

На правах рукописи



НИКОНОВ Александр Евгеньевич

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ
Co₄₀Fe₄₀B₂₀-LiNbO₃ И МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУР НА
ИХ ОСНОВЕ**

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный технический университет»

Научный руководитель **Ситников Александр Викторович**,
доктор физико-математических наук,
доцент

Официальные оппоненты: **Удовиченко Сергей Юрьевич**,
д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры
прикладной и технической физики Тю-
менского государственного универси-
тета

Рябцев Станислав Викторович,
д.ф.-м.н, ведущий научный сотрудник
лаборатории электронного строения
твёрдого тела Воронежского государ-
ственного университета

Ведущая организация: Федеральное государственное авто-
номное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный
исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского»

Защита состоится «26» апреля 2023 г. в 14⁰⁰ часов в конференц-зале на заседании диссертационного совета 24.2.286.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», по адресу: г. Воронеж, Московский просп., 14, ауд 216.

С диссертацией можно ознакомиться в научно–технической библиотеке ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» и на сайте www.cchgeu.ru.

Автореферат разослан «10» марта 2023 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета  Стогней Олег Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Наногранулированные композиты (НК) металл-диэлектрик — это гетерогенные материалы, в которых металлические гранулы диаметром несколько нанометров хаотически распределены в объеме диэлектрической матрицы. Наноразмерное фрагментирование, существенно разнородных по своим электрическим свойствам фаз, обуславливает уникальные квантовые свойства нанокompозитов. К этим свойствам можно отнести гигантское магнитосопротивление, аномальный эффект Холла, аномально высокие значения эффекта Керра, высокие значения коэффициента поглощения СВЧ-излучения.

В настоящее время одно из амбициозных и наиболее активно развиваемых направлений в мире, в области конвергентных наук и информационных технологий, связано с разработкой аппаратных нейроморфных вычислительных систем (НВС), которые существенно более эффективны при малом энергопотреблении для решения когнитивных задач (распознавания образов и речи, планирования, принятия решений, прогнозирования и т.д.), чем современные вычислительные системы, базирующиеся на архитектуре фон Неймана. В этом отношении НВС на основе мемристивных матриц обладают существенным преимуществом, поскольку для моделирования синапса используется всего один резистивный элемент, способный под действием электрических импульсов изменять и сохранять свое сопротивление в некотором окне между высокоомным (R_{off}) и низкоомным (R_{on}) резистивными состояниями.

В случае структур на основе нанокompозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ был обнаружен комплекс практически значимых мемристивных свойств, (устойчивые резистивные переключения структуры М/НК/М если НК находится до порога перколяции, $R_{off}/R_{on} > 100$, количество циклов переключений более 10^6 , многоламельный механизм формирования каналов проводимости, возможность установления более 256 различных резистивных состояний и отсутствие процесса жесткой формовки структуры для инициации мемристивных свойств), что обусловило повышенное внимание к данной гетерогенной системе. Интенсивные исследования мемристивных свойств структур на основе данного композита, проводимые в последнее время коллективами Воронежского государственного технического института и Курчатовского института не дали исчерпывающего ответа на физическую природу данного явления. Таким образом, установление закономерностей влияния структуры, электрических свойств на мемристивные характеристики системы (М/НК/М) на основе нанокompозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ является **актуальной научной проблемой**.

Цель работы: выявить физические механизмы, влияющие на электрические свойства нанокompозита $Co_{40}Fe_{40}B_{20}-LiNbO_3$ (НК) вследствие добавления реактивных газов при синтезе гетерогенных пленок методом ионно-

лучевого распыления и термической обработки образцов. Установить взаимосвязь электрических свойств НК и мемристорных характеристик структур М/НК/М и М/НК/LiNbO₃/М, где М-металл.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Методом ионно-лучевого распыления (ИЛР) синтезировать пленки НК при различном парциальном давлением реактивных газов (O₂ и пары H₂O) от 0 % до 3 %.

2. Разработать технологические приемы получения лабораторных мемристорных конденсаторных структур М/НК/М и М/НК/LiNbO₃/М.

3. Выявить причину и закономерности влияния реактивных газов на удельное электрическое сопротивление и концентрационное положение порога протекания в пленках НК и конденсаторных структурах М/НК/М.

4. Установить зависимости изменения электрических характеристик мемристорных структур (отношение R_{off}/R_{on}; напряжение переключения R_{off} → R_{on} и R_{on} → R_{off}; стабильность индуцированных резистивных состояний) от состава и концентрации реактивных газов при синтезе НК.

5. Выявить влияние состава реактивных газов (O₂ и пары H₂O) и их парциального давления на термическую стабильность НК в интервале концентрации металлической фазы от 5 ат.% до 25 ат.%.

6. Определить взаимосвязь мемристорных свойств (отношение R_{off}/R_{on}; напряжение переключения R_{off} → R_{on} и R_{on} → R_{off}; стабильность индуцированных резистивных состояний) конденсаторных структур М/НК/М и М/НК/LiNbO₃/М от параметров их термической обработки.

7. Установить физическую природу влияния концентрационного и фазового состава композитов и омических контактов на величину остаточного электрического напряжения после полевого воздействия в системах М/НК/М и М/НК/LiNbO₃/М и корреляцию данного эффекта с характеристиками ВАХ исследуемых структур.

Научная новизна работы

1. Обнаружено, что добавление O₂ и паров H₂O в рабочий газ (Ar) в процессе формирования пленки композитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} методом ионно-лучевого распыления приводит к увеличению удельного электрического сопротивления и концентрации металлической фазы на пороге протекания гетерогенной системы за счет доокисления соединения LiNbO₃ и частичного окисления элементов металлических гранул образцов. Более интенсивно процесс окисления происходит при добавлении кислорода.

2. Показано, что порог протекания в перпендикулярной к плоскости пленки геометрии имеет существенно меньшую концентрацию атомов сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀, чем в плоскости пленки.

3. Выявлено, что температура кристаллизации диэлектрической фазы нанокompозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} увеличивается с ростом концентрации металлической фазы и уменьшается с увеличением степени окисле-

ния элементов гетерогенной структуры за счет введения в распылительную камеру кислорода и паров воды при синтезе пленок.

4. Предложена модель формирования диэлектрической прослойки на начальном этапе роста пленки нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на поверхности Cr, которая заключается в возможности реализации островкового и слоевого механизмов роста для металлической и диэлектрической фаз композита, соответственно.

5. Обнаружено, что структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$ при $x < 13$ ат.% после полевого воздействия имеют значительную величину (до 16 мВ) остаточного напряжения.

Практическая значимость

1. Показано, что оптимальный комплекс технических параметров мемристорных структур $\text{M}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{M}$: отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, напряжение переключения $R_{\text{off}} \rightarrow R_{\text{on}}$ и $R_{\text{on}} \rightarrow R_{\text{off}}$ и временная стабильность индуцированных резистивных состояний наблюдается при концентрации металлической фазы композита несколько ниже чем x , соответствующая порогу перколяции, а парциальное давление кислорода находится в диапазоне от 1% до 1,5% и паров H_2O от 1% до 2,5% от общего давления рабочего газа в процессе осаждения композита.

2. Выявлено, что отжиг структур $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ в диапазоне температур от 100 °C до 300 °C в течение 60 минут приводит к уменьшению отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ и увеличению напряжения переключения резистивных состояний, тогда как в структурах $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при температуре отжига 200 °C данные мемристорные свойства улучшаются.

3. Показано, что наличие В и электрических контактов $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ значительно понижают величину остаточного напряжения в образцах после полевого воздействия.

