

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



НИКОНОВ Александр Евгеньевич

Электрические свойства нанокомпозитов $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ - LiNbO_3 и мемристорных структур на их основе

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Ситников Александр Викторович

Воронеж – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Литературный обзор	10
1.1 Нанокомпозиты металл-диэлектрик	10
1.2 Мемристоры.....	16
1.2.1 Механизмы резистивного переключения	17
1.2.2 Окислительно - восстановительные реакции.....	17
1.2.3 Резистивные переключения в мемристивных структурах на основе ниобата лития.....	19
1.2.4 Механизм образования кислородных вакансий в аморфных оксидах	21
1.3 Механизмы проводимости в сильных электрических полях	23
1.4 Свойства мемристорных структур М/НК/М	27
2. Методика эксперимента	34
2.1 Получение объектов исследования	34
2.2 Методика исследований характеристик мемристоров	42
2.2.1 Методика исследований характеристик мемристоров....	42
2.2.2 Устойчивость к циклическим РП.....	43
2.2.3 Время хранения резистивных состояний	44
2.2.4 Программное обеспечение измерений.....	44
3. Результаты эксперимента и их обсуждение	47
3.1 Свойства композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$	47
3.1.1 Влияние состава нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на структуру	47
3.1.2 Влияние реактивных газов на электрические свойства нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$	48
3.1.3 Влияние реактивных газов на мемристивные свойства нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$	63
3.1.4 Влияние термической обработки на структурные превращения в нанокомпозитах $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$	72

3.1.5 Влияние термической обработки на свойства мемристивных структур $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$ и $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/LiNbO_3/M$	82
3.2 Механизм образования диэлектрической прослойки на начальных этапах роста композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ на металлической пленке	94
3.3 Вольтаический эффект в структурах $M/(M)_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$	101
Основные результаты и выводы	125
Литература	128

Введение

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 нанокомпозитов. К этим свойствам можно отнести гигантское магнитосопротивление [1, 2-4], аномальный эффект Холла [5-6], аномально высокие значения эффекта Керра [7-9], высокие значения коэффициента поглощения СВЧ-излучения [10].

В настоящее время, одно из амбициозных и наиболее активно развивающихся направлений в мире, в области конвергентных наук и информационных технологий, связано с разработкой аппаратных нейроморфных вычислительных систем (НВС), которые существенно (на порядки) 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 [11], 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 нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ были обнаружены мемристорные свойства [12], 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, поэтому представленные в данной работе результаты актуальны и позволяют существенно продвинуться в понимании механизмов резистивного переключения структур М/НК/М.

Цель работы: выявить физические механизмы, влияющие на электрические свойства нанокомпозита $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}\text{-LiNbO}_3$ (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/ LiNbO_3 /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 давлении реактивных газов (O_2 и пары H_2O) от 0 % до 3 %.
2. Разработать технологические приемы получения лабораторных мемристивных конденсаторных структур М/НК/М и М/НК/ LiNbO_3 /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 мемристивных структур (отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$; напряжение переключения $R_{\text{off}} \rightarrow R_{\text{on}}$ и $R_{\text{on}} \rightarrow R_{\text{off}}$; стабильность индуцированных резистивных состояний) от состава и концентрации реактивных газов при синтезе НК.
5. Выявить влияние состава реактивных газов (O_2 и пары H_2O) 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 $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$; напряжение переключения $R_{\text{off}} \rightarrow R_{\text{on}}$ и $R_{\text{on}} \rightarrow R_{\text{off}}$; стабильность индуцированных резистивных состояний) конденсаторных структур М/НК/М и М/НК/ LiNbO_3 /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

В работе впервые:

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 нанокомпозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} увеличивается с ростом концентрации металлической фазы и уменьшается с увеличением степени окисления 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 нанокомпозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{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 Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cu/ситалл, Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cu/ситалл, Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(SiO₂)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 работы

1. Показано, что оптимальный комплекс технических параметров мемристорных структур $M/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/M$: 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 переколяции, 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 $M/\text{HK}/M$ и $M/\text{HK}/\text{LiNbO}_3/M$ существенно сказываются на зависимости ВАХ и временной стабильности индуцированных резистивных состояниях сформированных при воздействии электрического поля высокой напряженности.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту

1) 1). Увеличение парциального давления O_2 до 2,2% и паров H_2O от 0,5% до 3,2% при синтезе пленки нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ 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 нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ увеличивается с ростом концентрации металлической фазы и уменьшается с увеличением степени окисления гетерогенной структуры.

4. Формирование диэлектрической прослойки на начальном этапе роста пленки нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ на поверхности Cr связано с возможностью реализации островкового и слоевого механизмов роста для различных фаз композита.

5. Структуры $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu/ситалл,$
 $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/LiNbO_3/Cu/ситалл,$ $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Cu/ситалл$ при $x < 13$ ат.% после полевого воздействия обладают значительной величиной (до 16 мВ) остаточного напряжения, обусловленного электромиграцией ионов Li, тогда как в структурах $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu/ситалл,$ $Cr/Cu/Cr/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл$ содержащих бор, величина остаточного напряжения уменьшается за счет образования химических соединений атомов В с переколированными атомами Li.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих научных конференциях:

1. «XXIV международный симпозиум Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 10-13 марта 2020).
2. «LIV Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2020» (Санкт-Петербург, 16–21 марта 2020).
3. «VI международная научная конференция Электронная компонентная база и микроэлектронные модули» (Республика Крым, г. Ялта, 28 сентября-3 октября 2020).
4. 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.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, в том числе 4 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Личный вклад автора

В работах, опубликованных в соавторстве, лично соискателю принадлежит – синтез структур M/HK/M и M/HK/LiNbO₃/M, выполнение экспериментов по изучению электрических характеристик мемристивных структур, обработка экспериментальных результатов средствами вычислительной техники, участие в обсуждении результатов экспериментов и подготовке публикаций, отражающих результаты диссертационной работы.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы из 143 наименований. Основная часть работы изложена на 144 страницах, содержит 75 рисунков и 6 таблиц.

1. Литературный обзор

1.1 Нанокомпозиты металл-диэлектрик

Наногранулированные композиты металл-диэлектрик — это гетерогенный материал, в котором металлические гранулы диаметром несколько нанометров, хаотически распределены в объеме диэлектрической матрицы (рис.1.1).

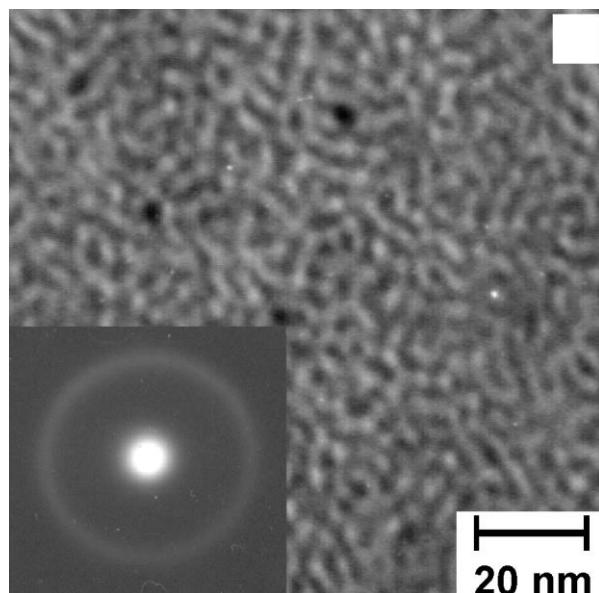


Рис. 1.1. Микрофотография и электронограмма наногранулированного композита $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_{50}(\text{SiO}_2)_{50}$

Подобные структуры получаются в процессе самоорганизации. Если атомы сорта А и В не образуют химических соединений и твердых растворов, то при конденсации из паровой фазы образуется двухфазнаяnanoструктура. В работе [13] рассмотрен механизм формирования гетерогенной структуры из потока атомов А и В, поступающих на поверхность подложки. Так в результате флуктуаций потока на подложке могут образоваться зародыши фаз состава А и В (рис. 1.2 а). Атомы А, попадая на кластер А и встраиваясь в его кристаллическую решетку, а атом В мигрирует по его поверхности к границе и встраивается в свою фазу. Аналогичный процесс протекает на зародышах фазы В. Устанавливается процесс динамического равновесия

между потоком «чужих» атомов, поступающих на поверхность зародыша и покидающих его в результате поверхностной диффузии. При понижении температуры, когда длина поверхностной диффузии меньше диаметра частицы, количество «чужих» атомов на поверхности гранулы увеличивается. Образующаяся смесь атомов будет распадаться на фазы по причине полной нерастворимости компонентов с образованием гомогенной двухфазной неориентированной гетероструктуры (рис. 1.2 b). При повышении температуры подложки «чужие» атомы не накапливаются на фронте роста гранулы и обе фазы прорастают по всей толщине пленки, образуя столбчатую структуру. Оценка, сделанная в работе [14], показывает, что смена механизмов роста наблюдается при энергии активации поверхностной диффузии 0,9 эВ.

Приведенный механизм роста наногетерогенных структур сильно упрощен. Здесь не учитывается энергия атомов, конденсирующихся на поверхности подложки. Если используется термическое испарение, то энергия поступающих атомов составляет доли эВ. При ионно-плазменном распылении мишени средняя энергия атомов может составлять несколько десятков эВ. Это зависит от ускоряющего напряжения, при котором ионы рабочего газа бомбардируют мишень [15]. Понятно, что в этом случае диффузионная длина атомов на поверхности пленки несколько больше, чем при термическом испарении.

В работе [16] показано, что если происходит ионно-плазменное распыление диэлектриков сложного состава с прочными ковалентными связями (SiO_2 , Al_2O_3 , CaF и т. д.), то наряду с отдельными атомами в потоке частиц, поступающих на подложку, присутствуют двух-, трех- и т. д. атомные структуры исходного соединения. Если распыляется составная мишень (оксидный диэлектрик, металлический сплав), а эти два вещества не имеют взаимной растворимости и химически не взаимодействуют, то это не гарантирует, что атомы, из которых состоят эти вещества, не могут иметь твердых растворов и быть химически нейтральными друг к другу.

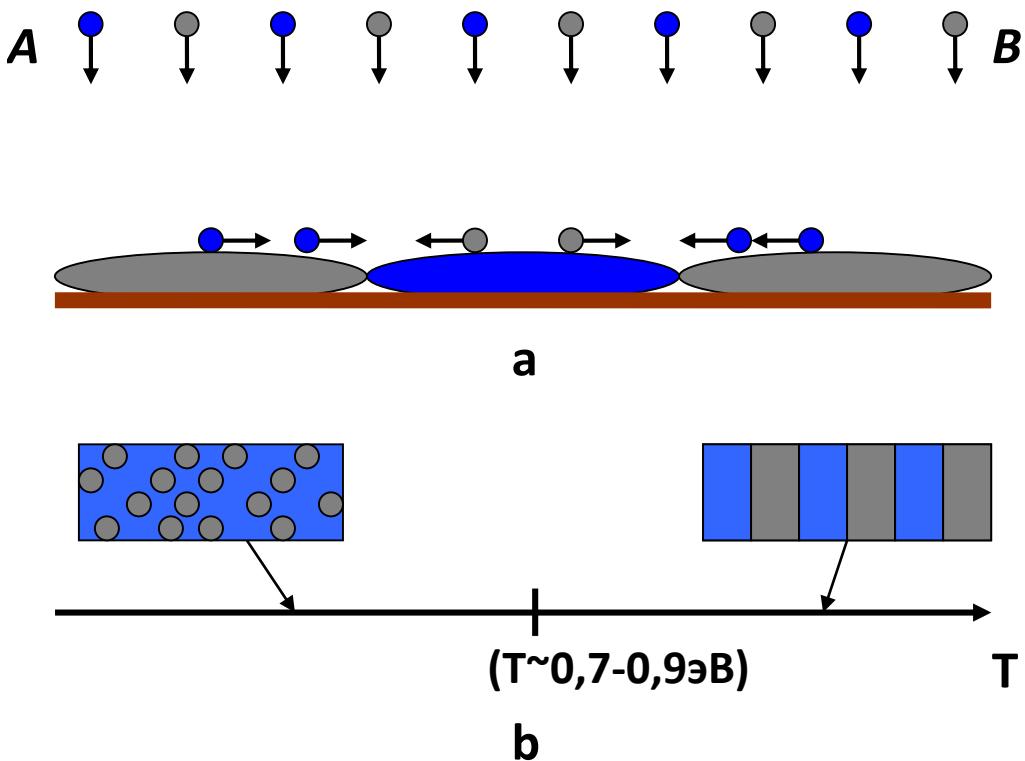


Рис.1.2. а – схематическое представление формирования гетероструктуры из компонентов А и В; б - схема гетероструктур при различных температурах подложки [13]

Если рассмотреть композит Co-SiO₂, то в потоке частиц, поступающих на поверхность подложки, будут присутствовать соединения SiO, SiO₂, более сложные осколки окиси кремния и атомы Co, Si, O. Тогда металл может химически взаимодействовать с кислородом, с образованием окиси кобальта, атомы кремния растворяться в Co и образовывать силициды, возможно формирование предельных и непредельных оксидов в зависимости от количества атомов кислорода. Следовательно, мы имеем достаточно сложный механизм формирования гетерогенной структуры.

Несмотря на некоторые трудности в применении условий формирования нанокомпозитов закон действует, если рассматривать взаимодействие металлической фазы и соединения диэлектрика. Это видно из многочисленных работ по получению нанокомпозитов сложного состава, таких как $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{MgO})_{100-x}$, $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$, $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$,

$(Co_{84}Nb_{14}Ta_2)_x(MgO)_{100-x}$, $(Co_{84}Nb_{14}Ta_2)_x(Al_2O_3)_{100-x}$, $Co_x(SiO_2)_{100-x}$, и др., полученных ионно-лучевым распылением составной мишени соответствующего состава [17-24]. Однако, композиты $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(Al_2O_3)_{100-x}$, $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(MgO)_{100-x}$, $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(CaF_2)_{100-x}$, $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(SiO_2)_{100-x}$ имеют гомогенную структуру, а $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{100-x}$, $(Co_{84}Nb_{14}Ta_2)_x(SiO_2)_{100-x}$, $(Co_{84}Nb_{14}Ta_2)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ и $(Co_{84}Nb_{14}Ta_2)_x(MgO)_{100-x}$ столбчатую, как показано на микрофотографии поперечного сечения пленки рис. 1.3.

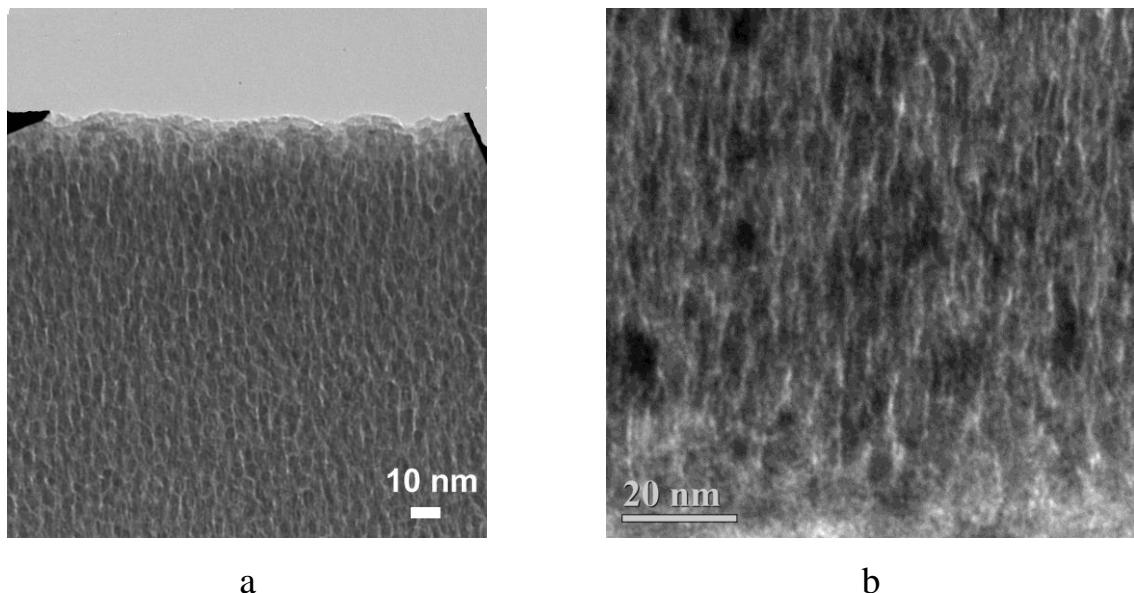


Рис.1.3. Микрофотография поперечного сечения пленки композита
a – $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{60}(SiO_2)_{40}$, b - $(Co_{84}Nb_{14}Ta_2)_{65}(SiO_2)_{35}$

Образование столбчатой или гетерогенной структуры композита связано с длительной поверхностной диффузии атомов диэлектрической фазы. Существенным ограничением этой длины является возможность образования химических соединений на поверхности металлической гранулы. Это возможно, когда высока вероятность образования оксидного соединения с атомами металлической фазы композита. Тогда, при прочих равных условиях, вероятность образования соединения атомов кислорода с поверхностными атомами сплава металлической гранулы пропорциональна энталпии образования соединения, поверхностной концентрации взаимодействующих атомов и соотношения энергии диффундирующего атома и образованной связи

(табл.1.1). Анализ атомного состава представленных структур относительно энергии связи и энталпия образования металлических атомов с кислородом показал, что данные параметры полностью коррелируют с наличием или отсутствием столбчатой структуры композита.

Таблица 1.1 Энергия связи и энталпия образования непредельных окисных соединений металлов и полупроводников

Соединение	Энергия связи, эВ/молек	Энталпия образова- ния, эВ/молек
CoO	3,5	+3
FeO	3,8	+2,4
BO	8,6	+0,4
ZrO	8,3	+0,8
TaO	8,6	+2,1
NbO	8,3	+1,9
SiO	8,6	
AlO	4,8	+0,8
MgO	3,9	+0,2

Еще надо заметить, что в силу различия в формировании нанокомпозита в плоскости пленки и перпендикулярно ей, как правило абсолютно изотропной структуры композита не наблюдается, всегда есть некоторое удлинение формы металлических частиц в направлении роста пленки рис.1.3 а.

Также надо отдавать себе отчет, что запись композита в виде $(\text{Металл})_x(\text{Оксид})_{100-x}$ весьма условная и отражает скорее элементный состав гетерогенной структуры, чем реальное соотношение металлической и диэлектрической фаз. Безусловно, это удобно, когда сравниваем композиты разной концентрации элементов. С другой стороны, методики, которые могут определить тонкий состав фаз и отдельных гранул, весьма дороги и их широкое применение ограничено. Также есть большие сомнения в их высокой точности. Высокоразрешающие фазовые исследования композита Co-Al-O [25], показали, что в кобальте и оксида алюминия доля чужеродных атомов невысока. В композите Cu-SiO₂ при исследовании тонкой структуры края рентгеновского поглощения показано, что только небольшое количество атомов меди растворено в оксиде кремния [26].

С другой стороны, есть работы, где указывается на высокую концентрацию атомов металла в области диэлектрической матрицы. Так, при осаждении композита Cu-SiO₂ из двух источников ВЧ магнетронным распылением [29] в исходной пленке атомы Cu распределены в SiO₂ матрице. Только после отжига при 400 °C в течение 1 часа, атомы меди собираются в кластеры размером 5 нм в объёме образца. При синтезе композита Fe_{80-x}Cr_xB₂₀ + Al₂O₃ при совместном распылении металлического сплава Fe_{80-x}Cr_xB₂₀ и диэлектрика ~ 3 ат. % Fe растворено в матрице Al₂O₃ [30].

ПЭМ исследования пленок Fe_x(SiO₂)_{1-x}, полученных ионно-лучевым распылением, показало, что значительное количество Fe находится в атомарном состоянии [31]. Этим можно объяснить высокое значение порога переколяции ($x = 0,56$) композита.

Исследование локального состава сплава Co₈₀Si₂₀ + O₂ с помощью микрозондового анализа показало, что существуют две области, одна богатая металлом Co₈₆Si₁₄, в виде гранул размером менее 10 нм и другая бедная металлической фазой Co₆₇Si₃₃, которая окружает металлические гранулы.

Еще большую неопределенность в состав и структуру нанокомпозитов вносит добавление реактивных газов в процессе осаждения пленки. В работе [32] проводились исследования влияния парциального давления кислорода и азота на свойства композита Co- (Si, Al). Пленки получены при совместном магнетронном распылением Co с навесками Si или Al. Так добавление 2 ÷ 3 пар. % O₂ повышает его содержание до 40 ат. %, при этом содержание азота ~ 30 ат. % достигается только при парциальном давлении ~ 15 %. Электронномикроскопические исследования выявили, что при добавлении кислорода границы между областями, обогащенными и обедненными металлом, более резкие, чем в пленках полученных при добавлении азота. Добавление азота при получении композита Co- (Si, Al) + N₂, быстро снижает магнитную индукцию насыщения, в то время, как кислород не так резко понижает магнитные свойства материала. Это можно объяснить, если предположить, что O₂ взаимодействует в основном с Al и Si, а N₂ создает химические соединения и с металлом.

Частичное окисление металлической фазы нанокомпозитов наблюдалось в композите $\text{Fe}_{80-x}\text{Cr}_x\text{B}_{20} + \text{Al}_2\text{O}_3$ [30]. Было установлено, что $4 \div 8$ ат.% железа находится в пленке в виде окислов на поверхности гранул. При увеличении парциального давления кислорода в камере в процессе синтеза увеличивается количество оксидов металлической фазы.

При наличии оксидов металлов в пленках нанокомпозита соответствие между принятым обозначением нанокомпозита и реальным соотношением металлической и диэлектрической фаз становится более неопределенным.

1.2 Мемристоры

Мемристивный эффект заключается в изменении электрического сопротивления функционального материала в зависимости от прошедшего через него электрического заряда. Впервые наличие мемристивного эффекта обосновал американский исследователь Леон Чуа в 1971 году [33]. Ситуация радикально изменилась в 2008 году, когда группа исследователей из Хьюлетт Паккар опубликовала в журнале Nature статью с амбициозным названием «Потерянный мемристор найден» [34], где тонкая (~ 50 нм) пленка TiO_2 , помещалась между двумя платиновыми электродами, изменяла свое сопротивление, в зависимости от величины и полярности приложенного напряжения. Предполагалось, что пленка неоднородна и имеется область предельного TiO_2 с низкой проводимостью, и область TiO_n , где $n < 2$, с кислородными вакансиями, обладающая высокой проводимостью. Перераспределение кислородных вакансий в объеме пленки под действием электрического поля создаёт условия для формирования высокоомного и низкоомного состояния диэлектрика.

В последнее время опубликовано десятки обзорных статей, где рассматриваются свойства мемристоров и их различные применения. Это элементы быстрой энергонезависимой памяти с произвольным доступом (RRAM) в компьютерах с классической архитектурой фон Неймана, компьютеры с вычислениями в памяти и нейроморфные системы, используемые для решения когнитивных задач [35-44]. В рамках данной работы не рассматривается полномасштабное описание всех свойств

и возможностей мемристоров. Внимание будет акцентировано на механизмах переключения резистивных состояний, которое позволяет объяснить возникновение мемристорных свойств в нанокомпозите $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$.

1.2.1 Механизмы резистивного переключения

В настоящее время изучено большое количество различных мемристивных структур типа МДМ. В зависимости от механизма резистивного переключения (РП) эти структуры можно разделить на несколько типов [45]. Термически активированные переходы между аморфным и кристаллическим состояниями материала, туннельное спин-зависимое магнетосопротивление, туннельное сопротивление, зависящее от направления электрической поляризации и электрохимические реакции (мемристоры на основе окислительно-восстановительных реакций и электромиграции ионов). В нашем случае интерес представляют последний тип РП.

1.2.2 Окислительно - восстановительные реакции

Электронно-ионный механизм РП наблюдается в МДМ мемристорах на основе неорганических диэлектрических оксидов (HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 , и др.) или органических диэлектриков типа поли-*n*-ксилилена (парилена) [46,47,48-50 51, 52]. В большинстве МДМ структур РП происходит при воздействии электрического поля высокой напряженности. Различают два механизма, это электромиграция вакансий кислорода, с последующим образованием (разрывом) проводящих каналов (филаментов) (механизм изменения валентности, или VCM) или вследствие роста (разрушения) металлических мостиков, формирование которых вызвано миграцией катионов металла в диэлектрической матрице (механизм электрохимической металлизации, или ECM). В некоторых работах отмечают [48], что локальный джоулев разогрев способствует температурной инициации окислительно-восстановительной реакции как в анионном VCM, так и катионном ECM механизмах РП.

Вид МДМ структуры в высокоомном и в низкоомном состояниях показан на рис. 1.4. Один из существенных недостатков анионных (катионных) мемристивных МДМ структур является процедура формовки (первоначальная подача относительно высокого напряжения, при котором образуются филаменты (мостики)), что весьма неудобно при создании массивов мемристивных элементов.

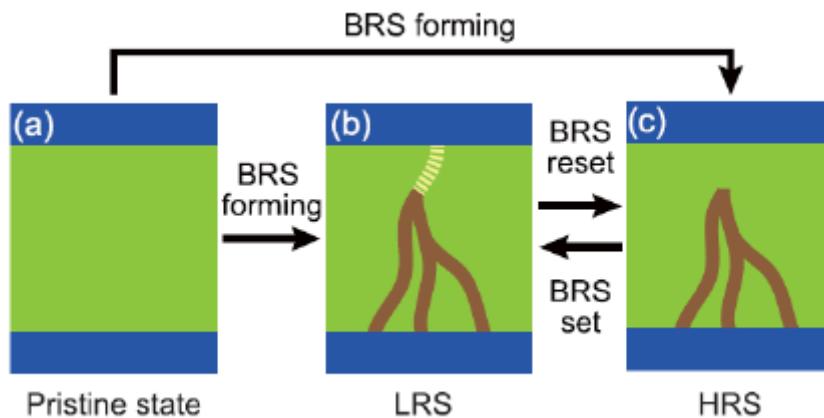


Рис. 1.4. Вид МДМ структуры в высокоомном (HRS) и низкоомном (LRS) состояниях [53]

Одним из первых доказательств формирования локализованного филамента (проводящего канала) в мемристивной структуре анионного типа представлены в работе [54]. В пленке SrTiO₃ переключение осуществлялось проводящим зондом атомно-силового микроскопа. После переключения структуры в низкоомное состояние (LRS) была выявлена область размером около 10 нм, имеющая низкое электрическое сопротивление. В дальнейшем с помощью ПЭМ исследований нанокристаллический филамент конусообразной формы из Ti₄O₇ был визуализирован в структуре Pt/TiO₂/Pt [55]. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии были изучены составы проводящих каналов в пленках TiO_x [56], SrTiO_x [57], SrFeO_x [58], HfO_x [59] и TaO_x [60]. С помощью спектроскопии потерь энергии электронов удалось исследовать филаменты в пленках соединений HfO_x [61,62], SrTiO₃ [63,64] и TaO_x [65,66].

Похожие, мостики из атомов металла могут образовываться в МДМ структурах катионного типа. Происходит электромиграция катионов из электрохимически активного металлического электрода (Ag или Cu) к инертному (Pt), где происходит восстановление катионов и рост филамена. В качестве диэлектрика используются SiO_2 [67] (Рис. 1.5).

