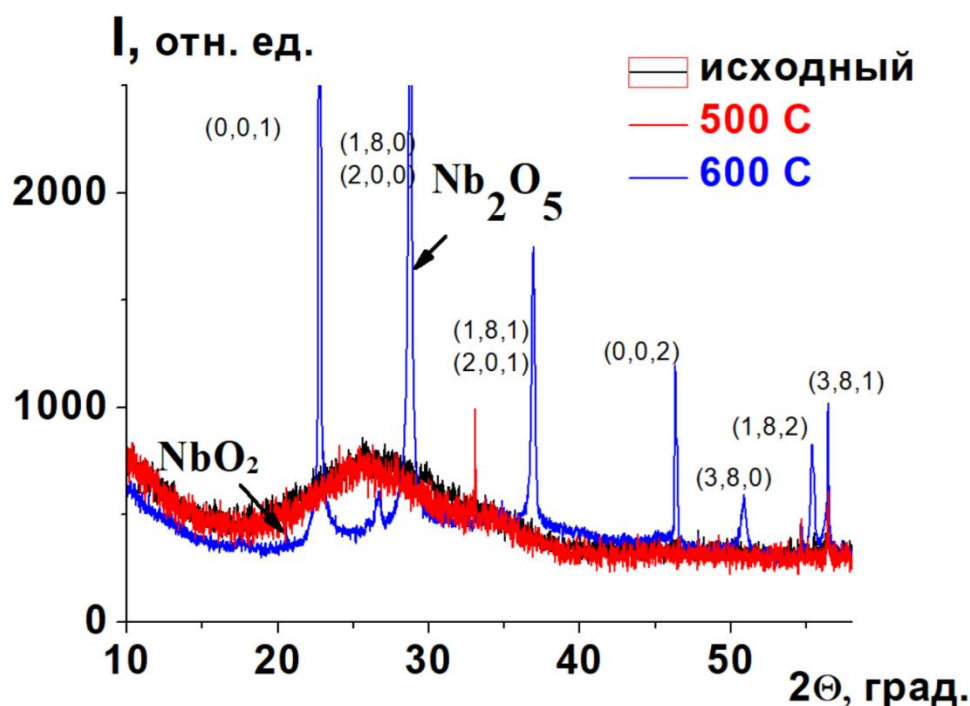


Рисунок 3.7 - Дифрактограммы пленок оксида Nb в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 мин.

3.1.6 Структура плёнки V_2O_5

Структура оксида ванадия, полученного реактивным распылением пластины металлического V, в исходном состоянии является рентгеноаморфной пленкой (рисунок 3.8), но есть существенные различия относительно оксидов Ta и Nb. Во-первых, достаточно низкая температура кристаллизации порядка 300 °C. Во-вторых, при кристаллизации наряду с предельным оксидом V_2O_5 орторомбической фазы с параметром решётки $a = 11.5 \text{ \AA}$, $b = 3.56 \text{ \AA}$ и $c = 4.37 \text{ \AA}$, образуется неопределённый моноклинный V_3O_7 с параметрами решетки $a = 21.9 \text{ \AA}$, $b = 3.7 \text{ \AA}$ и $c = 18.34 \text{ \AA}$ в значительных количествах. Так как данные оксиды были получены при одинаковых парциальных давлениях кислорода в рабочем газе, можно сделать заключение, что атомы V менее всего склонны к окислению на поверхности подложки при реактивном распылении.

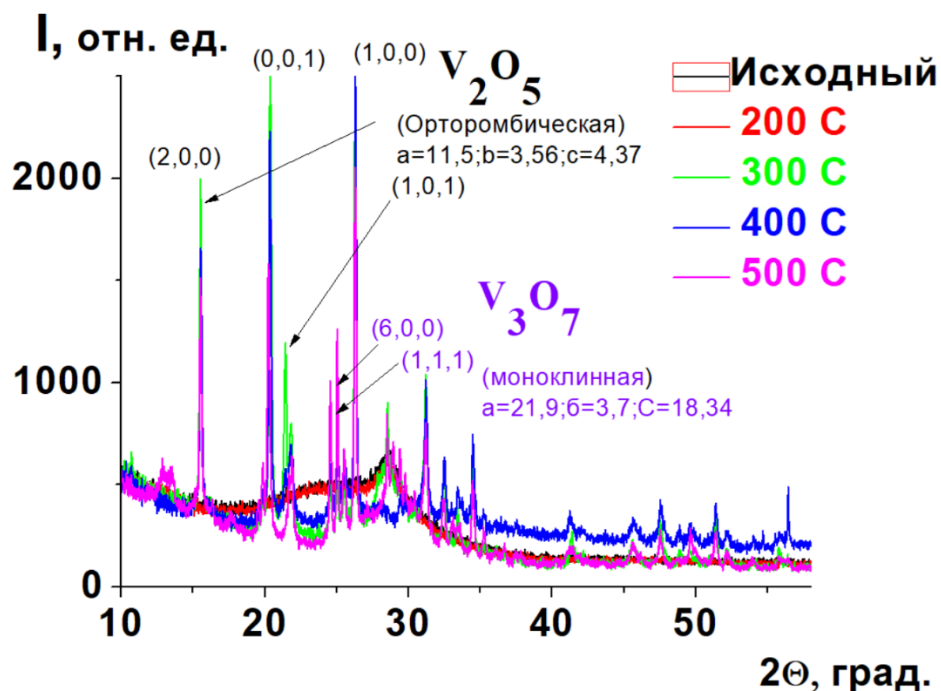


Рисунок 3.8 - Дифрактограммы пленок оксида ванадия в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 мин.

3.1.7 Структура плёнки Cr_2O_3

Наиболее неожиданный результат получился при исследовании структуры оксида Cr, полученного реактивным распылением. Данную пленку можно характеризовать как аморфно-кристаллическую (рисунок 3.9). Наряду с хорошо сформированным аморфным диффузным гало, видна рентгеновская дифракция от кристаллического Cr_2O_3 . Причем наличие одного дифракционного максимума свидетельствует о сформированной одноосной анизотропии кристаллитов в направлении (110). С повышением температуры отжига кристаллическая фаза увеличивает свой объем в пленке за счет аморфной структуры и после обработки при 500 °C диффузное гало пропадает, и мы можем утверждать, что имеем пленку кристаллического анизотропного Cr_2O_3 соединения.

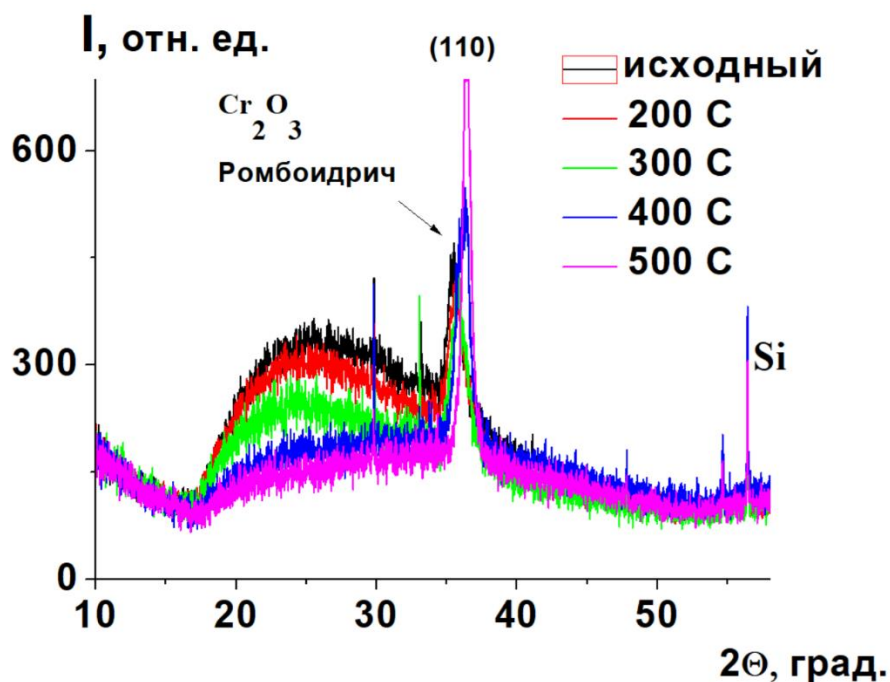


Рисунок 3.9 - Дифрактограммы пленок оксида хрома в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 мин.

3.2. Рентгенофазовый анализ плёнок нанокompозитов

3.2.1 Структура плёнки нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

Подробно структура нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, полученная с помощью высокоразрешающего ПЭМ была рассмотрена в [69]. Было выяснено, что гетерогенная структура состоит из монокристаллических гранул сплава CoFe размером несколько нм и хаотически распределенных в аморфной диэлектрической матрице. Бор приблизительно равномерно находится как в составе металлических частиц, так и в диэлектрической фазе. Рентгенографические исследования подтверждают данные выводы. Электрические и структурные свойства данного композита были описаны в статье [70], в которой было показано, что кристаллизация диэлектрической фазы синтезированных композитов приводит к образованию соединений LiNbO_3 , LiNbO_2 и NbO_2 . (рисунок 3.10).

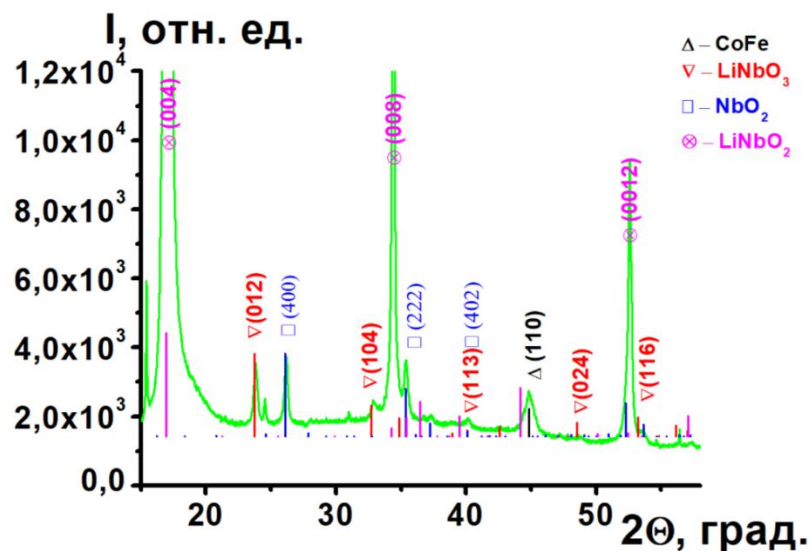


Рисунок 3.10 - Дифрактограммы пленок НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{22.7}(\text{LiNbO}_3)_{77.3}$ после термической обработки 550°C в течение 30 мин [70]

Для нашего дальнейшего анализа существенным является изменение структуры НК в области до температуры кристаллизации диэлектрической фазы так как это будет оказывать определяющее влияние на термическую устойчивость исследуемых структур. В этой связи стоит обратить внимание на изменение размера металлических гранул в диапазоне температур $350 \div 500^\circ\text{C}$ (рисунок 3.11).

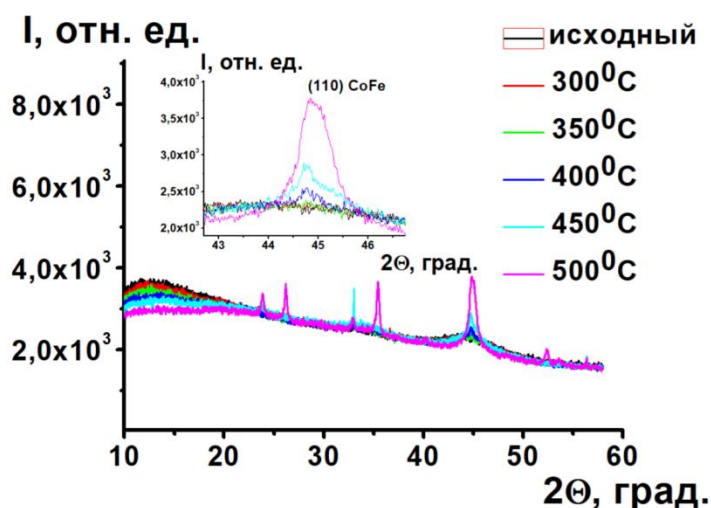


Рисунок 3.11 - Дифрактограммы пленок НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{37.7}(\text{LiNbO}_3)_{62.3}$ после различных термических обработок в течение 30 мин.

Этот процесс можно связать с нуклеацией в гранулы диспергированных в матрице атомов Fe (Co), а также коалесценцией гранул. Данные изменения структуры НК сопровождаются увеличением межгранульных зазоров и уменьшением концентрации локализованных состояний в диэлектрической фазе НК. По данным причинам мы можем наблюдать увеличение электрического сопротивления НК в данном температурном диапазоне.

3.2.2 Структура плёнки нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

Рентгеновская дифракция НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ не выявила кристаллической структуры как в диэлектрической, так и металлической фазах во всем изученном диапазоне концентраций (рисунок 3.12). При этом наблюдаемые особенности в спектрах малоугловой дифракции рентгеновского излучения от пленок НК (вставка к рисунку 3.12) могут быть связаны с наличием в НК упорядоченной структуры относительного расположения гранул металла. По положению максимума можно оценить среднее расстояние между центрами гранул (параметр d на вставке к рисунку 3.12), которое составляет около 3 нм и увеличивается с увеличением концентрации металлической фазы [68].

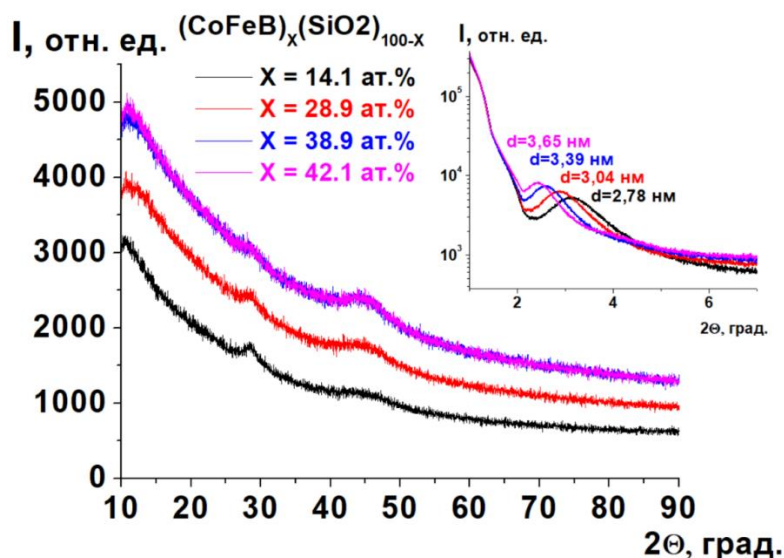


Рисунок 3.12 - Дифрактограммы пленок НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ с различной концентрацией металлической фазы (на вставке представлены дифрактограммы пленок, полученные методом малоуглового рассеяния)

Рентгеновская дифракция не выявила кристаллической структуры НК при термической обработке до 500 °С (рисунок 3.13). Однако положение дифракционного максимума после термической обработки изменилось с 3,4 нм в исходном состоянии до 3,8 нм после отжига при 500 °С (вставка к рисунку 3.13). Такое изменение может быть вызвано приближением температуры нагрева к температуре кристаллизации. При этом происходит увеличение размера металлических гранул до нескольких десятков нанометров [71].

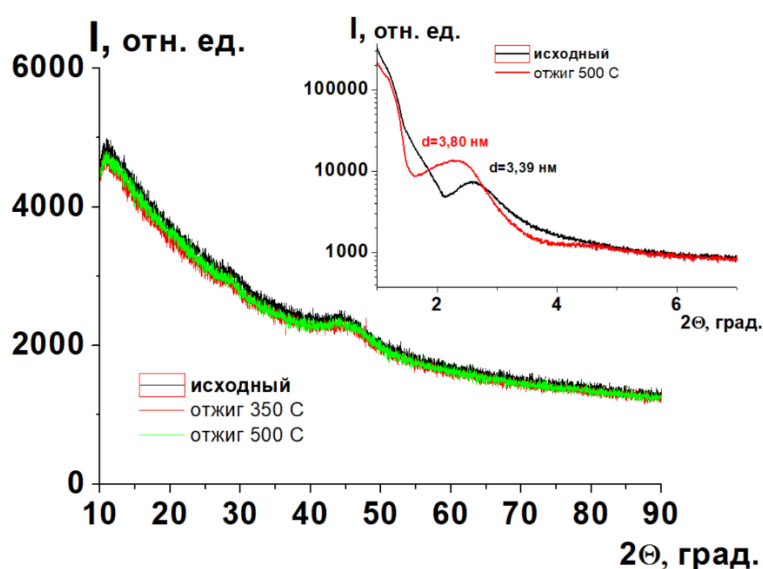


Рисунок 3.13 - Дифрактограммы пленок НК $(\text{CoFeB})_{38,9}(\text{SiO}_2)_{61,1}$ в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 мин.

Снимок поперечного сечения плёнки НК $(\text{CoFeB})_{26,4}(\text{SiO}_2)_{73,6}$, полученный методом высокоразрешающей сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM) подтвердил наши представления о структуре НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ как гетерогенной системы, в которой металлические гранулы размером несколько нанометров хаотически распределены в диэлектрической матрице (рисунок 3.14).

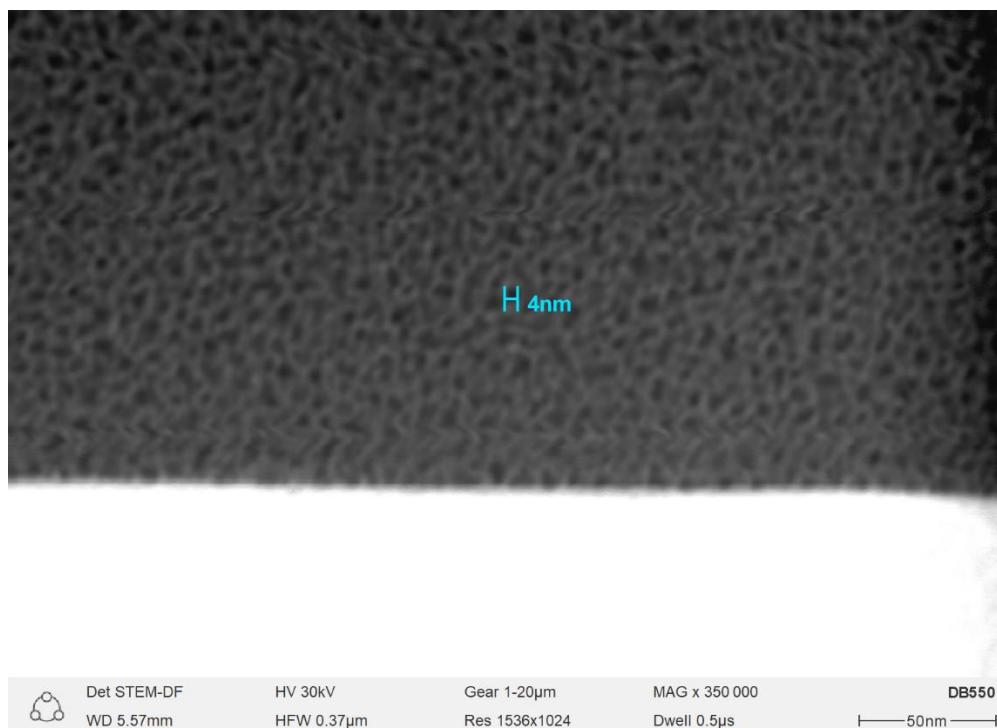


Рисунок 3.14 - Поперечное сечение плёнки НК $(\text{CoFeB})_{26.4}(\text{SiO}_2)_{73.6}$ полученное методом STEM

3.2.3 Структура плёнки нанокompозита $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

На рентгеновской дифрактограмме НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, в отличие от случая НК, содержащего бор, более явно проявлен дифракционный максимум, соответствующий нанокристаллам сплава $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ (рисунок 3.15), и не выявлен дифракционный максимум на дифрактограмме малоуглового рассеивания (вставка к рисунку 3.15). Первая особенность может быть связана с большим размером металлических наногранул, а вторая - с отсутствием сферической формы частиц металла и нарушения упорядоченности расположения наночастиц за счет этого.

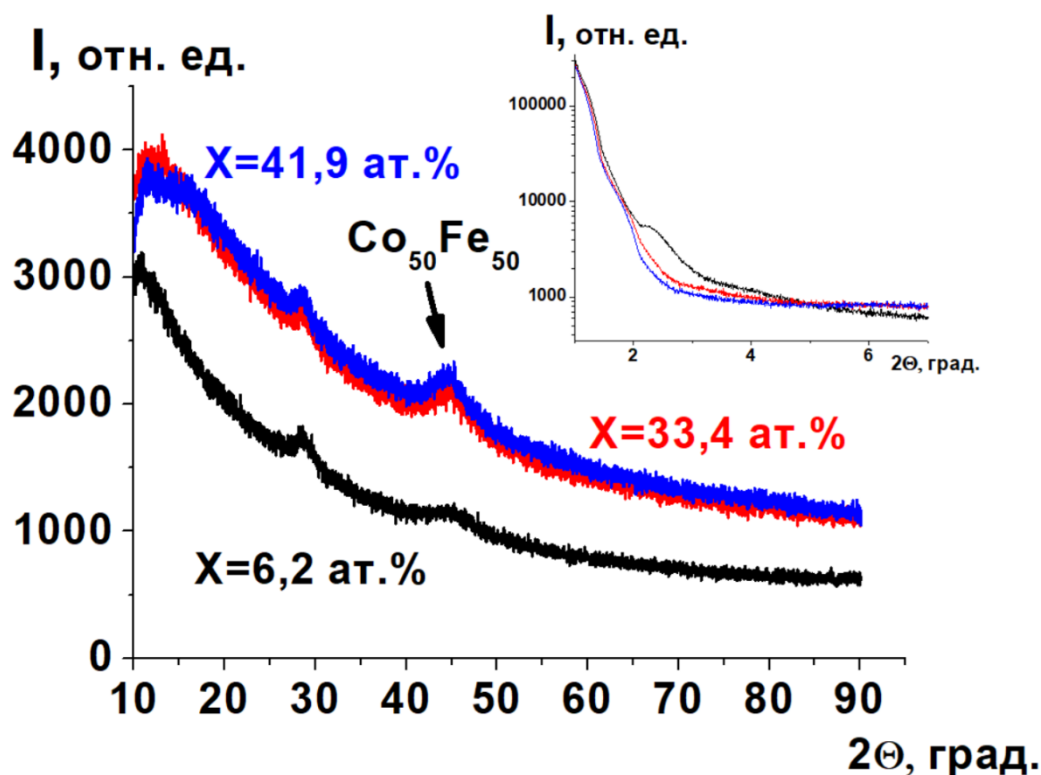


Рисунок 3.15 - Дифрактограммы пленок НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ с различной концентрацией металлической фазы (на вставке представлены дифрактограммы пленок, полученные методом малоуглового рассеяния)

Отжиг пленок до 500°C не выявил существенного изменения структуры НК (рисунок 3.16). Однако надо отметить некоторое изменение в малоугловой рентгеновской дифракции (рисунок 3.16 вставка). Фоновые значения интенсивности рентгеновского излучения от угла фиксации несколько увеличились и приобрели немонотонный вид с явной тенденцией формирования дифракционных максимумов. Это может быть связано с изменением структуры наногранул в сторону их более округлой формы за счет нуклеации в гранулы диспергированных в матрице атомов Fe (Co), а также коалесценции гранул.

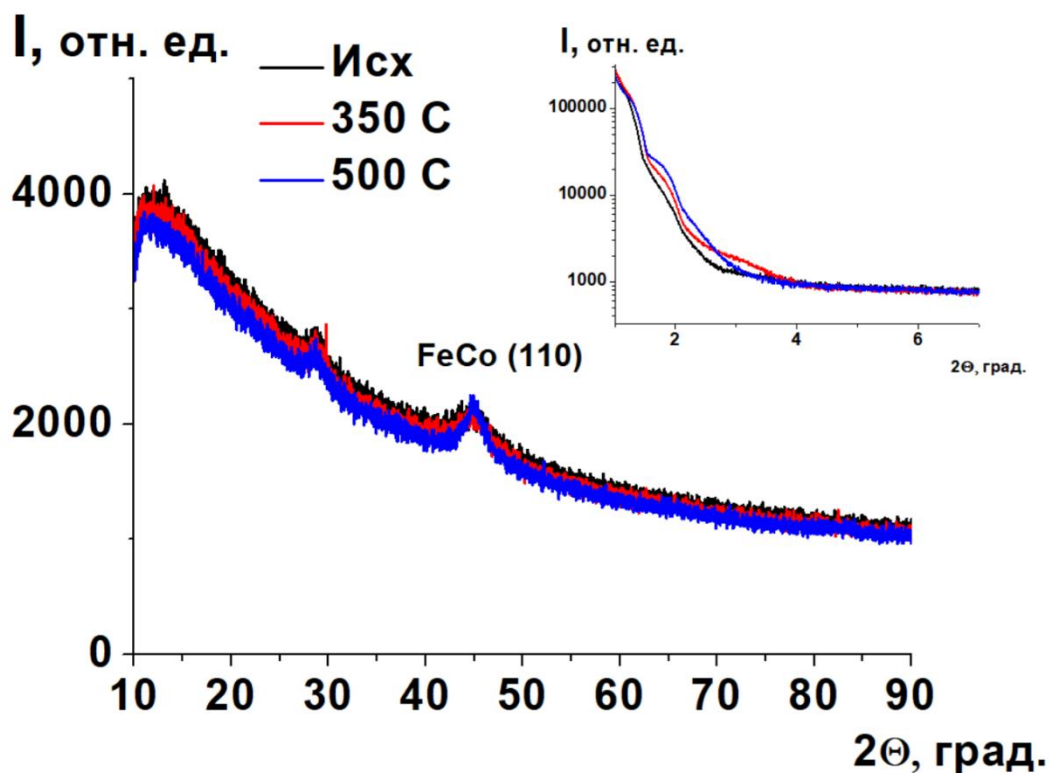


Рисунок 3.16. - Дифрактограммы пленок НК $(\text{CoFe})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}$ в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут (на вставке представлены дифрактограммы пленок, полученные методом малоуглового рассеяния)

Снимок поперечного сечения плёнки НК $(\text{CoFe})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}$, полученный методом высокоразрешающей сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с кольцевым детектором тёмного поля (STEM-NAADF) подтвердил наши представления о структуре НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (рисунок 3.17). Так на рисунке можно заметить, что гранулы склонны образовывать цепочки и размер металлических частиц несколько больший, чем мы видели в композите $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$.

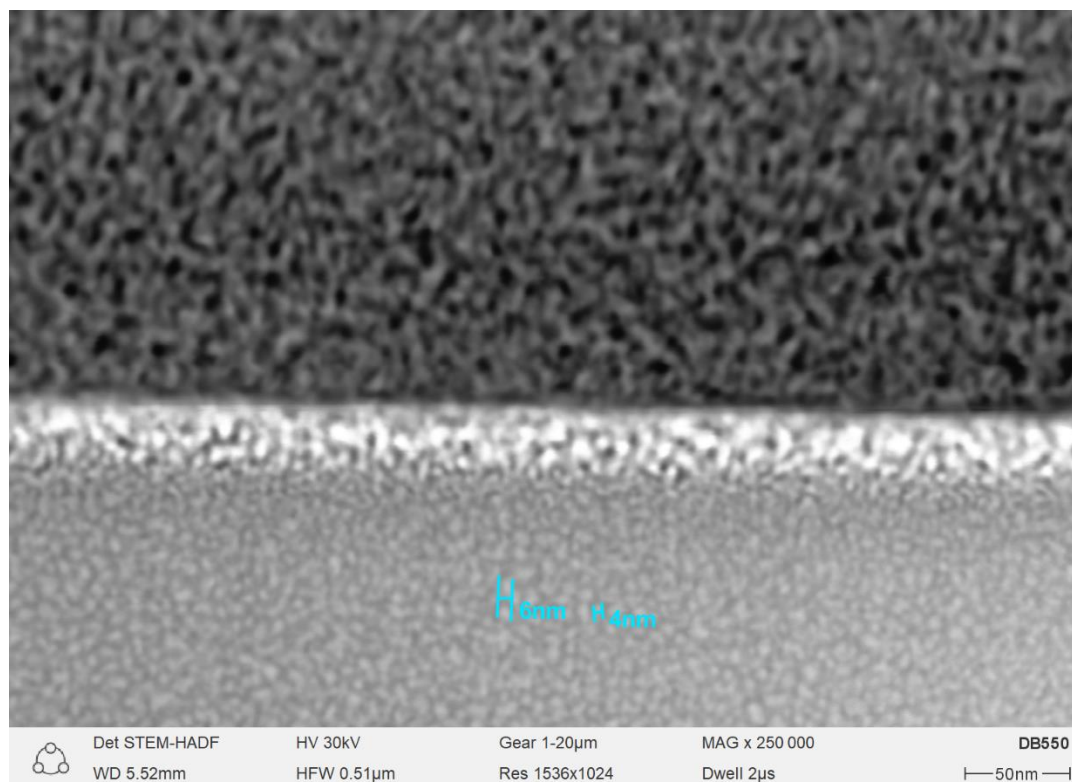


Рисунок 3.17 - Изображения пленок НК $(\text{CoFe})_{31.2}(\text{SiO}_2)_{68.8}$, полученные методом STEM-HAADF

3.2.4 Структура плёнки нанокompозита $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

На рентгеновской дифрактограмме НК $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, мы можем заметить достаточно интенсивный пик от кристаллических наночастиц Co ($2\Theta = 44.5$ град), который увеличивает свою интенсивность с ростом концентрации металлической фазы НК (рисунок 3.18), и отсутствие дифракционного максимума на дифрактограмме малоуглового рассеивания (рисунок 3.18 вставка).

Как и в случае НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, эти особенности могут быть связаны с большим размером металлических наногранул, отсутствием сферической формы частиц металла и нарушением упорядоченности расположения наночастиц за счет этого.

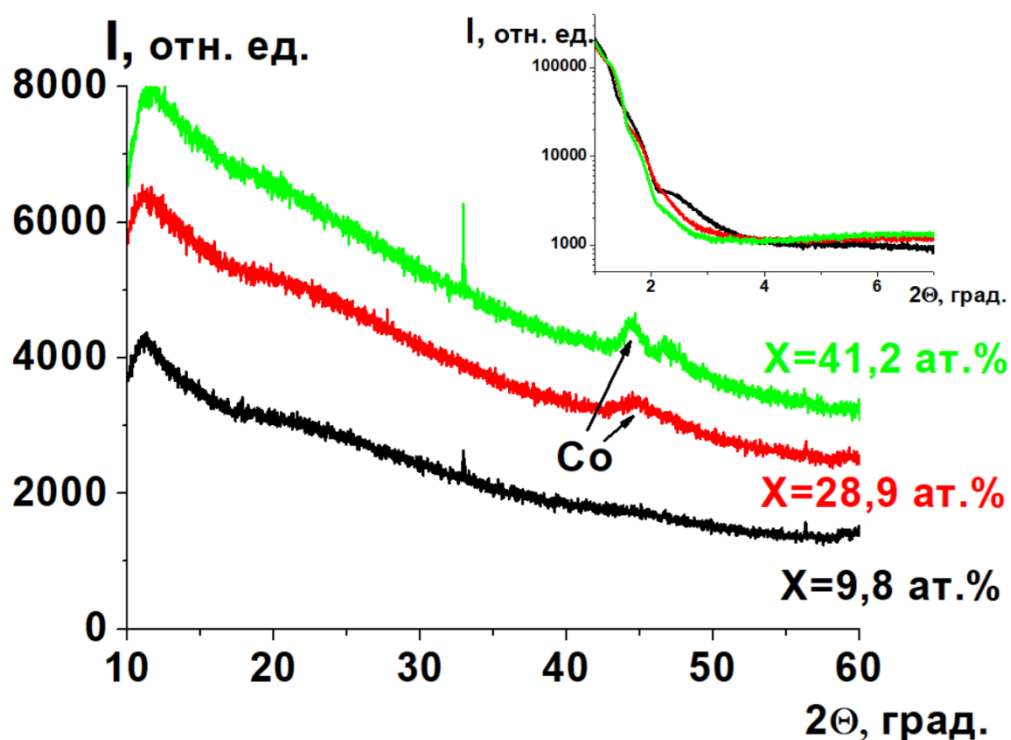


Рисунок 3.18 - Дифрактограммы пленок НК $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ с различной концентрацией металлической фазы (на вставке представлены дифрактограммы пленок, полученные методом малоуглового рассеяния)

Отжиг пленок до 500°C не выявил существенного изменения структуры НК (рисунок 3.19). Однако надо отметить некоторое изменение в малоугловой рентгеновской дифракции (рисунок 3.19 вставка). Фоновые значения интенсивности рентгеновского излучения от угла фиксации несколько увеличились и приобрели немонотонный вид с явной тенденцией формирования дифракционных максимумов. Это может быть связано с изменением структуры наногранул в сторону их более округлой формы за счет нуклеации в гранулы диспергированных в матрице атомов Co, а также коалесценции гранул.

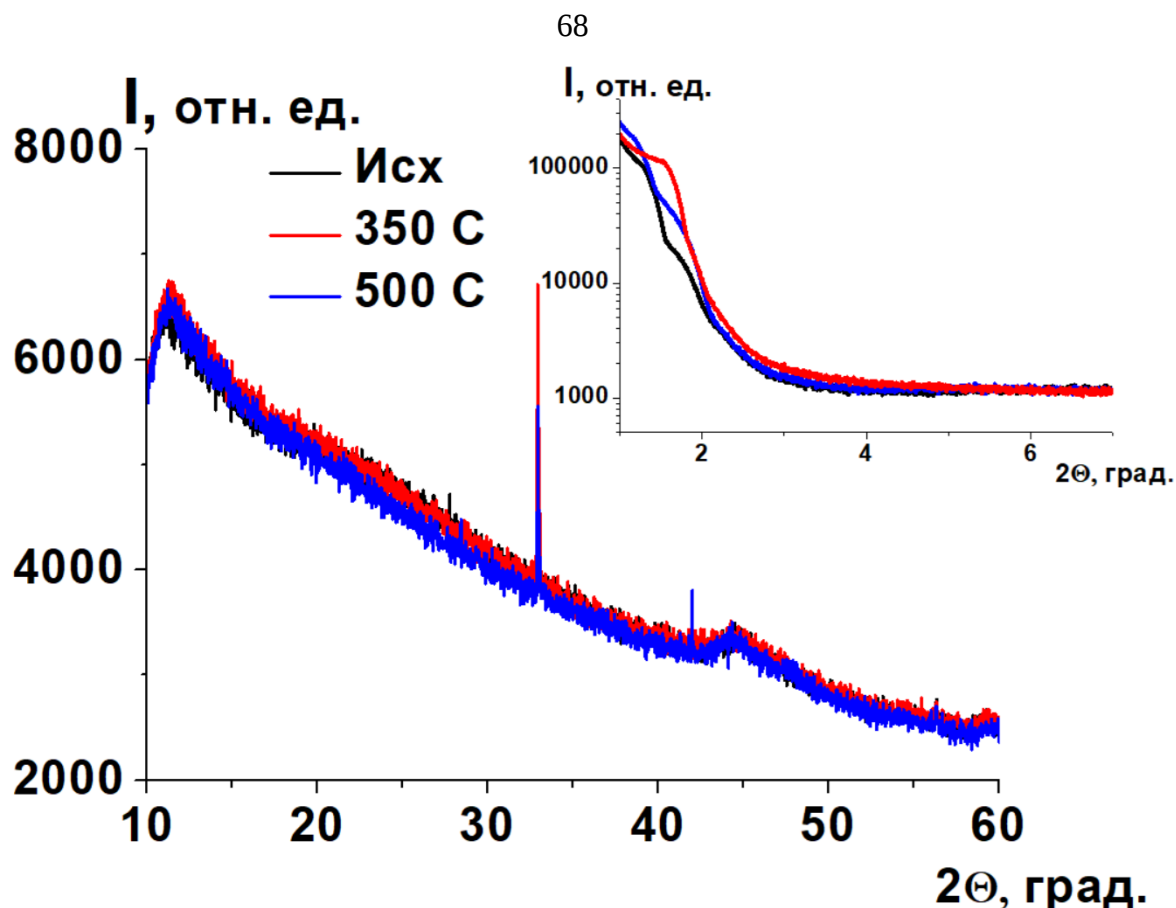


Рисунок 3.19 - Дифрактограммы пленок НК $(\text{Co})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}$ в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут (на вставке представлены дифрактограммы пленок, полученные методом малоуглового рассеяния)

3.3 Рентгенофазовый анализ многослойных структур

На электрические свойства структур М/НК/Д1/Д2/М оказывают влияние не только структурные особенности пленок, используемых в их составе, но и возможное взаимодействие на границах раздела между ними. Процессы на интерфейсе пленок различного состава и структуры чрезвычайно трудно исследовать, даже с помощью высокоразрешающего ПЭМ. Мы разработали методику, позволяющую проводить подобные исследования обычными рентгенографическими методами. В основе метода лежит уникальная структура исследуемых образцов. С помощью послойного ионно-лучевого нанесения мы формируем многослойную структуру с толщиной слоев порядка 7 нанометров и количеством бислоев равным 50. Этим достигается преимущественно

интерфейсное расположение атомов в объеме образца. Продукты возможных твердотельных химических реакций между различными материалами в многослойной структуре имеют достаточное количество, чтобы быть обнаруженными при рентгеновской дифракции. Процесс межслоевого взаимодействия активируется посредством термического воздействия на образец.

Анализ состава и расположения различных функциональных пленок в исследуемых нами мемристорах позволил ограничиться рассмотрением многослойных структур следующего состава: $[\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$, $[\text{CoFe-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$, $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}]_{50}$, $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$, $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$, $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$, $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$.

3.3.1 Многослойные структуры $[\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ и $[\text{CoFe-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$

Рентгенодифракционные исследования многослойных структур $[\text{CoFe-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ и $[\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ показали, что в исходном состоянии плёнки имеют несколько различную структуру (рисунок 3.20). Общим является наличие достаточно широкого дифракционного максимума в области двойных Брегговских углов порядка 30 градусов. Так как на дифрактограммах от пленок НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (рисунки 3.12 и 3.15) он отсутствует, то логично предположить, что этот максимум относится к прослойкам $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. Однако, если в структуре $[\text{CoFe-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ он достаточно симметричный и широкий в угловом выражении, то можно характеризовать его как диффузионное гало рентгеноаморфного $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. В структуре $[\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ этот максимум не симметричный и относительно предыдущего случая имеет меньшую ширину. Возникают подозрения, что в данном случае мы имеем дело с нанокристаллическим состоянием $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. Малоугловая дифракция подтверждает, что структуры $[\text{CoFe-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ и $[\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ многослойные с наноразмерными значениями толщин бислоев (рисунок 3.20 вставка). Наличие большого числа дифракционных максимумов при малоугловой

дифракции может быть связано с не вполне равномерными толщинами исследуемой многослойной структуры или более сложными дифракционными явлениями, выходящими за рамки задач данной работы.

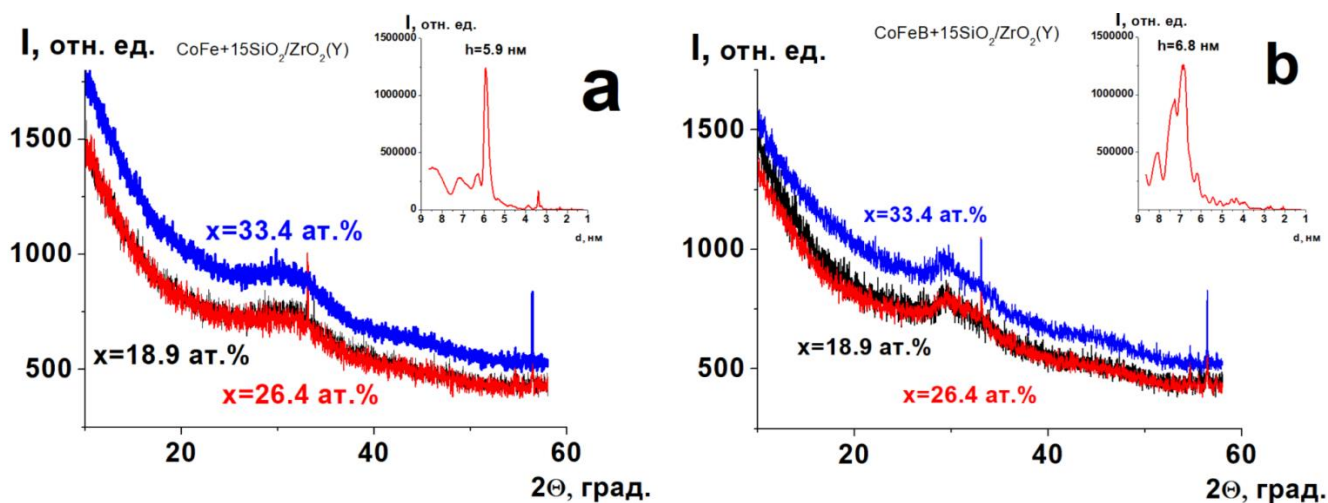


Рисунок 3.20 - Дифрактограммы многослойных структур: а - $[(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ и б - $[(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ в исходном состоянии (на вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости)

Наши предположения о формировании нанокристаллической структуры прослойки $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ в пленке $[(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ подтвердились дифракционными исследованиями после термической обработки образцов (рисунок 3.21). Отжиги до 500°C в структуре $[(\text{CoFe})_{26.4}(\text{SiO}_2)_{73.6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ не повлияли на дифракционное гало в области 30 градусов, тогда как в пленках $[(\text{CoFeB})_{26.4}(\text{SiO}_2)_{73.6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ мы наблюдаем усиление дифракции при $2\Theta = 30.1$ градус. То есть в последнем случае происходит укрупнение нанокристаллов $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ за счет их рекристаллизации. Так как в обоих случаях многослойная структура образцов не разрушилась (рисунок 3.21 вставка), то рост размеров кристаллитов оксида циркония в $[(\text{CoFeB})_{26.4}(\text{SiO}_2)_{73.6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ происходит в объеме прослойки. Результат оказался неожиданным. Присутствие бора в НК не аморфизует материал прослойки, а провоцирует образование кристаллической структуры $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ и увеличивает склонность нанокристаллов к рекристаллизации.

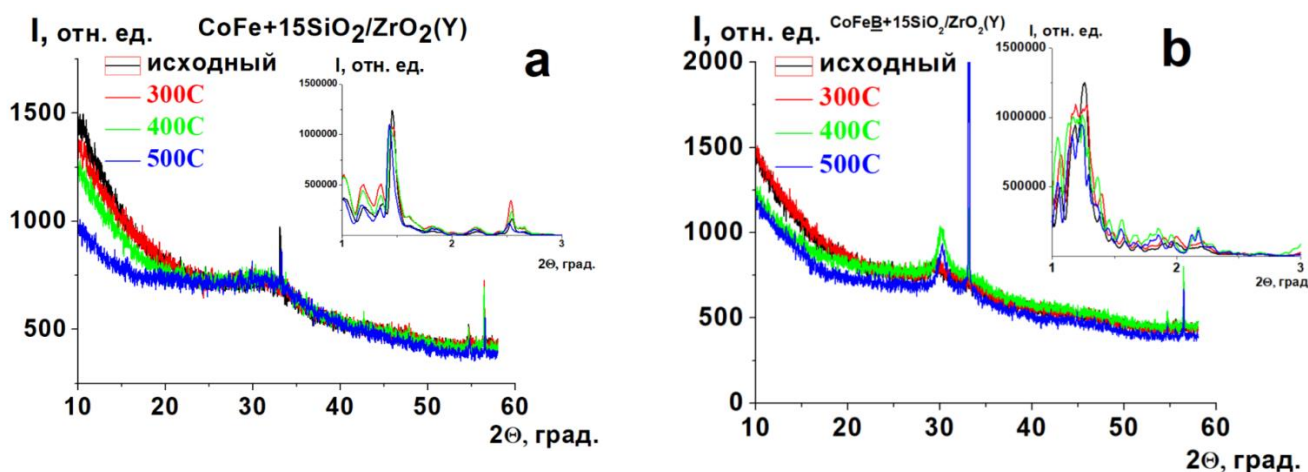


Рисунок 3.21 - Дифрактограммы многослойных структур: а - $[(\text{CoFe})_{26.4}(\text{SiO}_2)_{73.6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ и б - $[(\text{CoFeB})_{26.4}(\text{SiO}_2)_{73.6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ в исходном состоянии и при отжигах до 500 °С (на вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости)

Структура $[(\text{CoFe})_{26.4}(\text{SiO}_2)_{73.6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ начинает процесс кристаллизации после отжига при 600 °С с выделением гранецентрированных (Fm-3m) кристаллов оксида ZrO_2 . При этом разрушается многослойная структура образца. Разрушение многослойной структуры в образцах $[(\text{CoFeB})_{26.4}(\text{SiO}_2)_{73.6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ также происходит при термической обработке 600 °С, то есть рекристаллизация кристаллитов происходит за счет их слияния через НК прослойку. Также есть любопытное различие в параметре ячейки образующейся кристаллической фазы оксида циркония. В случае присутствия бора параметр кубической решётки составляет 5.1 Å, а без бора меньше - 5.05 Å (рисунок 3. 22). Надо также заметить, что если в многослойных структурах, где размер прослойки $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ составляет несколько нанометров, мы фиксируем простую кубическую структуру оксида, то в однородной пленке выявлена триклинная кристаллическая решетка (псевдокубическая искаженная за счет замещения атомов Zr атомами Y). В случае нанокристаллов данное искажение не фиксируется рентгенографическими методами. Также надо отметить укрупнение нанокристаллов металлической фазы НК и проявление максимума от кубических ($a=3.54$ Å) нанокристаллов сплава Co-Fe при $2\Theta = 44.4$ градуса.

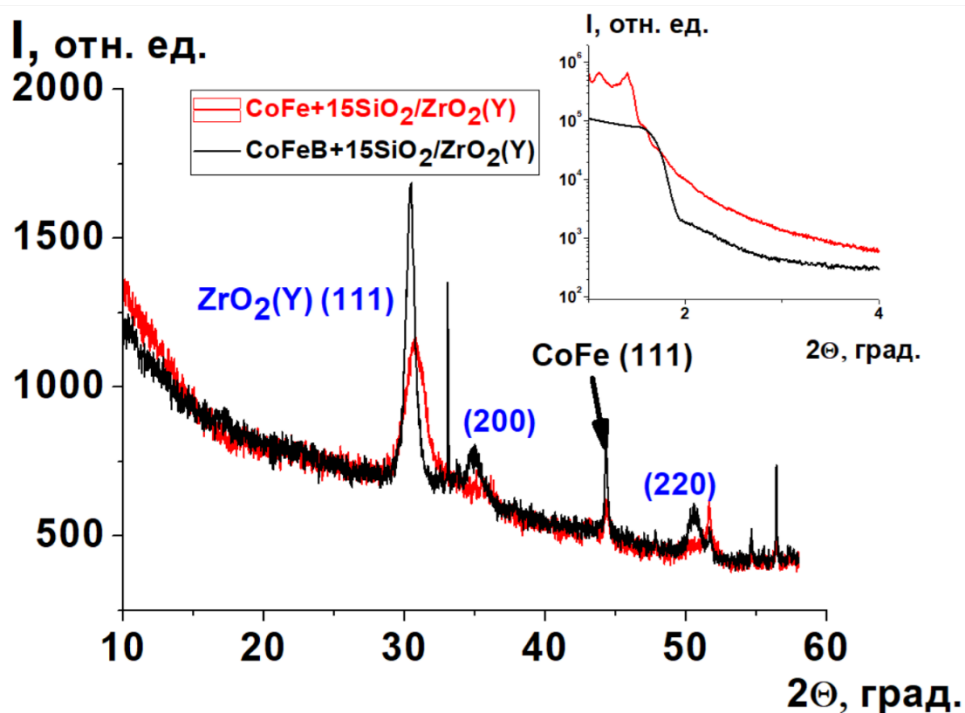


Рисунок 3.22 - Дифрактограммы структур $[(\text{CoFe})_{26.4}(\text{SiO}_2)_{73.6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ и $[(\text{CoFeB})_{26.4}(\text{SiO}_2)_{73.6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ после термической обработки 650°C в течение 60 минут (на вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости)

Вместе с тем, основным выводом в проведенных исследованиях является обнаруженная химическая инертность соединений входящих в состав НК к оксиду циркония, которая сохраняется до температуры отжига 650°C .

3.3.2 Многослойная структура $[\text{Cr}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$

Интересная структура получилась в результате послойного осаждения Cr и оксида циркония, стабилизированного иттрием. Наличие многослойности доказывает присутствие серии дифракционных максимумов на малоугловой дифракции рентгеновских лучей (рисунок 3.23 вставка). Период сверхструктурных неоднородностей (толщина бислоев) около 8 нм (таблица 3.2).

Таблица 1.2 – результаты расчета толщины многослойной структуры $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}]_{50}$

ТО	Толщина бислоя d, нм
-	8,1
200 °C	8,2
300 °C	8,3
400 °C	8,3
500 °C	8,3
600 °C	8,9
650 °C	9,0

В исходном состоянии мы наблюдаем единственный значительный по величине дифракционный максимум при $2\Theta = 44.37$ градуса, который соответствует отражению от плоскостей (110) кубической решетки Cr ($a=2,884 \text{ \AA}$) (рисунок 3.23). При этом обращают на себя внимание спутанные (Киссинговы) максимумы к данному дифракционному экстремуму, которые, вероятно, возникают вследствие упругого рассеяния рентгеновских лучей, предварительно дифрагированных на кристаллографических плоскостях (110) хрома, на периодически повторяющихся границах раздела слоёв Cr и $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. Возникновение Киссинговых максимумов возможно при выполнении следующих условий:

1. один из слоев не должен быть аморфным, так как спутаниты возникают вблизи брэгговского рефлекса;
2. резкая межфазная граница, поскольку спутаниты порождаются периодической ступенчатой модуляцией электронной плотности;
3. наличие высокого контраста электронных плотностей двух материалов;

4. период бислая не должен быть кратен межплоскостному расстоянию, иначе сателлиты будут попадать в узлы погасания и их амплитуды будут нулевыми;

5. число бислаев должно быть достаточно велико, чтобы интенсивность сателлитного пика была достаточно высока, чтобы не перекрываться фоном главного рефлекса [72].

Таким образом, наличие чётко выраженных сателлитных пиков указывает на резкость межслоевых границ и однородность периодов по всей толщине многослойной структуры.

Помимо отражений от решетки Cr и сателлитных максимумов на дифрактограмме наблюдается широкий максимум при $2\Theta = 30$ градусов, соответствующий отражению (111) кубического ZrO_2 . Оценка размеров кристаллитов выявленных фаз указывает на следующие значения: 2,0 нм ZrO_2 и 4,9 нм Cr.

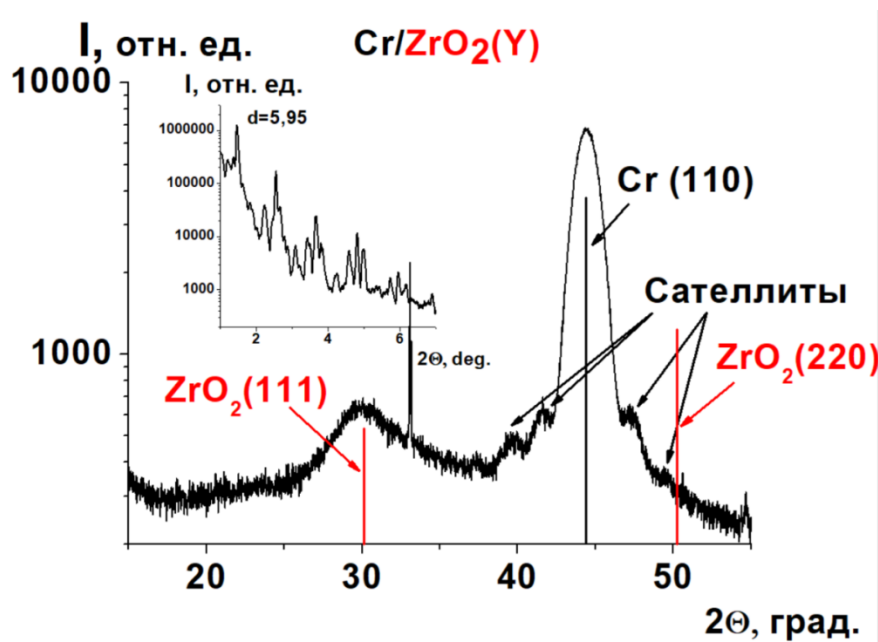


Рисунок 3.23 - Дифрактограммы структуры $[Cr/ZrO_2(Y)]_{50}$. На вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости.

Термическая обработка (ТО) структуры $[Cr/ZrO_2(Y)]_{50}$ до $650^\circ C$ не приводит к разрушению ее многослойности (рисунок 3.24 «вставка»). Однако мы наблюдаем рекристаллизацию прослойки $ZrO_2(Y)$, которая проявляется в

дополнительном рефлексе при $2\Theta = 34.27$ градусов, идентифицируемом как отражение (200) кубической фазы $ZrO_2(Y)$. Размеры кристаллитов увеличиваются до 3,7 нм ZrO_2 и 5,6 нм Cr соответственно. Суммарный размер кристаллитов обеих фаз сопоставим с периодом бислоя, что указывает на то, что рекристаллизация протекает внутри каждого слоя без пересечения границы, тем самым многослойность не нарушается. Также в результате отжига наблюдается одновременное для обеих фаз смещение пиков в область больших углов. Такое смещение соответствует уменьшению межплоскостных расстояний, то есть возникновению растягивающих продольных напряжений в обоих слоях. Наблюдаемые изменения напряжений хорошо согласуются с различием коэффициентов термического расширения (КТР) Cr (около $5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) и $ZrO_2(Y)$ ($10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) от КТР кремниевой подложки ($2,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$).

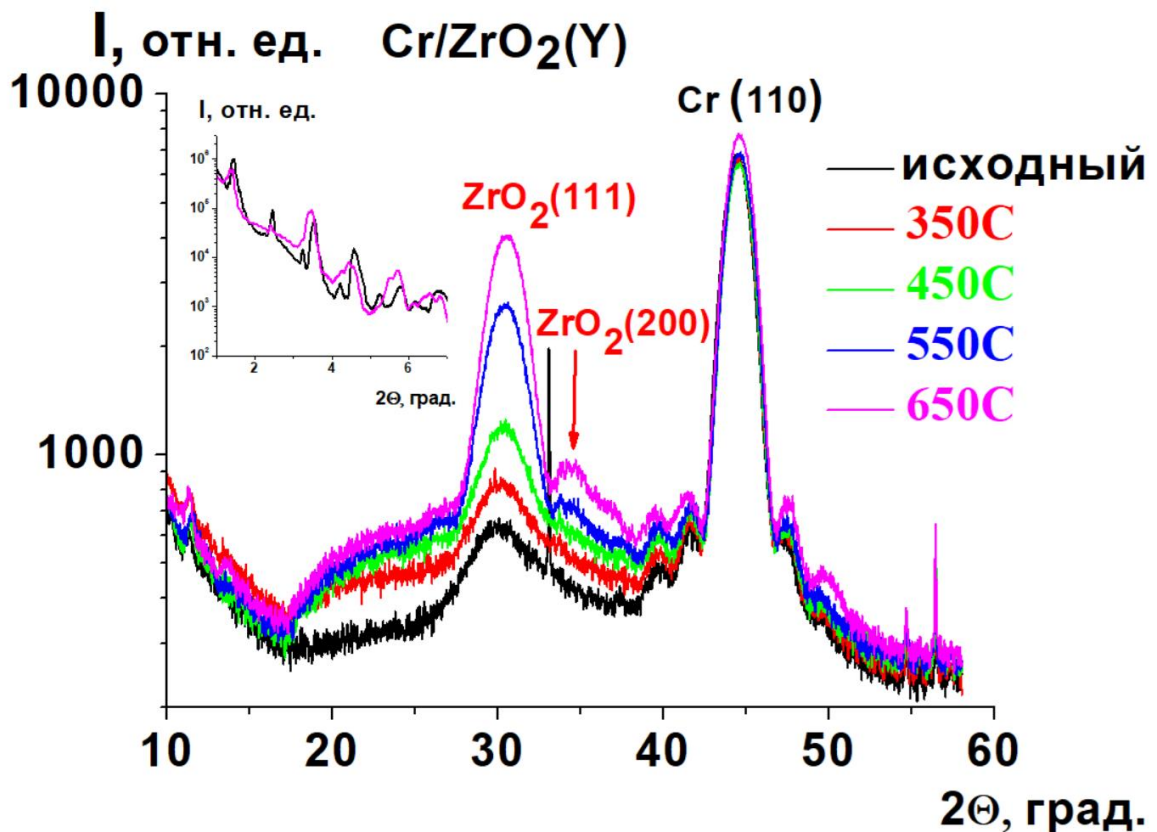


Рисунок 3.24 - Дифрактограммы структуры $[Cr/ZrO_2(Y)]_{50}$ в исходном состоянии и после термических обработок (на вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости)

В заключение данного раздела по результатам исследования многослойной структуры $[\text{Cr}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ можно предположить, что пленка Cr может задавать кристаллографическую ориентацию оксиду $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ и создавать на границе раздела псевдоориентированный переходный слой хрома направлением (110) и оксида циркония (220). При этом возможно возникновение значительных упругих напряжений. Эти напряжения будут уменьшаться за счет процессов рекристаллизации при достаточно умеренных температурах.

3.3.3 Многослойные структуры $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ и $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$

Анализ рентгеновской дифракции от плёнки $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ показал, что структура имеет слоистое строение, о чем свидетельствуют дифракционные пики на графике малоугловой дифракции (рисунок 3.25 вставка). Период сверхструктурных неоднородностей (толщина бислоев) около 6,9 нм (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – результаты расчета толщины многослойной структуры $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$.

ТО	Толщина бислоя d, нм
-	6,9
200 °C	6,9
300 °C	6,9
400 °C	7,0
500 °C	7,0
600 °C	7,8
650 °C	7,5

Дифракция от многослойной структуры $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ показывает два широких максимума с значениями $2\Theta \approx 33.8$ градусов и $2\Theta \approx 43.9$ градусов (рисунок 3.25). Первый максимум может быть связан с наличием нанокристаллических областей кубического NbO (пространственная группа

Fm3m, параметр $a = 4,21 \text{ \AA}$), второй соответствует отражениям от плоскостей (111) ОЦК - решетки Cr ($a=2,88 \text{ \AA}$).

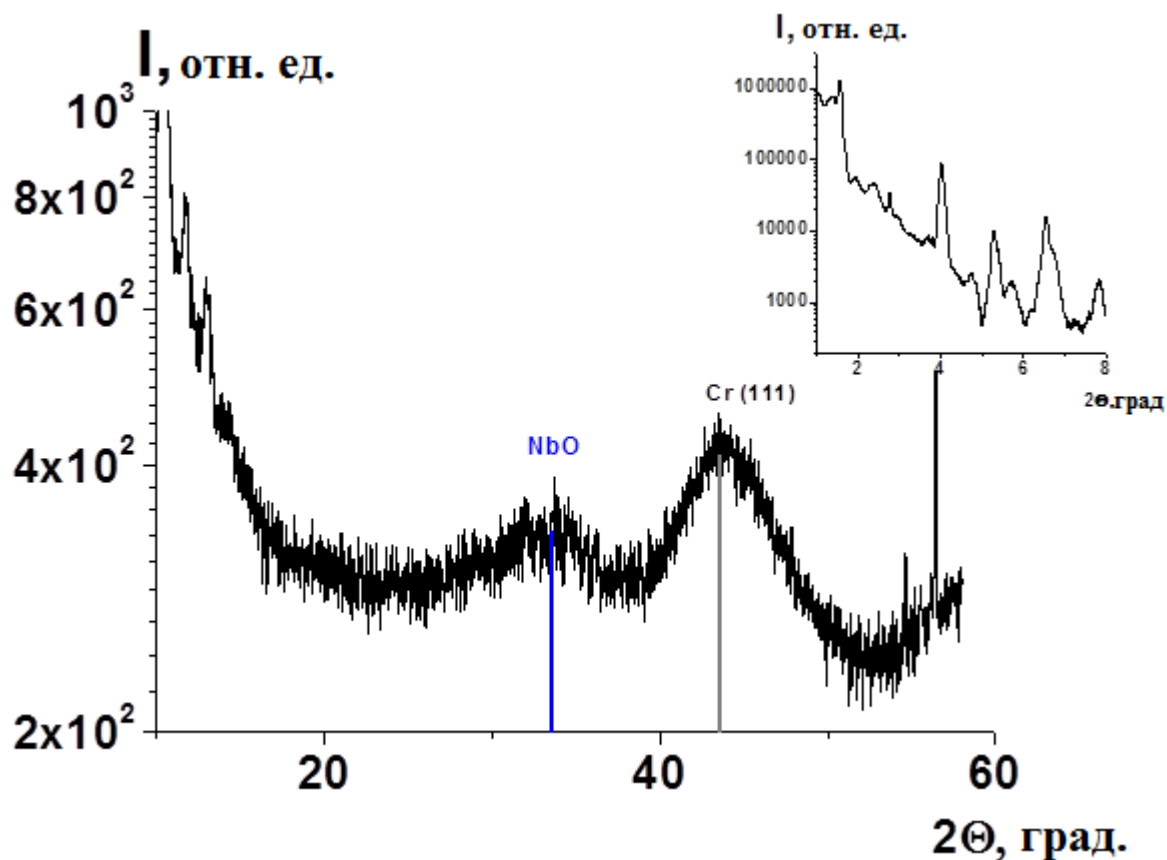


Рисунок 3.25 - Дифрактограммы структуры $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$. На вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости.