4. Выявлено, что процессы электромиграции ионов Li в структурах М/НК/М и М/НК/LiNbO₃/М существенно сказываются на зависимости ВАХ и временной стабильности индуцированных резистивных состояний сформированных при воздействии электрического поля высокой напряженности.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Увеличение парциального давления O_2 до 2,2% и паров H_2O от 0,5% до 3,2% при синтезе пленки нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ ИЛР приводит к сдвигу концентрационного положения порога протекания гетерогенной системы в сторону увеличения количества металлических атомов, что обусловлено доокислением диэлектрической матрицы и частичному окислению металлических гранул.

2. Различие в концентрации порога протекания для нормального и латерального направлений к плоскости пленки обусловлено размерным эффектом (расстояние между контактными площадками) и анизотропией формы металлических гранул (втянутая форма в нормальном к плоскости пленки направлении).

3. Температура кристаллизации диэлектрической фазы нанокomпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ увеличивается с ростом концентрации металлической фазы и уменьшается с увеличением степени окисления гетерогенной структуры.

4. Формирование диэлектрической прослойки на начальном этапе роста пленки нанокomпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на поверхности Cr связано с возможностью реализации островкового и слоевого механизмов роста для различных фаз композита.

5. Структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$ при $x < 13$ ат. % после полевого воздействия обладают значительной величиной (до 16 мВ) остаточного напряжения, обусловленного электромиграцией ионов Li, тогда как в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ содержащих бор, величина остаточного напряжения уменьшается за счет образования химических соединений атомов B с перколированными атомами Li.

Достоверность

Достоверность полученных результатов исследований определяется применением современных апробированных научно обоснованных методов и методик исследования, использованием современного исследовательского оборудования, привлечением взаимодополняющих методов исследования и статистической обработки результатов измерений, широкой апробацией результатов работы.

Апробация работы Основные результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: XXIV международный симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника» (Нижний Новгород, 10-13 марта 2020); LIV Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2020 (Санкт-Петербург, 16–21 марта 2020); VI международная научная конференция «Электронная компонентная база и микроэлектронные модули» (Республика Крым, г. Ялта, 28 сентября-3 октября 2020); 61 и 62-й отчетной научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов Воронежского государственного технического университета (Воронеж, апрель 2021 и 2022 г.).

Личный вклад автора

Обсуждение полученных результатов и подготовка работ к печати проводились при участии доктора физико-математических наук, доцента Ситни-

кова Александра Викторовича, доктора физико-математических наук, профессора Калинина Юрия Егоровича.

Автор принимал непосредственное участие в синтезе образцов, при анализе, систематизации, обсуждении результатов и подготовке статей к публикации. Экспериментальные данные по исследованию электрических, мемристивных свойств структур с функциональным покрытием на основе нанокompозитов, представленные в диссертации, получены автором лично.

Связь работы с научными программами и проектами

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

- проект «Твердотельные гетерогенные среды конструкционного и функционального назначения» в рамках базовой части государственного задания (проект № FZGM-2023-0006) (2023-2025 гг.)

- проект «Многоуровневый мемристивный элемент на базе наногранированного магнитного композита со встроенной оксидной прослойкой: механизма переключения, роль атомарной фазы в изолирующей матрице» грант № 19-29-03022мк Российского фонда фундаментальных исследований (2019-2022 гг.).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ, из них 4 - в изданиях, входящих в перечень ВАК, среди которых 1 статья, опубликованная в ведущих рецензируемых изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы из 143 наименований. Основная часть работы изложена на 144 страницах, содержит 75 рисунков и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования, описаны основные результаты и положения, выносимые на защиту, обосновывается достоверность полученных результатов, приводятся апробация работы, количество публикаций и структура работы.

В первой главе выполнен обзор литературных данных по теме диссертации, представлены краткие сведения о структуре, свойствах и механизмах формирования нанокompозитов металл-диэлектрик, рассмотрены механизмы резистивных переключений в различных мемристивных структурах с акцентом на функциональные слои из LiNbO_3 , проведен анализ известных механизмов проводимости диэлектриков в сильных электрических полях, особое внимание уделено мемристивным свойствам структур М/НК/М достигнутых ранее и не вошедших в представленную работу.

Во второй главе представлены методы получения композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, технологические приемы формирования мемристоривных структур М/НК/М и М/НК/ LiNbO_3 /М и методики исследования структуры, электрических и мемристорных свойств синтезированных образцов.

Пленки композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ были получены ионно-лучевым распылением составной мишени, где основой являлась пластина сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ размером $280 \times 80 \times 10$ мм³ на поверхности которой не равномерно вдоль ее длинной стороны крепились пластины ($80 \times 10 \times 2$ мм³) монокристаллического соединения LiNbO_3 в количестве 14 штук. Такая компоновка мишени позволяла получать композит $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с непрерывно изменяющейся концентрацией металлической фазы в диапазоне $10 \div 40$ ат. % в зависимости от взаимного расположения мишень-подложка. Были выбраны следующие параметры распыления: давление рабочего газа (Ar) $3.9 \cdot 10^{-4}$ Торр, ток плазмы 100 мА, напряжение на аноде 2 кВ, ток компенсатора 4.2 А. Основными варьируемыми параметрами были состав O_2 или H_2O и парциальное давление реактивных газов $1 \div 2.2$ % или $0.6 \div 3.2$ %, соответственно. Скорость напыления композита составляла ≈ 1 мкм/час. В качестве подложек использовался ситалл.

Структуры М/НК/М и М/НК/ LiNbO_3 /М были получены ионно-лучевым распылением соответствующих мишеней с осаждением пленок функциональных слоев через теневые маски. В качестве металлических контактов использовалась пленка Cu толщиной ~ 1 мкм или трехслойная структура Cr/Cu/Cr с толщинами слоев 0.1/1/0.1 мкм полученная в одном цикле нанесений с двух мишеней. Нижний контакт наносился на всю поверхность подложки, верхний через сетку с размером отверстий 0.4×0.2 мм² через металлическую сетку. Напыление нанокompозита проводилось через маску с диаметром отверстий 8 мм по технологии описанной выше. Прослойка LiNbO_3 осаждалась из соответствующей мишени на вращающуюся подложку со скоростью вращения 1 оборот

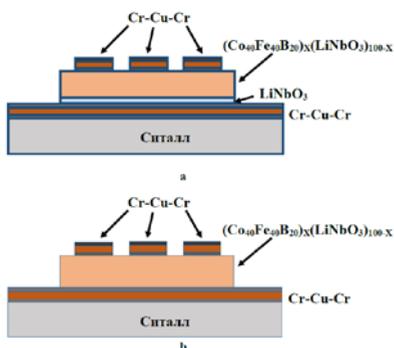


Рисунок 1 - Структура а - Cr/Cu/Cr/CoFeB+16LiNbO₃/LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл и б - Cr/Cu/Cr/CoFeB+16LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл

карусели за 5 минут. При этом толщина пленки составляла 5 нм за один проход в позиции напыления. Количество проходов варьировалось, но в основном составляло 3 прохода. Прослойка LiNbO₃ и композит (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} осаждались в одном технологическом цикле. Топология исследуемых мемристорных структур представлена на рисунке 1.

Структура пленок НК исследовалась с помощью просвечивающей (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) на микроскопе TITAN 80-300 TEM/STEM (FEI, US), при ускоряющем напряжении $U = 300$ кВ. Микроскоп оснащен Cs-зондовым корректором, высокоугловым кольцевым детектором темного поля (HAADF) (Fischione, США) и энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDX) (EDAX, США). Обработка изображений проводилась в программе обеспечения Digital Micrograph (Gatan, US) и TIA (FEI, US).