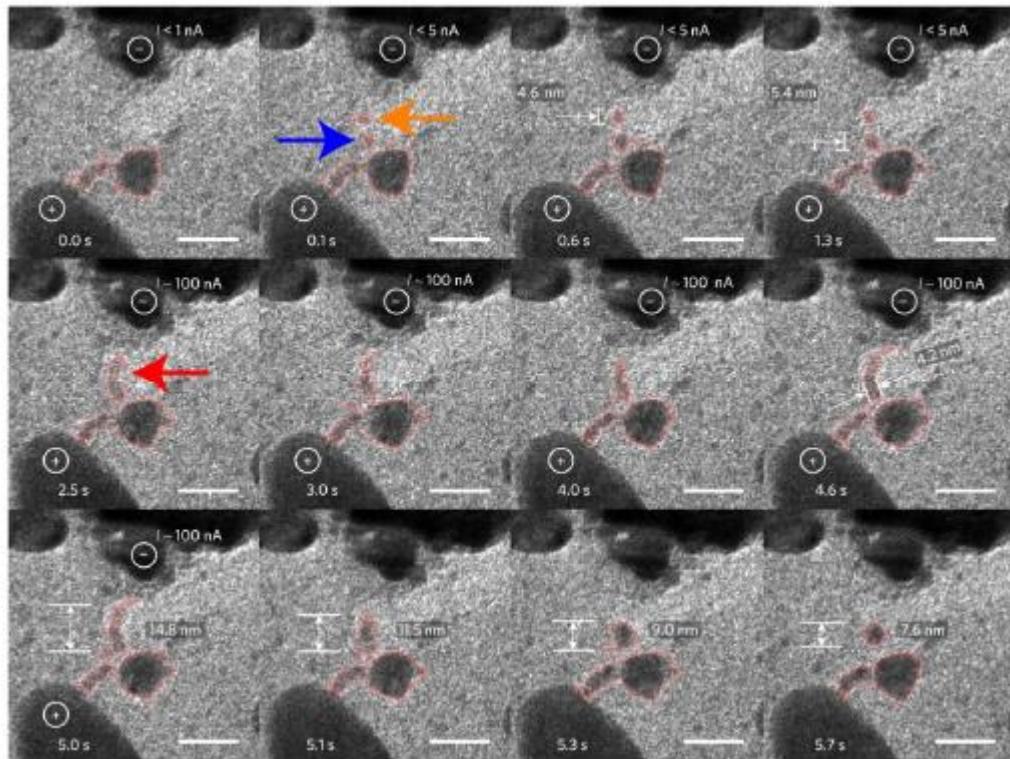


Рис. 1.5. Визуализация с помощью ПЭМ образования и разрушения металлического мостика в мемристорах в структуре $\text{SiO}_x\text{N}_y:\text{Ag}$ [75]

1.2.3 Резистивные переключения в мемристивных структурах на основе ниобата лития

В оксидах с высоким значением диэлектрической проницаемости (ϵ) должно наблюдаться более низкое значение энергии активации E_O миграции кислородных вакансий, что понижает напряжение РП в мемристивных структурах, связанных с анионным VCM механизмом. Действительно, для SrTiO_3 ($\epsilon \approx 300$) величина $E_O \approx 0.6$ эВ, тогда как для в Al_2O_3 ($\epsilon \approx 10$) значение $E_O \approx 6$ эВ [68,69].

Подробно механизм РП изучен в МДМ структурах на основе кристаллического LiNbO_3 (LNO) в работе [70]. Согласно проведенным исследованиям энергия активации электромиграции кислородных вакансий в LNO составляет $E_O \approx 0.67$ эВ [79].

Согласно работе [70] в мемристорных структурах Au/LNO/Pt во время термической обработки вблизи интерфейса Au/LNO образуются кислородные вакансы (рис. 1.6 а). Это является причиной понижения потенциального барьера на границе Au/LNO относительно интерфейса LNO/Pt. При приложении положительного напряжения смещения к Au-электроду кислородные вакансы мигрируют к отрицательному электроду Pt, образуя проводящий филамент, шунтирующий барьер Шоттки на границе LNO/Pt (рис. 1.6 б). Структура переходит в низкоомное LRS состояние. Надо отметить, что при этом филамент не соединен напрямую с верхним Au-электродом, а концентрация оксидных вакансий вблизи границы Au/LNO уменьшается и барьер Шоттки на границе раздела Au/LNO восстанавливается. Отрицательное смещение на Au электроде приводит к разрушению филамента вблизи интерфейса LNO/Pt и структура переключается в высокоомное HRS состояние (рис. 1.6 в). Наличие высокого барьера на границе Au/LNO работает как диод Шоттки, включенный последовательно с мемристором.

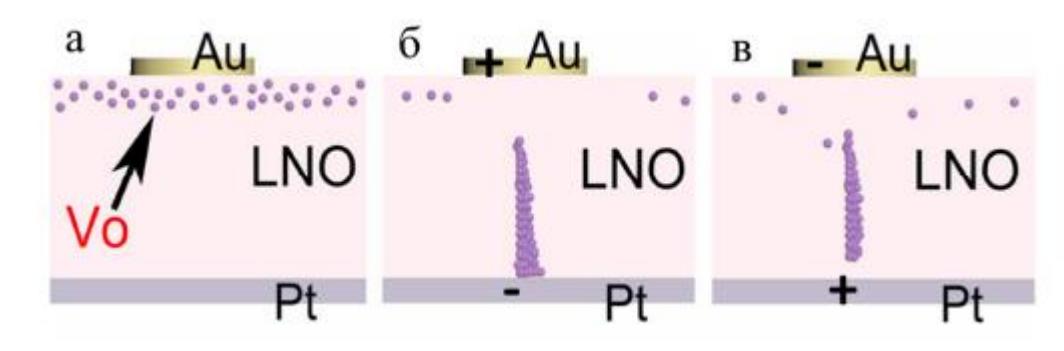


Рис. 1.6. Механизм переключения мемристоров на основе LiNbO_3 [70]

Сравнительные характеристики исследованных мемристорных структур на основе LiNbO_3 представлены в таблице 1.2. Надо заметить, что используется не только монокристаллический LNO, но и поликристаллические пленки. Основным недостат-

ком мемристивных структур на основе LNO является низкая стабильность переключений [71,72]. Однако, к положительным качествам можно отнести высокое отношение $R_{off}/R_{on} \sim 100$ и время хранения резистивных состояний > 5000 с. Также в [73] авторы обращают внимание на возможность создания многоуровневых элементов памяти в мемристорах на основе LiNbO_3 . Обнаруженная возможность формирования диода Шотки на границе раздела M/LNO может позволить устраниить токи утечки (sneak current [74]) в массивах мемристоров, что дает возможность создания большого массива кросбар-мемристоров [75,76]. Однако во всех исследуемых структурах необходима электроформовка, что является нежелательным процессом.

Таблица 1.2 Сравнение характеристик различных мемристивных структур на основе LiNbO_3

Источник	[77,78,79,80]	[81,82]	[83]	[84]	[85]
R_{off} (Ом)	~35000	$\sim 10^{10}, 2 \cdot 10^8$	$\sim 10^7$	$\sim 3 \cdot 10^{10}$	$\sim 10^{10}$
R_{on} (Ом)	~360	$\sim 3 \cdot 10^7, 2 \cdot 10^5$	$\sim 5 \cdot 10^4$	$\sim 8 \cdot 10^9$	$\sim 10^8$
R_{off}/R_{on}	~100	~100-1000	~100	<10	~100
Время хранения состояния (с)	>86400	>40000	>5000	-	>50
Количество циклов переключения	<10	>500	<10	>2	>2000
Напряжение переключения (В)	~0.2-3	~12	~3	~2-6	>6
Толщина образца (нм)	42	600	50	500	200

1.2.4 Механизм образования кислородных вакансий в аморфных оксидах

Пленки сложных оксидов, как правило, при ионно-плазменном напылении находятся в аморфном состоянии. Это относится и к пленкам LiNbO_3 и диэлектрической фазе композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$. По этому особенности формирования кислородных вакансий, описанный в работе [86] применительно к аморфному SiO_2 , представляет значительный интерес.

Согласно данному механизму, инжекция электронов из электрода в оксид под действием электрического поля является причиной формирования кислородных вакансий. Инжектированные электроны могут быть захвачены на ловушках, имею-

щихся в структуре аморфного $a\text{-SiO}_2$, и сформировать глубокие уровни в запрещенной зоне диэлектрика. Данные ловушки могут быть образованы широко угловыми (более 132°) связями атомов O-Si-O, которые возникают между атомами благодаря аморфной структуре соединения. Наличие подобных ловушек подтверждено структурными исследованиями, изучением оптического поглощения и электронного paramagnитного резонанса в аморфном оксиде кремния. Подобные ловушки могут принять до двух электронов. Это приводит к возникновению локальных механических напряжений в аморфной сети взаимодействующих атомов. После захвата двух электронов энергетический барьер для разрыва одной из связи Si-O, прилегающей к ловушке, понижается в среднем до около 0.7 эВ. Энергия разрыва кислородной связи в некоторых случаях может составлять еще меньшие значения до 0.4 эВ. Кроме того, наличие электрического поля может уменьшить энергию разрыва связи Si-O, величины сопоставимой с kT , что приводит к образованию пары: отрицательно заряженный межузельный ион O^{2-} и нейтральная кислородная вакансия V_O^0 . Такая пара дефектов является устойчивой, то есть не может легко рекомбинировать, как например заряженная вакансия V_O^{+2} и отрицательно заряженный межузельный ион O^{2-} между которыми возникает электростатическое притяжение. После возникновения такой пары дефектов ион O^{2-} может диффундировать в $a\text{-SiO}_2$, смешаясь под действием электрического поля к положительному электроду. Кислородная вакансия V_O^0 принимает участие в электронной проводимости диэлектрической среды. Этот механизм представлен на рис. 1.7.

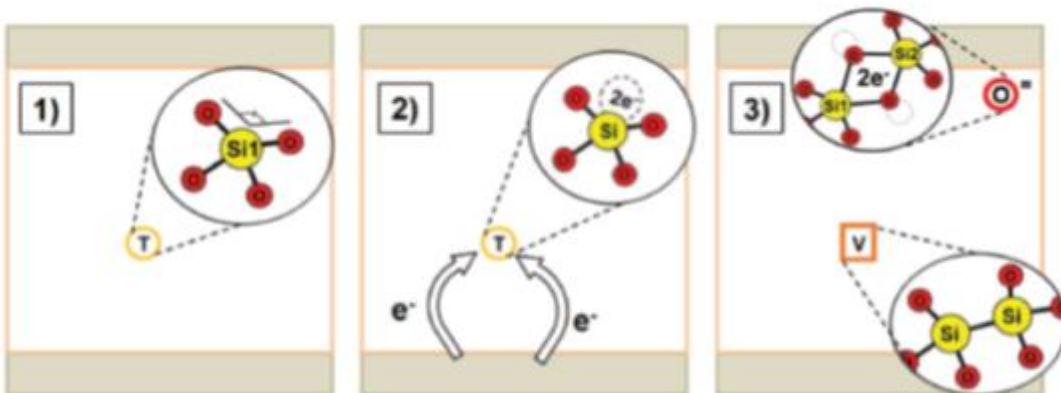


Рис.1.7. Схема образования кислородной вакансии в $a\text{-SiO}_2$ [86]

1.3 Механизмы проводимости в сильных электрических полях

В мемристивных структурах РП происходит в сильных электрических полях ($\sim 10^5 \div 10^6$ В/см). В этой области напряженности электрического поля возможно проявление нелинейных процессов переноса носителей заряда, вызванные туннельной инжекцией носителей из контакта или перенос заряда в объеме диэлектрика. На контакте, как правило, рассматриваются три механизма - это эффект Фаулера – Нордгейма, термически облегченное туннелирование и электронная эмиссия Шотки (рис.1.8).

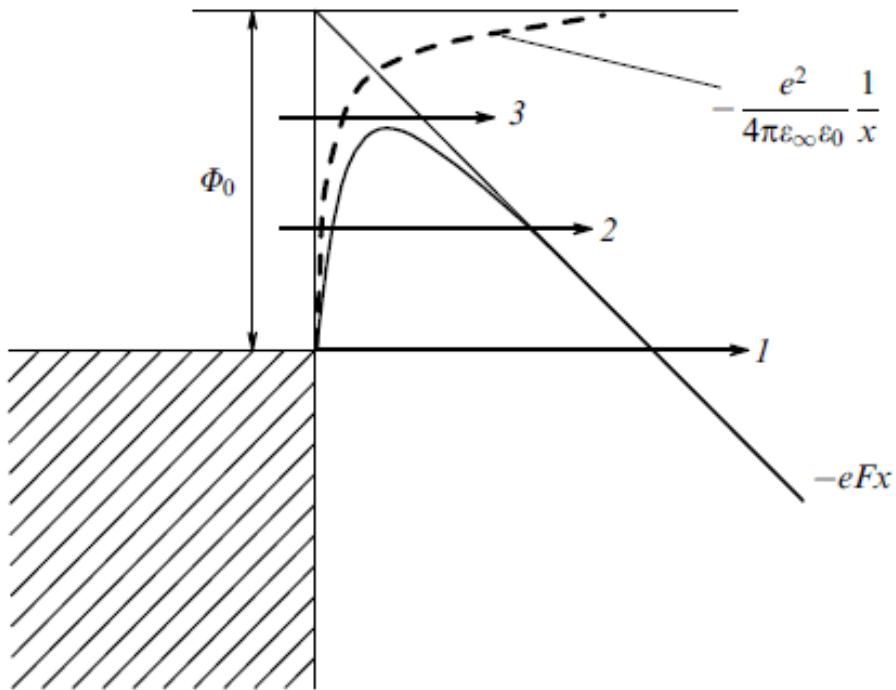


Рис. 1.8. Механизмы инжекции электронов на контакте металл-диэлектрик 1 – туннельная инжекция Фаулера – Нордгейма, 2 - термически облегченное туннелирование 3 – надбарьерная электронная эмиссия Шотки [87]

Механизм Фаулера – Нордгейма является основным в сильных электрических полях при низкой температуре. Так как вероятность туннелирования не зависит от температуры, а концентрация электронов в металле на уровне Ферми зависит от температуры, то проводимость по данному механизму слабо зависит от температуры.

Выражение для тока при инжекции электронов из металла имеет вид

$$J = AF^2 \exp\left(-\frac{B\Phi_0^{3/2}\sqrt{m^*}}{F}\right),$$

$$A = \frac{e^3}{8\pi h\Phi_0}, \quad B = \frac{8\pi\sqrt{2}}{3he}, \quad (1.1)$$

где J - плотность тока, F – напряженность электрического поля, Φ_0 – высота потенциального барьера на границе раздела металл-диэлектрик и m^* - туннельная эффективная масса электрона. При этом зависимости $I-U$ спроямляются в координатах $\log(I/U^2) - 1/U$.

Термически облегченное туннелирование характерно для средних температур и средних значений напряженностей электрического поля. Процесс проходит в два этапа. Сначала электрон возбуждается при поглощении фонона, затем туннелирует через потенциальный барьер металл-диэлектрик. Выражение для плотности электрического тока при данном механизме имеет вид:

$$J = CF \exp\left\{-\frac{\Phi_0 - 1/6 \left[\frac{(heF)}{(4\pi kT\sqrt{m^*})}\right]^2}{kT}\right\}, \quad (1.2)$$

где $C = (2\pi m^* kT)^{1/2} (e/h)^2$. При этом зависимости $I-U$ спроямляются в координатах $\log(I/U) - U^2$.

Термоэлектронная эмиссия Шотки преобладает при высоких температурах, когда kT достаточно для преодоления барьера контакта металл-диэлектрик. Выражение для плотности электрического тока при данном механизме имеет вид:

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0 - \beta_{Sh} F^{1/2}}{kT}\right), \quad (1.3)$$

где $A = (4\pi m^* k^2 e) / (m_e h^2)$ – постоянная Ричардсона-Дашмана, $\beta_{Sh} = [e^3 / (4\pi \epsilon_\infty \epsilon_0)]^{1/2}$ – постоянная Шотки, ϵ_∞ - высокочастотная диэлектрическая проницаемость. При этом зависимости $I-U$ спрямляются в координатах $\log(I) - U^{1/2}$.

Если в диэлектрике имеется высокая концентрация ловушек, то объемный заряд на них ограничивает инжекцию из металлического контакта. Величина проводимости лимитируется скоростью ионизации ловушек. Обычно рассматривают два механизма ионизации ловушек: это эффект Френкеля и многофононный механизм ионизации. Если концентрация ловушек высокая, рассматривают туннелирование между ловушками (прыжковый механизм проводимости).

Эффект Френкеля заключается в понижении кулоновского потенциала изолированной ловушки под воздействием приложенного электрического поля (рис.1.9). За счет искривления энергетических зон диэлектрика электрон может попасть в зону проводимости (как и в случае инжекции из металла) тремя способами: надбарьерная ионизация, термически облегченное туннелирование и туннелирование через потенциальный барьер.

Для термической ионизации ловушек (именно этот процесс называют эффектом Френкеля) справедливо выражение для скорости ионизации ловушек

$$P = v \exp \left(-\frac{W - \beta_{Fr} F^{1/2}}{kT} \right), \quad (1.4)$$

где v – частотный фактор, $\beta_{Fr} = [e^3 / (\pi \epsilon_\infty \epsilon_0)]^{1/2}$ – постоянная Френкеля. При этом зависимости $I-U$ спрямляются в координатах $\log(I/U) - U^{1/2}$.

Термически облегченное туннелирование отличается от надбарьерной ионизации суммированием дополнительного члена. Надо заметить, что в присутствии нескольких ловушек рядом друг с другом происходит дополнительное понижение потенциала ионизации вследствие перекрытия кулоновских потенциалов соседних ловушек. При этом для двухмерной модели выражение для ВАХ имеет вид

$$J = v e N^{2/3} \exp \left(-\frac{W}{kT} \right) \sinh \left(\frac{eF}{2N^{1/3} kT} \right). \quad (1.5)$$

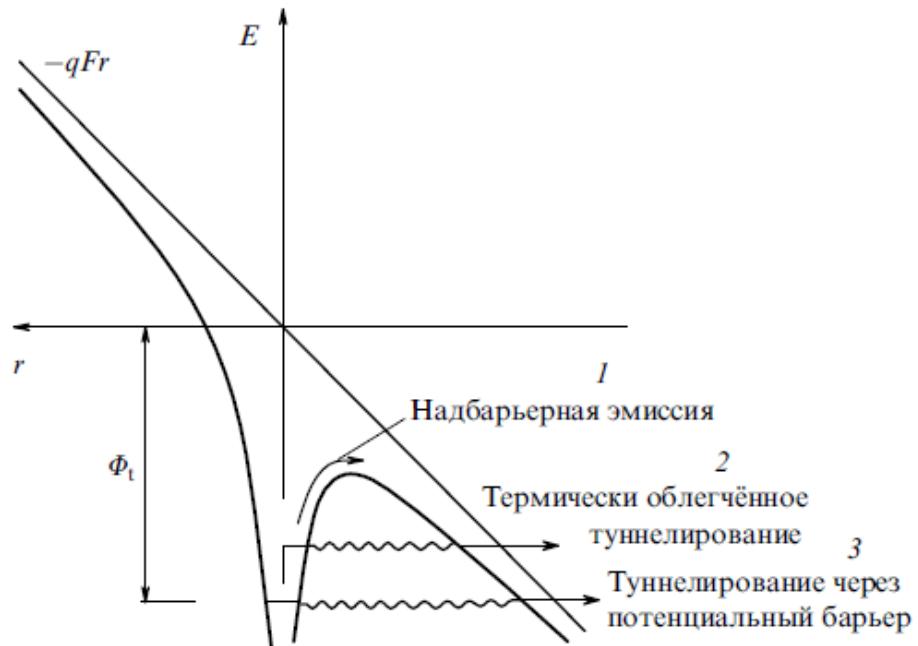


Рис.1.9. Эффект Френкеля [87]

В сильных электрических полях $\lg(I) \sim U$ (закон Пула)

В случае нахождения электронов на глубоких центрах ионизация ловушек возможна только при многофононном механизме взаимодействия электрона с колебаниями кристаллической решётки.

Когда концентрация ловушек большая и расстояние между ними маленькое, электрон может туннелировать из ловушки в ловушку не выходя в зону проводимости рис.1.10.

Так как во внешнем поле уровни энергий соседних ловушек не совпадают, то процесс связан с взаимодействием электрона с фононами кристаллической решётки материала. Эта модель дает выражение для частоты переходов электронов между ловушками как

$$P = \frac{W_T \hbar \sqrt{\pi}}{m^* a^2 \sqrt{kT} Q_0} \exp \left(-\frac{W_{opt} - W_T + eFa}{2kT} - \frac{2a \sqrt{2m^* W_T}}{\hbar} \right) . \quad (1.6)$$

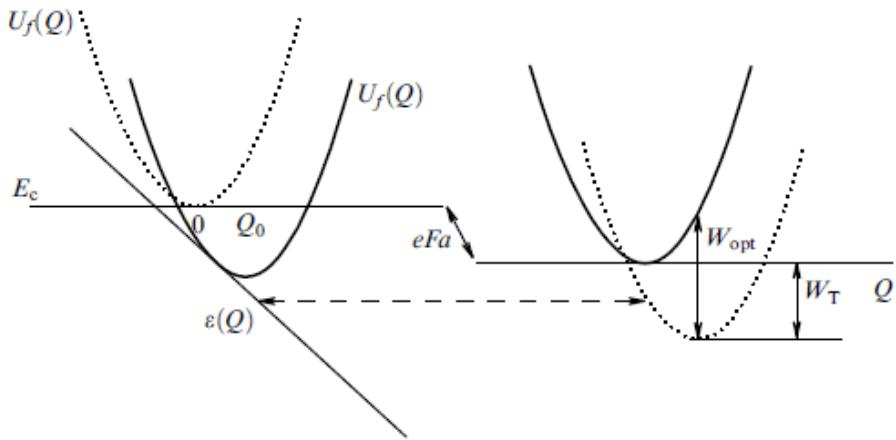


Рис.1.10 Схема туннелирования электрона между соседними ловушками расположеными на расстоянии а в присутствии внешнего поля F. [87]

Все приведенные механизмы могут быть реализованы в мемристивных структурах МДМ.

1.4 Свойства мемристорных структур M/HK/M

Как было отмечено выше, комплексные исследования мемристорных структур $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$ и $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/LiNbO_3/M$ были начаты коллективами «Воронежского государственного технического института» и «Курчатовского института» в 2017 году. Разрабатывать направление мемристорных структур M/HK/M нас сподвигли ряд обстоятельств. Во первых, в композитах $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ авторами [88] в 2005 году был обнаружен обратимый гестерезис резистивных свойств при приложении к образцу электрического поля высокой напряженности. Во-вторых, вышли ряд сообщений [89, 90] в которых авторами в структурах $M/Pt-SiO_2/M$ и $M/W-SiO_2/n-Si$, где в слое SiO_2 методом ионной имплантации внедрялись атомы металла до концентрации формирования наночастиц Pt и W в матрице SiO_2 , были продемонстрированы хорошие мемристивные свойства. Так в $M/Pt-SiO_2/M$ [89] структурах максимальное число РП N_{max} может превышать $\sim 10^7$ при времени хранения резистивных состояний (retention time) $tr > 6$ месяцев. В $M/W-SiO_2/n-Si$ [90] структуры не требуют формовки. Кроме того, наличие наночастиц W в

функциональном слое W-SiO₂ не препятствует достижению большого отношения сопротивлений $R_{off}/R_{on} > 10^4$ при $N_{max} \approx 4*10^2$ и $tr \approx 10^4$ сек. Однако, в этих гетерогенных структурах не была представлена возможность создания многоуровневого РП и выявлен механизм РП.

Так как исследования проводились в двух лабораториях, то представленные в данной работе материалы, являясь с одной стороны самостоятельными исследованиями, с другой существенно дополняют материалы, представленные в работе [91].

Рассмотрим свойства мемристорных структур M/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/M и M/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/M, не вошедшие в квалификационную работу.

Авторами был определен диапазон концентрации металлической фазы композитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} $x_{opt} \approx 8-15$ ат.% ниже порога переколяции x_p [92,93,94,95], где наблюдается мемристивный в структурах M/HK/M. Однако, добавление в процессе напыления реактивных газов, не только сдвигает порог переколяции, но и изменяет концентрационный диапазон проявления мемристорного эффекта. В данной работе подробно анализируется влияние различных реактивных газов на резистивные свойства композитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}.

Замечательным достижением является наблюдение более 256 резистивных состояний в диапазоне сопротивлений 0.1–15 кОм (см. рис. 1.11). В этом случае был разработан и использовался специальный алгоритм приведения сопротивления структуры к заданному значению.

Причем воспроизводимость задания резистивных состояний превышает 10⁴ раз, что показано на примере 28 хорошо различимых резистивных состояний (рис. 1.12). Это демонстрирует высокую степень пластиичности мемристивных структур. Время хранения резистивного состояния более 100 сек [97].

Отметим также, что количество циклов резистивных переключений без деградации соотношения сопротивлений для структур M/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/M составляет более 10⁶ [98].

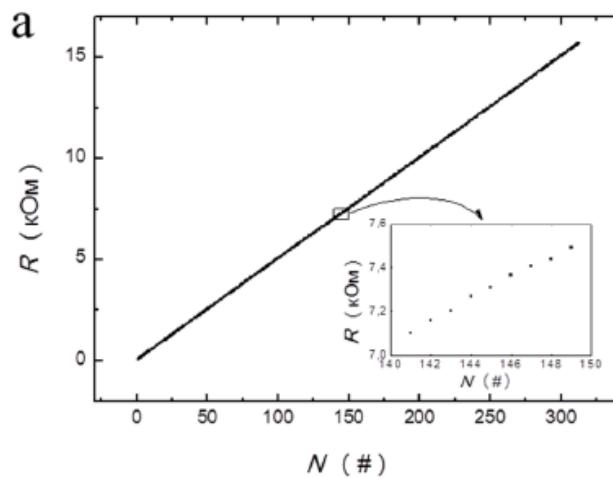


Рис. 1.11. Демонстрация возможности генерировать резистивные состояния мемристивной структуры $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$ ($x \approx 10$ ат.%) с помощью алгоритма переключения, N - номер состояния [96]

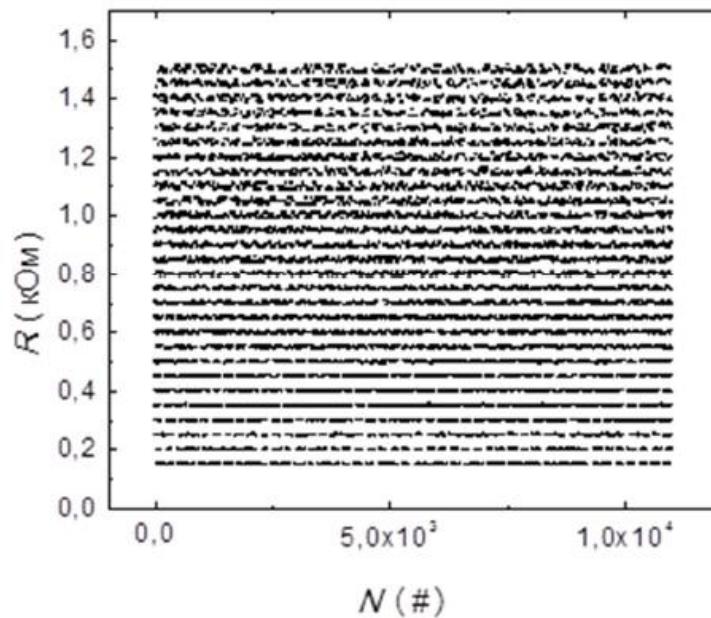


Рис. 1.12. Демонстрация возможности большого количества генерации резистивных состояний мемристивной структуры $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$ $x \approx 13$ ат.% [96]

Комплекс исследований емкостных и магнитных характеристик структуры $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$ дает возможность предположить многофиламентный характер наблюдаемых резистивных переключений. Оценка плотности фильтров $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ [92], что соответствует минимальному размеру элемента $\sim 30 \text{ нм}$.