Термическая обработка многослойной структуры $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ до 650°C не привела к заметной деградации многослойной структуры и изменению толщины слоев (рисунок 3.26 вставка). Однако заметно ее существенное изменение: снижение расстояния между пиками, указывающее на объемное расширение слоёв, вероятно связанное с фазовыми переходами. Данные дифрактограммы (рисунок 3.26) подтверждают это предположение: после отжига при температуре 600°C максимум, соответствующий слоям Cr ($2\theta = 43,9^\circ$), существенно расширяется в сторону малых углов. Такое уширение наиболее вероятно связано с появлением отражения от плоскостей (200) кубической решетки NbO ($a = 4,211 \text{ \AA}$). Наличие широкого диффузионного максимума в области $30\text{--}44^\circ$ может быть

обусловлено диффузным рассеянием от аморфных (нанокристаллических) оксидов ниобия.

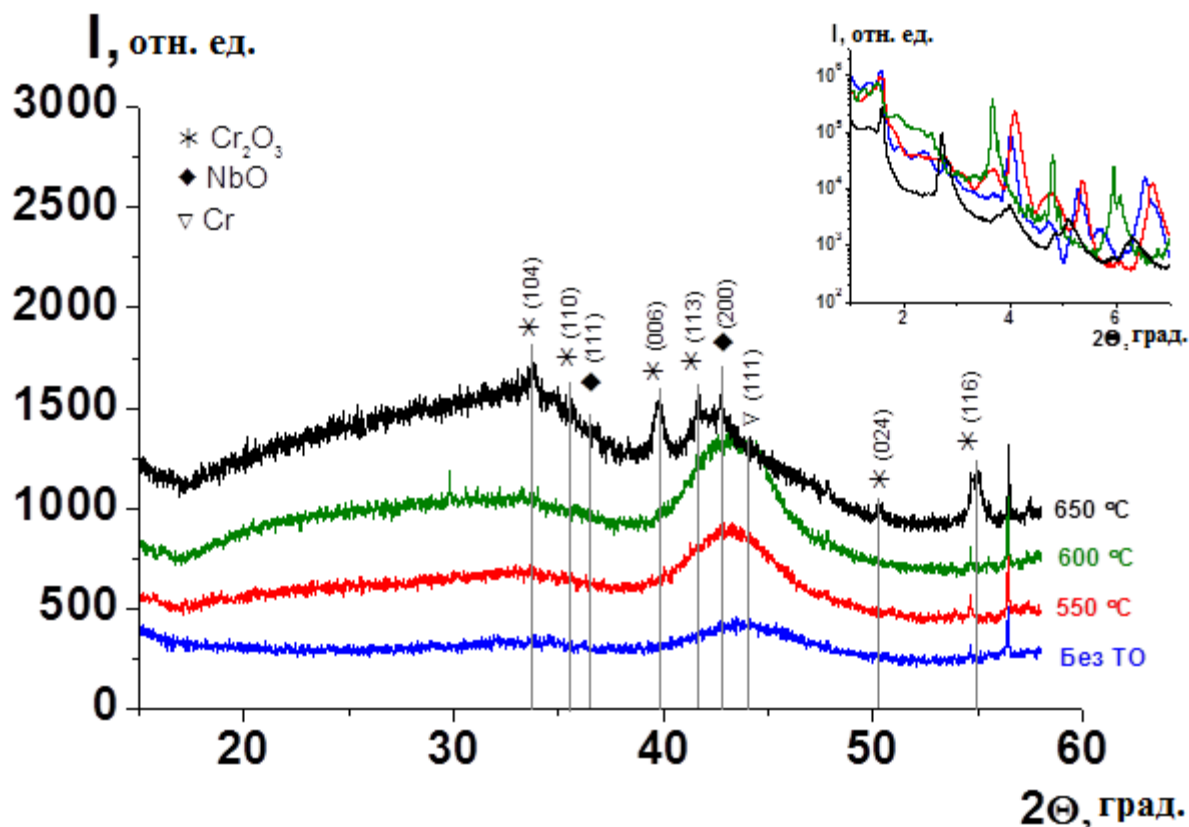


Рисунок 3.26 - Дифрактограммы структуры $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ в исходном состоянии и после термических обработок. На вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости

На дифрактограмме после термической обработки при 650°C также наблюдаются существенные изменения. Во-первых, появляется серия максимумов, соответствующих ромбоэдрической решетке Cr_2O_3 (JCPDS 00-003-1124). При этом наблюдаемая высокая интенсивность отражения от плоскостей (006) указывает на формирование в процессе кристаллизации текстуры по оси [001]. Во-вторых, появляются отражения с наибольшей вероятностью соответствующие кубической решетке NbO. Причем наибольшая интенсивность отражения от плоскостей (200) также указывает на формирование аксиальной текстуры [100]. Кроме того, наблюдается ряд низкоинтенсивных отражений, которые с равной вероятностью могут соответствовать неопределенным оксидам

CrO и Cr₃O₄. В исходных пленках и во всем диапазоне температур отжига значение параметра a (2,93 Å) решетки Cr превышает эталонное значение, что указывает на сжимающие деформации в слоях Cr в продольном направлении.

Таким образом, фазовые превращения в диапазоне температуры ТО 600-650°C определяются диффузией кислорода в Cr-содержащие слои, окислением Cr и образованием двухвалентного оксида Nb, с пониженным содержанием кислорода по сравнению с Nb₂O₅.

Мы ожидали, что все процессы, обнаруженные нами в многослойной структуре [Nb₂O₅/Cr]₅₀ повторятся и в случае образцов [Ta₂O₅/Cr]₅₀. Так, для плёнки [Ta₂O₅/Cr]₅₀ мы также имеем систему пиков на графике малоугловой дифракции (рисунок 3.29 «вставка»), что свидетельствует о слоистой структуре образца. Период сверхструктурных неоднородностей (толщина бислоев) около 7,8 нм (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – результаты расчета толщины многослойной структуры [Ta₂O₅/Cr]₅₀.

ТО	Толщина бислоя d, нм
-	7,8
200 °C	7,8
300 °C	7,8
400 °C	7,8
500 °C	7,9
600 °C	8,7
650 °C	8,2

На дифракционной зависимости (рисунок 3.27) наблюдается широкий максимум со значением $2\Theta = 44^\circ$, который соответствует отражению от плоскостей (111) нанокристаллов Cr ($a=2,99$ Å). Значение параметра a решетки Cr превышает эталонное значение, что указывает на сжимающие деформации в слоях Cr в продольном направлении. Гало от α - Ta₂O₅, соответствует широкому диапазону углов $2\Theta \approx 25.0 \div 35.0$ градусов (рис. 3.6). Так как технология

получения пленок $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ и $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ одинакова, то и причина формирования оксида хрома идентична.

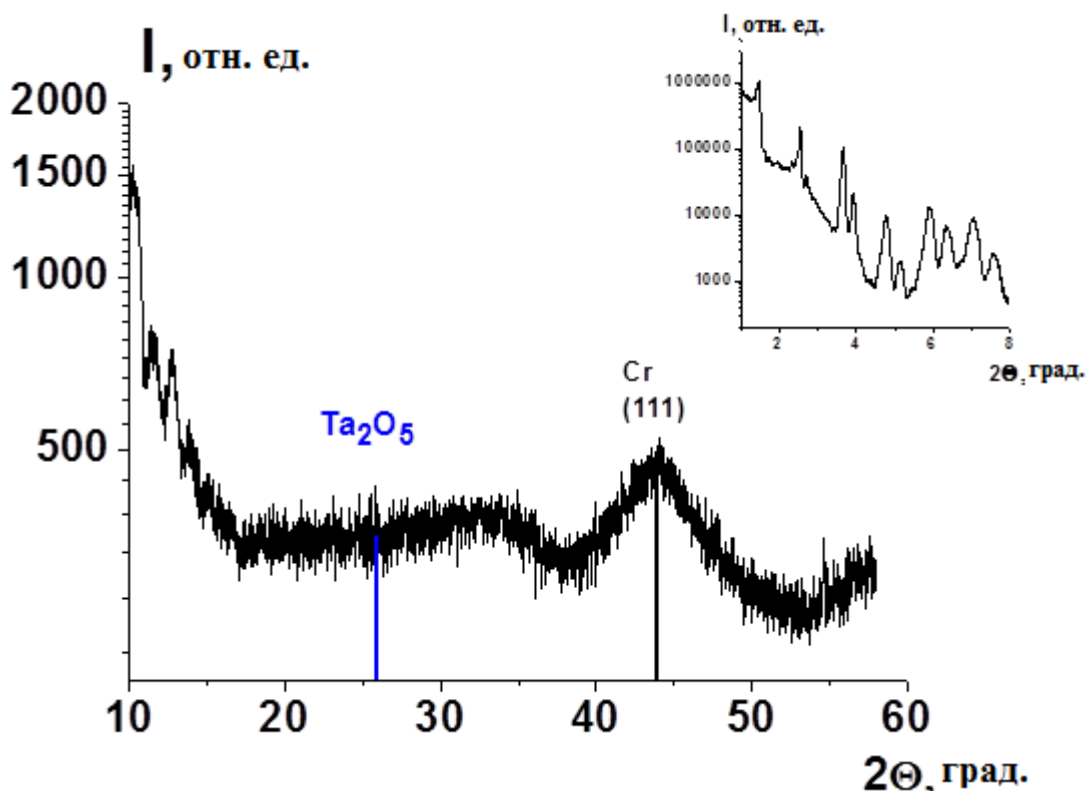


Рисунок 3.27 - Дифрактограммы структуры $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$. На вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости

Термическая обработка многослойной структуры до температуры 550°C не приводит к заметным изменениям фазового состава (рисунок 3.28). Во всем диапазоне температур отжига значение параметра a ($2,99 \text{ \AA}$) решетки Cr превышает эталонное значение, что указывает на сжимающие деформации в слоях Cr в продольном направлении. Наличие сжимающих и возрастающих по мере роста температуры отжига напряжений в слоях Cr как в структурах с оксидом тантала, так и в структурах с оксидом ниобия указывает на природу сжимающих напряжений в пленках, связанных с воздействием подложки из-за различия коэффициентов линейного расширения.

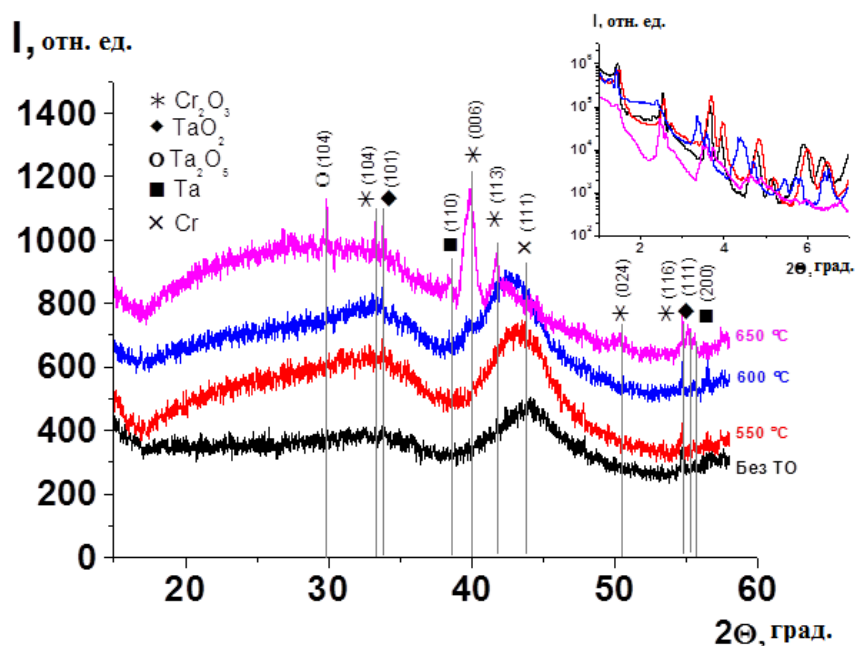


Рисунок 3.28 - Дифрактограммы структуры $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ в исходном состоянии и после термических обработок. На вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости

Отжиг плёнок при 600 и 650°C не приводит к полной деградации многослойной структуры (рис. 3.28 «вставка»). В отличие от системы $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ на дифрактограмме $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ после ТО при 600°C наблюдаются только начальные изменения: появляются низкоинтенсивные максимумы, соответствующие ромбоэдрической решетке Cr_2O_3 . ТО при 650°C приводит к значительным изменениям. Появляются интенсивные отражения, соответствующие Cr_2O_3 . Отражение от плоскостей (006) как и для системы $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ имеет относительно высокую интенсивность, указывающую на формирование текстуры Cr_2O_3 по оси [001] в процессе кристаллизации. Кроме того, наблюдаются основные отражения, соответствующие TaO_2 и Ta, а также отражение (0 0 12) моноклинной решетки Ta_2O_5 . Таким образом, как и в случае системы $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$, фазовые превращения в диапазоне при температуре ТО 650°C определяются диффузией кислорода в Cr-содержащие слои. Этот процесс сопровождается окислением Cr и восстановлением Ta_2O_5 до TaO_2 и металлического Ta.

С термодинамической точки зрения передача кислорода от Ta_2O_5 к Cr запрещена, поскольку стандартная энергия Гиббса образования Ta_2O_5 выше по модулю, чем у Cr_2O_3 . Однако в многослойных системах этот запрет преодолевается благодаря поверхностным и интерфейсным эффектам. Высокая поверхностная энергия Cr снижается при образовании Cr_2O_3 . Исходные границы $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}$ заменяются на низкоэнергетические интерфейсы оксид Ta/ Cr_2O_3 .

Поводя итог возможных твердотельных реакций в структурах $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ и $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}]_{50}$ и их влиянии на мемристивные свойства структур М/НК/Д1/Д2/М необходимо учитывать, что на интерфейсе $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}$ и $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}$ возможно восстановление оксидов.

3.3.4 Многослойные структуры $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5]_{50}$ и $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5]_{50}$

Плѐнки систем $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5]_{50}$ и $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5]_{50}$, нанесенные на вращающиеся подложки имеют слоистую структуру, что видно из графиков малоугловой дифракции, представленных на вставках к рисункам 3.29 и 3.31. Период сверхструктурных неоднородностей (толщина бислоев) около 3,6 нм у каждой системы (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – результаты расчета толщины многослойных структур $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ и $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$.

ТО	Толщина бислоя системы $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ d, нм	Толщина бислоя системы $[\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ d, нм
-	3,6	3,6
200 °C	3,6	3,6
300 °C	3,6	3,6
400 °C	3,6	3,6
500 °C	3,5	3,5
600 °C	3,5	3,5
650 °C	3,5	3,5

В исходном состоянии данные многослойные структуры рентгеноаморфны (рисунки 3.29 и 3.30). Процесс кристаллизации начинается после термической обработки выше 600°C для пленок, содержащих слой оксида тантала, и выше 650°C для пленок, содержащих слой оксида ниобия. При этом признаки периодичной слоистой структуры пленок сохраняются во всем использованном диапазоне температур отжига.

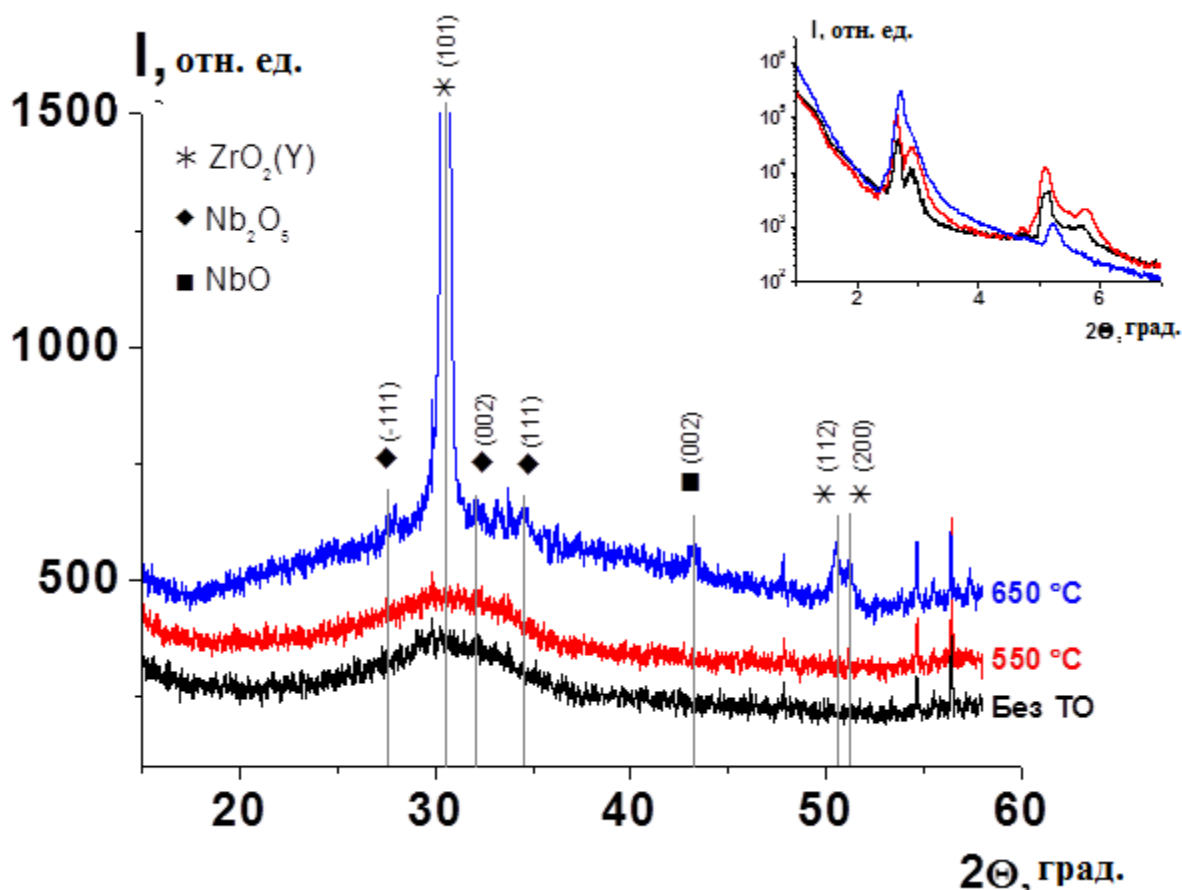


Рисунок 3.29 -Дифрактограммы структуры $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5]_{50}$ в исходном состоянии и после термических обработок. На вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости.

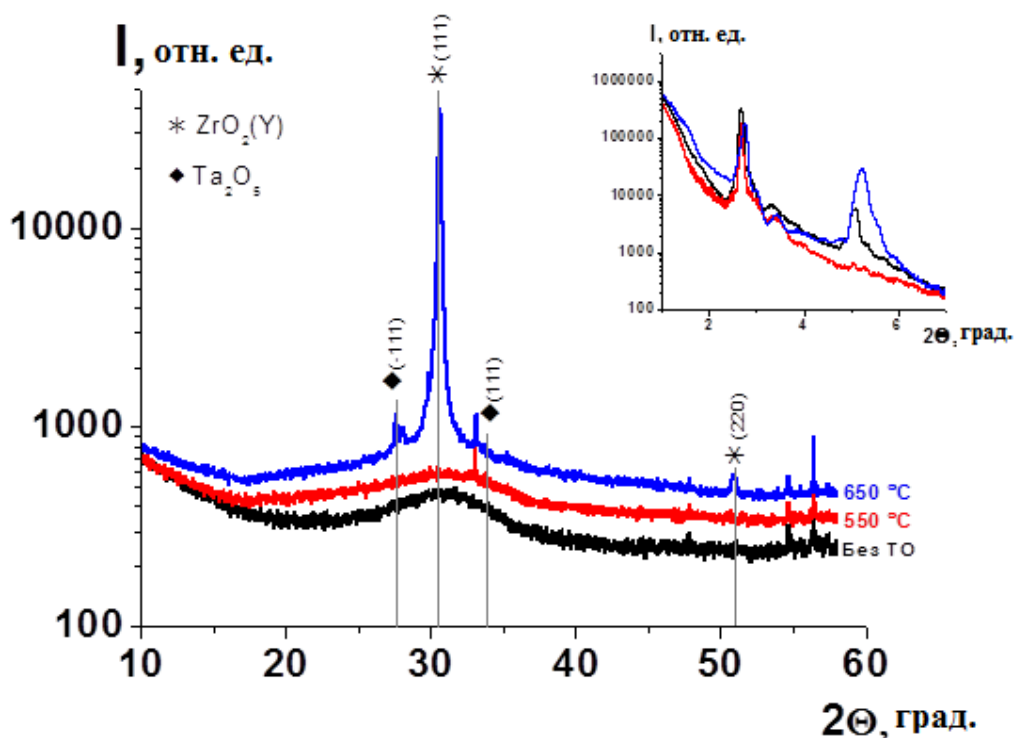


Рисунок 3.30 - Дифрактограммы структуры $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5]_{50}$ в исходном состоянии и после термических обработок. На вставках представлены малоугловые дифракционные зависимости

В процессе кристаллизации формируется фаза $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. При этом в случае пленок $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5]_{50}$ оксид циркония, стабилизированный иттрием, имеет тетрагональную структуру (P42/nmc), а в $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5]_{50}$ - кубическую (Fm-3m). Причина различия в следующем. На дифрактограммах структур $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5]_{50}$ во всем диапазоне температур отжига наблюдаются пики, соответствующие интенсивным отражениям фазы YNbO_4 (JCPDS 00-028-1454) с моноклинной решеткой. Малое количество иттрия в ZrO_2 не способно стабилизировать кубическую фазу в процессе ТО. В структурах $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5]_{50}$ кристаллические фазы, соответствующие танталату иттрия не обнаруживаются.

Кристаллизация прослоек Ta_2O_5 и Nb_2O_5 протекает не столь интенсивно, как ZrO_2 , однако удастся выявить некоторое количество данных соединений в кристаллическом состоянии. При этом и Nb_2O_5 , и Ta_2O_5 имеют моноклинную структуру (C2), рефлексы Nb_2O_5 (-111), (002), (111) и рефлексы Ta_2O_5 (-111),

(111). Также имеется незначительное количество кристаллитов непердельного кубического (Pm-3m) оксида NbO отражение (002).

3.4 Анализ результатов структурных исследований

Массив данных, описанный выше, мы проанализировали с точки зрения применения данных материалов в мемристивных структурах М/НК/Д1/Д2/М. Полученные результаты представлены в таблицах. В таблице 3.6 сгруппированы структурные данные отдельных функциональных пленок, а в таблице 3.7 - многослойных структур.

Основным направлением наших исследований является использование НК в качестве омического контакта в мемристивных структурах. Поэтому более подробно рассмотрим НК.

Исследуемые нами НК $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ имеют в исходном состоянии весьма подобную структуру в которой металлические частицы размером несколько нанометров распределены в аморфной диэлектрической матрице. Однако в каждом из композитов различается тонкая структура. Так, в случае наличия бора гранулы имеют более сферический вид, а при его отсутствии (как в $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ [9] и в $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$) гранулы вытянуты в направлении роста плёнки. В диапазоне весьма умеренных (выше 300 °C), еще до значительного изменения наноструктуры композита, наблюдается рост размера металлических гранул. В НК с матрицей $\alpha\text{-LiNbO}_3$ при отжиге выше 500 °C происходит кристаллизация ниобата лития с довольно сложным составом фаз диэлектрика (LiNbO_3 , LiNbO_2 и NbO_2). Кристаллизация матрицы $\alpha\text{-SiO}_2$ до 650 °C не фиксируется. По совокупности полученных структурных свойств для применения НК в мемристивных системах предпочтительными являются гетерогенные системы с диэлектрической матрицей из $\alpha\text{-SiO}_2$, а из них НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$.

Примечательным свойством НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ является их инертность к прослойке $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. При термической обработке

многослойных структур $[\text{CoFe-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ и $[\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ до температур 650°C нами не обнаружены фазы, отличные от исходных. Единственной особенностью данных многослойных систем является некоторое увеличение параметра элементарной ячейки кубического $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ с $5.05 \text{ \AA}$ до $5.1 \text{ \AA}$ после отжига 650°C в случае присутствия бора, что можно отнести к признакам проникновения последнего в прослойку $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ из НК.

Удалось обнаружить интересные размерные эффекты, относящиеся к $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. Если в объемных пленках $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ формирует триклинную кристаллическую решетку, то при толщине плёнки около нескольких нанометров, мы наблюдаем либо кубическую, либо тетрагональную сингонию в зависимости от состава и структуры контактирующих слоев.

Если в качестве подслоя выступает кристаллический материал Cr (в многослойной структуре $[\text{Cr}/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$), то формируется устойчивая структура, которая рекристаллизуется при умеренной температуре с уменьшением межслойных упругих напряжений за счет доли кристаллитов с ориентацией (111) и (200).

Структурные исследования многослойных пленок $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5]_{50}$ и $[\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5]_{50}$ показали, что наличие слоёв Nb_2O_5 приводит к образованию фазы YNbO_4 , которая «связывает» иттрий, препятствуя стабилизации кубической фазы ZrO_2 — в результате формируется тетрагональная модификация $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. Напротив, в системе $[\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2(\text{Y})]_{50}$ взаимодействия с образованием танталата иттрия не происходит, что обеспечивает стабилизацию кубической фазы $\text{ZrO}_2(\text{Y})$.

Также показано, что в системах с хромом фазовые превращения при $600\text{--}650^\circ\text{C}$ инициируются диффузией кислорода от оксидных слоёв к хрому, что приводит к окислению последнего до Cr_2O_3 и восстановлению Nb_2O_5 до NbO , а Ta_2O_5 — до TaO_2 и металлического Ta. При этом окисление Cr для системы с оксидами Nb начинается при более высокой температуре, что указывает на его более высокую термическую стабильность по сравнению с системами, содержащими слой Ta_2O_5 .

Таблица 3.6 - Структура и свойства функциональных слоев мемристивных структур М/НК/Д1/Д2/М

№ напыления	Состав	Структура в исходном состоянии	Низкотемпературные структурные превращения	Температура кристаллизации	Структура после кристаллизации
2557 (напыление неподвижно)	LiNbO ₃	Nb ₂ O ₅ + аморфная фаза	300 – 350 °С растворение кристаллов Nb ₂ O ₅ в аморфной матрице	500 °С	LiNbO ₃
2650 (напыление на вращающуюся подложку)	LiNbO ₃	Nb ₂ O ₅ + аморфная фаза Многослойная	Стабильная структура до кристаллизации	500 °С	LiNbO ₃
2598	(Zr ₉₂ Y ₈)O ₂	Триклинная (размер зерна 19.6 нм)	Увеличение размера зерна до 21.3 нм при отжиге 500 °С	-	Триклинная ZrO ₂ (Y)
2639	Si	Аморфная	Стабильна в аморфное фазе до кристаллизации	> 500 °С	-
2842 (получена методом реактивного распыления металлического Ta)	Ta ₂ O ₅	Аморфная	Стабильна в аморфное фазе до кристаллизации	700 °С	Орторомбическая Ta ₂ O ₅

№ напыления	Состав	Структура в исходном состоянии	Низкотемпературные структурные превращения	Температура кристаллизации	Структура после кристаллизации
2843 (получена методом реактивного распыления металлического Nb)	Nb_2O_5	Аморфная	Стабильна в аморфное фазе до кристаллизации	$600\text{ }^{\circ}\text{C}$	Орторомбическая Nb_2O_5 + кристаллиты NbO_2
2932 (получена методом реактивного распыления металлического V)	V_2O_5	Аморфная	Стабильна в аморфное фазе до кристаллизации	$300\text{ }^{\circ}\text{C}$	Орторомбическая V_2O_5 + моноклинный V_3O_7
2841	Cr_2O_3	Аморфный + кристаллиты ромбоэдрического Cr_2O_3	Плавное уменьшение аморфной фазы и рост кристаллической при температурах от $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$	$400\text{ }^{\circ}\text{C}$	ромбоэдрический Cr_2O_3
2148	$(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$	Аморфная матрица LiNbO_3 + нанокристаллы CoFe	Рост размера кристаллов CoFe с температуры $400\text{ }^{\circ}\text{C}$	$500\text{ }^{\circ}\text{C}$	Соединения LiNbO_3 , LiNbO_2 и NbO_2 и CoFe в кристаллическом виде.

№ напыления	Состав	Структура в исходном состоянии	Низкотемпературные структурные превращения	Температура кристаллизации	Структура после кристаллизации
2556	$(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$	Аморфная матрица SiO_2 + нанокристаллы CoFe (присутствует малоугловая дифракция от металлических гранул)	Рост размера кристаллов CoFe с температуры 500 $^{\circ}\text{C}$	$> 500^{\circ}\text{C}$	-
2773	$(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$	Аморфная матрица SiO_2 + нанокристаллы CoFe (малоугловой дифракции от гранул не зафиксировано)	Рост размера кристаллов CoFe с температуры 500 $^{\circ}\text{C}$	$> 500^{\circ}\text{C}$	-
2774	$(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$	Аморфная матрица SiO_2 + нанокристаллы Co (малоугловой дифракции от гранул не зафиксировано)	Рост размера кристаллов Co с температуры 500 $^{\circ}\text{C}$	$> 500^{\circ}\text{C}$	-

Таблица 3.7 - Структура и фазовый состав многослойных пленок в исходном состоянии и после термической обработки

№ партии	Состав	Структура	Структура слоев исходная	Низкотемпературные структурные превращения	Температура начала кристаллизации	Структура после кристаллизации
2935	CoFe+15SiO ₂ / ZrO ₂ (Y)	Многослойная (50 бислоев толщиной 5.9 нм)	SiO ₂ – аморфная CoFe – рентгеноаморфная ZrO ₂ (Y) - рентгеноаморфная	Не зарегистрировано	600 °C (многослойность разрушается)	SiO ₂ – аморфная CoFe – кубическая ZrO ₂ (Y) – кубическая с a =5.05 Å
2936	CoFeB+15SiO ₂ /ZrO ₂ (Y)	Многослойная (50 бислоев толщиной 6.8 нм)	SiO ₂ – аморфная CoFeB – рентгеноаморфная ZrO ₂ (Y) - рентгеноаморфная	Увеличение размера металлических гранул	600 °C (многослойность разрушается)	SiO ₂ – аморфная CoFe – кубическая ZrO ₂ (Y) – кубическая с a =5.1 Å
2937	Cr/ZrO ₂ (Y)	Многослойная (50 бислоев толщиной 8,3 нм)	ZrO ₂ (Y) – кубический Fm3m Cr- кубическая ОЦК	Рост размеров кристаллитов	-	(многослойность не разрушается)
2939	Nb ₂ O ₅ /ZrO ₂ (Y)	Многослойная (50 бислоев толщиной 3,6 нм)	Рентгеноаморфны	Формирование соединений ZrO ₂ (Y), YNbO ₄ , NbO, Nb ₂ O ₅	650°C (многослойность не разрушается)	ZrO ₂ (Y) – тетрагональный YNbO ₄ - моноклинный NbO – кубический Nb ₂ O ₅ – моноклинный

№ партии	Состав	Структура	Структура слоев исходная	Низкотемпературные структурные превращения	Температура начала кристаллизации	Структура после кристаллизации
2940	$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}$	Многослойная (50 бислоёв толщиной 7 нм)	Cr –ОЦК NbO - рентгеноаморфный	Окисление Cr Восстановление Nb_2O_5 до NbO	650°C (многослойность не разрушается)	NbO – кубический Cr_2O_3 – гексагональный
2941	$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2(\text{Y})$	Многослойная (50 бислоёв толщиной 3,6 нм)	Рентгеноаморфны	Формирование соединений $\text{ZrO}_2(\text{Y})$, Ta_2O_5	600°C (многослойность не разрушается)	$\text{ZrO}_2(\text{Y})$ – кубический Ta_2O_5 - моноклинный
2942	$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}$	Многослойная (50 бислоёв толщиной 7.8 нм)	Cr –ОЦК Ta_2O_5 - рентгеноаморфный	Окисление Cr Восстановление Ta_2O_5 — до TaO_2 и металлического Ta	600°C (многослойность не разрушается)	Cr- ОЦК Cr_2O_3 – гексагональный TaCr_2 – гексагональный Ta – ОЦК Ta_2O_5 -орторомбический

ГЛАВА 4 Электрические свойства нанокompозитов

Использование НК в качестве одного из электродов, формирующего структуру проводящих филаментов в функциональных слоях мемристивных структур М/НК/Д1/Д2/М, требует комплексного изучения влияния токов большой плотности и температурных воздействий на электрические свойства используемых тонкопленочных гетерогенных систем.

4.1 Влияние электрического поля на электротранспортные свойства нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

Данное исследование было подробно описано в нашей статье [73].

Для создания омического контакта М/НК по технологии, описанной в главе 2, была синтезирована структура Cr/Cu/Cr/CoFeB-SiO₂/CoFeB-SiO₂+O₂/CoFeB-SiO₂/Cr/Cu/Cr/ситалл, где между металлом и нанокompозитом, синтезированным при добавлении кислорода, напылялась прослойка НК в инертной среде (Ar) (Приложение А). В результате была получена структура, топология которой представлена на рисунке 4.1.

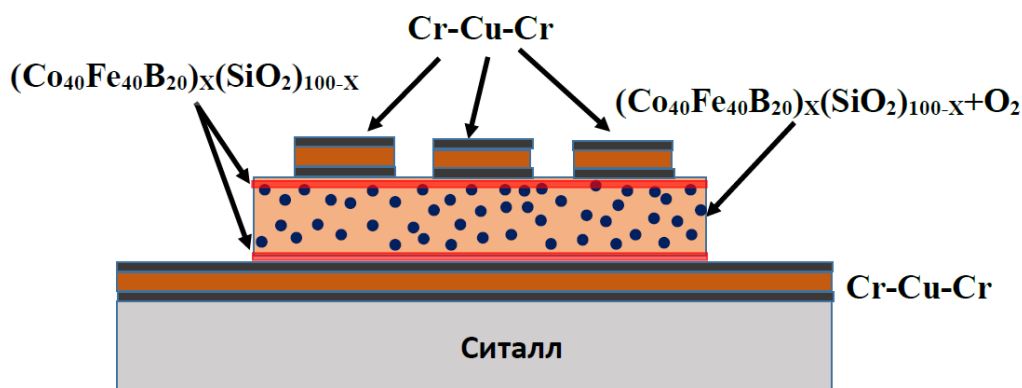


Рисунок 4.1 - Топология экспериментальных образцов М/НК/М

ВАХ экспериментальных образцов такой конфигурации имеет линейную зависимость в широком диапазоне концентрации металлической фазы НК в области низких значений напряжения, при этом наблюдается изменение угла

наклона зависимостей $I(U)$ при увеличении токов воздействия на структуру (рисунок 4.2 и вставка 1 к нему). При больших токах ограничения имеет место гистерезис ВАХ с тенденцией понижения сопротивления после воздействия тока и напряжения высокого значения (рисунок 4.2 «вставка 2»).

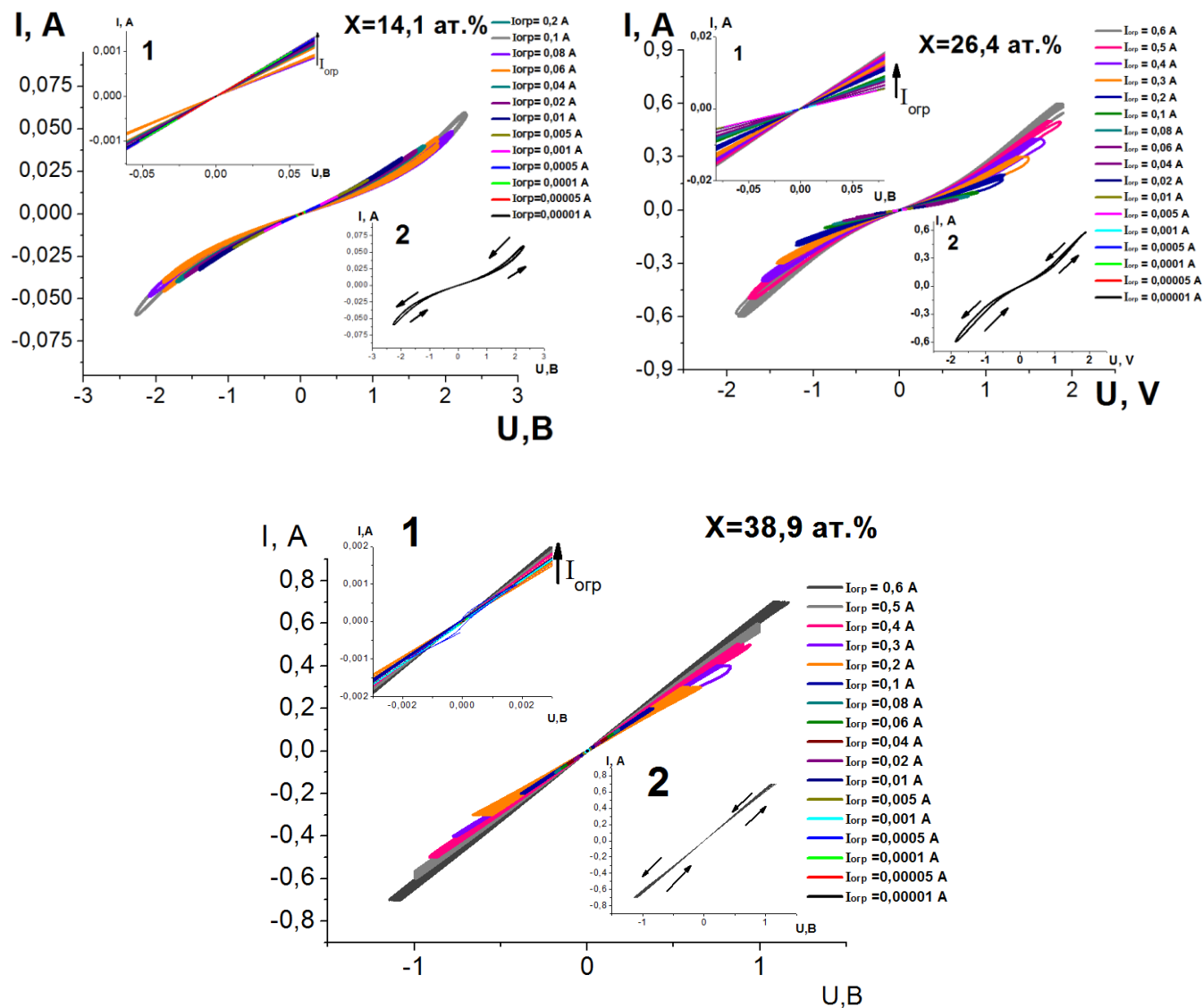


Рисунок 4.2 - ВАХ элементов $\text{Cr/Cu/Cr}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x} / (\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x} + \text{O}_2 / (\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x} / \text{Cr/Cu/Cr}/\text{ситалл}$ при различных концентрациях металлической фазы

Из совокупности проведенных измерений была рассчитана концентрационная (от x металлической фазы) зависимость удельного электрического сопротивления для данного НК. Видно, что значение данного параметра меняется на два порядка величины в диапазоне концентрации

металлической фазы от 12 ат.% до 40 ат.%, что является характерной особенностью наноструктурированных гетерогенных систем металл-диэлектрик (рисунок 4.3) [74].

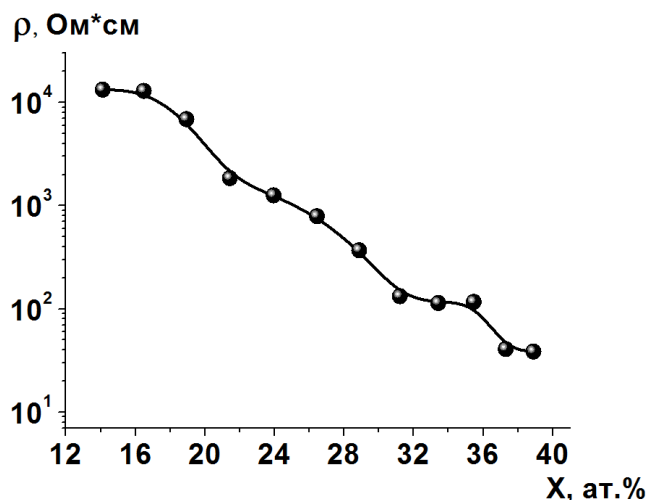


Рисунок 4.3 - Концентрационная зависимость удельного электрического сопротивления композита $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

Для выявления причин изменения угла наклона при пересечении начала координат характеристик, появления существенной нелинейности и гистерезиса проводимости зависимостей $I(U)$ были проведены измерения сопротивления системы $\text{Cr/Cu/Cr}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}+\text{O}_2/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{Cr/Cu/Cr}/\text{ситалл}$ при приложении различных токов к образцам в квазистатическом режиме. Последовательность полевого воздействия на образец при этом имеет вид, показанный на рисунке 4.4.

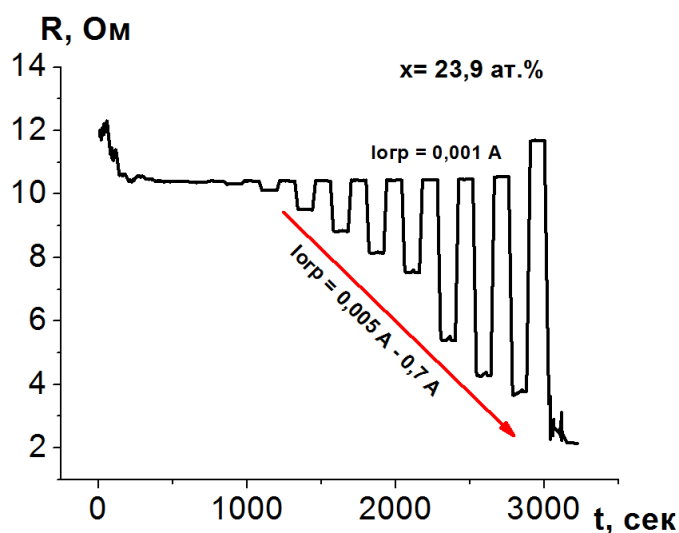


Рисунок 4.4 - Временная зависимость электрического сопротивления композита $(\text{CoFeB})_{23,9}(\text{SiO}_2)_{76,1}$ при различных токах ограничения

Из рисунка видно, что при малых значениях тока ограничения (до $5 \cdot 10^{-3} \text{ A}$) величина электрического сопротивления композита не изменяется. При относительно больших значениях I величина R уменьшается с ростом тока измерения. Но, в некотором диапазоне значений токов данный процесс не влияет на электрическое сопротивление композита при фиксированном токе измерения 10^{-3} A , принятом нами в качестве реперного тока ограничения. Однако данная ситуация изменяется при очень больших токах ограничения. В этом случае можно наблюдать процесс увеличения электрического сопротивления композита, как в процессе токового воздействия, так и после него.

Из приведенной характеристики можно предположить наличие процесса резистивного нагрева исследуемой структуры. В этом случае удобно проводить анализ данных зависимостей электрического сопротивления структуры, как функцию приведенной электрической мощности, рассеиваемой на пленке композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (рисунок 4.5). Видно, что до $P < 0,1 \text{ Вт/мм}^2$ электрическое сопротивление пленки не изменяется. В диапазоне приведенной мощности от $0,1 \text{ Вт/мм}^2$ до 2 Вт/мм^2 значения R понижаются, а при $P > 2 \text{ Вт/мм}^2$ наблюдается резкое повышение значения электрического сопротивления.

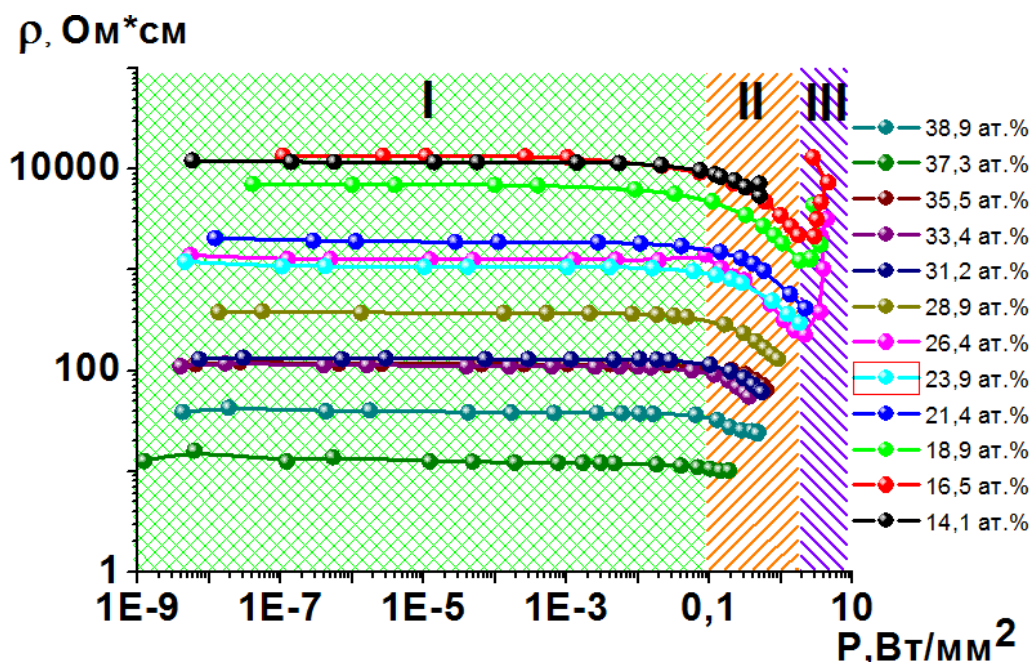
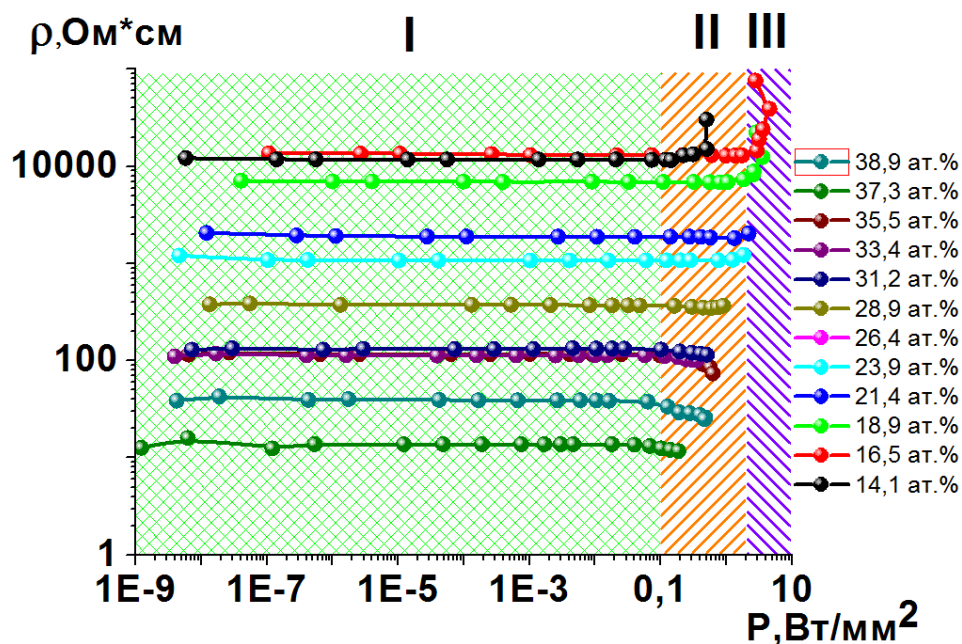


Рисунок 4.5 - Зависимость удельного электрического сопротивления нанокompозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ в процессе приложения нормированной мощности

Если учесть, что во всем диапазоне исследуемых концентраций композита температурный коэффициент сопротивления имеет отрицательное значение (данные измерения не приводятся графически, но были проведены нами для всех исследуемых образцов), то становится понятным эффект понижения значений R в области удельной мощности от $0,1 \text{ Вт/мм}^2$ до 2 Вт/мм^2 (рисунок 4.5, область II). Однако при $P > 2 \text{ Вт/мм}^2$ наблюдается значительное повышение значений R (рисунок 4.5, область III), что невозможно объяснить простым понижением сопротивления при нагреве композита.

Для измерения электрического сопротивления образца после полевого воздействия был выбран ток ограничения $0,001 \text{ А}$, который находится в зоне I на рисунке 4.5 и не приводит к значимому нагреву исследуемой структуры при всех концентрациях металлической фазы композита $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$. При данном представлении $\rho(P)$ видно, что воздействие на образец в течение 120 сек. мощностью выше 2 Вт/мм^2 приводит к необратимому увеличению ρ . Скорее

всего, это вызвано структурными изменениями в исследуемом нанокompозите под действием резистивного нагрева.



К сожалению, данное представление плохо отражает относительно небольшие изменения электрических свойств образцов. Поэтому были рассчитаны относительные изменения сопротивлений пленок НК после полевых воздействий (рисунок 4.7), которые позволяют уточнить результаты представленные выше. Так, проявилась зона удельной мощности, где пленка НК под действием резистивного нагрева уменьшает свое удельное электрическое сопротивление. Этот процесс начинается со значений удельной мощности порядка 0.05 Вт/мм^2 и характерен для гетерогенных систем с повышенным содержанием металлической фазы (от 29 ат.% до 39 ат.%) (рисунок 4.7, область II). При $x < 22$ ат.% эффект понижения ρ не проявляется, однако в пленках НК данной концентрации при значении удельной мощности более 1 Вт/мм^2 наблюдается резкое увеличение удельного электрического сопротивления (рисунок 4.7, область III).

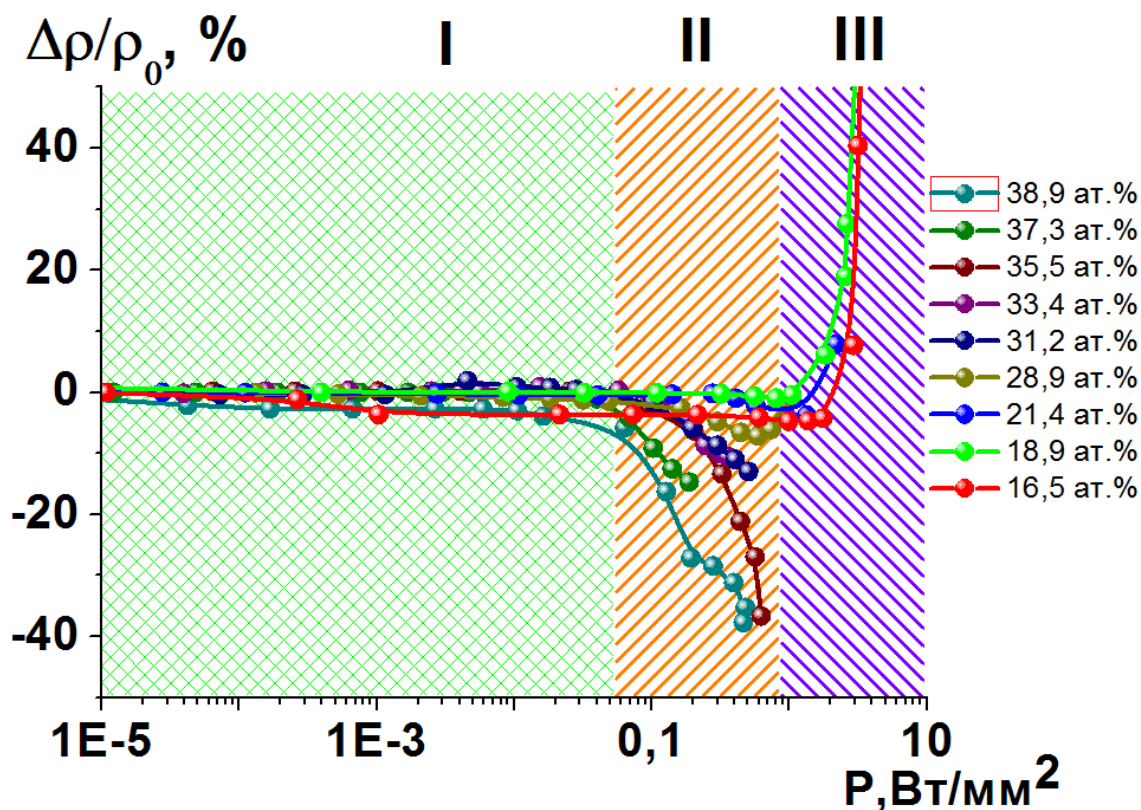


Рисунок 4.7 - Зависимость относительного изменения удельного электрического сопротивления пленок НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, измеренного при напряжении 0,1В, от удельной мощности, рассеянной на исследуемой структуре

Из представленных экспериментальных результатов остаются не рассмотренными несколько вопросов: структурные изменения вызваны только термическим нагревом композита или совокупностью воздействий Джоулевского тепла и присутствия электрического поля? Возможно ли повышение электрического сопротивления при термическом воздействии в композитах при $38.9 \text{ ат.}\% > x > 28.9 \text{ ат.}\%$, где мы не доходили до приведенной мощности воздействия на образец, расположенной в зоне III?

Для ответа на данные вопросы были проведены термические отжиги в течение 60 минут композитов $(\text{CoFeB})_{28.9}(\text{SiO}_2)_{71.1}$ и $(\text{CoFeB})_{38.9}(\text{SiO}_2)_{61.1}$ при различных температурах, как в режиме без полевого воздействия, так и при приложении постоянного электрического поля, обеспечивающего ток измерения 0.001 А, не приводящий к дополнительному резистивному нагреву образцов.

Полученные зависимости представлены на рис. 4.8. Обнаружено, что начиная с температур $150 \div 200$ °С пленки композита $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ необратимо повышают свое электрическое сопротивление. Причем существенного влияния на данный процесс наличие электрического поля в процессе термообработки не оказывает. До температуры ~ 200 °С нагрев не приводит к значительным изменениям электрических свойств исследуемых образцов.

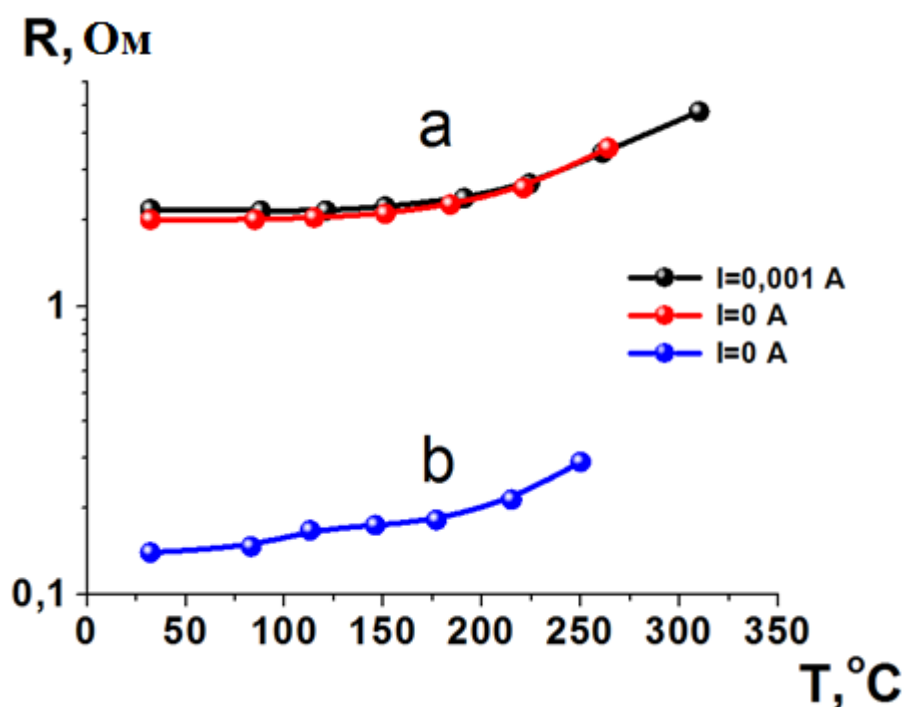


Рисунок 4.8 - Зависимость электрического сопротивления от температуры отжига композитов а - $(\text{CoFeB})_{28,9}(\text{SiO}_2)_{71,1}$ и б - $(\text{CoFeB})_{38,9}(\text{SiO}_2)_{61,1}$

4.2 Влияние электрического поля на электротранспортные свойства нанокompозита $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

Для выявления влияния бора на электротранспортные свойства НК при воздействии электрических полей были исследованы резистивные свойства гетерогенных пленок $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$. В этом случае были синтезированы, подобные описанным в предыдущем разделе, структуры $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{CoFe-SiO}_2/\text{CoFe-SiO}_2+\text{O}_2/\text{CoFe-SiO}_2/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$. Топология экспериментальных образцов М/НК/М изображена на рисунке 4.9

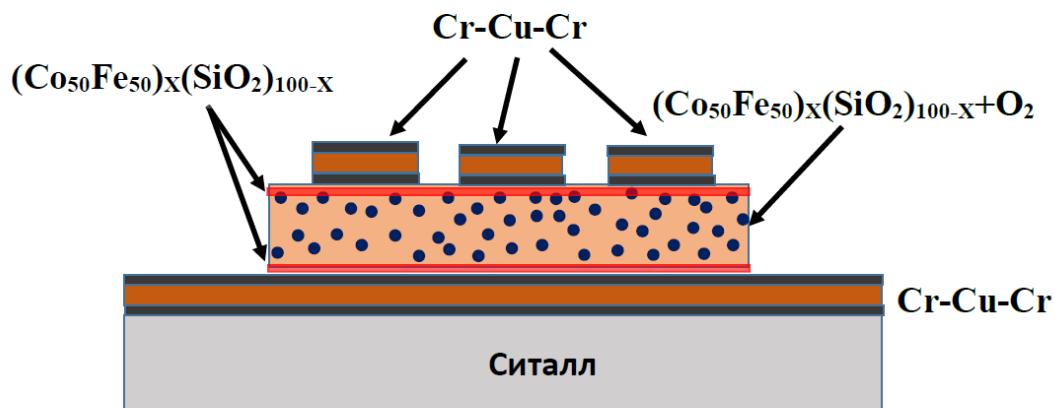


Рисунок 4.9 - Топология экспериментальных образцов М/НК/М

Алгоритм проведения исследований также повторяет исследования, описанные выше для НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, для более корректного сравнения полученных результатов. Как и в предыдущем случае, ВАХ линейны в области низких напряжений и демонстрируют гистерезисное поведение при приложении высоких значений тока (рисунок 4.10).

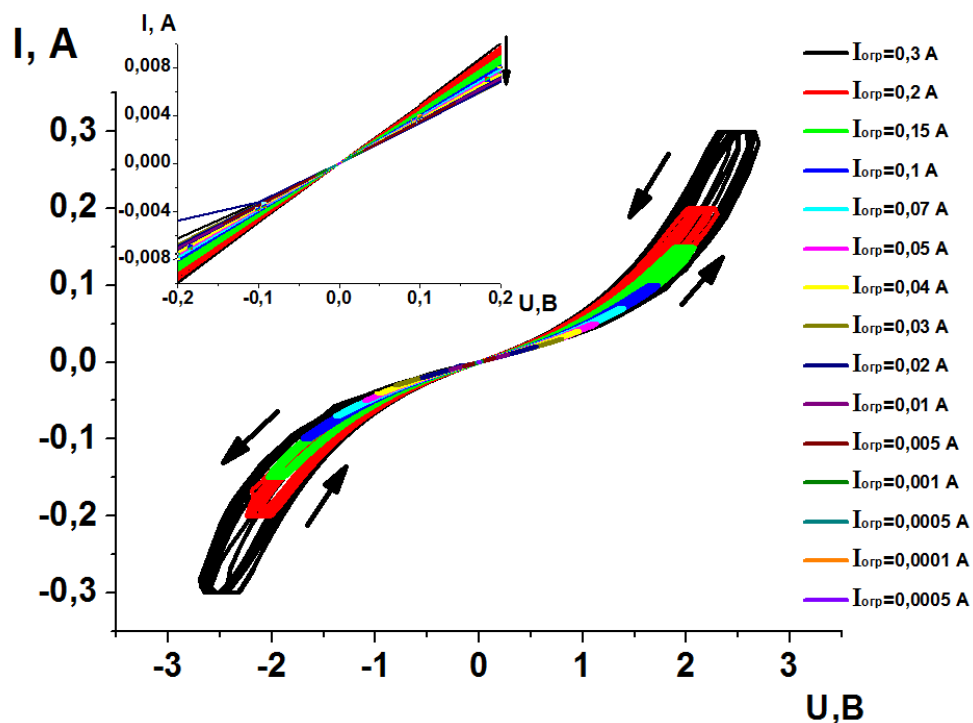


Рисунок 4.10 - ВАХ НК $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_{18,9}(\text{SiO}_2)_{81,1}$

Рассчитанная величина концентрационных зависимостей удельного электрического сопротивления для НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ имеет большее изменение значений относительно НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (рис. 4.3) ввиду наличия НК с меньшей величиной x и, как следствие, большим значением $\rho(x)$ (рис. 4.11).

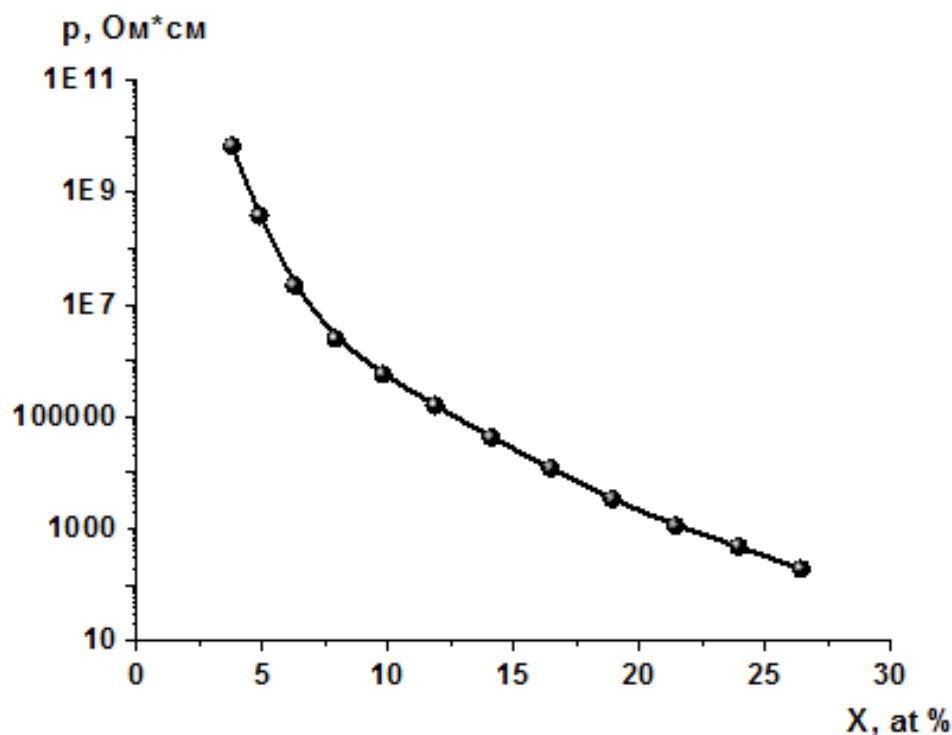


Рисунок 4.11 - Концентрационная зависимость удельного электрического сопротивления композита $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

В случае временных зависимостей электрического сопротивления композита $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ при различных токах ограничения, мы наблюдаем кривые как с уменьшением значений R при увеличении тока ограничения, так и с возрастанием, а также их комбинацию (рисунок 4.12).