Исследования фазового состава НК проводились методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D2 Phaser ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.54$ Å) с применением программного обеспечения DIFFRAC.EVA3.0 с базой данных ICDD PDF Release 2012.

Состав остаточных газов в вакуумной камере измерялся квадрупольным масс-спектрометром Extorr XT-100, входящим в аналитическое оборудование вакуумной установки ионно-лучевого распыления, описанной выше.

Мемристорные свойства измерялись с помощью источника-измерителя Keithley Source Meter 2450 и зондовой станции Cascade Microtech PM5, обеспечивающей подключение к контактам образца путем перемещения зондов с точностью 3 мкм. Связь с устройством для измерения осуществлялась с помощью программы, созданной в среде LabVIEW.

Третья глава посвящена изучению структуры, электрических свойств нанокompозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} (НК) и мемристорных свойств структур М/НК/М и М/НК/LiNbO₃/М.

Нанокompозит (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} - сложная самоорганизующаяся система, на структуру и фазовый состав которой могут оказывать влияния огромное количество различных факторов. ПЭМ исследования поперечного сечения пленки нанокompозита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} подтвердили двухфазовую, наногранулированную структуру исследуемых образцов (ри-

сунок 2). Размер металлических гранул НК составляет $\approx 10\text{--}15$ нм в направлении роста и $\approx 2\text{--}4$ нм в плоскости подложки.

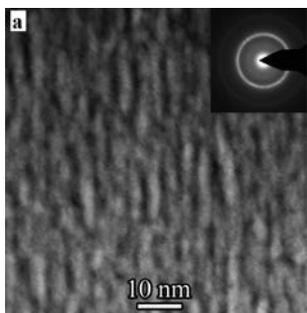


Рисунок - 2 HAADF STEM изображение поперечного сечения пленки композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ ($x = 48$ ат.%), полученного при парциальном давлении кислорода 1,4%

Электрические свойства композитов наиболее чувствительны к присутствию в рабочей атмосфере активных газов при ионно-плазменном напылении пленок.

Основным остаточным газом в вакуумной камере при безмасляной системе откочки являются пары воды. Влияние паров воды на электрические свойства композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, не проводились, хотя к элементам, входящим в состав данной гетероструктуры, он может быть весьма активен.

В эксперименте варьировались парциальные давления активных газов по отношению к аргону в пределах от 0,05 до 2,2 % для кислорода и от 0,03 до 3,2 % для паров воды. Состав остаточных газов в вакуумной камере измеряли квадрупольным масс спектрометром Extortg XT-100. По изменению состава рабочей атмосферы в процессе синтеза было выявлено, что и O_2 и пары H_2O приводят к доокислению диэлектрической матрицы и окислению атомов входящих в состав металлической фазы. При этом степень окисления Fe несколько больше чем атомов Co. Эти процессы приводят к значительному увеличению удельного сопротивления композита (рисунок 3). Причем влияние кислорода более значительно, чем паров воды.

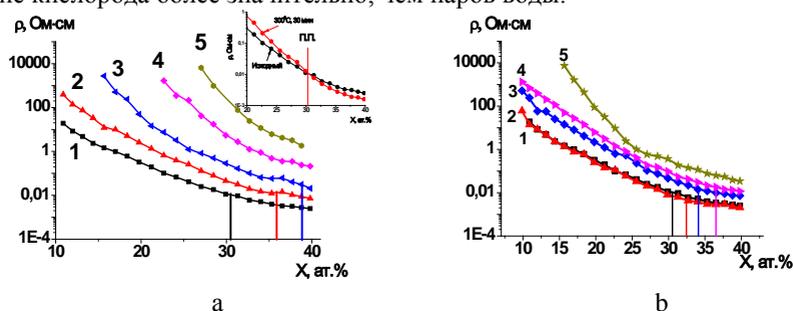


Рисунок - 3 Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ в плоскости пленки, полученных при различных парциальных давлениях кислорода: 1 – 0,05 %, 2 – 1,0 %, 3 – 1,4 %, 4 – 1,8 % и 5 – 2,2 % (а) и H_2O : 1 – 0,3 %, 2 – 0,6 %, 3 – 1,0 %, 4 – 2,0 % и 5 – 3,2 % (б). Вертикальные линии показывают концентрацию металлической фазы, соответствующую порогу протекания. Вставка: концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ при парциальном давлении кислорода 0,05 % в исходном состоянии и после термической обработки

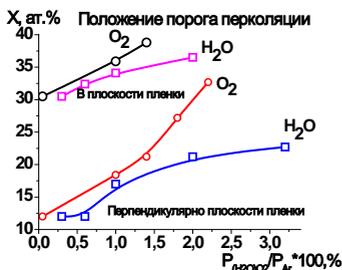


Рисунок - 4 Зависимости положения порога протекания нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ от парциального давления реактивных газов и различной геометрии измерения электрического сопротивления

существенного различия расстояний между омическими контактами при данных методах измерения электрических характеристик, эффектами подавления кулоновской блокады сильным поперечным электрическим полем и анизотропией формы гранул, имеющих вытянутую структуру в направлении роста пленки (рисунок 2).

Существенное изменение электрических свойств нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ при добавлении активных газов в процессе синтеза не могло не оказать влияние на мемристивные свойства структур типа М/НК/М, топология которой представлена на рисунке 1 б. Интегральные характеристики исследуемых параметров мемристивной структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}$ в зависимости от парциального давления O_2 и паров H_2O представлены на рисунке 5. Видно, что в случае добавления кислорода диапазон оптимальных свойств мемристоров лежит от 1% до 1,5 % и паров H_2O от 1% до 2,5 %.

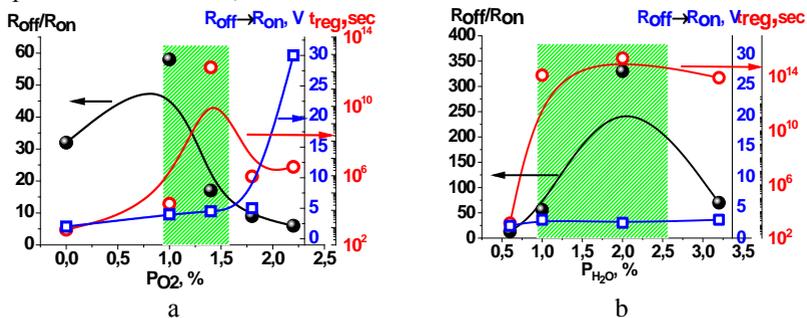


Рисунок - 5 Отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$, напряжение переключения $R_{\text{off}} \rightarrow R_{\text{on}}$ и время восстановления равновесного значения сопротивления для структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}$ в зависимости от парциального давления паров а) O_2 и б) H_2O

Исследования влияния реактивных газов на концентрацию металлической фазы соответствующей перкаляционному переходу ($x_{\text{пп}}$) композита в продольной и перпендикулярной к плоскости пленки геометриях (рисунок 4) показали, что с ростом парциального давления реактивных газов $x_{\text{пп}}$ увеличивается. Однако, перпендикулярный $x_{\text{пп}}$ имеет значительно меньшее значение относительно продольного полученного при одинаковых условиях. Это различие может быть связано с размерным эффектом из-за

Понижение отношения R_{off}/R_{on} и напряжение переключения $R_{off} \rightarrow R_{on}$ при высоких давлениях реактивных газов можно объяснить перераспределением сопротивления между диэлектрической прослойкой в которой происходит резистивное переключение и слоем объемного нанокompозита. При малых давлениях реактивных газов возрастает дефектность самоорганизованной диэлектрической прослойки $LiNbO_3$, что приводит к нестабильности индуцированных резистивных состояний.