Сравнение представленных характеристик мемристорных структур $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$ с мемристорами, основанными на окислительно-восстановительных реакциях, в частности, электромиграции вакансий кислорода, которые на настоящее время обладают наилучшим комплексом функциональных характеристик (табл.1.3), показывает вполне удовлетворительные конкурентные свойства.

Таблица 1.3 Сравнение характеристик мемристоров на основе окислительно-восстановительных

Механизм переключения	Минимальный разброс (%)	Максимальное количество различных состояний	Минимальная энергия переключения (фДж)	Максимальная скорость переключения (пс)	Максимальное количество переключений	Максимальное время хранения состояния (лет)	Минимальный размер (нм)
Окислительно-восстановительные реакции	~9.65 [99]	64 [100]	5-7.5 [101]	85 [102]	10^{12} [103]	>1000 [104]	2 [105]

Остается открытым вопрос о механизме РП в структурах $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$.

В работе [92] методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было исследовано поперечное сечение синтезированной пленки композита. ПЭМ исследования поперечного сечения структуры металл-нанокомпозит-металл ($M/NC/M$) выявили ряд интересных особенностей эволюции роста нанокомпозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{15}(LiNbO_3)_{85}$ (рис.1.13). Тщательное изучение границы раздела между

верхним слоем Cr и пленкой CoFe-LiNbO₃ позволило выявить аморфный слой толщиной $d_{ox} \approx 15$ нм (нижний слой композиционной пленки на рис. 1.13b). Анализ распределения элементов вдоль стрелки (см. рис. 1.13b) методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показан на рис. 1.13c. В области аморфного слоя концентрация Nb составляет 25 ат.% и O - 75 ат.%. При этом содержание Fe и Co существенно ниже, чем в объеме слоя нанокомпозита. Следовательно, можно сделать вывод, что обнаруженная прослойка является аморфным соединением LiNbO₃. Между нижним электродным слоем Cr и LiNbO₃ наблюдается относительно резкая граница, указывающая на отсутствие интердиффузии.

Средний размер гранул CoFe, непосредственно прилегающих к диэлектрической прослойке (желтый квадрат рис. 1.13b), составляет ~ 6 нм (рис. 1.13e и 1.13g), что значительно больше, чем металлические частицы в объеме пленки (красный квадрат рис. 1.13b), размер которых ~ 3 нм (рис. 1.13d и 1.13f). Высокоразрешающее изображение просвечивающей электронной микроскопии (ВИПЭМ) продемонстрировало, что матрица LiNbO₃ является аморфной, а наногранулы CoFe – кристаллическими (рис. 1.13h). Высокоразрешающее изображение просвечивающей электронной микроскопии CoFe гранулы вдоль оси зоны [001] показано на рис. 1.13k. Полученные результаты, а также микродифракция электронов, представленная на рис. 1.13i, показали, что наногранулы CoFe имеют кристаллическую ОЦК структуру с параметром решетки $a_c = 0.29$ нм. На рис. 1.13k хорошо видны кристаллические плоскости [110] ОЦК-решетки с межплоскостным расстоянием $a \approx 0.21$ нм.

Таким образом, выполненные структурные исследования показали, что на начальной стадии осаждения пленки нанокомпозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} в результате процессов самоорганизации на поверхности металлического электрода Cr-Cu-Cr формируется аморфная прослойка LiNbO₃, а металлическая фаза вытесняется от интерфейса НК/М в объем нанокомпозита, что приводит к формированию наногранул металла большего диаметра, чем равновесный, который образуется в объеме пленки при дальнейшем осаждении композита. Этот результат описан в работе [91]. Однако физические причины возникновения диэлектрической прослойки не обсуждаются.

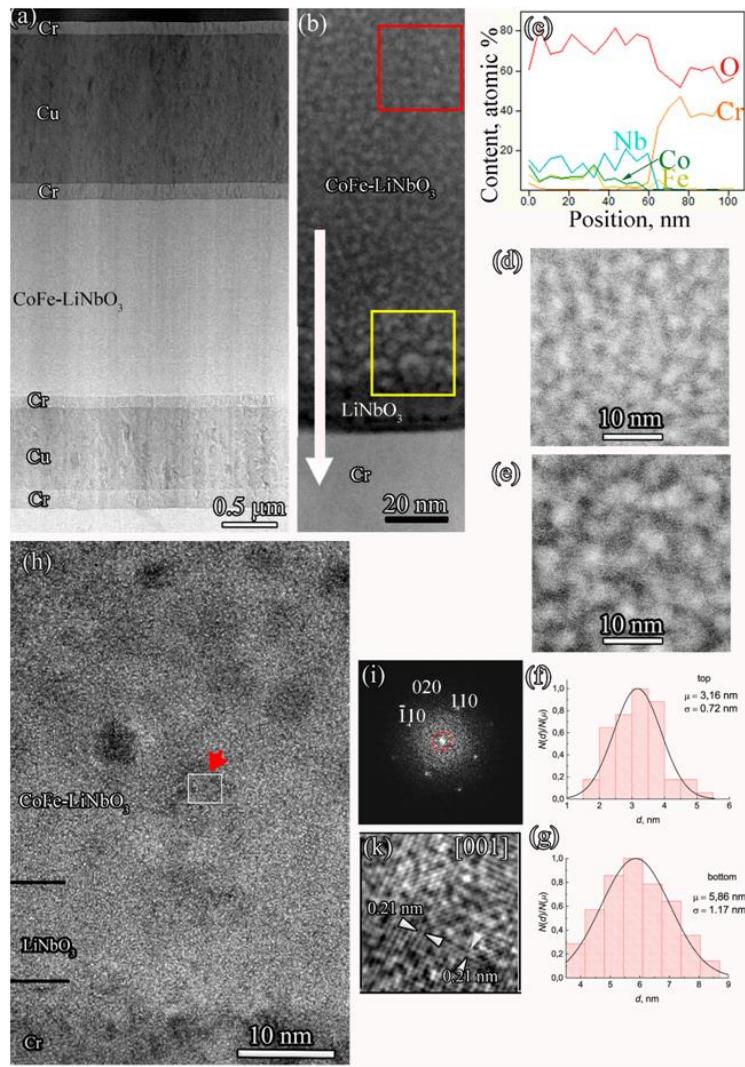


Рис.1.13. Изображение поперечного сечения, результаты РЭМ-анализа и распределение гранул в композите $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{15}(\text{LiNbO}_3)_{85}$ по размерам структуры М/NC/М:

(a) STEM изображение образца; (b) ВИПЭМ изображение области около нижнего электрода. Белая стрелка демонстрирует область РЭМ-анализа элементов, показанную в (c). (d), (e); ВИПЭМ изображения областей, отмеченных в (b) красными и желтыми квадратами соответственно; (f), (g) гистограмма поперечного распределения гранул по размерам и гауссова аппроксимация этой зависимости (сплошная кривая) для изображений, показанных в (d) и (e) соответственно; (h) ВИПЭМ изображение интерфейса вблизи нижнего электрода; (i) спектр микродифракции электронов, соответствующий грануле CoFe, отмеченной в (h) красной стрелкой; (k) изображение кристаллической решетки гранул с кристаллографической осью [001]

В плане механизмов РП в структурах $M/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$ развивается представления о формировании проводящих каналов в композите до диэлектрической прослойки за счет нуклиации растворенных в диэлектрической матрице атомов металла. В объеме диэлектрика делается предположение о образовании филаментов за счет электромиграции кислородных вакансий [92].

В квалификационной работе Никируй К.Э. не обосновано применение сложного состава металлической фазы композита. Данный вопрос мы постарались выяснить исследуя остаточное напряжение различных мемристивных структур после воздействия электрического поля высокого напряжения.

Из данного раздела становится ясно, что, несмотря на сходство объектов исследования, представленная работа оригинальна и является существенным вкладом в разработку мемристивных элементов на основе нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$.

2. Методика эксперимента

2.1 Получение объектов исследования

Рассмотрим методику получения нанокомпозитов и мемристивных структур ионно-лучевым методом распыления. Основные физические принципы синтеза нанокомпозитов металл-диэлектрик сложного состава были разработаны в Воронежском государственном техническом университете в 2000 годы и являются до сегодняшнего дня уникальными [106, 107].

За основу был взят вакуумный пост УВН-2М. Проведена его глубокая модернизация. Камера получила верхний подвижный фланец на котором были установлены семь источников ионно-лучевого распыления, как показано на рис. 2.1. Шесть источников (три пары) служат для распыления мишней и один используется для ионной очистки подложек.

Источник ионно-лучевого распыления представляет собой магнитную систему, состоящую из Со-Sm магнитов - 1 (рис. 2.2) и магнитопровода которым выступает корпус источника - 2. Магнитопровод имеет разрыв (магнитный зазор - 3), где создается высокая (до 80 кА/м) напряженность магнитного поля. К аноду - 4 приложено высокое положительное смещение ($1 \div 4$ кВ). Взаимно перпендикулярная конфигурация электрического и магнитного полей и пространственно замкнутая конфигурация магнитного зазора – 3 является электронной ловушкой, где электрон движется по сложной непрерывной траектории (циклоиде). При подаче на анод положительного смещения, в магнитном зазоре формируется самостоятельный тлеющий разряд с высокой концентрацией ионов рабочего газа в широком диапазоне давлений последнего. Положительный потенциал на электроде инициирует поток ионов рабочего газа в направлении от источника. Если поток ионов с высокой энергией направлен на мишень мы получаем распыление ее поверхности, если на подложки то мы имеем процесс ионной очистки последней. Данный способ распыления имеет ряд серьезных преимуществ относительно магнетронного синтеза тонких пленок. Так как магнитная система ионного источника не связана с материалом мишени, то нет ограничений для распыления магнитных материалов. Благодаря тому, что газ (аргон) подается

непосредственно в область анода реализуется более низкое давление рабочего газа $2\div7\times10^{-4}$ Торр

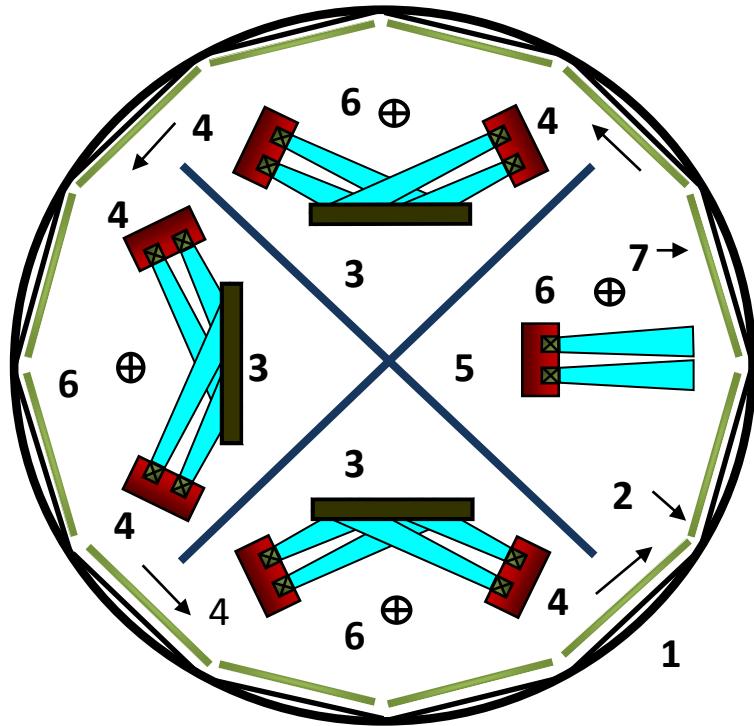


Рис. 2.1. Многофункциональная установка ионно-лучевого напыления

1 - рабочая камера, 2 – подложкодержатель, 3 - мишень, 4 - источник ионно-лучевого распыления, 5 - источник ионной очистки, 6 – компенсатор, 7 – подложки

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.

Конструкция ионных источников была разработана на кафедре физики твердого тела ВГТУ и не имеет аналогов.

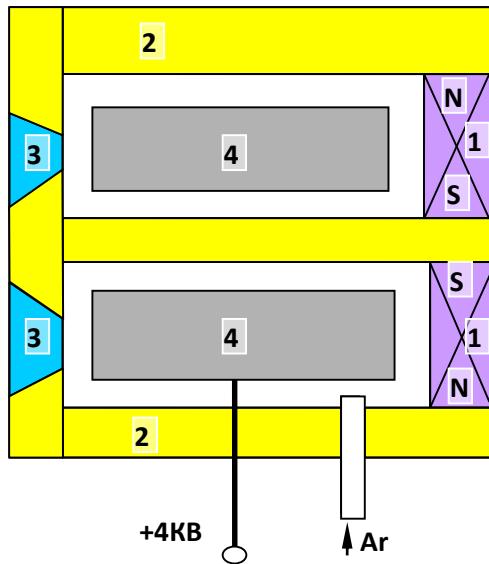


Рис. 2.2. Принципиальная схема источника ионно-лучевого распыления: 1 – магниты Co-Sm, 2 - корпус - магнитопровод, 3 - магнитный зазор, 4 - анод

В качестве источника анодного напряжения использовался модернизированный высоковольтный блок питания БП-100. Была выполнена перекомутация схемы источника для инверсии выходного напряжения блока и в качестве источника питания первичной обмотки использовался автотрансформатор, что позволило регулировать напряжение на выходе от 0 до +7 кВ.

По периметру вакуумной камеры располагается карусель подложкодержателя - 2 (рис. 2.1), которая установлена на опорном подшипнике и через систему шестеренок приводится в движение шаговым двигателем. Карусель через герконовый датчик фиксирует свое начальное положение относительно источников распыления. Такая компоновка и программируемая система питания двигателя позволила управлять скоростью вращения подложек от 1 до 0.001 оборота в минуту, направление вращения, циклическое вращение относительно заданного положения. Программное обеспечение сделано в среде LabVIEW.

Система подачи газов в рабочую камеру реализована на шести программируемых расходомерах РРГ-12. На каждую позицию распыления и ионной очистки используется свой натекатель для подачи аргона. Плюс два расходомера с минимальным регулируемым потоком используются для подачи реактивных газов. Такая ком-

поновка позволяет независимо регулировать газовые потоки в каждой позиции осаждения. Программное обеспечение работы системы подачи рабочих газов реализовано в среде LabVIEW.

Еще одним ноу-хай технологии получения композитов на установки является возможность создания непрерывного распределения концентрации металлической фазы композита на подложках расположенных в плоскости мишени вдоль ее длинной оси. Как показано на рис. 2.3 а, на поверхности металлического основания (пластина размером 270x80x10 мм³) неравномерно размещаются керамические навески (пластины размером 80x10x2 мм³). В результате распыления составной мишени, в зависимости от взаимного расположения подложек и мишени, относительное количество диэлектрической и металлической фаз композита изменяется плавно, как показано на рис. 2.3 б.

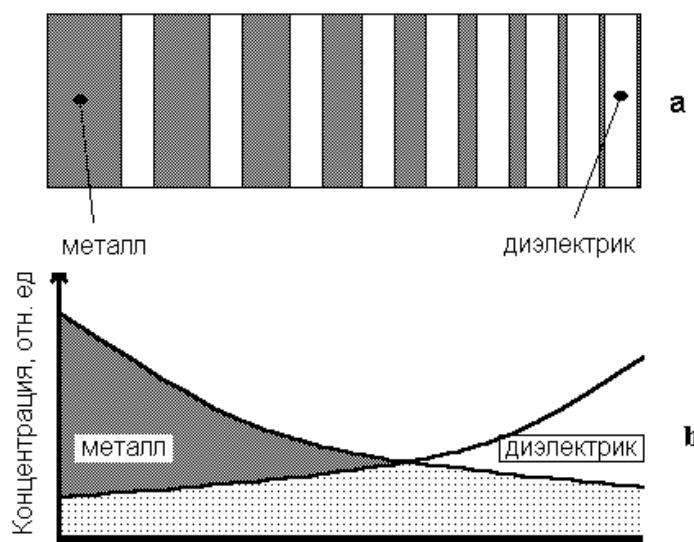


Рис. 2.3. Схема распределения диэлектрических навесок на поверхности металлической мишени (а) и распределения металлической и диэлектрической фаз на подложках (б)

Этот прием позволяет в едином технологическом цикле осаждения получать композиты разных составов, что повышает точность и достоверность результатов исследований.

Безмасляная система откачки установки, обеспечивается турбомолекулярным насосом FF-250/2000E со скоростью откачки 2000 л/с и спиральным насосом ESVP600 со скоростью откачки 8 л/с. Данный набор средств откачки позволяет проводить вакуумирование камеры не хуже 10^{-6} Торр перед процессом напыления. В качестве рабочих газов применяется особо чистый аргон 99.9995 и кислород 99.999.

Металлические мишени, используемые в процессе осаждения, были изготовлены методом индукционной вакуумной плавки из металлов соответствующего состава. В качестве навесок сплавов использовались карбонильное особо чистое железо (99.9 %), особо чистый кобальт (99.98 %) и аморфный бор (99 %) с весовым содержанием компонентов в соответствии с составом сплава. Расплав заливался в специально приготовленную керамическую форму в вакууме. В качестве навесок использовался монокристаллический LiNbO_3 размером 80x10x2 мм³.

Все приведенные характеристики позволяют реализовать технологический процесс получения композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и мемристивных структур на его основе со стабильными и воспроизводимыми результатами.

Для получения композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{Co})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ использовались металлические мишени соответствующего состава, на поверхности которых неравномерно располагались навески монокристаллического LiNbO_3 . Были выбраны следующие параметры осаждения. Давление Ar в камере 3.9×10^{-4} Торр, напряжение на аноде 2 кВ, ток плазмы 100 мА, ток компенсатора 4,3 А. Основным варьируемым параметром являлось парциальное давление и состав реактивного газа (O_2 или H_2O). Осаждение проводилось на ситалл или окисленный кремний. Перед осаждением подложки подвергались ионной очистки. Предварительное разряжение составляло не хуже 10^{-6} Торр.

Также была разработана методика получения мемристивных структур. Первой операцией было нанесение проводящего слоя на всю поверхность подложки. Использовались или пленка меди, или трехслойное покрытие Cr/Cu/Cr. Металлические мишени перед напылением спыливались на заслонку, а подложки подвергались ионной

очистке. Затем осаждалась пленка Cu в течении 30 минут, что обеспечивало ее толщину порядка 1 мкм. Либо в одном цикле нанесения осаждалась пленка Cr в течении 15 минут из соответствующей мишени, затем Cu 30 минут и снова Cr 15 минут.

Осаждение проводилось последовательно из двух мишеней, подложки перемещались между двумя позициями осаждения с помощью карусели подложкодержателя. При этом толщины слоев Cr/Cu/Cr составляли 0.2 мкм, 1 мкм и 0.2 мкм, соответственно.

Вторая операция - осаждение функционального слоя. Для этого подложки с металлическим покрытием помещались под экран рис.2.4.

Мы использовали две геометрии реализации мемристивной структуры. В первом случае осаждался нанокомпозит $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ или с другой металлической фазой. Перед напылением проводилась откачка камеры не хуже 10^{-6} Торр. Спиливание составной мишени при повышенном давлении кислорода 2×10^{-5} Торр (для восстановления стехиометрического состояния поверхности навесок $LiNbO_3$) в течении 30 минут. Ионная очистка подложек.

Напыление композита в течении 30 минут при параметрах осаждения, приведенных выше и различном давлении реактивных газов. Это давление и состав газа выбирался в зависимости от цели эксперимента (данний параметр будет обговариваться в экспериментальной части при описании результатов исследований). Данные параметры позволяют получить толщину композита порядка 0,5 мкм.

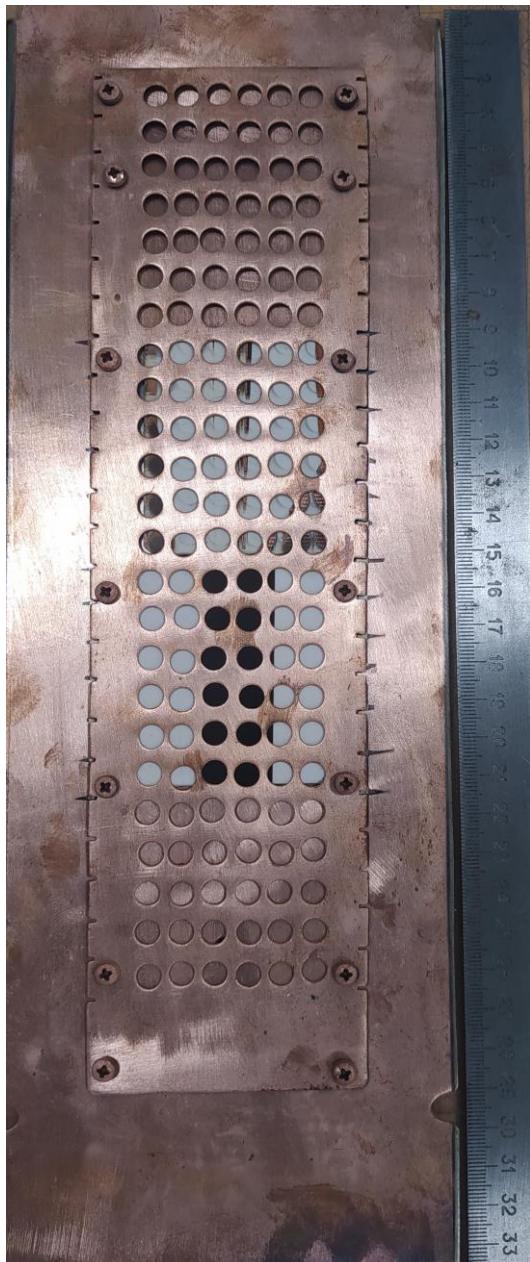


Рис.2.4. Кассета для формирования функционального слоя мемристивной структуры. обговариваться в экспериментальной части при описании результатов исследований). Данные параметры позволяют получить толщину композита порядка 0,5 мкм.

Во втором случае использовалась мишень LiNbO₃ перед нанесением композита проводилось осаждение прослойки ниобата лития. Прослойка осаждалась по следующий технологии. Параметры напыления выбирались, как давление Ar в камере 3.9×10^{-4} Торр, давление O₂ в камере 1.9×10^{-5} Торр, напряжение на аноде 2 кВ, ток плазмы 100 мА, ток компенсатора 4,3 А. Подложка перемещалась в позиции напыления при вращении карусели со скоростью 1 оборот за 5 минут. Таких проходов было три, что позволяло осадить порядка 15 нм прослойки диэлектрика. Затем наносился слой композита с параметрами осаждения, представленными выше в течении 15 минут.



Рис.2.5. Экран для осаждения верхних контактов

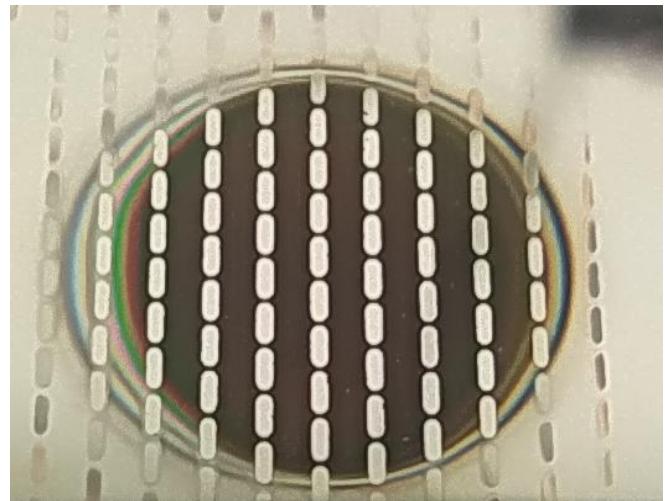


Рис. 2.6. Структура для измерения мемристивных свойств

Третья операция - осаждение верхних контактов проводилась через маску, в которой отверстия составляли 0.5×0.2 мм² (рис.2.5). Технология осаждения совпадала с технологией применяемой для первой операции.

В результате формировалась структура для измерения мемристивных свойств рис.2.6. Топология данных структур представлена на рис.2.7.

Измерение атомной концентрации химических элементов в композите проводилось методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа. Измерения осуществлялось на сканирующем рентгеновском микроанализаторе JXA-840.

В качестве опций анализатор имел три кристалл-дифракционных спектрометра и систему энергодисперсионного анализа. Погрешность содержания элементов не превышала 1-1,5 %.

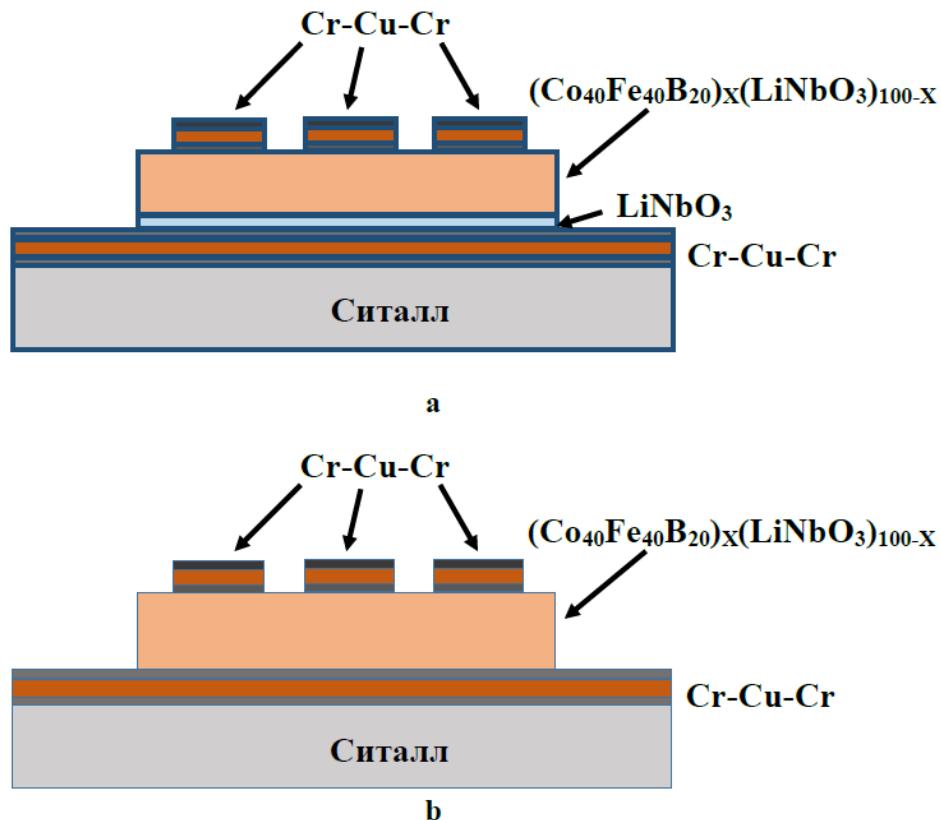


Рис.2.7. Структура а - Cr/Cu/Cr/CoFeB+16LiNbO₃/LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл и б - Cr/Cu/Cr/CoFeB +16LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл

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

Структурные исследования НК также проводились методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D2 Phaser ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54$ 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.

2.2 Методика исследований характеристик мемристоров

Исследования мемристивных свойств проводились с использованием 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. Параметрами для измерения являлись: номер канала подключения, название устройства-измерителя и, непосредственно для электрических характеристик мемристоров, необходимо было задать ток ограничения, напряжение, подаваемое на структуру, длительность измерения. На выходе регистрировалось измеренное значение тока, проходящего через образец. В этой программе реализована одновременная подача заданного напряжения с измерением тока.