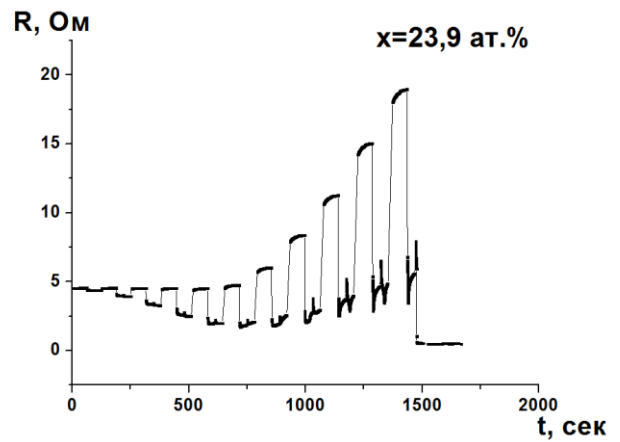
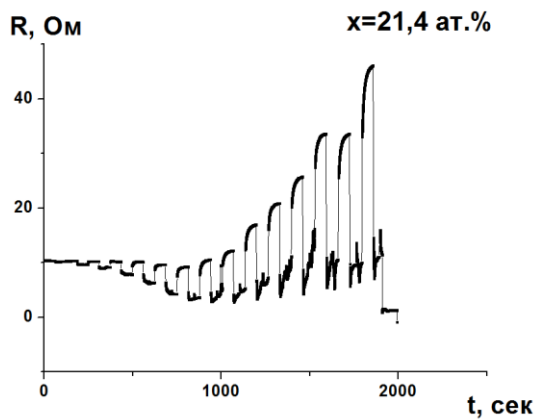
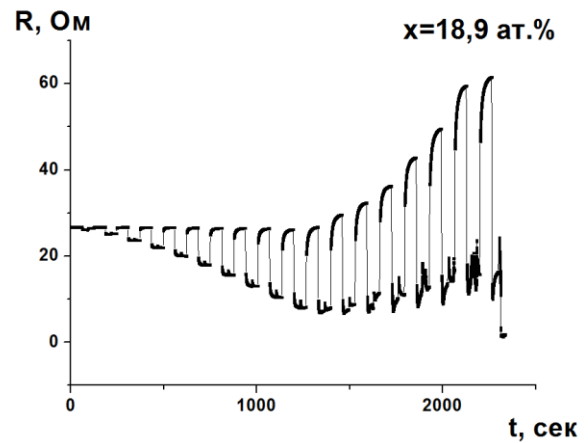
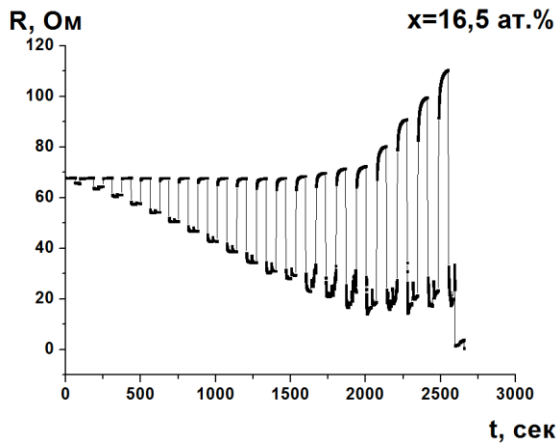
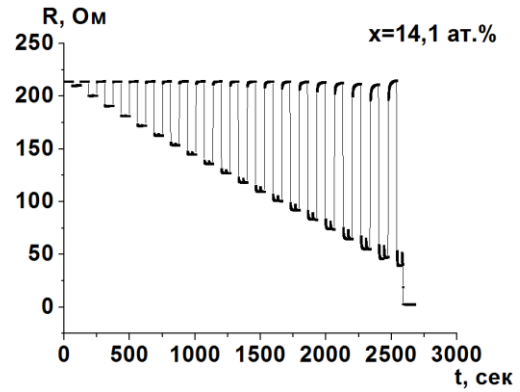
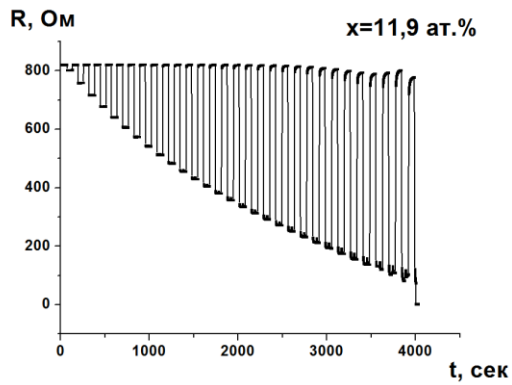
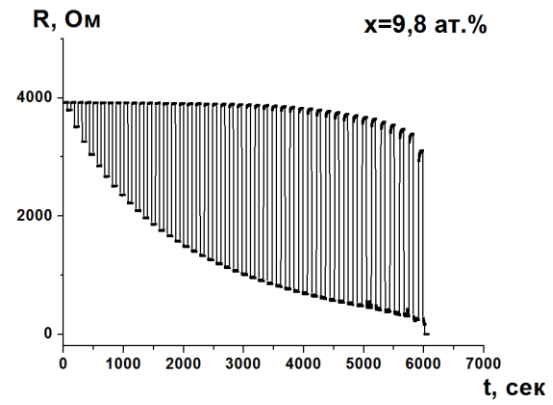
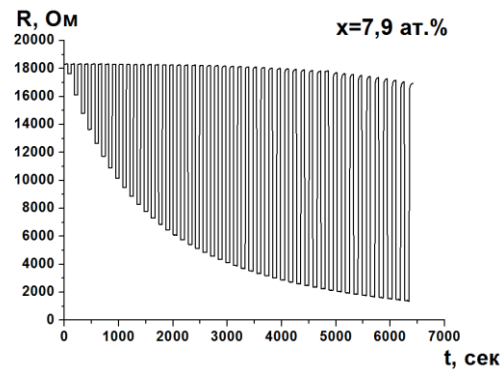


Рисунок 4.12 - Зависимость сопротивления пленок композита $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ от величины полевого воздействия на образец перпендикулярно поверхности образцов

Зависимости удельного электрического сопротивления от удельной мощности, измеренные при напряжении 0.1В после осуществленного полевого воздействия, представлены на рис. 4.13. Наблюдается, как и в случае НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, наличие области III с удельной мощностью более 2.5 Вт/мм², в которой происходит рост значения ρ .

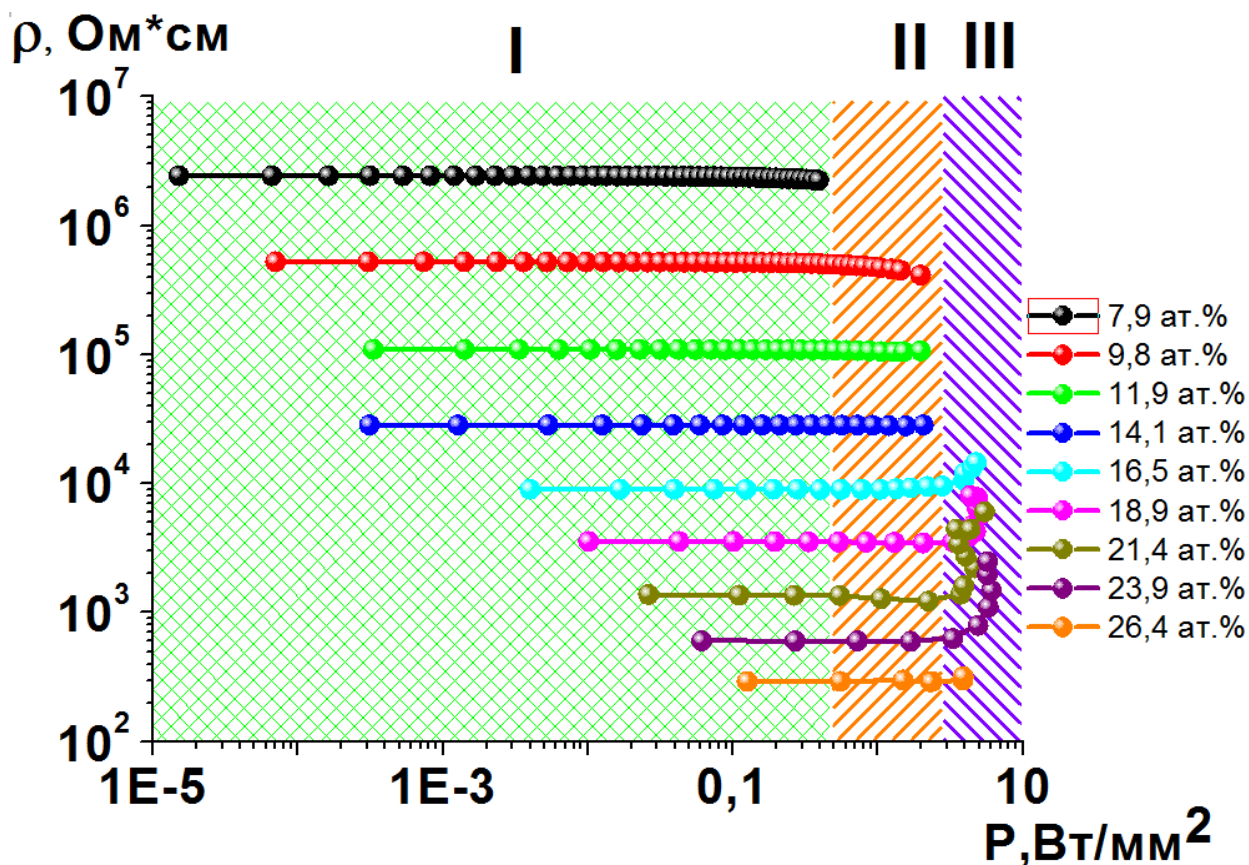


Рисунок 4.13 – Зависимость удельного электрического сопротивления пленок НК $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, измеренного при напряжении 0,1В, от удельной мощности, рассеянной на исследуемой структуре

Далее были рассчитаны относительные изменения сопротивлений пленок НК после полевых воздействий (рисунок 4.14).

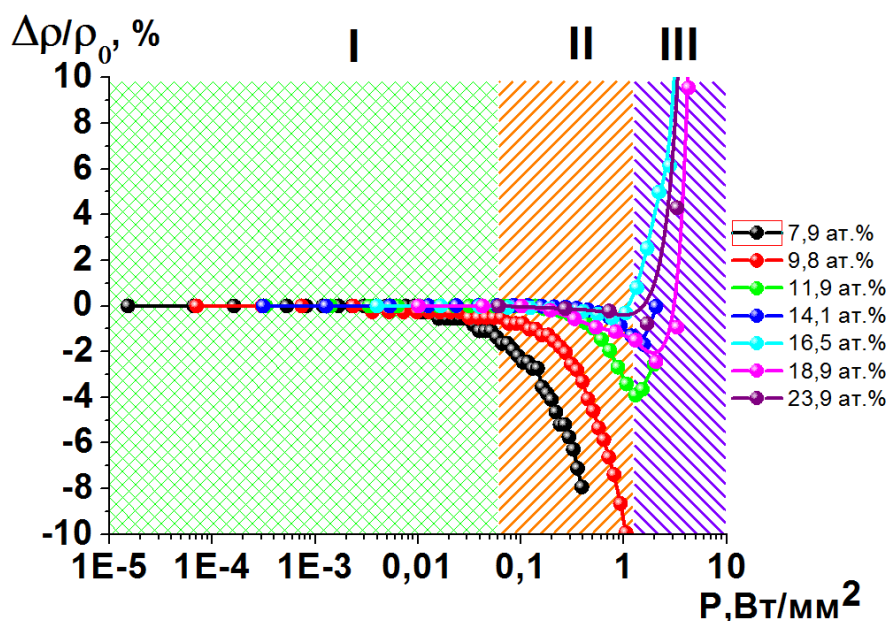


Рисунок 4.14 - Зависимость относительного изменения удельного электрического сопротивления пленок НК $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, измеренного при напряжении 0,1В, от удельной мощности, рассеиваемой на исследуемой структуре

Данное представление полученных результатов позволяет уточнить сделанные ранее наблюдения. Так, начало диапазона необратимого увеличения сопротивления НК сместилось к значениям 1 Вт/мм². Проявился диапазон энергий (от 0,05 Вт/мм² до 1 Вт/мм²), в котором наблюдается уменьшение удельного электрического сопротивления. Также можно сделать вывод о смещении области уменьшения ρ в сторону больших значений энергии с увеличением концентрации металлической фазы в НК.

4.3 Сравнительный анализ влияния электрического поля на электротранспортные свойства нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

В ходе изучения влияния полевых воздействий на НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ нами выявлено общее свойство гетерогенных структур, которое заключается в изменении резистивных свойств пленок при рассеивании на них удельной электрической мощности более 0.05 Вт/мм². По всей видимости, данный

эффект связан с резистивным нагревом тонкопленочной системы. При умеренном нагреве, когда P изменяется в диапазоне от 0.05 Вт/мм^2 до 1 Вт/мм^2 , ρ пленок либо не меняется, либо уменьшает свое значение в зависимости от состава композита и концентрации в нем металлической фазы. При P больше чем 1 Вт/мм^2 ρ увеличивается. Во всех исследованных НК при определенных значениях P происходит резкое уменьшение сопротивления (пробой). Но между НК с бором и отсутствием бора выявлено существенное различие. В НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ тенденция к понижению ρ возрастает с увеличением концентрации металлической фазы, а в НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ - с уменьшением (рисунки 4.7 и 4.14).

Для объяснения этого примечательного факта рассмотрим в общих чертах возможные физические процессы, происходящие в НК металл – диэлектрик, с точки зрения механизмов электропереноса и их динамики при структурной релаксации в рамках умеренного изменения в наногранулированной структуре (до процесса кристаллизации).

Нанокompозиты металл-диэлектрик являются сложными неравновесными гетерогенными системами. В ходе исследования структуры и физических свойств композита $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ было выявлено, что он состоит из металлических гранул, размером $3 \div 6$ нанометров, хаотично внедренных в диэлектрическую матрицу [75, 76]. Также было показано, что не все атомы металла сконцентрированы в гранулах, а достаточная их часть (до 10^{22} см^{-3}) внедрена в диэлектрик [77, 78]. Проводимость композитов до порога протекания при комнатной температуре осуществляется по механизму прыжковой проводимости по локализованным состояниям между ближайшими соседними состояниями в диэлектрической матрице или по механизму неупругого туннелирования между гранулами по всему объему диэлектрической матрицы [79, 80]. Внедренные в диэлектрическую фазу атомы в процессе термического нагрева пленки нанокompозита могут быть денуклеированы на поверхность металлических гранул, что должно привести к увеличению объема гранул, понижению электрического сопротивления проводящей сетки металлических частиц и увеличению плотности каналов проводимости. Наша оценка (Приложение Б)

изменения диаметра частиц композита $(\text{CoFeB})_{20}(\text{SiO}_2)_{80}$ при концентрации растворенных частиц $\text{Co}+\text{Fe}$ порядка 10^{22} см^{-3} показала рост размера гранулы с 3 нм до 3,6 нм. При этом расстояние между частицами уменьшилось с 1,7 нм до 1,1 нм. Это является достаточно значимым изменением, чтобы оказать существенное влияние на электрические свойства пленок композита.

Еще одной из существенных причин изменения проводимости образцов является изменение концентрации дефектов между металлическими гранулами, которые могут выступать в качестве локализованных состояний электронов, участвующих в электропереносе. В результате теплового воздействия концентрация данных дефектов уменьшается, что приводит к увеличению электрического сопротивления гетерогенной структуры, перераспределению и уменьшению плотности каналов проводимости. Визуализация данного процесса представлена на рисунке 4.15.

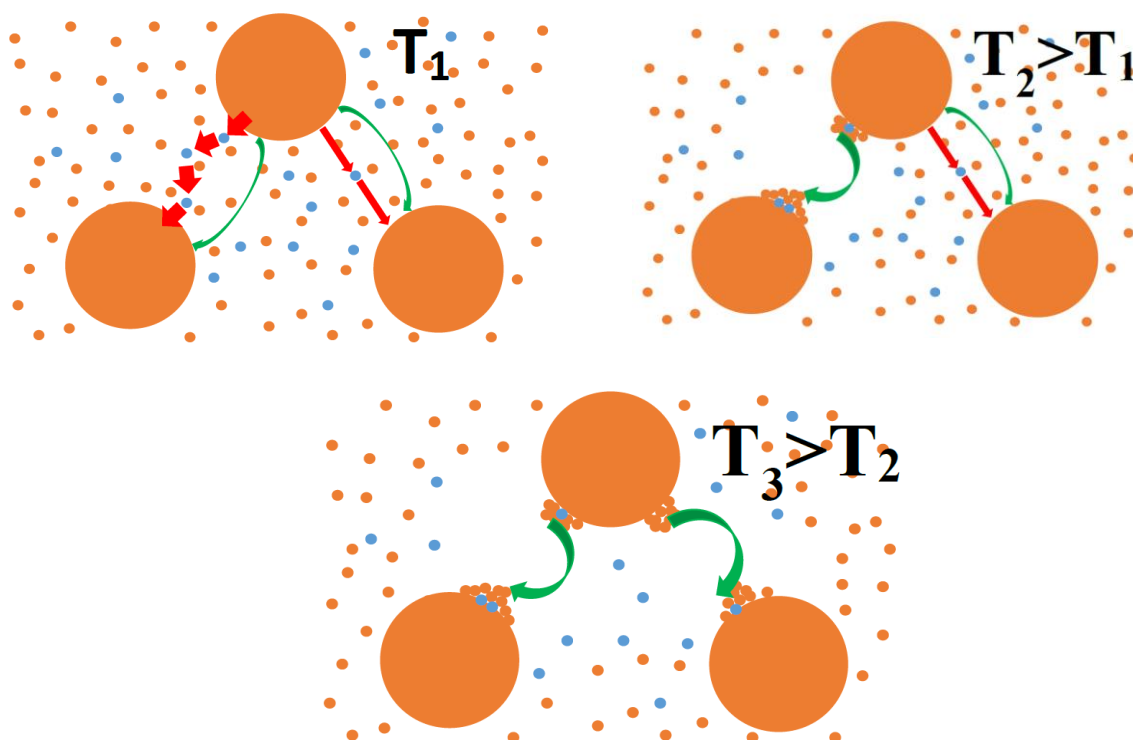


Рисунок 4.15 - Модельные представления относительного изменения вкладов в проводимость от туннелирования электронов из гранулы в гранулу (зеленые стрелки) и через локализованные состояния (красные стрелки) при термическом воздействии на пленку нанокompозита

В данной модели не акцентируется внимание на роли бора в процессе формирования тонкой структуры НК, его влиянии на диффузию внедренных в диэлектрическую фазу атомов металла и возможном участии в создании и удалении локализованных состояний в межгранульном диэлектрике, участвующих в электропереносе. К сожалению, до сих пор такая структура НК изучена не достаточно. Однако мы можем опереться на наблюдение, что как было отмечено выше (в разделах 3.2.2-3.2.4), графики малоугловой рентгеновской дифракции композитов $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ существенно различаются. Так, для пленок НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ мы видим хорошо сформированные дифракционные максимумы от хорошо пространственно-упорядоченной гранулированной системы (рисунок 3.12 «вставка»), которая сохраняет свое пространственное распределение с небольшим ростом параметров квазикристалла до температуры термической обработки 500 °C (рисунок 3.13 «вставка»). Несколько иная ситуация наблюдается в композитах $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ – в них мы можем наблюдать зачатки структурного упорядочения гранулированной структуры НК только при содержании металлической фазы менее 10 ат.% (вставки к рисункам 3.15 и 3.18). При больших значениях x упорядоченность расположения гранулированной структуры НК в исходном состоянии отсутствует. Как было показано в работе [75], добавление в металлический сплав атомов В и Zr способствует образованию зародышей диэлектрической фазы на поверхности металлических гранул и росту изотропной структуры композита. Исходя из этого и результатов, представленных на рисунке 3.17, можно предположить, что вытянутые в направлении роста металлические гранулы препятствуют формированию квазиупорядоченной структуры НК с одной стороны и формируют не вполне равновесную структуру в плане минимизации поверхностной энергии гетерогенной системы - с другой.

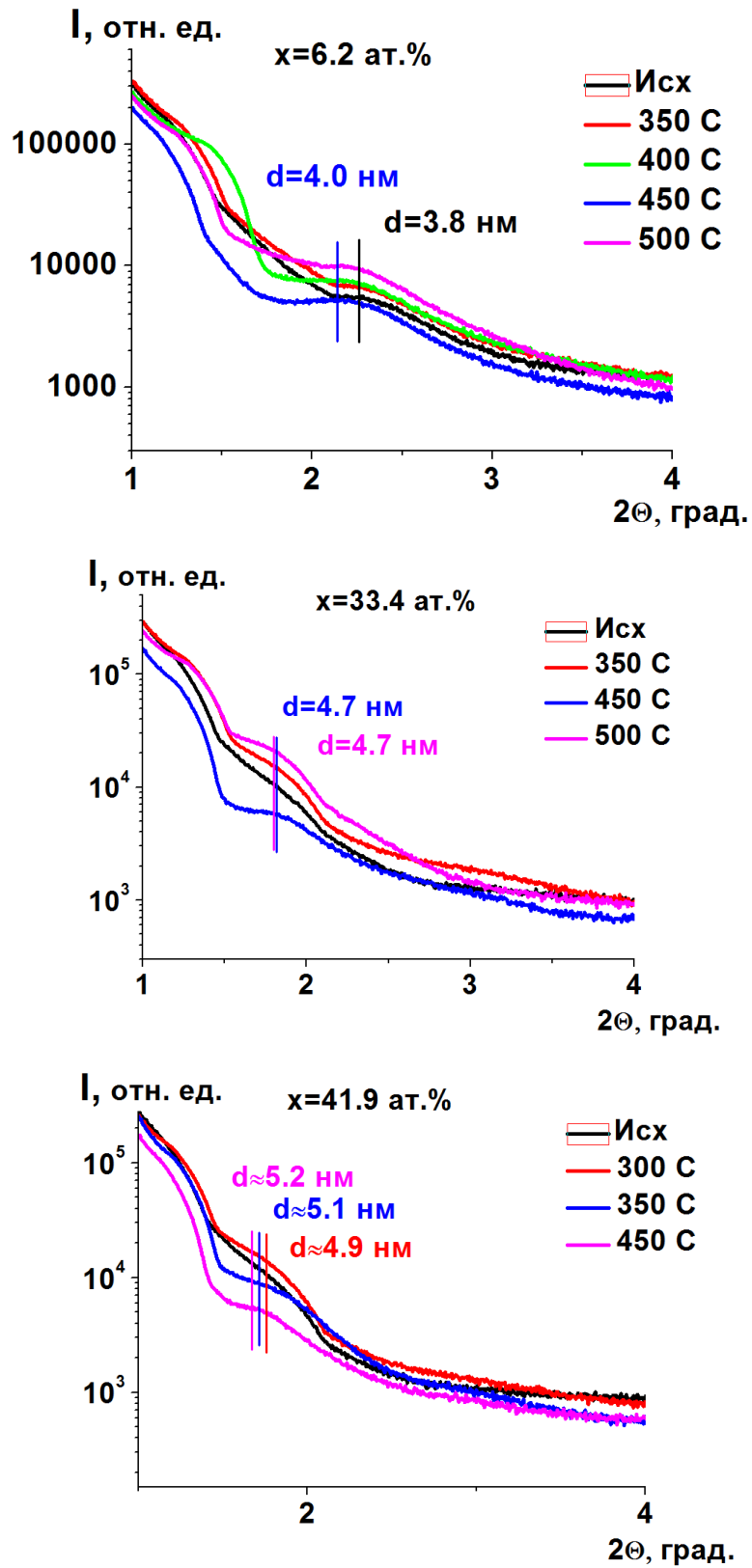


Рисунок 4.16 - Графики малоугловых дифрактограмм пленок НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ с различной концентрацией металлической фазы

Подобная релаксация приводит к увеличению расстояния между металлическими гранулами, которое не может быть скомпенсировано некоторым количеством денуклированных атомов металла, поступившим из диэлектрической фазы НК, а, следовательно, данный процесс будет приводить к увеличению электрического сопротивления образцов. Модельное представление процесса изменения формы гранул можно изобразить так, как показано на рисунке 4.17.

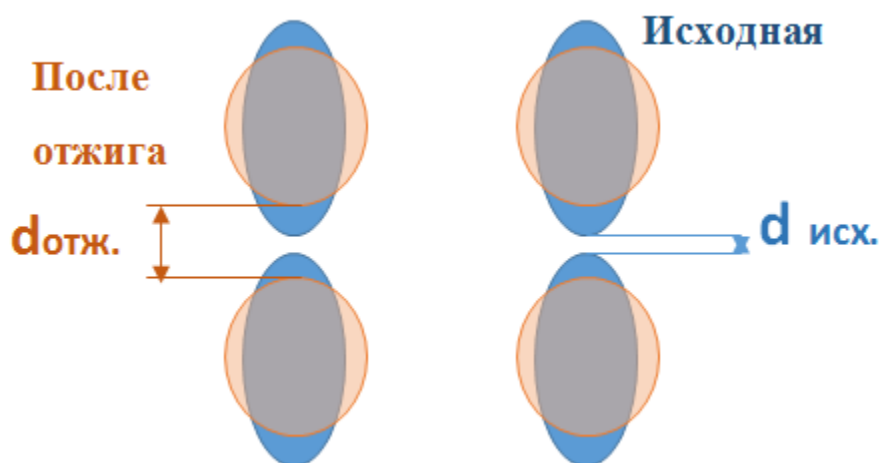


Рисунок 4.17 - Модельное представление изменения формы гранул в структуре нанокompозита $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ в процессе термической обработки

Пленки НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ были подвергнуты термообработке и мы зафиксировали изменение $\rho(x)$ после различных температур отжига (рис. 4.18). Для рассмотренных НК выявлено увеличение значений $\rho(x)$ с увеличением температуры отжига, при этом, если в композите $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ мы можем связать этот эффект с уменьшением концентрации локализованных состояний между гранулами, то для $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, наряду с данным эффектом, накладывается процесс структурной релаксации.

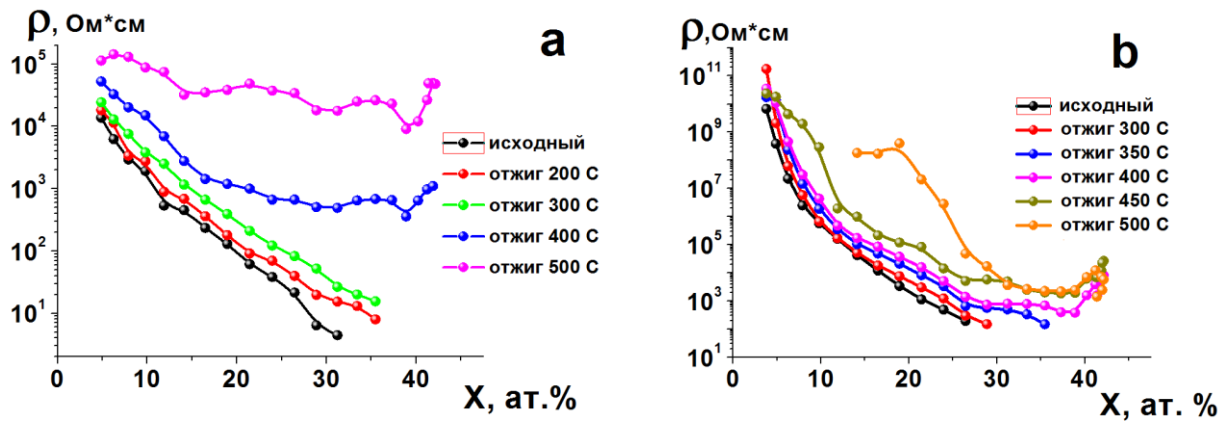


Рисунок 4.18 - Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (a) и $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (b) после термообработки при различных температурах в течение 60 минут

Вернемся к рассмотрению обозначенного выше различия в электрических свойствах НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, обнаруженного в них при резистивном нагреве за счет пропуска тока в перпендикулярном к плоскости пленки направлении (рисунки 4.7 и 4.14). Очевидно, что наибольшее изменение размера гранул за счет денуклиации растворенных в диэлектрике атомов металла на поверхности гранул будет наблюдаться при максимальной концентрации металлической фазы до порога перколяции НК, что мы и наблюдаем по эффекту снижения значений ρ в НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ при $x > 29$ ат. % и умеренной выделяемой удельной электрической мощности (от 0.05 Вт/мм^2 до 1 Вт/мм^2). В пленках НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ при высоких значениях x данный эффект нивелируется увеличением расстояния между гранулами за счет структурной релаксации. Однако в диапазоне низкой концентрации металлической фазы, где форма металлических гранул близка к сферической, увеличение размера частиц за счет поступления атомов металла из диэлектрической фазы превалирует над релаксационными процессами, и мы наблюдаем снижения значений ρ в НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ при x от 8 ат. % до 15 ат. % и умеренной выделяемой удельной электрической мощности (от 0.05 Вт/мм^2 до 1 Вт/мм^2). Примечательно, что в образцах НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ после термической обработки 400°C изменение ρ

под действием рассеянной электрической мощности существенно снизилось (рисунок 4.19).

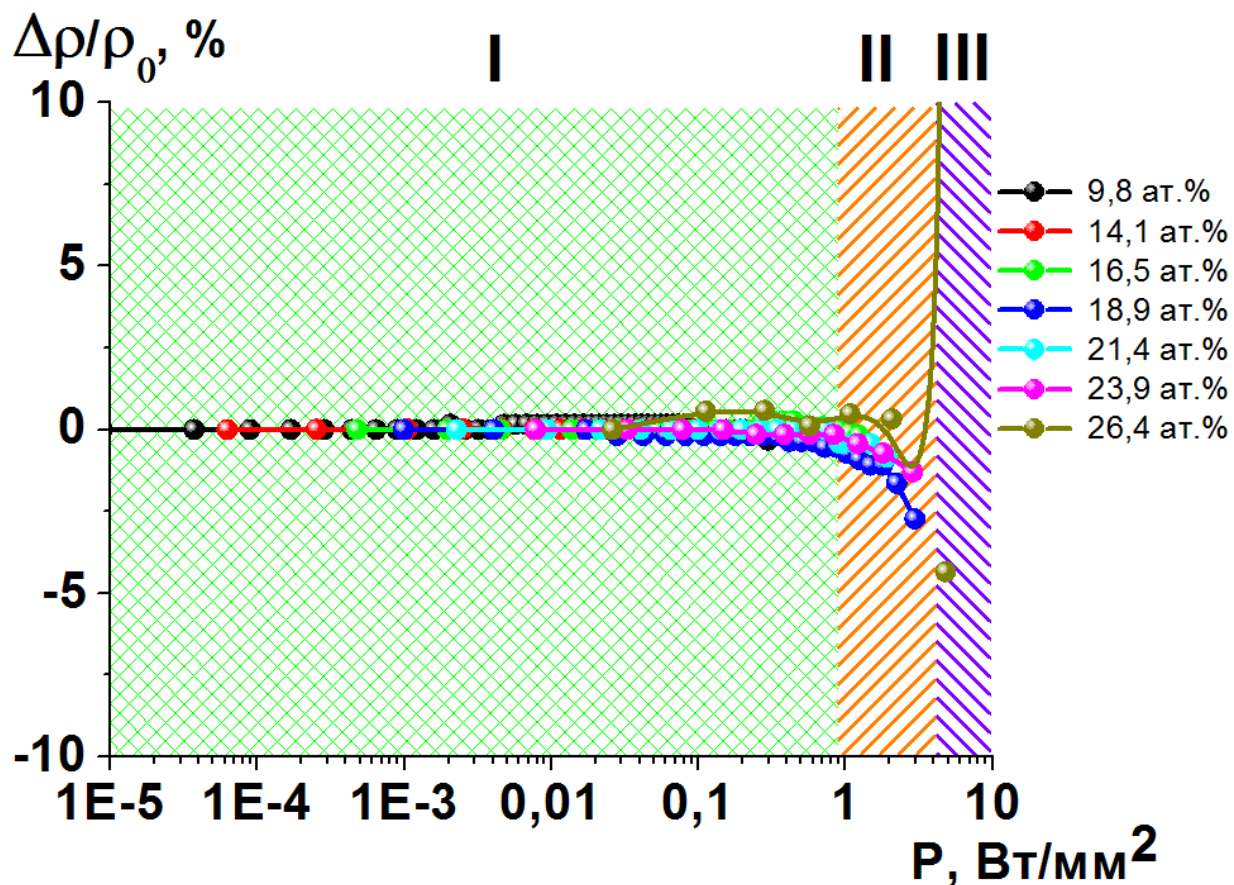


Рисунок 4.19 - Зависимость относительного изменения удельного электрического сопротивления пленок НК $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, измеренного при напряжении 0,1В, от удельной мощности, рассеянной на исследуемой структуре, после термической обработки пленки 400°C в течение 60 минут

4.4 Влияние термической обработки на электротранспортные свойства нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

В статье [70] были исследованы электрические свойства НК $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ в зависимости от температуры отжига вдоль пленки, полученные в инертной среде и при добавлении в рабочую атмосферу кислорода (рисунок 4.20).

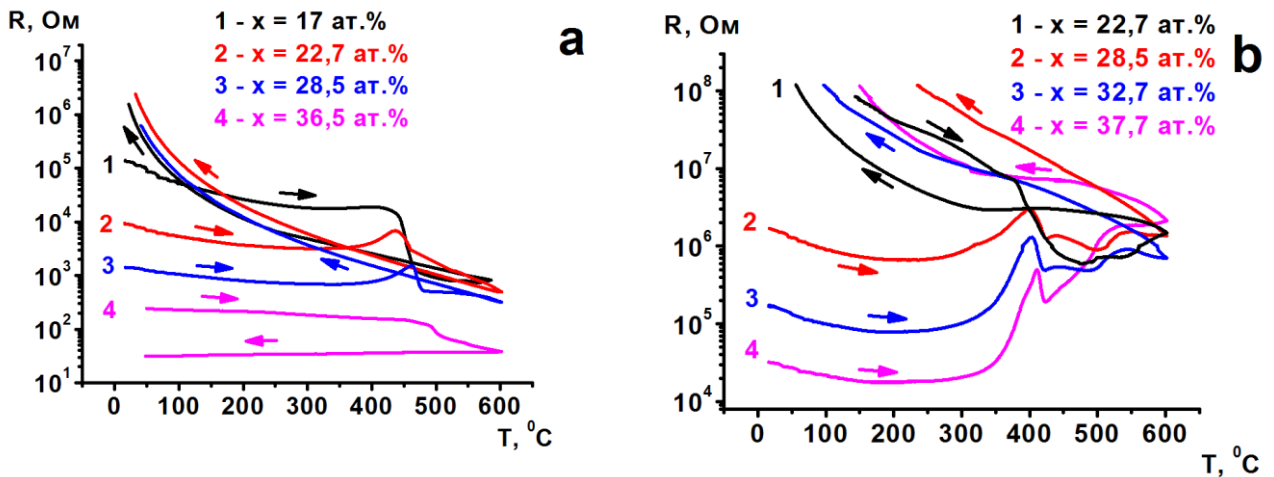


Рисунок 4.20 - Температурные зависимости электрического сопротивления композитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере Ar (a) и при добавлении 1.8 % кислорода (b)

Анализ представленных зависимостей показывает, что при температурах отжига больше 250°C мы наблюдаем процесс роста электрического сопротивления до температуры порядка 400°C , после которой наблюдается кристаллизация фаз гетерогенной структуры. При этом с увеличением концентрации металлической фазы относительное изменение сопротивления НК возрастает, добавление кислорода усиливает данный эффект.

Таким образом, наши сравнительные исследования проводимости НК $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ в сильных электрических полях показали, что при большом токе измерений, когда приведенная мощность превышает $0,1 \text{ Вт/мм}^2$, пленки подвергается нагреву, приводящему к необратимым резистивным изменениям гетерогенной структуры образцов. Для композита $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ в области приведенной мощности от $0,1 \text{ Вт/мм}^2$ до 1 Вт/мм^2 при высокой концентрации металлической фазы от 31.2 ат. % до 38.9 ат. % удалось выявить область понижения ρ , связанную с процессом увеличения размера гранул за счет денуклиации атомов металла, внедренных в диэлектрическую фазу на поверхности частиц. При мощности более 1 Вт/мм^2 величина ρ увеличивается за счет уменьшения концентрации дефектных состояний в диэлектрической прослойке между металлическими частицами, которые выступают в качестве

локализованных состояний, участвующих в процессе электропереноса. В НК $(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ кроме вышеописанных механизмов обнаружен дополнительный вклад в изменение электрического сопротивления, связанный с изменением формы гранул от вытянутых в направлении роста пленки к более сферическим, что приводит к увеличению расстояния между проводящими частицами и увеличению значений ρ . Это привело к смещению концентрации металлической фазы НК, при которой наблюдается уменьшение величины сопротивления, в область малых значений x от 7.9 ат. % до 11.9 ат.% по причине более сферической конфигурации наночастиц в данном концентрационном диапазоне в исходном состоянии.

Можно предположить, что при воздействии сильных электрических полей мы и далее будем наблюдать следствие выше описанных процессов.

ГЛАВА 5 Анализ мемристивных свойств исследуемых структур М/НК/Д/М и М/НК/Д1/Д2/М

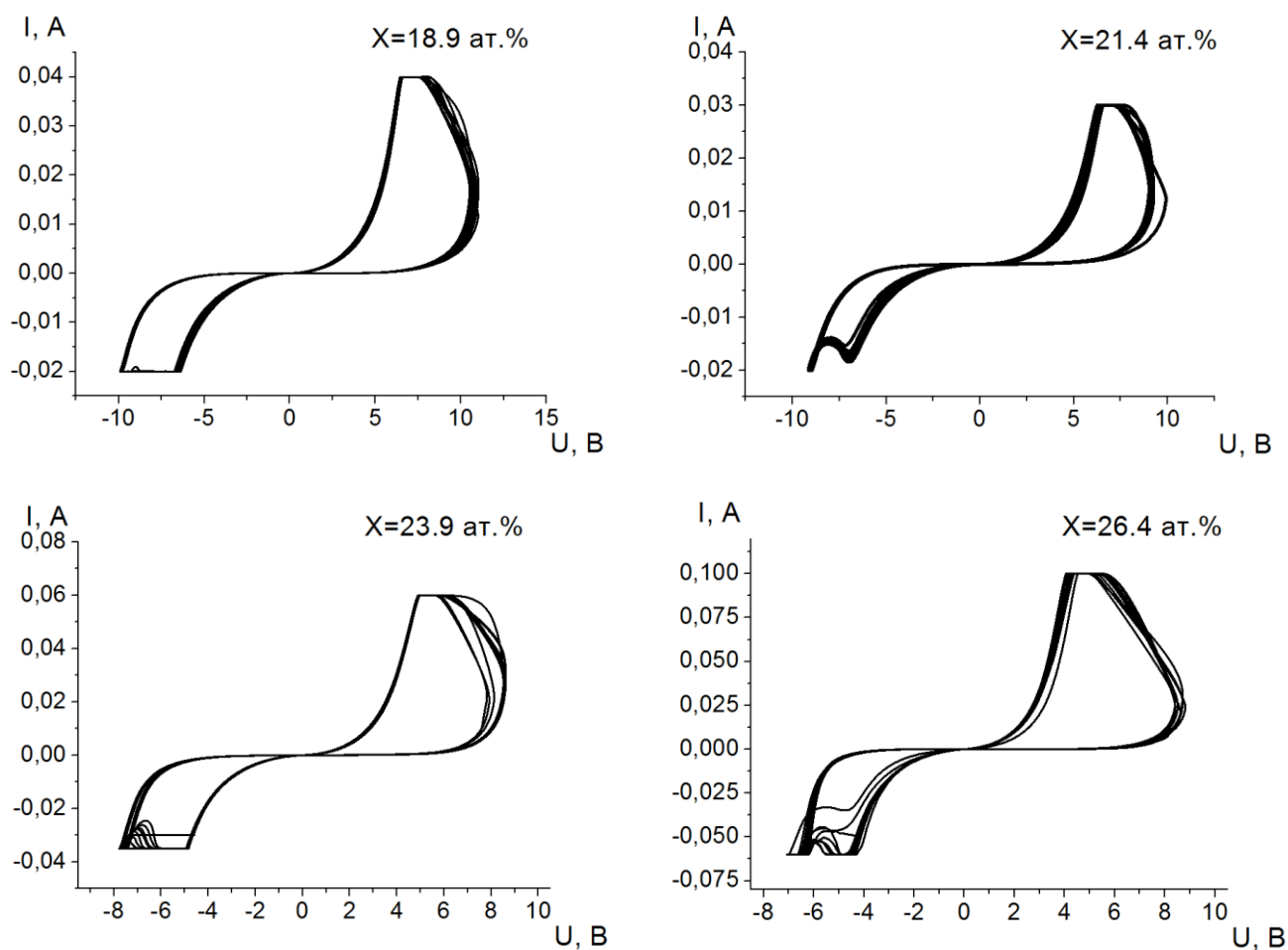
Как было сказано в Главе 1, данная работа развивает ранее разработанный нами подход по созданию мемристивных элементов на основе нанокompозитных структур. Так, перспективные результаты, представленные в работах [12, 58, 59, 64,81], были получены с помощью нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$. Мемристоры на основе данного композита демонстрировали достаточно хорошие практически значимые свойства (отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} > 100$, более 10^6 циклов резистивного переключения и время сохранения состояния более 10^4 секунд). Однако вместе с тем наблюдалась низкая термическая устойчивость данных структур (гистерезисный характер ВАХ в структурах $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ исчезал уже после термической обработки в 350°C). Поэтому мы поставили перед собой задачу найти такую комбинацию материалов нанокompозита и диэлектрической прослойки, которая позволила бы улучшить термическую устойчивость элементов, сохранив при этом высокий уровень мемристивных свойств. В этом плане, наиболее исследованным нами ранее являлся нанокompозит $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, который с одной стороны имеет гомогенную наногранулированную структуру [75], а с другой - достаточно высокую термическую стабильность структурных и электрических свойств [71,82,83]

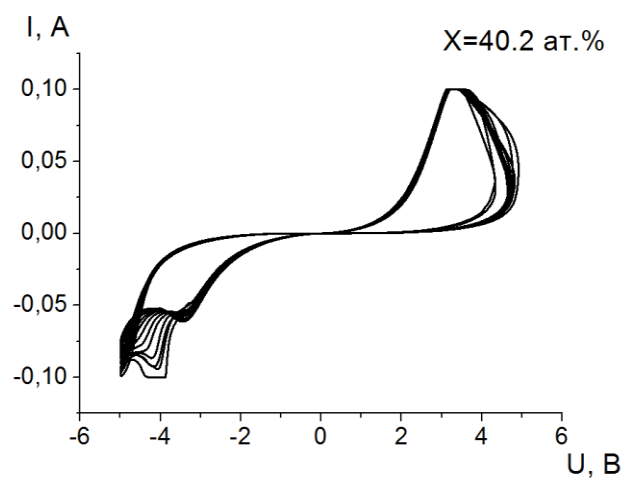
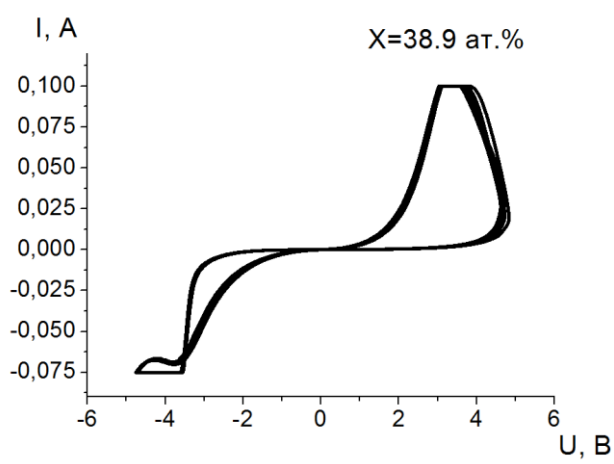
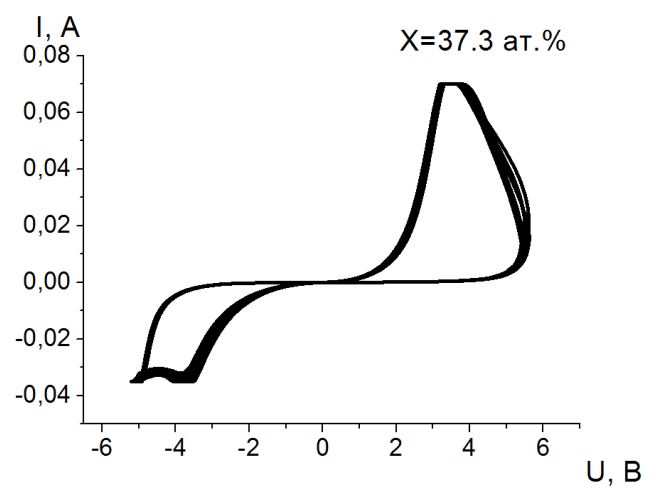
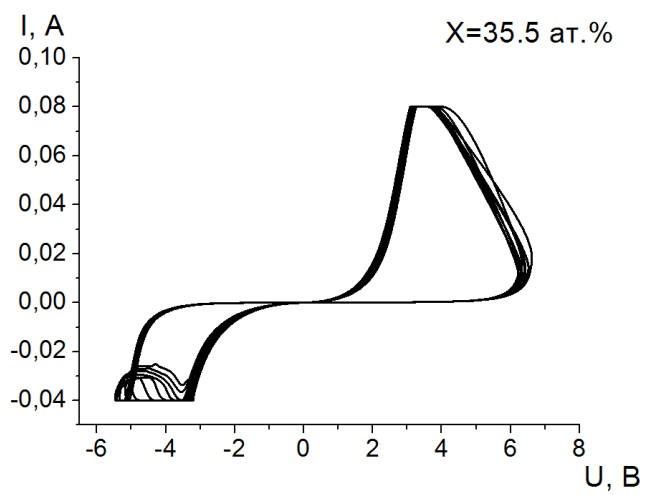
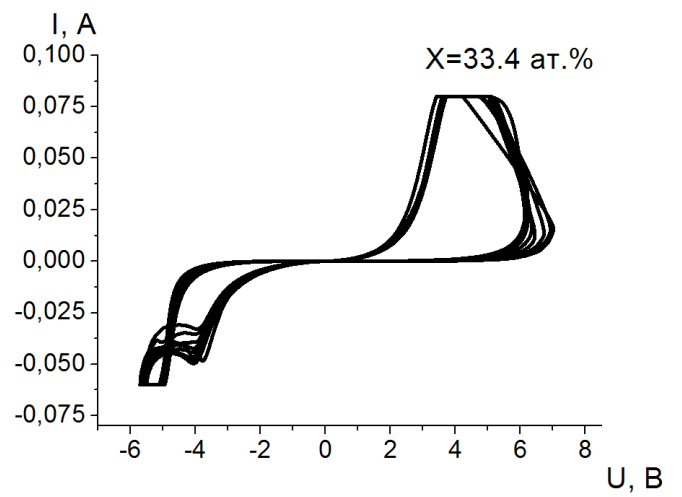
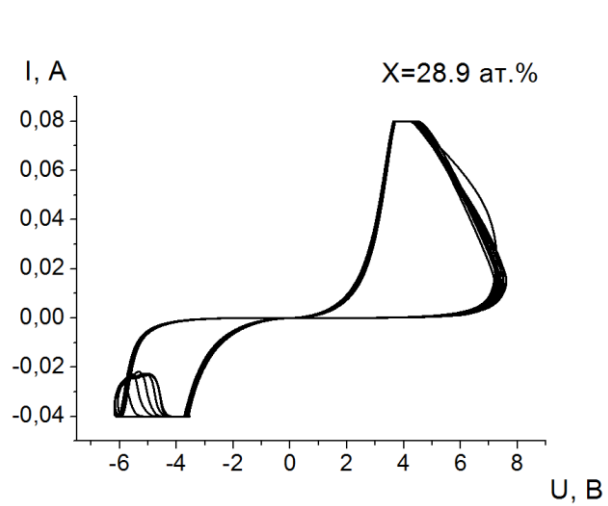
5.1 Анализ мемристивных свойств структур на основе нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и функционального слоя LiNbO_3

5.1.1 Мемристивные свойства структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$

Первой из исследуемых нами структур, в которой мы попытались реализовать данный подход, стала комбинация нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ с прослойкой LiNbO_3 .

Как видно из приведенных на рисунке 5.1 кривых ВАХ структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{сита́лл}$, во всем исследуемом диапазоне концентраций наблюдается биполярное резистивное переключение. При этом величина напряжения переключения из высокоомного в низкоомное состояние ($R_{\text{off}} \rightarrow R_{\text{on}}$) U_{set} и из низкоомного в высокоомное состояние ($R_{\text{on}} \rightarrow R_{\text{off}}$) U_{reset} существенно различаются в зависимости от концентрации металлической фазы в НК. Кроме того, изменяется ток через образец, при котором наблюдаются РП (возрастает с увеличением значения x). Данные параметры, а также отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ в зависимости от концентрации металлической фазы НК, представлены на рисунке 5.2. Можно выделить диапазон $x \approx 35 \div 42$ ат.%, в рамках которого наблюдаются оптимальные свойства структуры (отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \approx 50$ единиц при напряжении переключения в районе ± 4 В).





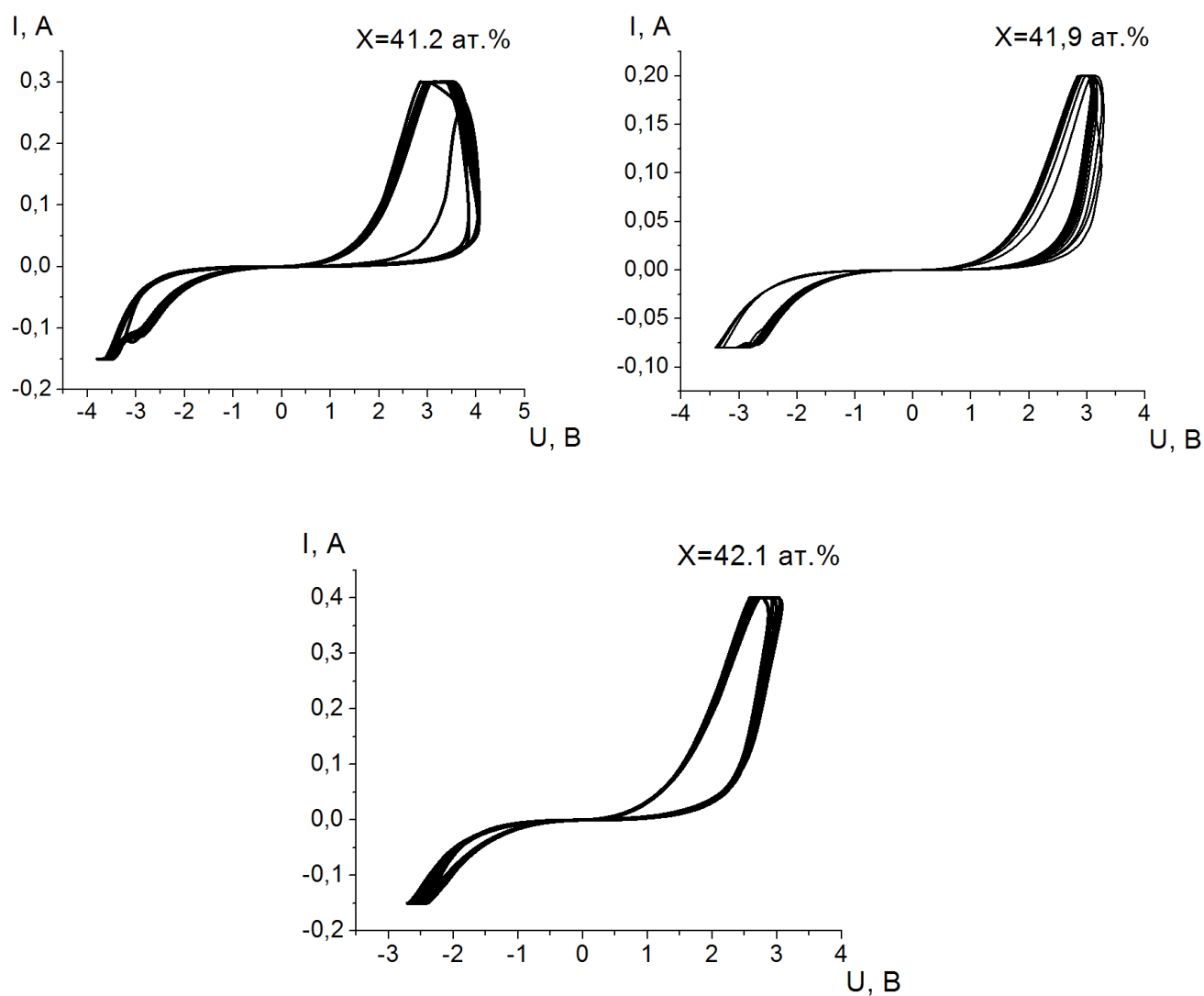


Рисунок 5.1 - ВАХ мемристивного элемента $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ с различным содержанием металлической фазы композита

Исходя из ВАХ образцов, были рассчитаны характеристические параметры резистивного переключения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, U_{set} и U_{reset} , анализ концентрационных зависимостей которых приведен на рисунке 5.2.

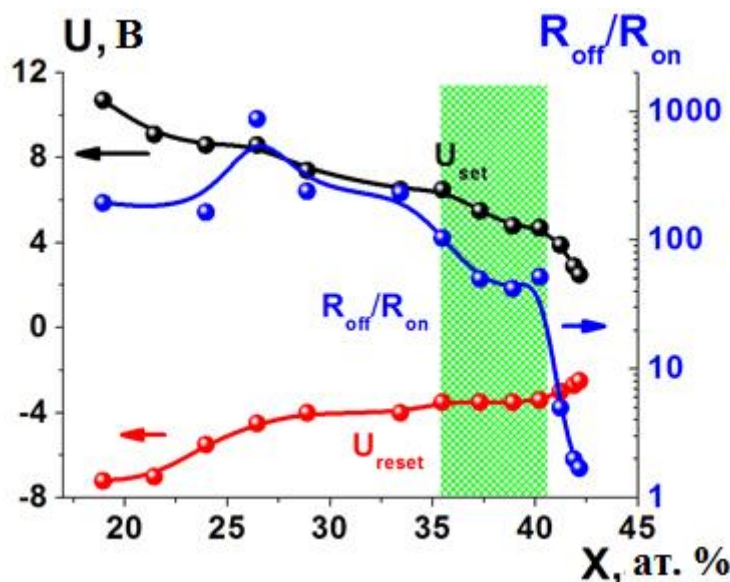


Рисунок 5.2 - Концентрационные зависимости параметров R_{off}/R_{on} , U_{set} и U_{reset} для структуры $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Cr/Cu/Cr/сита́лл$

Принимая во внимание механизм многофиламентного РП в прослойке диэлектрика $LiNbO_3$, которое задается проводящими каналами в НК, легко объяснить полученные результаты. При возрастании концентрации металлической фазы в НК $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ наблюдается как уменьшение сопротивления канала, так и возрастание плотности проводящих каналов. Уменьшение сопротивления приводит к перераспределению напряжения в цепочке канал – диэлектрик и, следовательно, увеличивается напряжение на прослойке $LiNbO_3$, которое и вызывает РП. Ток через образец задается плотностью индуцированных филаментов, которая пропорциональна плотности проводящих каналов в НК.

Ещё одной немаловажной особенностью представленных зависимостей (рисунок 5.1) является их заметная нелинейность в области малых значений напряжений, подаваемых на образец. Для более детального изучения данного наблюдения в исследуемых структурах были выбраны образцы с концентрацией металлической фазы композита 33.4 ат.%, ВАХ которых представлены на графике (рисунок 5.3).

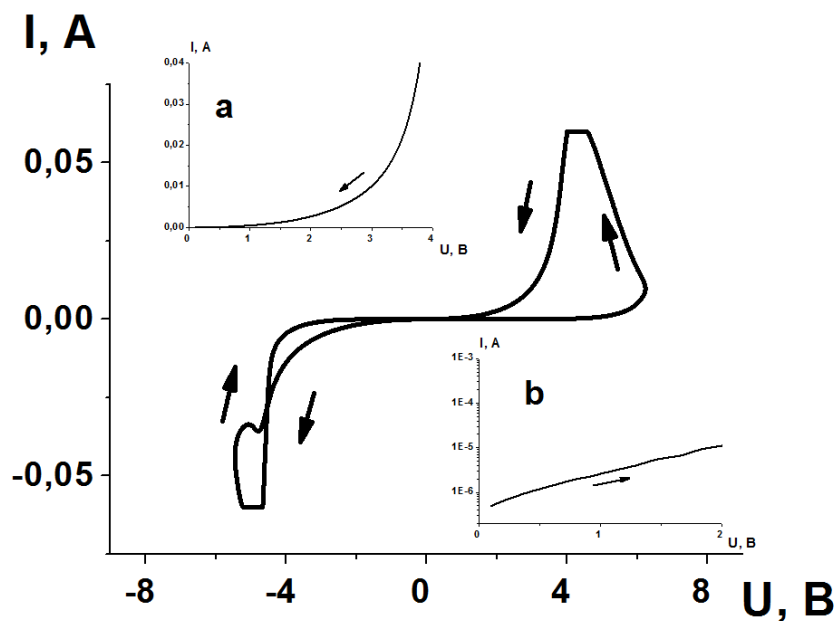


Рисунок 5.3 - ВАХ мемристивного элемента

$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$,

Вставки: положительные ветви ВАХ исследуемых структур после переключения в низкоомное состояние (а) и после переключения в высокоомное состояние (b).

Параметр нелинейности ВАХ можно определить как отношение тока $I(U)$ при заданном напряжении U к току $I(U/2)$ при половинном напряжении, то есть $I(U)/I(U/2)$ (рисунок 5.4).

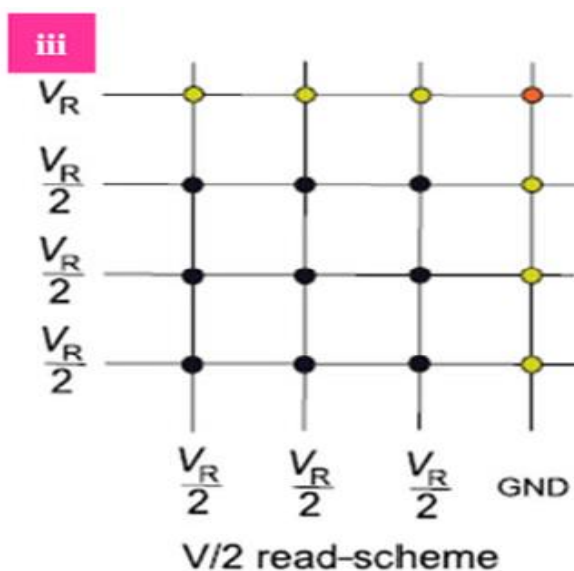


Рисунок 5.4 - Распределение напряжения считывания в системе кроссбара с большим числом проводящих каналов

Значение данного параметра более 100 единиц позволило бы рассмотреть потенциальную возможность использования таких структур в пассивных кроссбар мемристорах для минимизации токов утечки, присутствие которых является одним из основных технологических вызовов при практической реализации мемристивных структур.

Анализ представленных зависимостей (рисунок 5.3) показывает, что наибольшее значение отношения $I(U)/I(U/2)$ наблюдается при напряжениях, близких к наибольшей скорости изменения $I_{\text{Ron}}(U)$. Этот результат закономерен, как и относительные значения наблюдаемых величин, если исходить из обсуждений ВАХ, представленных на рисунке 5.2. Абсолютные значения $I(U)/I(U/2)$ от U достигают 22 единиц при напряжении 3,9 В, что является достаточно обнадеживающим результатом, учитывая, что в данных структурах не проводилась оптимизация технологических параметров получения образцов для достижения максимальных значений данной характеристики.