ПЭМ исследования показали, что диэлектрическая фаза композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ является аморфной, тогда как гранулы металла находятся в кристаллическом состоянии. С термодинамической точки зрения аморфное состояние не является устойчивым и при нагреве может кристаллизироваться. Данный процесс приводит к кардинальной перестройке структуры нанокompозита, что не может не сказаться на его электрических и мемристорных свойствах. Для рассмотрения были выбраны три вида композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере Ar, при добавлении 1.4 парциальных % кислорода и при добавлении 3.2 % паров воды. Фазовый состав пленок измерялся рентгенографическим методом после термообработки образцов при температурах от 300 °C до 600 °C через 50 °C в течение 30 минут в вакуумной камере при давлении остаточных газов не хуже 10^{-5} Торр. Выявлено, что кристаллизация приводит к выделению фаз соединений $LiNbO_3$ и NbO_2 , а гранулы металла CoFe с ОЦК структурой укрупняются.

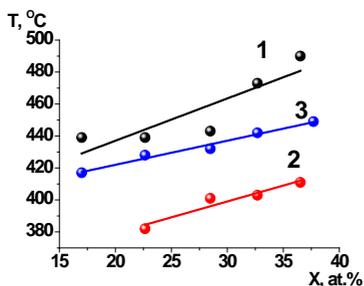


Рисунок - 6 Концентрационные зависимости положения максимумов кривых $R(T)$, связанных с процессами кристаллизации нанокompозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере Ar (кривая 1), при добавлении 1.8 % кислорода (кривая 2) и при добавлении 3.2 % паров воды (кривая 3)

$x/LiNbO_3/Cr/Cu/Cr/$ ситалл, представленных на рисунке 1. При получении композита добавлялось 2.2% кислорода в атмосферу рабочего газа (Ar). Отжиги образцов проводились в вакууме при давлении не выше 10^{-2} Торр при температурах 112 °C, 152 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C в течение 1 часа.

Температура кристаллизации аморфного ниобата лития увеличивается с ростом концентрации металлической фазы, и уменьшается с увеличением степени окисления гетерогенной структуры, путем введения в распылительную камеру при синтезе пленок реактивных газов кислорода и паров воды (рисунок б).

Для исследования влияния температуры отжига на свойства мемристорных структур были взяты два вида образцов $Cr/Cu/Cr/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/$ ситалл и $Cr/Cu/Cr/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$.

Анализ мемристивных свойств проводился по параметрам изменения напряжения переключения резистивных состояний и отношения R_{off}/R_{on} для различных температур отжига (рисунок 7).

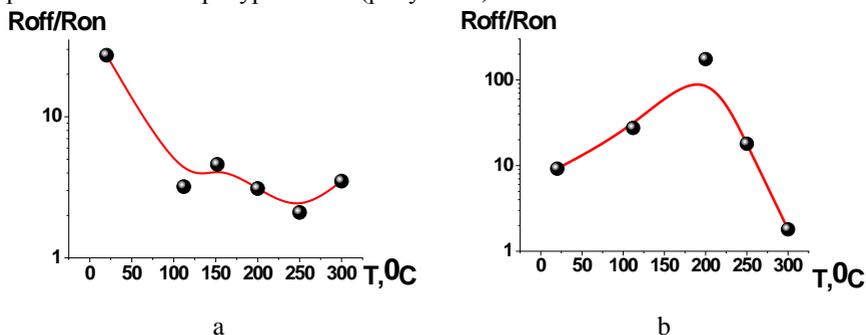


Рисунок - 7 Зависимость отношения R_{off}/R_{on} от температуры отжига в течение 60 минут структуры а Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл и б Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл при $x=13.7$ ат.%

Обнаружено, что отжиг структур Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл в диапазоне температур от 100 °C до 300 °C в течение 60 минут приводит к уменьшению отношения R_{off}/R_{on} и увеличению напряжения переключения резистивных состояний, тогда как в структурах Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл при температуре отжига 200 °C данные мемристорные свойства улучшаются. После кристаллизации LiNbO₃ мемристорные свойства пропадали.

ПЭМ исследования поперечного сечения структуры металл-наноккомпозит-металл (М/НК/М) выявили ряд интересных особенностей эволюции роста наноккомпозита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₁₅(LiNbO₃)₈₅. Так, на границе раздела Cr и пленкой CoFeB-LiNbO₃ обнаружен аморфный слой толщиной $d_{ox} \approx 15$ нм (рисунок 8). Более детальный анализ структурных и фазовых особенностей данного объекта, выполненный на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе во ВИПЭМ, продемонстрировал, что в области

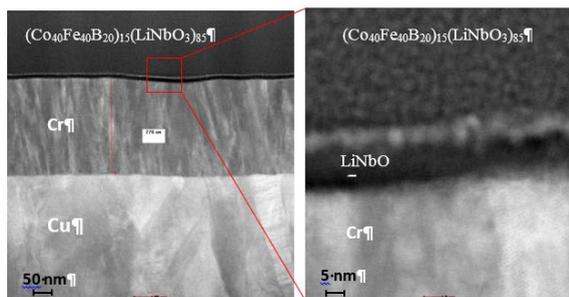


Рисунок - 8 STEM изображение поперечного сечения структуры композита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)₁₅(LiNbO₃)₈₅/Cr/Cu

аморфного слоя концентрация Nb составляет 25 ат. % и O - 75 ат. %. При этом содержание Fe и Co существенно ниже, чем в объеме слоя наноккомпозита. Следовательно, можно сделать вывод, что обнаруженная прослойка является аморфным соединени-

ем LiNbO_3 . Между нижним электродным слоем Cr и LiNbO_3 наблюдается относительно резкая граница, указывающая на отсутствие интердиффузии. Средний размер гранул CoFe , непосредственно прилегающих к диэлектрической прослойке, составляет ~ 6 нм и это значительно больше, чем металлические частицы в объеме пленки, размер которых ~ 3 нм.

Таким образом, выполненные структурные исследования показали, что на начальной стадии осаждения пленки нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, в результате процессов самоорганизации, на поверхности металлического электрода Cr-Cu-Cr формируется аморфная прослойка LiNbO_3 , а металлическая фаза вытесняется от интерфейса НК/М в объем нанокompозита, что приводит к формированию наногранул металла большего диаметра, чем равновесный, который образуется в объеме пленки при дальнейшем осаждении композита. При этом физическая природа процессов, возникающих при таком осаждении пленки, не совсем понятна.

Модельное представление процесса формирования нанокompозитов в результате самоорганизации можно описать следующим образом. Из паровой фазы на подложку поступает два сорта атомов (А и В), которые не образуют твердых растворов и химических соединений друг с другом. В результате поверхностной диффузии формируются зародыши фазы А и фазы В. Если среднее диффузионное расстояние меньше радиуса наночастицы, то атомы сорта А накапливаются на поверхности частицы В и наоборот, тем самым ограничивая вертикальный рост гранул. Формируется однородная двухфазная гетерогенная пленка. Однако, такое представление не описывает формирование диэлектрической прослойки в композите на начальных этапах роста пленки $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$.