2.2.1 Исследование вольт-амперных характеристик мемристивных структур

Исследование характеристик мемристивных структур M/HK/M проходило на пластинах, которые включали в себя нижний контакт, функциональный слой и верхний контакт (см. рис. 2.8). Измерение тока, проходящего через образец при изменении напряжения, происходило с целью выявления эффектов РП, характеризующихся гистерезисом ВАХ. Измерение вольт-амперных характеристик структур проводилось при последовательном увеличении напряжения на верхнем контакте ($0 \rightarrow U_{\text{set}} \rightarrow U_{\text{res}} \rightarrow 0$) с шагом 0.1 В и длительностью измерения 10 мс. Для переключения мемристивной структуры в низкоомное состояние необходимо подать напряжение,

варьирующееся в интервале «+» (3-10) В - U_{set} , для переключения в высокоомное состояние «-» (5-15) В - U_{res} .

Начальное ограничение по току выбиралось индивидуально для каждого образца каждой строки. Если достигался ток ограничения, а эффекта РП не наблюдалось, то

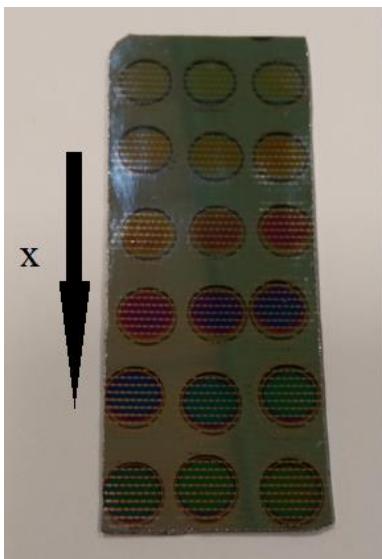


Рис. 2.8. Фотография пластины образцов мемристивных структур М/НК/М

ток ограничения увеличивался. Концентрация фазы металла увеличивалась от верхней строки к нижней (на рис. 2.8 «сверху» → «вниз»). В связи с этим проводилось измерения ВАХ на нескольких образцах каждой строки. В случае, когда результаты измерений не согласовывались, увеличивалось количество измерений. Начиная с области с наименьшей концентрацией металла и заканчивая областью в которой концентрация фазы металла была больше порога переколяции и ВАХ в данных образцах имел линейную развертку. Для более точных результатов измерения проводились в центральной части окружной области функциональной пленки нанокомпозита (рис. 2.8). Каждая структура подвергалась воздействию по 10 циклов ВАХ с записью подаваемого напряжения и измеренного тока. Наибольшее значения напряжения (V_{min} и V_{max}) при которых наблюдается эффект РП выбиралось исходя из развертки ВАХ и, как правило, находилось в интервале от ± 5 до ± 8 В.

Наиболее важные параметры мемристоров – это устойчивость к циклическим переключениям (endurance).

2.2.2 Устойчивость к циклическим РП

Одним из наиболее важных параметров мемристоров является устойчивость к циклическим резистивным переключениям (endurance). Количество устойчивых РП характеризуется максимальным числом переключений между высокорезистивным и низкорезистивным состояниями, при котором сохраняется окном сопротивлений (R_{off}/R_{on}). Процесс переключения между состояниями с низким сопротивлением и высоким R_{on} и R_{off} осуществляется за счет подачи импульсов напряжения амплитудой

выше, чем значение напряжения резистивного переключения. В таком случае цикл РП будет включать в себя:

- 1) переключение структуры М/НК/М в состояние с низким сопротивлением R_{on} (операция записи) путем воздействия на образец положительного напряжения;
- 2) при напряжении 0.1 В (чтение) происходит процесс измерения сопротивления;
- 3) переключение структуры в состояние с высоким сопротивлением R_{off} путем приложения к образцу путем приложения к верхнему электроду отрицательного напряжения,
- 4) при напряжении 0.1 В (чтение) происходит процесс измерения сопротивления;

Импульсы напряжения для процессов РП были фиксированные и находилась в диапазоне от 10 до 100 мс, а для процесса чтения - 10 мс.

2.2.3 Время хранения резистивных состояний

Характеристика мемристора - длительно сохранять резистивное состояние, является одной из наиболее важных для структур М/НК/М. Для измерения времени хранения установившегося резистивного состояния необходимо переключить структуру в состояние с высоким (низким) сопротивлением и затем через равные промежутки времени с определенной амплитудой и длительностью 50-100 мс, происходит измерение сопротивления $R(t)$ при напряжении чтения 0.1 В. Путем таких измерений удалось достичь долговременное хранение резистивных состояний при времени хранения каждого из них более 10^3 с.

2.2.4 Программное обеспечение измерений

Удобство измерений характеристик мемристорных структур осуществлялось путем автоматизации экспериментов в среде LabVIEW. Для проведения экспериментов была разработана и создана программа, которая включала в себя блоки, необходимые для измерения, анализа и представления результатов в удобной форме (рис.2.9). Основные измерительные блоки в данной программе:

- «Основное окно программы» - для осуществления автоматизации процессов измерения;
- «ВАХ» - для получения вольт-амперных характеристик структур;
- «Временная стабильность» - для определения длительности хранения заданного резистивного состояния;
- «Переключение» -; для определения количества циклов РП;
- «Остаточное напряжение» - для измерения напряжения на образце после процессов РП;
- «Формовка» - для реализации алгоритма переключения мемристора в высоко-низкоомное состояние.

Блок измерений включает в себя:

- результаты измерений представлены в виде графика (ов) («ВАХ», «Временная стабильность»);
- автоматически создается отдельный файл с указанием времени начала измерения, куда записываются параметры и результаты, полученные в ходе эксперимента;
- каждый блок программы снабжен кнопкой «stop», для остановки измерения в случае пробоя или иной причины некорректной работы программы;

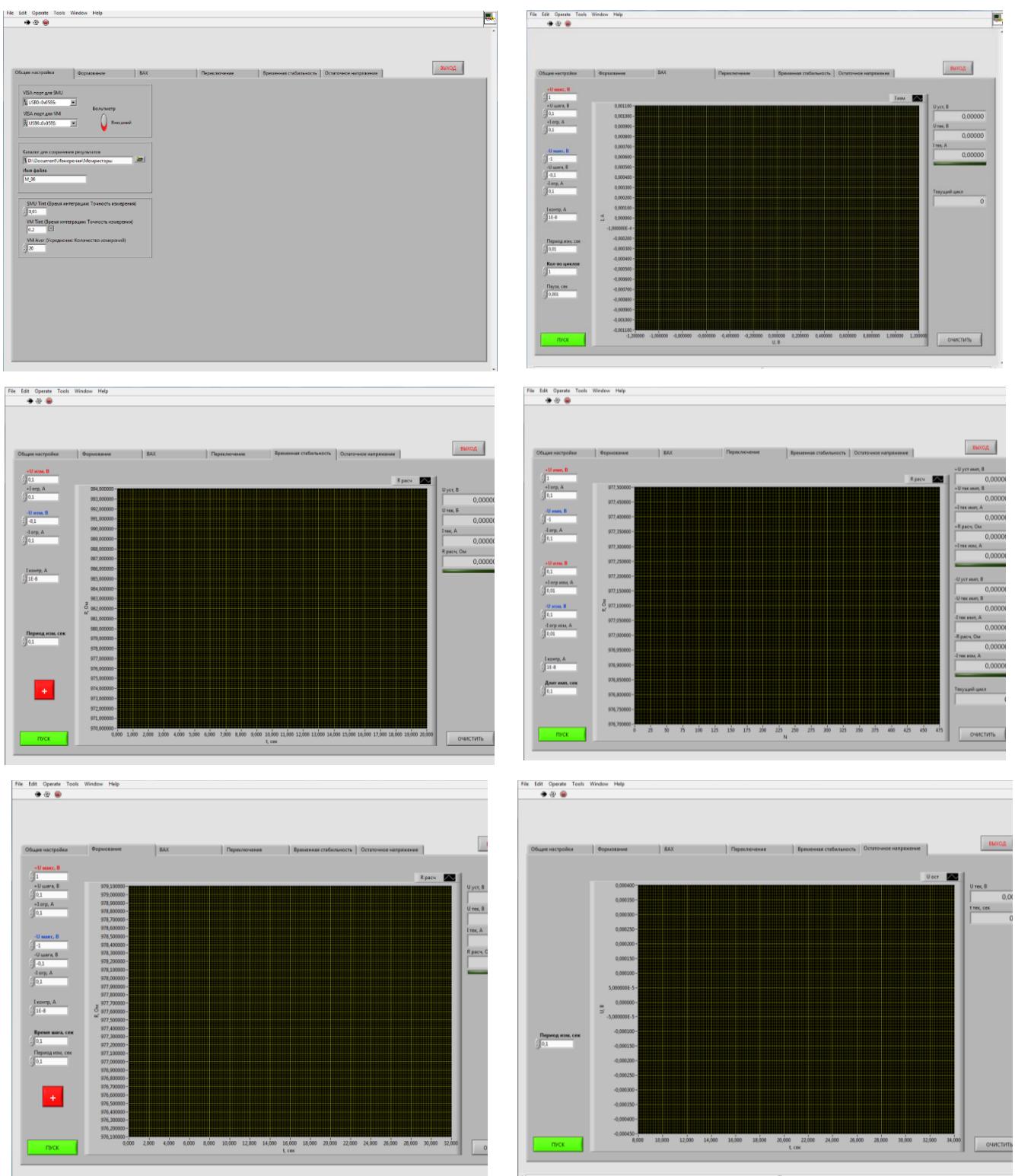


Рис 2.9. Интерфейсы программ для измерения мемристивных характеристик в среде LabVIEW

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1 Свойства композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

Нанокомпозиты металл-диэлектрик - гетерогенные системы, образующиеся за счет процесса самоорганизации при одновременной конденсации на подложку потока различных частиц. В зависимости от состава и условий конденсации при единобразии условий разделения фаз, тонкая структура полученных систем может существенно различаться. В данном разделе приведены исследования влияния различных параметров получения на структурные особенности и электрические свойства композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

3.1.1 Влияние состава нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на структуру

Как было описано в литературном обзоре (раздел 1.1), наногранулированные композиты формируются путем самоорганизации при условии, что фазы, входящие в их состав не образуют твердых растворов и химически не взаимодействуют друг с другом. Действительно, металлический Co и Fe не взаимодействуют с LiNbO_3 и не имеют с ним твердых растворов. С другой стороны, твердофазная реакция смеси оксидов [108] Fe_2O_3 , Nb_2O_5 и Li_2CO_3 при 1000°C в течение 5 часов позволяет синтезировать соединение $\text{LiFe}_8\text{Nb}_{11}\text{O}_{40}$, а при отжиге при 1000°C в течение 20 часов смеси Li_2CO_3 , CoO и Nb_2O_5 было синтезировано соединение $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Nb}_{0.96}\text{O}_3$ [109]. Бор также может образовывать соединения с элементами диэлектрической матрицы $\text{Li}_6\text{B}_6\text{Nb}_4\text{O}_{22}$ и $\text{Li}_2\text{B}_2\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ [110]. Исходя из критериев, развитых в работе [16], что изотропная (не столбчатая) структура композита формируется при высоких значениях энталпии образования и энергии связи атомов металлических гранул с кислородом (см. табл. 1.1). А также, если оксиды металла, образованные на поверхности металлических частиц имеют вероятность создания твердых растворов и сложных оксидных соединений с соединением диэлектрической матрицы. В нашем случае, все

эти критерии выполняются в полной мере. Электронно-микроскопические исследования показали, что структура нанокомпозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{48}(\text{LiNbO}_3)_{52}$ в большей степени гомогенна см. рис. 1.13, однако гранулы несколько вытянуты в направлении роста рис.3.1.

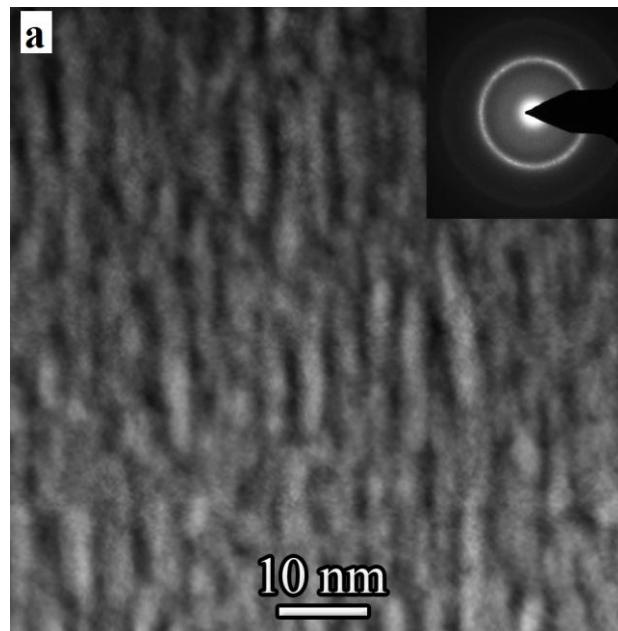


Рис. 3.1. HAADF STEM изображение поперечного сечения пленки композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ ($x = 48$ ат.-%), полученного при парциальном давлении кислорода 1,4% [111]

Как было показано в работе [112], размер металлических гранул НК $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ составляет $\approx 10\text{--}15$ нм в направлении роста и $\approx 2\text{--}4$ нм в плоскости подложки.

3.1.2 Влияние реактивных газов на электрические свойства нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

Электрические свойства композитов наиболее чувствительны к присутствию в рабочей атмосфере активных газов при ионно-плазменном напылении пленок. Так, несколько парциальных процентов кислорода или азота, добавленных в атмосферу

аргона при синтезе композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, значительно изменяют положение порога протекания последнего [113]. Основным остаточным газом в вакуумной камере при безмасляной системе откачки являются пары воды. Влияние паров воды на электрические свойства композитов, в частности $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, 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. Концентрация металлической фазы в одном цикле напыления изменялась от 10 до 40 ат. %. Состав остаточных газов в вакуумной камере измеряли квадрупольным масс спектрометром Extorr XT-100.

Для выявления возможных химических взаимодействий активных газов с элементами композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ были проведены дополнительные исследования состава газовой среды в вакуумной камере в процессе синтеза пленки и после остановки процесса напыления. Комплексные измерения были проведены при распылении Co, Fe, сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, соединения LiNbO_3 и составной мишени $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ с навесками из LiNbO_3 при различных парциальных давлениях O_2 и паров H_2O [111].

Так, при распылении составной мишени $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ с навесками LiNbO_3 в атмосфере Ar было зафиксировано наличие избыточного давления O_2 , которое значительно убывает при выключении источников распыления (рис. 3.2 а кривая 3). Аналогичное поведение газовой среды мы наблюдали при распылении мишени LiNbO_3 (рис. 3.2 а кривая 2), где данный эффект мы связываем с процессом удаления некоторой части распыленного кислорода из вакуумной камеры в процессе откачки. Результирующую реакцию осаждения можно представить, как $\text{LiNbO}_3 = \text{LiNbO}_n + \text{O}_2$, где $n < 3$. С учетом того, что в составной мишени навески LiNbO_3 занимают 63 % поверхности (штриховая линия на рис. 3.2а) избыточное давление O_2 остается меньше, чем при распылении керамики. Это можно объяснить тем, что часть выделенного кислорода связывается за счет образования окислов металлической фазы композита.

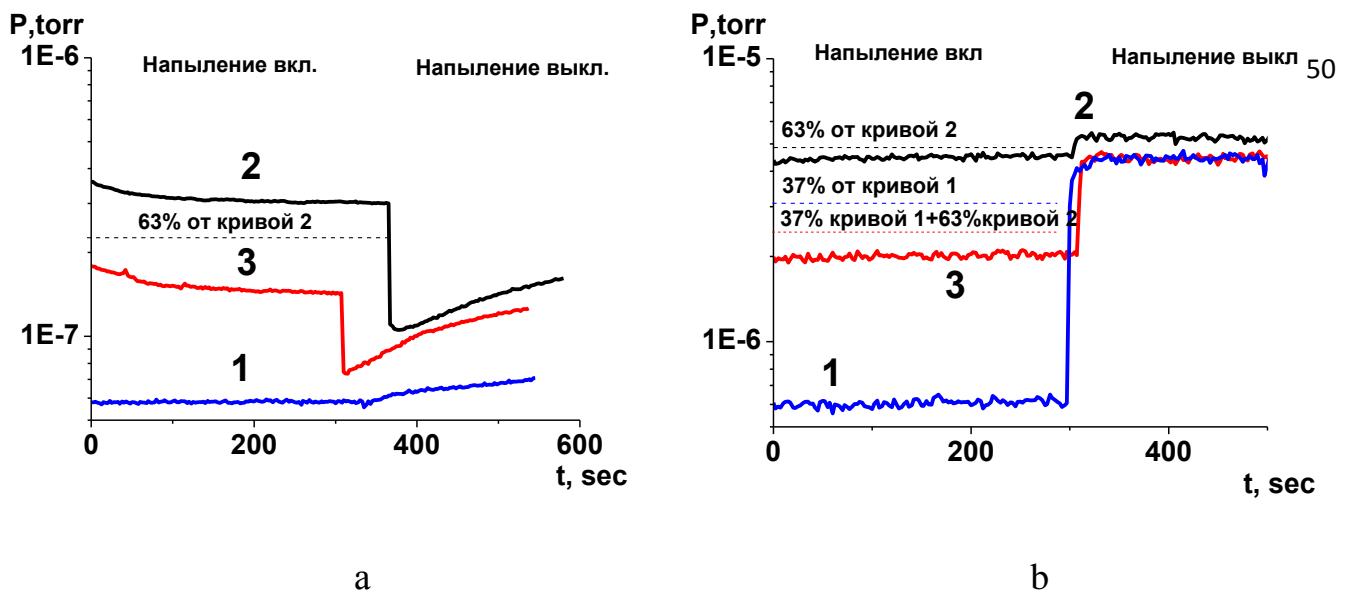
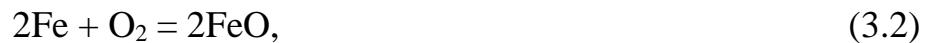


Рис. 3.2. Временные зависимости давления кислорода в вакуумной камере при распылении сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (кривая 1), соединения LiNbO₃ (кривая 2) и составной мишени Co₄₀Fe₄₀B₂₀ с навесками из LiNbO₃ (кривая 3) в атмосфере Ar (а) и в атмосфере Ar с добавлением O₂ (2,2 %) (б)

При добавлении в рабочий газ кислорода может происходить два процесса: доокисление диэлектрической фазы (LiNbO₃) и окисление металлической фазы (Co₄₀Fe₄₀B₂₀). Сравнение степени недостатка давления кислорода в вакуумной камере при процессе синтеза пленки (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}, соединения LiNbO₃ и сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀ показывает, что основным механизмом связывания кислорода при распылении является окисление металлической фазы композита (рис. 3.2 б).

Однако, процесс доокисления диэлектрической фазы также происходит, о чем свидетельствует увеличение содержания кислорода в камере в момент выключения источника распыления при осаждении пленки LiNbO₃ (рис. 3.2 б кривая 2). Большая интенсивность поглощения O₂ при распылении композита относительно оценочных значений, которые учитывают соотношение площадей поверхности навесок LiNbO₃ (~ 63 %) и сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀ (~ 37 %) в составной мишени (штриховые линии рис. 3.2 б) может свидетельствовать о большей скорости реакции на поверхности гетерогенной наноструктурированной пленки относительно гомогенных покрытий. При этом возможно протекание следующих реакций:





Однако надо заметить, что вероятность окисления кобальта значительно меньше, чем железа, что доказывает сравнительный анализ степени недостатка давления кислорода в вакуумной камере при процессе синтеза пленки Co и Fe (рис. 3.3). Эти доводы подтверждает динамика изменения концентрации O_2 после остановки процесса синтеза металлов. В случае распыления Fe, увеличение концентрации кислорода протекает значительно медленнее, что свидетельствует о интенсивном окислении поверхности свеженапыленной пленки.

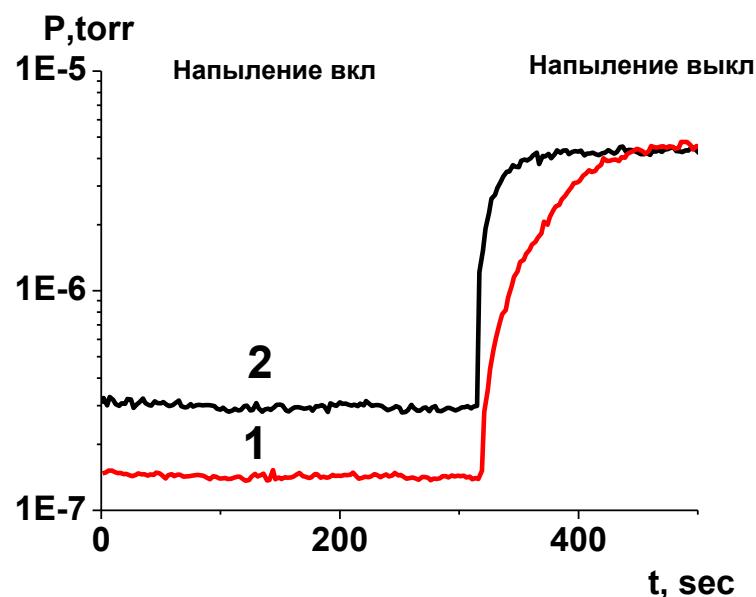


Рис. 3.3. Временные зависимости давления кислорода в вакуумной камере при распылении Fe (кривая 1) и Co (кривая 2) в атмосфере Ar с добавлением O_2 (2,2 %)

Несколько другие химические взаимодействия могут наблюдаться при формировании пленок композитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, если в рабочем газе присут-

ствуют пары H_2O . Выделение O_2 при осаждении композитов (рис. 3.4 а кривая 3) скорее всего имеет ту же причину, что и избыточное давление кислорода при распылении $LiNbO_3$ в инертной (Ar) среде (рис. 3.3 а кривая 2), о чем мы упоминали выше.

Пары воды выступают как реагент. Их концентрация почти на порядок выше, чем в случае распыления в инертной атмосфере. Сравнение степени недостатка давления паров воды в вакуумной камере при синтезе композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, соединения $LiNbO_3$ и сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ с учетом их площадей поверхности в составной мишени (63 % - $LiNbO_3$ и 27 % - $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$) (штриховые линии на рис. 3.4 а) показывает, что в пределах погрешности эксперимента, скорость взаимодействия композита с парами воды совпадает с суммарными скоростями реакции фаз, входящих в состав гетерогенной системы.

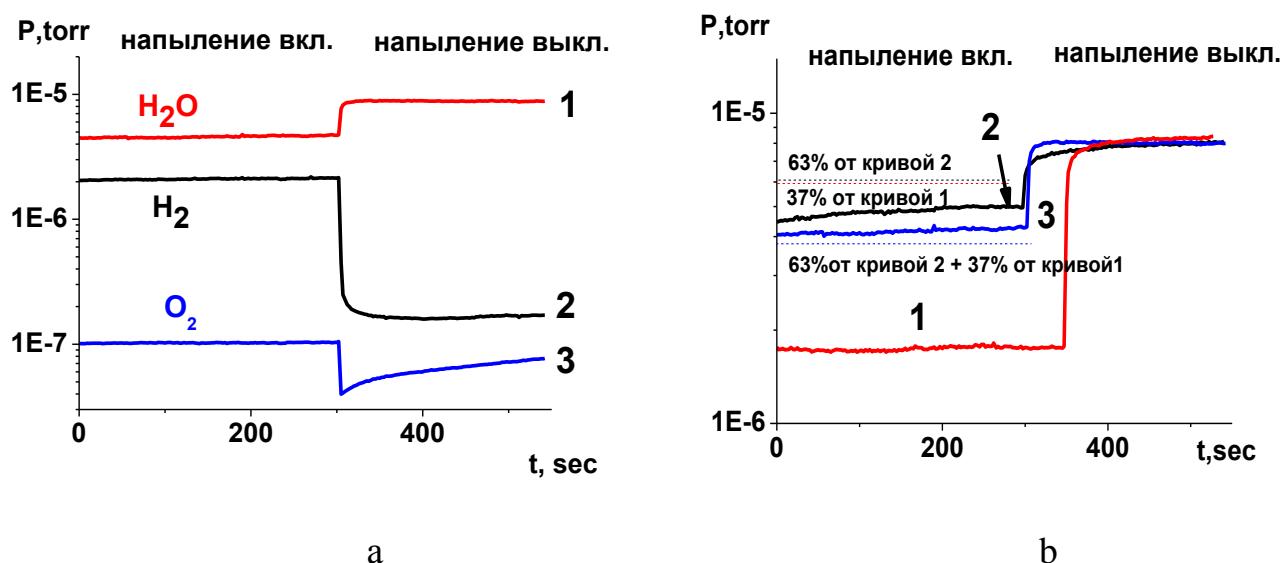


Рис. 3.4. Временные зависимости давления паров H_2O (кривая 1), H_2 (кривая 2) и O_2 (кривая 3) в вакуумной камере при распылении составной мишени $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ с навесками из $LiNbO_3$ в атмосфере Ar с добавлением паров H_2O (3.2 %) (а) и паров H_2O в вакуумной камере при распылении сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ (кривая 1), соединения $LiNbO_3$ (кривая 2) и составной мишени $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$ с навесками из $LiNbO_3$ (кривая 3) в атмосфере Ar с добавлением паров H_2O (3.2 %) (б)

Как правило, соединение $LiNbO_3$ является стабильным и не реагирует с парами воды. По этой причине надо рассмотреть физические процессы, связанные с ионно-

плазменным распылением данного оксида. При бомбардировке ионами аргона мишени с ее поверхности могут быть выбиты отдельные элементы в атомарном состоянии (Li, Nb и O) и в виде соединений различного молекулярного состава (LiO, NbO, LiNbO и т.п.). Вероятность относительной концентрации данных простых и сложных продуктов распыления зависит от энергии связи между атомами. Исходя из этого, атомов Li в потоке распыленного соединения LiNbO₃ должно быть больше, чем Nb по причине различной энергия разрыва связи LiO и NbO (см. таблицу 3.1). В результате поверхностной диффузии продуктов распыления происходит не только процесс самоорганизации наноструктурированной гетерогенной системы (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}, но и химические реакции при столкновении активных атомов и молекул. Вероятность химических реакций зависит от энталпии образования данного соединения и энергии разрыва связи продукта реакции. С этой точки зрения окисление Nb более вероятно, чем окисление Li. В тоже время Li более склонен образовывать соединения с молекулами H₂O и OH (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.1 Сравнение энталпии образования и энергии разрыва связи Li и Nb [114]

Реагенты	Li		Nb	
	Энталпия образования ΔH_{f0} , ккал/моль	Энергия разрыва связи ΔH_0 , ккал/моль	Энталпия образования ΔH_{f0} , ккал/моль	Энергия разрыва связи ΔH_0 , ккал/моль
O	15,7±3	81±3	48±10	183±10
O ₂	-39,8±1,5	93±4	-50,1±5	157±10
OH	-58,1	105,1±4	-	-
Li ₂ O ₂ H ₂	-185,4	56±3	-	-
H	33,2	56,15	-	-
H ₂	24,2	13,5	-	-

Учитывая состав продуктов распыления, при синтезе композитов можно предположить протекание следующих реакций с парами H₂O:



В реакции окисления Fe (3.7) и гидролиза Li (3.9) выделяется H_2 , избыток которого в рабочей атмосфере наблюдался в эксперименте (рис. 3.5). Кроме того, надо обратить внимание на то, что при распылении сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ выделение H_2 прекращается сразу после выключения источников распыления, а в случае LiNbO_3 водород в значительных количествах выделяется при прекращении синтеза пленки. Действительно, реакция гидролиза Li (3.9) протекает во влажном воздухе при комнатной температуре, в следствие высокой химической активности элемента.