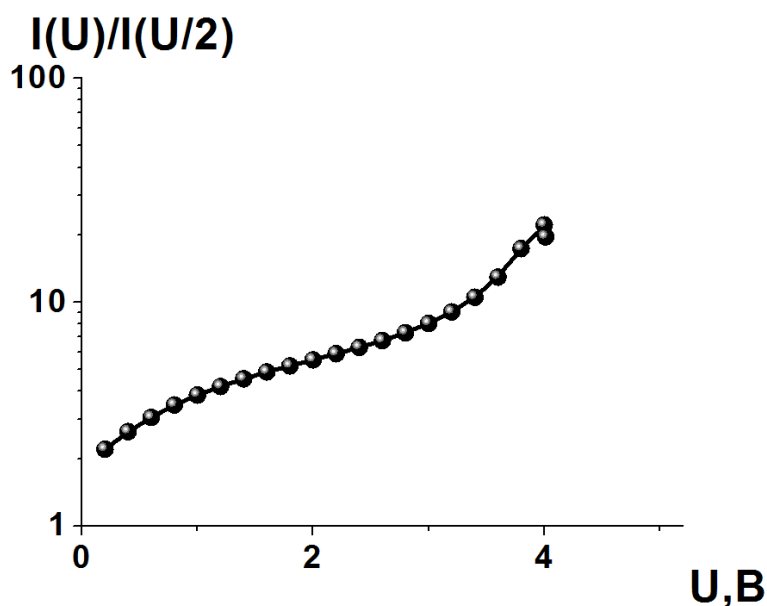


Рисунок 5.5 - Зависимости отношения $I(U)/I(U/2)$ для мемристивных структур $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Для изучения возможных причин данных наблюдений, мы провели анализ механизмов проводимости, реализуемых в данных мемристивных структурах. Были проанализированы представленные на рисунке 5.3 участки ВАХ после РП в

состояниях R_{off} и R_{on} . Так, ВАХ структуры хорошо линейаризуется в координатах $\ln(I) - U^{1/2}$ в области относительно низких напряжений и в координатах $\ln(I/U) - U^{1/2}$ в области высоких значений U (рисунок 5.6)

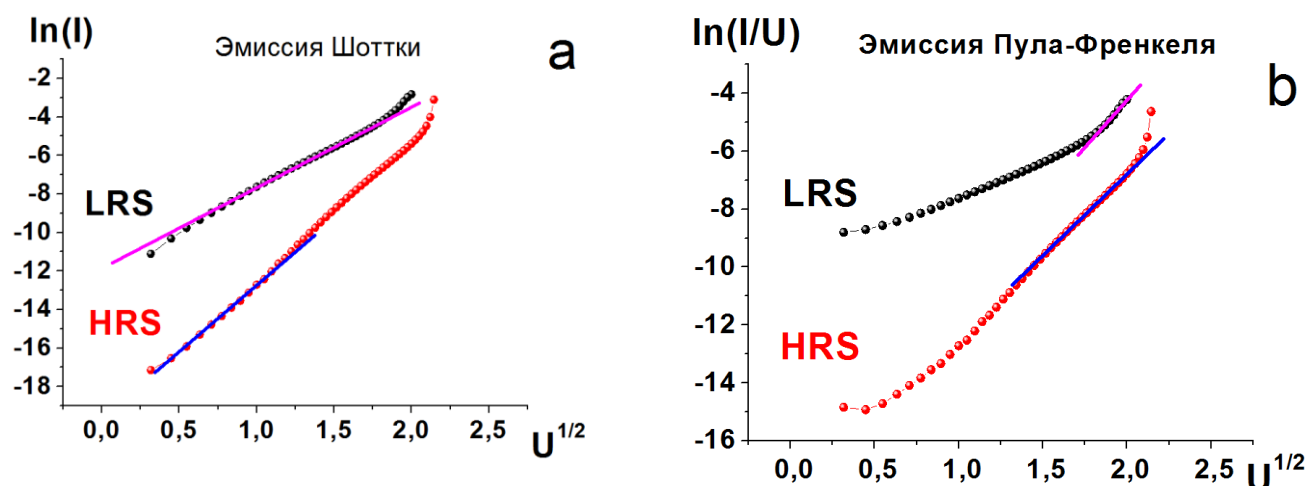


Рисунок 5.6 - ВАХ мемристивного элемента

$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ после переключения в низкоомное (LRS) и высокоомное (HRS) резистивные состояния, в координатах, соответствующих эмиссии Шоттки (а) и эмиссии Пула-Френкеля (б)

Спрямление кривых ВАХ в координатах $\ln(I) - U^{1/2}$ соответствует термоактивационной эмиссии электронов из металлического контакта в диэлектрик (полупроводник) над потенциальным барьером между ними и называется эмиссией Шоттки [84]. Наличие ловушек в диэлектрике и их термическая ионизация в зону проводимости, которая облегчается при наличии большой напряженности электрического поля, получило название эффекта Пула – Френкеля. В этом случае линейаризация ВАХ наблюдается в координатах $\ln(I/U) - U^{1/2}$. Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом (рисунок 5.7).

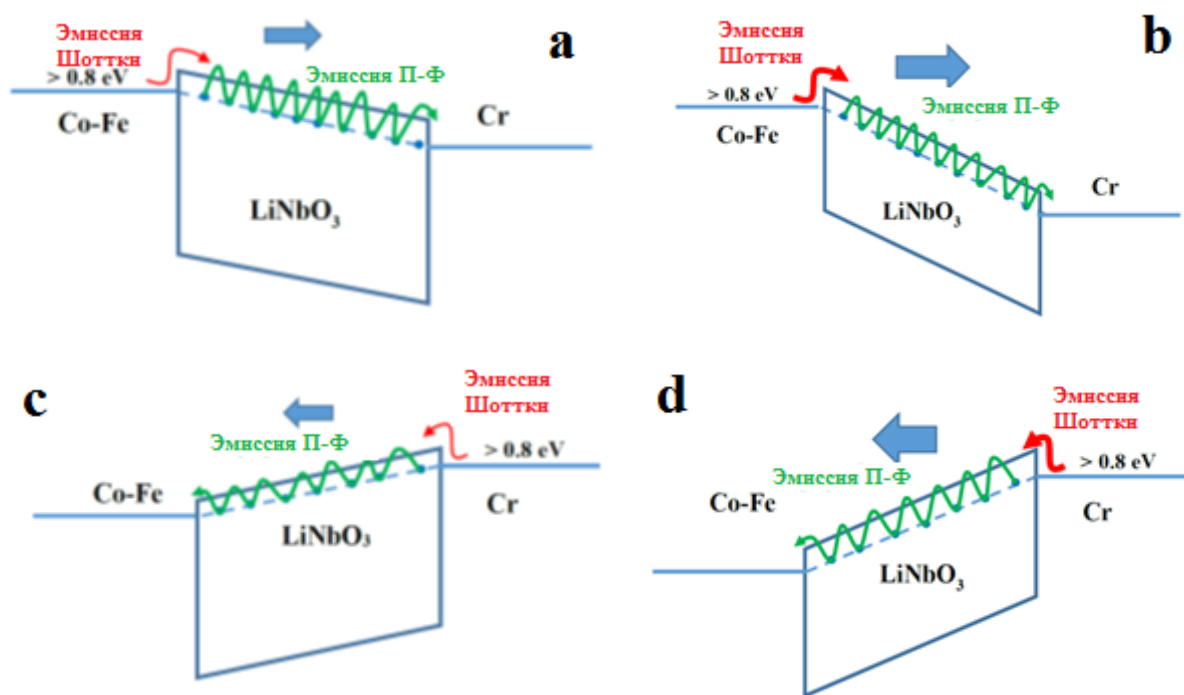


Рисунок 5.7 - Модельные представления электропереноса в структуре $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ после переключения в LRS и HRS состояния в области различных плотностей тока (a и c – низкое полевое воздействие, b и d – высокое)

Между металлическими контактами и пленкой LiNbO_3 сформированы некоторые потенциальные барьеры небольшой высоты. Это предположение подтверждается в работе [85], где при исследованиях структуры $\text{Cu}/\text{LiNbO}_3/\text{p-Si}$, показано, что между Cu и LiNbO_3 существует потенциальный барьер высотой 0,8 эВ. Работа выхода электронов из Cu - 4,4 эВ, а из Co, Fe и Cr - 4.41 эВ, 4.31 эВ и 4.58 эВ соответственно [86]. Это дает повод предположить некоторое влияние используемых контактов на высоту потенциального барьера. С другой стороны, приведенные в статье результаты были получены для кристаллического LiNbO_3 , а в нашем случае используется аморфная пленка. Основным отличием в данном случае будет являться наличие некоторого размытия дна зоны проводимости за счет неупорядоченности структуры диэлектрика, что приведет к определенному уменьшению высоты потенциального барьера между металлом и LiNbO_3 . Это мы и наблюдаем в эксперименте, как эффект наличия эмиссии Шоттки при невысоком смещении напряжения на образце, как в LRS (рисунок 5.7 a) так и в

HRS (рисунок 5.7 с) состоянии. При увеличении напряжения смещения ток эмиссии Шоттки увеличивается и лимитирующее влияние на проводимость переходит к проводимости по Пулу – Френкелю (рисунок 5.7 b, d). Надо заметить, что в HRS состоянии этот переход наблюдается при меньших напряжениях, что связано с меньшей концентрацией электронных ловушек в LiNbO_3 в состоянии R_{off} .

Значимым свойством мемристоров является сохранение индуцированных резистивных состояний в течение времени. Данная характеристика в исследуемых мемристивных структурах имеет тенденцию к релаксации (рисунок 5.8). Подобное поведение мы наблюдали в структурах, где в качестве НК использовался $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ [87]. В данной работе было показано, что существенную роль в релаксации индуцированного резистивного состояния играет термическая активации электронов с нейтральных вакансий в примесную зону и прыжковый перенос в ней зарядов.

Так как выявленные релаксационные процессы в LiNbO_3 имеют различные время релаксации и энергию активации, то был разработан алгоритм импульсного РП, при котором не успевают реализовываться процессы, ответственные за релаксацию индуцированного резистивного состояния [60].

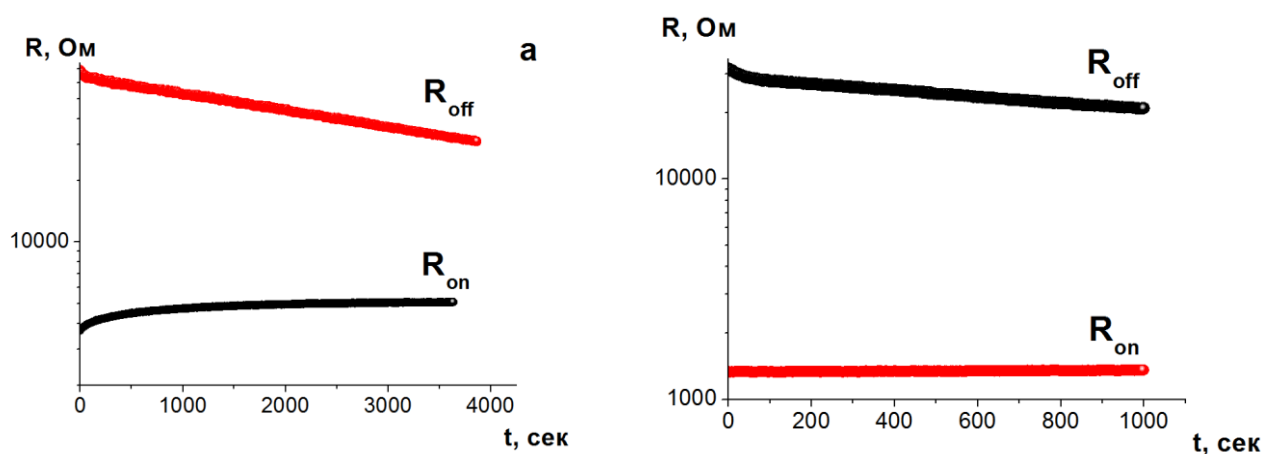


Рисунок 5.8 - Временная зависимость индуцированных резистивных состояний исследуемых мемристивных структур на основе композитов: а-

$(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}$ и б- $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{41,1}(\text{SiO}_2)_{58,9}$

Для изучения вопроса о невысокой временной стабильности индуцированных резистивных состояний было проведено измерение квазистатических ВАХ (результаты представлены на (рисунке 5.9), после чего полученные значения были обработаны путем расчета относительного изменения величины сопротивления при фиксированном напряжении на структуре (рисунок 5.10).

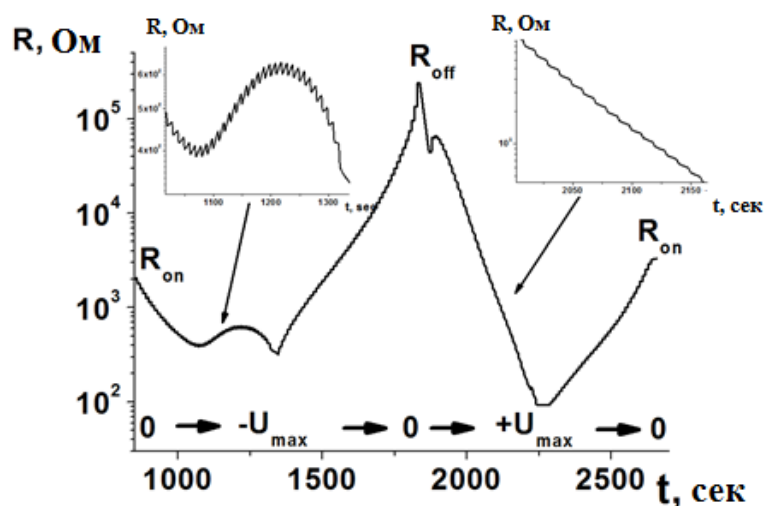


Рисунок 5.9 - Временная зависимость изменения сопротивления структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при изменении прикладываемого напряжения

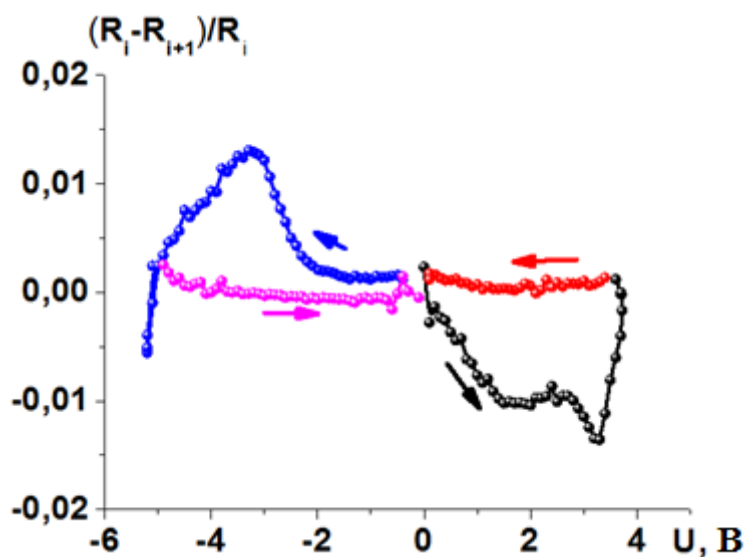


Рисунок 5.10 - Относительная скорость изменения сопротивления для структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ от приложенного напряжения

Как следует из рисунка 5.10, в области положительных напряжений, приложенных к верхнему электроду, необратимые изменения резистивного состояния (уменьшение значений R) наблюдаются при весьма незначительных напряжениях и продолжаются с возрастающей скоростью до $\sim 3,5$ В. Легко представить данную зависимость $(R_{i+1}-R_i)/R_i$, как суперпозицию двух процессов изменения сопротивления под действием приложенного напряжения реализуемых в различном диапазоне приложенного потенциала. При переходе $R_{on} \rightarrow R_{off}$ в диапазоне от 0 до -2 В не наблюдается значительных изменений напряжения. Переключение структуры в высокоомное состояние осуществляется в диапазоне напряжений от -2 до -4 В.

Аналогичную картину мы наблюдаем на семействе кривых $R(t)$, которая демонстрирует пластичность индуцированных резистивных состояний (возможность реализовать любое значение сопротивления структуры между R_{off} и R_{on}) (рисунок 5. 11) Видно, что при относительно больших значениях R наблюдается понижение номинала в течение времени измерения, тогда как при значениях R близких к минимальным, $R(t)$ увеличивается. Это согласуется с кривыми на рисунке 5.8. При этом скорость уменьшения $R(t)$ выше, чем увеличение $R(t)$.

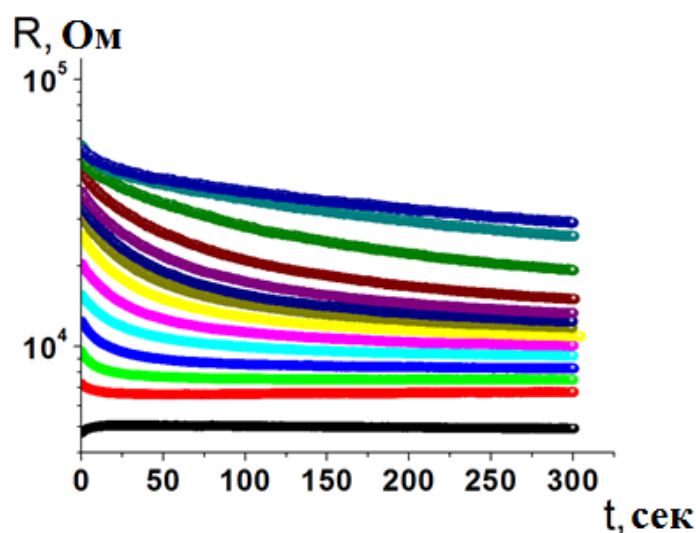


Рисунок 5.11 - Временная зависимость индуцированных резистивных состояний для мемристорных структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}/(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Тем не менее, структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ демонстрируют значительную циклическую устойчивость обратимых РП (рисунок 5.12). Параметры переключающих импульсов (напряжение импульса, ток импульса и время импульса) представлены на рисунке. Деграция индуцированных состояний не наблюдается после 10^4 циклов переключения.

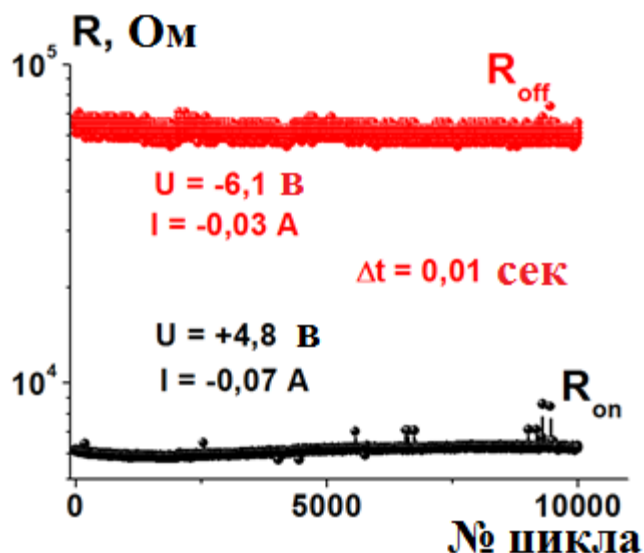


Рисунок 5.12 - Переключения резистивных состояний в мемристорных структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

5.1.2 Влияние термической обработки на мемристивные свойства структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$

Следующей нашей задачей, исходя из гипотезы, что термическая обработка является одним из возможных способов изменения мемристорных свойств сложных, многокомпонентных и нанофрагментированных структур, стало изучение влияния отжига на её свойства. В частности, на возможность улучшения временной стабильности индуцированных резистивных состояний.

Как уже было показано в Главе 3, исследование изменения структуры $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3$ методом рентгеновской дифракции не выявило образования кристаллической структуры в НК при термической обработке до 500°C . При этом в прослойке LiNbO_3 наблюдается разрушение нанобластей Nb_2O_5

при довольно умеренных температурах отжига ($300 - 350^{\circ}\text{C}$) и рост степени гомогенизации аморфной фазы, которая при 500°C кристаллизуется в кристаллическую структуру LiNbO_3 .

Анализ изменение характеристик ВАХ структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и её основных мемристивных свойств от температуры термического воздействия в течение 60 минут, представленных на рисунках 5.13 и 5.14, соответственно, позволяет выявить ряд интересных особенностей. Обнаружено, что до температуры отжига 250°C изменение параметров биполярного резистивного переключения приводит к незначительному увеличению напряжений переключения и уменьшению значений относительного изменения индуцированных сопротивлений. При этом основные особенности ВАХ не меняются. При ТО 300°C и 350°C происходит существенное уменьшение напряжений переключения, возрастает значения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, но напряжение переключения U_{reset} становится не локализовано по напряжению. При отжиге выше 400°C мемристивный эффект в структуре деградирует.

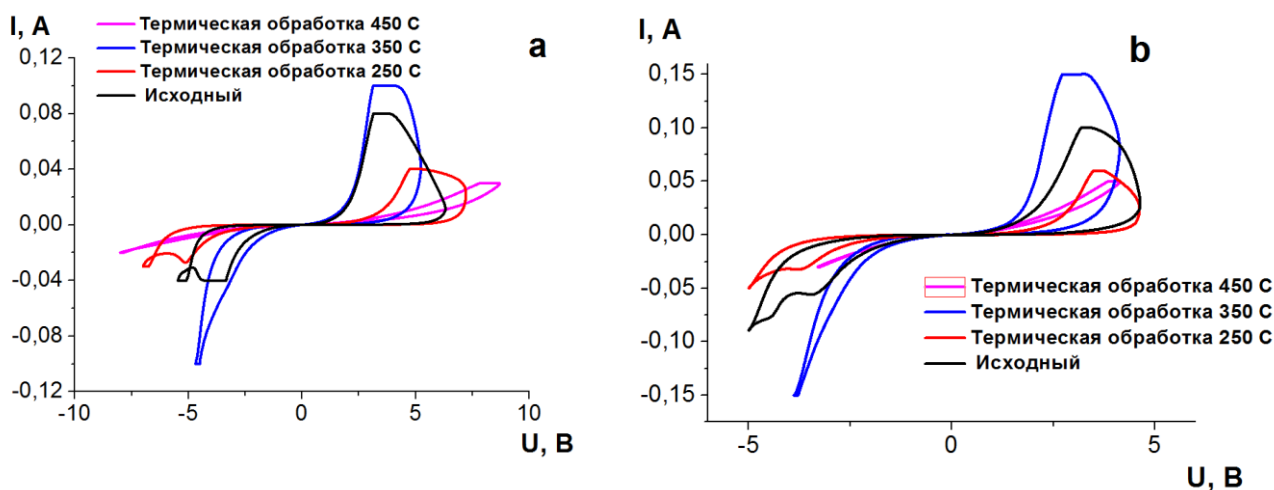


Рисунок 5.13 - ВАХ мемристивных структур а-
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и б-
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{41,1}(\text{SiO}_2)_{58,9}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ после термической обработки
 в течение 60 минут

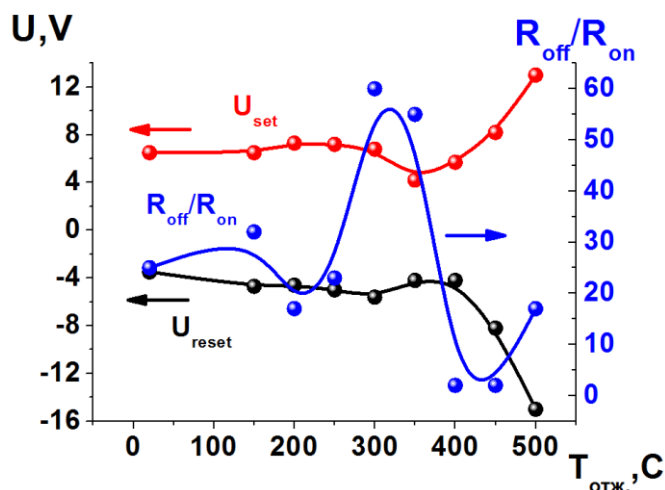


Рисунок 5.14 - Концентрационные зависимости параметров $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, U_{set} и U_{reset} для структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут

Основным выявленным недостатком исследуемой структуры в исходном состоянии была её невысокая временная стабильность индуцированных состояний. Анализ аналогичного параметра, полученный после термической обработки образцов, показал, что с повышением температуры отжига стабильность данного параметра возрастает (рисунок 5.15).

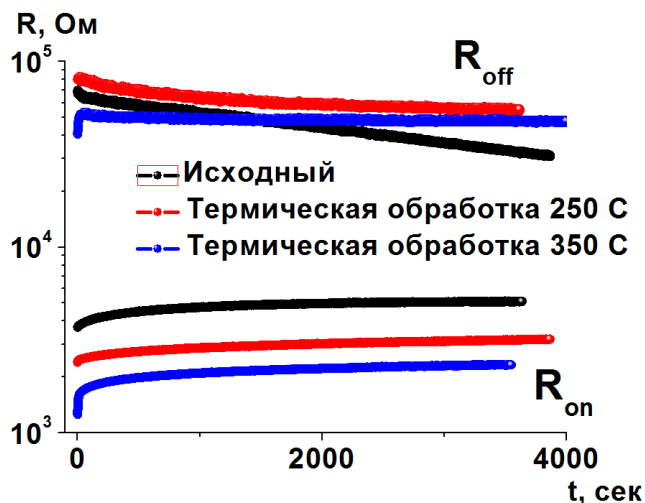


Рисунок 5.15 - Временная зависимость индуцированных резистивных состояний для структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут

Для изучения изменения параметров РП исследуемой мемристивной структуры было проведено измерение квазистатических ВАХ, аналогичное рисунку 5.10. Полученный результат представлен на рисунке 5.16.

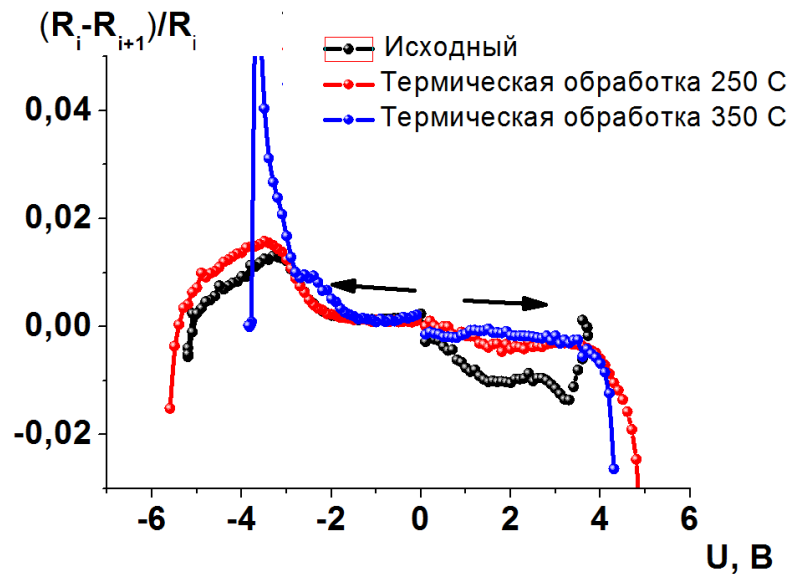


Рисунок 5.16 - Относительная скорость изменения сопротивления для структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ от приложенного напряжения в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут

Анализ данных зависимостей показывает, что после термической обработки образца при 250°C в течение 60 минут происходит уменьшение распределения энергий процесса перехода $\text{R}_{\text{off}} \rightarrow \text{R}_{\text{on}}$ при положительном напряжении на верхнем электроде и напряжение перехода сдвигается в область больших значений. Это изменение хорошо коррелирует с относительным изменением зависимостей ВАХ (рисунок 5.13) и повышением стабильности индуцированных состояний (рисунок 5.15 красные кривые). Повышение температуры отжига до 350°C несколько понижет напряжение переходов $\text{R}_{\text{on}} \rightarrow \text{R}_{\text{off}}$ и $\text{R}_{\text{off}} \rightarrow \text{R}_{\text{on}}$ относительно образцов, отожжённых при 250°C . Особенно в области высокоомного РП. В этой же области проявляется два максимума на зависимости относительной скорости изменения сопротивления от напряжения - при -2.5 В и -3.5 В . Однако данные изменения не приводят к возникновению релаксации резистивных состояний образца при малых напряжениях измерения резистивных

состояний и, как следствие, временная стабильность индуцированных R остается высокой (рисунок 5.15 синие кривые).

Увеличение стабильности зависимостей $R_{on}(t)$ и $R_{off}(t)$ положительным образом сказалось на характеристиках пластичности резистивных состояний исследуемой структуры (рисунок 5.17). Мы наблюдаем не только сохранение возможности индуцировать практически любые резистивные состояния R_i в промежутке между значениями R_{on} и R_{off} после отжига структуры до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, но и стабилизацию зависимостей $R_i(t)$.

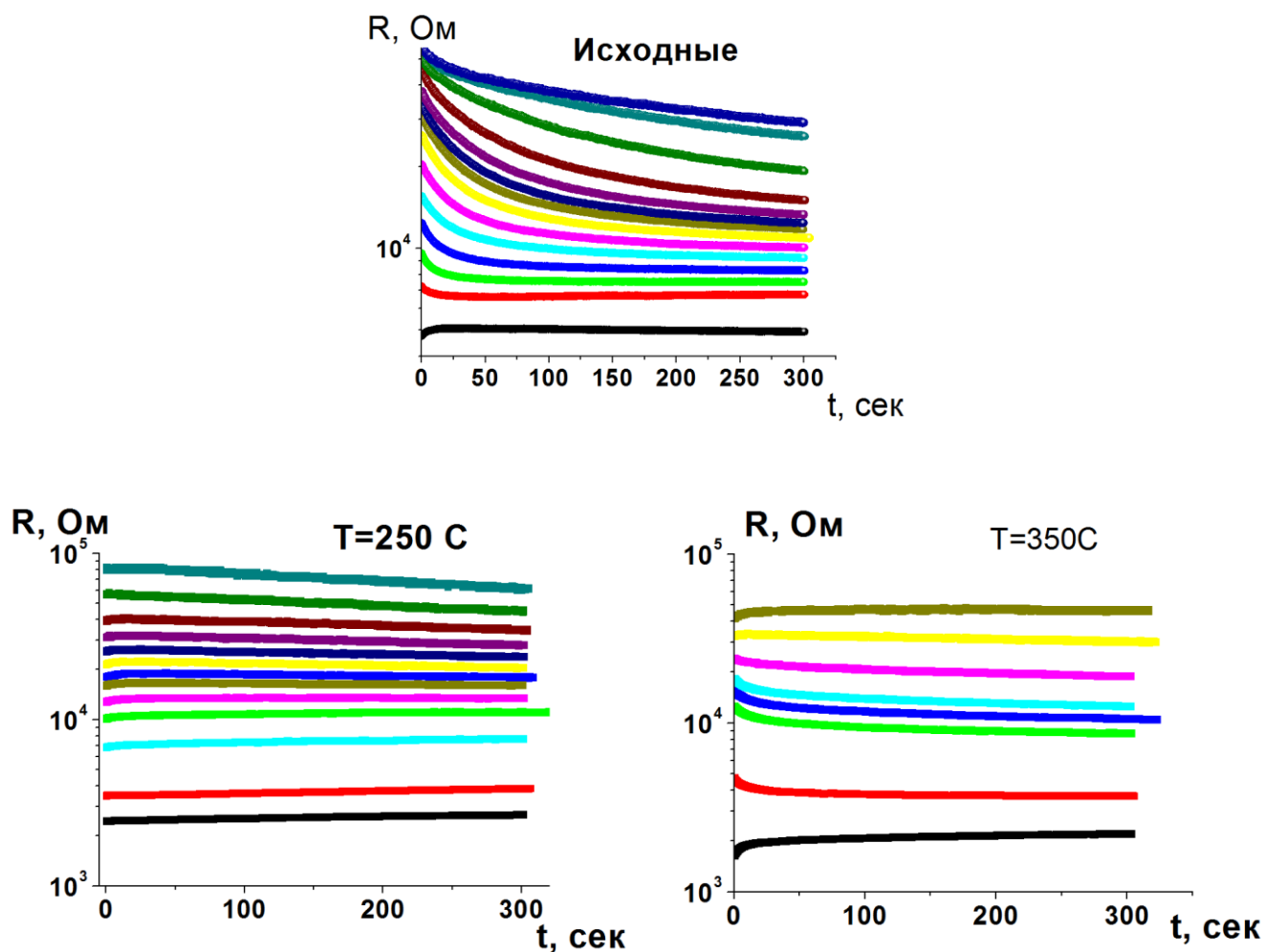
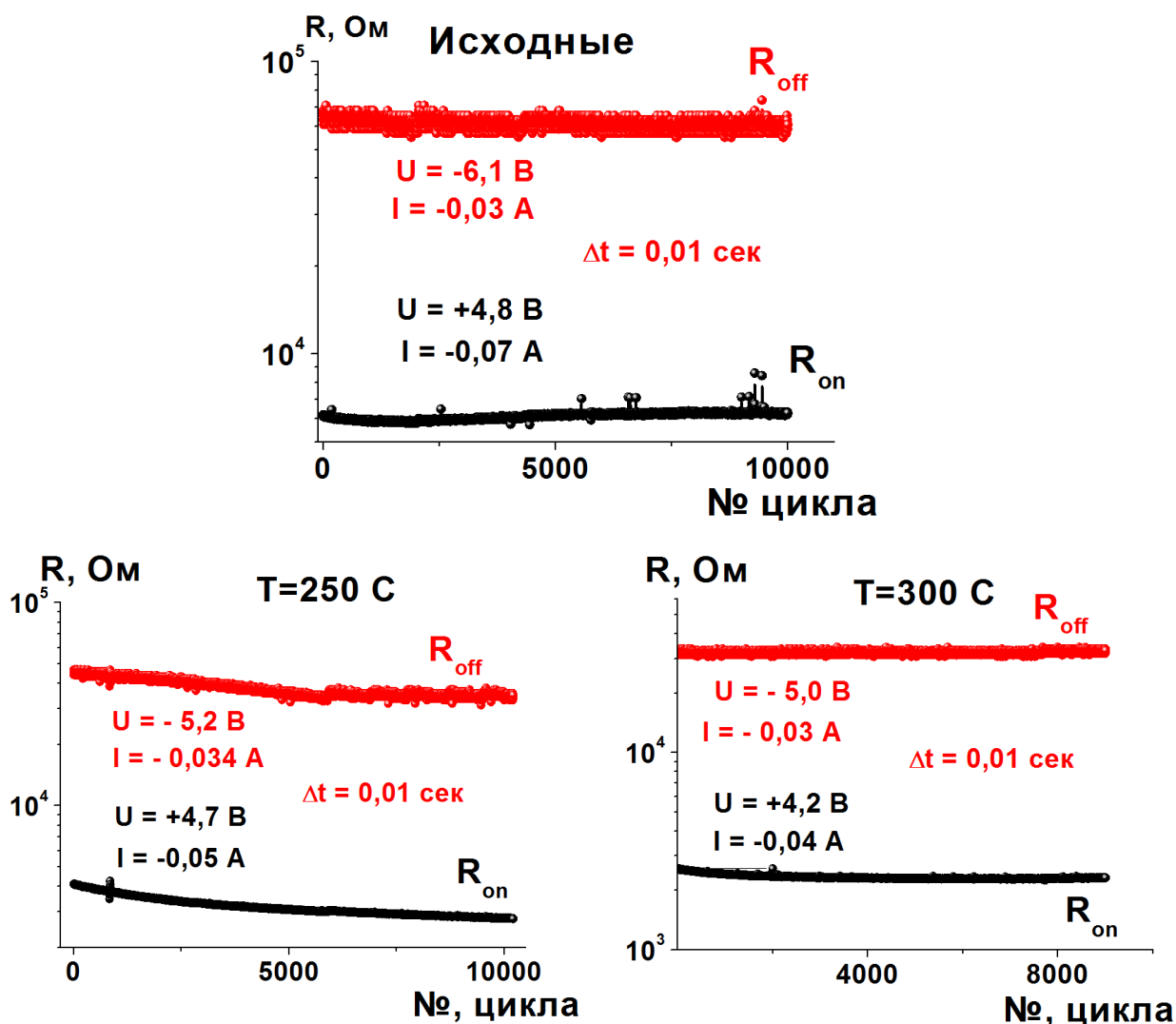


Рисунок 5.17 - Временная зависимость индуцированных резистивных состояний для мемристорных структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/$ ситалл в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут

Циклическая выносливость образцов после термической обработки до 300 °С также не претерпела существенных изменений и составляла не менее 10^4 обратимых циклов РП (рисунок 5.18).



Рисунка 5. 18 - Переключения резистивных состояний в мемристорных структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/$ ситалл в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут

Такое разноплановое поведение исследуемой структуры не может быть объяснено только исходя из структурных изменений в диэлектрической прослойке и НК, представленных на рис. 3.1 и рис. 3.12 в Главе 3. Некоторое улучшение комплекса мемристивных свойств, наблюдаемое при отжиге до 350 °С, хорошо коррелирует с уменьшением размера и плотности включений моноклинов

Nb_2O_5 в матрице $\alpha\text{-LiNbO}_3$. Однако существенных изменений структуры ни в $\alpha\text{-LiNbO}_3$, ни в НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}$ в диапазоне температур $350 \div 450$ °C рентгенодифракционные исследования не показали. В этом случае важно посмотреть на изменение электрических свойств НК после термической обработки (рисунок 4.18). Видно, что после 400 °C значительно (на несколько порядков величины изменяется) удельное сопротивление композита. Причем структура остается неизменной. Это можно объяснить уменьшением концентрации локализованных состояний в диэлектрической матрице НК участвующих в процессе электропереноса [71]. Ясно, что при этом уменьшается напряжение на прослойке $\alpha\text{-LiNbO}_3$ и мы фиксируем значительное увеличение напряжения РП (измеряемое на всей структуре).

Таким образом, наши исследования комплекса мемристивных свойств структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ в исходном состоянии и после термической обработки показали, что в исходном состоянии в диапазоне концентраций металлической фазы НК от 18 ат.% до 43 ат.% в образцах наблюдаются обратимые биполярные переключения. Величина напряжений переключения из R_{off} в R_{on} состояния и наоборот уменьшается с увеличением x и достигает ± 4 В в при $x=37\div 42$ ат.%. Отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ достигает сотни единиц, а параметр нелинейности ВАХ $I(U)/I(U/2)$ - 22 при напряжении равном 3,9 В. Электрическая проводимость в данных структурах осуществляется за счёт эмиссии Шоттки и эмиссии Пула-Френкеля.

Число циклов обратимого РП составляет значение более 10^4 . Выявлена некоторая релаксация значений временных зависимостей индуцированных резистивных состояний, что связано с электрическими свойствами функциональной прослойки LiNbO_3 , которая в исходном состоянии представляет собой сложную гетерогенную структуру, где нанокристаллы NbO_2 внедрены в аморфную матрицу.

Отжиг до 350 °C не ухудшает циклическую выносливость образцов, увеличивает отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ и уменьшает значения напряжений РП. Также термическая обработка улучшает стабильность параметров $R_{\text{on}}(t)$, $R_{\text{off}}(t)$ и

временную стабильность индуцированных сопротивлений в промежутке между значениями R_{on} и R_{off} при измерениях пластичности резистивных состояний структуры. Предположительно это связано с увеличением степени гомогенизации аморфной фазы диэлектрика за счет уменьшения размера и концентрации нанобластей Nb_2O_5 , распределенных в аморфной матрице $LiNbO_3$, при температурах отжига ($300 - 350$ °C).

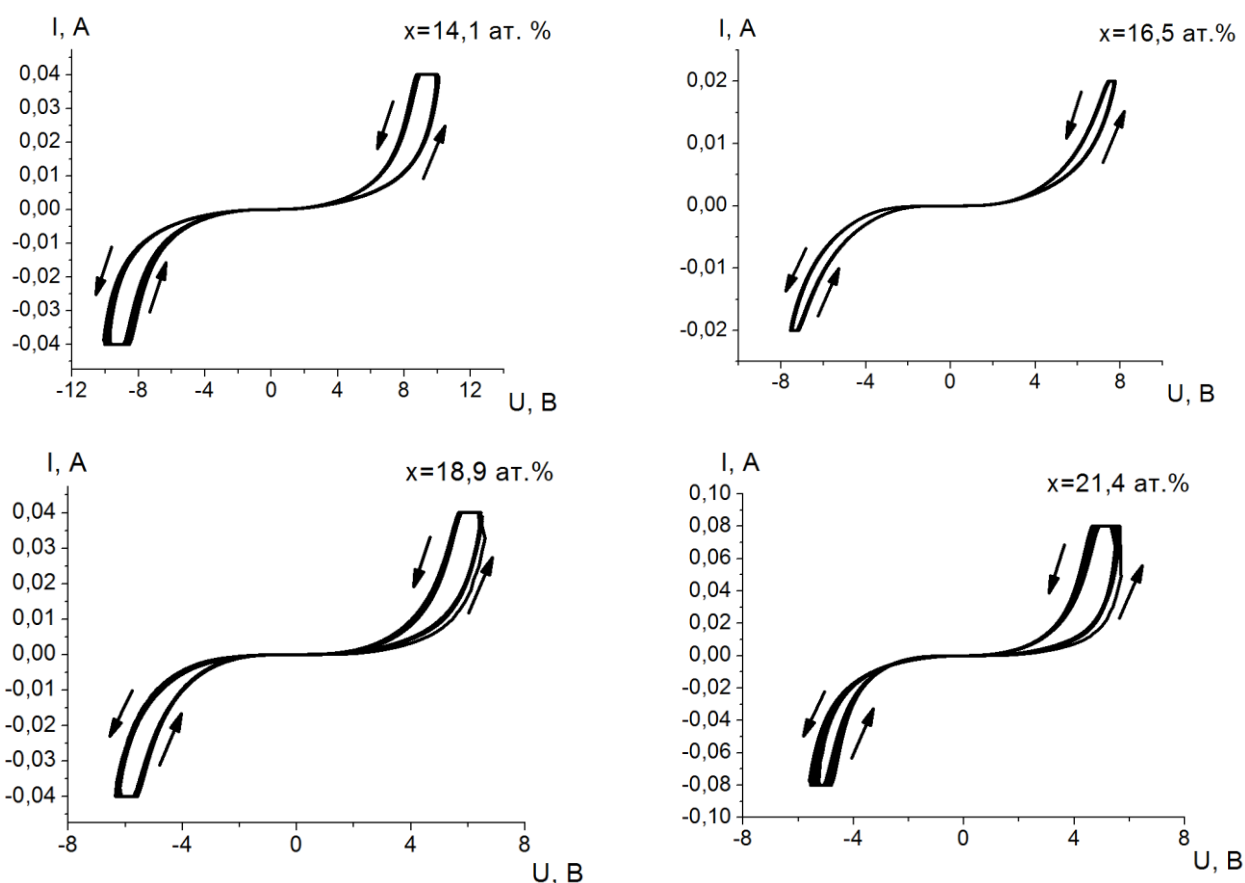
ТО выше 350 °C приводит к значительному увеличению напряжений РП. Данный процесс определяется значительным (на несколько порядков величины) увеличением ρ НК при отжигах от 400 °C до 500 °C. Это можно объяснить уменьшением концентрации локализованных состояний в диэлектрической матрице НК участвующих в процессе электропереноса при термическом воздействии.

5.2. Анализ мемристивных свойств структур на основе нанокompозита $(CoFeB)_x(SiO_2)_{100-x}$ и функционального слоя $ZrO_2(Y)$

Изменение состава композита, приведенное в предыдущем разделе главы, позволило нам существенно увеличить термическую устойчивость структур М/НК/Д/М без деградации основных мемристивных характеристик. Следующей нашей задачей стало изучение влияния вклада материала диэлектрической прослойки на свойства структур. Для этого мы синтезировали образцы, где нанокompозитом остался $(CoFeB)_x(SiO_2)_{100-x}$, а диэлектрическая прослойка $LiNbO_3$ была заменена на $ZrO_2(Y)$, так как выполненные ранее исследования [88-90] мемристивных элементов на основе $ZrO_2(Y)$ показали их вполне приемлемые характеристики для нейроморфных приложений.

5.2.1 Анализ мемристивных свойств структур $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})$

На рисунке 5.19 приведены ВАХ структур $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{сита́лл}$, которые во всем исследуемом диапазоне концентраций металлической фазы НК проявляют гистерезисный характер. Однако только начиная с $x \geq 26.4$ ат. %, на отрицательном участке ВАХ можно наблюдать эффект понижения тока при обратном сканировании по напряжению (в сторону положительных значений) (вставка на рисунке 5.22), что указывает на проявление биполярного РП. Напряжения переключения U_{set} и U_{reset} существенно различаются в зависимости от концентрации металлической фазы в НК. Кроме того, с увеличением значения x возрастает ток через образец, при котором наблюдаются устойчивые РП.



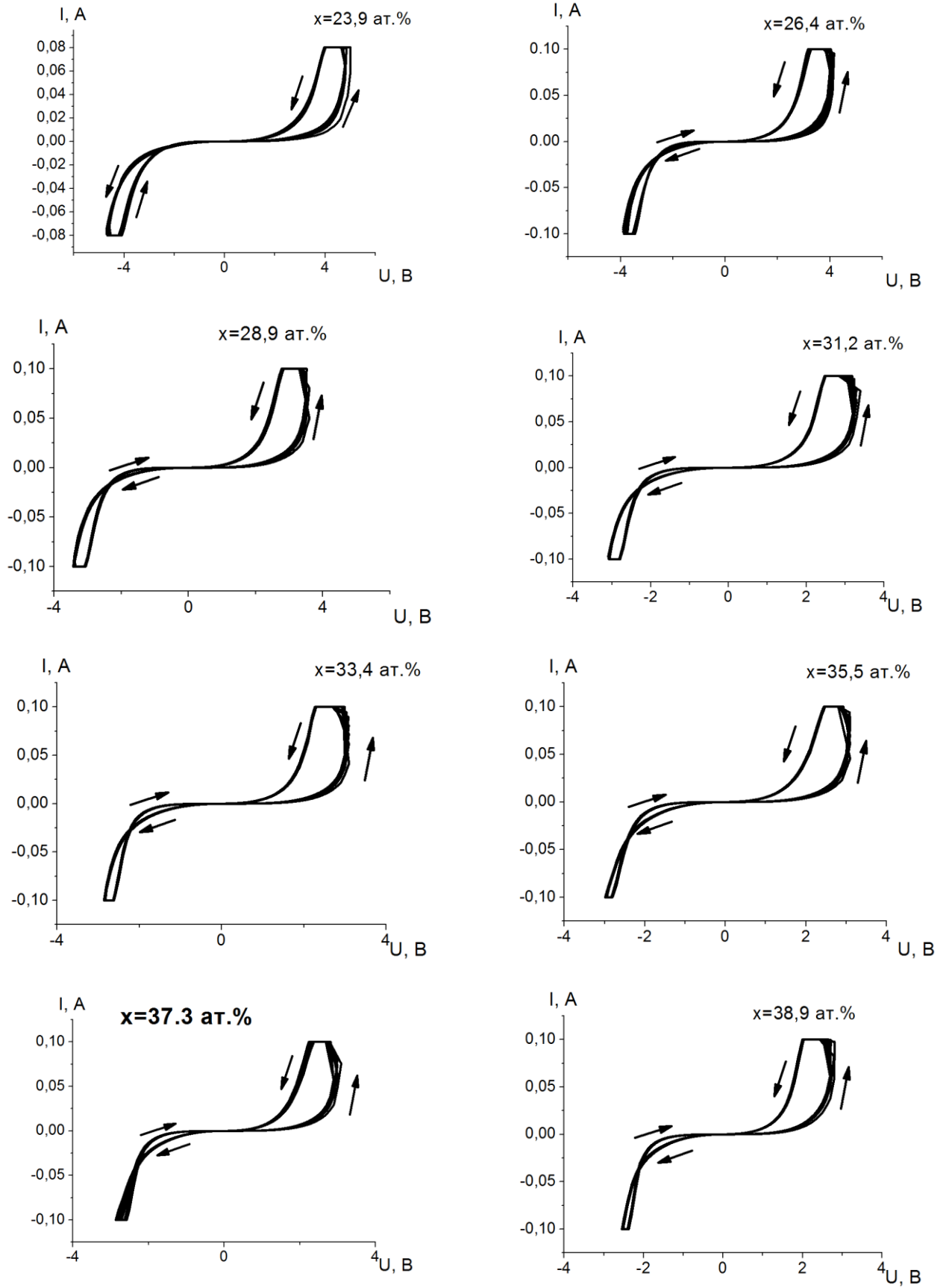


Рисунок 5.19 - ВАХ мемристивного элемента $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ с различным содержанием металлической фазы композита

Стоит отметить высокую стабильность характера ВАХ. Так, при 10 проходах ВАХ с одинаковыми параметрами не наблюдается отклонений хода кривых последующих циклов ВАХ от исходного (рисунок 5.20).

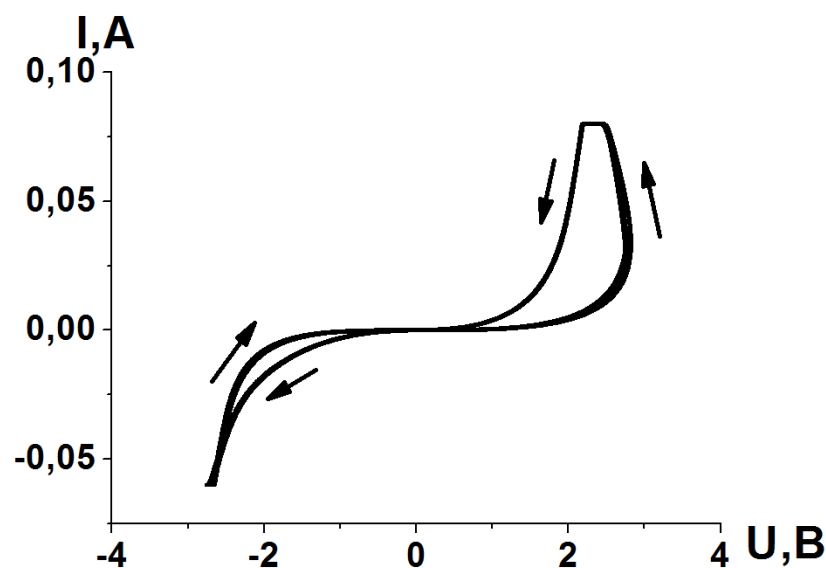


Рисунок 5.20 - Циклическая устойчивость ВАХ структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Анализ концентрационных зависимостей мемристивных свойств для структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ приведен на рисунке 5.21.

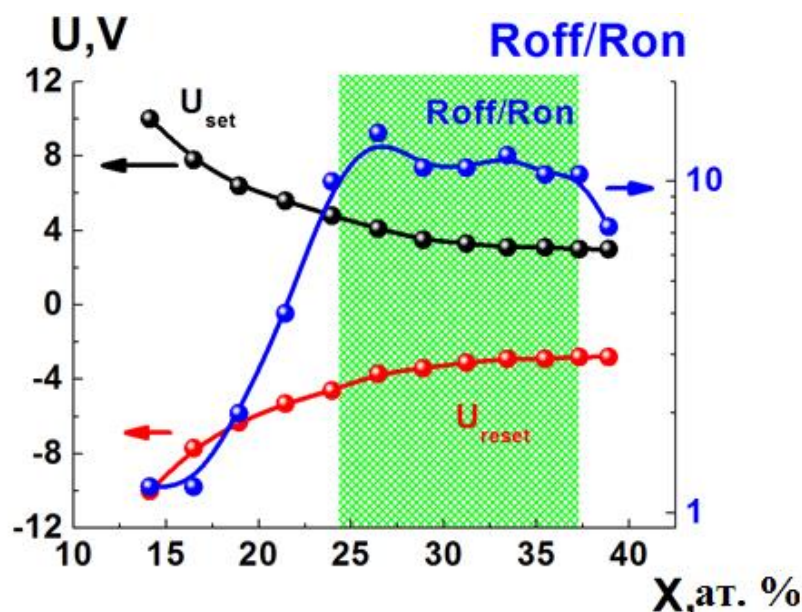


Рисунок 5.21. - Концентрационные зависимости параметров $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, U_{set} и U_{reset} для структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Аналогично случаю, с прослойкой диэлектрика LiNbO_3 , Полученные результаты непротиворечивым образом объясняются в рамках представлений о многофиламентном РП в прослойке диэлектрика $\text{ZrO}_2(\text{Y})$, положение которых задается проводящими каналами из цепочек гранул в НК [57]. Однако в данных структурах существенную роль играет резистивный нагрев НК и диэлектрика. Как было показано в Главе 4 и в работе [73], если приведенная мощность превышает 0.1 Вт/мм^2 , то пленка НК подвергается заметному нагреву, а ее сопротивление до порога перколяции понижается. Аналогично может вести себя сопротивление диэлектрической пленки. По этой причине наблюдается симметричный гистерезис ВАХ структур $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ с $x < 21.4$ ат. %, связанный, фактически, с нагревом структур в процессе измерения ВАХ. При больших концентрациях металлической фазы НК начинает наблюдаться процесс РП. При этом при переходе $R_{\text{off}} \rightarrow R_{\text{on}}$ тепловое воздействие увеличивает гистерезис ВАХ, и, наоборот, при переходе из R_{on} в R_{off} это воздействие ослабляется, приводя к уменьшению петли гистерезиса в области отрицательных напряжений на структуре. В этих условиях только при малых абсолютных значениях отрицательного напряжения на образце проявляется процесс перехода структуры в высокоомное состояние. Следует также отметить повторяемость параметров ВАХ структур от цикла к циклу и отсутствие процесса формирования мемристивных структур для их выхода на режим обратимого резистивного переключения, что проявляется в отсутствии необходимости заметного повышения напряжений и рабочих токов для наблюдения первых РП.

В исследуемых образцах так же наблюдается нелинейность ВАХ. По аналогии со структурами, описанными в предыдущем разделе, мы провели оценку её степени, а также выявили ключевые механизмы электропереноса.

В качестве тестовых образцов для данного исследования мы взяли образцы с $x = 33.4$ ат. %. В исследуемых образцах мы реализовывали процесс мягкого формирования, который заключается в плавном увеличении тока ограничения (формовки) до рабочих значений. При этом ВАХ образцов претерпевает ряд

необратимых изменений. Рассмотрим данный процесс более подробно (рисунок 5.22).

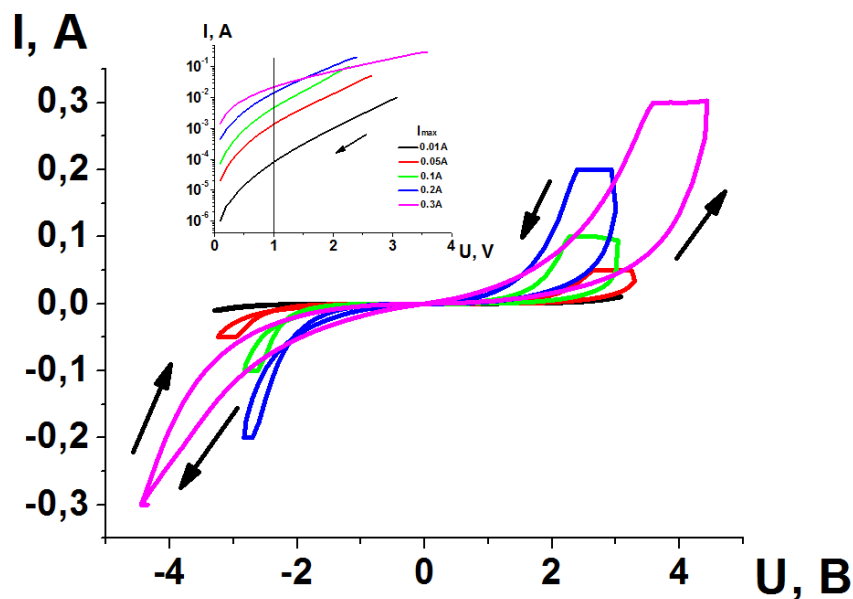


Рисунок 5.22 - ВАХ мемристивных структур

$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при различных токах ограничения. На вставке приведена низкоомная ветвь ВАХ мемристивных структур

Анализ приведенных зависимостей показывает, что при токах ограничения меньше 0,01 А обратимое переключение проявляется слабо, а выше 0,1 А - можно наблюдать хорошее биполярное резистивное переключение. При более подробном рассмотрении низкоомных участков ВАХ в зависимости от $I_{\max}$ (рисунок 5.22 вставка), видно, что с увеличением $I_{\max}$ возрастают токи через структуру при фиксированном напряжении измерения. В случае мемристоров со встроенным селектором эти токи можно характеризовать как паразитные.

Важно выявить причины такого поведения кривых путём анализа механизмов проводимости, реализуемых в данных структурах (рисунок 5.23). Анализ показывает, что доминирующим механизмом проводимости в низкоомной ветви ВАХ является термоактивированная эмиссия электронов из металлического контакта в диэлектрик над потенциальным барьером между ними (эмиссия

Шоттки). В этом случае спрямление кривых наблюдается в координатах $\ln(I) - U^{1/2}$.

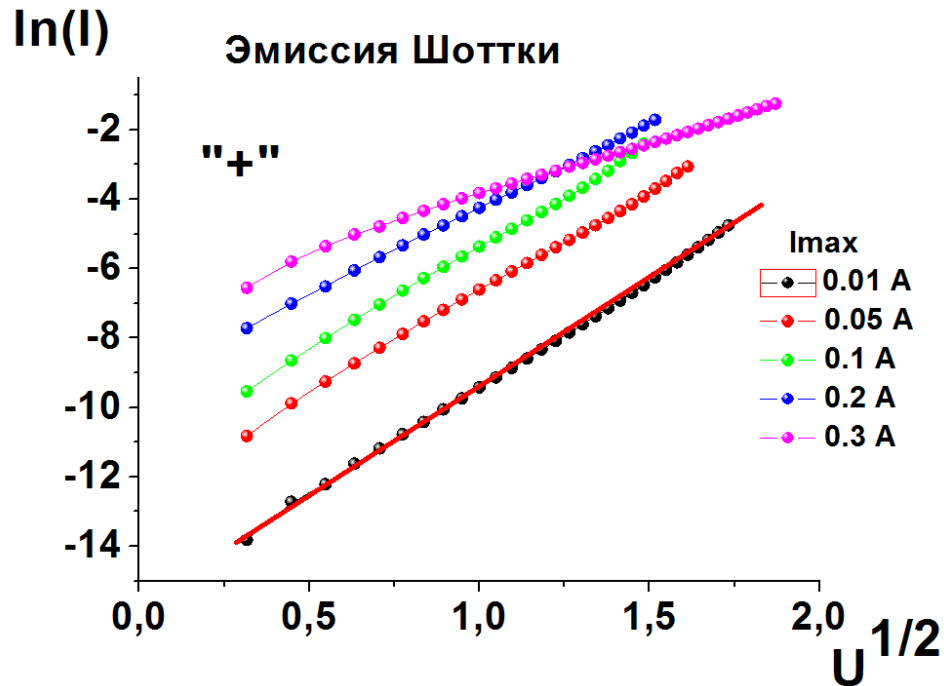


Рисунок 5.23 - Низкоомная ветвь ВАХ при различных токах ограничения мемристивной структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ в координатах, соответствующих эмиссии Шоттки

Анализ зависимостей, представленных на рисунках 5.22 и 5.23, позволяет сделать вывод, что высота потенциального барьера при эмиссии Шоттки понижается с повышением тока ограничения, используемого при формовке, что может быть связано с твердотельными превращениями на границе раздела $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}$. В частности, это могут быть процессы, связанные с рекристаллизацией $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ и уменьшением механических напряжений.

Очевидно, что от напряжения и тока ограничения будут зависеть как величина отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, так и селективность - $I(U)/I(U/2)$ (рисунок 5.24).

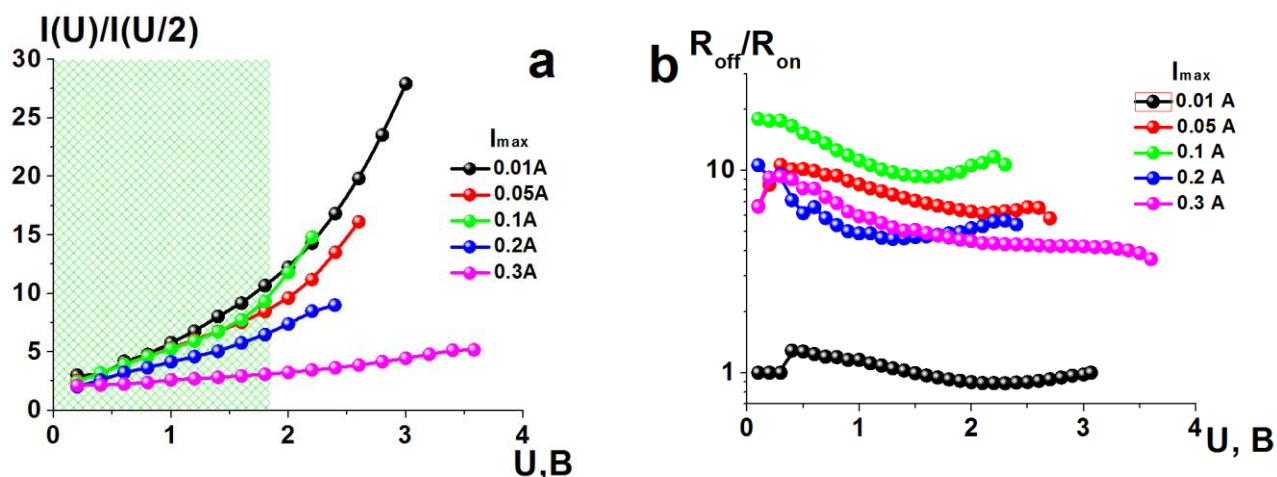
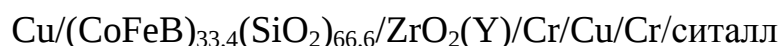


Рисунок 5.24 - Зависимости $I(U)/I(U/2)$ (a) и отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ (b) от напряжения измерения при различных токах ограничения для структур



Анализ представленных кривых показывает, что отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ для тестового образца имеет значения порядка 10 и его величина слабо изменяется с увеличением напряжения измерения. Касаемо селекторных свойств, мы видим, что наибольшее значение (28) наблюдается при напряжении 3 В и токе ограничения 0,01 А. При этом удастся создать устойчивое биполярное РП, но ток через барьер Шоттки не увеличивается до больших величин.

Примечательным свойством структур оказалась высокое время сохранения индуцированных резистивных состояний. На рисунке 5.25 приведены зависимости R_{off} и R_{on} от t для структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}/(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, которые показывают, что высокоомное и низкоомное состояния уже в исходных образцах хорошо сохраняются не менее часа.