Рассмотрим возможность формирования прослойки LiNbO_3 на поверхности хромовой металлической пленки путем реализации островкового и слоевого механизмов роста для различных фаз композита. Согласно первому механизму по Фольмеру и Веберу (ФВ), рост пленки начинается с образования на поверхности твердого тела (подложки) дискретных зародышей-островков. По мере поступления атомов из источника (например, испарителя), происходит рост островков, их срастание, образование лабиринтного и затем сплошного покрытия. По Франку и Вандер Мерве (ФМ), рост пленки начинается с образования двумерных зародышей и происходит последовательное наращивание моноатомных слоев. Существуют простые энергетические критерии реализации той или другой модели роста. Так механизм ФВ реализуется, когда

$$E_1 < E_2 + E_{12} + E_c(t), \quad (1)$$

где E_1 - величина свободной энергии поверхности подложки, E_2 – пленки, E_{12} - границы раздела подложка – пленка, $E_c(t)$ - энергия упругой деформации растущей пленки.

При условии

$$E_1 \geq E_2 + E_{12} + E_c(t) \quad (2)$$

выгоднее слоевое зарождение пленки, т. е. по механизму ФМ. В таблице представлены значения поверхностной энергии фаз, входящих в состав нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$.

Значения поверхностной энергии фаз, входящих в состав нанокompозитов
Таблица $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

Элемент	Поверхностная энергия твердой фазы (J/m ²)
Cr	2,173
Fe	2.475
Co	2.550
Cu	1,356
LiNbO ₃	0,039 или 1,1 (012) и 0,65 (010)

Данные, приведенные в таблице, относятся к массивным материалам. В случае наноразмерных гранул CoFe ограниченной толщины и аморфной структуры диэлектрической фазы LiNbO₃ величины поверхностной энергии могут быть несколько меньше.

Рассмотрим относительные величины энергий E₁₂ в случае интерфейса Cr-CoFe, Cr- α -LiNbO₃ и α -LiNbO₃-CoFe. Cr и CoFe имеют ОЦК кристаллическую решетку с параметрами 0.2885 нм и 0.29 нм, соответственно, что обеспечивает гетероэпитаксиальный рост зародышей металлической фазы на подложке. Это приводит к значительному уменьшению межфазной энергии E₁₂ и сильной межфазной связи. Cr не имеет химических соединений с LiNbO₃, однако может образовывать химические связи с оксидом лития (LiCrO₂, LiCr₃O₈ и Li₂CrO₄) и оксидом ниобия (CrNbO₄, CrNb₁₁O₂₉ и CrNb₄₉O₁₂₄). При образовании таких связей энергия межфазной границы E₁₂ может понижаться. По определению возможности формирования нанокompозита, фазы, входящие в его состав, не растворяются и не имеют химических соединений, поэтому межфазная граница α -LiNbO₃-CoFe имеет слабую межфазную связь.

Тем не менее, приведённые данные подтверждают наши предположения о возможности роста пленки LiNbO₃ по механизму ФМ, а металлических гранул по ФВ на поверхности пленки Cr.

Рассмотрим процесс самоорганизации композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на начальном этапе формирования пленки. В начальный момент времени атомы металлической фазы формируют зароды-

ши на поверхности Cr. Хром и зародыши CoFe имеют ОЦК решетку с хорошим согласованием размера элементарной ячейки. Поэтому можно предположить, что энергетически выгодным будет образование двухмерной металлической частицы с гетероэпитаксиальной структурой относительно пленки Cr. Пленка диэлектрической фазы образует моноатомный слой. Данная ситуация представлена на рисунке 9а.

Соотношение молекул соединения LiNbO_3 к CoFe в образце $((\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{15}(\text{LiNbO}_3)_{85})$, представленном на рисунке 9, составляет ≈ 6.7 . Атомы молекулы LiNbO_3 для формирования гомогенного нанокompозита в объеме пленки должны иметь малую диффузионную длину на поверхности подложки по причине аморфного состояния структуры LiNbO_3 и накопления молекул оксида на поверхности гранулы размером несколько нанометров. Согласно данным причинам, зародыши металлической фазы, быстро покрываются пленкой $\alpha\text{-LiNbO}_3$. Следующие зародыши металлической фазы будут формироваться на поверхности пленки $\alpha\text{-LiNbO}_3$. Важным допущением данной модели является наличие поверхностной миграции островков CoFe. Многие исследования подтверждают, что на начальной стадии конденсации кристаллических пленок на подложке слабо связанные с осаждаемым материалом зародыши могут сравнительно быстро перемещаться по поверхности. Эти перемещения могут быть инициированы соударениями с быстрыми частицами потока, градиента температур, электрического и магнитных полей и т.п. Надо отметить, что в случае начальной стадии формирования композита характерный размер потенциального рельефа поверхности несоизмерим с размерами частиц CoFe, что также является фактором, позволяющим зародышам перемещаться по поверхности. Данная ситуация иллюстрирована на рисунке 9 б.

Столкновение частиц металла, мигрирующих по поверхности, может приводить к их коалесценции. Однако диффузионная коалесценция ограничена временем и размером частиц. На крупных частицах формируется оболочка из соединения LiNbO_3 . Соприкосновение таких частиц не приводит к их слиянию. Эта фаза роста пленки показана на рисунке 9 с.

Когда металлические гранулы с оболочками из $\alpha\text{-LiNbO}_3$ заполняют всю поверхность подложки, формирование диэлектрического слоя заканчивается. Существенным отличием дальнейшего процесса формирования нанокompозита является образование на поверхности потенциального рельефа, соизмеримого с размером наногранул CoFe. К понятию потенциального рельефа здесь относится не только рельеф поверхности, но и распределение магнитного поля ферромагнитных частиц CoFe, распределение магнитостатических полей диэлектрической прослойки и т. д. Это может существенно ограничить диффузионную подвижность зародышей металлического сплава CoFe. В этом случае, формирование композиционной наноструктуры протекает согласно модели, описанной выше. Формируется однородная наноразмерная гетерогенная структура композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ (рисунок 9 d).

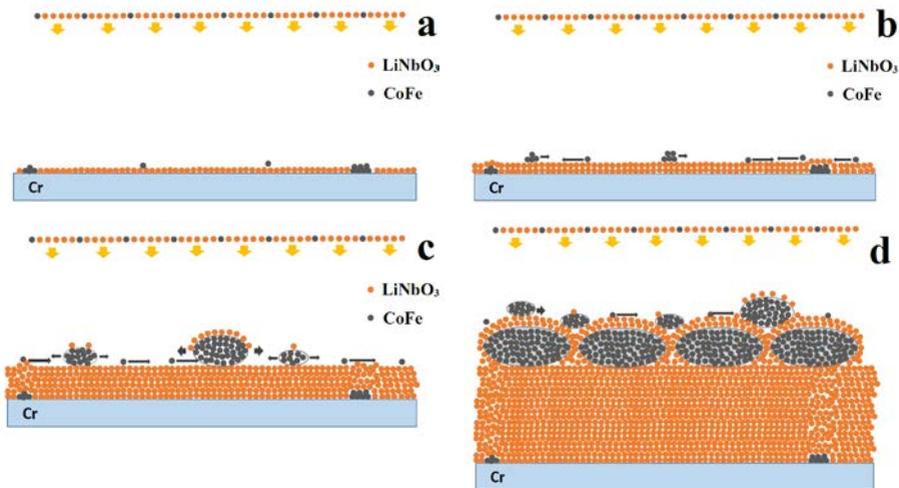


Рисунок - 9 Модельные представления роста композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ а - на начальном этапе формирования пленки; б – на начальном этапе формирования диэлектрического слоя пленки; в - на этапе формирования укрупнённых гранул металлической фазы пленки; д – формирование однородной наноразмерной гетерогенной структуры

Рассмотренные модельные представления можно распространить на многие нанокompозиты металл-диэлектрик, формирующиеся на металлической пленке. Кроме того, очевидно, что толщина диэлектрического слоя будет уменьшаться с возрастанием концентрации металлической фазы. Данный механизм может не работать в композитах после порога перколяции.