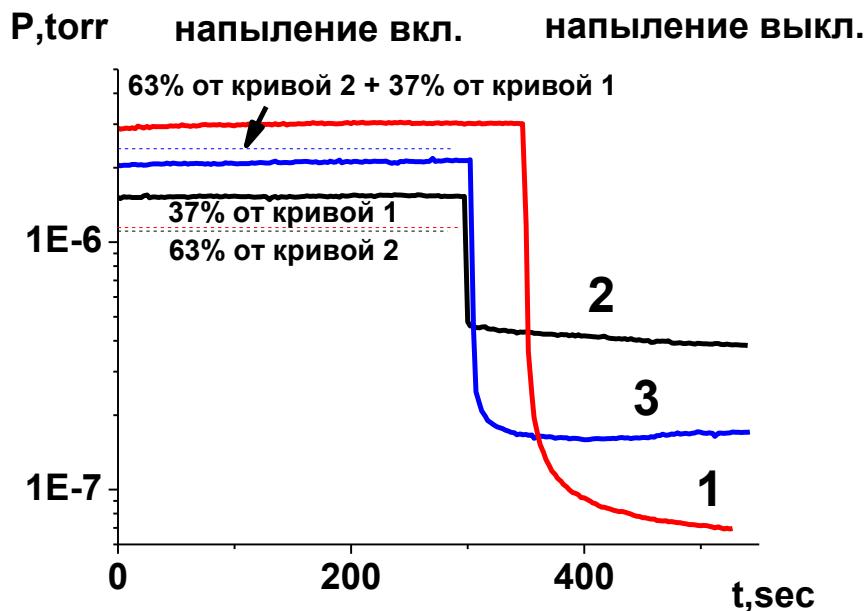


Рис. 3.5. Временные зависимости давления H_2 в вакуумной камере при распылении сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (кривая 1), соединения LiNbO_3 (кривая 2) и составной мишени $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ с навесками из LiNbO_3 (кривая 3) в атмосфере Ar с добавлением паров H_2O (3,2 %)

Измерения удельного электрического сопротивления нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с добавлением O_2 и паров H_2O были проведены в двух различных геометрических направлениях вдоль и перпендикулярно поверхности пленки. Анализ концентрационных зависимостей удельного электрического сопротивления ($\rho(x)$) в плоскости пленки для нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, полученных с добавлением кислорода, показал, что значения $\rho(x)$ существенно увеличиваются с ростом концентрации O_2 в области исследуемых составов (рис. 3.6 а). Это связано с доокислением соединения LiNbO_3 и частичному окислению атомов сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$. Концентрация металлической фазы, которая соответствует порогу протекания, в случае планарных измерений, была определена по точке пересечения концентрационных зависимостей удельного электрического сопротивления образцов в исходном состоянии и подвергнутых термической обработке в вакууме при температуре, не приводящей к структурным изменениям нанокомпозита (300°C , 30 мин) (вставка рис.3.6) [115]. Используемый метод определения порога протекания обоснован тем, что термообработка композитов, находящихся до порога протекания, приводит к росту электрического сопротивления, а для композитов за порогом протекания к его уменьшению.

Аналогичные измерения удельного электрического сопротивления вдоль поверхности пленки были измерены для нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ при добавлении в распылительную камеру паров H_2O (рис. 3.6 б). Анализ полученных зависимостей показал подобные для кислорода закономерности: значения $\rho(x)$ также увеличиваются с ростом концентрации паров воды. При этом степень увеличения удельного электрического сопротивления композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ в случае добавления одинаковых парциальных количеств реактивных газов больше для O_2 , чем для паров H_2O .

Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ перпендикулярно плоскости пленки, полученные при различных парциальных давлениях кислорода, представлены на рис. 3.7 а. Измерения удельного электрического сопротивления в перпендикулярной к

плоскости пленки геометрии показали, что и в этом случае значения $\rho(x)$ существенно увеличиваются с ростом концентрации O_2 . Концентрация металлической фазы, которая соответствует порогу протекания, в случае перпендикулярной к плоскости пленки геометрии измерения электрического сопротивления была определена по вырождению вольтамперных характеристик (ВАХ) образцов в линейную, без гистерезисную зависимость (вставка к рис. 3.7 а).

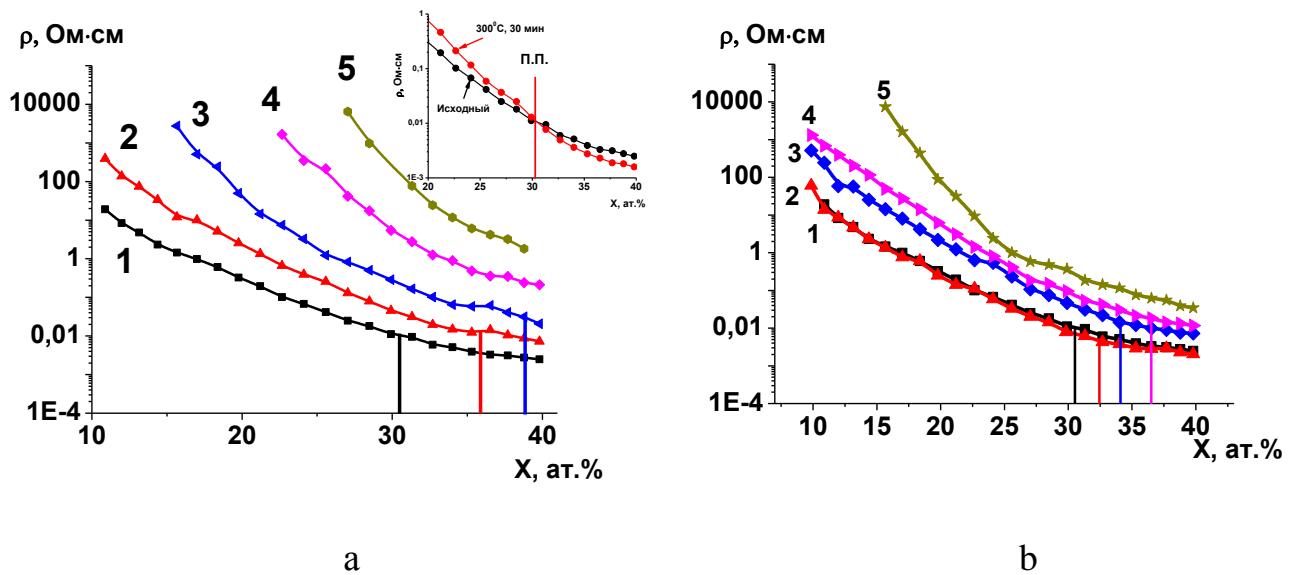


Рис. 3.6. Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ в плоскости пленки, полученных при различных парциальных давлениях кислорода: 1 – 0,05 %, 2 – 1,0 %, 3 – 1,4 %, 4 – 1,8 % и 5 – 2,2 % (а) и H_2O : 1 – 0,3 %, 2 – 0,6 %, 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 нанокомпозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при парциальном давлении кислорода 0,05 % в исходном состоянии и после термической обработки

Аналогичные измерения удельного электрического сопротивления в направлении перпендикулярном поверхности пленки были измерены для нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при добавлении в распылительную камеру паров H_2O

(рис. 3.7 б). Анализ полученных зависимостей показал подобные для кислорода закономерности и в этом случае: значения $\rho(x)$ увеличиваются с ростом концентрации паров воды. При этом следует заметить, что степень увеличения удельного электрического сопротивления композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ в случае добавления одинаковых парциальных количеств реактивных газов больше для O_2 , чем для паров H_2O .

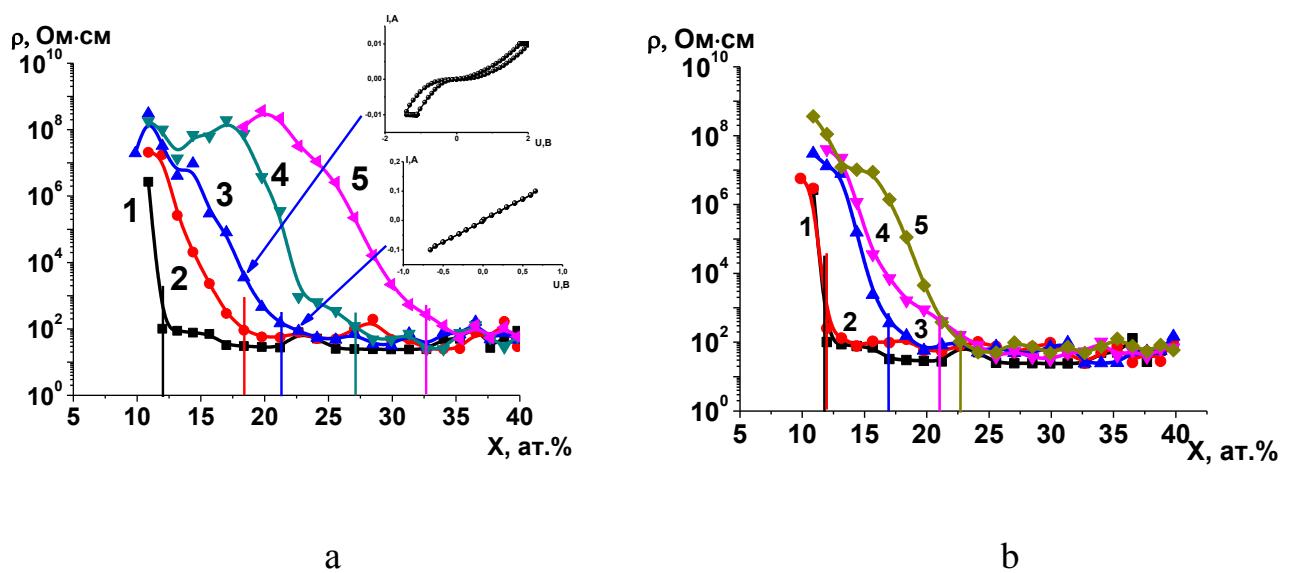


Рис. 3.7. Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ перпендикулярно плоскости пленки, полученных при различных парциальных давлениях кислорода: 1 – 0,05 %, 2 – 1,0 %, 3 – 1,4 %, 4 – 1,8 % и 5 – 2,2 % (а) и паров H_2O : 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: ВАХ нанокомпозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при парциальном давлении кислорода 0,05 % в исходном состоянии и после термической обработки

Наиболее структурно чувствительным параметром в композиционных материалах является порог протекания, положение которого для нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ от парциального давления реактивных газов и различной геометрии измерения электрического сопротивления, представлено на рис. 3.8. Из

анализа концентрационного положения порога протекания можно сделать несколько выводов.

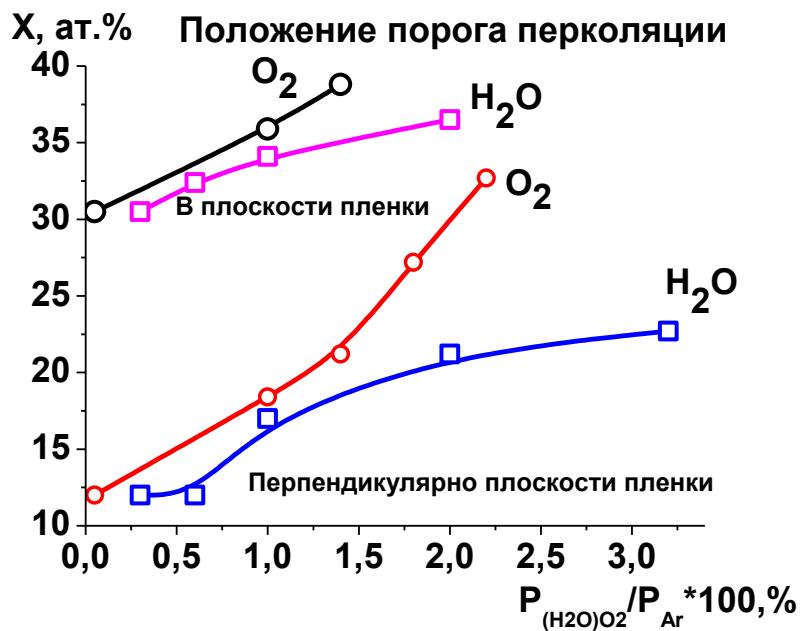


Рис. 3.8. Зависимости положения порога протекания нанокомпозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ от парциального давления реактивных газов и различной геометрии измерения электрического сопротивления

- Положение порога протекания в синтезированных композитах в плоскости пленки и перпендикулярно ей отличаются почти в три раза: в перпендикулярной к плоскости пленки геометрии он имеет меньшую концентрацию атомов металлического сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$, чем в случае измерений в плоскости пленки;
- при добавлении молекул кислорода и паров воды концентрация порога протекания в нанокомпозитах $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ сдвигается в область с большим значением металлической фазы;
- молекулы кислорода оказывают более существенное влияние на увеличение положения порога протекания по сравнению сарами воды.

Для описания переноса заряда в нанокомпозитах с различными формами гранул применяют теорию протекания, в которой рассматривают решеточные задачи узлов и задачи связей [116]. В обоих случаях одной из задач теории протекания является определение так называемого порога протекания – критической концентрации

X_c , при которой, применительно к электрической проводимости, ее эффективная величина отличается от нуля. Для композитов металл-диэлектрик со сферической формой металлических гранул, хаотично распределенных в диэлектрической матрице, независимо от условий измерения электрического сопротивления (вдоль или перпендикулярно направлению прессования композитов), система оказывается изотропной и экспериментально можно определить только один порог протекания [117]. В случае саже- и графитонаполненных композитов порог протекания составляет $X_c \sim 0,2$ и $0,3$, а для металлонаполненных композитов он сдвинут в область $X_c = 0,5-0,6$ [118].

В работе [119] теория протекания применяется для описания анизотропии электропроводности композитов, в которых частицы наполнителя анизотропны. Макроскопическая электропроводность композита может быть анизотропной в двух случаях, когда:

- существует преимущественная ориентация частиц наполнителя, имеющих изотропную электропроводность и вытянутую форму;
- существует преимущественная ориентация частиц наполнителя, имеющих сферическую форму и анизотропную электропроводность.

В рамках теории протекания исследовались различные решеточные модели. При этом рассматривалось два варианта:

а) связи с различной ориентацией имеют одинаковое электрическое сопротивление, но различную вероятность образования связей P . В этом случае электропроводность связана с порогом протекания P_c , как

$$\sigma(p) = \sigma_m \cdot (p - p_c)^t, \quad (3.12)$$

где σ_m – проводимость материала при $x = 1$, t – критический индекс, p – вероятность образования связей.

б) все связи имеют одинаковую вероятность p , но их электропроводность зависит от направления связи. Тогда проводимость системы анизотропна для всех значений p , но их электропроводность зависит от направления связи. В этом случае коэффициент анизотропии $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$ будет

$$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} - 1 \propto (p - p_c)^{\lambda}, \quad (3.13)$$

где σ_{\parallel} и σ_{\perp} – макроскопические электропроводности вдоль осей z и x, λ – новый критический индекс.

Композит с анизотропными сферами можно моделировать с помощью решеточной задачи связей (б), а композит с изотропными вытянутыми частицами – задачей связей (а). Коэффициент анизотропии композитов с анизотропными сферами падает с ростом содержания наполнителя следующим образом:

$$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} - 1 \propto (V_f - V_f^*)^{\lambda}, \quad (3.14)$$

где V_f – концентрация наполнителя, V_f^* – концентрация наполнителя, при которой возникает порог протекания.

Коэффициент анизотропии электропроводности композитов с вытянутыми изотропными включениями на пороге протекания равен

$$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = (l/d)^2, \quad (3.15)$$

где l – длина эллипсоида, d – диаметр эллипсоида.

Выше порога протекания значение коэффициента анизотропии подчиняется следующему уравнению

$$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = (l/d)^2 [1 + A(V_f - V_f^*)^{\lambda}], \quad (3.16)$$

где A – константа.

При этом порог протекания композита при любом направлении измерения считался неизменным [118, 120]. В исследуемых композитах наблюдается не только

сильная анизотропия формы наполнителя в структуре синтезированных композитов, но и их преимущественная ориентация (рис. 3.1). При этом наблюдается существенное различие в порогах протекания (приблизительно в 3 раза) в планарных нанокомпозитных образцах в сравнении со структурами металл-нанокомпозит-металл вертикальной геометрии. Столь сильное отличие в работах [95,121] объяснялось эффектами подавления кулоновской блокады электрическим полем ($\sim 10^3$ В/см) [122], а кроме того с нуклеацией атомарной металлической фазы, сопровождаемой формированием металлизированных цепочек из гранул, определяющих перколяционные пути электронного транспорта [123].

Существуют и другие варианты наблюдаемого различия в порогах протекания в перпендикулярной и продольной геометрии синтезированных пленок. На начальной стадии роста пленок в перпендикулярной к плоскости пленки наблюдается островковый рост металлических гранул, которые в пределе могут прорости через всю толщину пленки, образовав композит, аналогичный композиту с волокнистым наполнителем, у которого порог протекания в этом направлении будет равен нулевому значению. В синтезированных в данной работе композитах, металлическая фаза имеет конечные размеры и формируемые структуры можно рассматривать как промежуточный вариант от композита с волокнистым наполнителем, ориентированным перпендикулярно плоскости пленки, и композитом, в котором волокнистые наполнители имеют конечные размеры, ориентированы хаотично в матрице и не имеют непосредственного контакта. Синтезированные композиты не только имеют сильную анизотропию электропроводности вдоль и перпендикулярно плоскости композитной пленки [118.], но и имеют разные значения порога протекания при измерении в разных направлениях (рис. 3.8).

Полученные значения порогов протекания в композитах, полученных в атмосфере аргона, отличаются примерно в 3 раза ($X_{c//} \sim 30$, а $X_{c\perp} \sim 11$), что коррелирует с отношением анизотропии формы металлических гранул l/d (рис. 3.1). Введение кислорода в распылительную камеру в процессе синтеза композита приводит к увеличению значений порога протекания и их сближению, в то время, как введение паров воды – только к их увеличению (рис. 3.8).

Наконец, на различие порогов протекания вдоль и перпендикулярно плоскости пленки может оказывать рост перколоционного кластера соприкасающихся металлических гранул, который начинает формироваться до достижения концентрации « x », соответствующий порогу протекания композита. Поскольку в перпендикулярном направлении размер пленки существенно меньше (порядка мкм), чем в продольном направлении (порядка мм), то с увеличением концентрации металлической фазы его размер увеличивается быстрее и когда он сравнивается с расстоянием между контактами, с которых осуществляется измерение электрических характеристик, мы фиксируем положение порога протекания. Все перечисленные факторы могут оказывать влияние на положение порога протекания и приводить к наблюдаемым экспериментальным результатам (рис.3.8).

Обобщая представление исследования можно сказать, что при ионно-лучевом распылении составной мишени сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ с навесками соединения LiNbO_3 в инертной среде (Ar) диэлектрическая фаза композитов имеет недостаток атомов кислорода и может быть представлено как LiNbO_n , где $n < 3$. При добавлении молекул кислорода происходит частичное окисление металлической фазы композитов и доокисление соединения LiNbO_n . Если в качестве активного газа используются пары воды, то происходит частичное окисление атомов сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, а литий может образовывать соединение LiOH , входящее в состав диэлектрической фазы композита.

Выявлено значительное повышение удельного электрического сопротивления нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с увеличением парциального давления реактивных газов. Скорость окисления металлической фазы при осаждении гетерогенной пленки в среде, содержащей O_2 , выше, чем в среде, содержащей пары H_2O . Существенный сдвиг порога протекания при получении композитов с добавлением реактивных газов в сторону больших значений металлической фазы свидетельствует о значительном увеличении объемной концентрации диэлектрической фазы. Обнаружено, что порог протекания при измерении в перпендикулярной к плоскости пленки геометрии имеет существенно меньшую концентрацию атомов сплава

$\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$, чем в случае измерений в плоскости пленки. Это различие связано с размерным эффектом из-за 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.

3.1.3 Влияние реактивных газов на мемристивные свойства нанокомпозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

Существенное изменение электрических свойств нанокомпозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ при добавлении активных газов в процессе синтеза не могло не оказать влияние на мемристивные свойства структур типа М/НК/М, топология которой представлена на рис.2.7 б. Для этого были измерены ВАХ полученных образцов, определены значения отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ при напряжении 0.1В и временная стабильность удержания резистивного состояния R_{off} и R_{on} .

Измерения проводились на образцах с различным содержанием металлической фазы и давления реактивных газов. Для всех исследуемых структур при концентрации металлической фазы ниже порога переколяции наблюдался обратимый гистерезис зависимостей I-U. Наиболее характерные зависимости представлены на рис. 3.9 – 3.17. Тем не менее параметры ВАХ и стабильность резистивных состояний зависят от технологических режимов синтеза композита (парциального давления реактивных газов в камере при напылении). Без принудительного напуска реактивного газа и предварительной откачки вакуумной установки до давления 10^{-6} Торр парциальная концентрация кислорода и паров воды к аргону составляла 0,05% и 0,3%, соответственно. При этом напряжение переключение в нанокомпозите $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{10.9}(\text{LiNbO}_3)_{89.1}$ из состояния $R_{\text{off}} \rightarrow R_{\text{on}}$ наблюдается при $\sim +2$ В, $R_{\text{on}} \rightarrow R_{\text{off}}$ при ~ -2 В на верхнем электроде, отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \approx 32$ (рис.3.9а). Однако, стабильность индуцированных резистивных состояний крайне мала и время восстановления равновесного значения сопротивления составляет порядка 750 сек (рис.3.9б).

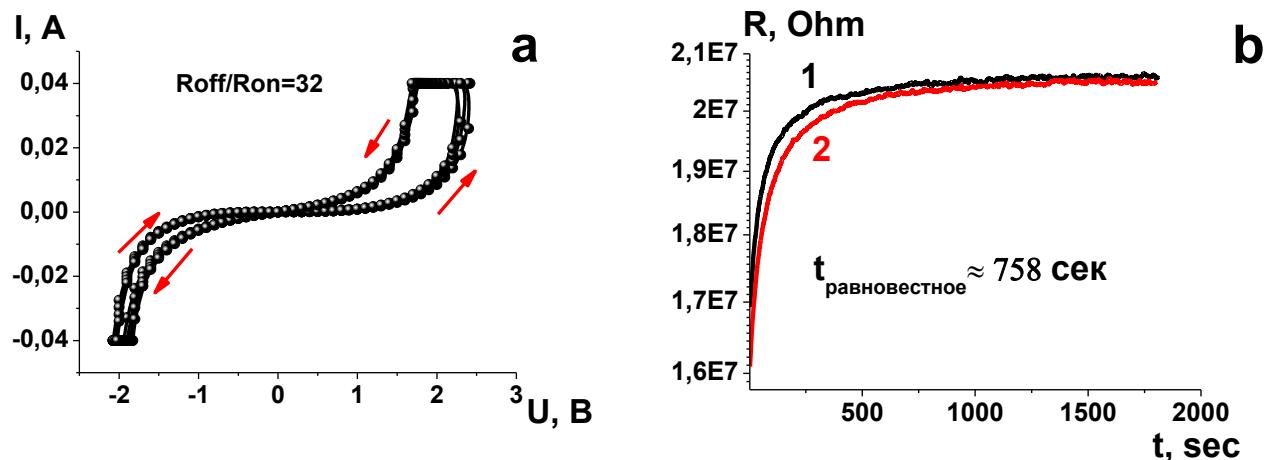


Рис. 3.9. ВАХ (а) и $R_{off}(t)$, (кривая 1) и $R_{on}(t)$ (кривая 2) (б) композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при $x=10.9$ ат.%, полученного без добавления реактивных газов.

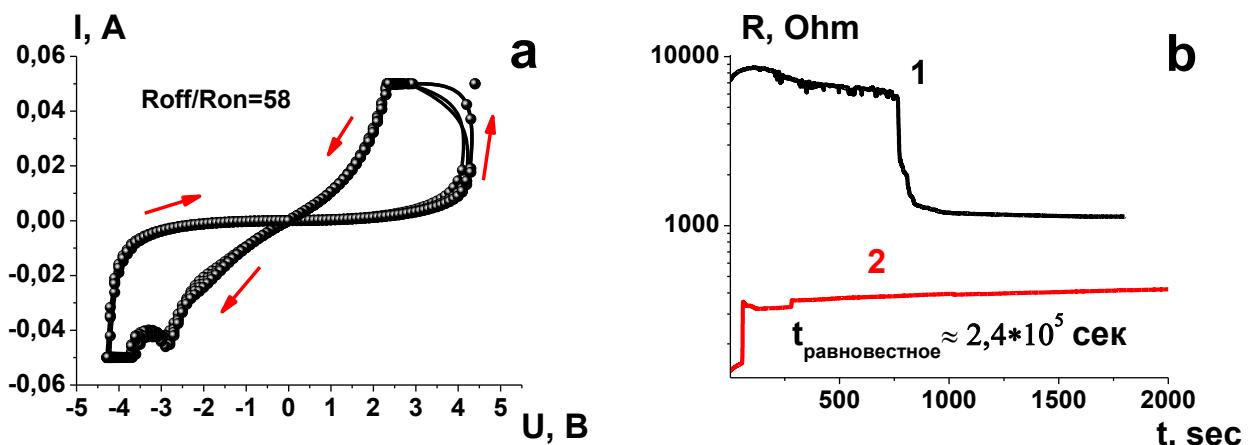


Рис. 3.10. ВАХ (а) и $R_{off}(t)$, (кривая 1) и $R_{on}(t)$ (кривая 2) (б) композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при $x=13.2$ ат.%, полученного с добавлением O_2 1 % к давлению рабочего газа (Ar)

При добавлении кислорода в процессе напыления параметры ВАХ значительно меняются (рис. 3.10 – 3.13). Возрастает стабильность индуцированных резистивных состояний структуры, напряжение переключения $R_{off} \leftrightarrow R_{on}$ и уменьшается значение отношения R_{off}/R_{on} .