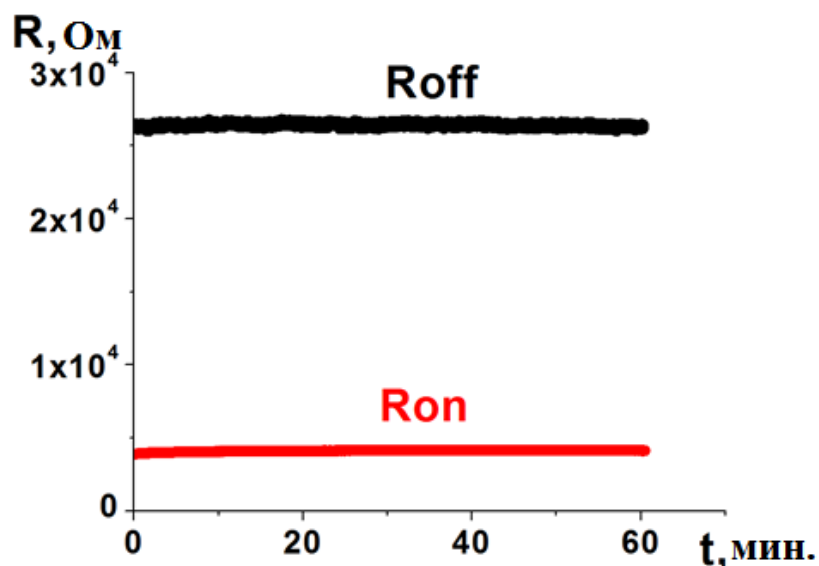


Рисунок 5.25 - Временная зависимость индуцированных резистивных состояний

R_{off} и R_{on} для мемристорных структур

$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Также стабильными оказались и произвольные значения сопротивления, измеренные в течение 300 сек в диапазоне между R_{off} и R_{on} (пластичность). Полученный результат представлен на рисунке 5.26.

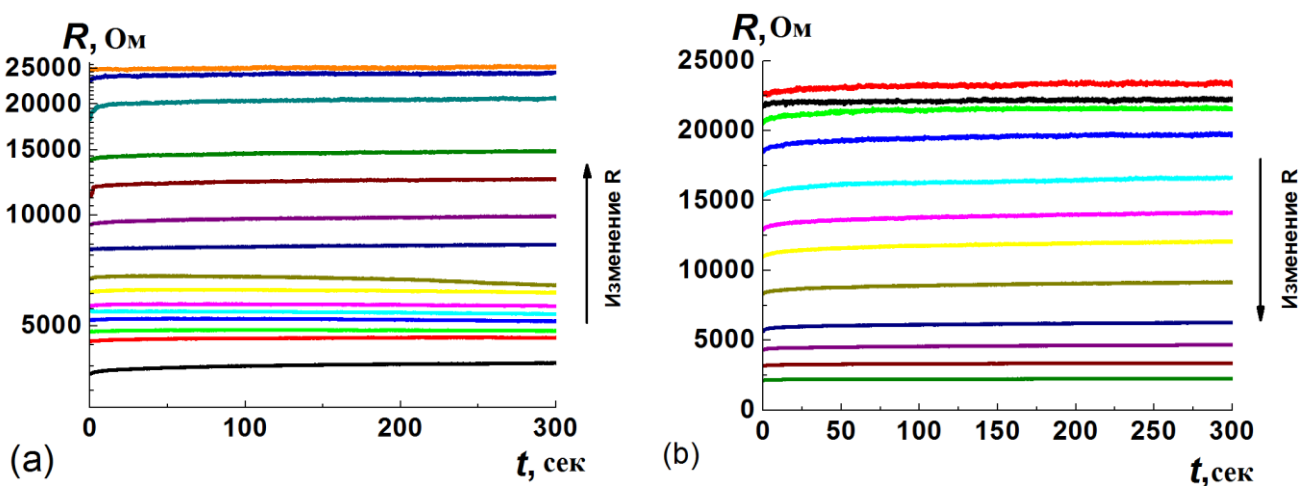


Рисунок 5.26 - Временная зависимость индуцированных резистивных состояний

для мемристорных структур $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$.

Стрелками показано направление изменения сопротивлений в сторону его увеличения (a) и уменьшения (b)

Эффекты, обуславливающие наблюдаемые зависимости, как пластичности, так и временной стабильности индуцированных резистивных состояний, должны также проявляться в квазистатическом режиме измерения ВАХ. Полученная зависимость представлена на рисунке 5.27.

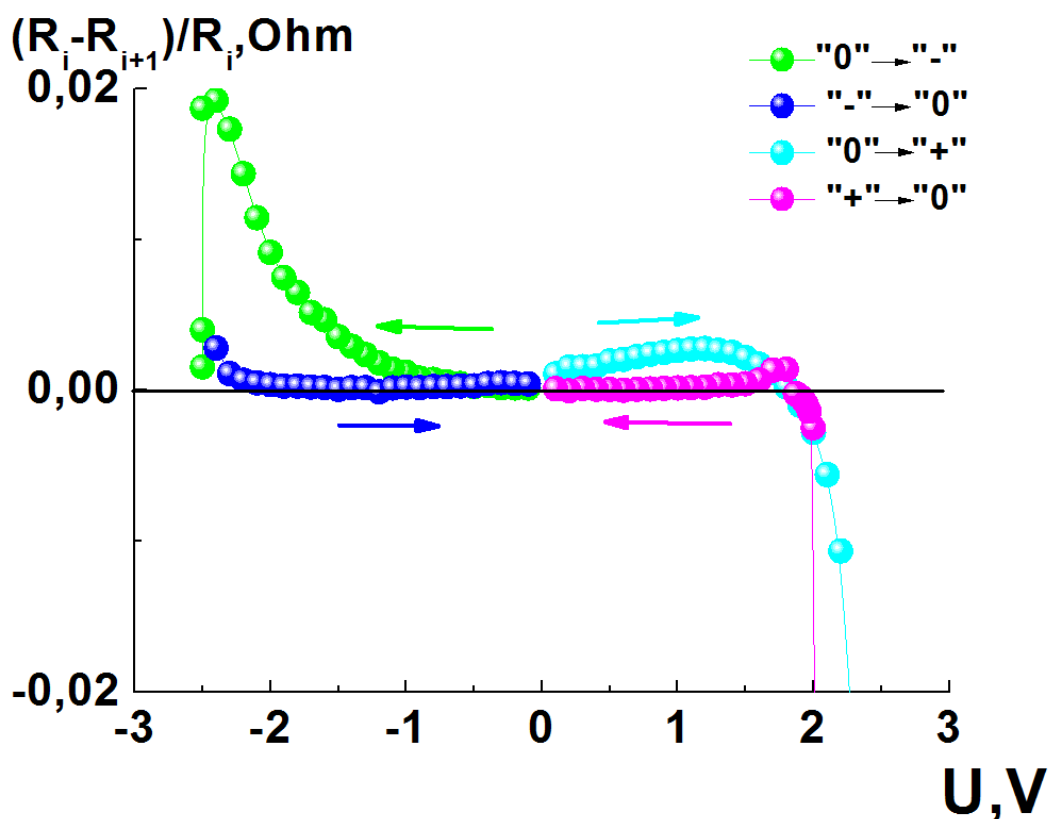


Рисунок 5.27 - Относительная скорость изменения сопротивления для структуры Cu/(CoFeB)_{35,5}(SiO₂)_{64,5}/ZrO₂(Y)/Cr/Cu/Cr/ситалл от приложенного напряжения

Видно, что в области положительных напряжений уменьшение значений R наблюдается при напряжениях около 2 В, этом степень его изменения возрастает вплоть до момента полного переключения при 2,5 В. В области перехода из состояния R_{on} в R_{off} при отрицательных напряжениях на верхнем электроде имеется область напряжений от -1 до -2,5 В, где наблюдается достаточно плавное увеличение сопротивления образца. «Растянутые» области напряжений РП качественно описывают высокую пластичность структуры (рисунок 5.26), а отсутствие значимых изменений сопротивления в диапазоне напряжений от -1 В

до 2 В характеризуют временную стабильность индуцированных резистивных состояний (рисунок 5.25).

Что касается количества устойчивых циклов резистивного переключения, для исследуемой структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}/(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, их наблюдается около 2000 (рисунок 5.28). При большем количестве РП происходит деградация амплитуды - приближение R_{off} к R_{on} по мере роста количества переключений. Причина такого поведения потребовала дальнейших исследований. Следует отметить, что относительно небольшое количество РП между крайними состояниями - это частое явление для очень пластичных мемристоров [91]. При этом при плавном пошаговом РП между крайними состояниями такого рода мемристоры могут испытывать на порядки большее количество РП (Приложение в [91]).

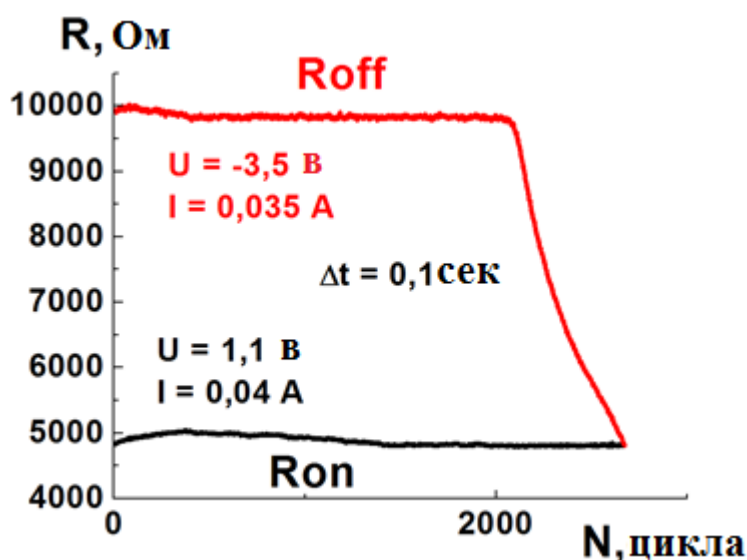


Рисунок 5.28 - Переключения резистивных состояний в мемристорных структурах $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}/(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

По аналогии со структурами на основе диэлектрической прослойки LiNbO_3 , мы решили провести термические отжиги структуры, рассчитывая получить улучшенные значения мемристивных свойств, в том числе, количества циклов устойчивых резистивных переключений.

Ранее, на рисунке 3.4 Главы 3 было показано, что рентгеновская дифракция от пленки однородной $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ в исходном состоянии наиболее полно

описывается моделью элементарной ячейки с триклинной кристаллической решеткой, а в процессе отжига кристаллическая структура претерпевает некоторые изменения, что проявляется в сдвиге положений дифракционных максимумов в сторону больших углов. При этом трудно однозначно говорить об увеличении или уменьшении параметров элементарной ячейки $\text{ZrO}_2(\text{Y})$, так как изменения происходят разноплановые, но можно заметить, что область когерентного рассеивания (размер кристаллита) несколько увеличился с 19.6 нм до 21.3 нм.

Однако важно отметить, что толщина слоя диэлектрической прослойки однородного $\text{ZrO}_2(\text{Y})$, значительно больше, чем толщина аналогичной прослойки, используемой при напылении структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}/(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (порядка нескольких нанометров). Поэтому, в данном случае, результат структурных исследований стоит интерпретировать, как скорее аналогичный случаю, показанному на рисунке 3.21 Главы 3, и в котором оксид циркония, стабилизированный иттрием, имеет псевдокубическую (параметр кубической решетки ZrO_2 составляет $5.14 \text{ \AA}$) кристаллическую структуру стабильную вплоть до отжигов при 500°C в течение 60 минут

Анализ изменения ВАХ структуры и её основных мемристивных свойств от температуры термического воздействия представлены на рисунках 5.29 и 5.30 и позволяют выявить ряд интересных особенностей. Измерения ВАХ проходили в режиме ограничения тока через образец, при этом в исходном состоянии и после термической обработки до $T_a = 250^\circ\text{C}$ через элемент не удавалось пропустить ток более 0.08 A (возникал необратимый процесс электрического пробоя). Видно, что эта группа кривых имеет значительную нелинейность характеристик в низкоомных участках кривых. Это выражается в относительно низких значениях отношений $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ (рисунок 5.29). При этом напряжение переключения и величина данного отношения понижаются с увеличением температуры воздействия.

После отжига при температуре $T_a = 300$ и 350 °C существенно повышается устойчивость структуры к электрическим воздействиям, уменьшается нелинейность ВАХ в низкоомных участках кривых и как следствие, отношение R_{off}/R_{on} достигает сотни единиц. Примечательно, что напряжение переключения практически не меняется. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к существенному увеличению напряжения переключения образца.

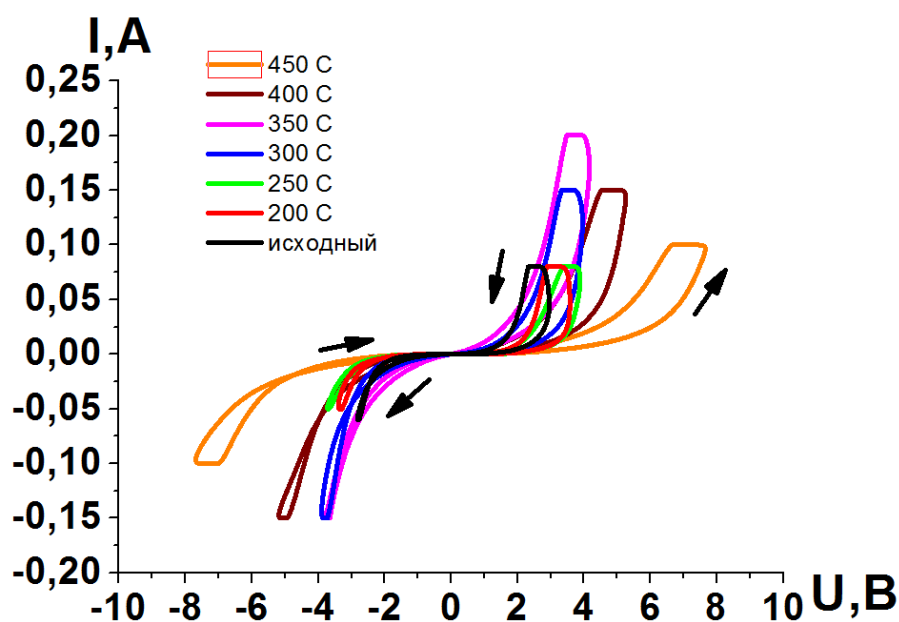


Рисунок 5.29 - ВАХ мемристивного элемента

$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/$ ситалл в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут при разных температурах

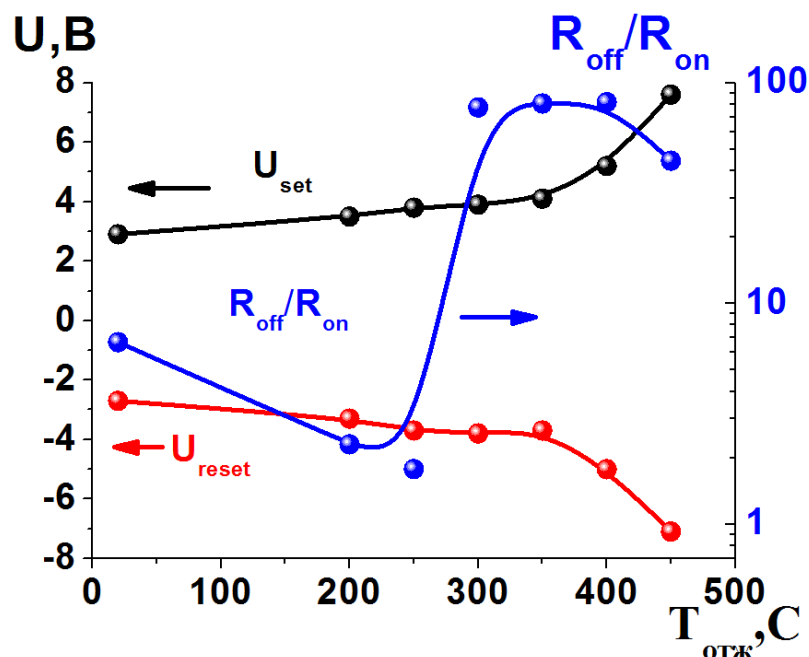


Рисунок 5.30 - Зависимости параметров $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, U_{set} и U_{reset} для структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/$ ситалл от температуры термической обработки в течение 60 min.

Более наглядно данный эффект можно продемонстрировать на графиках временных зависимостей индуцированных резистивных состояний (рисунок 5.31). Видно, что отжиг при $T_a = 250 ^\circ\text{C}$ приводит к увеличению как значений R_{off} , так и значений R_{on} относительно этих характеристик для образца в исходном состоянии. Термическая обработка при $T_a = 300 ^\circ\text{C}$ существенно уменьшает значений R_{on} . Обобщая данные параметры для всех температур отжига (рисунок 5.32) мы можем увидеть, что при отжиге до $250 ^\circ\text{C}$ стабилизируется высокоомное состояние структуры и при допустимых токах через образец не удастся перевести его в низкоомное состояние. Однако после отжига при $300 ^\circ\text{C}$ оказывается возможным увеличить ток через образец и перевести структуры в состояние R_{on} с относительно низким сопротивлением структуры. Дальнейшее увеличение температуры отжига снижает значения как R_{off} , так и R_{on} .

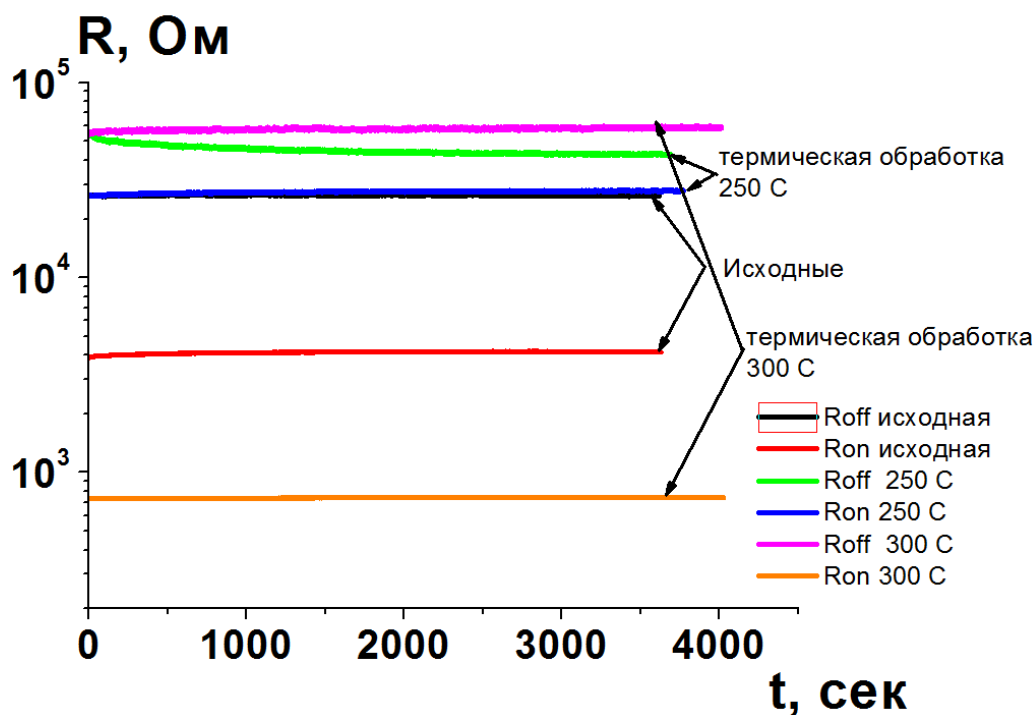


Рисунок 5.31 - Временные зависимости индуцированных резистивных состояний для структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}/(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/$ ситалл в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут

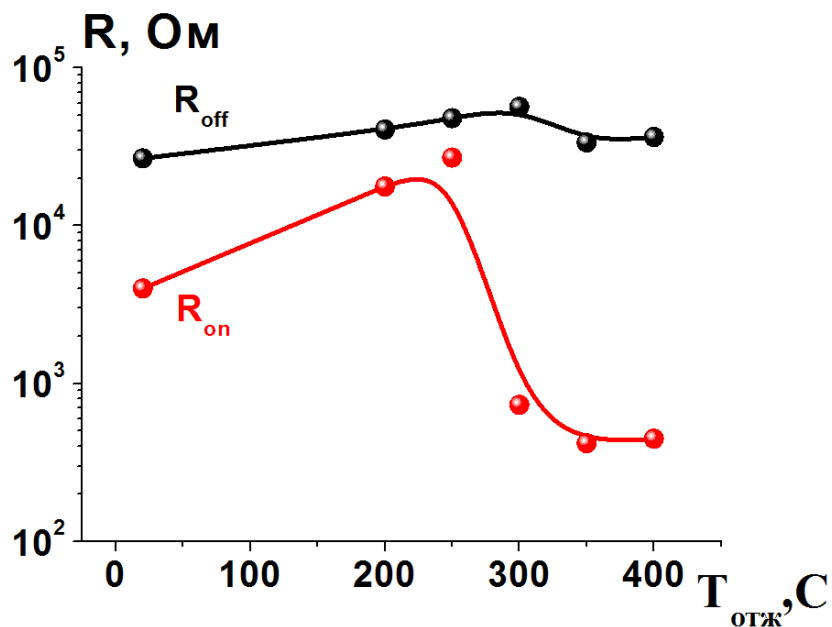


Рисунок 5.32 - Зависимости R_{off} и R_{on} для структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}/(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/$ ситалл от температуры термической обработки в течение 60 минут

Как и в исходном варианте, для более детального изучения влияния отжига на процессы РП мы провели измерения квазистатических ВАХ исследуемых образцов (рисунок 5.33)

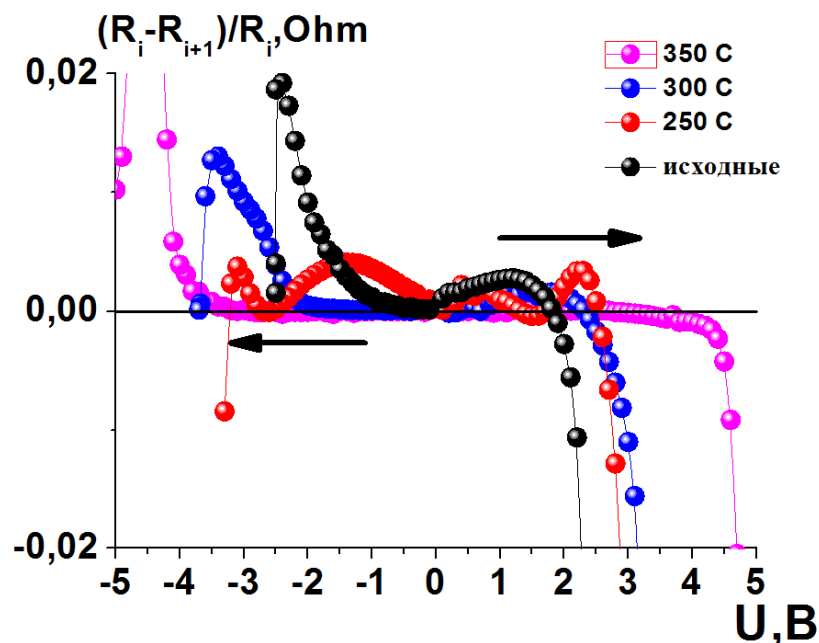


Рисунок 5.33 - Относительная скорость изменения сопротивления для структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ от приложенного напряжения в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут

Анализ зависимостей, представленных на рисунке 5.33, показывает, что механизм РП в данных структурах более сложный, чем образование и разрушение филаментов в диэлектрической матрице за счет электромиграции кислородных вакансий. Так, в исходном состоянии после перевода структуры в состояние R_{off} при положительном смещении на верхнем электроде при низких значениях напряжения значения сопротивления не фиксируются, а увеличиваются и только при напряжении +2 В происходит переход образца в состояние R_{on} . Отжики до 250 °С ещё более усложняют интерпретацию процесса РП. Наряду с вышесказанной аномалией, которая представляется при двух значениях напряжения (+0.8 В и -2.5 В), появляются два участка напряжений, где образец из состояния R_{on} переходит в R_{off} (в области -1.5 В и -3 В). Однако данные «сложности» пропадают при термической обработке структуры выше 300 °С. В этом случае мы наблюдаем почти классическое изменение R образца от

напряжения при переходе в состояния R_{off} и R_{on} хотя и с достаточно широкой областью РП. Возможная причина таких изменений связана с релаксационными процессами в диэлектрической прослойке при термической обработки структуры, которые существенно повысили предел пробойной токовой нагрузки, о чем упоминалось выше.

Важным анализируемым параметром являются напряжения переключения U_{set} и U_{reset} (рисунок 5.30). Видно, что эти напряжения повышаются с увеличением температуры отжига, хотя до $T_a = 300$ °С эти изменения незначительны. Можно предположить, что при отжиге до 300 °С изменения U_{set} (U_{reset}) связаны с модификацией структуры диэлектрика, а выше этой температуры определяются значительным увеличением удельного электрического сопротивления НК (рисунок 5.34) из-за роста межгранульных зазоров и как следствие, перераспределением приложенного напряжения между функциональным слоем и пленкой $(\text{CoFeB})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}$.

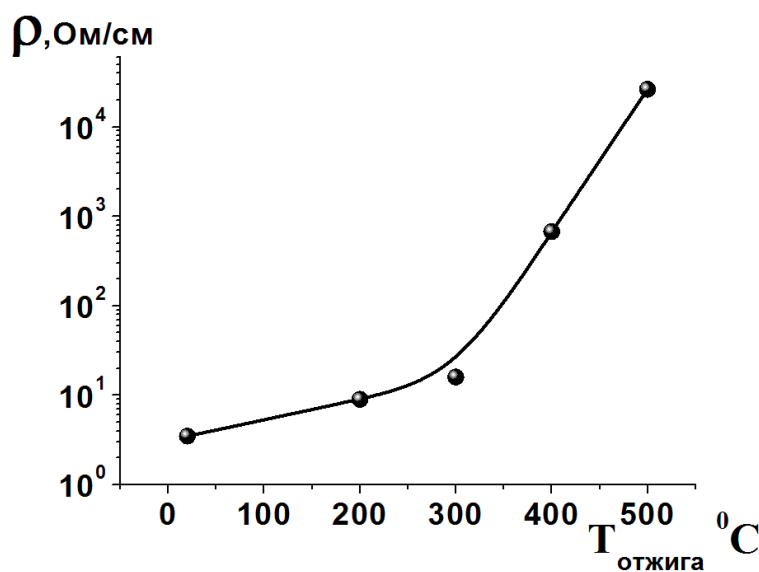


Рисунок 5.34 - Удельное электрическое сопротивление НК $(\text{CoFeB})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}$ перпендикулярно поверхности образца от температуры отжига в течение 60 минут

Касаемо пластичности, термическая обработка в течение 60 минут в диапазоне температур $T_a = 250$ -400 °С не влияет на возможность реализации многоуровневого характера РП (рисунок 5.35), а, следовательно, сохраняется

многофиламентный механизм РП. При этом необходимо отметить, что отжиг структуры при 300 °С повышает временную стабильность значений индуцированных резистивных состояний.

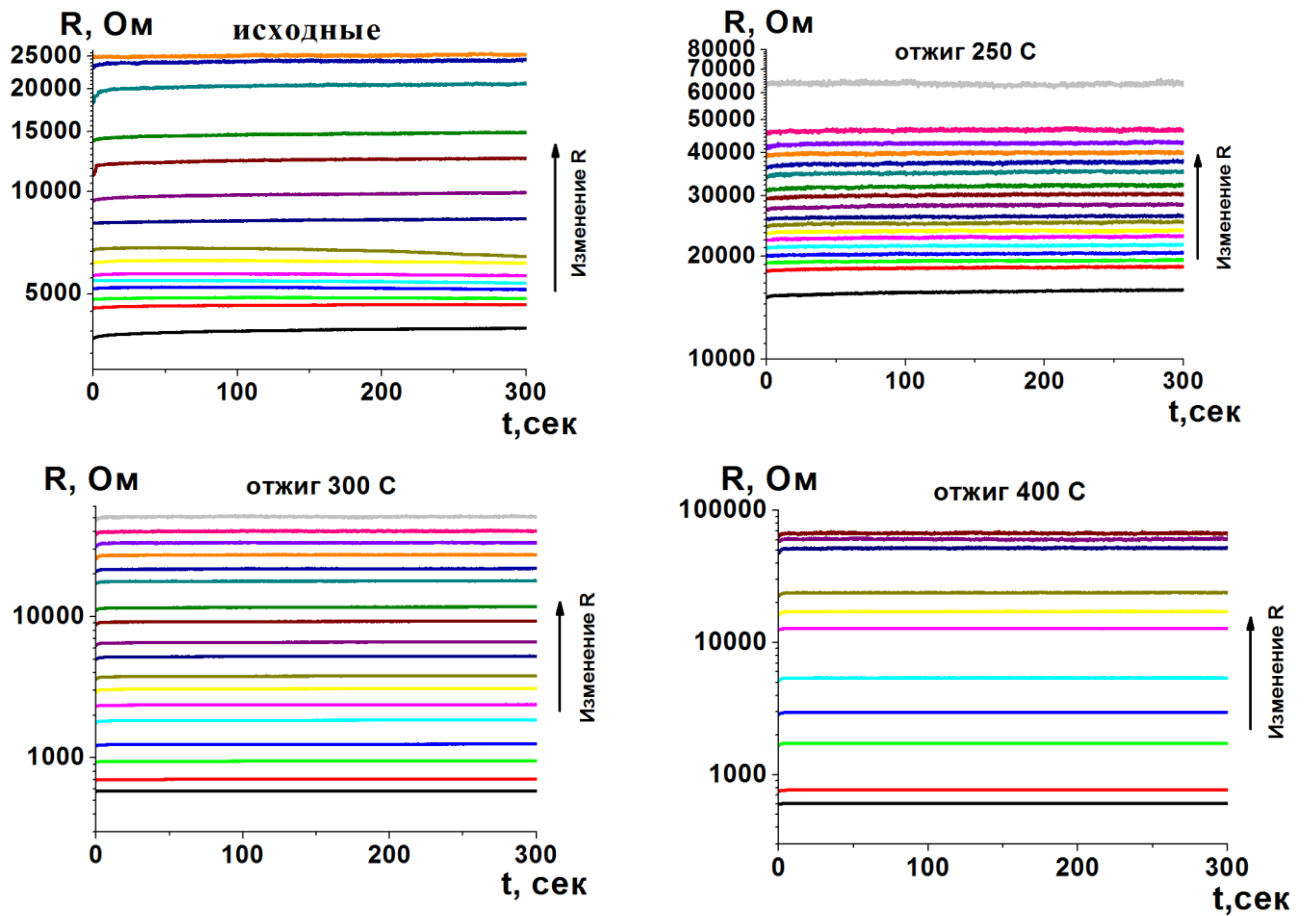


Рисунок 5.35 - Временная зависимость индуцированных резистивных состояний для мемристормых структур $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/$ ситалл в исходном состоянии и после отжига в течение 60 минут при различных температурах

Как отмечалось ранее, основным недостатком мемристивной структуры на основе НК - $(\text{CoFeB})(\text{SiO}_2)$ и Д - $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ является относительно не высокое количество циклических РП, что предположительно объясняется взаимодействием кислородных вакансий в оксиде Zr, стабилизированного Y, с атомами бора, диффундирующими из НК. Косвенно данный вывод нашёл подтверждение в измерениях циклических РП отожжённых мемристивных структур (рисунок 5.36). Из приведенных данных следует, что повышение

температуры отжига от 300 до 350 °С значительно снижает количество циклов записи/стирания при РП. Можно предположить, что при ТО деструктивное влияние бора, также как и в исходном состоянии, связано с его диффузией в область филаментов из диэлектрической матрицы НК за счет локального резистивного нагрева каналов проводимости. При этом при отжиге 350 °С и выше содержание продиффундировавших атомов бора в функциональную пленку $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ оказывается достаточно высоким, что негативно влияет на образование филаментов, связанных с электромиграцией кислородных вакансий в процессе РП.

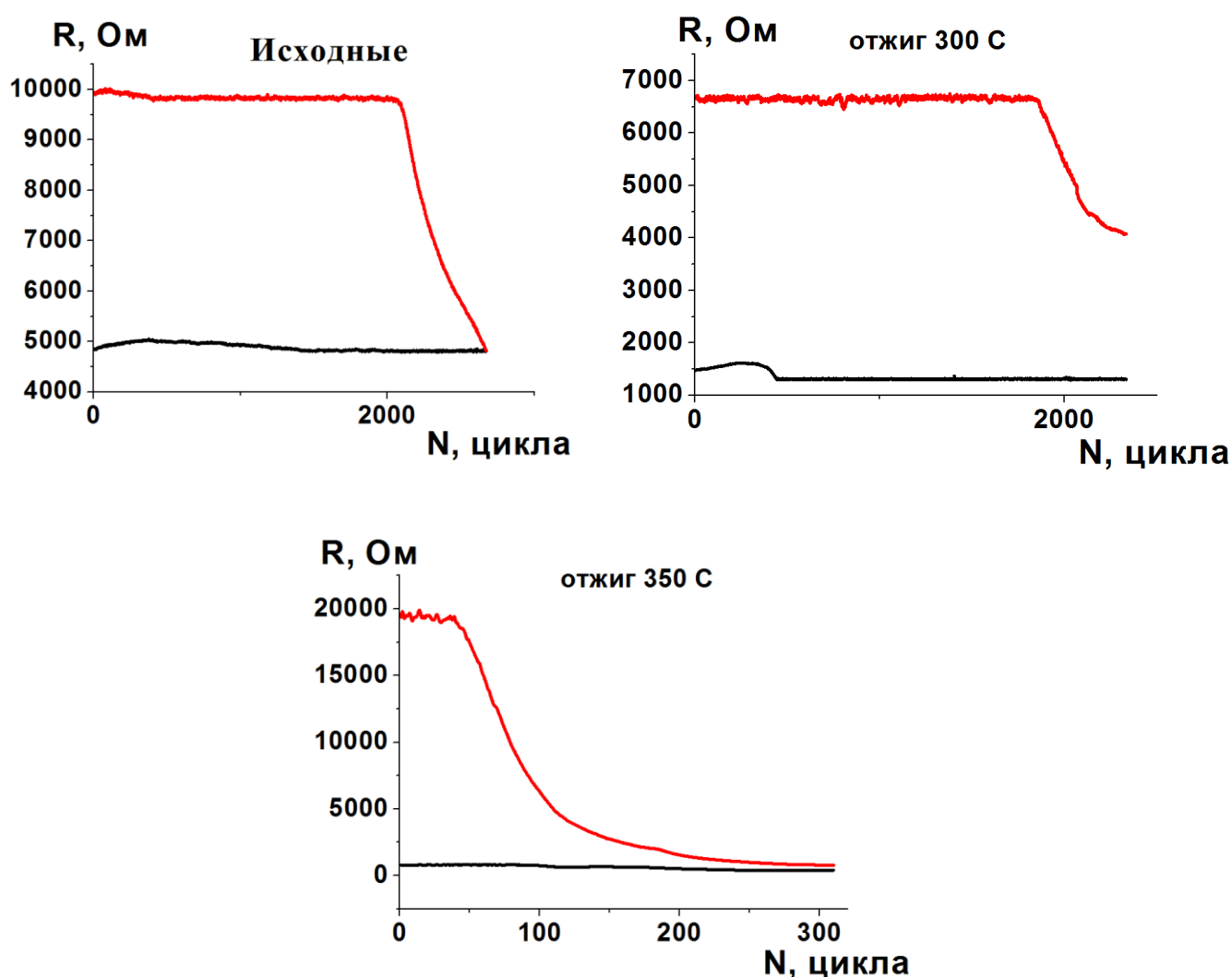


Рисунок 5.36 - Переключения резистивных состояний в мемристорных структурах $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{35,5}/(\text{SiO}_2)_{64,5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/$ ситалл в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 минут при различных температурах

Как следует из графиков, достичь оптимального количество циклов резистивного переключения путём термической обработки структуры нам не удалось.

5.2.2 Исследование влияния наличия бора в составе нанокompозита на мемристивные свойства структур с функциональным слоем $\text{ZrO}_2(\text{Y})$

Исходя из гипотезы о влиянии бора, мы решили изучить структуры на основе нанокompозитов без его участия - $(\text{CoFe})(\text{SiO}_2)$ и $(\text{Co})(\text{SiO}_2)$. Далее приводим сравнительный анализ свойств полученных структур.

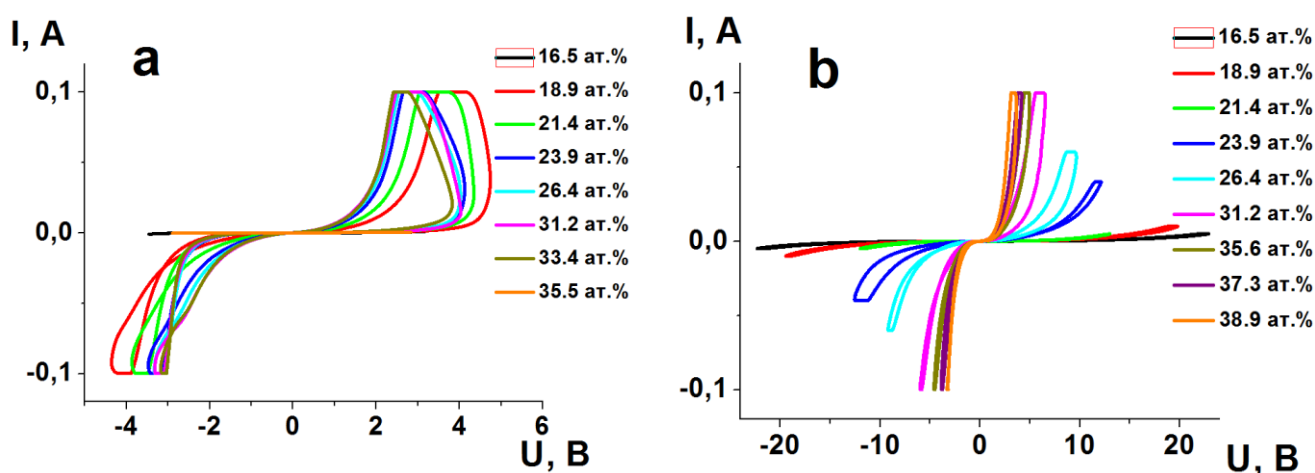


Рисунок 5.37 - ВАХ мемристивных структур а - $\text{Cu}/(\text{CoFe})_x(\text{SiO}_2)_{100-x} / \text{ZrO}_2(\text{Y}) / \text{Cr} / \text{Cu} / \text{Cr} / \text{ситалл}$ и б - $\text{Cu}/(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x} / \text{ZrO}_2(\text{Y}) / \text{Cr} / \text{Cu} / \text{Cr} / \text{ситалл}$ при различном содержании металлической фазы композита

Из рисунка 5.37, можно заметить, что отсутствие бора в НК $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ несколько сместило диапазон концентрации металлической фазы, в котором наблюдается РП, а также, что с увеличением содержания металла в НК уменьшается напряжение, при котором оно происходит. Особенно это наглядно видно в структурах с композитом Co-SiO_2 , в котором только при $x > 23.9$

ат. % удастся провести формовку исследуемой структуры. При этом в структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ устойчивые биполярные РП наблюдаются в диапазоне от 18.9 ат.% до 33.4 ат.%. Однако степень изменения индуцированного резистивного состояния возросла. Отсутствие гистерезиса ВАХ при малых значениях x скорее всего связано с высоким удельным сопротивлением НК и перераспределением напряжённости приложенного к структуре электрического поля от функционального покрытия $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ в сторону пленки нанокompозита. Данное изменение может быть обусловлено меньшей степенью внедрения атомов Co , чем атомов Fe в диэлектрическую матрицу композита и уменьшению в последней концентрации локализованных состояний через которые осуществляется электроперенос металлическая гранула – металлическая гранула [25,92].

Параметры напряжений электрического переключения U_{set} , U_{reset} и отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, представленные на рисунке 5.38, подтверждают качественные выводы, сделанные выше. Наблюдаются более высокие величины отношений $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ для структур с НК $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (100 единиц), чем с $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x} \approx 10$ единиц, а также для последнего - относительно высокие напряжения РП и поэтому низкие значения отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ вплоть до $x = 38.9$ ат.%.

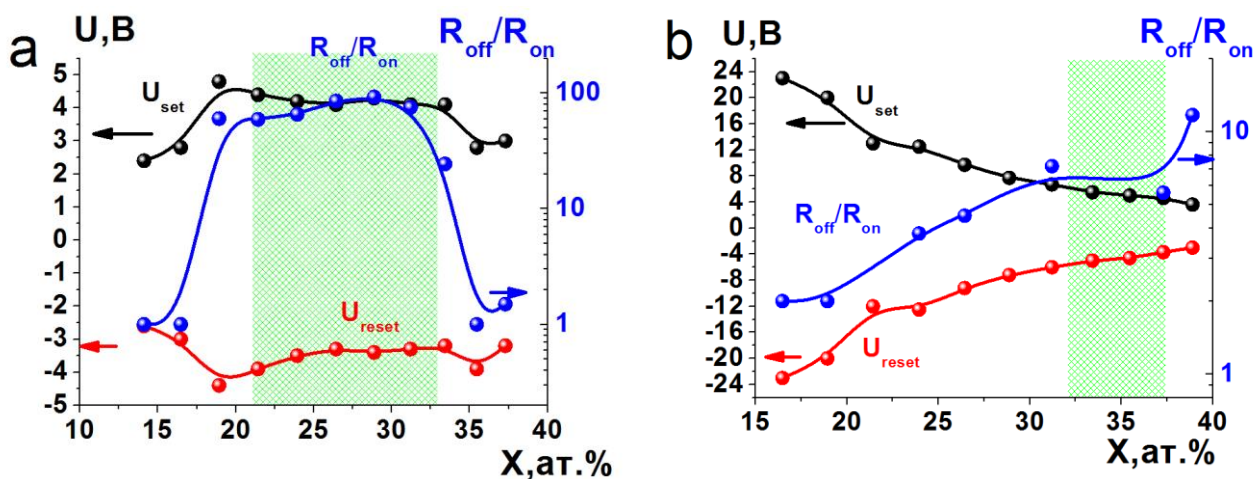


Рисунок 5.38 - Параметры $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, U_{set} и U_{reset} от концентрации металлической фазы X при использовании нанокompозитов: а- $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ и б - $(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

Для дальнейшего сравнительного анализа ключевых мемристивных свойств были взяты образцы с концентрацией металлической фаз, при которых наблюдается оптимальная форма ВАХ - $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и $\text{Cu}/(\text{Co})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$.

Как следует из рисунков 5.39 и 5.40, полученные образцы обладают как достаточной временной устойчивостью индуцированных резистивных состояний, так и хорошей временной зависимостью индуцированных резистивных состояний соответственно.

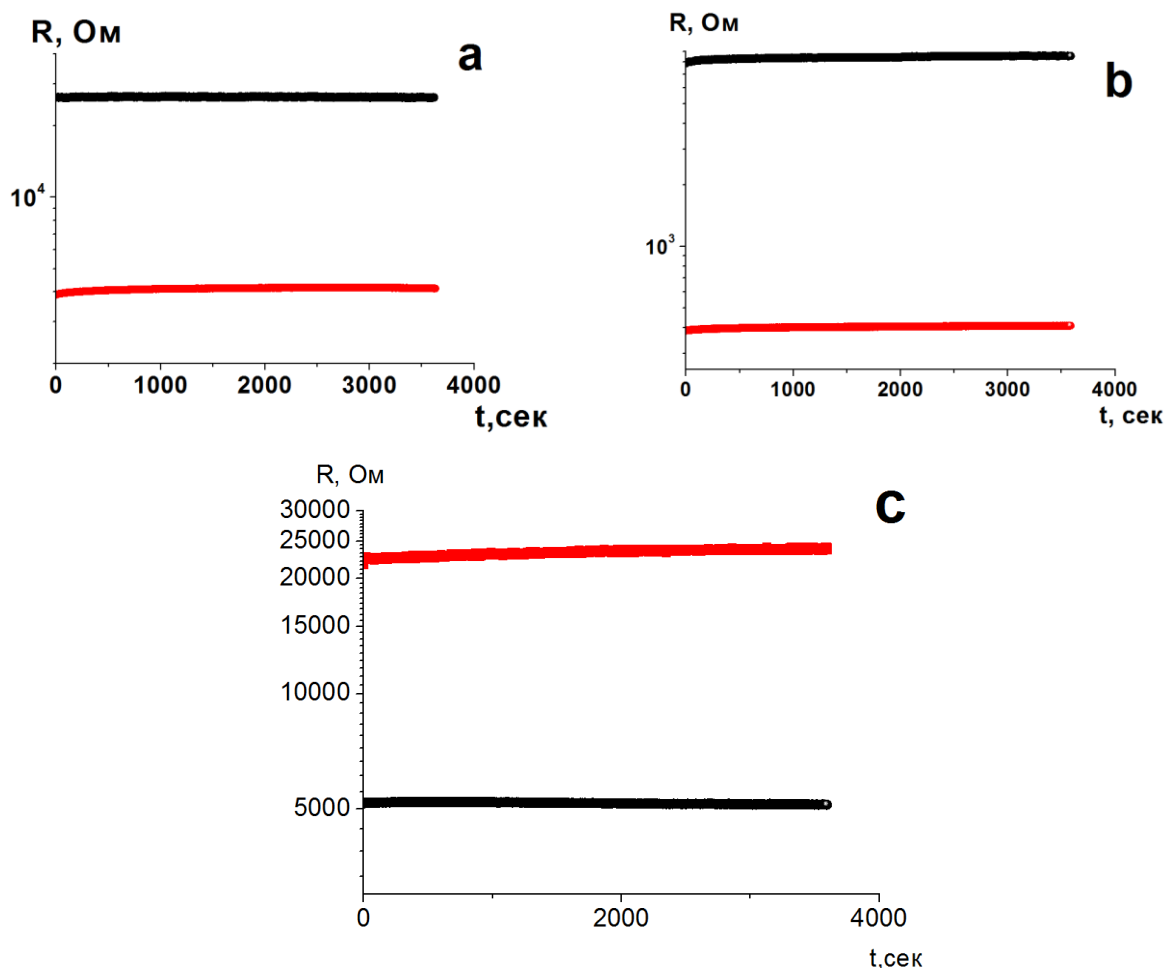


Рисунок 5.39 - Временная зависимость индуцированных резистивных состояний для мемристорных структур:

a - $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$,

b - $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

c - $\text{Cu}/(\text{Co})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

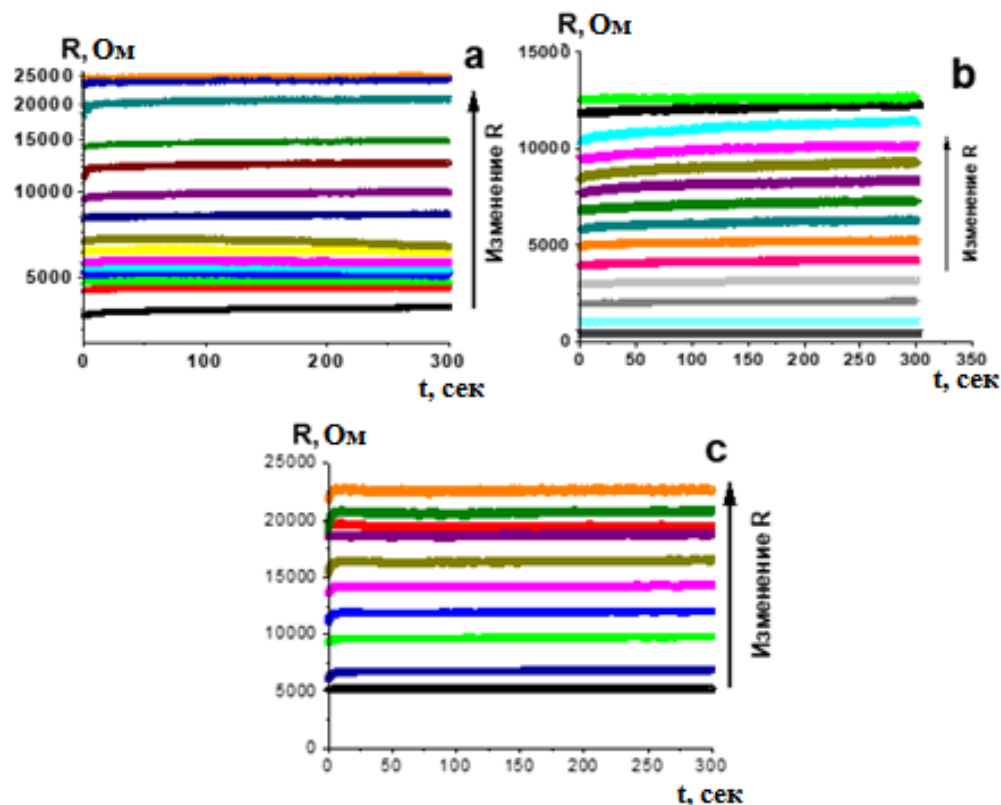


Рисунок 5.40 - Временная зависимость индуцированных резистивных состояний для мемристорных структур:

a - $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$,

b - $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

c - $\text{Cu}/(\text{Co})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Что касается количества циклов устойчивого резистивного переключения, в образцах $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и $\text{Cu}/(\text{Co})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ нам удалось добиться числа циклов РП более 10^4 раз (рисунки 5.41b и 5.41c), что существенно превышает значения полученные в нанокompозите с бором (рисунок 5.41a).

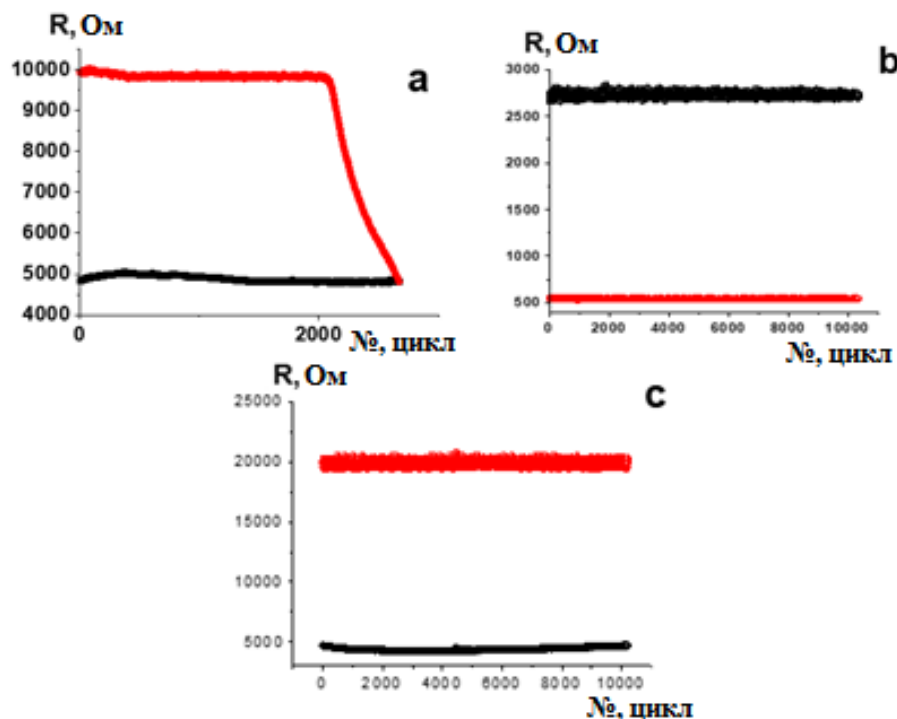


Рисунок 5.41 - Переключения резистивных состояний в мемристорных структурах:

a - $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$,

b - $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

c - $\text{Cu}/(\text{Co})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Данные наблюдения подтверждают нашу гипотезу о влиянии бора на данный параметр предположительно за счёт стабилизации кислородных вакансий в функциональном слое $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ в процессе их взаимодействия с атомами бора диффундирующими из объема НК.

Таким образом, в данном разделе нами было показано, что замена диэлектрической прослойки в структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ на $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ приводит к улучшению мемристивных свойств в отношении времени удержания резистивных состояний, но так же ведёт к уменьшению количества циклов устойчивого резистивного переключения. При этом термическая обработка не способствует компенсации данного эффекта. Основным механизмом проводимости является

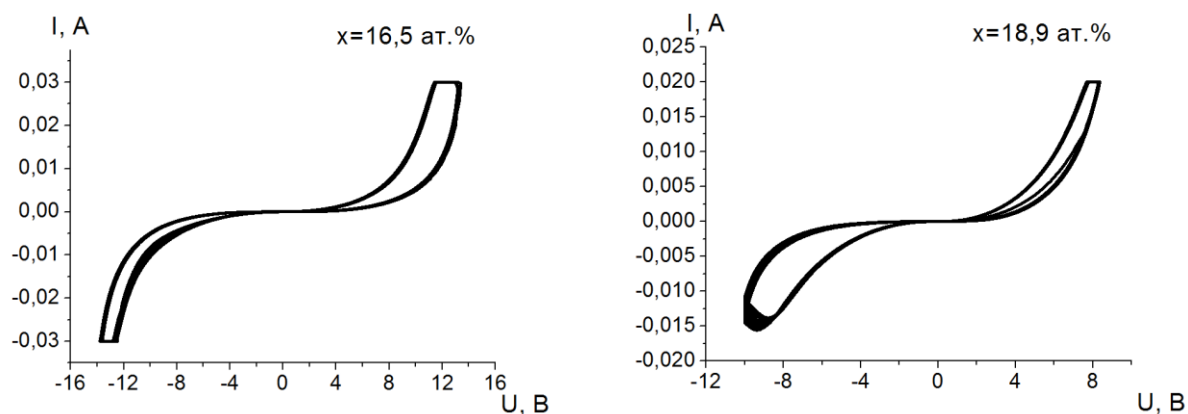
эмиссия Шоттки. Выявлено влияние присутствия бора в структуре нанокompозита на мемристивные свойства. Исключение его из состава существенно повышает количество циклов устойчивого резистивного переключения до более 10^4 раз. Кроме того, в полученных структурах наблюдается относительно неплохая нелинейность ВАХ до 28 единиц. Дальнейшие наши исследования мы направили на поиск путей улучшения данного параметра.

5.3 Исследование влияния введения дополнительной диэлектрической прослойки на мемристивные свойства и степень внутренней нелинейности в структурах $\text{CoFeB-SiO}_2/\text{LiNbO}_3$

Получив в синтезированных ранее структурах оптимальные мемристивные свойства, но не достигнув в них значительной степени нелинейности ВАХ, мы решили попробовать повысить данный параметр путём внедрения дополнительных диэлектрических прослоек.

5.3.1 Исследование влияния диэлектрической прослойки a-Si

В качестве первой из таких диэлектрических прослоек, мы решили внедрить слой аморфного кремния, который часто используется в резистивной памяти, основанной на изменении механизма валентности (VCMO) и обладающей высоким уровнем нелинейности [93,94]. На рисунке 1 приведен сравнительный анализ ВАХ структур $\text{CoFeB-SiO}_2/\text{LiNbO}_3$ с дополнительной прослойкой a-Si.



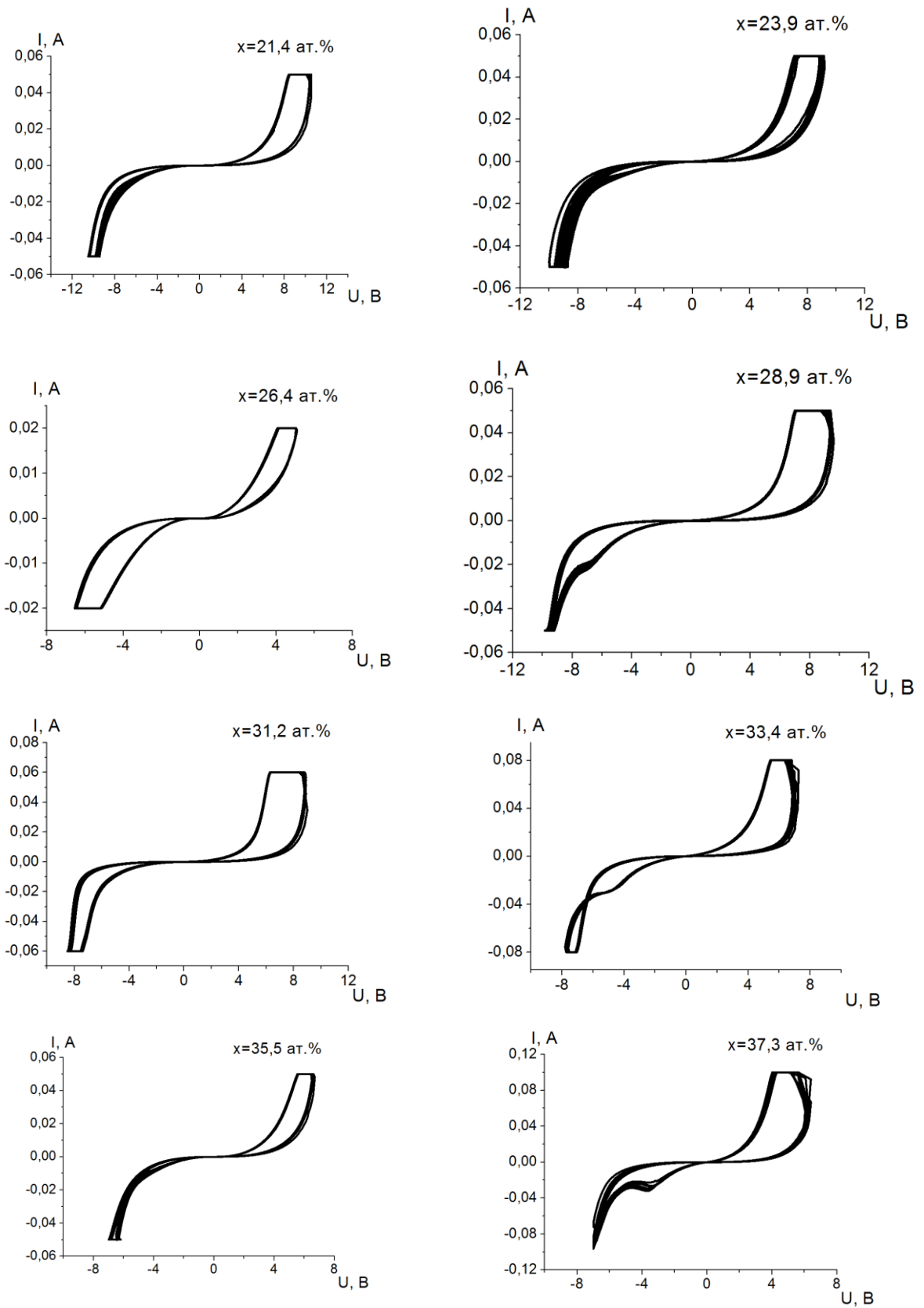


Рисунок 5.42 - ВАХ мемристивного элемента
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ с различным содержанием
 металлической фазы нанокомпозита

Из представленных зависимостей видно, что во всём исследуемом диапазоне концентраций металлической фазы композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ в структурах сохраняется эффект биполярного резистивного переключения. При этом стоит отметить возрастание нелинейности ВАХ в области малых значений напряжения благодаря присутствию прослойки a-Si.

Что касается механизмов проводимости, при добавлении прослойки a-Si наблюдается кардинальное изменение относительно исходных структур, где основными лимитирующими механизмами являлись эмиссии Шоттки и Пула-Френкеля (Рисунок 5.6). Так, ВАХ для структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ хорошо линейаризуется в координатах $\ln(I/U) - U^2$, что соответствует термически облегченному туннелированию. Однако в области невысоких напряжений структура в LRS состоянии имеет линейную зависимость в координатах $\ln(I/U^2) - \ln(1/U)$, что описывается в рамках модели туннелирования Фаулера-Нордгейма (рисунок 5.43a). Не совсем понятно, причина возникновения эффекта туннелирования в данной мемристинной структуре. Однако в работе [95] сообщается, что на интерфейсе мемристинной структуры a-Si/TiO₂ путем самоокисления формируется пленка SiO₂ толщиной порядка 1 нм. Качественная интерпретация полученных результатов представлена на рисунке 5.43.

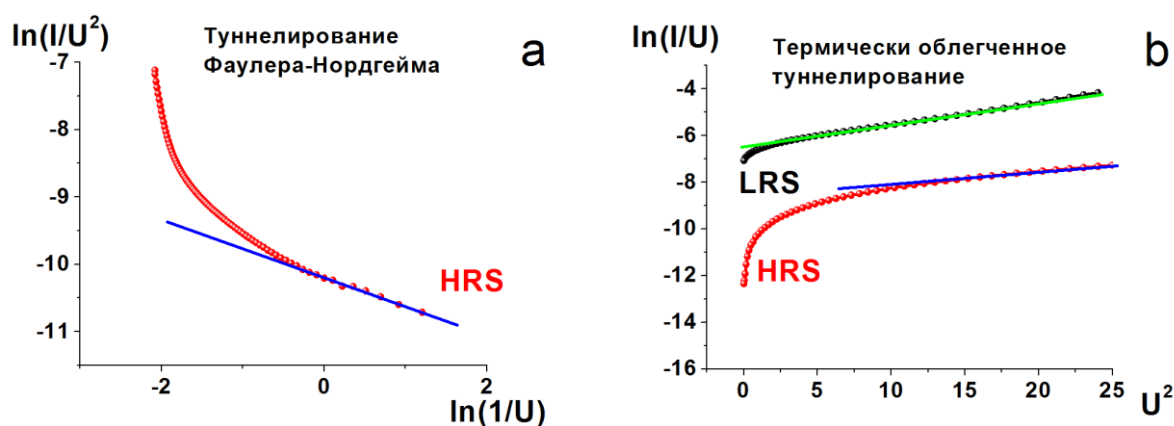


Рисунок 5.43 - ВАХ мемристинного элемента

$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ после переключения в LRS и HRS состояние в координатах, соответствующих туннелированию Фаулера-Нордгейма (a) и термически облегченному туннелированию (b)

Когда исследуемая структура находится в LRS (рисунок 5.44a), то приложенное напряжение падает на пленке SiO_2 и даже при небольших его значениях формируется туннельный барьер треугольного вида. При этом наличие умеренного значения температур при измерении способствует уменьшению толщины туннельного перехода при энергетической активации электрона. В LRS уменьшение концентрации кислородных вакансий у границы раздела $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2$ со стороны LiNbO_3 приводит к возрастанию удельного сопротивления последнего и перераспределению прикладываемого потенциала между двумя оксидными пленками. При относительно малой величине смещения туннельный переход остается постоянной толщины в пределах энергий kT , на которую может быть возбужден электрон проводимости, участвующий в туннелировании. Этот случай туннельной проводимости описывается эффектом Фаулера-Нодгейма (рисунок 5.44 b). Дальнейшее повышение потенциала приводит к образованию туннельного барьера треугольной формы и реализации механизма термически облегченного туннелирования.