При ионно-лучевом распылении трудно создать идеальное соотношение между элементами, входящими в состав сложного оксида LiNbO_3 . Можно предположить, что будут образовываться свободные ионы Li^+ , которые будут принимать участие в процессах электропереноса. Для анализа условий возникновения ионного тока и его влияние на мемристорные свойства были изготовлены шесть типов мемристорных структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$. На всех представленных системах были измерены ВАХ при различном содержании металлической фазы композитов. Типичные зависимости представлены на рисунке 10.

Из анализа мемристорных свойств исследуемых структур можно сделать вывод, что на характеристики резистивного переключения большое влияние оказывает наличие бора в композите, элементный состав омических контактов и фазовый состав композита.

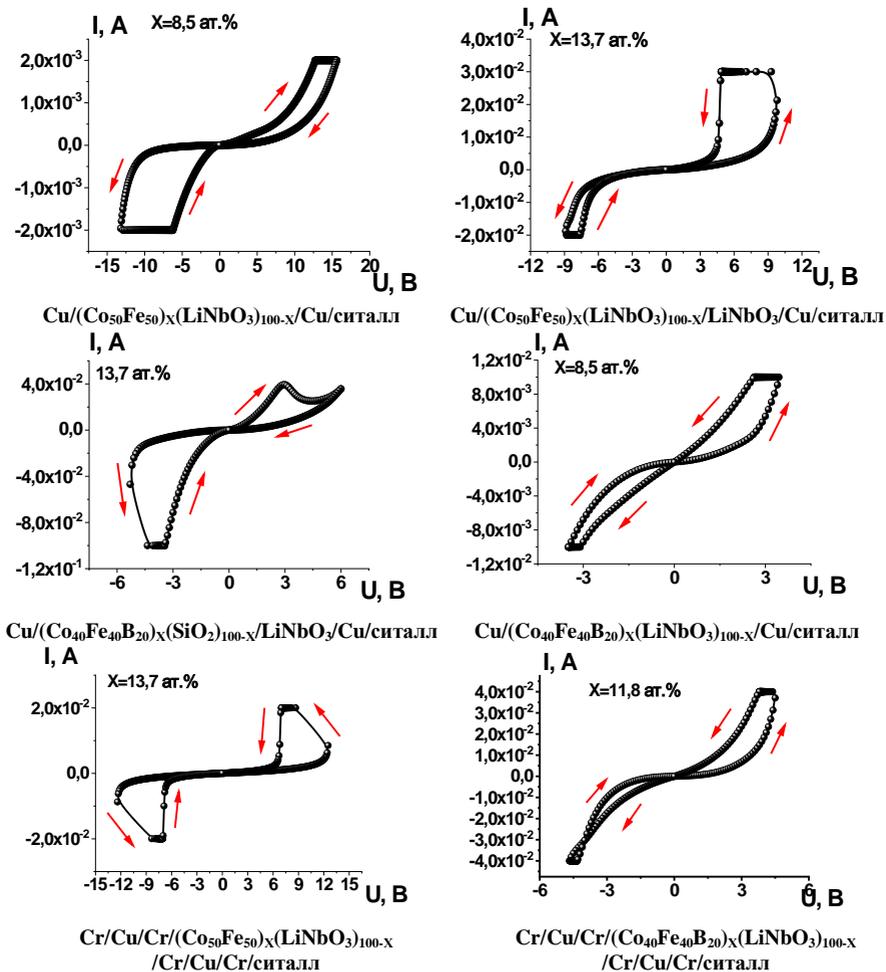


Рисунок - 10 Характерные зависимости ВАХ для различных структур М/НК/М

Чтобы понять причины такого «разнообразия» мемристивных свойств, были проведены измерения остаточных напряжений на данных структурах. Применялся следующий алгоритм измерений. На образец подавалось смещение, которое обеспечивает фиксированное протекание тока (ток ограничения) через структуру. Значение тока ограничения выбиралось исходя из измерений ВАХ данного образца. Полевое воздействие на образец проводилось в течение 60 секунд. После этого, не более чем через 10 сек, проводилось измерение остаточного потенциала на образце. Измерения остаточного потен-

циала проводились в течение 300 секунд. Затем изменялась полярность приложенного напряжения и измерения остаточного потенциала повторялись. Характерные временные зависимости остаточного напряжения на образце приведены на рисунке 11.

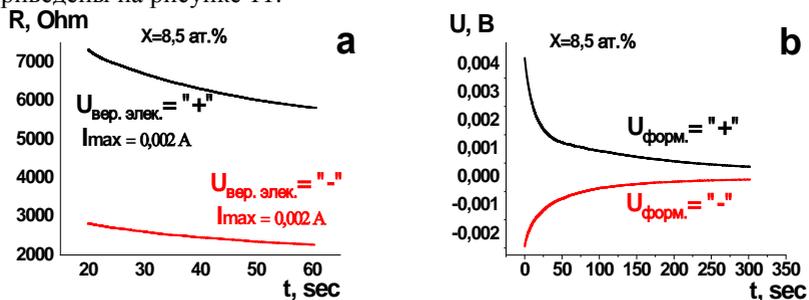


Рисунок - 11 Временные зависимости сопротивления при приложении к образцу напряжения, обеспечивающего протекание тока I_{max} (а), и остаточного напряжения после полевого воздействия (б) на структуру $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu$ /ситалл

Графическое представление зависимостей $U(t)$ при $t = 0$ от концентрации металлической фазы композита представлено на рисунке 12.

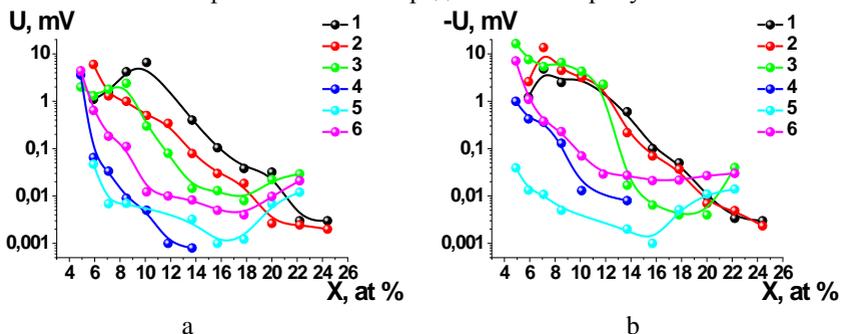


Рисунок - 12 Концентрационные зависимости начального остаточного напряжения структур 1 - $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu$ /ситалл, 2 - $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/LiNbO_3/Cu$ /ситалл, 3 - $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Cu$ /ситалл, 4 - $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu$ /ситалл, 5 - $Cr/Cu/Cr/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cr/Cu/Cr$ /ситалл, 6 - $Cr/Cu/Cr/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cr/Cu/Cr$ /ситалл

Анализ приведенных результатов показал, что значительное остаточное напряжение характерно для структур $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu$ /ситалл и $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/LiNbO_3/Cu$ /ситалл. Эти образцы получены с композитом $(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, где отсутствует В, а контакты изготовлены из Cu. Обращает на себя внимание величина $U_{ост}$, которая достигает 10 мВ, что удивительно, если учесть, что толщина пленки диэлектрика всего порядка десяти нанометров. С увеличением x остаточное напряжение уменьшается и при $x \approx 13$ ат.% становится менее 1 мВ. В системе

$\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}$ /ситалл также фиксируется значительное $U_{\text{ост}}$, однако его величина существенно зависит от полярности полевого воздействия. В структурах, содержащих бор: $(\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}$ /ситалл и $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ /ситалл) и металлические контакты $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$, величины $U_{\text{ост}}$ на несколько порядков ниже.