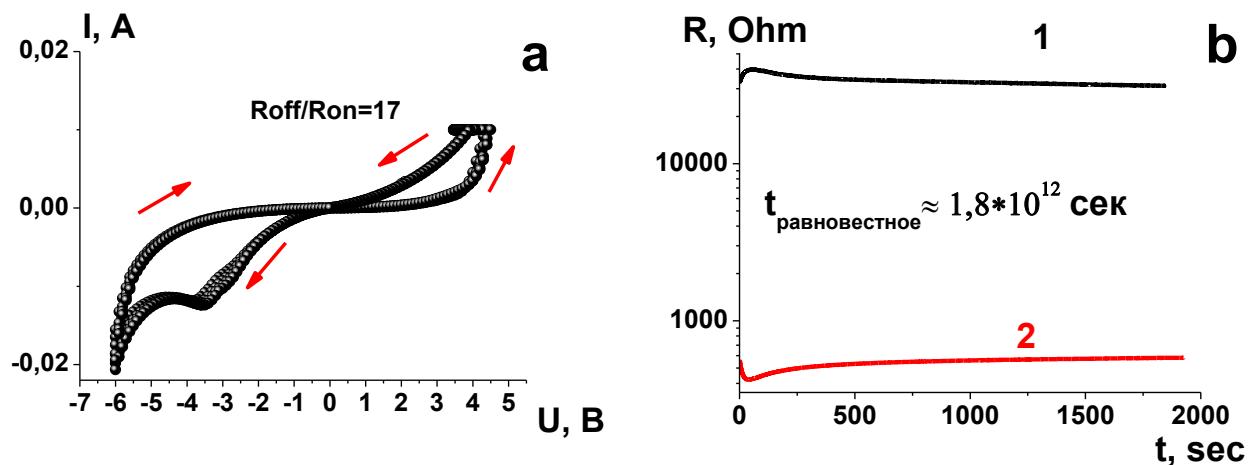


Рис. 3.11. ВАХ (а) и $R_{\text{off}}(t)$, (кривая 1) и $R_{\text{on}}(t)$ (кривая 2) (б) композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ при $x=15.7$ ат.%, полученного с добавлением O_2 1.4 % к давлению рабочего газа (Ar)

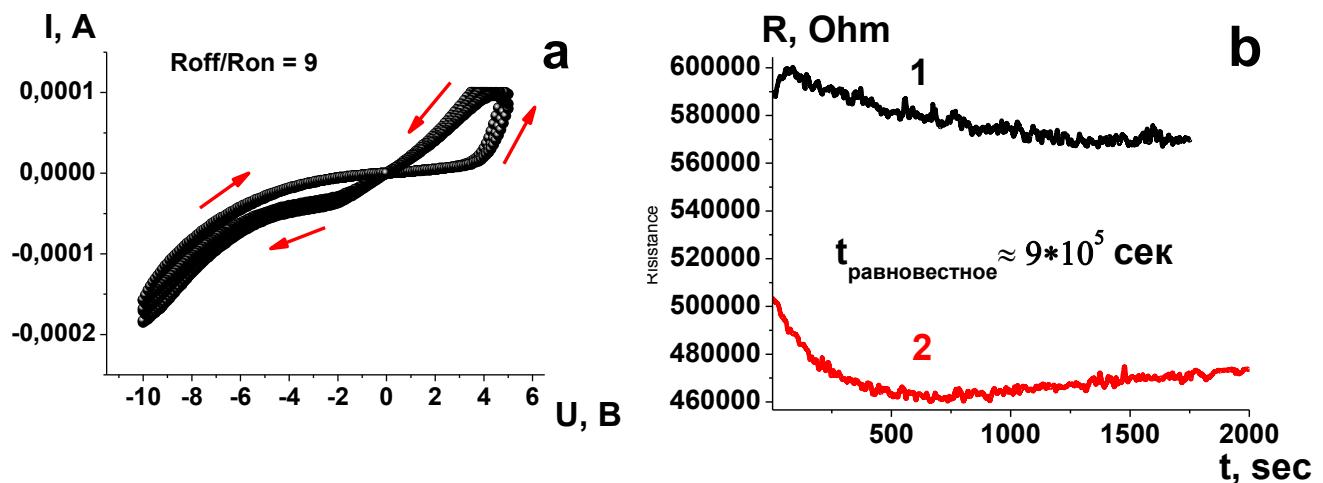


Рис. 3.12. ВАХ (а) и $R_{\text{off}}(t)$, (кривая 1) и $R_{\text{on}}(t)$ (кривая 2) (б) композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ при $x=14.4$ ат.%, полученного с добавлением O_2 1.8 % к давлению рабочего газа (Ar)

При синтезе композита с добавлением паров воды наблюдается похожее изменения ВАХ (рис. 3.14 – 3.17). Возрастает временная стабильность индуцированных резистивных состояний структуры, напряжение переключения $R_{\text{off}} \leftrightarrow R_{\text{on}}$ и увеличиваются значения отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$. Полученные значения представлены в табл. 3.2.

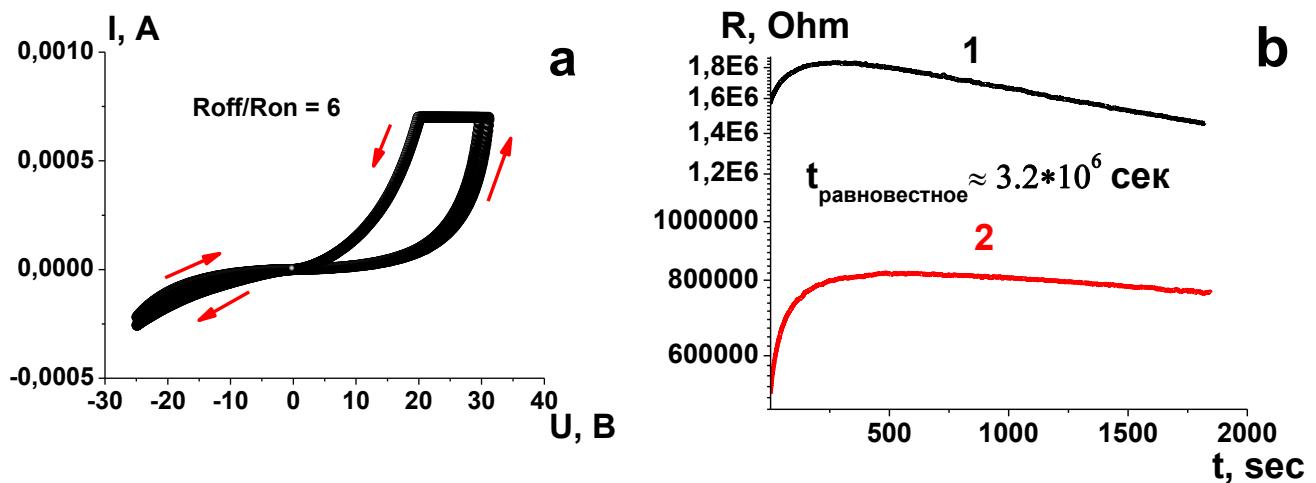


Рис. 3.13. ВАХ (а) и $R_{off}(t)$, (кривая 1) и $R_{on}(t)$ (кривая 2) (б) композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при $x=22.7$ ат.%, полученного с добавлением O_2 2.2 % к давлению рабочего газа (Ar)

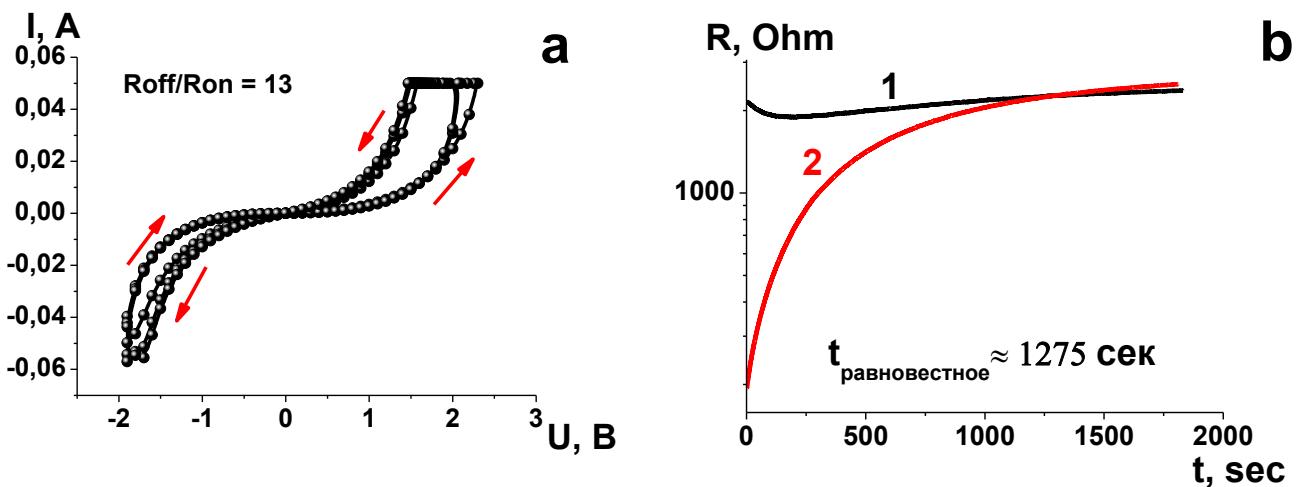


Рис. 3.14. ВАХ (а) и $R_{off}(t)$, (кривая 1) и $R_{on}(t)$ (кривая 2) (б) композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при $x=10.9$ ат.%, полученного с добавлением H_2O 0.6 % к давлению рабочего газа (Ar)

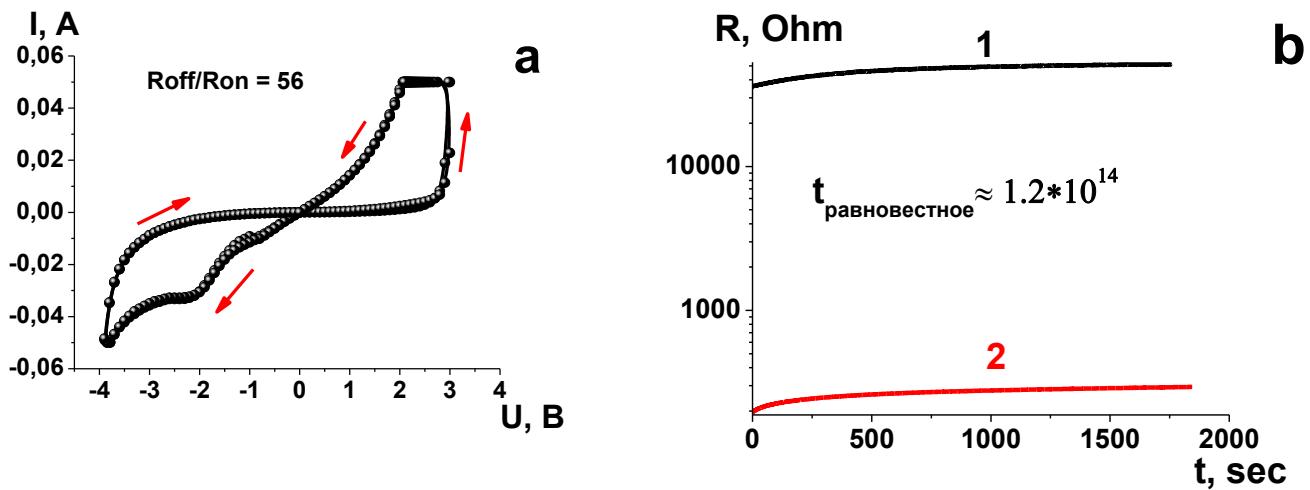


Рис. 3.15. ВАХ (а) и $R_{off}(t)$, (кривая 1) и $R_{on}(t)$ (кривая 2) (б) композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при $x=14.4$ ат.%., полученного с добавлением H_2O 1.0 % к давлению рабочего газа (Ar)

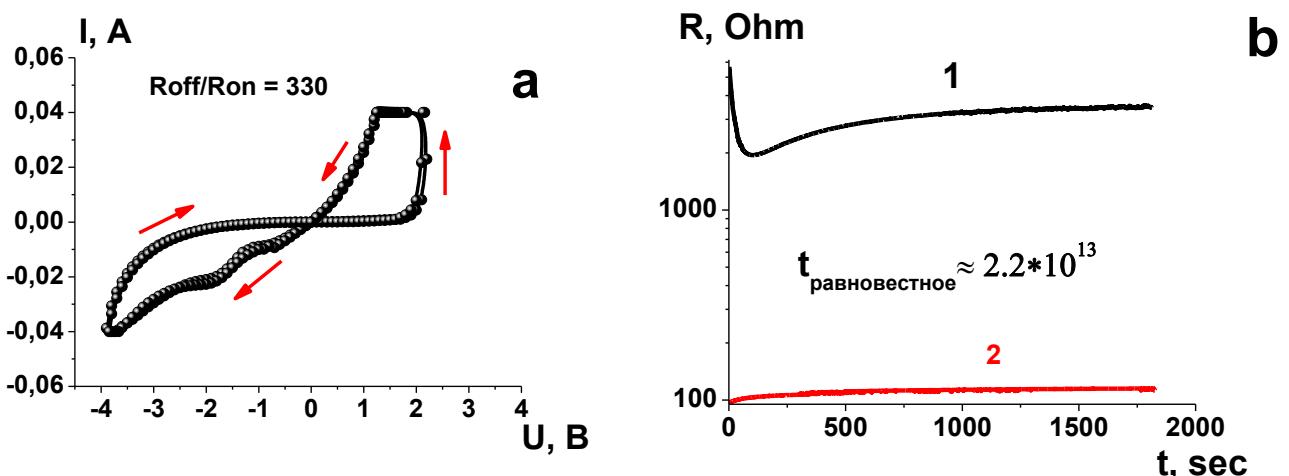


Рис. 3.16. ВАХ (а) и $R_{off}(t)$, (кривая 1) и $R_{on}(t)$ (кривая 2) (б) композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при $x=13.2$ ат.%, полученного с добавлением H_2O 2.0 % к давлению рабочего газа (Ar)

Добавление реактивных газов не только повышает удельное электрическое сопротивление композита и увеличивает значение x пеколяционного перехода (рис. 3.8), но и расширяет диапазон концентрации металлической фазы в котором наблюдается мемристивный эффект. Из проведенных измерений были выбраны составы

композитов с наиболее лучшими мемристивными свойствами и отнесены к диапазону концентрации металлической фазы до порога перколяции. Данные представлены графически на рис. 3.18. Очевидно, что наилучшие мемристорные свойства наблюдаются у образцов, состав которых несколько ниже чем концентрация металлической фазы композита, соответствующая перколяционному переходу.

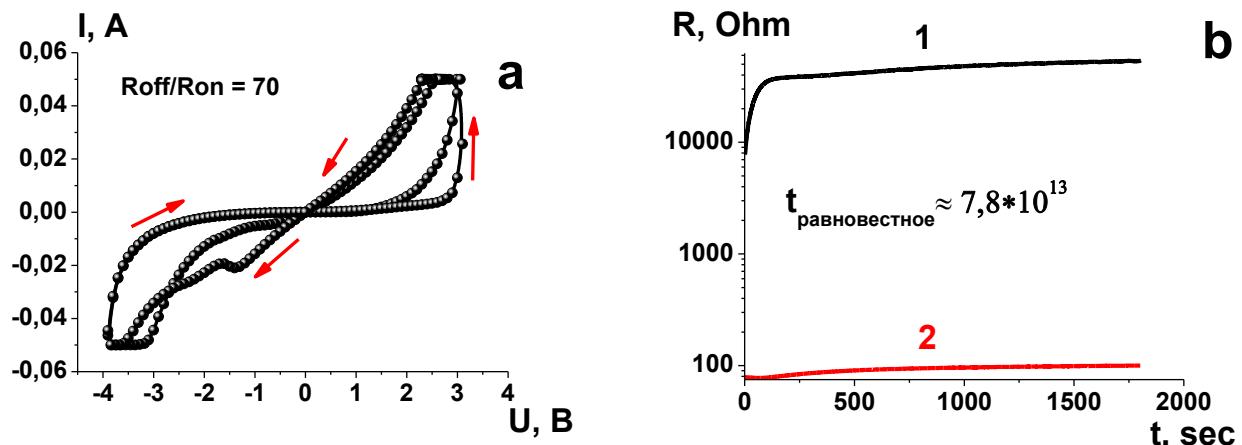


Рис. 3.17. ВАХ (а) и $R_{\text{off}}(t)$, (кривая 1) и $R_{\text{on}}(t)$ (кривая 2) (б) композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ при $x=17.0$ ат.%, полученного с добавлением H_2O 3.2 % к давлению рабочего газа (Ar)

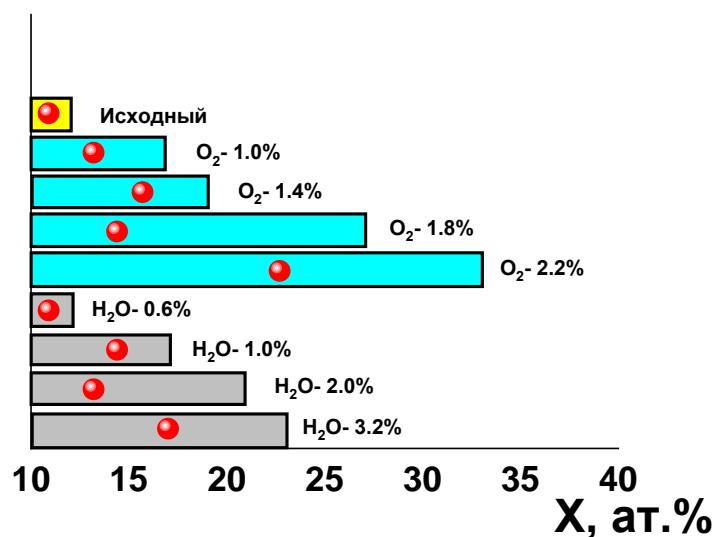


Рис. 3.18. Диаграмма диапазона концентраций композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ до перколяционного состава. Красные точки соответствуют концентрации x мемристорных структур с лучшими измеренными свойствами

Таблица 3.2 Отношение R_{off}/R_{on} , напряжение переключения $R_{off} \rightarrow R_{on}$ и $R_{on} \rightarrow R_{off}$ и время восстановления равновесного значения сопротивления для структур Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cu в зависимости от добавления парциальной концентрации O₂ и паров H₂O в рабочем газе

№	Парциальное давление O ₂ , %	Парциальное давление H ₂ O, %	R_{off}/R_{on}	Напряжение переключения $R_{off} \rightarrow R_{on}$, В	Напряжение переключения $R_{on} \rightarrow R_{off}$, В	время восстановления равновесного значения сопротивления, сек
1	-	-	32	2	-2	750
2	1,0	-	58	4	-3	$2.4 \cdot 10^4$
3	1,4	-	17	4,5	-4	$1.8 \cdot 10^{12}$
4	1,8	-	9	5	-10	$9 \cdot 10^5$
5	2,2	-	6	30	-25	$3.2 \cdot 10^6$
6	-	0,6	13	2	-2,2	1275
7	-	1,0	56	3	-3	$1.2 \cdot 10^{14}$
8	-	2,0	330	2,5	-3,5	$2.2 \cdot 10^{15}$
9	-	3,2	70	3	-4	$7.8 \cdot 10^{13}$

Интегральные характеристики исследуемых параметров мемристивной структуры Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cu в зависимости от парциального давления O₂ и паров H₂O согласно данным из табл. 3.2 представлены на рисунках 3.19 и 3.20. Видно, что в случае добавления кислорода диапазон оптимальных свойств мемристоров лежит от 1% до 1,5 % и паров H₂O от 1% до 2,5 %.

Полученные результаты можно объяснить согласно модели мемристивного переключения композита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}, описаной в разделе 1.4. В ходе ПЭМ исследований на границе раздела между нижним электродом и композитом в ходе синтеза гетерогенной пленки в процессе самоорганизации формируется прослойка диэлектрика LiNbO₃ толщиной порядка 10 нм (рис.1.13). Эта диэлектрическая прослойка является важным элементом структуры, в котором осуществляется формирование и разрушение проводящих каналов под действием электрического поля высокой напряженности. В пленке гомогенного композита формируются проводящие каналы путем денуклеаризации растворенных атомов металла в диэлектрической матрице, обеспечивая многофиламентный характер мемристивного переключения. Эта часть мемристивной структуры также выступает в качестве нагружочного сопротивления. Мемристорный элемент M/HK/M можно представить эквивалентной схемой, как показано на рис. 3.21.

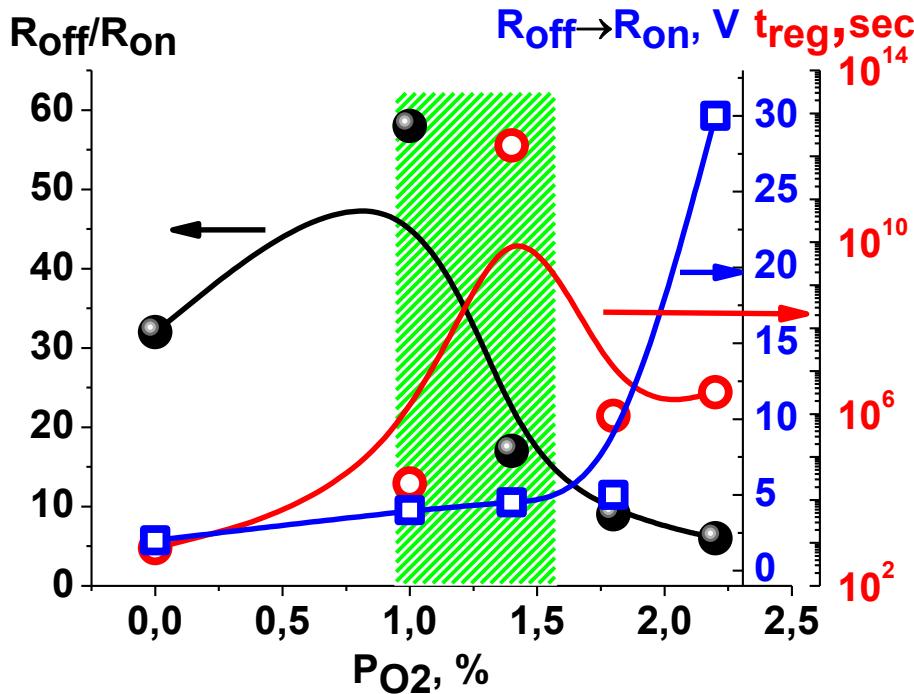


Рис. 3.19. Отношение R_{off}/R_{on} , напряжение переключения $R_{off} \rightarrow R_{on}$ и время восстановления равновесного значения сопротивления для структур $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu$ в зависимости от парциального давления O_2

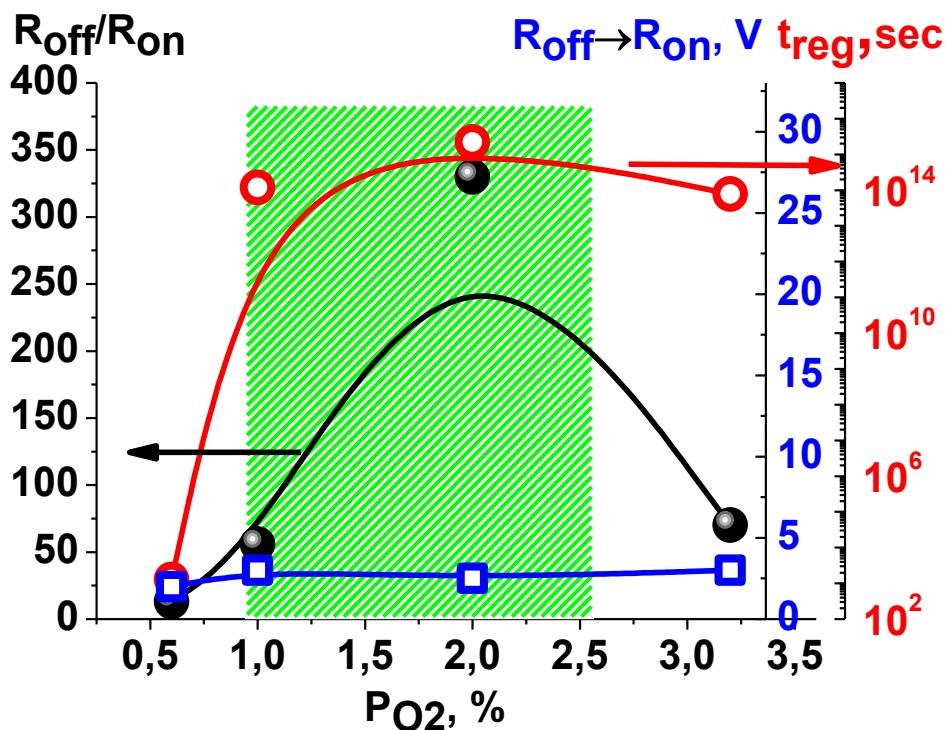


Рис. 3.20. Отношение R_{off}/R_{on} , напряжение переключения $R_{off} \rightarrow R_{on}$ и время восстановления равновесного значения сопротивления для структур $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu$ в зависимости от парциального давления паров H_2O

Очевидно, что чем выше сопротивление объемного композита, тем меньше изменение сопротивления диэлектрической прослойки ($R_{\text{просл}}$) влияет на изменение общего сопротивления ($R_{\text{измер}}$). Этот эффект наблюдается при высоких значениях парциальных давлений кислорода ($> 1.6 \%$) на характеристиках $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ (рис.3.19). Пере распределение приложенного напряжения на последовательных резисторах является причиной высоких значений U переключения в структуре, где композит напылялся при парциальном давлении O_2 2.2%. (рис.3.19). В тоже время добавление H_2O не столь сильно увеличивает удельное сопротивление композита как в случае O_2 (рис. 3.7), следовательно, влияние $R_{\text{комп}}$ на отношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ и U переключения $R_{\text{off}} \rightarrow R_{\text{on}}$ будет значительно меньше. Временная стабильность индуцированных резистивных состояний зависит от особенностей структуры прослойки $LiNbO_3$. Более полное окисление диэлектрической прослойки $LiNbO_3$ в присутствии кислорода способствует увеличению времени восстановления равновесного сопротивления из R_{off} или R_{on} индуцированных состояний мемристивных структур (рис.3.19). В тоже время, очень большое парциальное давление O_2 может способствовать частичному окислению металлической фазы композита и, как следствие, на границе раздела образуется более сложный оксид $LiNbFeCoO_n$. Это вносит повышенную дефектность в структуру аморфного ниобата лития, что приводит к повышению вероятности релаксационных процессов. С этим эффектом может быть связано снижение стабильности резистивных состояний в мемристивной структуре при парциальном давлении $O_2 > 1,5 \%$ (рис.3.19). Добавления паров H_2O продуктом реакции является H_2 (рис. 3.4), это снижает интенсивность окисления элементов металлической фазы композита.

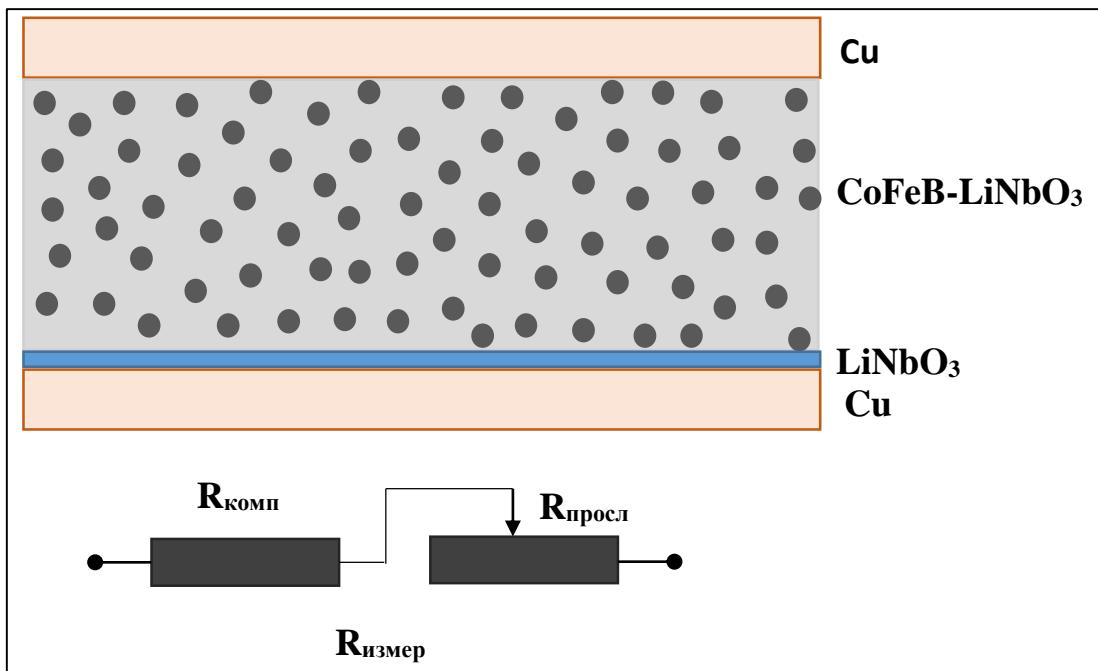


Рис. 3.21. Принципиальная схема структуры Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cu и эквивалентная электрическая схема мемристивной структуры

3.1.4 Влияние термической обработки на структурные превращения в нанокомпозитах (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}

ПЭМ исследования показали, что диэлектрическая фаза композитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{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 кристаллизоваться. Данный процесс приводит к координальной перестройке структуры нанокомпозита, что не может не сказаться на его электрических и мемристивных свойствах. Кроме того, наличие активных газов в процессе синтеза композита также будет оказывать влияние на термодинамическую устойчивость гетерогенной структуры и ее электрические свойства, как было показано выше. Поэтому, в данном разделе мы рассмотрим влияния реактивных газов - кислорода и паров воды на термическую устойчивость, фазовый состав после процесса кристаллизации и температурные зависимости сопротивления нанокомпозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} [124].