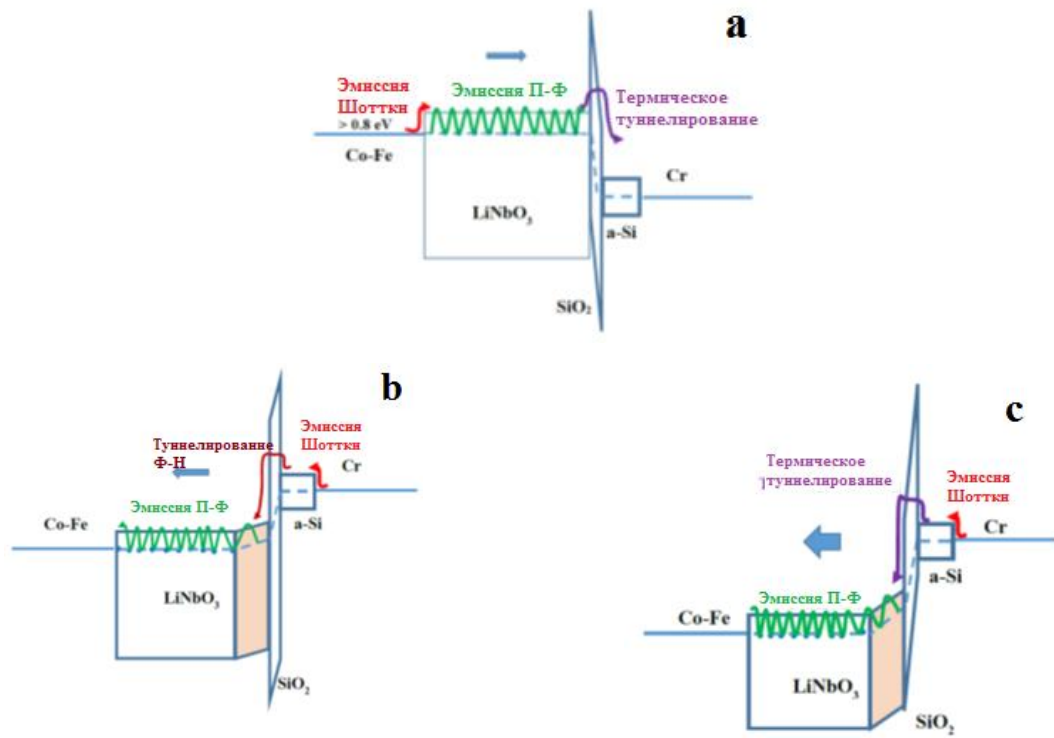


Рисунок 5.44 - Модельные представления электропереноса в структуре $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ после переключения в LRS HRS состояния в области различных плотностей тока.

Концентрационные зависимости характеристических параметров резистивного переключения исследуемой структуры приведены на рисунке 5.45.

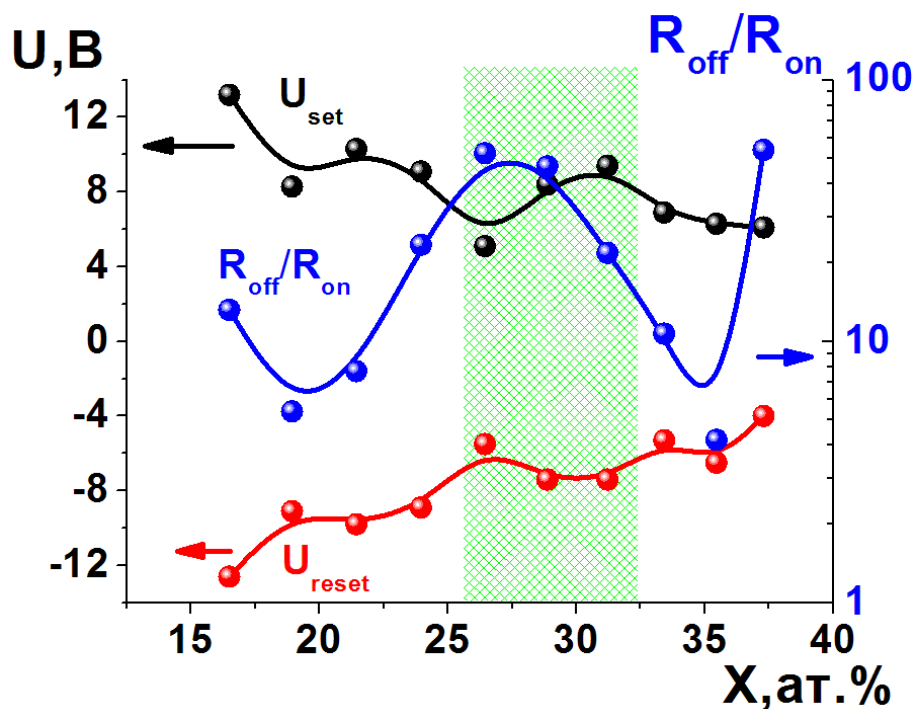


Рисунок 5.45 - Концентрационные зависимости параметров R_{off}/R_{on} , U_{set} и U_{reset} в мемристорной структуре $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Si/Cr/Cu/Cr/ситалл$

Аналогично исходной структуре (рисунок 5.2), наблюдается понижение напряжения резистивного переключения при увеличении доли металлической фазы в композите, однако отношения R_{off}/R_{on} от концентрации металлической фазы нанокompозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ демонстрируется существенно более нелинейный характер, имея при этом несколько более низкие значения.

Далее мы исследовали основной комплекс мемристивных свойств полученных структур с концентрации металлической фазы НК 33.4 ат. %. На рисунке 5.46 представлены временные зависимости и пластичность индуцированных резистивных состояний.

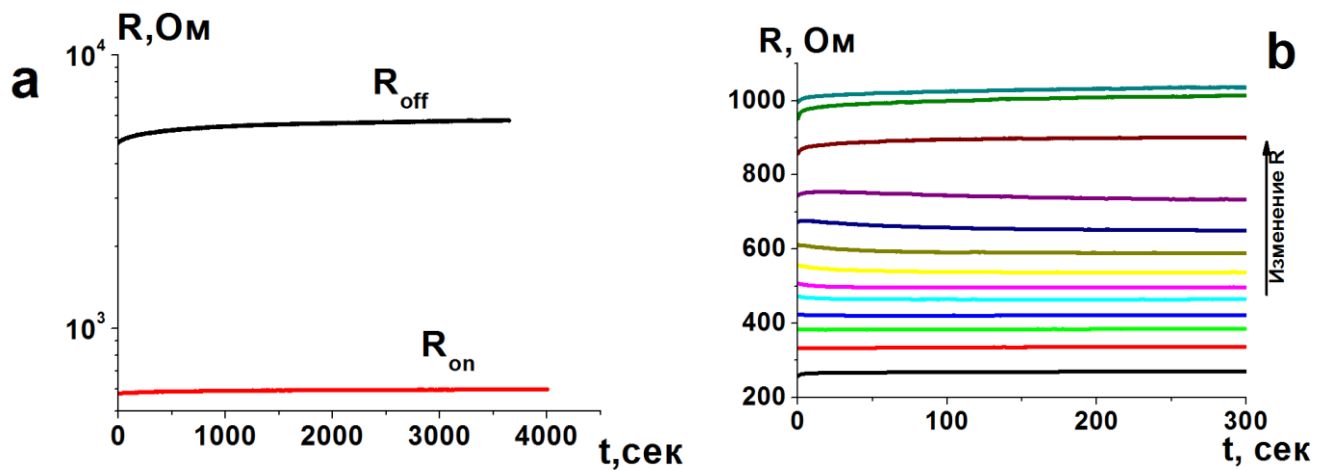


Рисунок 5.46 - Временные зависимости (а) и пластичность (б) индуцированных резистивных состояний в мемристорных структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Видно, что в сравнении с исходными структурами при той же концентрации металлической фазы (рисунок 5.8 а), введение прослойки а-Si улучшает временную стабильность образцов, сохраняя возможность индуцирования не менее 12 различных резистивных состояний. Вместе с тем, исходя из рисунка 5.47 наблюдается ухудшение количества циклов резистивного переключения – не удастся получить более 1500 устойчивых циклов, хотя в исходном состоянии их было более 10^4 раз (рисунок 5.12).

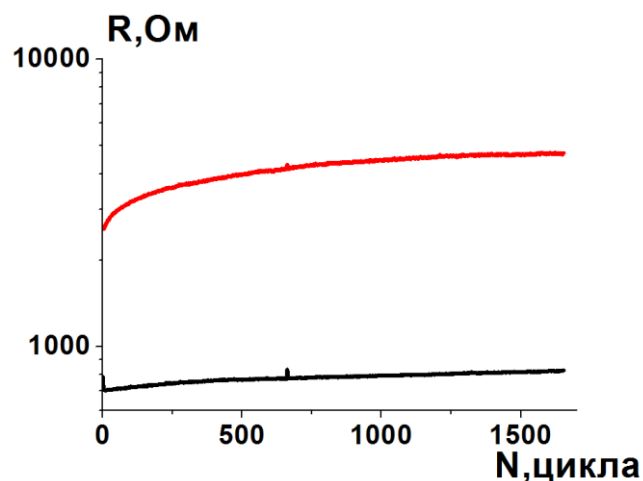


Рисунок 5.47 - Количество циклов резистивного переключения в мемристивных структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Для выявления физических причин изменения мемристивных свойств исследуемых структур, мы провели измерения квазистатических ВАХ. Результат представлен на рисунке 5.48.

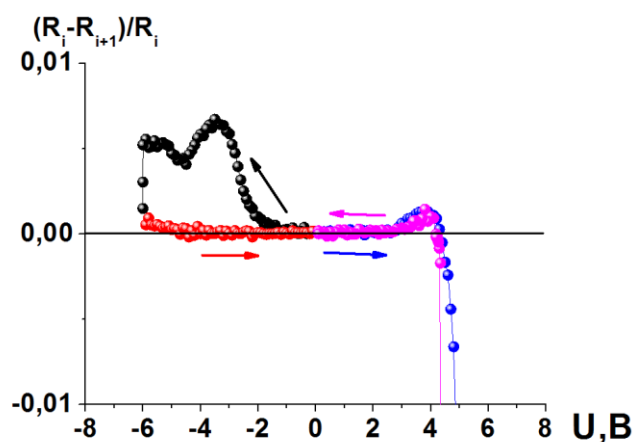


Рисунок 5.48 - Относительная скорость изменения сопротивления от приложенного напряжения мемристивной структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

С одной стороны, на рисунке 5.48 наблюдается «классическая» зависимость, характерная для биполярных резистивных переключений, где в некоторой области низких значений напряжений структура не меняет резистивное состояние, а при приложении положительного потенциала больше нескольких вольт происходит переключение из состояния R_{off} в состояние R_{on} , и, напротив, отрицательный потенциал обеспечивает переход из R_{on} в R_{off} . С другой стороны, переключение из R_{on} в R_{off} происходит в два этапа, а обратное изменение индуцированного сопротивления - в один, что подтверждает наши предположения о различных лимитирующих механизмах электропереноса в данных структурах. Также можно отметить, что в сравнении с исходными структурами (рисунок 5.10), в структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ с прослойкой Si обнаружено увеличение диапазона напряжений (от -2В до $+3\text{В}$), в котором не наблюдается существенного изменения резистивного состояния образца. При этом диапазон переключения $R_{\text{off}} \rightarrow R_{\text{on}}$ существенно расширился – от -6В до -2В .

Исследовав основные мемристивные свойства полученных структур и учитывая повышенную нелинейность низкоомных ветвей их ВАХ, мы провели

оценку параметра $I(U)/I(U/2)$ в зависимости от напряжения и предшествующего тока формовки. Результаты приведены на рисунке 5.49.

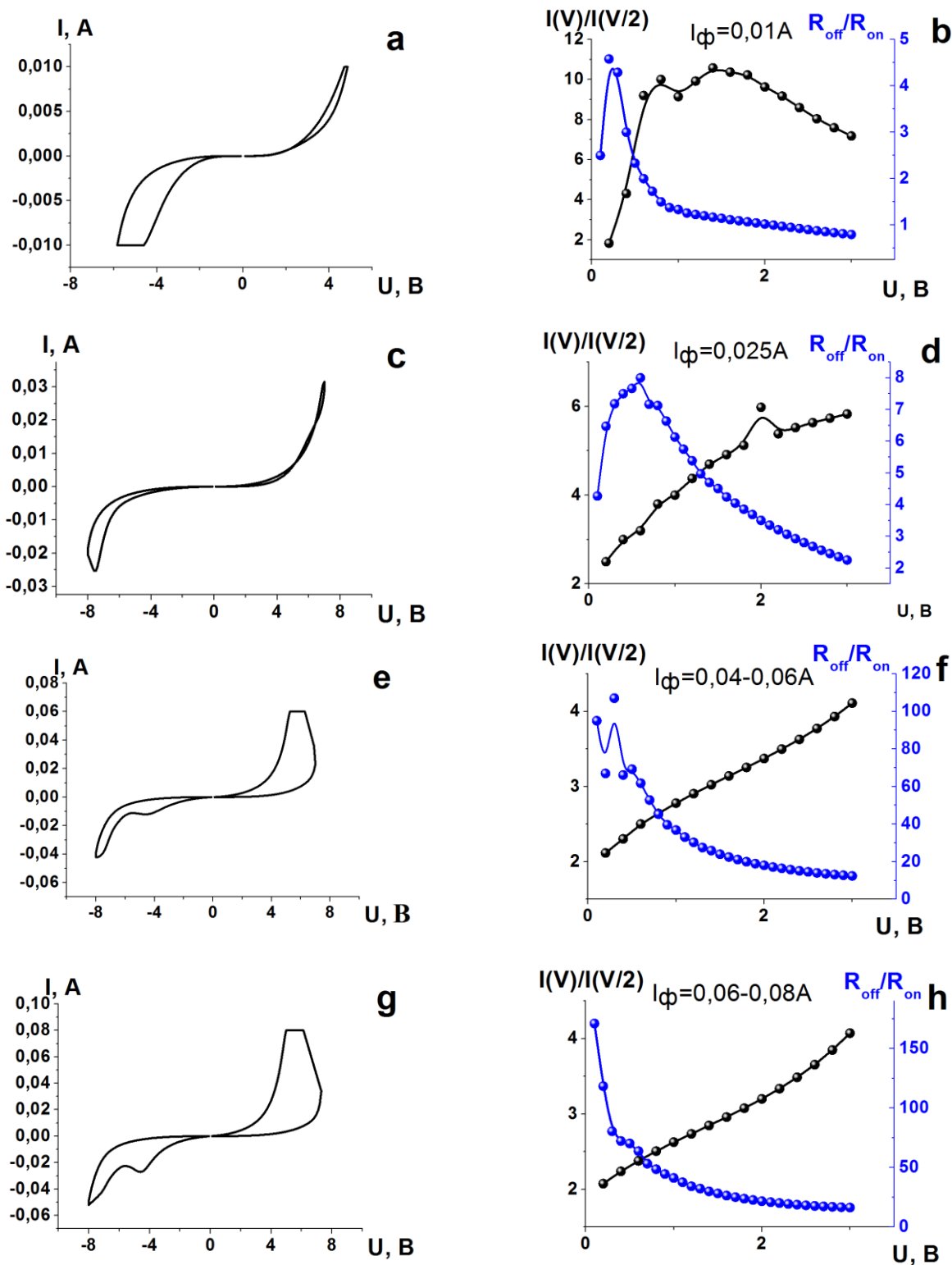


Рисунок 5.49 - ВАХ структуры

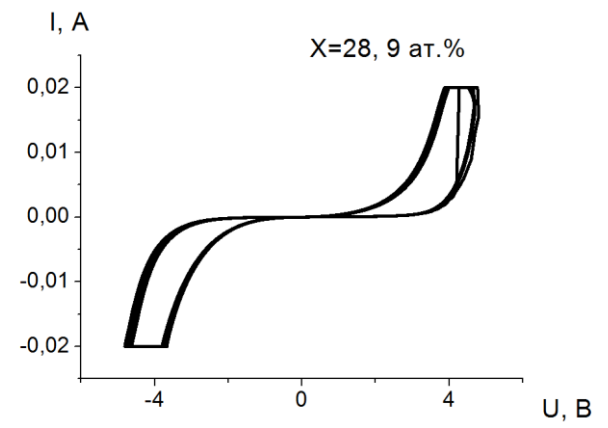
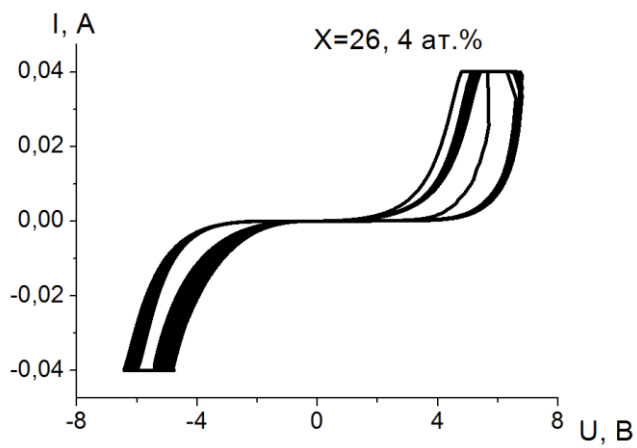
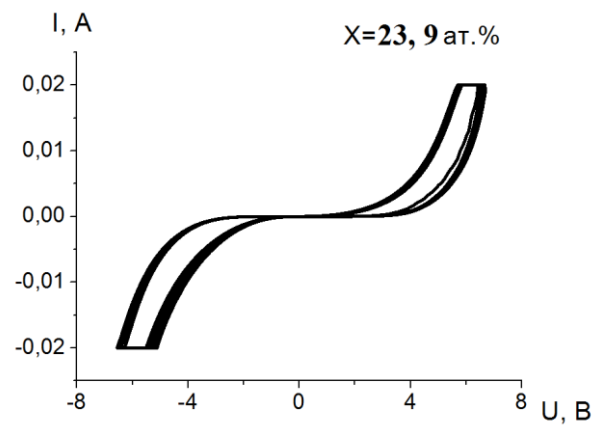
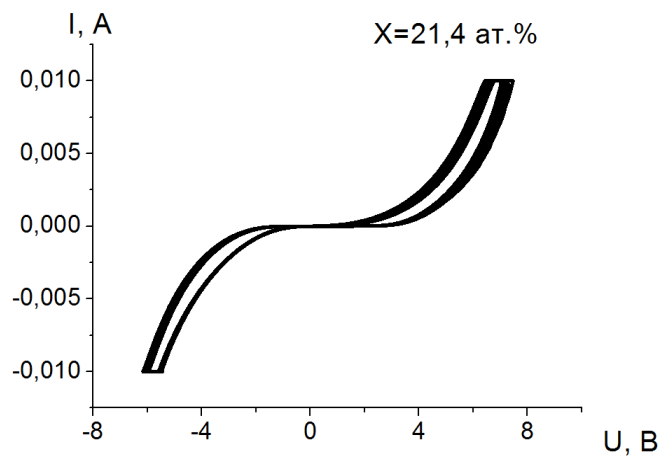
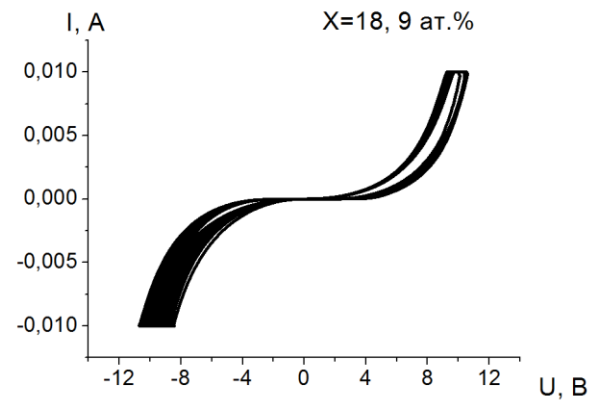
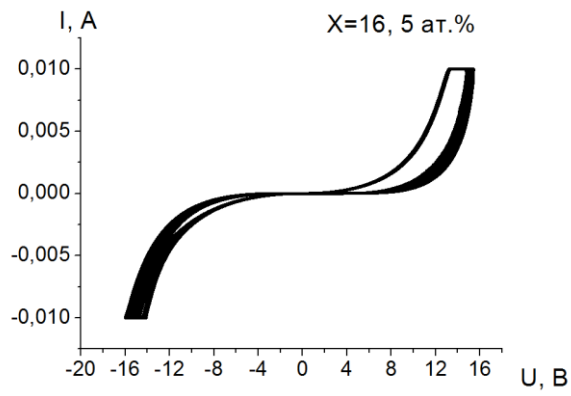
$\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при различных токах формовки (a,c,e,g) и соответствующие им зависимости $I(U)/I(U/2)$ и $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ от приложенного напряжения (b,d,f,h)

Видно, что степень изменения резистивных свойств увеличивается, но токи в низкоомном резистивном состоянии при приближении ВАХ к низким значениям напряжения существенно возрастают относительно неформованных образцов, что может быть связано с деградацией электрических свойств Si прослойки. Также из рисунков следует, что значения отношений $I(U)/I(U/2)$ и $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ не монотонно зависят от используемого тока ограничения, используемого при измерении ВАХ. При этом более значительные величины $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ наблюдаются в сформованных образцах, а величины полученных значений $I(U)/I(U/2)$ оказались сравнительно не высоки для практического применения (≈ 1).

Можно сделать вывод, что введение дополнительной диэлектрической прослойки a-Si уменьшает в структурах параметр $I(U)/I(U/2)$ и кроме того, ведет к существенной деградации количества устойчивых циклов резистивного переключения.

5.3.2 Исследование влияния диэлектрической прослойки Ta_2O_5

В качестве другого материала, который в сочетании с композитной структурой потенциально способен повысить нелинейность ВАХ, мы решили опробовать оксид тантала, по литературным данным используемый для создания туннельных переходов [96-100]. Далее (на рисунке 5.50) представлен сравнительный анализ ВАХ структуры при дополнительном введении прослойки Ta_2O_5 .



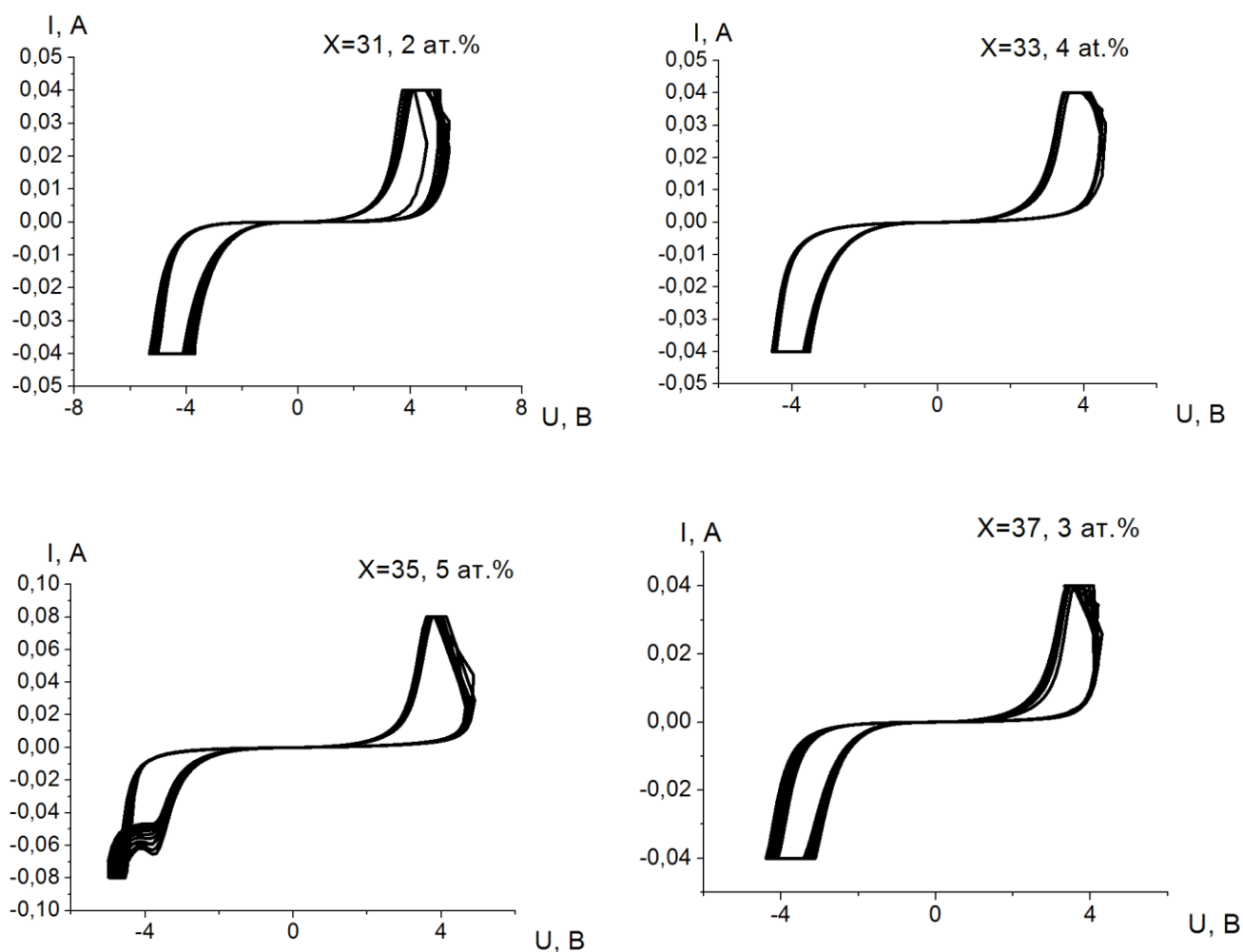


Рисунок 5.50 - ВАХ мемристивного элемента

$\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ с различным содержанием металлической фазы нанокompозита

Как видно из представленных зависимостей, введение прослойки оксида тантала так же не препятствует реализации биполярного резистивного переключения во всём диапазоне концентраций металлической фазы нанокompозита.

Анализ возможных механизмов электропереноса при использовании прослойки Ta_2O_5 показал их зависимость от индуцированного состояния в мемристивной структуре. Так, в LRS структура $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ в области относительно низкого напряжения линеаризуется в координатах $\ln(I) - U^{1/2}$, что соответствует

эмиссии Шоттки (рисунок 5.51a), а в области относительно высоких напряжений линейаризация ВАХ наблюдается в координатах $\ln(I/U) - U^2$, что соответствует термически облегченному туннелированию (рисунок 5.51b). В HRS состоянии ВАХ данной структуры имеет линейный вид в координатах $\ln(I/U) - U^{1/2}$ в области низких значений напряженности электрического поля, что соответствует проводимости по Пулу – Френкелю (рисунок 5.51 c), а при повышении напряжения мы наблюдаем термически облегченное туннелирование (рисунок 5.51b).

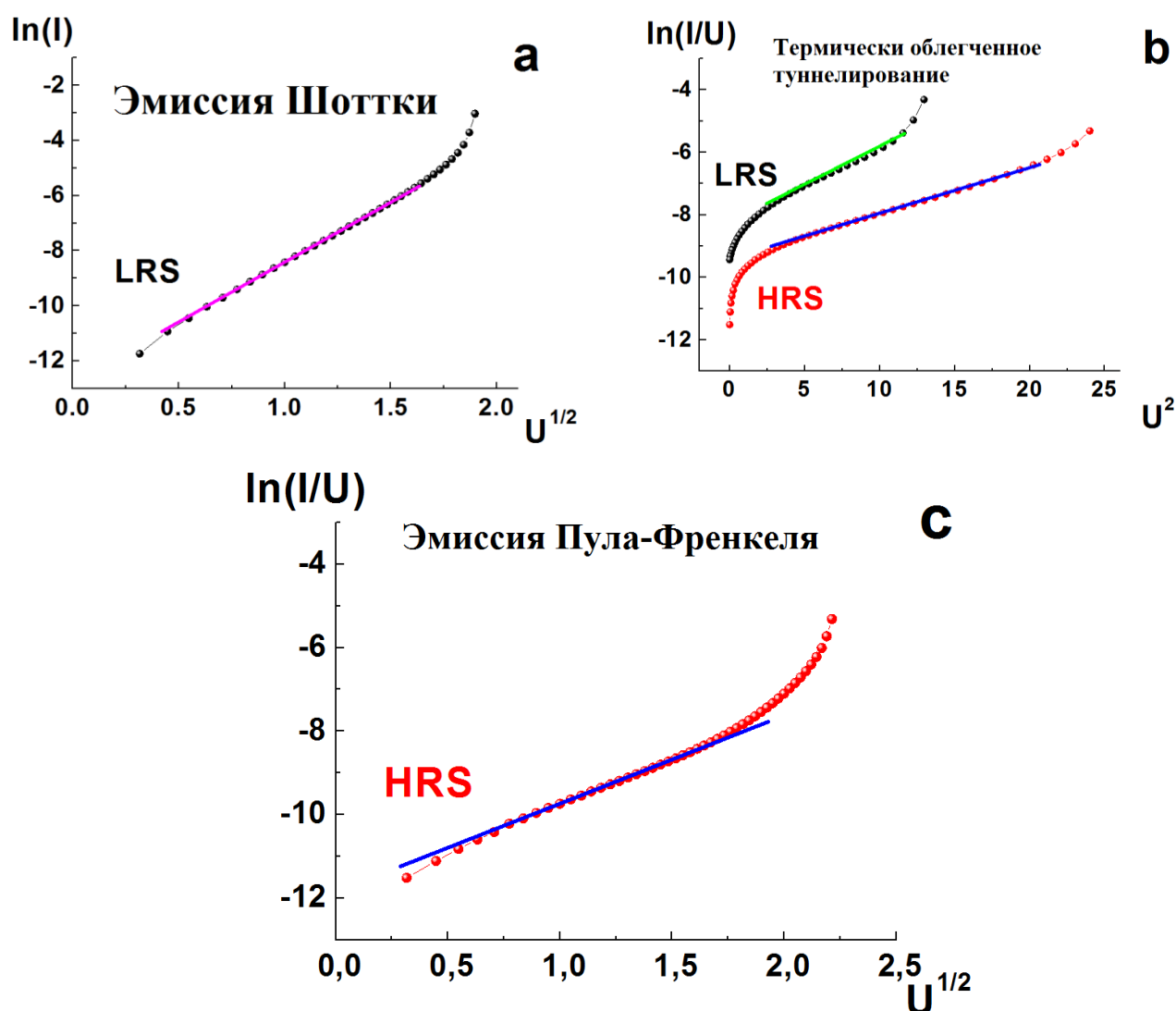


Рисунок 5.51 - ВАХ мемристивного элемента

$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ после переключения в LRS и HRS состояния, в координатах, соответствующих эмиссии Шоттки (a), термически облегченному туннелированию (b) и эмиссии Пула-Френкеля (b)

Наличие туннельного барьера LiNbO_3 и Ta_2O_5 , а также его высоту можно описать исходя из работы [101]. В работе показано, что высота потенциального барьера между Ta_2O_5 и Pt составляет 0.7 эВ, следовательно, глубина залегания уровня Ферми (E_F) в оксиде тантала порядка 1.4 эВ, если брать энергию сродства электрона для Ta_2O_5 $\chi_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \approx 3.2$ эВ, а работу выхода электрона из платины $\Phi_{\text{Pt}}=5.3$ эВ. Оценка энергетического барьера для α - LiNbO_3 дает значение $E_F < 0.8$ эВ, о чем было сказано выше. Следовательно, высоту потенциального барьера LiNbO_3 и Ta_2O_5 можно оценить, как значение несколько большее 0.6 эВ. Это достаточно большая величина для тепловой энергии фононов при комнатной температуре (0.024 эВ), но не достаточная, чтобы считать этот барьер имеющим бесконечную высоту. Исходя из представленных выше рассуждений, процесс проводимости структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{сигнал}$ можно пояснить из модельных представлений, показанных на рисунке 5.52. В области относительно малых токов через данную структуру лимитирующее влияние оказывает термоактивационная эмиссия электронов Шоттки из металлического электрода Co-Fe в пленку α - LiNbO_3 . В связи с большой плотностью кислородных вакансий в диэлектрическом слое LiNbO_3 и дефектностью прослойки Ta_2O_5 , полученной реактивным распылением тантала, электроперенос по этим структурам не вносит определяющего вклада в измеряемую ВАХ (рисунок 5.52а). При возрастании тока через структуру происходит насыщение токов утечки через прослойку Ta_2O_5 и лимитирующим механизмом электропереноса становится термически облегченное туннелирование через пленку Ta_2O_5 (рисунок 5.52b). В HRS при малых значениях тока через структуру основным механизмом выступает проводимость по Пулу – Френкелю в пленке α - LiNbO_3 , что связано с уменьшением концентрации кислородных вакансий в функциональном диэлектрике (рисунок 5.52с). При насыщении токов утечки через прослойку Ta_2O_5 лимитирующим механизмом электропереноса становится термически облегченное туннелирование через пленку Ta_2O_5 (рисунок 5.52d).

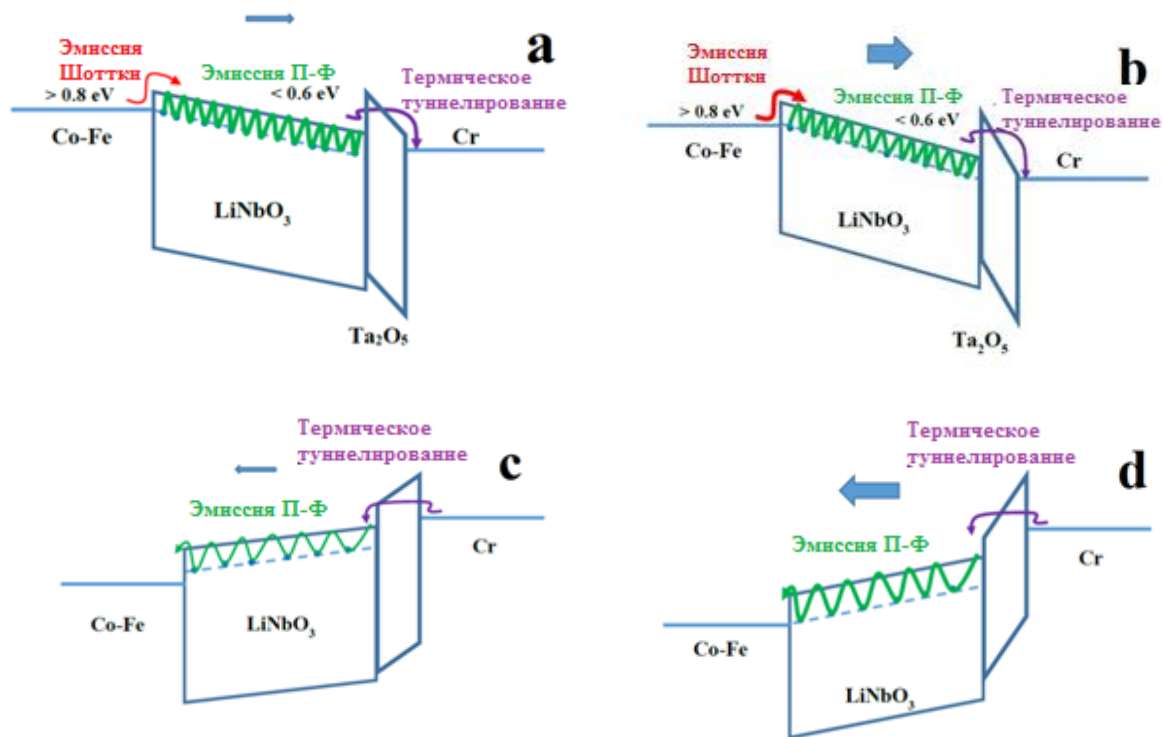


Рисунок 5.52 - Модельные представления электропереноса в структуре $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ после переключения в LRS и HRS состояния в области различных плотностей тока

Достаточная подвижность концентрации кислорода в пленке Ta_2O_5 может быть связана с активным взаимодействием последнего с $\alpha\text{-LiNbO}_3$. Подобное взаимодействие наблюдалось в мемристивной структуре $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5$ [101], где оксид тантала выступал в качестве резервуара кислородных вакансий. Это обстоятельство (достаточно высокая дефектность Ta_2O_5 и повышение концентрации кислородных вакансий в $\alpha\text{-LiNbO}_3$) может объяснить более низкие, чем у структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, напряжения переключения в LRS и HRS и более высокое, чем в других исследуемых структурах, значение токов в HRS.

Расчёт характеристических параметров резистивного переключения в зависимости от концентрации металлической фазы в нанокompозите для данных структур представлен на рисунке 5.53

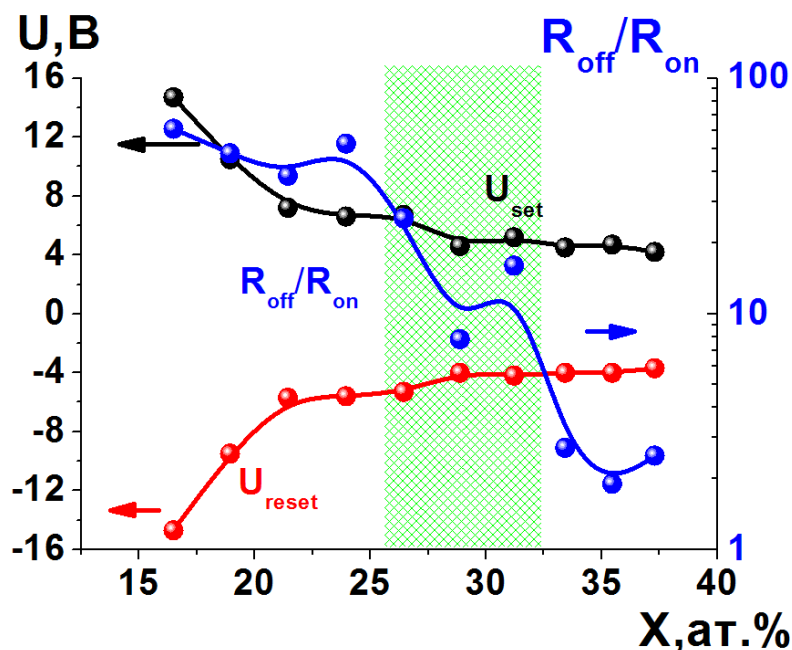


Рисунок 5.53 - Параметры R_{off}/R_{on} , U_{set} и U_{reset} от концентрации металлической фазы в структурах $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Ta_2O_5/Cr/Cu/Cr/ситалл$

Из представленных зависимостей следует увеличение номинального напряжения переключения, относительно исходной структуры и при этом присутствует тенденция понижения данного параметра с увеличением доли металлической фазы в композите.

Далее было проведено исследование влияния добавления прослойки оксида тантала на основные мемристивные свойства образцов. В качестве тестовых образцов, так же были выбраны композиты с концентрацией металлической фазы $x = 33.4$ ат. %.

Временная стабильность и пластичность индуцированных резистивных состояний исследуемых структур представлены на рисунке 5.54.

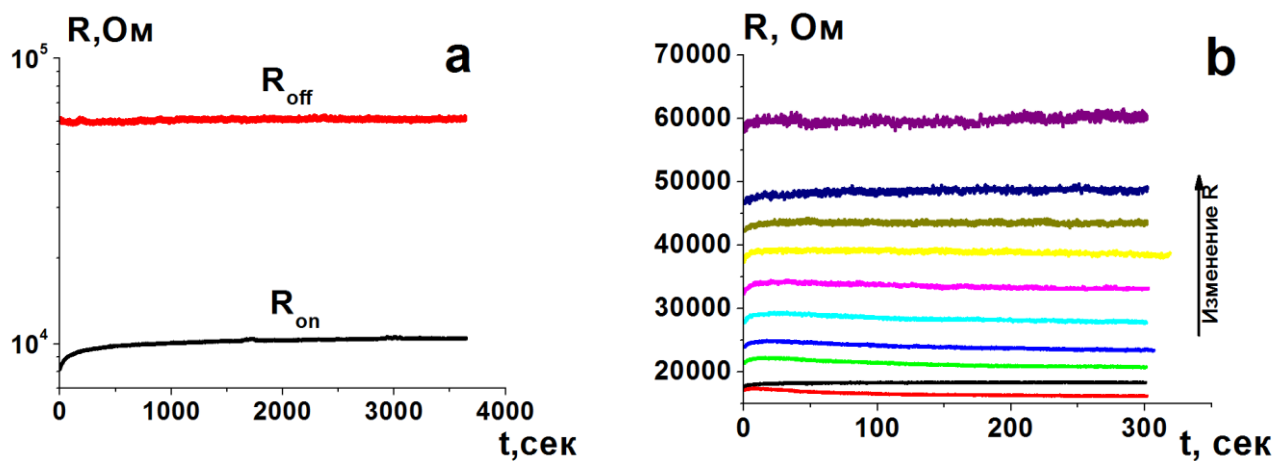


Рисунок 5.54 - Временные зависимости (а) и пластичность (б) индуцированных резистивных состояний в мемристорных структурах
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Видно, что с введением прослойки Ta_2O_5 так же, как и в случае с a-Si наблюдается стабилизация временных зависимостей сопротивления относительно образцов без дополнительной прослойки и хорошая пластичность. Важным является наблюдение, что прослойка оксида тантала, в отличие от a-Si , не оказала негативного влияния на количество циклов устойчивого резистивного переключения (рисунок 5.55)

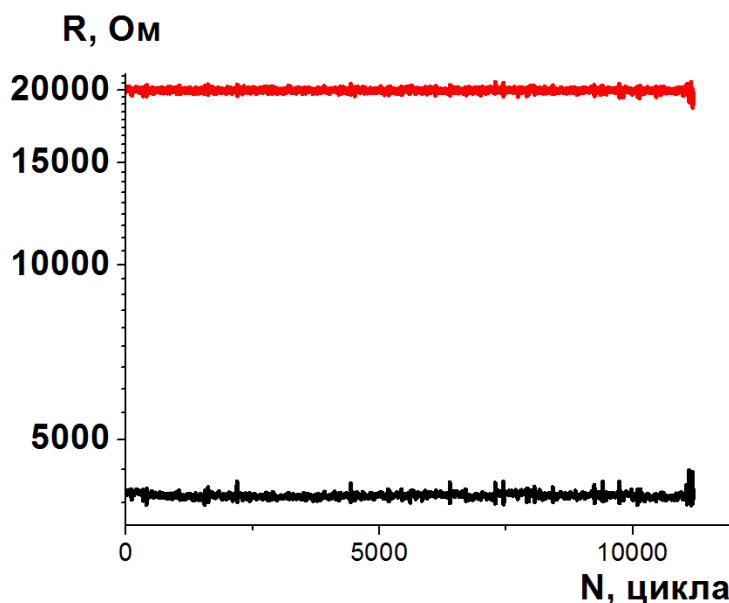
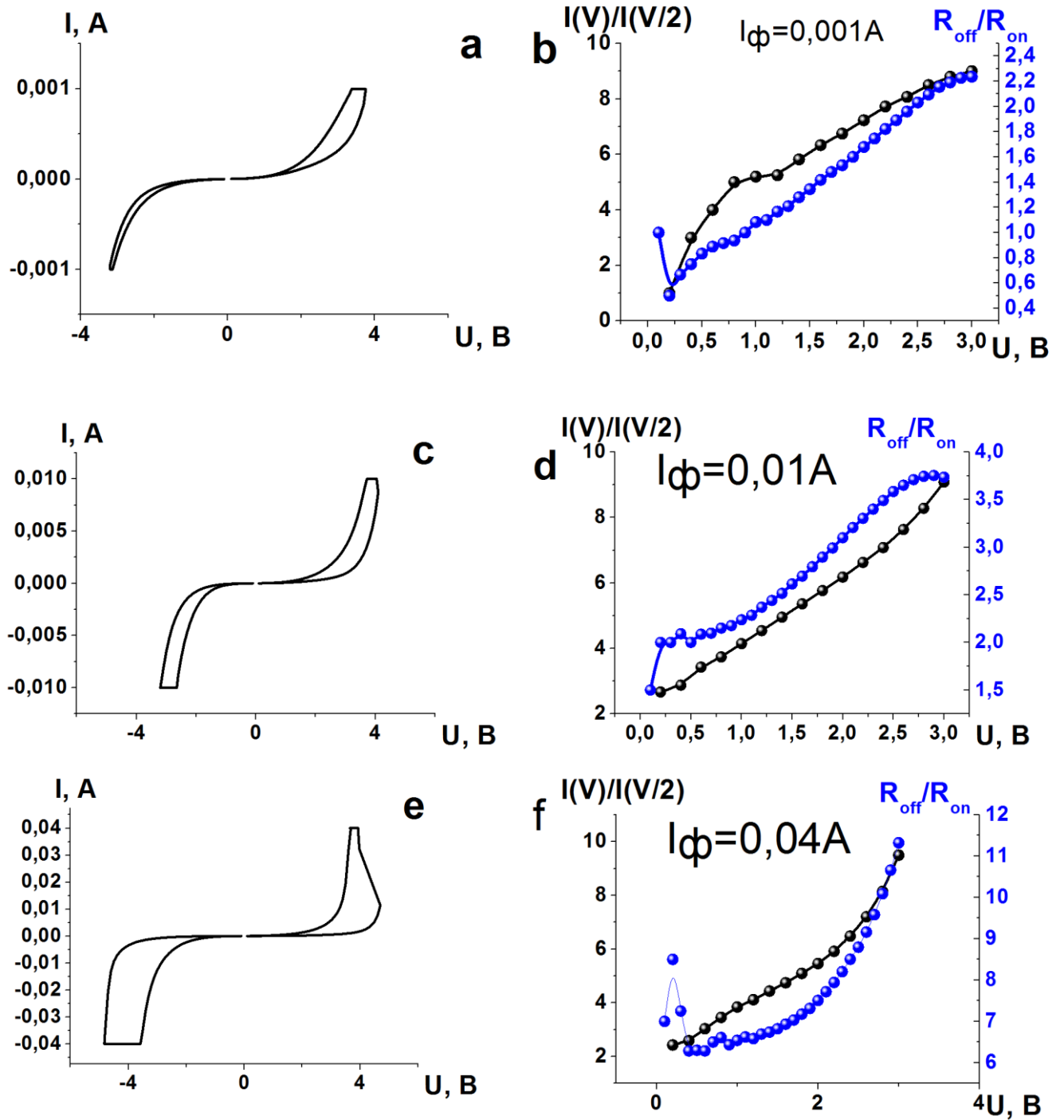


Рисунок 5.55 - Исследование количества циклов устойчивого резистивного переключения в структурах
 $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Оценка параметров нелинейности $I(U)/I(U/2)$ данных структур при различных токах формовки приведена на рисунке 5.56.



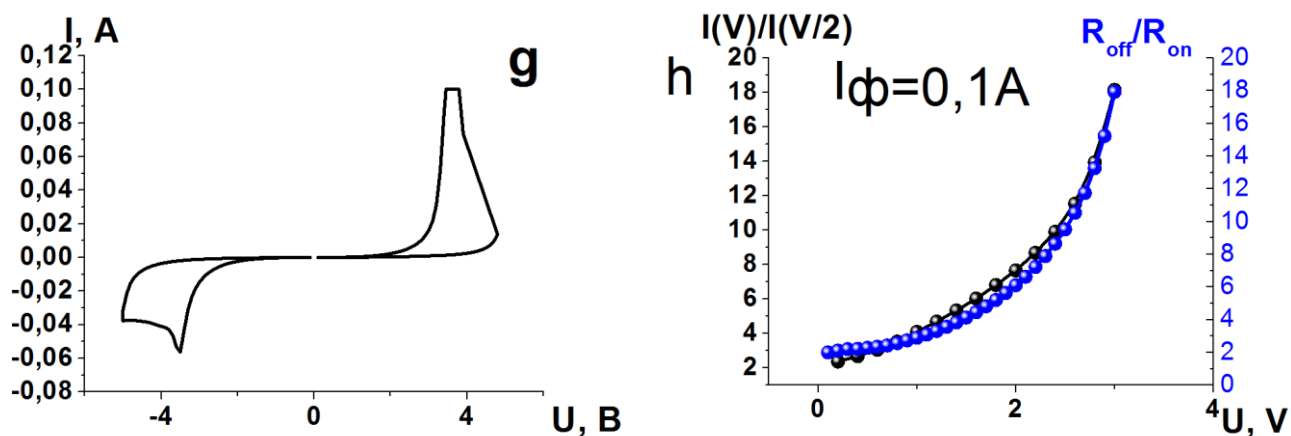


Рисунок 5.56 - ВАХ структуры

$\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при различных токах формовки (a,c,e,g) и соответствующие им зависимости $I(U)/I(U/2)$ и R_{off}/R_{on} от приложенного напряжения (b,d,f,h)

В структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (рисунок 5.56) значения R_{off}/R_{on} в сформованных образцах имеют максимальные значения менее 20, и в них не наблюдается выхода характеристики $R_{off}/R_{on}(U)$ в насыщение вплоть до напряжения +3В. Такой ход зависимости $R_{off}/R_{on}(U)$ свидетельствует о более значительной величине нелинейности и существенном ограничении тока структуры в низкоомном состоянии при напряжениях вплоть до +3В. Величины полученных значений $I(U)/I(U/2)$ в данной структуре составляют ≈ 20 единиц при напряжении 3В и предшествующем токе формовки 0.1А, что вместе с тем является большим значением, чем в случае a-Si и исходной структуры. При этом данные образцы обладают неплохим комплексом других мемристивных свойств. В данном случае желательно было бы несколько уменьшить оптимальное напряжение считывания, которое в данных исследованиях составило порядка 3В и повысить значения $I(U)/I(U/2)$ и $R_{off}/R_{on}(U)$ до ≈ 100 единиц.

В заключение данного раздела, мы провели сравнительный анализ исходных структур $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{LiNbO}_3$ с их вариациями с добавлением диэлектрических прослоек a-Si и Ta_2O_5 . Так, анализ ВАХ исследуемых мемристивных структур, представленных на рисунке 5.57,

показывает, что использование прослойки Ta_2O_5 увеличивает скорость изменения $I_{\text{Ron}}(U)$, тогда как прослойка Si существенно сглаживает данную зависимость относительно $I_{\text{Ron}}(U)$ структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ (рисунок 5.57 вставка а). В то же время, значение $I_{\text{Roff}}(U)$ наиболее низкое в структуре без прослоек и последовательно возрастает с использованием прослойки Si и Ta_2O_5 (рисунок 5.57 вставка б).

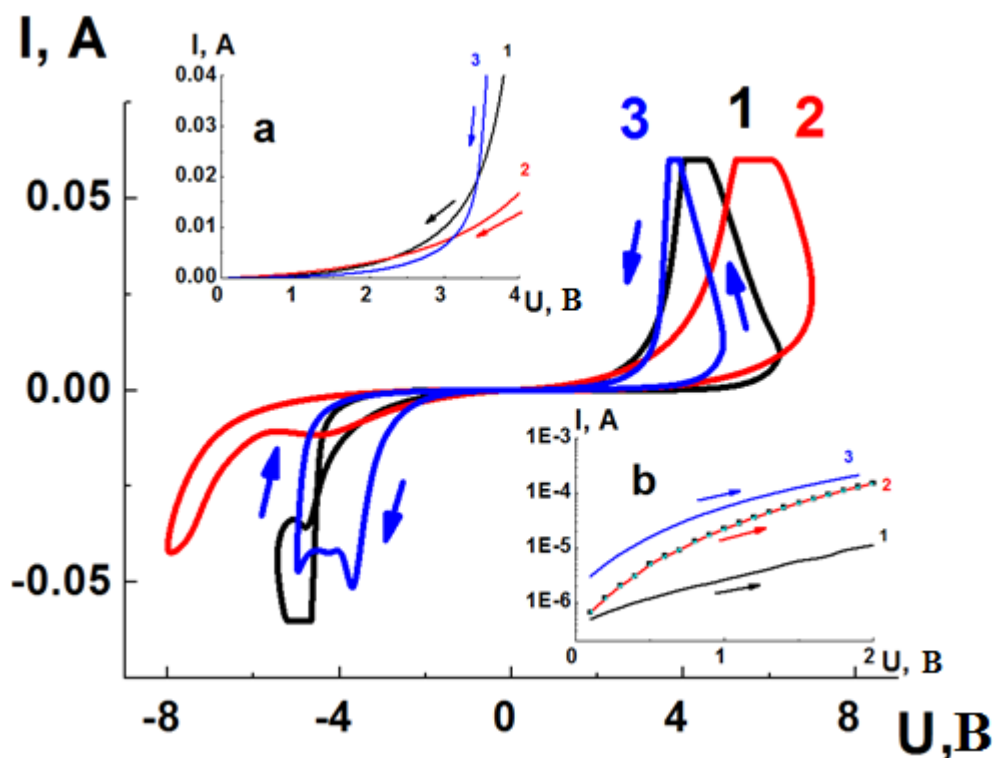


Рисунок 5.57 - ВАХ мемристивных элементов:

- 1 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$,
- 2 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и
- 3 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$.

Вставки: положительные ветви ВАХ исследуемых структур после переключения в низкоомное состояние (а) и после переключения в высокоомное состояние (б).

Такие неоднозначные характеристики ВАХ исследуемых структур сказываются на практически значимых параметрах мемристивных элементов - отношениях $I(U)/I(U/2)$ (рисунок 5.58) и $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ (рисунок 5.59). Анализ представленных зависимостей показывает, что наибольшее значение отношения $I(U)/I(U/2)$ наблюдается при напряжениях, близких к наибольшей скорости

изменения $I_{\text{Ron}}(U)$ (рисунок 5.58). Этот результат закономерен, как и относительные значения наблюдаемых величин, если исходить из обсуждений ВАХ, представленных на рисунке 5.57. Абсолютные значения $I(U)/I(U/2)$ от U достигают 50 единиц для структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при напряжении 3.6 В, что является достаточно примечательным результатом, учитывая, что в данном случае так же не проводилась оптимизация всего возможного комплекса технологических параметров получения образцов для достижения максимальных значений данной характеристики.

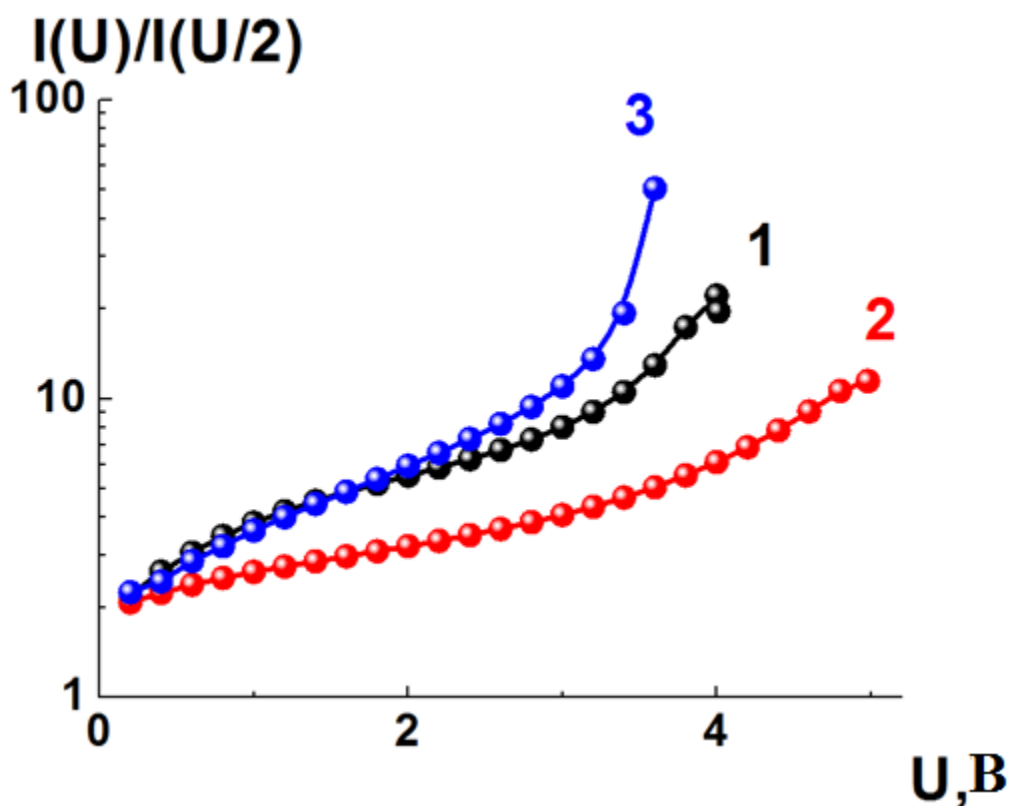


Рисунок 5.58 - Зависимости отношения $I(U)/I(U/2)$ от напряжения для мемристивных структур: 1 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$,
 2 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и
 3 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Зависимости отношений $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ от U не столь очевидно связаны с ВАХ, как параметр $I(U)/I(U/2)$. Однако понятно, что высокое значение индуцированного электрического сопротивления в состоянии R_{off} , наблюдаемое для структуры

$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, приведет к значительной величине $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, что мы и наблюдаем на рисунке 5.59 (кривая 1). Наиболее низкое значение параметра $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}(U)$ характерно для структуры с прослойкой Ta_2O_5 , что и проявилось на полученной зависимости (кривая 3 рисунка 5.59). При высоких напряжениях всех исследуемых образцов происходит резкое уменьшение значений R_{on} , что приводит к возрастанию величины отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$. Этот эффект в разной степени проявляется на всех представленных зависимостях $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}(U)$.

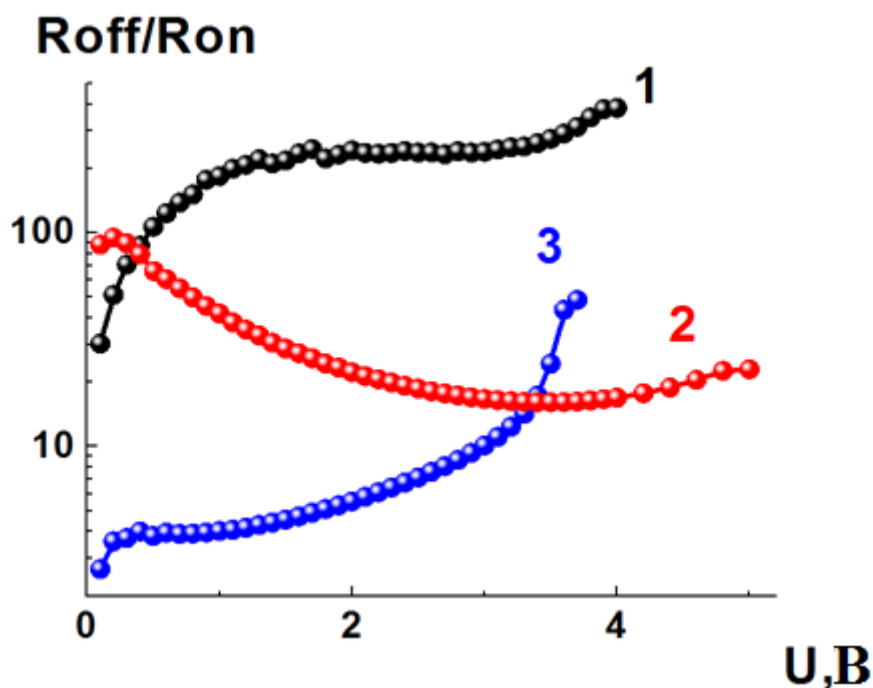


Рисунок 5.59 - Зависимости отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ от напряжения для мемристивных структур: 1 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, 2 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, 3 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Таким образом, исследования влияния прослоек a-Si и Ta_2O_5 на степень нелинейности ВАХ мемристивных структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ показали, что прослойка оксида тантала увеличивает значения отношения $I(U)/I(U/2)$ в LRS, тогда как a-Si , напротив, способствует понижению этого параметра относительно структуры, не имеющей прослойки. В общем случае нелинейность ВАХ в исследуемых структурах связана с

отсутствием сплошных проводящих каналов между металлическими электродами в низкоомном резистивном состоянии за счет режима многофиламентного резистивного переключения, реализуемого из-за использования нанокompозита металл-диэлектрик в качестве контактного слоя. Однако выявлено, что лимитирующие механизмы электропереноса в исследуемых структурах достаточно сильно различаются. Так для структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ в LRS при низких токах протекания реализуется эмиссия Шоттки, а при высоких значениях тока проводимость осуществляется в соответствии с механизмом Пула – Френкеля. В структуре с прослойкой аморфного кремния $(\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл})$ вследствие формирования прослойки SiO_2 между слоями LiNbO_3 и Si , определяющим механизмом электропереноса является механизм термически облегченного туннелирования через диэлектрический барьер практически во всем диапазоне напряжений вплоть до напряжения переключения структуры в высокоомное состояние. Наличие прослойки Ta_2O_5 в структуре $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33.4}(\text{SiO}_2)_{66.6}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, с одной стороны, приводит к доминированию эмиссии Шоттки из металлической фазы НК контакта при низких значениях тока по причине высоких токов утечки через дефекты прослойки Ta_2O_5 , а, с другой стороны, при высоких значениях тока, наличие туннельного барьера и насыщение токов утечки приводит к смене механизма электропереноса через данную структуру на механизм термически облегченного туннелирования через прослойку оксида тантала.