Чтобы интерпретировать экспериментальные зависимости, рассмотрим физические процессы и структуру литий-ионных аккумуляторов. Для его работы необходимо выполнение ряда принципиальных условий. Необходимы атомы лития в интеркалированном (свободном) состоянии, нужно два резервуара для хранения атомов Li, атомы лития не должны иметь прочных связей с веществом резервуаров и должна присутствовать диэлектрическая среда (твердый электролит), между резервуарами, через которую ионы лития легко диффундируют.

Исходя из этих требований, рассмотрим наши мемристинные структуры. Атомы лития могут образовываться при синтезе композита $(\text{M})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, как результат некоторой степени недоокисления диэлектрической матрицы, в результате частичного окисления атомов металла. Кроме того, атомы Li могут формироваться при напылении прослойки ниобата лития. Либо на интерфейсе металлических наногранул сплава CoFe и медного электрода с LiNbO_3 возможно частичное восстановление прослойки ниобата лития. В качестве одного резервуара для накопления лития может выступать медь, так как Li имеет ограниченное растворение в Cu до 20 ат.%. Вторым резервуаром могут выступать частично окисленные наногранулы сплав CoFe. Оксид кобальта и образующейся на его основе соединение LiCoO_2 являются стандартными резервуарами для хранения ионов лития в литий-ионных аккумуляторах. В качестве твердого электролита может выступать пленка LiNbO_3 . Следовательно, синтезированные нами мемристор-ные структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}$ /ситалл и $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}$ /ситалл имеют все функциональные слои литиевого аккумулятора. Наблюдаемое нами остаточное напряжение является следствием разрядки микроаккумулятора.

Рассмотрим, что может испортить нашу аккумуляторную структуру. Композит $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ не может выступать как источник атомов Li. Тогда в структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}$ /ситалл единственным источником лития является прослойка LiNbO_3 . Кроме того, матрица SiO_2 композита должна существенно уменьшить диффузионную подвижность ионов Li^+ . Это может служить причиной существенной несимметричности остаточного напряжения, наблюдаемого в эксперименте для данной структуры (рисунок 12 кривая 3). Т.е. атомы Li накапливаются в медном контакте, а в оксидах металлов композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ их накопление затруднено. Cr в отличие от Cu не растворяет Li и наличие металлического контакта $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ в структуре $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ /ситалл препятствует возникновению остаточного напряжения.

Другими словами, происходит электромиграция ионов Li^+ , но не происходит накопление их в материале контакта.

Значительное уменьшение величины $U_{\text{ост}}$ в структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$ и $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ может быть связано с взаимодействием Li с атомами B . Бор может образовывать ряд химических соединений с литием (B_4Li , B_{12}Li , B_4Li_5 , B_6Li_7 , BLi_3 , B_{14}Li_3 , B_6Li , B_{19}Li_6 , B_3Li , B_2Li и BLi). Исследования распределения химических элементов в композите $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ показывают, что до 50 % бора находится в диэлектрической матрице. Это делает весьма вероятным образование химических соединений Li с B в объеме диэлектрика. Отсутствие не связанных атомов Li нарушает процесс образования $U_{\text{ост}}$ после полевого воздействия на структуру.

Обнаруженный эффект электромиграции ионов лития можно рассмотреть, как механизм резистивного переключения в структурах $\text{M}/(\text{M})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{M}$, который реализуется наряду с механизмом переключения связанным с кислородными вакансиями. Эти два механизма направлены в противоположные стороны относительно полярности подключения мемристивной структуры. С этой точки зрения становится понятными мемристивные свойства исследуемых структур. Так, в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$ и $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$ мы имеем два конкурирующих механизма резистивного переключения, что существенно сказывается на результирующем отклике в виде уменьшения сопротивления структуры в случае приложения к верхнему электроду отрицательного смещения, и ухудшения временной стабильности индуцированных резистивных состояний мемристора.

Наличие металлических контактов $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ подавляет процессы накопления лития в металлических шинах, но не избавляет от процессов динамической диффузии ионов в диэлектрической прослойке, что приводит к симметричным кривым ВАХ без переключения в высокоомное состояние.

Наличие ассиметричного ионного тока в структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$ приводит к реверсной структуре ВАХ относительно «классического» варианта. Можно предположить, что в этом случае мемристивное переключение связано с электромиграцией ионов лития.

Подавление ионного тока за счет образования соединений Li и B в структуре $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$ делает доминирующим механизм переключения резистивных состояний за счет электромиграции кислородных вакансий под действием высоких электрических полей.

В заключении приведены основные результаты работы.

1. Разработаны технологические приемы получения лабораторных мемристивных структур $\text{M}/\text{HK}/\text{M}$ и $\text{M}/\text{HK}/\text{LiNbO}_3/\text{M}$ на основе нанокompози- та $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$.

2. Выявлено, что добавление O_2 и паров H_2O в рабочий газ Ar в процессе ионно-лучевого осаждения пленки нанокompозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ приводит к увеличению удельного электрического сопротивления и концентрации металлической фазы перколяционного перехода гетерогенной системы за счет доокисления диэлектрической матрицы и частичного окисления металлических гранул образцов. Более интенсивное окисление композита наблюдается при добавлении кислорода.

3. Обнаружено, что порог протекания при измерении в перпендикулярной к плоскости пленки геометрии имеет существенно меньшую концентрацию атомов сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$, чем в случае измерений в плоскости пленки, что может быть связано с размерным эффектом, существенное, на три порядка, различие расстояний между омическими контактами при данных методах измерения электрических характеристик, анизотропией формы гранул, имеющих вытянутую структуру в направлении роста пленки и эффектами подавления кулоновской блокады сильным поперечным электрическим полем.

4. Показано, что оптимальный комплекс мемристорных характеристик $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$, отношение R_{off}/R_{on} , напряжение переключения $R_{off} \rightarrow R_{on}$ и $R_{on} \rightarrow R_{off}$ и временная стабильность индуцированных резистивных состояний наблюдается в структурах, где концентрация металлической фазы композита несколько ниже, чем x соответствующий порогу перколяции, а парциальное давление кислорода находится в диапазоне от 1 % до 1,5 % и паров H_2O от 1 % до 2,5 % от общего давления рабочего газа в процессе осаждения композита.

5. Представлена эмпирическая модель структуры $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$ мемристора, как последовательно соединённые сопротивления объемного композита и диэлектрической прослойки, которая качественно объясняет влияние активных газов на параметры отношения R_{off}/R_{on} и напряжения переключения $R_{off} \rightarrow R_{on}$ и $R_{on} \rightarrow R_{off}$ в исследуемых образцах.

6. Исследования фазовых превращений в нанокompозите $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ показали, что в результате кристаллизации диэлектрической фазы образуются соединения $LiNbO_3$ и NbO_2 , а гранулы металла CoFe с ОЦК структурой укрупняются. Температура кристаллизации увеличивается с ростом концентрации металлической фазы, и уменьшается с увеличением степени окисления гетерогенной структуры, путем введения в распылительную камеру при синтезе пленок реактивных газов кислорода и паров воды.