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. Концентрационные зависимости электрического сопротивления данных нанокомпозитов представлены на рис. 3.22. Для композитов, полученных в атмосфере Ar удельное электрическое сопротивление уменьшается от $\rho \approx 60 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при $x = 11$ ат. % металлической фазы до $\rho \approx 0.01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при $x = 40$ ат. %. Введение атомов кислорода или паров воды приводит к увеличению удельного электрического сопротивления нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ во всем исследованном диапазоне концентраций (кривые 2 и 3 соответственно). При этом влияние атомов кислорода на величину удельного электрического сопротивления более значительно, чем паров H_2O , что связано с процессами доокисления диэлектрической матрицы и частичному окислению атомов металлической фазы.

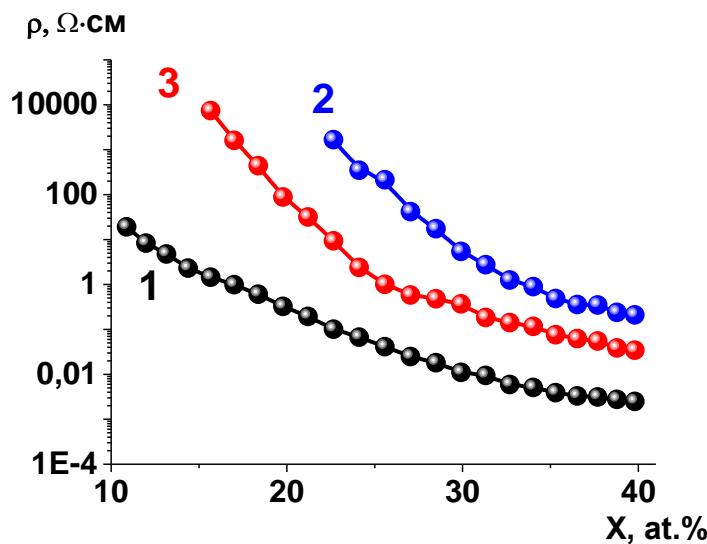


Рис. 3.22. Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере Ar (кривая 1), при добавлении 1.4 % кислорода (кривая 2) и при добавлении 3.2 % паров воды (кривая 3)

Для исследования изменения фазового состава пленок в процессе кристаллизации образцы нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ были подвергнуты серии термообработок при температурах от 300 $^{\circ}\text{C}$ до 600 $^{\circ}\text{C}$ через 50 $^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут

в вакуумной камере при давлении остаточных газов не хуже 10^{-5} Торр. Характерные зависимости интенсивности рентгеновского отражения $I(2\Theta)$ для пленок нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$, осажденных в атмосфере Ar, приведены на рис. 3.23. Видно, что в исходном состоянии и до температуры отжига 400°C пленки имеют рентгеноаморфную структуру (кривые 1-2). После отжига при температурах от 450°C до 550°C происходит процесс кристаллизации, что проявляется в появлении максимумов на зависимости $I(2\Theta)$ (кривые 3-4). После термической обработки при $T = 600^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут кристаллическая фаза существенно изменяется с образованием новых химических соединений. Следует отметить, что образование новых соединений в исследуемом температурном диапазоне наблюдалось только у композитов, полученных в атмосфере чистого Ar с концентрацией металлической фазы от 17 до 28.5 ат. %.

Дифрактограммы всех синтезированных структур при переходе из рентгеноаморфного в кристаллическое состояние имели одинаковую структуру. Отличие наблюдалось лишь в относительной интенсивности выявленных максимумов. Поэтому на рис. 3.24 а представлена расшифровка характерной рентгенограммы для нанокомпозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{22,7}(LiNbO_3)_{77,3}$, синтезированного в атмосфере Ar. Анализ полученной рентгенограмм показал, что в процессе кристаллизации образуются две диэлектрические фазы: $LiNbO_3$ ромбоэдрической (rhombohedral) сингонии и NbO_2 тетрагональной (tetragonal) сингонии. Металлическая фаза в процессе осаждения и последующего отжига стабилизируется в форме гранулированного сплава CoFe с ОЦК структурой, как было ранее выявлено из исследований электронной микроскопии с атомарным разрешением [95, 125].

Как отмечено выше, при температуре отжига $T=600^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут в образцах, полученных без добавления активных газов, кристаллическая фаза существенно изменяется с образованием новых химических соединений. На рисунке 3.24б приведена расшифровка такой дифрактограммы. Кроме выявленных ранее фаз на графике появляются максимумы, которые можно отнести к соединению $LiNbO_2$ гексагональной сингонии. Заметим, что образовавшаяся фаза имеет ярко выраженную текстуру в направлении (004) к плоскости пленки.

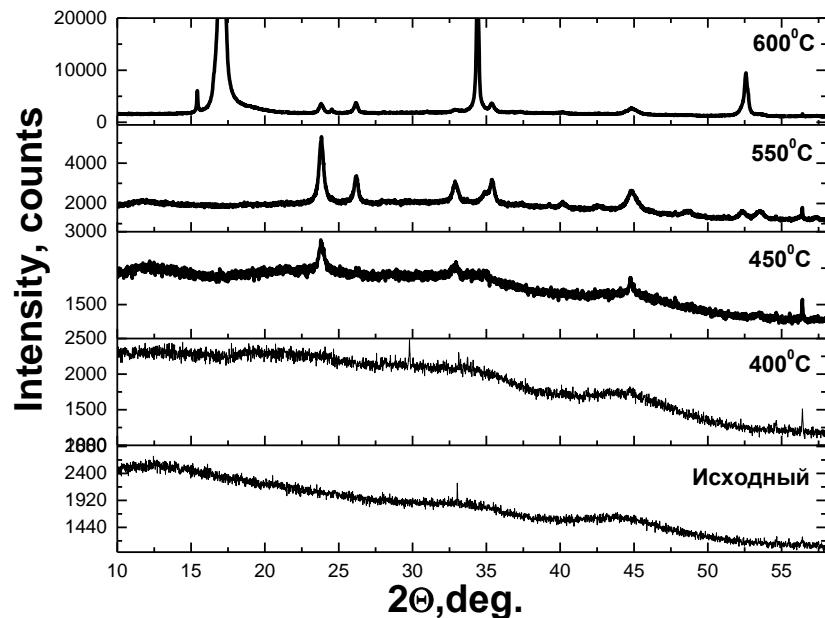


Рис. 3.23. Дифрактограммы пленки нанокомпозита

$(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{22,7}(\text{LiNbO}_3)_{77,3}$, полученной в атмосфере Ar, в исходном состоянии и после отжига в вакууме при различных температурах в течение 30 минут

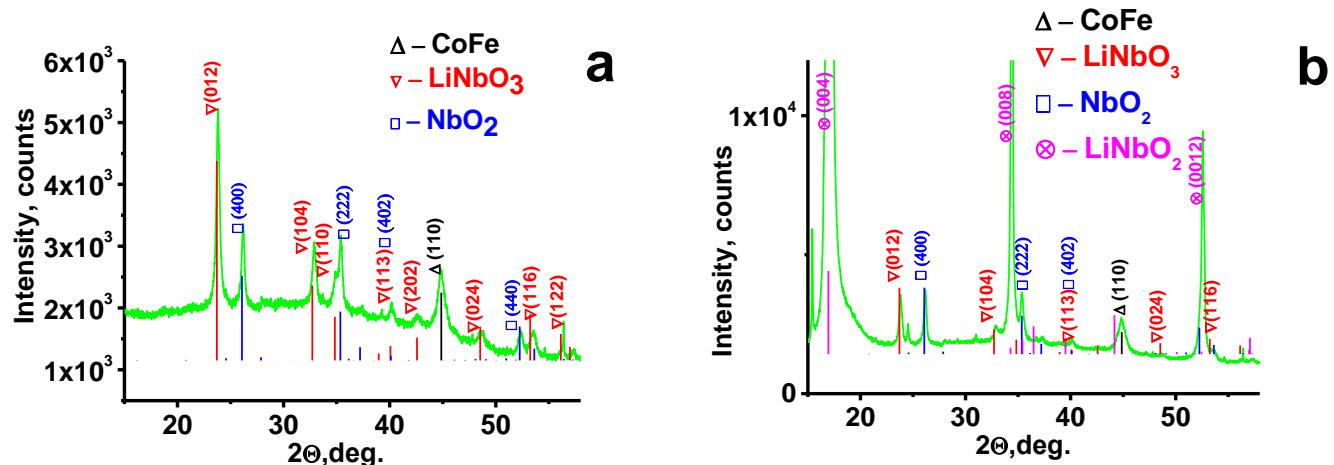


Рис. 3.24. Дифрактограммы пленки нанокомпозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{22,7}(\text{LiNbO}_3)_{77,3}$, синтезированной в атмосфере Ar, после термообработки в вакууме в течение 30 минут при 550°C (a) и при 600°C (b)

Температурные зависимости электрического сопротивления $R(T)$ для нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ при увеличении температуры от 20 до 600 °C и затем ее уменьшении представлены на рис. 3.25. При синтезе в атмосфере Ar изменение электрического сопротивления композитов зависит от концентрации металлической фазы (рис. 3.25 а): при малой концентрации металлической фазы (ниже порога протекания) электрическое сопротивление после кристаллизации возрастает (кривые 1-3), а при больших концентрациях металлической фазы - уменьшается (кривая 4). В композите $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{36,5}(\text{LiNbO}_3)_{63,5}$ наблюдается область резкого уменьшения значения сопротивления при ~ 500 °C (кривая 4). Кроме того, в данном образце наблюдается положительное значение температурного коэффициента сопротивления в процессе охлаждения, что характерно для металлических пленок. Такой вид зависимости позволяет заключить, что исследуемый состав находится за порогом протекания. В случае нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, синтезированных в атмосфере аргона как при добавлении 1.4 % кислорода, так и 3.2 % паров воды, наблюдается рост сопротивления для всех составов после кристаллизации аморфной структуры (рис. 3.25 б и 3.25 с, соответственно).

Характерной особенностью образцов, полученных в атмосфере активных газов, является наблюдение максимума на зависимости $R(T)$, который наиболее ярко проявляется во всем исследованном диапазоне концентраций для нанокомпозитов, выращенных в парах воды (рис. 3.25 с). В синтезированном при добавлении O композите $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{22,7}(\text{LiNbO}_3)_{73,3}$ максимум на зависимости $R(T)$ при ~ 380 °C выражен слабо по причине высокого значения электрического сопротивления данной пленки. Общей закономерностью проявления данной особенности в зависимости $R(T)$ является увеличение температуры наблюдения максимума при увеличении концентрации металлической фазы композита.

Отметим, также, что для всех образцов, синтезированных в атмосфере активных газов, характерно увеличение электрического сопротивления после термической обработки в области температур 500 ÷ 600 °C. При охлаждении исследуемые пленки, кроме случая, отмеченного выше, имеют отрицательное значение температурного коэффициента электрического сопротивления, характерное для полупроводников

или «грязных» металлов (например, для аморфных пленок $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$; см. рис. 6 из [126]).

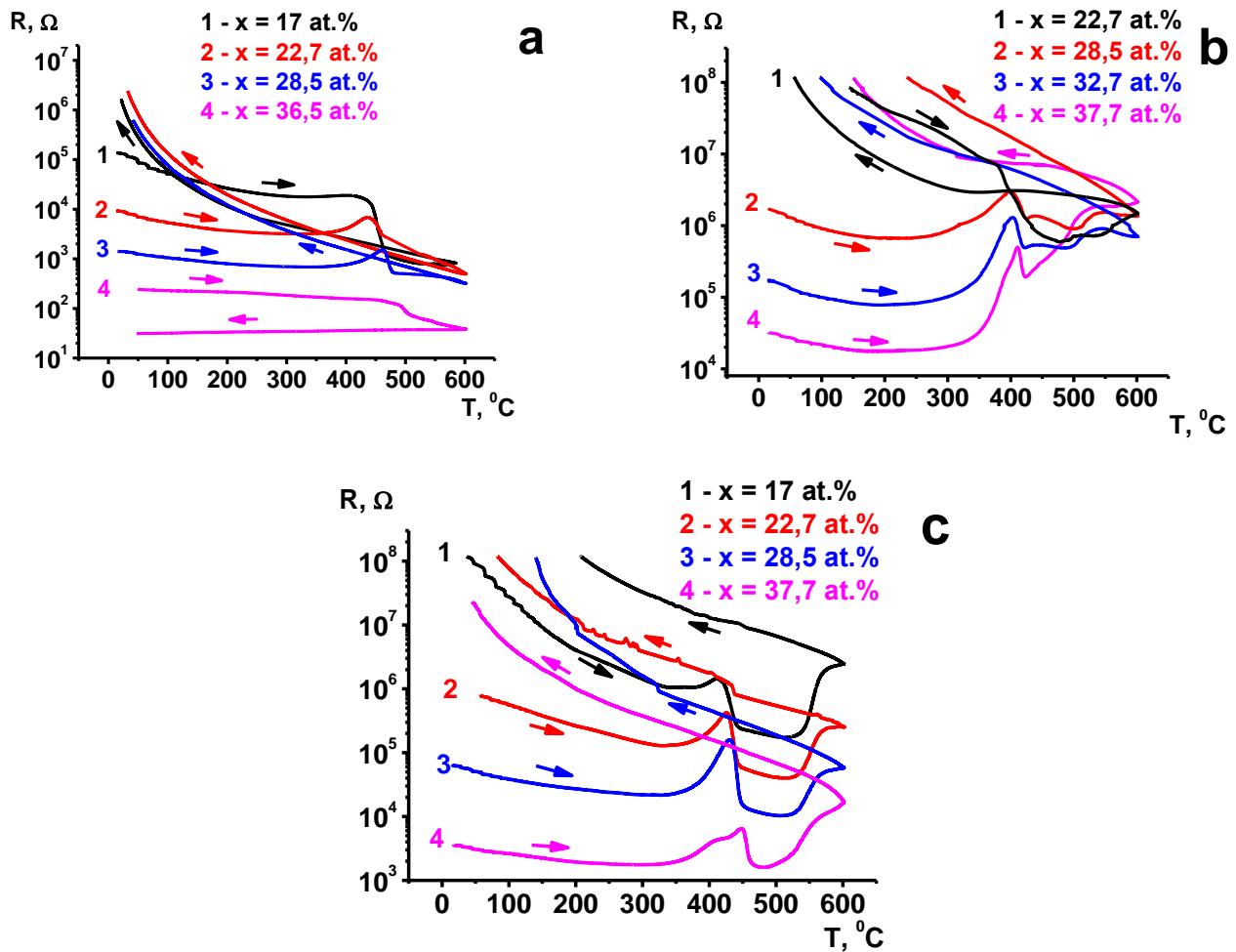


Рис. 3.25. Температурные зависимости электрического сопротивления композитов $R(T)$ $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере Ar (а) при добавлении 1.8 % кислорода (б) и при добавлении 3.2 % паров воды (с)

Исследования атомной структуры нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ ($x < 20$ ат.%) методами высокоразрешающей электронной микроскопии показали, что матрица LiNbO_3 является аморфной, а наногранулы CoFe имеют кристаллическую ОЦК структуру с параметром решетки 0.285 нм и размером в плоскости пленки ~2-4 нм [92, 95]. Кристалличность гранул указывает на то, что значительная часть бора при росте нанокомпозита оказывается в оксидной матрице, а его содержание в гранулах заметно меньше 20 ат.%, при котором существенна аморфизация сплава CoFeB при его синтезе в виде тонких пленок. Отмеченные особенности приводят к интерес-

ной закономерности: температура кристаллизации, определенная по максимуму температурной зависимости электросопротивления нанокомпозитов (рис. 3.25), полученных в атмосфере Ar, увеличивается с увеличением содержания металлической фазы (кривая 1 на рис. 3.26).

Образование при отжиге зародышей кристаллических оксидных фаз LiNbO_3 и NbO_2 можно объяснить некоторым дефицитом атомов Li в окисленном состоянии в аморфной изолирующей матрице. Кроме того, необходимо заметить, что относительное количество NbO_2 возрастает с увеличением x при отсутствии активных газов. Можно предположить следующий механизм возникновения дефицита Li в изолирующей матрице. Для этого рассмотрим процесс синтеза оксида при ионно-плазменном распылении мишени. При бомбардировке ионами аргона навесок из LiNbO_3 с ее поверхности могут быть выбиты как отдельные элементы в атомарном состоянии (Li, Nb и O), так и в виде соединений различного молекулярного состава (LiO , NbO , LiNbO и т.п.). Вероятность образования данных продуктов распыления, определяющая их относительную концентрацию, зависит от энергии связи между атомами. Исходя из этого, атомов Li в потоке распыленного соединения LiNbO_3 должно быть больше, чем Nb по причине заметно меньшей энергии разрыва связи LiO по сравнению с NbO (см. табл. 3.3). В результате поверхностной диффузии продуктов распыления происходит не только процесс формирования наноструктурированной гетерогенной системы $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, но и химические реакции при столкновении активных атомов и молекул. Вероятность химических реакций зависит от энталпии образования данного соединения и энергии разрыва связи продукта реакции. С этой точки зрения, окисление Nb более вероятно, чем окисление Li. Ввиду очень ограниченной растворимости лития в Co и Fe [127] и низкой температуры плавления 180 °C, не окисленные атомы Li могут быть термически перераспылены с поверхности подложки, образовать металлические наногранулы, как третью фазу в гетерогенной системе, или быть диспергированы в гранулы CoFe. С увеличением концентрации активных газов происходит увеличение количества атомов лития в окисленном состоянии, которые встраиваются в диэлектрическую аморфную фазу.

Табл. 3.3 Сравнение энталпии образования и энергии разрыва связи Li и Nb [114]

Реагенты	Li		Nb	
	Энталпия обра- зования ΔH_f^0 , ккал/моль	Энергия разрыва связи ΔH_0 , ккал/моль	Энталпия обра- зования ΔH_f^0 , ккал/моль	Энергия разрыва связи ΔH_0 , ккал/моль
O	15,7±3	81±3	48±10	183±10
O ₂	-39,8±1,5	93±4	-50,1±5	157±10

Как было сказано выше, в композитах $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере Ar, при температуре отжига 600 °C в течение 30 минут кристаллическая оксидная фаза заметно модифицируется из-за образования нового соединения LiNbO₂. Это может быть связано с существенной нестехиометрией диэлектрической фазы рассматриваемой системы, а также взаимодействием металлического Li с соединениями диэлектрической матрицы. При этом возможно протекание двух химических реакций либо $\text{Li} + \text{NbO}_2 = \text{LiNbO}_2$, либо $\text{Li} + 3\text{LiNbO}_3 = 2\text{LiNbO}_2 + \text{NbO}_2$. Последняя наиболее предпочтительна, так как на дифрактограммах наблюдается относительное уменьшение интенсивности максимумов, связанных с фазой LiNbO₃ до и после структурного превращения.

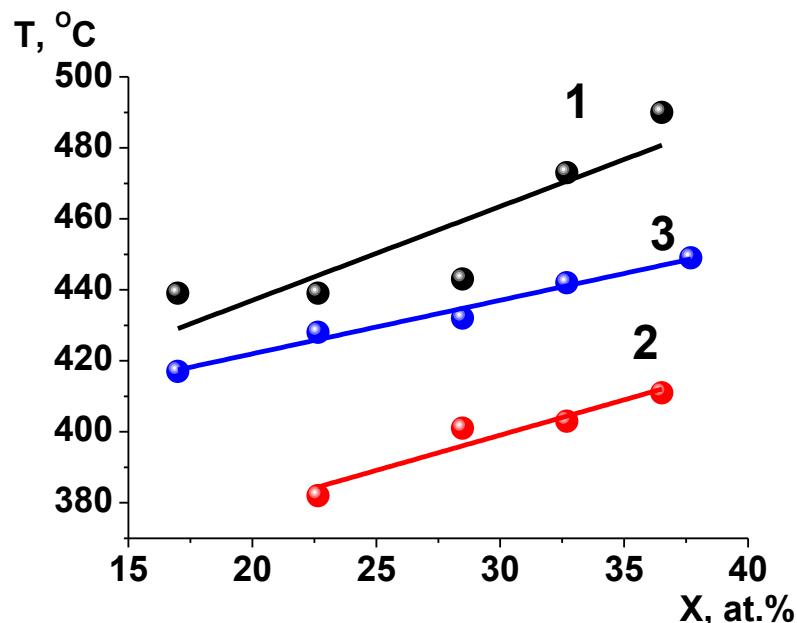


Рис. 3.26. Концентрационные зависимости положения максимумов кривых $R(T)$, связанных с процессами кристаллизации нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, полученных в атмосфере Ar (кривая 1), при добавлении 1.8 % кислорода (кривая 2) и при добавлении 3.2 % паров воды (кривая 3)

Рассмотрим теперь возможные причины проявления максимума в температурной зависимости сопротивления $R(T)$ при температурах $T \sim T_c$, отвечающих началу процессов кристаллизации оксида T_c (рис. 3.25). Рост сопротивления в области температур $T \leq T_c$, предшествующих активной фазе кристаллизации, представляется естественным связать с плохой растворимостью металлов типа Fe (Co) в оксидной матрице композитов и сильной неравновесностью возникающей гетерогенной системы, в которой процессы нуклеации гранул и последующей их коалесценции оказываются чувствительными к температуре [92, 128]. В результате этих процессов при содержании металла ниже порога перколяции гранулы укрупняются, средние расстояния между ними увеличиваются, что и приводит к росту сопротивления нанокомпозита [128]. В пользу такого сценария свидетельствуют дифрактограммы образцов, подвергнутых термической обработке при температурах ниже температуры кристаллизации диэлектрической фазы (рис.3.27). Видно, что максимум интенсивности, характеризующий нанокристаллическую фазу CoFe ($2\Theta \approx 45$ град.), начинает существенно изменяться при $T \leq T_c$, что указывает на существенный рост размеров нанокристаллов металлической фазы.

Между тем, уменьшение электрического сопротивления нанокомпозитов при $T \geq T_c$, т.е. в условиях кристаллизации оксида, следует, по-видимому, связать с изменением его электронной структуры. Действительно, в аморфном состоянии диэлектрика его дефекты определяются оборванными связями, энергетические уровни которых простираются глубоко в запрещенную зону материала, где пиннингуют уровень Ферми, приводя к увеличению эффективного межгранульного барьера и понижению его тунNELьной проводимости. Между тем, в кристаллическом состоянии доминирующими дефектами оксида могут оказаться более мелкие дефекты типа вакансий кислорода [129], которые будут приводить к смещению уровня Ферми к границам зоны проводимости или валентной зоны и, соответственно, понижению межгранульного барьера и увеличению его тунNELьной проводимости.

С увеличением температуры кристаллизации T_c , с ростом концентрации металлической фазы тесно связана и другая особенность, а именно - снижение температуры кристаллизации при введении в распылительную камеру реактивных газов (рис.

3.26). При этом, введение кислорода оказывает заметно большее влияние на температуру кристаллизации (рис. 3.26, кривая 2) по сравнению с добавлением паров воды (рис. 3.26, кривая 3). Такое поведение T_c объясняется тем, что добавление активных газов приводит к увеличению степени окисления изолирующей матрицы и частичному окислению металлической фазы нанокомпозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, о чем свидетельствует значительная разница удельных электрических сопротивлений исследуемых образцов (рис. 3.22). При введении реактивных газов общая концентрация металлической фазы уменьшается, что сопровождается снижением температуры кристаллизации (кривая 1 на рис. 3.26).