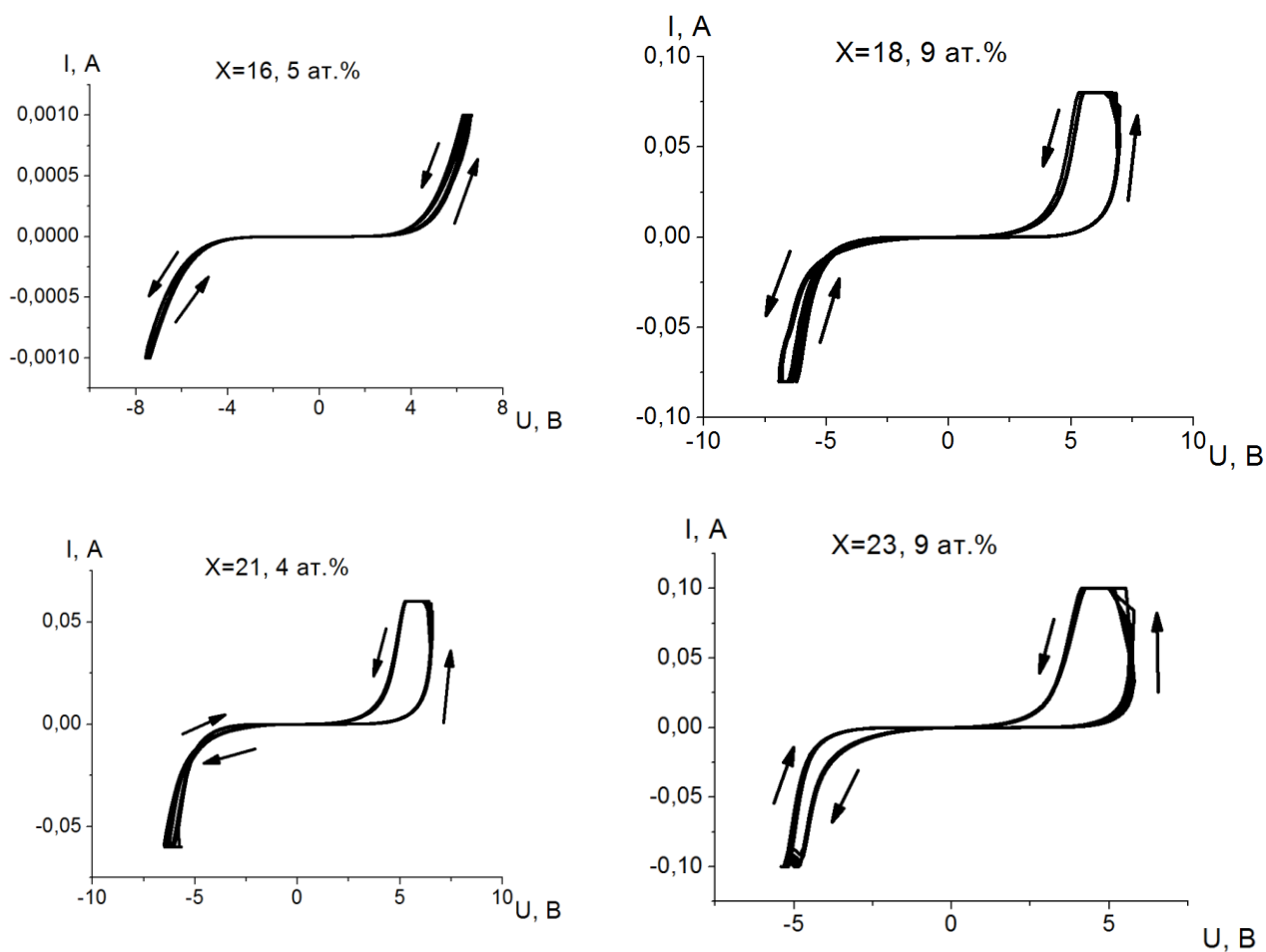
5.4 Исследование влияния введения дополнительной диэлектрической прослойки на мемристивные свойства и степень внутренней нелинейности в структурах $\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})$

Получив обнадеживающие значения мемристивных и селекторных свойств с помощью введения дополнительной диэлектрической прослойки Ta_2O_5 в структуру $\text{CoFeB-SiO}_2/\text{LiNbO}_3$ (описанные в предыдущем разделе), мы решили

продолжить поиски оптимизации селективности путём внедрения данной прослойки в структуры $\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})$, которые, как показали наши исследования, представленные в разделе 5.2 так же обладают комплексом неплохих мемристивных свойств (за исключением количества циклов устойчивого резистивного переключения).

5.4.1 Исследование влияния диэлектрической прослойки Ta_2O_5

Для изучения влияния добавления прослойки оксида тантала на возможность реализации биполярного резистивного переключения в структуре $\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})$ были проведены исследования ВАХ образцов, представленные на рисунке 5.60.



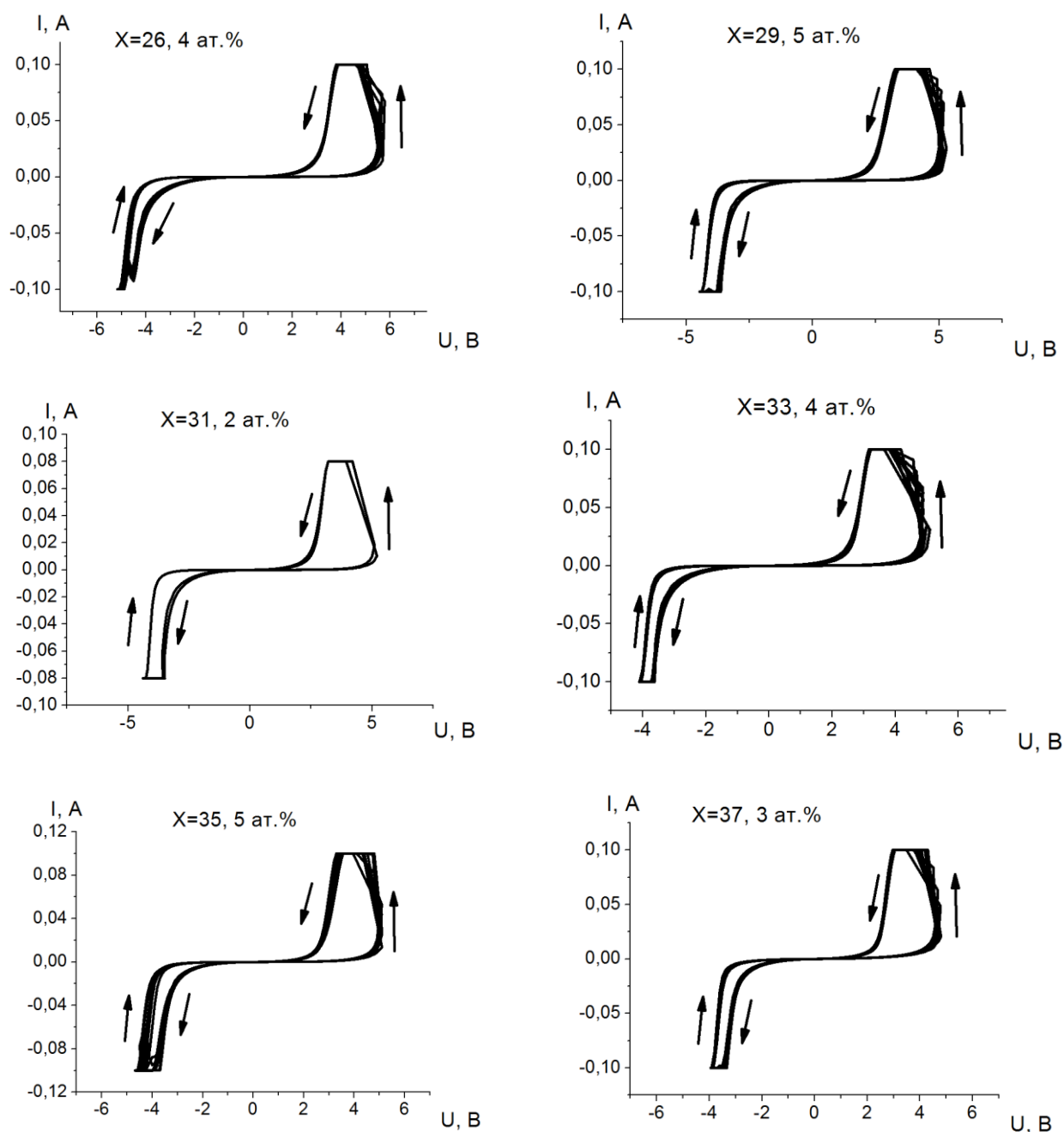


Рисунок 5.60 - ВАХ мемристивного элемента $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ с различным содержанием металлической фазы композита

Как видно из представленных зависимостей, в структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ эффект резистивного переключения начинает проявляться при $x=21.4$ ат.%, что можно объяснить относительно высокими значениями сопротивления композита и низким сопротивлением функциональных слоев. Исходя из этого, можно предположить,

что нам не удавалось создать на рабочих пленках достаточно высокой напряженности для их переключения, тогда как на пленке нанокompозита напряженность достигала критического значения – когда резистивный нагрев приводит к необратимым изменениям структуры композита. Однако в сравнении с исходными структурами, без дополнительной прослойки Ta_2O_5 (рисунок 5.19), видно, что все приведенные ВАХ исследуемых мемристивных структур имеют существенную нелинейность в области малых значений напряжения.

Анализ доминирующих механизмов проводимости в данных структурах показал, что в низкоомной ветви ВАХ, как и в исходном материале (рисунок 5.23), основным является термоактивированная эмиссия электронов из металлического контакта в диэлектрик над потенциальным барьером между ними (эмиссия Шоттки) – так как наблюдается спрямление кривых в координатах $\ln(I) - U^{1/2}$ (рисунок 5.61a). Однако при низком токе ограничения (менее 0.01 А) вместе с тем можно провести спрямление кривых в координатах $\ln(I/U) - U^{1/2}$ (рисунок 5.61b), что соответствует электропереносу в диэлектрической фазе структуры путем надбарьерного перехода электронов между ловушками за счет их термической активации в зоне проводимости (эффекта Пула – Френкеля). При этом данный процесс облегчается при наличии большой напряженности электрического поля.

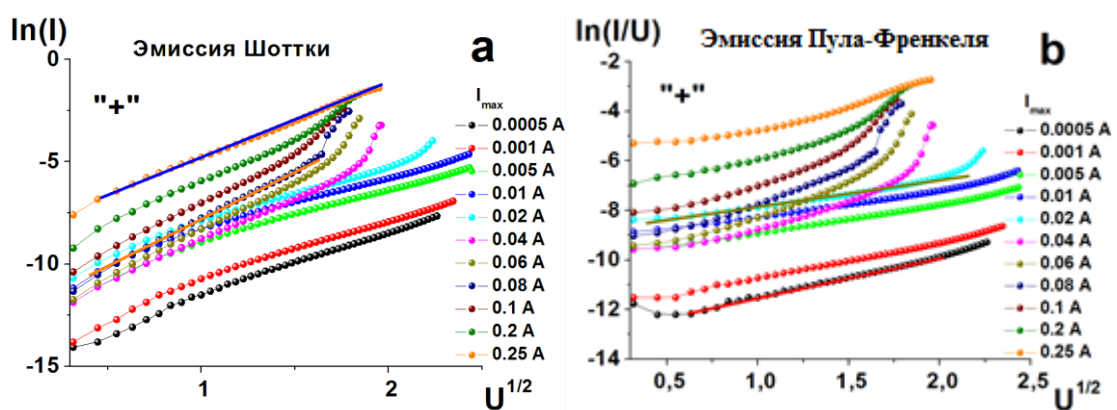


Рисунок 5.61 - Низкоомная ветвь ВАХ структуры

$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при различных токах ограничения в координатах, соответствующих: а – эмиссии Шоттки, б-эмиссии Пула-Френкеля

Далее мы рассчитали характеристические параметры резистивного переключения в зависимости от концентрации металлической фазы в нанокompозите данных структур. Результаты представлены на рисунке 5.62.

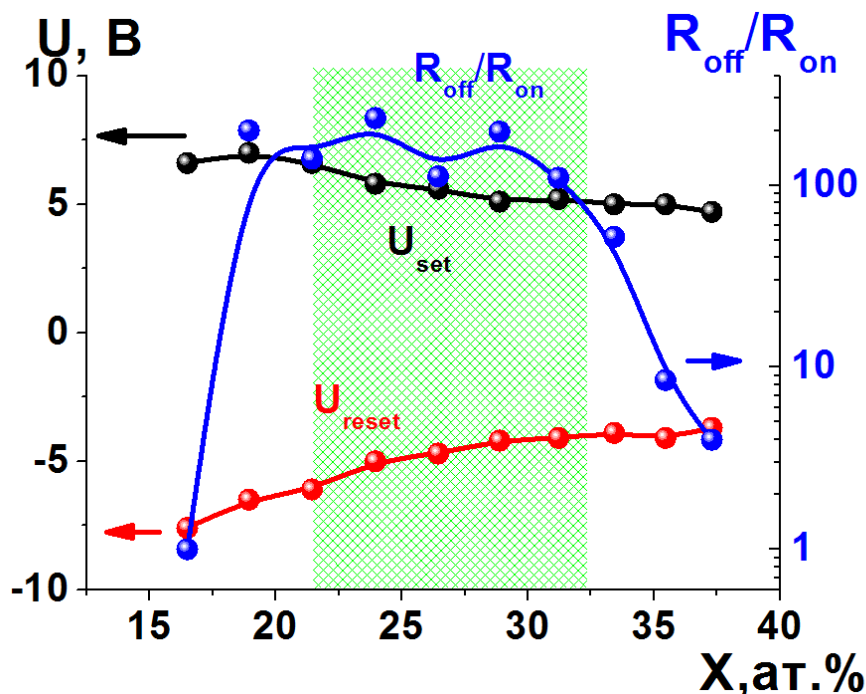


Рисунок 5.62 - Параметры R_{off}/R_{on} , U_{set} и U_{reset} от концентрации металлической фазы в структурах $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/ZrO_2(Y)/Ta_2O_5/Cr/Cu/Cr/сита$ лл

Видно, в структурах так же наблюдается уменьшение номинального напряжения переключения и присутствует тенденция понижения данного параметра с увеличением доли металлической фазы в композите. Кроме того, можно утверждать, что внедрение прослойки оксида тантала увеличивает степень изменения индуцированных сопротивлений относительно исходных структур (рисунок 5.21). Зависимость изменения данного параметра от концентрации металлической фазы так же имеет немонотонный характер, но вместе с тем наблюдается достаточно широкое «плато» в диапазоне 20-30 ат.%, на котором данная характеристика удерживает высокие значения (более 100). Однако надо иметь в виду, что данный параметр может существенно отличаться в зависимости от напряжения измерения (0.1В в нашем случае), тем более в связи с наблюдаемой нелинейностью характеристик.

Далее было проведено исследование влияния добавления прослойки оксида тантала на основные мемристивные свойства образцов с концентрацией металлической фазы $x = 33.4$ ат. %.

Временная стабильность и пластичность индуцированных резистивных состояний исследуемых структур представлены на рисунке 5.63. Наблюдаются достаточно хорошие значения данных параметров.

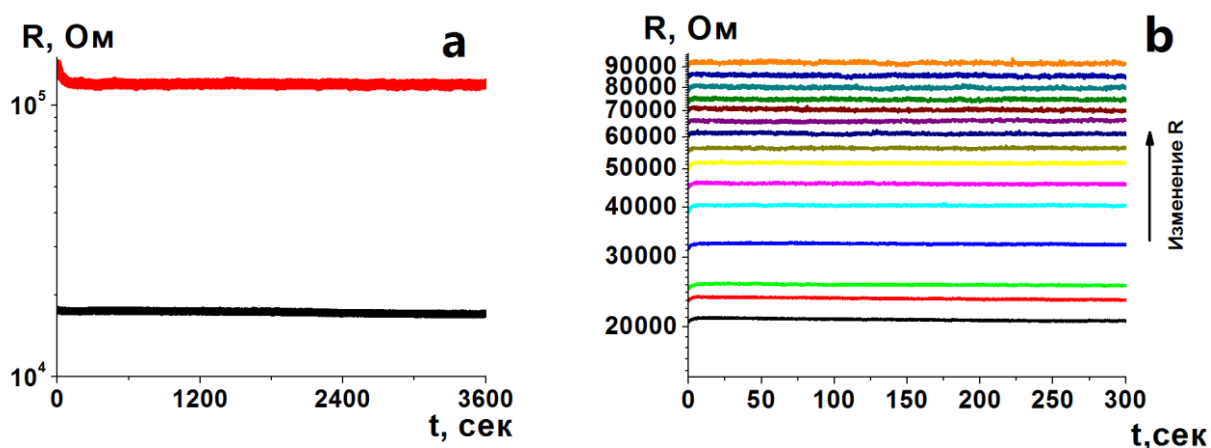


Рисунок 5.63 - Временные зависимости (а) и пластичность (б) индуцированных резистивных состояний в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Интересные результаты показало исследование количества устойчивых циклов резистивного переключения данных мемристивных структур (рисунок 5.64) – мы наблюдали возможность достижения более 10^4 циклов, хотя структуры без дополнительной диэлектрической прослойки (рисунок 5.28) удавалось переключить не более 2500 раз. Это позволяет предположить стабилизирующий характер влияния бора в сочетании с оксидом тантала на данный параметр.

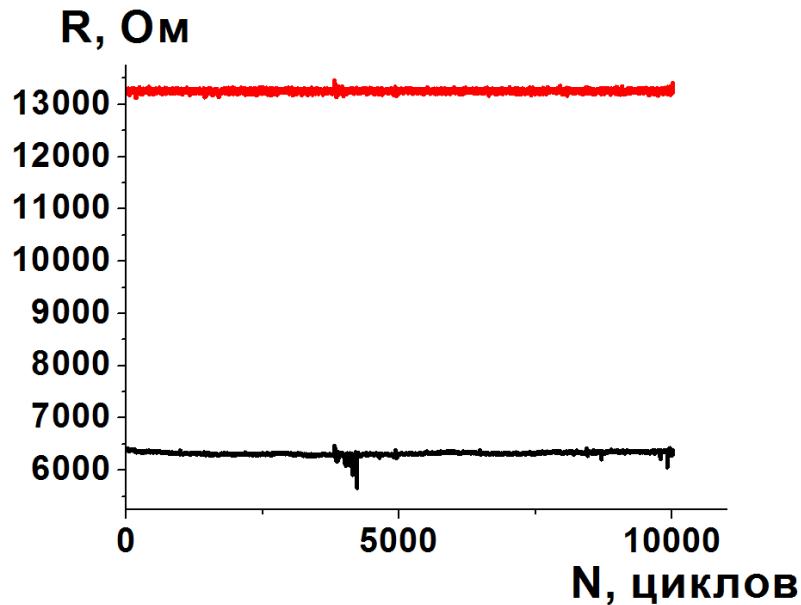


Рисунок 5.64 - Исследование количества циклов устойчивого резистивного переключения в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Измерения квазистатических ВАХ (рисунок 5.65) показали, что в сравнении с исходными структурами (рисунок 5.27) наблюдается увеличение диапазона напряжения, в котором не происходит существенного изменения свойств до $-3 - 2\text{В}$ (потенциальный диапазон считывания данных с мемристора). При этом на практике данный интервал возможно расширить, так как в устройствах используется импульсный режим считывания, что существенно ограничивает возможность термического нагрева элементов и, как следствие, инициацию резистивного переключения при повышенных температурах элемента. Наряду с данным фактом, обращает на себя внимание достаточно широкий диапазон напряжений, вызывающий резистивное переключение структуры из R_{on} в R_{off} состояние и обратно, что хорошо согласуется с многофиламентным режимом РП.

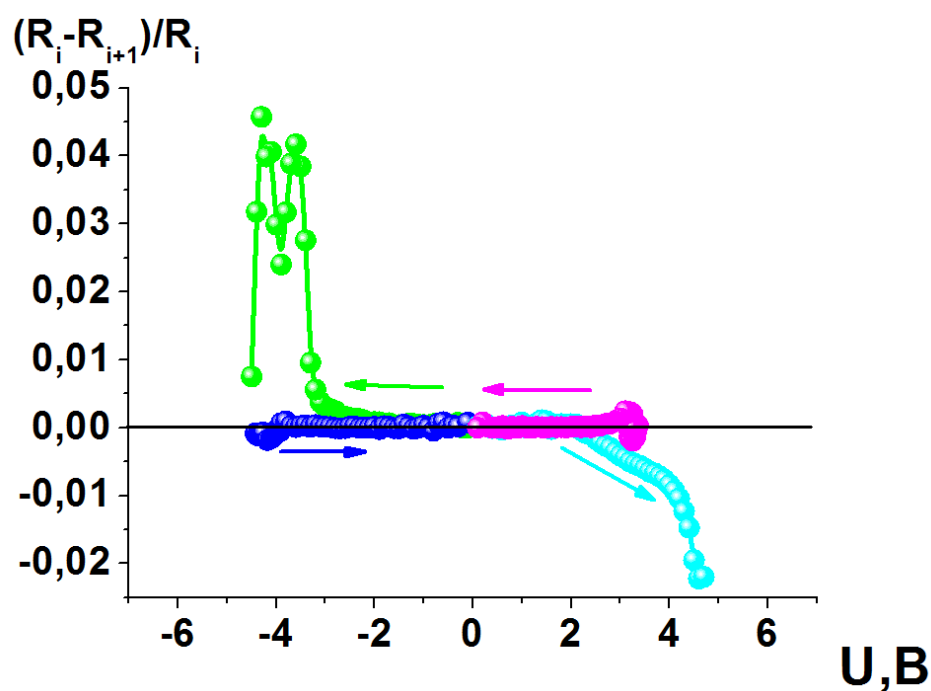
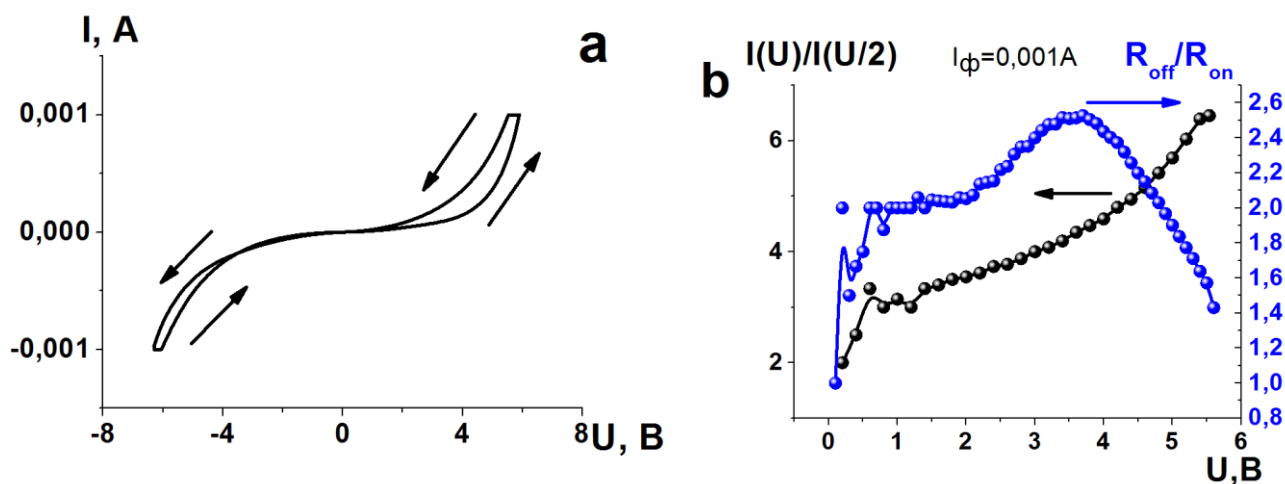


Рисунок 5.65 - Относительная скорость изменения сопротивления от приложенного напряжения для структуры

$\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Принимая во внимание существенную нелинейность низкоомного резистивного состояния в полученных структурах, мы оценили в них параметр нелинейности $I(U)/I(U/2)$ при различных токах формовки. Полученные результаты приведены на рисунке 5.66.



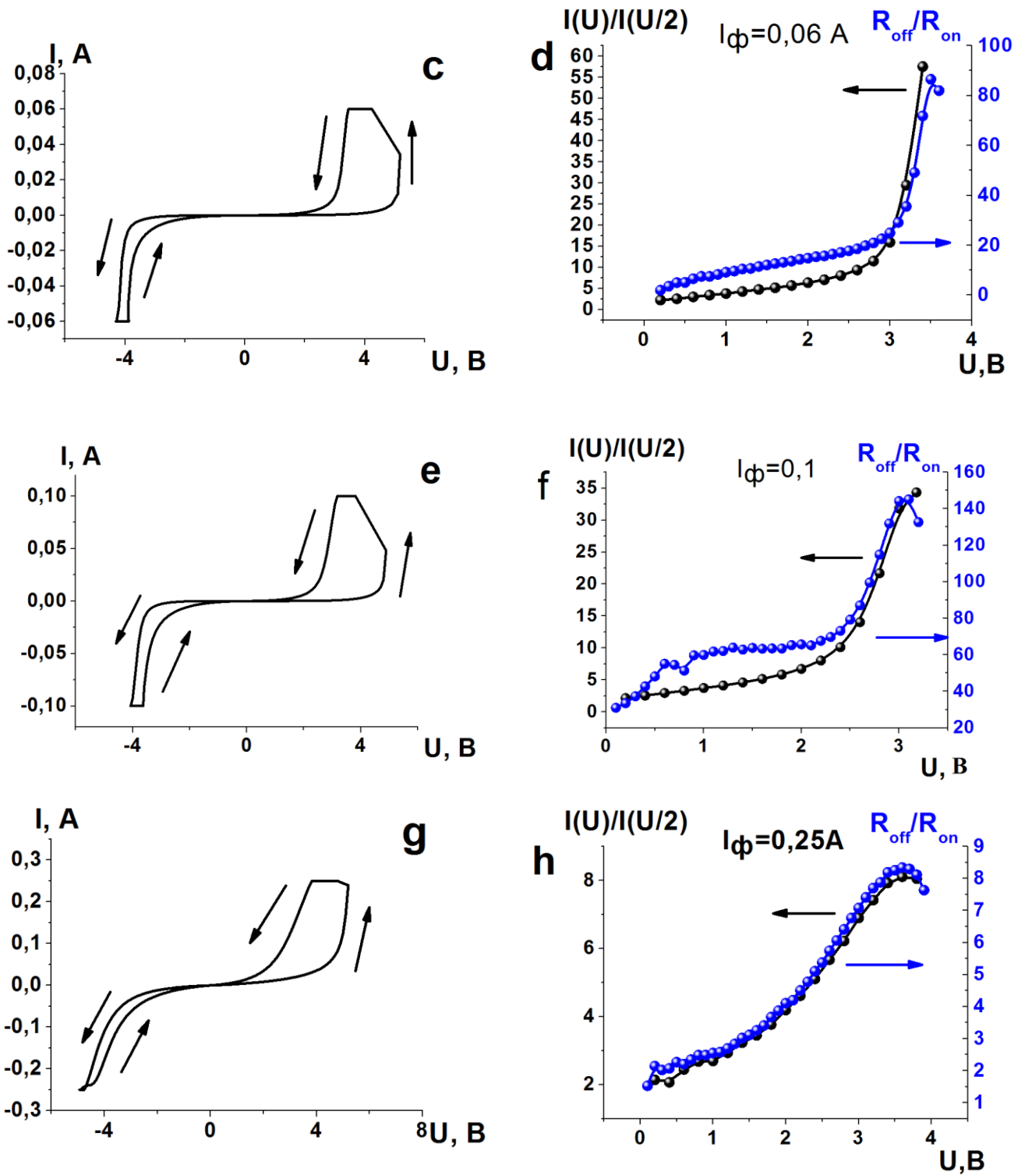


Рисунок 5.66 - ВАХ структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при различных токах формовки (а,с,е,г) и соответствующие им зависимости $I(U)/I(U/2)$ и R_{off}/R_{on} от приложенного напряжения (b,d,f,h)

Из приведенных зависимостей видно, что практически во всех структурах сохраняется значительная нелинейность с увеличением тока ограничения и возрастает степень гистерезиса резистивных свойств. При этом при достижении тока ограничения ≥ 0.1 А проявляется уменьшение нелинейности низкоомной ветви ВАХ, что обусловлено формированием филаментной структуры проводящих каналов с большей суммарной проводимостью с одной стороны и деградацией туннельных свойств оксидной прослойки Ta_2O_5 с другой. Значения параметра $I(U)/I(U/2)$ достигают ≈ 60 при напряжении 3В и предшествующем токе формовки 0.06 А, что является достаточно перспективным результатом в сравнении со структурами на основе ниобата лития (рисунок 5.56). Однако остается открытым вопрос об устойчивости индуцированных резистивных состояний R_{off} и R_{on} при напряжении считывания порядка 3 В.

5.4.2 Исследование влияния диэлектрической прослойки Nb_2O_5

Так как тантал является элементом V группы, мы решили внимательней изучить прослойку из оксида ниобия, который также является элементом этой группы и по литературным данным имеет схожие оксиду тантала свойства, но обладает меньшей плотностью и температурой плавления [102] и при этом менее исследован в качестве прослойки, выполняющей роль туннельно-прозрачного барьера.

По сложившейся методике, мы начали анализ с исследования ВАХ структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ с различным содержанием металлической фазы. Результаты измерений представлены на рисунке 5.67.

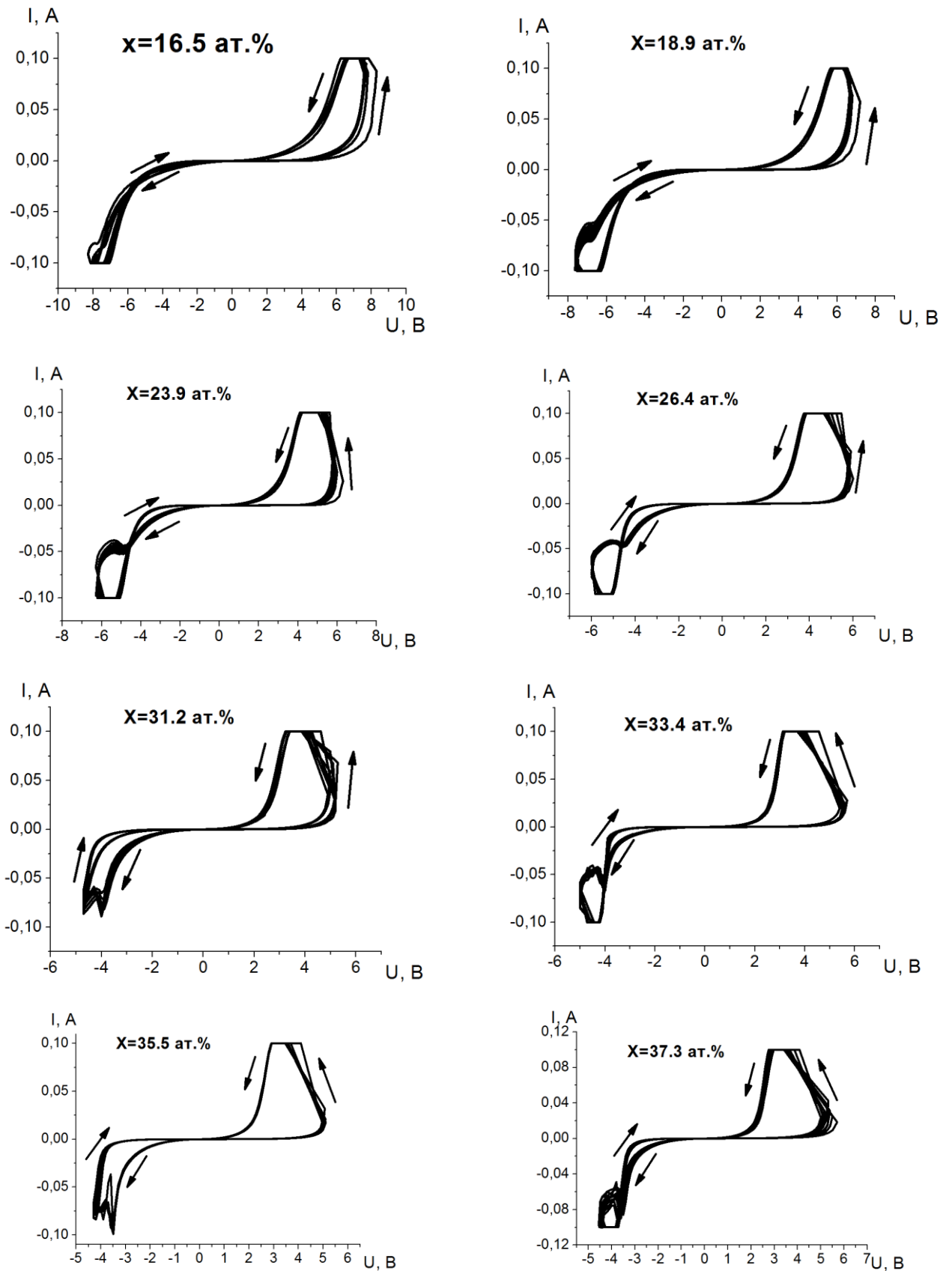


Рисунок 5.67 - ВАХ мемристивных элементов $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ с различным содержанием металлической фазы

Видно, что в случае данных структур удаётся реализовать зависимости, характерные для биполярного резистивного переключения, в диапазоне концентраций металлической фазы от 18.9 ат.% до 37.3 ат.%, что несколько больше, чем в случае оксида тантала (рисунок 5.60). При этом так же обращает на себя внимание достаточно большая степень нелинейности ВАХ для низкоомного резистивного состояния.

Анализ механизмов проводимости низкоомной ветви ВАХ (рисунок 5.68) показал, что в данной структуре, как и в исходной, преобладающим является эмиссия Шоттки.

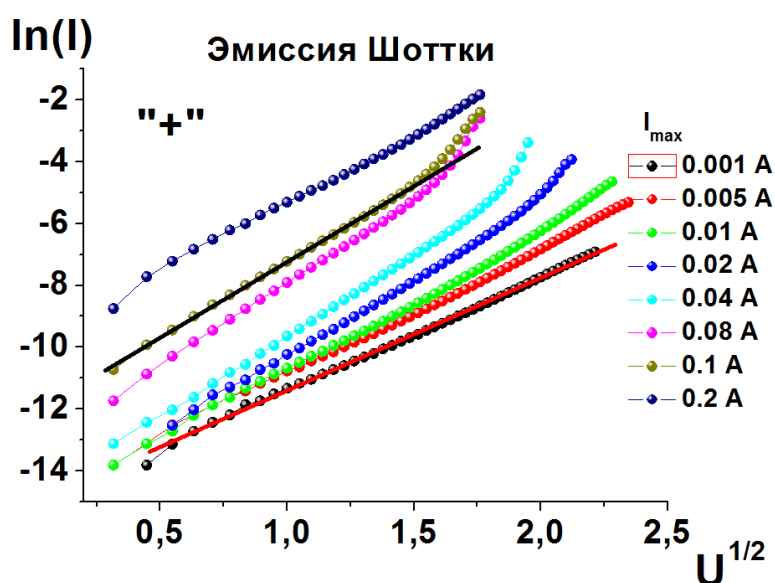


Рисунок 5.68 - Низкоомная ветвь ВАХ мемристорной структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при различных токах ограничения в координатах, соответствующих эмиссии Шоттки

Концентрационные зависимости параметров $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, U_{set} и U_{reset} данной структуры приведены на рисунке 5. 69.

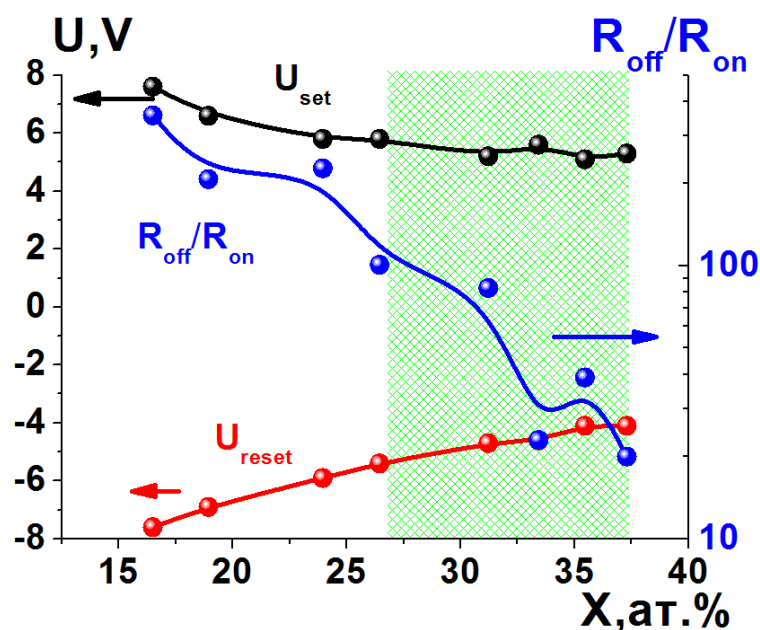


Рисунок 5.69 - Концентрационные зависимости параметров R_{off}/R_{on} , U_{set} и U_{reset} в мемристорных структурах $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/ZrO_2(Y)/Nb_2O_5/Cr/Cu/Cr/сита\text{лл}$

В отличие от структур с оксидом тантала (рисунок 5.62) в структурах с Nb_2O_5 значение R_{off}/R_{on} понижается с увеличением x . Однако как было сказано в предыдущих разделах, данный параметр может существенно отличаться в зависимости от напряжения измерения (0.5 В в данном случае), тем более в связи с наблюдаемой нелинейностью характеристик.

В качестве тестовых образцов для исследования основных мемристивных свойств полученных образцов были выбраны так же, как и в предыдущих разделах, структуры с концентрацией металлической фазы 33.4 ат.%. Ниже, на рисунке 5.70 представлены временные зависимости и пластичность индуцированных резистивных состояний, которые и в данном случае обладают достаточно хорошими значениями.

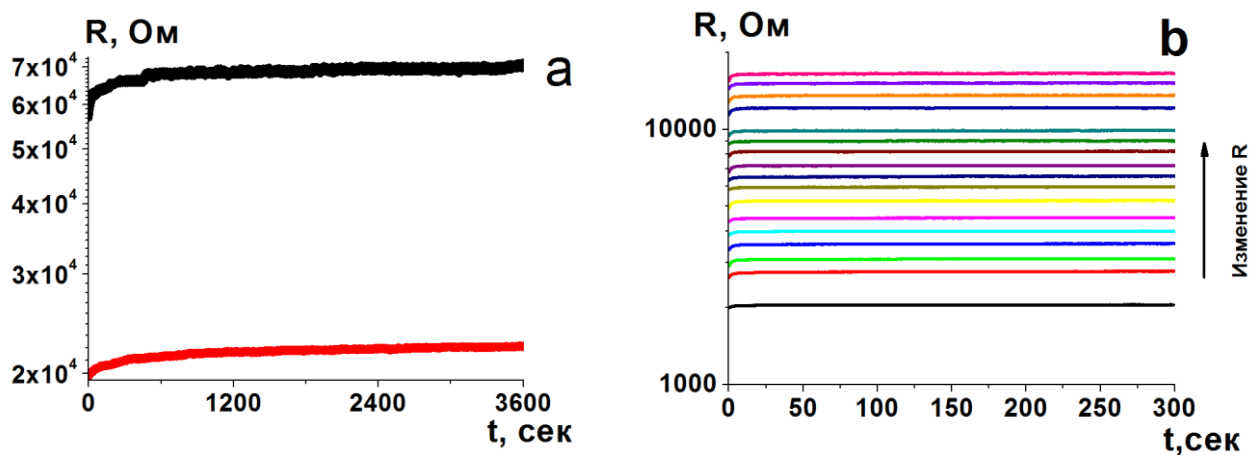


Рисунок 5.70 - Временные зависимости (а) и пластичность (б) индуцированных резистивных состояний в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Далее была исследована циклическая стабильность количества резистивных переключений данных структур. Результаты приведены на рисунке 5.71. С одной стороны, как и в случае прослойки оксида тантала (рисунок 5.64) наблюдается улучшение данного параметра относительно исходных образцов, с другой – максимально достигнутое значение оказалось несколько меньше и достигло 8000 раз.

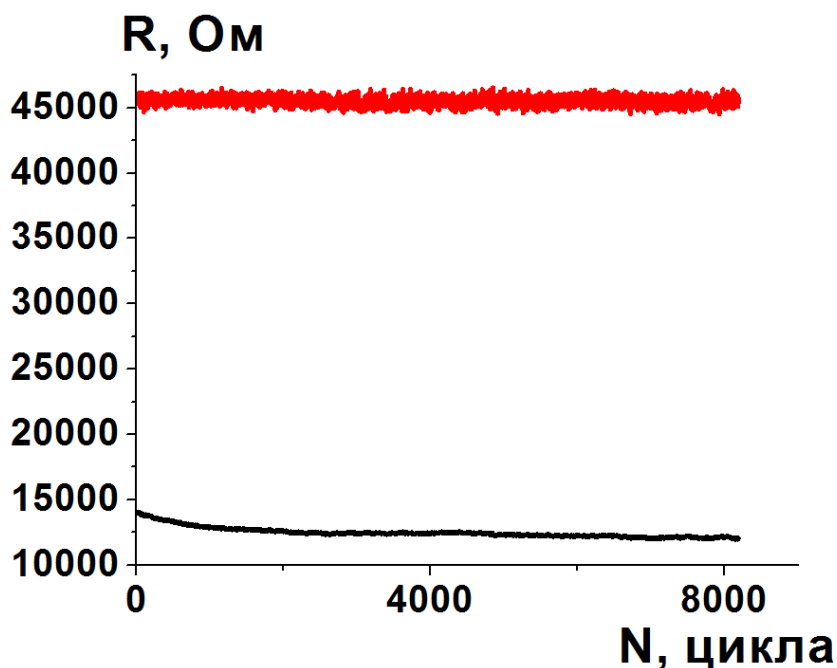


Рисунок 5.71 - Циклическая устойчивость резистивных переключений в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Анализ зависимостей относительной скорости изменения сопротивления от приложенного напряжения для исследуемых структур (рисунок 5.72) показал, что добавление прослойки Nb_2O_5 так же расширяет диапазон напряжений которые можно использовать для считывания номиналов индуцированных резистивных состояний ($-1 \text{ В} \div +1 \text{ В}$ для $\text{ZrO}_2(\text{Y})$, $-2.0 \text{ В} \div +2.0 \text{ В}$ для $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5$).

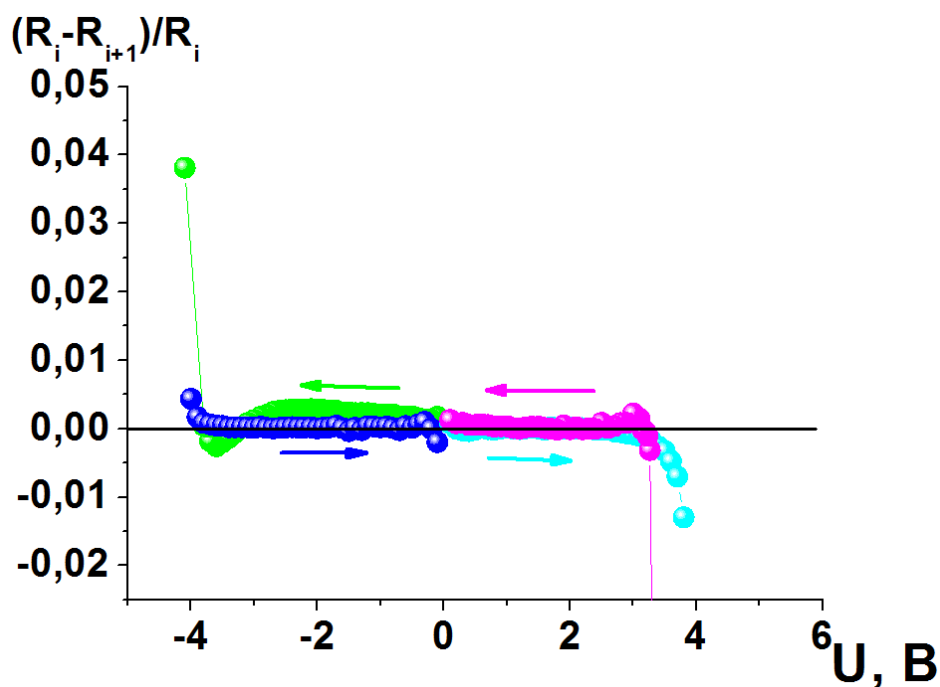
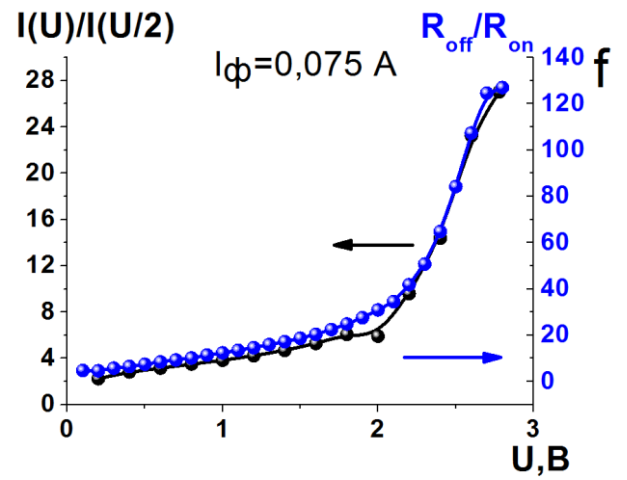
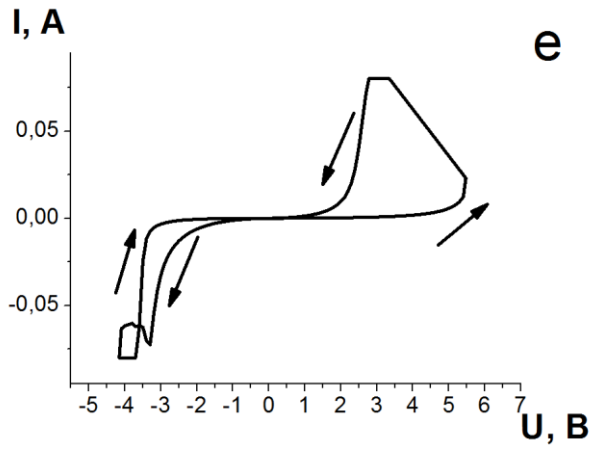
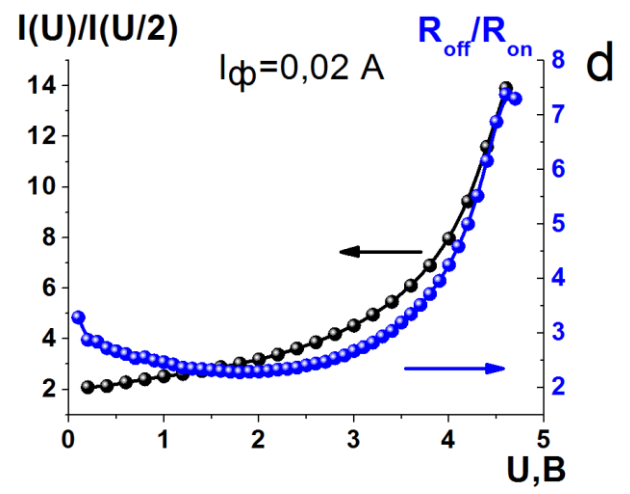
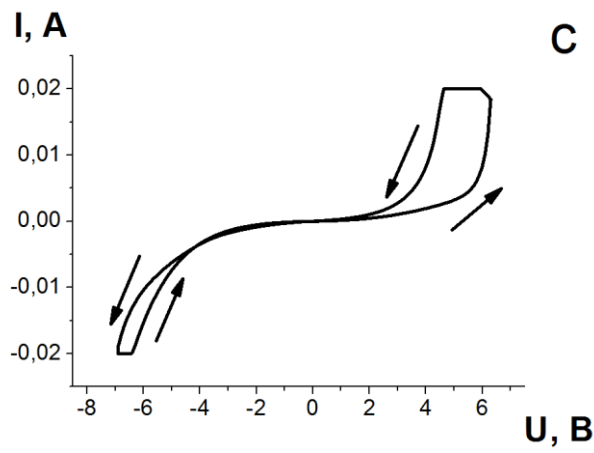
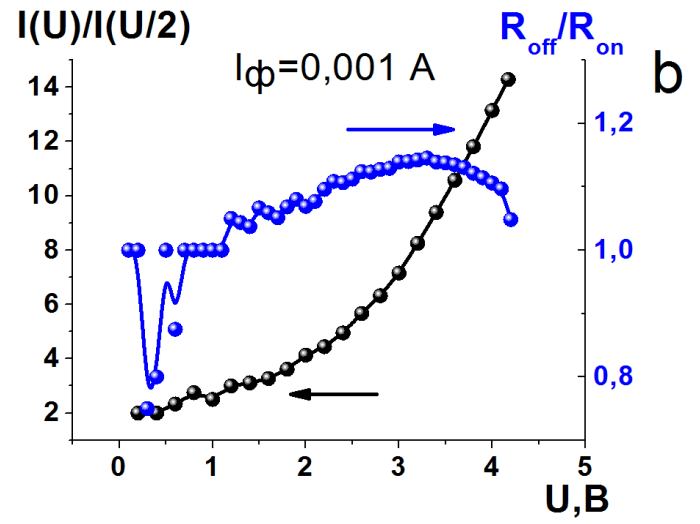
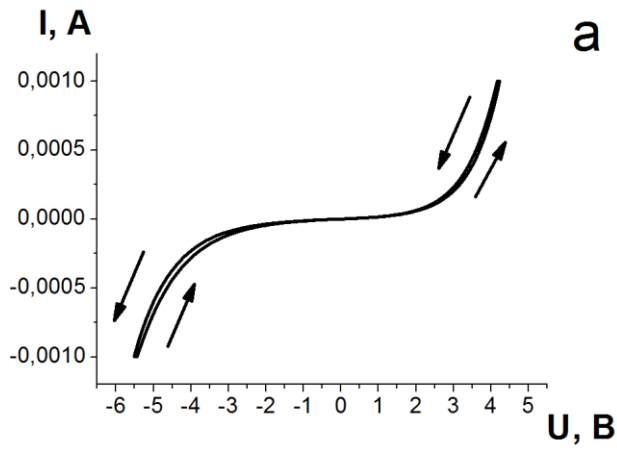


Рисунок 5.72 - Относительная скорость изменения сопротивления от приложенного напряжения для структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Получив как хорошие значения мемристивных свойств, так и достаточно нелинейный характер ВАХ, мы исследовали параметр $I(U)/I(U/2)$ при различных токах формовки данных структурах (рисунок 5.73).



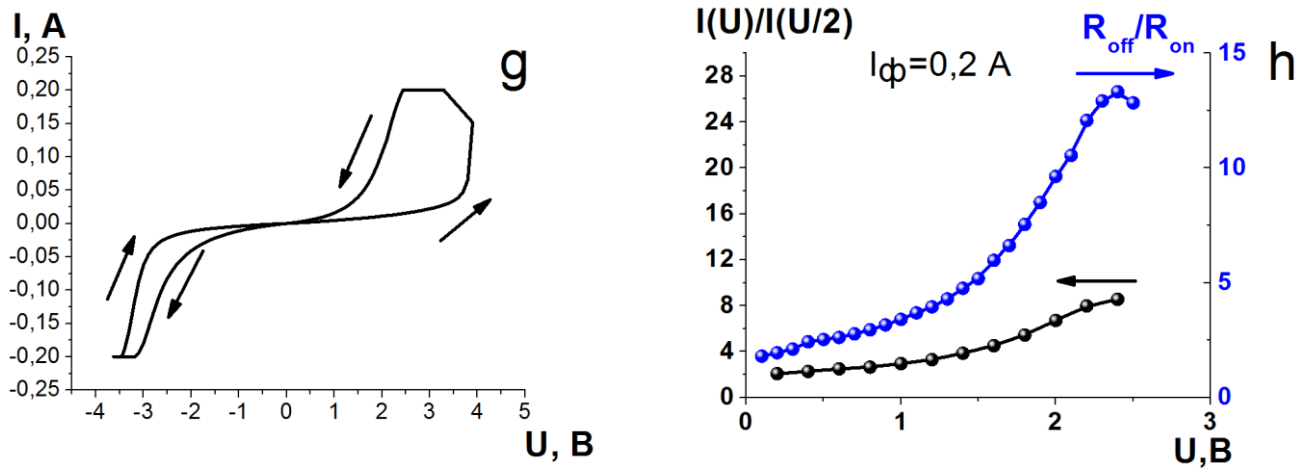


Рисунок 5.73 - ВАХ структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при различных токах формовки (a,c,e,g) и соответствующие им зависимости $I(U)/I(U/2)$ и R_{off}/R_{on} от приложенного напряжения (b,d,f,h)

Из приведенных зависимостей видно, что в исследуемых структурах прослеживаются общие закономерности, показанные ранее. Стабильные, хорошо выраженные ВАХ с биполярным переключением формируются при токе ограничения выше 0.04 А. При этом с увеличением тока ограничения степень нелинейности необратимо уменьшается, а отношение R_{off}/R_{on} увеличивается. Однако при I_ϕ больших чем 0.2 А данный параметр начинает несколько деградировать. Тем не менее, данные структуры выглядят перспективными в плане нелинейности ВАХ, поскольку в них при формовке сохраняется высокая нелинейность и формируется значительный гистерезис электрических свойств при индуцировании низкоомного и высокоомного состояний.

Также из представленных зависимостей видно, что для исследуемых структур после завершения процесса мягкого формования значения отношений $I(U)/I(U/2)$ и R_{off}/R_{on} возрастают с увеличением напряжения измерения индуцированных резистивных состояний, что можно интерпретировать наличием одного механизма формирования нелинейной ВАХ (как было показано ранее - эмиссией Шоттки) (рисунок 5.68) приводящего к одинаковому направлению изменения индуцированного резистивного состояния. Косвенно это

подтверждается отсутствием значительной величины относительной скорости изменения сопротивления от приложенного напряжения в диапазоне напряжений $\pm 3\text{В}$ на зависимостях (рисунок 5.72).

Анализ представленных зависимостей, вместе с результатами структурного анализа, приведенного в главе 4, позволяет сделать несколько выводов относительно влияния введения дополнительных диэлектрических прослоек на структуры $\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})$. Во-первых, добавление прослоек из аморфного оксида Ta и Nb увеличивает высоту потенциального барьера при эмиссии Шоттки. При этом, высота данного барьера понижается с повышением тока ограничения, используемого при формовке. Последнее связано с твердотельными превращениями на границе раздела $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}$. В случае $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}$ это могут быть процессы, связанные с рекристаллизацией $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ и уменьшением механических напряжений. В $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}$ и $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}$ данный эффект может быть связан с восстановлением оксидов и окислением Cr. Причина перехода от доминирующей проводимости по эффекту Пула – Френкеля к эмиссии Шоттки в настоящий момент не ясна и требует дальнейших исследований.

Анализ влияния исследуемых прослоек на параметр $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ (рисунок 5.74) показывает, что для тестового образца без прослойки он имеет значения порядка 10 и его величина слабо изменяется с увеличением напряжения измерения. Напротив, $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ для структур с прослойками оксидов Nb и Ta в зависимости от напряжения измерения могут изменять свое значение на порядок и, как правило, увеличение U приводит к росту $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$. Имеется оптимальный ток ограничения формовки (0.08 – 0.1 А), когда наблюдается максимальная величина отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ порядка 100. Это связано с ограничением тока через структуру при низких напряжениях (селекторными свойствами) диэлектрических прослоек.

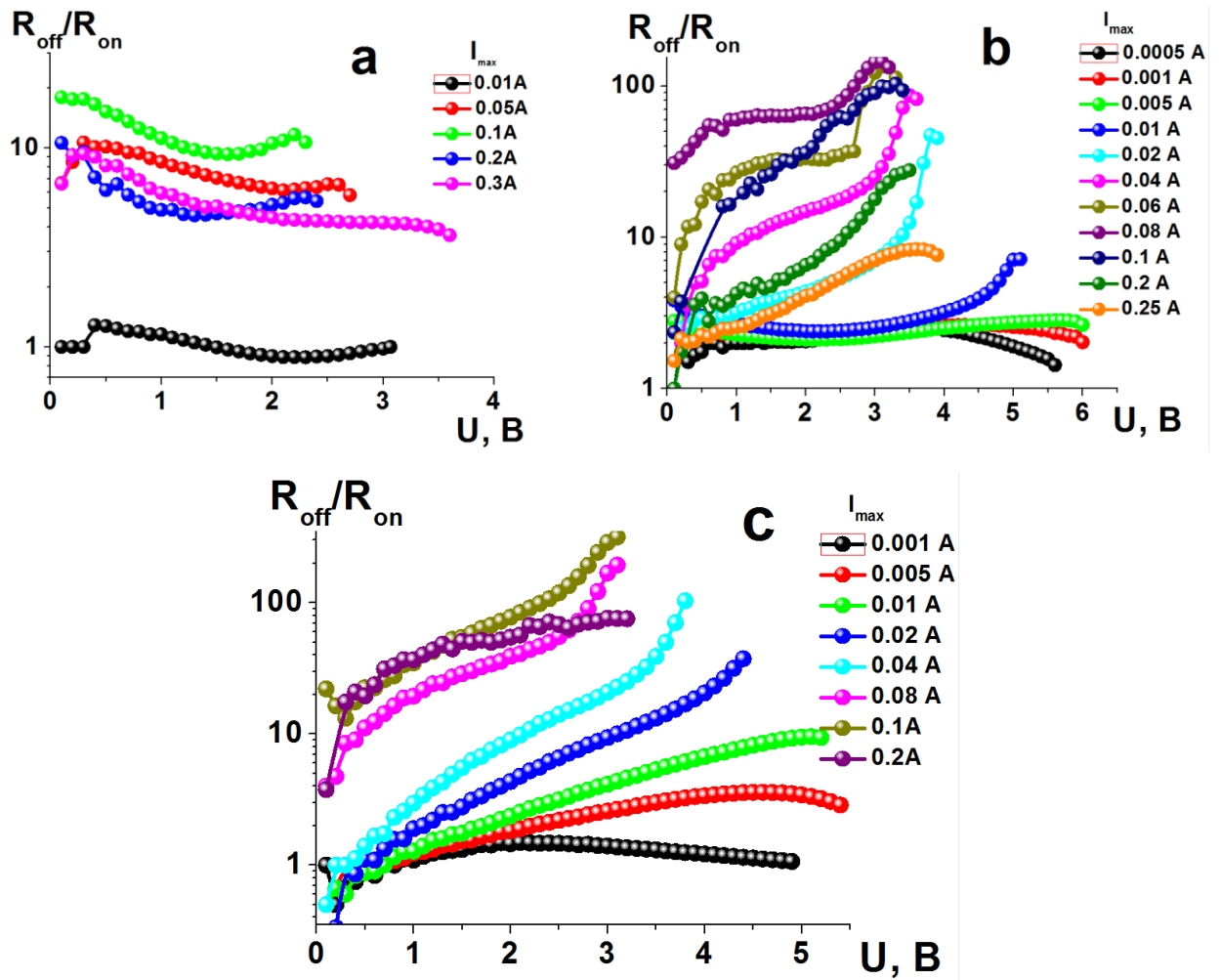


Рисунок 5.74 - Зависимости отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ от напряжения измерения при различных токах ограничения для структур:

- a - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$,
- b - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и
- c - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Влияния прослоек оксида ниобия и тантала улучшает селекторные свойства мемристивных элементов на основе $\text{CoFeB-SiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{Y})$, что проявляется возрастанием нелинейности ВАХ при переключении в низкоомное резистивное состояние. При этом важным является значения предшествующего тока формовки. Так, исходя из рисунка 5.75, мы видим, что оптимальным током ограничения формовки является величина порядка 0.04 А, когда удается создать устойчивое биполярное РП, но ток через барьер Шоттки не увеличивается до

больших величин. Однако даже при этих условиях максимальная величина отношения $I(U)/I(U/2)$ в структурах с прослойками оксидов Nb и Ta имеет большие значения (увеличивается в $4 \div 5$ раз относительно исходных структур).