7. Выявлено, что отжиг структур $Cr/Cu/Cr/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/$ ситалл в диапазоне температур от 100 °C до 300 °C в течение 60 минут приводит к уменьшению отношения R_{off}/R_{on} и увеличению напряжения переключения резистивных состояний, тогда как в структурах $Cr/Cu/Cr/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/LiNbO_3/Cr/Cu/Cr/$ ситалл при температуре отжига 200 °C данные мемристорные свойства улучшаются. После кристал-

лизации композита при $T > 350$ °С гистерезис ВАХ в области малых электрических полей не проявляется.

8. Предложена модель формирования диэлектрической прослойки на начальном этапе роста пленки нанокompозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на поверхности Cr, которая заключается в возможности реализации островкового и последующего механизмов роста для различных фаз композита.

9. Обнаружено, что структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$ при $x < 13$ ат.% после полевого воздействия обладают значительной величиной (до 16 мВ) остаточного напряжения.

10. Показано, что наличие В и электрических контактов Cr/Cu/Cr в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ и $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ значительно понижают величину остаточного напряжения в образцах после полевого воздействия.

11. Выявлено, что процессы электромиграции ионов Li в исследуемых структурах существенно сказываются на зависимостях ВАХ и временной стабильности индуцированных резистивных состояниях под действием электрического поля высокой напряженности.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. 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 // ФТТ. – 2021. – Т. 63. – № 11. – С. 1837-1843.

2. Ситников А.В. Формирование пленки композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на металлической подложке / А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, А.Е. Никонов, М.Н. Копытин, А.Р. Шакуров, О.И. Ремизова, Л.И. Янченко // Журнал Технической физики. – 2022. – В. 22. – С. 1382.

3. Ситников А.В. Многоуровневый мемристивный элемент на базе наногранулированного композита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с тонкой прослойкой аморфного LiNbO_3 / А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, А.Е. Никонов, М.Н. Копытин, К.Э. Никируй, А.И. Ильясов, К.Ю. Черноглазов, С.Н. Николаев, А.Л. Васильев, А.В. Емельянов, В.А. Демин, В.В. Рыльков // Наноиндустрия. – 2020. – Т. 13. – № S5-3 (102). – С. 687-696.

4. Sitnikov A.V. The effect of oxygen and water vapor on the electric properties of $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ nanogranular composites / A.V. Sit-nikov, I.V. Babkina, Y.E. Kalinin, A.E. Nikonov, M.N. Kopytin, A.R. Shakurov, V.V. Rylkov // Technical Physics. – 2022. – № б/н.

Статьи и материалы конференций

5. Ситников А.В. Термическая стабильность мемристорных структур Me/НК/Me и Me/НК/Me на основе LiNbO_3 / А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, **А.Е. Никонов**, А.Р. Шакуров, И.В. Бабкина, В.В. Рыльков, А.В. Алехин // В сборнике: Релаксационные явления в твердых телах. Материалы XXV Международной конференции. Отв. редактор Л.Н. Коротков. – Воронеж. – 2022. – С. 114-115.

6. Ситников А.В. Релаксационные процессы в мемристивных элементах на основе нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ / А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, М.Н. Копытин, **А.Е. Никонов**, А.Р. Шакуров, В.В. Рыльков // В сборнике: Релаксационные явления в твердых телах. Материалы XXV Международной конференции. Отв. редактор Л.Н. Коротков. – Воронеж. – 2022. – С. 112-113.

7. Ситников А.В. Механизм формирования пленки композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на металлической подложке / А.В. Ситников, **А.Е. Никонов**, М.Н. Копытин, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, А.Р. Шакуров // В сборнике: 62 Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. материалы конференции. – Воронеж. – 2022. – С. 10-126.

8. Ситников А.В. Мемристорные структуры на базе нанокompозитов металл-диэлектрик / А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, **А.Е. Никонов**, М.Н. Копытин, К.Э. Никируй, К.Ю. Черноглазов, С.Н. Николаев, А.В. Емельянов, В.А. Демин, В.В. Рыльков // Российский форум «Микроэлектроника 2022», 8-я Научная конференция «Электронная компонентная база и микроэлектронные модули». Сборник тезисов. – Роза Хутор. – ТЕХНОСФЕРА. – 2022. – С. 476-477.

9. Ситников А.В. Многоуровневый мемристивный элемент на базе наногранулированного композита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с тонкой прослойкой аморфного LiNbO_3 : технология, свойства, механизм переключения, проблемы / А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, **А.Е. Никонов**, М.Н. Копытин, К.Э. Никируй, А.И. Ильясов, К.Ю. Черноглазов, С.Н. Николаев, А.Л. Васильев, А.В. Емельянов, В.А. Демин, В.В. Рыльков // В сборнике материалов конференции Наноиндустрия. – 2020. – Т. 13. – № S4 (99). – С. 570-571.

10. Ситников А.В. Влияние шероховатости поверхности на мемристивные свойства системы $\text{ME/НК/LiNbO}_3/\text{ME/П}$ / А.В. Ситников, **А.Е. Никонов**, М.Н. Копытин, Ю.Е. Калинин, А.Р. Шакуров, И.О. Назарьев // В сборнике: 62 научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. Материалы конференции. – Воронеж. – 2022. – С. 8-9.

11. **Никонов А.Е.** Мемристорные свойства структуры $\text{SiO}_2/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{11,2}(\text{LiNbO}_3)_{88,8}$ / **А.Е. Никонов**, А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, М.Н. Копытин // LIV Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС2020. – Санкт-Петербург. – 16–21 марта 2020 г.

12. Ситников А.В Исследование возможных химических взаимодействий активных газов с элементами нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ в процессе его синтеза / А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, **А.Е. Никонов**, М.Н. Копытин, А.Р. Шакуров // В сборнике: Прикладная физика твердого тела. Материалы 61-й отчетной научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. – Воронеж. – 2021. – С. 11-12.

13. Ситников А.В Мемристорные структуры на базе нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ / А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, **А.Е. Никонов**, А.Р. Шакуров, И.О. Назарьев, Д.С. Мордасов // В сборнике: Прикладная физика твердого тела. Материалы 61-й отчетной научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. – Воронеж. – 2021. – С. 7-8.

14. Ситников А.В Исследование влияния состава газовой среды на электрические свойства нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ / А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, **А.Е. Никонов**, М.Н. Копытин, А.Р. Шакуров // В сборнике: Прикладная физика твердого тела. Материалы 61-й отчетной научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. – Воронеж. – 2021. – С. 9-10.

15. Ситников А.В Обратимый процесс переключения резистивных состояний в композите $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{10}[(\text{LiNbO}_3)_{30}(\text{SiO}_2)_{70}]_{90}$ / А.В. Ситников, **А.Е. Никонов**, М.Н. Копытин, Ю.Е. Калинин, И.О. Назарьев // В сборнике: Прикладная физика твердого тела. Материалы 60-й отчетной научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов. – Воронеж. – 2020. – С. 11-12.

16. Ситников А.В Влияние материала контактов и бора на ионную проводимость в структурах содержащих ниобат лития / А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, **А.Е. Никонов**, С.И. Войтов, А.Р. Шакуров, В.В. Рыльков // В книге: ФИЗИКА СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ. Материалы 10(15) Международного семинара. – Воронеж. – 2022. – С. 120-122.

Подписано в печать 14.02.2023.

Формат А5. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж экз. Заказ № .

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
Отдел оперативной полиграфии издательства ВГТУ 394006 Воронеж, ул. 20-
летия Октября, 84