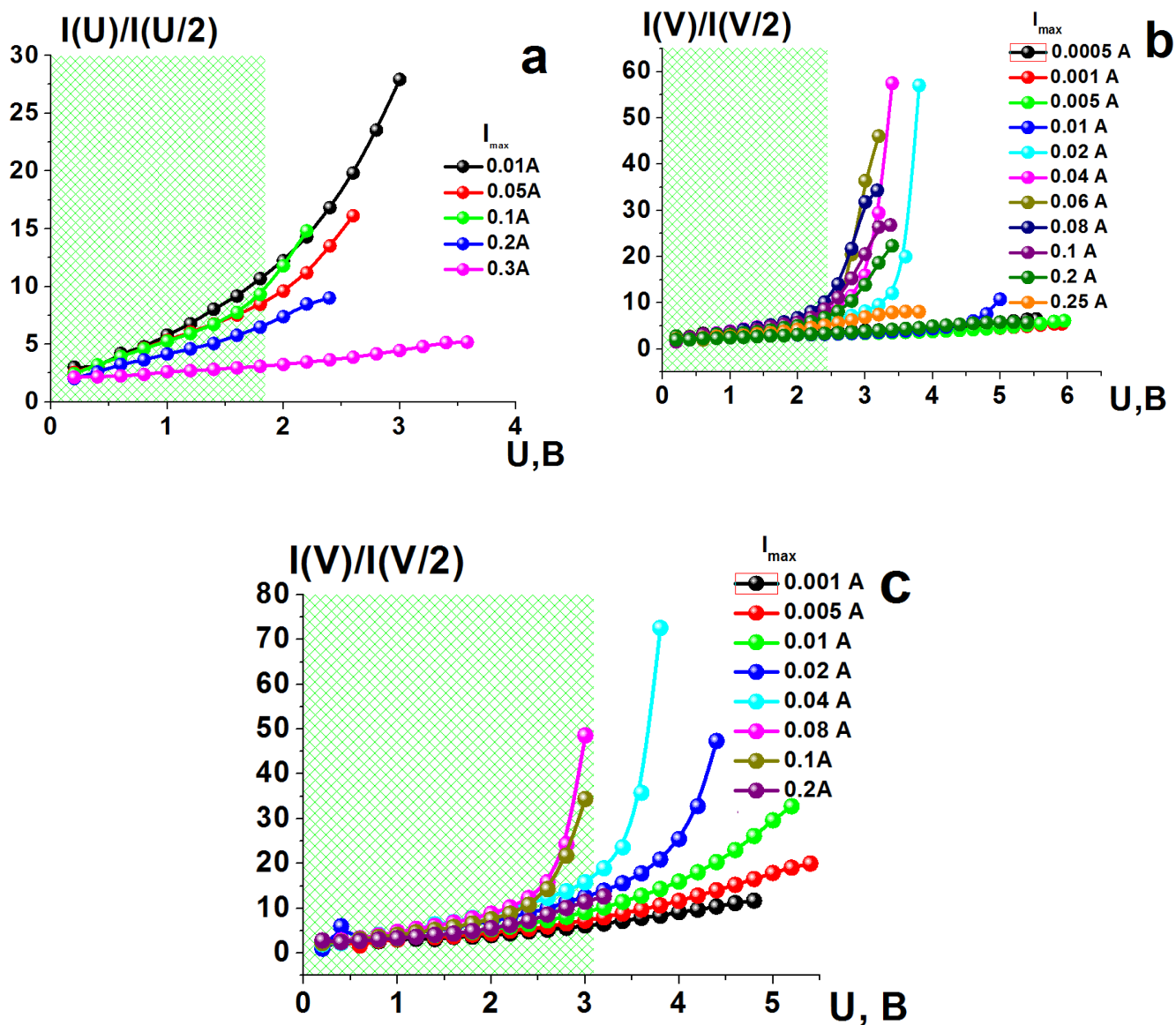


Рисунок 5.75 - Зависимости отношения $I(U)/I(U/2)$ от напряжения измерения при различных токах ограничения для структур:

- a - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$,
- b - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и
- c - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Возникает вопрос, будут ли такие высокие напряжения считывания влиять на резистивное состояние структур? Для ответа на данный вопрос были

проведены квазистатические измерения ВАХ (рисунок 5.76). Анализ представленных зависимостей показывает, что приведенные характеристики $I(U)/I(U/2)$ имеют существенное ограничение по стабильности индуцированных резистивных состояний.

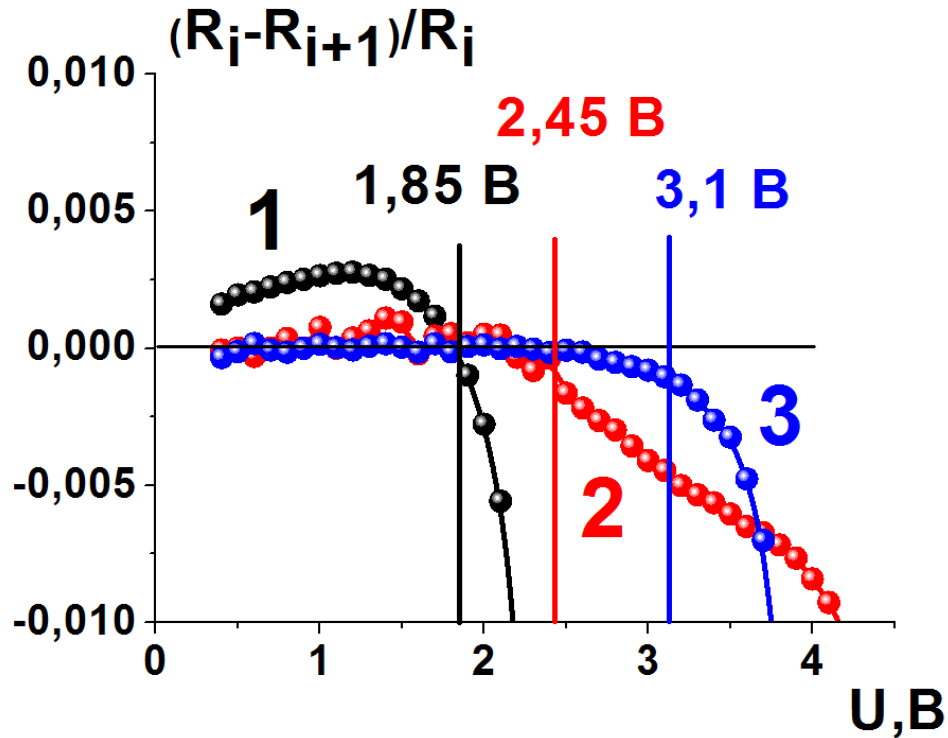


Рисунок 5.76 - Относительная скорость изменения сопротивления от приложенного напряжения при переходе из высокоомного в низкоомное резистивное состояние для структур:

- 1 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$,
- 2 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и
- 3 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

По совокупности представленных характеристик наибольший практический интерес как мемристивный элемент со встроенным селектором показывает структура $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$. Однако надо учесть, что процесс считывания является импульсным со временем воздействия на образец от единиц микросекунд до миллисекунд и в этом диапазоне времен устойчивость резистивных состояний может существенно сместиться в сторону более высоких напряжений. Кроме того, не представлены экспериментальные

данные по термической обработке образцов, что также может значительно изменить как величину отношения $I(U)/I(U/2)$, так и напряжение устойчивости индуцированных резистивных состояний. Эти аспекты могут стать темой дальнейших исследований.

Таким образом, наши исследования влияния прослоек оксида Nb и Ta на мемристивные свойства структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ показали, что данные функциональные слои существенно увеличивают нелинейность ВАХ в области низкоомного резистивного состояния образцов (рисунок 5.77a). Так, для структуры $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ отношение $I(U)/I(U/2)$ достигает 80 единиц при напряжении считывания 3,6 В. (рисунок 5.77b).

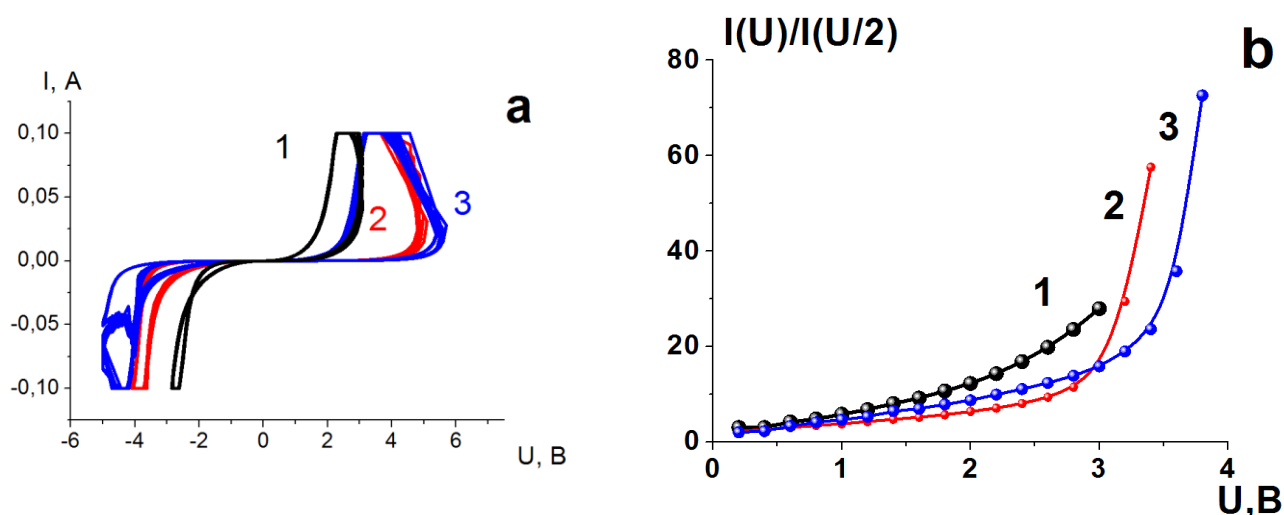


Рисунок 5.77 – ВАХ (a) и зависимости отношения $I(U)/I(U/2)$ от напряжения (b) для мемристивных структур:

- 1- $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$
- 2- $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$
- 3 - $\text{Cu}/(\text{CoFeB})_{33,4}(\text{SiO}_2)_{66,6}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$

Показано, что существенное влияние на мемристивные свойства исследуемых структур оказывают режимы формовки. Выявлено, что лимитирующим механизмом электропереноса в структурах является эмиссия

Шоттки. Также сделано предположение, что изменение мемристивных свойств в структурах связано с твердофазными реакциями на границе раздела $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}$. Показано, что данные реакции могут приводить к окислению Cr и восстановлению Nb_2O_5 , Ta_2O_5 .

Выявлено, что добавление прослоек Nb_2O_5 , Ta_2O_5 сохраняет хорошую временную стабильность и пластичность исследуемых структур. Кроме того, существенно увеличивается количество обратимых резистивных переключений более 10^4 , относительно структуры без прослоек (2500), что связано с ролью оксидов металлов V группы как источника кислородных вакансий для $\text{ZrO}_2(\text{Y})$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны технологические приемы получения лабораторных мемри- стивных структур $M/HK/D1/M$ и $M/HK/D1/D2/M$, где HK – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$, $(Co_{50}Fe_{50})_x(SiO_2)_{100-x}$, $(Co)_x(SiO_2)_{100-x}$, $D1$ – $LiNbO_3$, $ZrO_2(Y)$, $D2$ – $\alpha-Si$, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 ;

2. В структуре $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Cr/Cu/Cr/сита\text{лл}$ обнаружено биполярное резистивное переключение в элементах с концентрацией металлической фазы от 18,9 ат. % до 42,1 ат.%, циклическая выносливость более 10^5 устойчивых циклов РП, возможность индуцирования более 14 резистивных состояний в диапазоне между R_{off} и R_{on} с некоторой деградацией стабильности при приближении к значению высокоомного состояния, максимальное значение R_{off}/R_{on} 875 и параметр нелинейности $I(U)/I(U/2)$ 22 (при $U=3,9$ В);

3. Термическая обработка в течение 1 часа в вакууме $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Cr/Cu/Cr/сита\text{лл}$ при температуре до $350^\circ C$ улучшает стабильность параметров $R_{on}(t)$, $R_{off}(t)$ и временную стабильность индуцированных сопротивлений в промежутке между значениями R_{on} и R_{off} , что предположительно связано с увеличением степени гомогенизации аморфной фазы D за счет уменьшения размера и концентрации нанообластей Nb_2O_5 , распределенных в аморфной матрице $LiNbO_3$. При этом отжиги при температурах выше $350^\circ C$ приводят к значительному увеличению напряжений РП. Данный процесс определяется значительным увеличением удельного электрического сопротивления HK при отжигах, что можно объяснить уменьшением концентрации локализованных состояний в диэлектрической матрице HK , участвующих в процессе электропереноса при термическом воздействии от $400^\circ C$ до $500^\circ C$;

4. В структуре $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{33.4}(SiO_2)_{76.6}/ZrO_2(Y)/Cr/Cu/Cr/сита\text{лл}$ обнаружено биполярное резистивное переключение в элементах с концентрацией металлической фазы от 26,4 ат. % до 38,9 ат. %, устойчивый характер временных стабильностей сопротивления, возможность индуцирования более 16 резистивных

состояний в диапазоне между R_{off} и R_{on} , максимальное значение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ 18 и параметр нелинейности $I(U)/I(U/2)$ равный 28 (при $U=3$ В). Однако циклическая выносливость данных структур не превышает ≈ 2500 обратимых циклов РП. При этом термическая обработка до 350°C не способствует улучшению данного параметра;

5. В структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ обнаружено биполярное резистивное переключение в элементах с концентрацией металлической фазы от 18,9 ат. % до 33,4 ат. %, устойчивый характер временных стабильностей сопротивления, возможность индуцирования более 14 резистивных состояний в диапазоне между R_{off} и R_{on} , максимальное значение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ 92 и циклическая выносливость более 10^5 устойчивых циклов РП;

6. В структуре $\text{Cu}/(\text{Co})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ обнаружено биполярное резистивное переключение в элементах с концентрацией металлической фазы от 23,9 ат. % до 38,9 ат. %, устойчивый характер временных стабильностей сопротивления, возможность индуцирования более 10 резистивных состояний в диапазоне между R_{off} и R_{on} , максимальное значение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ 11,7 и циклическая выносливость более 10^5 устойчивых циклов РП;

7. Выявлен эффект стабилизации кислородных вакансий в проводящих каналах в функциональном слое $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ за счет взаимодействия с атомами бора, диффундирующими в диэлектрик из НК;

8. В структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\alpha\text{-Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ обнаружено биполярное резистивное переключение в элементах с концентрацией металлической фазы от 16,5 ат.% до 37,3 ат.%, устойчивый характер временных стабильностей сопротивления, возможность индуцирования более 14 резистивных состояний в диапазоне между R_{off} и R_{on} , максимальное значение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ 171 и параметр нелинейности $I(U)/I(U/2)$ равный 10,6 (при $U=1,4$ В). Однако циклическая выносливость данных структур не превышает ≈ 2000 обратимых РП.

9. В структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ обнаружено биполярное резистивное переключение в элементах с концентрацией металлической фазы от 16,5 ат.% до 37,3 ат.%, устойчивый характер временных

стабильностей сопротивления, возможность индуцирования более 10 резистивных состояний в диапазоне между R_{off} и R_{on} , максимальное значение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ 171 и параметр нелинейности $I(U)/I(U/2)$ равный 18,1 (при $U=3$ В) и циклическая выносливость более 10^5 устойчивых циклов РП;

10. В структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ обнаружено биполярное резистивное переключение в элементах с концентрацией металлической фазы от 21,4 ат. % до 37,3 ат. %, устойчивый характер временных стабильностей сопротивления, возможность индуцирования более 15 резистивных состояний в диапазоне между R_{off} и R_{on} , максимальное значение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ 145 и параметр нелинейности $I(U)/I(U/2)$ равный 57,5 (при $U=3$ В) и циклическая выносливость более 10^5 устойчивых циклов РП;

11. В структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ обнаружено биполярное резистивное переключение в элементах с концентрацией металлической фазы от 18,9 ат. % до 37,3 ат. %, устойчивый характер временных стабильностей сопротивления, возможность индуцирования более 16 резистивных состояний в диапазоне между R_{off} и R_{on} , максимальное значение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ 126,9 и параметр нелинейности $I(U)/I(U/2)$ равный 27 (при $U=2,7$ В) и циклическая выносливость 8000 устойчивых циклов РП;

12. Выявлено, что прослойки оксида Ta и Nb подавляют процесс стабилизации кислородных вакансий в проводящих каналах в функциональном слое $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, так как эти оксиды выступают резервуарами кислородных вакансий для оксида циркония.

13. Выявлено, что введение прослоек оксидов Ta и Nb в структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ увеличивает величину отношения $I(U)/I(U/2)$, характеризующую степень нелинейности низкоомной

ветви ВАХ, относительно структур без прослоек за счет увеличения высоты барьера Шоттки.

Численные значения параметров, характеризующие основные мемристивные и селекторные свойства образцов, приведены в Приложении В.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

М – металл;

НК – нанокompозит;

Д – диэлектрик;

РП – резистивное переключение;

РС – резистивное состояние;

R_{off} (также HRS) – состояние с наибольшим возможным после резистивного переключения значением сопротивления («высокоомное»);

R_{on} (также LRS) – состояние с наименьшим возможным после резистивного переключения значением сопротивления («низкоомное»);

U_{set} – значение напряжения, при котором происходит переключение мемристора из состояния R_{off} в R_{on} ;

U_{reset} – значение напряжения, при котором происходит переключение мемристора из состояния R_{on} в R_{off} ;

ВАХ – вольт-амперная характеристика;

МС – многослойные структуры;

ИЛР – ионно-лучевое распыление;

ТО – термическая обработка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Howarth, J. AI Statistics [Электронный ресурс] // Exploding Topics. – 2026. –Режим доступа: <https://explodingtopics.com/blog/ai-statistics>.
2. Ivanov, D. Neuromorphic artificial intelligence systems / D. Ivanov, A. Chezhegov, M. Kiselev, A. Grunin, D. Larionov // Frontiers in Neuroscience. – 2022. – Vol. 16. – Art. 959626.
3. Wan, W. A compute-in-memory chip based on resistive random-access memory/ W. Wan, R. Kubendran, C. Shaefer, S. B. Eryilmaz, W. Zhang, D. Wu, S. Deiss, P. Raina, H. Qian, B. Gao, S. Joshi, H. Wu, H. –S. Philip Wong, G. Cauwenberghs // Nature. -2022. – Vol. 608. – P.504-512.
4. Pei, J. Towards artificial general intelligence with hybrid Tianjic chip architecture / J. Pei, L. Deng, S. Song, M. Zhao, Y. Zhang, S. Wu, G. Wang, Z. Zou, Z. Wu, W. He, F. Chen, N. Deng, S. Wu, Y. Wang, Y. Wu, Z. Yang, C. Ma, G. Li, W. Han, H. Li, H. Wu, R. Zhao, Y. Xie, L. Shi // Nature. – 2019. – Vol. 572. – P.106-111.
5. Указ Президента Российской Федерации от 10.10.2019 № 490 о развитии искусственного интеллекта в Российской Федерации [Электронный ресурс] // Президент России. –2019. –Режим доступа: <http://www.kremlin.ru/acts/bank/44731>.
6. Токарев, А. А. Краткий обзор типологии нейронов и анализ использования мемристорных кроссбаров / А. А. Токарев // Перспективные материалы и технологии: сборник докладов конференции ИПТИП РТУ МИРЭА. – Москва, 2024. – Т. I. – С. 362.
7. Lee J. W. Strategic Development of Memristors for Neuromorphic Systems: Low-Power and Reconfigurable Operation / J. W. Lee, J. Han, B. Kang, Y. J. Hong, S. Lee, I. Jeon // Advanced Materials. — 2025. — Vol. 37. — P. 2413916.
8. Yang F. Review on Memristor Application in Neural Circuit and Network / F. Yang, J. Ma, F. Wu // Chaos, Solitons & Fractals. — 2024. — Vol. 187. — P. 115361.

9. Rylkov V. V. Transport, magnetic and memristive properties of a nanogranular $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ composite material / V. V. Rylkov, S. N. Nikolaev, V. A. Demin, A. V. Emelyanov, A. V. Sitnikov, K. E. Nikiruy, V. A. Levanov, M. Yu. Presnyakov, A. N. Taldenkov, A. L. Vasiliev, K. Yu. Chernoglazov, A. Vedeneev, Yu. E. Kalinin, A. B. Granovsky, V. Tugushev, A. S. Bugaev // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2018. — Vol. 126. — P. 353–367.

10. Levanov V. A. Memristive properties of structures based on $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ nanocomposites/ V. A. Levanov, A. V. Emel'yanov, V. A. Demin, K. E. Nikirui, A. V. Sitnikov, S. N. Nikolaev, A. S. Vedeneev, Yu. E. Kalinin, V. V. Rylkov // *Journal of Communications Technology and Electronics*. — 2018. — Vol. 63. — P. 496.

11. Nikiruy K. E. Dopamine-like STDP modulation in nanocomposite memristors / K. E. Nikiruy, A. V. Emelyanov, V. A. Demin, A. V. Sitnikov, A. A. Minnekhanov, V. V. Rylkov, P. K. Kashkarov, M. V. Kovalchuk // *AIP Advances*. — 2019. — Vol. 9. — № 6. — P. 065116.

12. Emelyanov A. V. Self-Adaptive STDP-Based Learning of a Spiking Neuron with Nanocomposite Memristive Weights / A. V. Emelyanov, K. E. Nikiruy, A. V. Serenko, A. V. Sitnikov, M. Yu. Presnyakov, R. B. Rybka, A. G. Sboev, V. V. Rylkov, P. K. Kashkarov, M. V. Kovalchuk // *Nanotechnology*. — 2020. — Vol. 31. — № 4. — P. 045201.

13. Nikiruy K. E. Spike-Timing-Dependent and Spike-Shape-Independent Plasticities with Dopamine-Like Modulation in Nanocomposite Memristive Synapses / K. E. Nikiruy, I. A. Surazhevsky, V. A. Demin, A. V. Emelyanov // *Physica Status Solidi A*. — 2020. — Vol. 217. — P. 1900938.

14. Surazhevsky I. A. Noise-Assisted Persistence and Recovery of Memory State in a Memristive Spiking Neuromorphic Network / I. A. Surazhevsky, V. A. Demin, A. I. Ilyasov, A. V. Emelyanov, K. E. Nikiruy, V. V. Rylkov, S. A. Shchanikov, I. A. Bordanov, S. A. Gerasimova, D. V. Guseinov, N. V. Malekhonova, D. A. Pavlov, A. I. Belov, A. N. Mikhaylov, V. B. Kazantsev,

D. Valenti, B. Spagnolo, M. V. Kovalchuk // *Chaos, Solitons & Fractals*. — 2021. — Vol. 146. — P. 110890.

15. Hickmott, T. W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films / T. W. Hickmott // *Journal of Applied Physics*. — 1962. — Vol. 33, No 9. — P. 2669–2682.

16. Chua, L. O. Memristor – the missing circuit element / L. O. Chua // *IEEE Transactions on Circuit Theory*. — 1971. — Vol. 18, No 5. — P. 507–519.

17. Chua, L. O. How we predicted the memristor / L. O. Chua // *Nature Electronics*. — 2018. — Vol. 1. — P. 322.

18. Strukov D. B. The missing memristor found / D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams // *Nature*. — 2008. — Vol. 453. — No. 7191. — P. 80–83.

19. Ali S. Recent Advances in Cerium Oxide-Based Memristors for Neuromorphic Computing / S. Ali, M. A. Ullah, A. Raza, M. W. Iqbal, M. F. Khan, M. Rasheed, M. Ismail, S. Kim // *Nanomaterials*. — 2023. — Vol. 13, № 17. — P. 2443.

20. Biolek, Z. SPICE model of memristor with nonlinear dopant drift / Z. Biolek // *Radioengineering*. — 2009. — Vol. 18, No 2. — P. 210–214.

21. Kvatinsky Sh. TEAM: ThrEshold Adaptive Memristor Model / Sh. Kvatinsky // *IEEE transactions on circuits and systems – I: regular papers*. — 2013. — V. 60. — no. 1. — P. 211–221.

22. Мемристор. Изготовление структуры и исследование ее свойств: Лабораторный практикум для 5 курса ФФКЭ МФТИ. – Долгопрудный: Московский физико-технический институт (государственный университет), 2013. – 27 с.

23. Hayes B. The Memristor / B. Hayes // *American Scientist*. — 2011. — V. 99. — P. 106–110.

24. Mehonic A. Silicon Oxide (SiO_x): A Promising Material for Resistance Switching? / A. Mehonic // *Advanced Matererials*. — 2018. –V. 30. – P. 1–21.

25. Waser, R. Nanoionics-based resistive switching memories / R. Waser, M. Aono // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – P. 833–840.
26. Pan F. Recent Progress in Resistive Random Access Memories: Materials, Switching Mechanisms, and Performance / F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng // *Materials Science and Engineering: Reports*. — 2014. — Vol. 83. — P. 1–59.
27. Храповицкая, Ю. В. Перспективные структуры с эффектом памяти, созданные на основе неорганических материалов / Ю. В. Храповицкая // *Наука и образование*. – 2013. – № 12. – С. 329–366.
28. Shorten, A. ECE1336 Research Paper The Memristor [Электронный ресурс] // Yumpu. –2026. –Режим доступа: <https://www.yumpu.com/en/document/view/54031659/ece1336-research-paper-the-memristor/3>.
29. Park, J. Switching mechanism in Au nanodot-embedded Nb₂O₅ memristors / J. Park, K. M. Kim, S. Lee // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 6. – P. 7505.
30. Akinaga H. Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / H. Akinaga ; ed. by D. Ielmini, R. Waser. — Weinheim : Wiley-VCH, 2016. — 1st ed.
31. Качемцев, А. Н. Резистивные переключения в мемристорных структурах / А. Н. Качемцев // *Нано- и микросистемная техника*. – 2015. – № 9. – С. 41–49.
32. Luo, Y. Evolution of Ni nanofilaments and electromagnetic coupling in the resistive switching of NiO / Y. Luo // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – P. 642–649.
33. Gutsche A. Exploring Area-Dependent Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃-Based Memristive Devices as Synapses in Spiking and Artificial Neural Networks / A. Gutsche, S. Siegel, J. Zhang, S. Hambsch, R. Dittmann // *Frontiers in Neuroscience*. — 2021. — Vol. 15. — P. 661261.
34. Mikheev, E. Resistive switching and its suppression in Pt/Nb:SrTiO₃ junctions / E. Mikheev, B. D. Hoskins, D. B. Strukov, S. Stemmer // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – Art. 3990.

35. Алексеева, Л. Г. Новая электронная компонентная база. Мемристор / Л. Г. Алексеева // Нано- и микросистемная техника. – 2016. – Т. 18, № 5. – С. 297–308.
36. Гудков, А. Мемристоры – новый тип элементов резистивной памяти для наноэлектроники / А. Гудков // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2014. – Спецвыпуск (00137). – С. 156–162
37. Memory device breaks high-temperature performance record [Электронный ресурс] // Physics World. — 2026. –Режим доступа: <https://physicsworld.com/a/memory-device-breaks-high-temperature-performance-record/>.
38. Burr G. W. Neuromorphic Computing Using Non-Volatile Memory / G. W. Burr, R. M. Shelby, A. Sebastian, S. Kim, S. Kim, S. Sidler, K. Virwani, M. Ishii, P. Narayanan, A. Fumarola, L. L. Sanches, I. Boybat, M. Le Gallo, K. Moon, J. Woo, H. Hwang, Y. Leblebici // Advances in Physics: X. — 2017. — Vol. 2. — No. 1. — P. 89–124.
39. Jo S. H. Nanoscale Memristor Device as Synapse in Neuromorphic Systems / S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, W. Lu // Nano Letters. — 2010. — Vol. 10. — No. 4. — P. 1297–1301.
40. Zhou H. A Review of Memristor-Based Computing in Memory Accelerators / H. Zhou, J. Liu, D. Feng, W. Tong // Computing Magazine of the CCF. — 2025. — Vol. 1. — No. 6. — P. 18–27.
41. Елисеев, Н. Мемристоры и кроссбары: нанотехнологии для процессоров / Н. Елисеев // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2010. – № 8. – С. 84–89.
42. Wang Zh. Reinforcement learning with analogue memristor arrays / Zh. Wang // Nature Electronics. – 2019. – Vol. 2. – P. 115–124.
43. Zhou Y. Associative Memory for Image Recovery with a High-Performance Memristor Array / Y. Zhou // Advanced Science News. – 2019. – V.1900155. – P. 1–7.

44. Chen H. Biological Function Simulation in Neuromorphic Devices: From Synapse and Neuron to Behavior / H. Chen, H. Li, T. Ma, S. Han, Q. Zhao // *Science and Technology of Advanced Materials*. — 2023. — Vol. 24. — No. 1. — P. 2183712.
45. Kumar A. Recent advancements in metal oxide-based hybrid nanocomposite resistive random-access memories for artificial intelligence / A. Kumar, K. Bhardwaj, S.P. Singh, Y. Lee, S. Lee, M. Kumar, S.K. Sharma // *InfoMat*. — 2025. — Vol. 7, No. 3. — P. e12644.
46. Zhang G. Functional Materials for Memristor-Based Reservoir Computing: Dynamics and Applications / G. Zhang, J. Qin, Y. Zhang, G. Gong, Z.-Y. Xiong, X. Ma, Z. Lv, Y. Zhou, S.-T. Han // *Adv. Funct. Mater.* — 2023. — Vol. 33. — No. 42. — P. 2302929.
47. Sun B. Memristor-Based Artificial Chips / B. Sun, Y. Chen, G. Zhou, Z. Cao, C. Yang, J. Du, X. Chen, J. Shao // *ACS Nano*. — 2024. — Vol. 18, No. 1. — P. 14–27.
48. Zahoor, F. Resistive random access memory (RRAM): an overview of materials, switching mechanism, performance, multilevel cell (MLC) storage, modeling, and applications / F. Zahoor, T. Z. Azni Zulkifli, F. A. Khanday // *Nanoscale Research Letters*. — 2020. — Vol. 15. — Art. 90.
49. Gao L. Memristor Modeling: Challenges in Theories, Simulations, and Device Variability / L. Gao, Q. Ren, J. Sun, S.-T. Han, Y. Zhou // *Journal of Materials Chemistry C*. — 2022. — Vol. 9 — No. 47. — P. 16859–16884.
50. Baroni A. Enhancing RRAM Reliability: Exploring the Effects of Al Doping on HfO₂-Based Devices / A. Baroni, E. Pérez, K. Dorai Swamy Reddy, S. Pechmann, Ch. Wenger, D. Ielmini, C. Zambelli // *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*. — 2025. — Vol. 25, No. 3. — P. 379–392.
51. Jin S. Statistical Analysis of Uniform Switching Characteristics of Ta₂O₅-Based Memristors by Embedding In-Situ Grown 2D-MoS₂ Buffer Layers / S. Jin, J.-D. Kwon, Y. Kim // *Materials*. — 2021. — Vol. 14. — No. 21. — P. 6275.
52. Mukherjee S. Self-Contained Analog Switching in AgHfO_{3-x} Memristor with Lattice-Sourced Ag Filament for Reliable Synaptic Behavior and Associative

Learning / S. Mukherjee, M. M. Ganaie, A. Chatterjee, A. Kumar, S. Sahu, M. Saliba, M. Kumar // Small. — 2025. — Vol. 21. — No. 37. — P. e05032.

53. Sun W. A Hardware Security Architecture: PUFs (Physical Unclonable Functions) Using Memristor / W. Sun, J. Lee, D. Kim, Y. Choi // 2021 IEEE Region 10 Symposium (TENSYP), Jeju, Korea, Republic of. — 2021. — P. 1–4.

54. Shi, L. Research progress on solutions to the sneak path issue in memristor crossbar arrays / L. Shi, G. Zheng, B. Tian, B. Dkhil, C. Duan // Nanoscale Advances. — 2020. — T. 2. — № 5. — C. 1811–1827.

55. Ilin, A. S. Memristors for neuromorphic computing systems: basic parameters and methods of their optimization / A. S. Ilin, A. N. Matsukatova, M. N. Martyshov, A. V. Emelyanov, V. V. Rylkov, V. A. Demin, P. A. Forsh, P. K. Kashkarov, M. V. Kovalchuk // Physics-USpekhi. — 2026. — T. 69. — C. 344–356.

56. Shah Zayed Riam. Sneak path current modeling in memristor crossbar arrays for analog in-memory computing / Shah Zayed Riam, Zhenlin Pei, Kyle Mooney, Chenyun Pan, Na Gong, Jinhui Wang // Emerging Technologies. — 2026 — V. 3. — P. 1–11.

57. Martyshov, M. N. Multifilamentary character of anticorrelated capacitive and resistive switching in memristive structures based on $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ nanocomposite / M. N. Martyshov, A. V. Emelyanov, V. A. Demin, K. E. Nikiruy, A. A. Minnekhanov, S. N. Nikolaev, A. N. Taldenkov, A. V. Ovcharov, M. Yu. Presnyakov, A. V. Sitnikov, A. L. Vasiliev, P. A. Forsh, A. B. Granovskiy, P. K. Kashkarov, M. V. Kovalchuk, V. V. Rylkov // Physical Review Applied. — 2020. — Vol. 14. — Art. 034016.

58. Николаев, С. Н. Свойства мемристивных структур на основе нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, синтезированных на SiO_2/Si -подложках / С. Н. Николаев, А. В. Емельянов, Р. Г. Чумаков, В. В. Рыльков, А. В. Ситников, М. Ю. Пресняков, Е. В. Кукуева, В. А. Демин // Журнал технической физики. — 2020. — Т. 90 — С. 257–263.

59. Никонов, А. Е. Электрические свойства нанокompозитов $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}\text{-LiNbO}_3$ и мемристорных структур на их основе : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 1.3.8 / Никонов Александр Евгеньевич. — Воронеж, 2023. — 144 с.

60. Никируй, К. Э. Прецизионный алгоритм переключения мемристора в состояние с заданным сопротивлением / К. Э. Никируй, А. В. Емельянов, В. А. Демин, В. В. Рыльков, А. В. Ситников, П. К. Кашкаров // Письма в Журнал технической физики. — 2018. — Т. 44, № 10. — С. 20–28.

61. Rylkov, V. V. Properties of granular $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ and $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ nanocomposites: manifestation of superferromagnetic ordering effects / V. V. Rylkov, A. V. Sitnikov, S. N. Nikolaev, V. A. Demin, A. N. Taldenkov, M. Yu. Presnyakov, A. V. Emelyanov, A. L. Vasiliev, Yu. E. Kalinin, A. S. Bugaev, V. V. Tugushev, A. B. Granovsky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2018. — Vol. 459. — P. 197–201.

62. Ильясов, А. И. Массивы нанокompозитных кроссбар-мемристоров для реализации формальных и импульсных нейроморфных систем / А. И. Ильясов, К. Э. Никируй, А. В. Емельянов, К. Ю. Черноглазов, А. В. Ситников, В. В. Рыльков, В. А. Демин // Российские нанотехнологии. — 2022. — Т. 17, № 1. — С. 89–97.

63. Iliasov, A. I. Adapted MLP-Mixer network based on crossbar arrays of fast and multilevel switching $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ nanocomposite memristors / A. I. Iliasov, A. N. Matsukatova, A. V. Emelyanov, P. S. Slepov, K. E. Nikiruy, V. V. Rylkov // Nanoscale Horizons. — 2024. — Vol. 9, № 2. — P. 238–247.

64. Никируй, К. Э. Эффект резистивного переключения в нанокompозитных структурах на основе ниобата лития с гранулами CoFe : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 1.3.8 / Никируй Кристина Эрнестовна. — М., 2022. — 136 с.

65. Nikolaev, S. Features of the resistive switching of memristors based on a $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ nanocomposite with a Ni electrode: influence of temperature and magnetic field / S. Nikolaev, A. I. Iliasov, D. V. Ichetkin, A. V. Emelyanov,

S. Yu. Shabanov, A. V. Sitnikov, V. A. Demin, A. B. Granovsky, V. V. Rylkov // Nanobiotechnology Reports. — 2025. — Vol. 20. — № 1. — P. 93–99.

66. Ситников, А. В. Электрические и магнитные свойства наногетерогенных систем металл-диэлектрик: дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / Ситников Александр Викторович. – Воронеж, 2010.

67. Ситников, А. В. Влияние нанокompозитов на мемристивные свойства конденсаторных структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ / А. В. Ситников, Ю. Е. Калинин, И. В. Бабкина, А. Е. Никонов, Д. С. Погребной, **А. Р. Шакуров** // Журнал технической физики. — 2025. — Т. 95. — С. 6.

68. Бабкина, И. В. Мемристивные свойства конденсаторных структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ / И. В. Бабкина, А. В. Ситников, Ю. Е. Калинин, А. Е. Никонов, А. В. Ампилогов, **А. Р. Шакуров**, В. В. Рыльков // Физика твёрдого тела. — 2025. — Т. 67, № 5. — С. 817–822.

69. Rylkov, V. V. Tunneling anomalous Hall effect in nanogranular CoFe-B-Al-O films in the vicinity of metal-insulator transition / V. V. Rylkov, S. N. Nikolaev, K. Yu. Chernoglazov, V. A. Demin, A. V. Sitnikov, M. Yu. Presnyakov, A. L. Vasiliev, N. S. Perov, A. S. Vedeneev, Yu. E. Kalinin, V. V. Tugushev, A. B. Granovsky // Phys. Rev. B. — 2017. — Vol. 95. — Art. 144202.

70. Ситников, А. В. Влияние кислорода и паров воды на структурные превращения в наногранулированных композитах $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ / А. В. Ситников, И. В. Бабкина, Ю. Е. Калинин, А. Е. Никонов, М. Н. Копытин, **А. Р. Шакуров**, Д. С. Погребной, В. В. Рыльков // Физика твёрдого тела. — 2021. — Т. 63. — С. 1837–1843.

71. Гриднев, С. А. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С. А. Гриднев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней. — Москва: ООО «Издательство „БИНОМ. Лаборатория знаний“», 2012. — 358 с.

72. Grammatikopoulos, S. Cu-induced crystallization of Si in CuSi alloyed films and the formation of natural multilayers by oxidation / S. Grammatikopoulos, S. D. Pappas, D. Trachylis, V. Kapaklis, P. Pouloupoulos, N. Yahya, C. Politis,

M. Velgakis // Journal of Surfaces and Interfaces of Materials. — 2013. — Vol. 1, no. 2. — P. 136.

73. Ситников, А. В. Влияние электрического поля на электротранспортные свойства нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ / А. В. Ситников, Ю. Е. Калинин, И. В. Бабкина, А. Е. Никонов, Д. С. Погребной, **А. Р. Шакуров** // Журнал технической физики. — 2025. — Т. 95, № 1. — С. 107–113.

74. Stognei, O. V. Resistive and magnetoresistive properties of granular amorphous CoFeB-SiOn composites / O. V. Stognei, Yu. E. Kalinin, A. V. Sitnikov, I. V. Zolotukhin, A. V. Slyusarev // Physics of Metals and Metallography. — 2001. — Vol. 91. — P. 21–28.

75. Ситников, А. В. Магнитные свойства и особенности формирования структуры наногранулированных композитов металл-диэлектрик / А. В. Ситников // Материаловедение. — 2010. — № 3. — С. 49–61.

76. Калинин, Ю. Е. Исследование магнитных свойств микро- и нанонеоднородных систем / Ю. Е. Калинин, А. Т. Пономаренко, А. В. Ситников, О. В. Стогней // Физика и химия обработки материалов. — 2001. — № 5. — С. 14.

77. Рыльков, В. В. Транспортные свойства магнитных наногранулированных композитов с диспергированными ионами в изолирующей матрице / В. В. Рыльков, А. В. Емельянов, С. Н. Николаев, К. Э. Никируй, А. В. Ситников, Е. А. Фадеев, В. А. Демин, А. Б. Грановский // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2020. — Т. 158, № 1. — С. 164–183.

78. Дровосеков, А. Б. Особенности поведения линии ЭПР ($g \approx 4,3$) в магнитных наногранулярных композитах / А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, Д. А. Зигануров, А. В. Ситников, С. Н. Николаев, В. В. Рыльков // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2023. — Т. 164, № 4. — С. 650–661.

79. Калинин, Ю. Е. Электрические свойства аморфных гранулированных нанокompозитов / Ю. Е. Калинин, А. М. Кудрин, М. Н. Пискарева,

А. В. Ситников, А. К. Звездин // Перспективные материалы. — 2007. — № 3. — С. 1–8.

80. Калинин, Ю. Е. Транспортные свойства нанокompозитов металл-диэлектрик / Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней // Вестник Воронежского государственного технического университета. — 2007. — Т. 3, № 11. — С. 6–17.

81. Черноглазов, К. Ю. Структурные и электрофизические свойства композитных мемристоров на основе матрицы LiNbO_3 с разными наногранулами: Co-Fe-B и CoFe / К. Ю. Черноглазов, Р. Г. Чумаков, Е. В. Храмов, К. Э. Никируй, А. В. Ситников, В. А. Демин, Э. М. Пашаев, В. В. Рыльков // Физика твёрдого тела. — 2023. — Т. 65, № 9. — С. 1602–1610.

82. Бабкина, И. В. Влияние термообработки на стабильность наноразмерных многослойных структур $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{34}(\text{SiO}_2)_{66}/\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$ / И. В. Бабкина, М. Н. Волочаев, О. В. Жилова, Ю. Е. Калинин, М. А. Каширин, А. В. Ситников, М. В. Чехонадских, Л. И. Янченко // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2020. — Т. 84, № 9. — С. 1293–1296.

83. Дунец, О. В. Электрические и магнитные свойства мультислойных структур на основе композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{33,9}(\text{SiO}_2)_{66,1}$ / О. В. Дунец, Ю. Е. Калинин, М. А. Каширин, А. В. Ситников // Журнал технической физики. — 2013. — Т. 83, № 9. — С. 114–120.

84. Насыров, К.А. Механизмы переноса электронов и дырок в диэлектрических пленках / К.А. Насыров, В.А. Гриценко // УФН. — 2013. — Т. 183. — № 10. — С. 1099-1114.

85. Гудков, С.И. Электропроводность и интерфейсные явления в тонкопленочных гетероструктурах на основе ниобата лития и танталата лития / С.И. Гудков, А.В. Солнышкин, Р.Н. Жуков, Д.А. Киселев, Е.М. Семенова, А.Н. Белов // Физика твердого тела. — 2023. — Т. 65. — № 4. — С. 577–586.

86. Физические величины: Справочник/ А.П.Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.; Энергоатомиздат, 1991. -1232 с

87. Ситников, А. В. Аномальная релаксация резистивных состояний мемристивных структур на основе нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ / А. В. Ситников, А. В. Емельянов, А. Е. Никонов, К. Э. Никируй, К. Ю. Черноглазов, Д. В. Ичёткин, А. И. Ильясов, С. Н. Николаев, В. А. Демин, А. С. Веденеев, Ю. Е. Калинин, В. В. Рыльков // Материалы XXVI Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника» / под ред. М. Л. Тимошенко, В. В. Шеина. — Нижний Новгород: Издательство Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, 2022. — С. 362.

88. Gorshkov, O. N. Resistive switching in metal–insulator–metal structures based on germanium oxide and stabilized zirconia / O. N. Gorshkov, I. N. Antonov, A. I. Belov, A. P. Kasatkin, A. N. Mikhailov // Technical Physics Letters. — 2014. — Vol. 40, № 2. — P. 101–103.

89. Guseinov, D. V. Filamentary model of bipolar resistive switching in capacitor-like memristive nanostructures on the basis of yttria-stabilised zirconia / D. V. Guseinov, D. I. Tetelbaum, A. N. Mikhailov, A. I. Belov, M. E. Shenina, D. S. Korolev, I. N. Antonov, A. P. Kasatkin, O. N. Gorshkov, E. V. Okulich, V. I. Okulich, A. I. Bobrov, N. V. Malekhonova, D. A. Pavlov, E. G. Gryaznov // International Journal of Nanotechnology. — 2017. — Vol. 14, No. 7–8. — P. 604–617.

90. Mikhaylov, A. N. Resistive switching in metal-oxide memristive materials and devices / A. N. Mikhaylov, M. N. Koryazhkina, D. S. Korolev, A. I. Belov, E. V. Okulich, V. I. Okulich, I. N. Antonov, R. A. Shuisky, D. V. Guseinov, K. V. Sidorenko, M. E. Shenina, E. G. Gryaznov, S. V. Tikhov, D. O. Filatov, D. A. Pavlov, D. I. Tetelbaum, O. N. Gorshkov, B. Spagnolo // Metal Oxides for Non-volatile Memory / ed. by P. Dimitrakakis, I. Valov, S. Tappertzhofen. — Elsevier, 2022. — Ch. 2. — P. 33–78.

91. Yeon, H. Alloying conducting channels for reliable neuromorphic computing / H. Yeon, P. Lin, C. Choi, S. H. Tan, Y. Park, D. Lee, J. Lee, F. Xu, B. Gao, H. Wu, H. Qian, Y. Nie, S. Kim, J. Kim // Nature Nanotechnology. — 2020. — T. 15. — C. 574.

92. Никируй К. Э. Формирование массива мемристивных кроссбар-структур на базе нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ / К. Э. Никируй, А. В. Емельянов, В. В. Рыльников, А. В. Ситников, М. Ю. Пресняков, Е. В. Кукуева, Ю. В. Грищенко, А. А. Миннеханов, К. Ю. Черноглазов, С. Н. Николаев, И. А. Черных, М. Л. Занавескин, В. А. Демин // Радиотехника и электроника. – 2019. – Том 64. – № 10. – С. 1019–1024.

93. Belmonte, A. Impact of the electronic band structure on the reliability of triple layer a-VMCO devices / A. Belmonte, B. Govoreanu, S. Subhechha, L. Di Piazza, L. Goux, G. S. Kar // 2017 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS). — Monterey, CA, USA, 2017. — P. PM-10.1–PM-10.5.

94. Celano, U. Evidences of areal switching in Vacancy-Modulated Conductive Oxide (VMCO) memory / U. Celano, C. Gastaldi, B. Govoreanu, O. Richard, H. Bender, L. Goux, G. S. Kar, W. Vandervorst // Microelectron. Eng. — 2017. — № 178. — P. 122.

95. Mikhaylov, A. Multilayer Metal-Oxide Memristive Device with Stabilized Resistive Switching / 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. — 2020. — № 5. — Art. 1900607.

96. Woo, J. Electrical and reliability characteristics of a scaled (~ 30 nm) tunnel barrier selector ($\text{W}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TaO}_x/\text{TiO}_2/\text{TiN}$) with excellent performance ($J_{\text{MAX}} > 10^7 \text{ A/cm}^2$) / J. Woo, J. Song, K. Moon, J. H. Lee, E. Cha, A. Prakash, D. Lee, S. Lee, J. Park, Y. Koo, C. G. Park, H. Hwang // 2014 Symposium on VLSI Technology (VLSI-Technology): Digest of Technical Papers. — Honolulu, HI, USA, 2014. — P. 1.

97. Lee, W. Varistor-type bidirectional switch ($J_{\text{MAX}} > 10^7 \text{ A/cm}^2$, selectivity $\sim 10^4$) for 3D bipolar resistive memory arrays / W. Lee, J. Park, J. Shin, J. Woo, S. Kim, G. Choi, S. Jung, S. Park, D. Lee, E. Cha, H. D. Lee, S. G. Kim, S. Chung, H. Hwang // 2012 Symposium on VLSI Technology (VLSIT). — 2012. — P. 37–38.

98. Choi, B. J. Trilayer tunnel selectors for memristor memory cells / B. J. Choi, J. Zhang, K. Norris, G. Gibson, K. M. Kim, W. Jackson, M.-X. M. Zhang, Z. Li, J. J. Yang, R. S. Williams // *Adv. Mater.* — 2016. — N. 28. — P. 356–362.

99. Kawahara, A. An 8 Mb multi-layered cross-point ReRAM macro with 443 MB/s write throughput / A. Kawahara, R. Azuma, Y. Ikeda, K. Kawai, Y. Katoh, Y. Hayakawa, K. Tsuji, S. Yoneda, A. Himeno, K. Shimakawa, T. Takagi, T. Mikawa, K. Aono // *IEEE Journal of Solid-State Circuits.* – 2013. – Vol. 48. – P. 178.

100. Kalinin, Yu. E. Electrical properties of amorphous $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ nanocomposites / Yu. E. Kalinin, A. N. Remizov, A. V. Sitnikov // *Phys. Solid State.* — 2004. — Vol. 46. — P. 2146–2152.

101. Тихов, С. В. Электрофизические характеристики многослойных мемристивных наноструктур на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония и оксида тантала / С. В. Тихов, А. И. Белов, Д. С. Королев, И. Н. Антонов, А. А. Сушков, Д. А. Павлов, Д. И. Тетельбаум, О. Н. Горшков, А. Н. Михайлов // *Журнал технической физики.* — 2020. — Т. 90, № 2. — С. 298–304.

102. Павлов, Н. Н. Неорганическая химия / Н. Н. Павлов. – Москва: Высшая школа, 1986 — 335 с.

Приложение А

Параметры получения исследуемых партий образцов

№	Операция	Время процесса, мин	Давление активного газа 1 (аргон), *10 ⁻⁴ (%)	Давление активного газа 2 (кислород), *10 ⁻⁵ (%)	Напряжение на аноде, кВ	Ток плазмы, мА	Ток компенсатора, А	Вращение
LiNbO ₃								
2557	Спыливание LiNbO ₃	15	3,9 (20%)	1,9 (19%)	2	100	4,2	-
	Ионная очистка (ИО)	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 оборот – 5 минут
	Напыление LiNbO ₃	60	3,9 (20%)	1,9 (19%)	2	100	4,2	-
LiNbO ₃ (50 слоев)								
2650	Спыл. LiNbO ₃	45	4,8 (8%)	61 (12%)	2	80	4,2	-
	ИО	2 прохода	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. LiNbO ₃	480	4,8 (8%)	61 (12%)	2	80	4,2	1 об. – 20 мин.
ZrO ₂ (Y)								
2598	Спыл. ZrO ₂ (Y)	60	3,9 (20%)	1,9 (19%)	2	100	4,2	-
	ИО	3 прохода	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)	180	3,9 (20%)	1,9 (19%)	2	100	4,2	-

Si (50 слоев)								
2639	Спыл. Si	30	4,8 (8%)	61 (12%)	2	70	4,2	-
	ИО	2 прохода	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. Si	480	4,8 (8%)	61 (12%)	2	70	4,2	1 об. – 20 мин.
Ta ₂ O ₅								
2842	Спыл. Ta ₂ O ₅	30	3,9 (20%)	12 (75%)	2	100	-	-
	ИО	3	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. Ta ₂ O ₅	120	3,9 (20%)	12 (75%)	2	100	-	-
Nb ₂ O ₅								
2843	Спыл. Nb ₂ O ₅	30	3,9 (20%)	12 (75%)	2	100	-	-
	ИО	3 прохода	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. Nb ₂ O ₅	120	3,9 (20%)	12 (75%)	2	100	-	-
V ₂ O ₅								
2932	Спыл. V ₂ O ₅	30	3,9 (20%)	12 (75%)	2	100	-	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. V ₂ O ₅	120	3,9 (20%)	12 (75%)	2	100	-	-
Cr ₂ O ₅								
2841	Спыл. Cr ₂ O ₅	30	3,9 (20%)	12 (75%)	2	100	-	-
	ИО	3 прохода	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. Cr ₂ O ₅	120	3,9 (20%)	12 (75%)	2	100	-	-
CoFeB+15LiNbO ₃ /Si								

2148	Спыл. композита	30	3,9 (20%)	-	2	100	4,0	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композита	60	3,9 (20%)	-	2	100	4,0	-
CoFeB+15SiO ₂								
2556	Спыл. композ.	15	3,9 (20%)	0,7 (6%)	2	100	4,0	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композ.	120	3,9 (20%)	0,7 (6%)	2	100	4,0	-
CoFe+15SiO ₂								
2773	Спыл. композ.	15	3,9 (20%)	0,7 (6%)	2	100	4,2	-
	ИО	3 прохода	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композ.	120	3,9 (20%)	0,7 (6%)	2	100	4,2	-
Co+15SiO ₂								
2774	Спыл. композ.	30	3,9 (20%)	0,7 (6%)	2	100	4,2	-
	ИО	3 прохода	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композ.	120	3,9 (20%)	0,7 (6%)	2	100	4,2	-
CoFe+15SiO ₂ /ZrO ₂ (Y) (50 слоёв)								
2935	Спыл. композ.	15	9,2 (17%)	42 (7%)	1,5	60	4,2	-
	Спыл. ZrO ₂ (Y)			-	2	50	4,2	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композ.	500	9,2 (17%)	42 (7%)	1,5	60	4,2	1 об. – 10 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)			-	2	50	4,2	1 об. – 10 мин.

CoFeB+15SiO ₂ /ZrO ₂ (Y) (50 слоёв)								
2936	Спыл. композ.	15	9,2 (17%)	42 (7%)	1,5	60	4,2	-
	Спыл. ZrO ₂ (Y)			-	2	50	4,2	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композ.	500	9,2 (17%)	42 (7%)	1,5	60	4,2	1 об. – 10 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)			-	2	50	4,2	1 об. – 10 мин.
ZrO ₂ (Y)/Cr (50 слоёв)								
2937	Спыл. Cr	15	9,2 (17%)	42 (7%)	1,5	60	4,2	-
	Спыл. ZrO ₂ (Y)			-		50	-	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. Cr	500	9,2 (17%)	42 (7%)	1,5	60	4,2	1 об. – 10 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)			-	1,5	50	-	1 об. – 10 мин.
ZrO ₂ (Y)/Nb ₂ O ₅ (50 слоёв)								
2939	Спыл. ZrO ₂ (Y)	15	9,2 (17%)	12 (75%)	1,5	60	4,2	-
	Спыл. Nb		42 (7%)			50	-	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)	500	9,2 (17%)	12 (75%)	1,5	60	4,2	1 об. – 10 мин.
	Нап. Nb		42 (7%)			50	-	1 об. – 10 мин.
Nb ₂ O ₅ /Cr (50 слоёв)								
2940	Спыл. Nb	15	42 (7%)	12 (75%)	1,5	50	-	-
	Спыл. Cr					50	-	-

	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. Nb	500	42 (7%)	12 (75%)	1,5	50	-	1 об. – 10 мин.
	Нап. Cr					50	-	1 об. – 10 мин.
ZrO ₂ (Y)/Ta ₂ O ₅ (50 слоёв)								
2941	Спыл. ZrO ₂ (Y)	15	9,2 (17%)	12 (75%)	1,5	60	4,2	-
	Спыл. Ta		42 (7%)			50	-	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)	500	9,2 (17%)	12 (75%)	1,5	60	4,2	1 об. – 10 мин.
	Нап. Ta		42 (7%)			50	-	1 об. – 10 мин.
Ta ₂ O ₅ /Cr (50 слоёв)								
2942	Спыл. Ta	15	42 (7%)	12 (75%)	1,5	50	-	-
	Спыл. Cr					50	-	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. Ta	500	42 (7%)	12 (75%)	1,5	50	-	1 об. – 10 мин.
	Нап. Cr					50	-	1 об. – 10 мин.
Cu/CoFeB + 15SiO ₂ /LiNbO ₃ /Cr/Cu/Cr/ситалл								
2453	Спыл. LiNbO ₃ .	15	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,2	100	4,2	-
	Спыл. композ.	60	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. - 5 мин.
	Нап. LiNbO ₃	3 прохода	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,2	100	4,2	1 об. - 5 мин.
	Нап. композ.	15	3,9(20%)	0,7 (6%)	2,0	100	4,2	-

Cu/CoFeB + 15SiO ₂ /ZrO ₂ (Y)/Cr/Cu/Cr/ситалл								
2600	Спыл. ZrO ₂ (Y).	15	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	Спыл. композ.	30	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. - 5 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)	3 прохода	3,9(20%)	-	2,0	100	4,2	1 об. - 5 мин.
	Нап. композ.	15	3,9(20%)	0,7 (6%)	2,0	100	4,2	-
Cu/CoFe-SiO ₂ /ZrO ₂ (Y)/Cr/Cu/Cr								
2615	Спыл. ZrO ₂ (Y)	15	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	Спыл. композ.	60	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)	3 прохода	3,9(20%)	-	2,0	100	4,2	1 об-5 мин
	Нап. композ.	15	3,9(20%)	0,7 (6%)	2,0	100	4,2	-
Cu/Co-SiO ₂ /ZrO ₂ (Y)/Cr/Cu/Cr								
2618	Спыл. ZrO ₂ (Y)	15	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-

	Спыл. композ.	30	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)	3 прохода	3,9(20%)	-	2,0	100	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композ.	15	3,9(20%)	0,7 (6%)	2,0	100	4,2	-
Cu/CoFeB + 15SiO ₂ /LiNbO ₃ /Si/Cr/Cu/Cr/ситалл								
2565	Спыл. LiNbO ₃ .	15	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	Спыл. Si.	15	3,9(20%)	-	2,0	100	4,2	-
	Спыл. композ.	30	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2	60	4,2	1 об. -5 мин.
	Нап. Si.	1 проход	3,9(20%)	-	2,0	100	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. LiNbO ₃	3 прохода	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композ.	15	3,9(20%)	0,7 (6%)	2,0	100	4,2	-
Cu/CoFeB + 15SiO ₂ /LiNbO ₃ /Ta ₂ O ₃ /Cr/Cu/Cr/ситалл								
2561	Спыл. LiNbO ₃ .	15	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-

	Спыл Ta	15	3,9(20%)	12 (75%)	2,0	100		
	Спыл. композ.	10	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2,0	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. Ta	1 проход	3,9(20%)	12 (75%)	2,0	100		1 об. – 5 мин.
	Нап. LiNbO ₃	3 прохода	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,2	100	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композ.	15	3,9(20%)	0,7 (6%)	2,0	100	4,2	-
Cu/CoFeB + 15SiO ₂ /ZrO ₂ (Y)/Ta ₂ O ₃ /Cr/Cu/Cr/ситалл								
2604	Спыл. ZrO ₂ (Y)	15	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	Спыл Ta	30	3,9(20%)	12 (75%)	2,0	100		
	Спыл. композ.	15	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2,0	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. Ta	1 проход	3,9(20%)	12 (75%)	2,0	100	-	1 об. – 5 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)	3 прохода	3,9(20%)	-	2,2	100	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композ.	15	3,9(20%)	0,7 (6%)	2,0	100	4,2	-

Cu/CoFeB + 15SiO ₂ /ZrO ₂ (Y)/Nb ₂ O ₃ /Cr/Cu/Cr/ситалл								
2610	Спыл. ZrO ₂ (Y)	15	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	Спыл Nb	30	3,9(20%)	12 (75%)	2,0	100	-	-
	Спыл. композ.	15	3,9(20%)	1,9 (19%)	2,0	100	4,2	-
	ИО	1 проход	3,1 (16%)	-	2,0	60	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. Nb	1 проход	3,9(20%)	12 (75%)	2,0	100	-	1 об. – 5 мин.
	Нап. ZrO ₂ (Y)	3 прохода	3,9(20%)	-	2,2	100	4,2	1 об. – 5 мин.
	Нап. композ.	15	3,9(20%)	0,7 (6%)	2,0	100	4,2	-

Дано:

Концентрация металлической фазы (X) = 20 ат. %

Растворенных атомов Co+Fe = 10^{22} см.⁻³

Диаметр гранулы (d_0) = 3 нм.

Таблица Б.1 -Массовые доли $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{20}(\text{SiO}_2)_{80}$

[illegible]

Итого: 100			2561, 6	100			32,79	100
------------	--	--	------------	-----	--	--	-------	-----

Найти:

Диаметр частиц композита (d_1) - ?

Ход решения:

Так как диаметр гранулы = 3 нм, найдем объем диэлектрика, приходящегося на одну гранулу:

$$V_{\text{гранулы}} = (4/3) \cdot \pi \cdot (d/2)^3 = (4/3) \cdot 3,14 \cdot (3/2)^3 = 14,13 \text{ нм}^3$$

$$V_{\text{SiO}_2} = (14,13 \cdot 87,3) / 13,7 = 90 \text{ нм}^3 = 0,9 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3.$$

Если мы имеем простую кубическую структуру расположения гранул, то каждому «кубику» принадлежит 1 металлическая гранула, на которую приходится 90 нм³ диэлектрика. То есть «кубик» имеет объем $90 + 14,13 = 104,13 \text{ нм}^3$. Длина стороны «кубика» $(104,13)^{1/3} = 4,7 \text{ нм}$. Диэлектрический зазор между гранулами $4,7 - 3 = 1,7 \text{ нм}$. Параметр элементарной ячейки кварца порядка 0,5 нм, значит можно считать, что между гранулами 3 элементарных ячейки.

На каждую гранулу приходится $10^{22} \cdot 0,9 \cdot 10^{-19} = 900$ растворенных атомов Со и Fe.

Допустим, что их растворено поровну: Со = 60 а. е. м. и Fe = 56 а. е. м. В среднем - 58 а. е. м. 1 а. е. м. = $1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$.

Общая масса растворенных атомов $900 \cdot 58 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 8,7 \cdot 10^{-20} \text{ г}$. При нуклеации образуется частица объемом $8,7 \cdot 10^{-20} / 8,4 = 1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 = 10 \text{ нм}^3$.

Значит, объем гранулы увеличится до $14 + 10 = 24 \text{ нм}^3$.

Ответ: Диаметр такой частицы $(24 \cdot 3 \cdot 8 / 4 \cdot 3,14)^{1/3} = 45,8^{1/3} = 3,6 \text{ нм}$

Т.о. диэлектрический зазор между гранулами уменьшится с 1,7 нм до 1,1 нм.

Приложение В

Таблица значений основных мемристивных и селекторных свойств исследованных образцов с $x=34$ ат.%

Номер напыления	Состав	U_{set} , В	U_{reset} , В	Значение R_{off}/R_{on}	Временная стабильность РС	Пластичность РС	Количество устойчивых циклов РП	$I(U)/I(U/2)$
2453	$Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Cr/Cu/Cr$	5	-3,5	234	Деградирует	Более 14 РС	Более 10^4	22,1 (при $U=3,9$ В)
	$Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Cr/Cu/Cr$ (термическая обработка 300 °C)	5	-4,5	60	Устойчивая	Более 14 РС	Более 10^4	-
2600	$Cu/(CoFeB)_x(SiO_2)_{100-x}/ZrO_2(Y)/Cr/Cu/Cr$	4,1	-3,7	18	Устойчивая	Более 16 РС	≈ 2500	28 (при $U=3$ В)
	$Cu/(CoFeB)_x(SiO_2)_{100-x}/ZrO_2(Y)/Cr/Cu/Cr$ (термическая обработка 300 °C)	3,9	-3,8	81,7	Устойчивая	Более 18 РС	≈ 2000	-
2615	$Cu/(CoFe)_x(SiO_2)_{100-x}/ZrO_2(Y)/Cr/Cu/Cr$	4,3	-3,4	92	Устойчивая	Более 14 РС	Более 10^4	-
2618	$Cu/(Co)_x(SiO_2)_{100-x}/ZrO_2(Y)/Cr/Cu/Cr$	3,6	-3	11,7	Устойчивая	Более 10 РС	Более 10^4	-

2565	$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{a-Si}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$	5,1	-5,5	171	Устойчивая	Более 14 РС	≈ 2000	10,6 (при $U=1,4$ В)
2561	$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$	6,6	-5,6	17,9	Устойчивая	Более 10 РС	Более 10^4	48,1 (при $U=3,6$ В)
2604	$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$	5,8	-5	145	Устойчивая	Более 15 РС	Более 10^4	57,5 (при $U=3,4$ В)
2610	$\text{Cu}/(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$	7,6	-7,6	126,9	Устойчивая	Более 16 РС	≈ 8000	73,6 (при $U=3,6$ В)