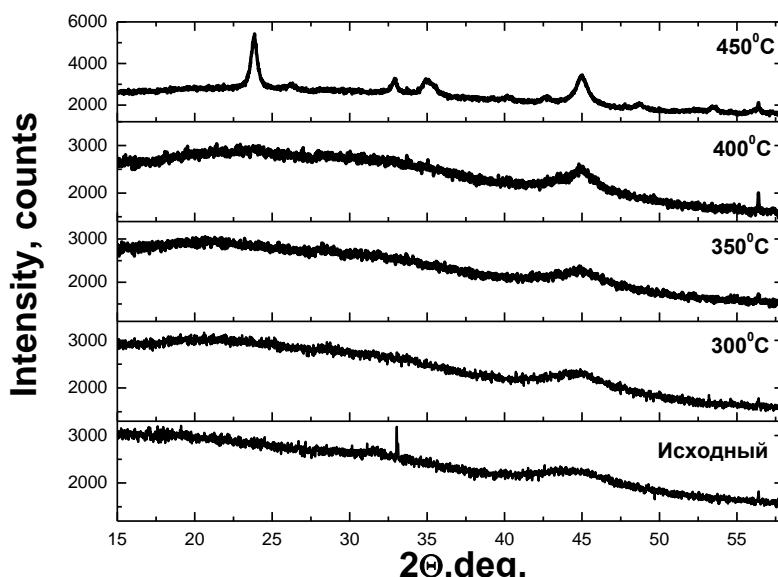


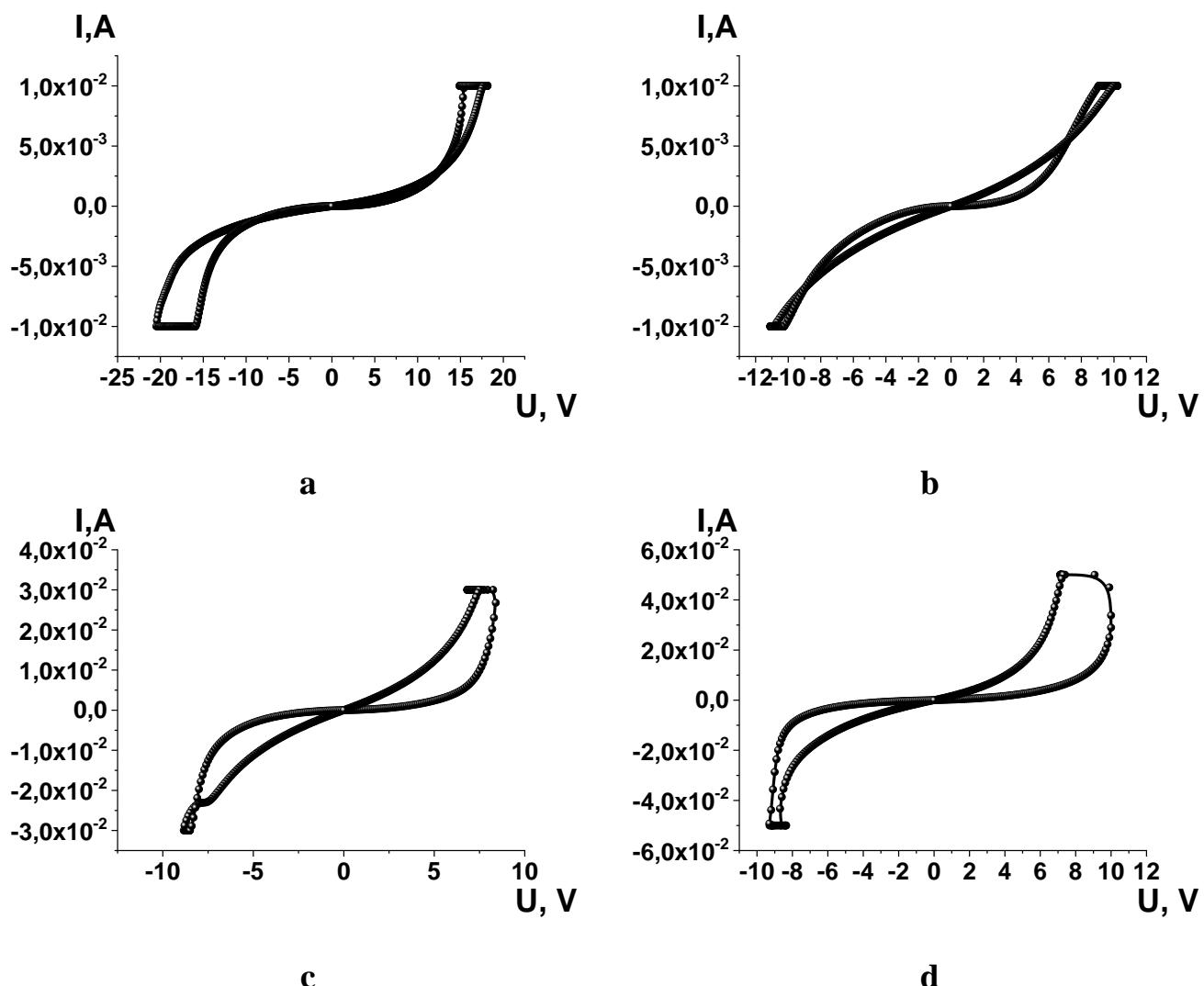
Рис. 3.27. Дифрактограммы пленки нанокомпозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{28,5}(\text{LiNbO}_3)_{71,5}$, полученной в атмосфере Ar с добавлением паров воды 3.2 % в исходном состоянии и после отжига в вакууме при различных температурах в течение 30 минут

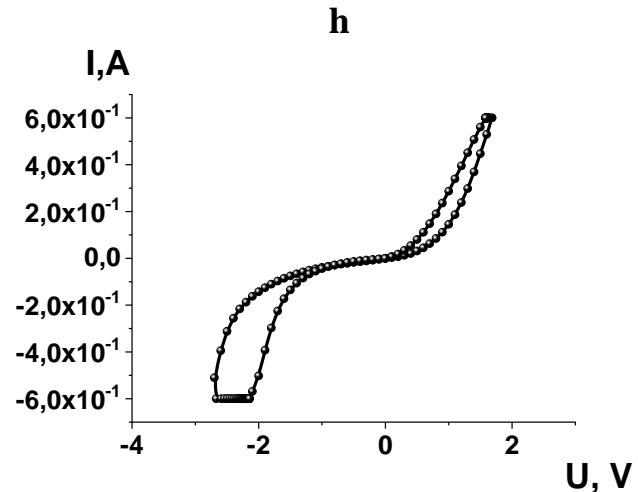
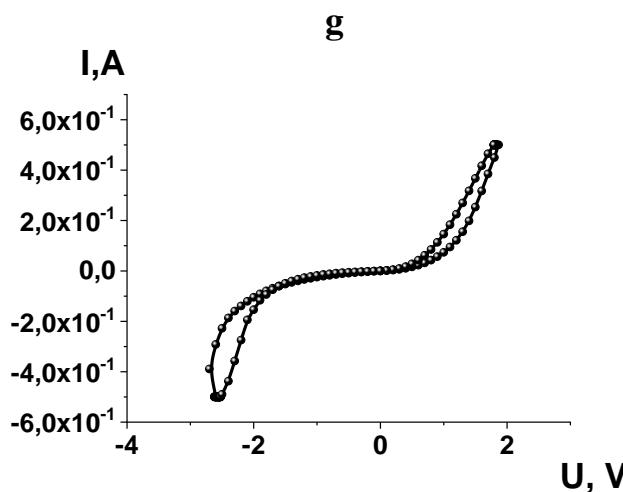
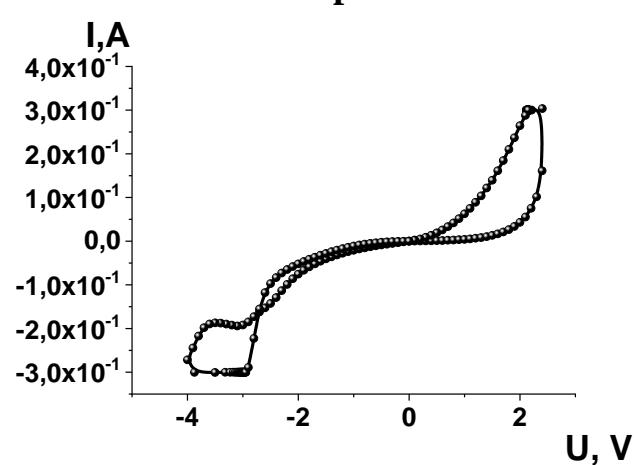
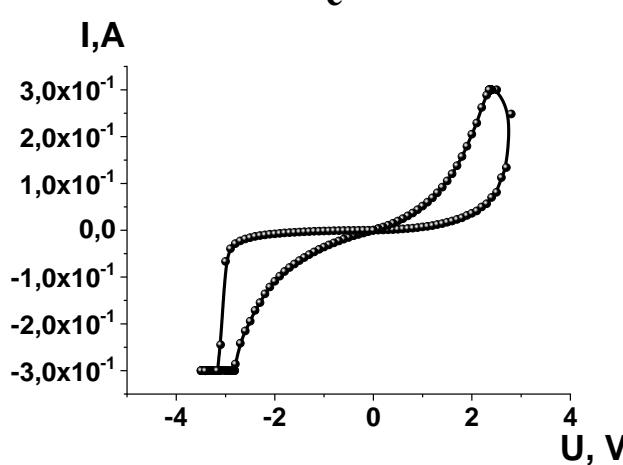
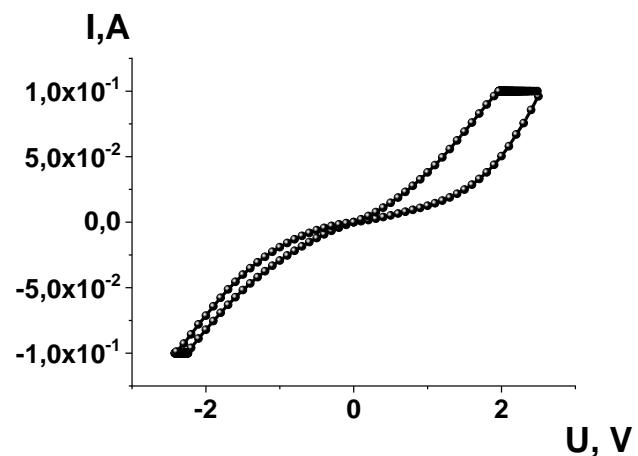
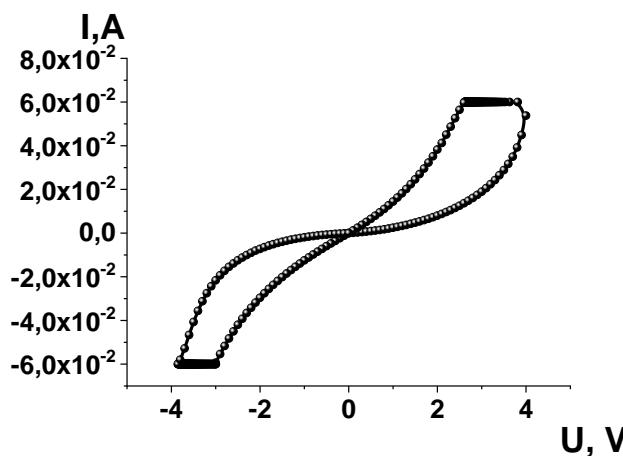
Таким образом, введение реактивных газов в распылительную камеру в процессе ионно-лучевого синтеза нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ сопровождается ростом удельного электрического сопротивления синтезированных пленок и снижением температуры кристаллизации композитов по-сравнению с пленками, полученными в атмосфере аргона.

3.1.5 Влияние термической обработки на свойства мемристивных структур M/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/M и M/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/M

Для исследования влияния температуры отжига на свойства мемристивных структур были взяты два вида образцов, представленных на рис. 2.7. Структурную схему можно представить в виде Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл и Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл. Нанокомпозиты (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} были получены при добавлении 2.2% кислорода в атмосферу рабочего газа (Ar) в процессе синтеза. 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.

В исходном состоянии в зависимости от концентрации металлической фазы образцы имели различные ВАХ (рис.3.28 и 3.29).





j

k

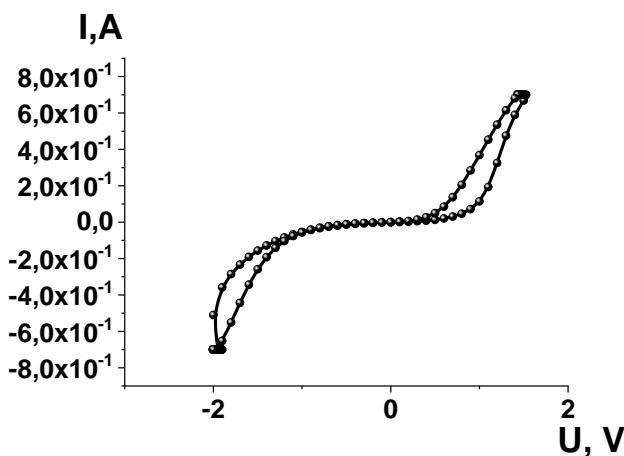
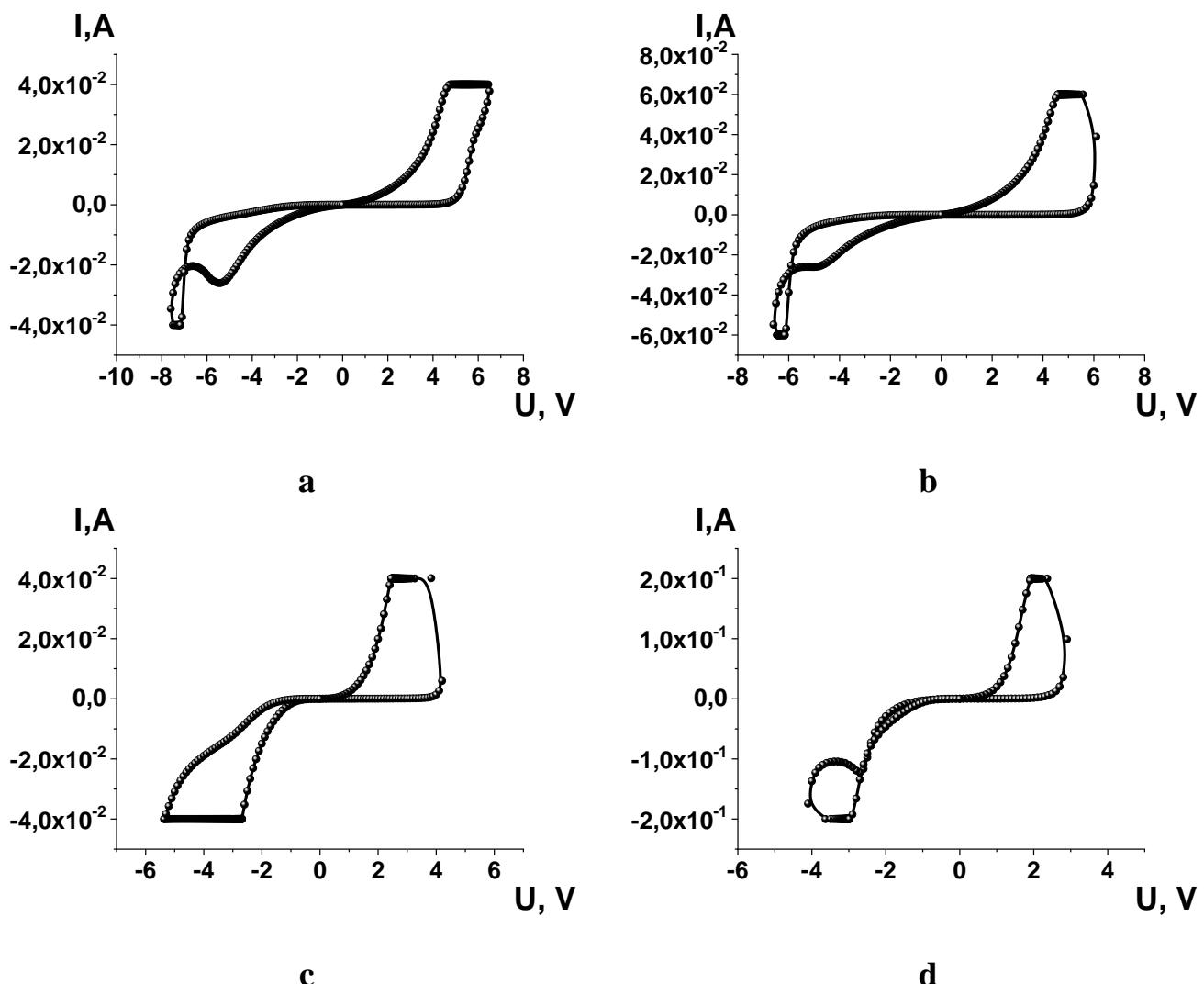
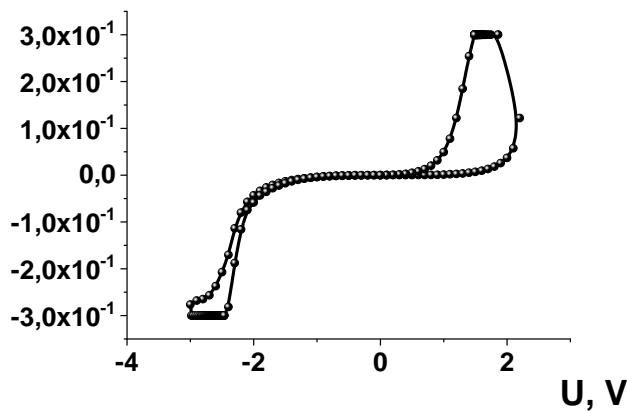
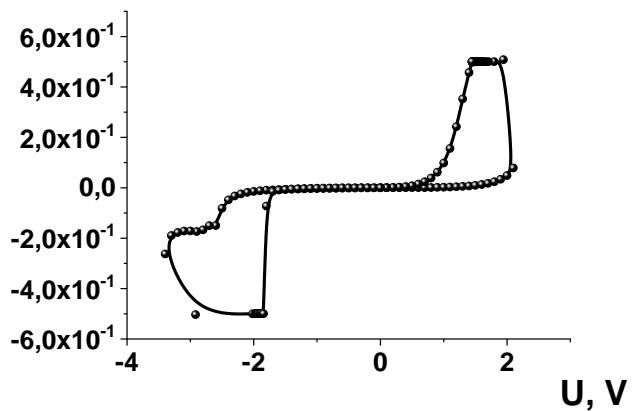
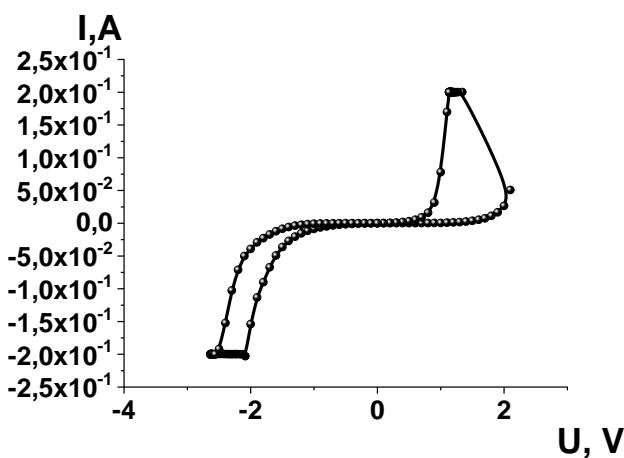
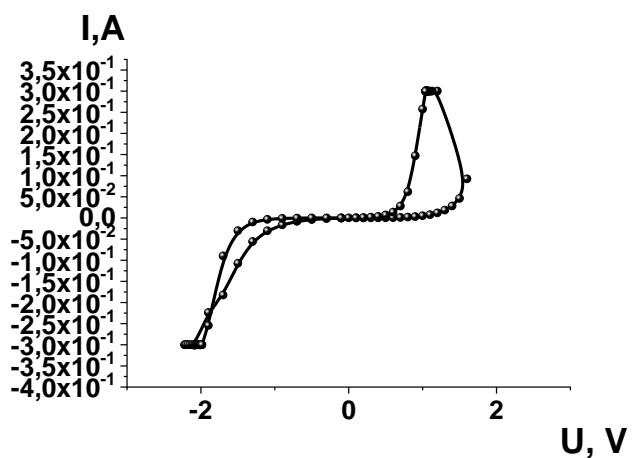
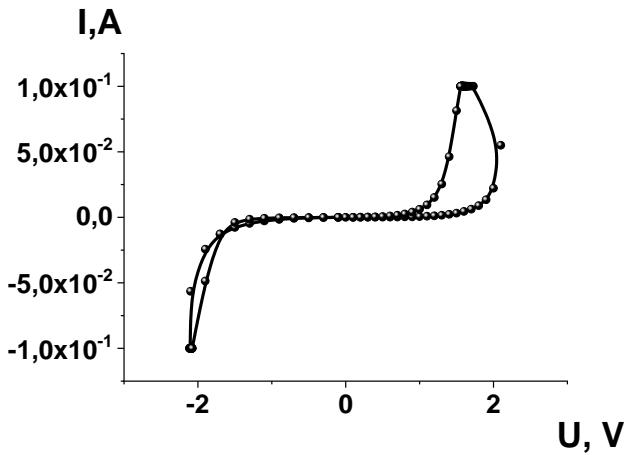
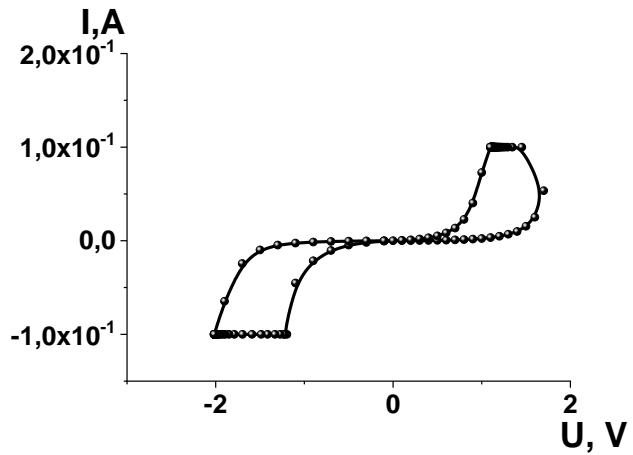


Рис. 3.28. ВАХ структур Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ си-
талл при x а – 4,9 ат.%, б - 5,9 ат.%, в - 7,1 ат.%, г - 8,5 ат.%, д - 10,1 ат.%, е - 11,8
ат.%, ж - 13,7 ат.%, з - 15,7 ат.%, и - 17,8 ат.%, к - 20,0 ат.%, л - 22,2 ат.%



I,A**I,A****e****f****g****h****j****k**

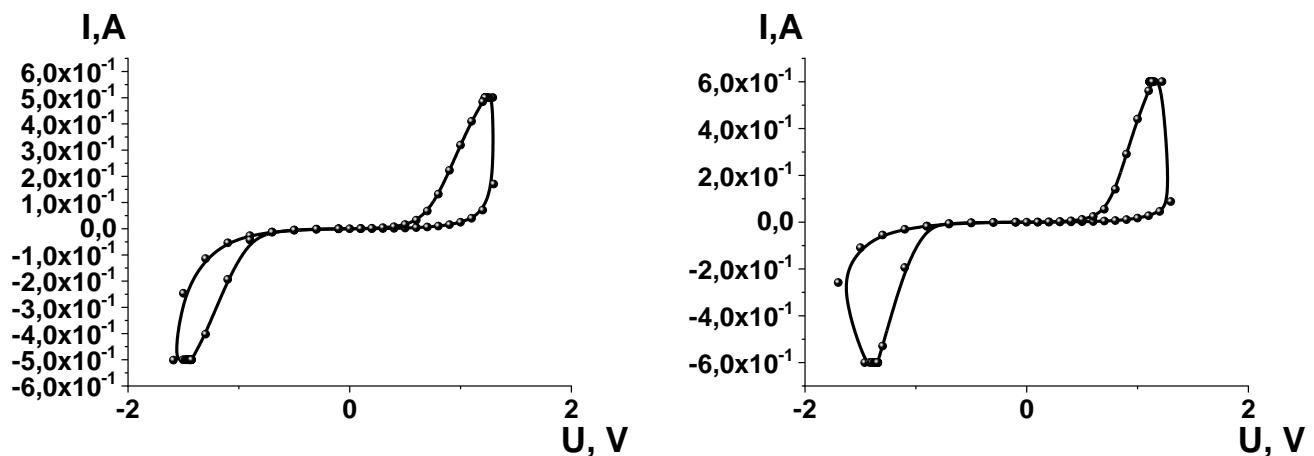


Рис. 3.29. ВАХ структур $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при $x = 13,7$ ат.%, б - 15,7 ат.%, с - 17,8 ат.%, д - 20,0 ат.%, е - 22,2 ат.%, ф - 24,4 ат.%, г - 26,7 ат.%, и - 28,9 ат.%, ж - 31,1 ат.%, к - 33,2 ат.%, л - 35,2 ат.%, м - 37,2 ат.%

Видно, что все представленные составы композитов обладают мемристивными свойствами. Однако, для структур $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ оптимальные свойства наблюдаются в диапазоне концентраций металлической фазы от 7,1 ат.% до 13,7 ат.%. Для структуры $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ наиболее хорошие характеристики показывают образцы с x от 13,7 ат.% до 15,7 ат.%.

Для анализа влияния термической обработки на свойства мемристорных структур были выбраны два вида образцов композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с $x=13,7$ ат.% (хорошие мемристорные свойства) и $x=24,4$ ат.% (не оптимальные свойства в исходном состоянии). На рис. 3.30 представлены ВАХ для структуры $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{13,7}(\text{LiNbO}_3)_{86,3}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ ВАХ при различных температурах отжига. Анализ зависимостей показывает, что увеличение температуры отжига уменьшает степень гистерезиса ВАХ, а при температуре 300 °C происходит существенное увеличение значений напряжения переключения образцов из состояния R_{on} в R_{off} и обратно. Для визуализации результатов измерений при напряжении 0.5 В были рассчитаны величины отношения R_{off}/R_{on} для различных температур отжига.

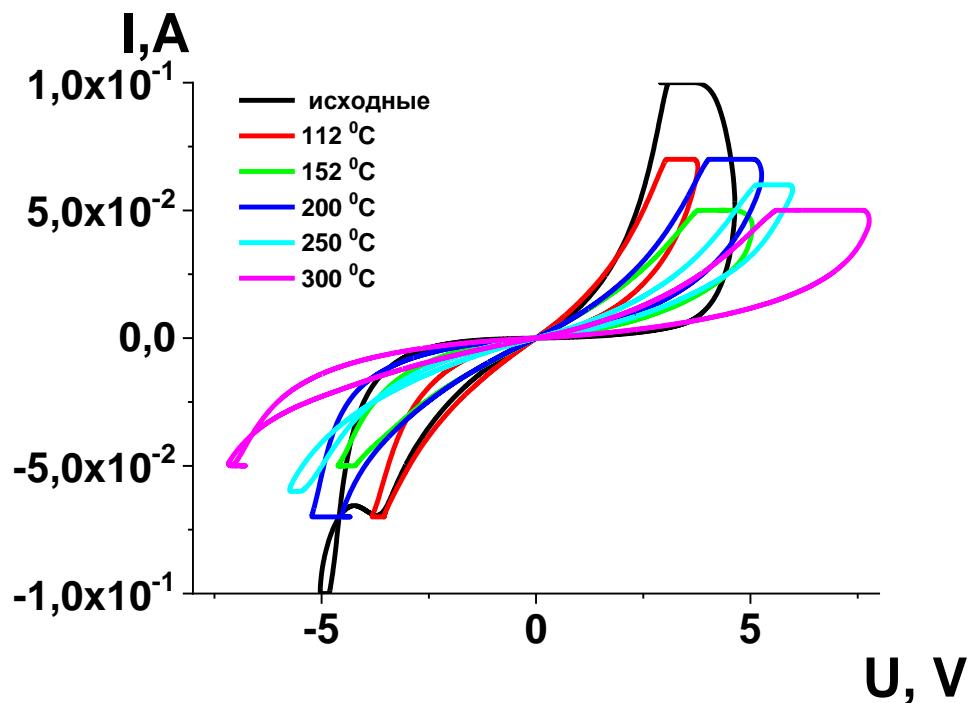


Рис. 3.30. ВАХ структуры Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл при $x=13.7$ ат.% до и после отжигов при различных температурах в течение 60 минут

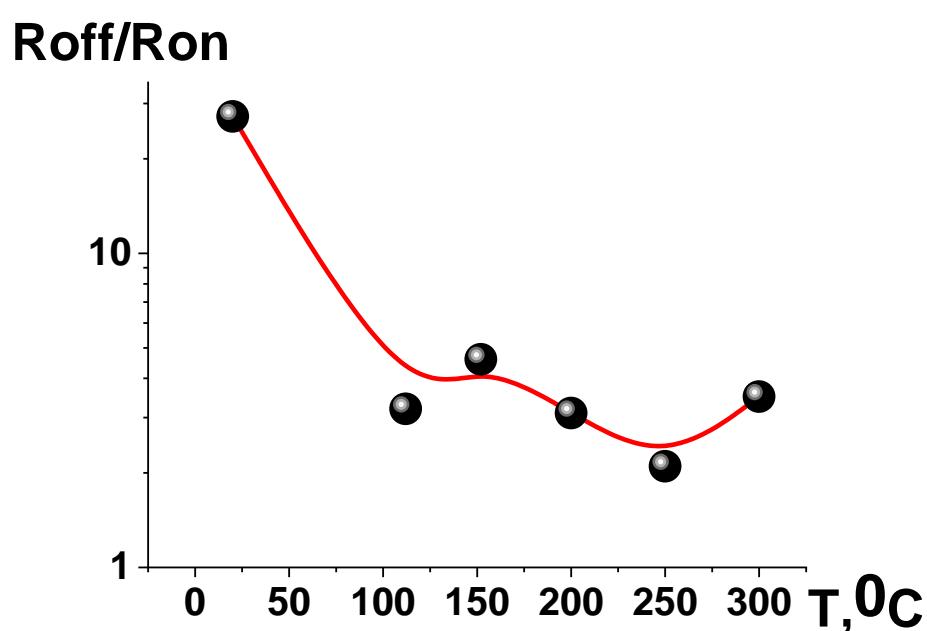


Рис. 3.31. Зависимость отношения R_{off}/R_{on} от температуры отжига в течение 60 минут структуры Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл при $x=13.7$ ат.%

Температурные зависимости параметра R_{off}/R_{on} представлены на рис. 3.31 и подтверждают сделанные ранее выводы.

Похожие результаты получены для структур с содержанием металлической фазы $x=24.4$ ат.% (рис. 3.32 и рис. 3.33). Анализ полученных ВАХ показал, что при температуре отжига $T = 350^{\circ}\text{C}$ в области малых напряжений прямая и обратная ветвь ВАХ не показывают гистерезисных свойств.

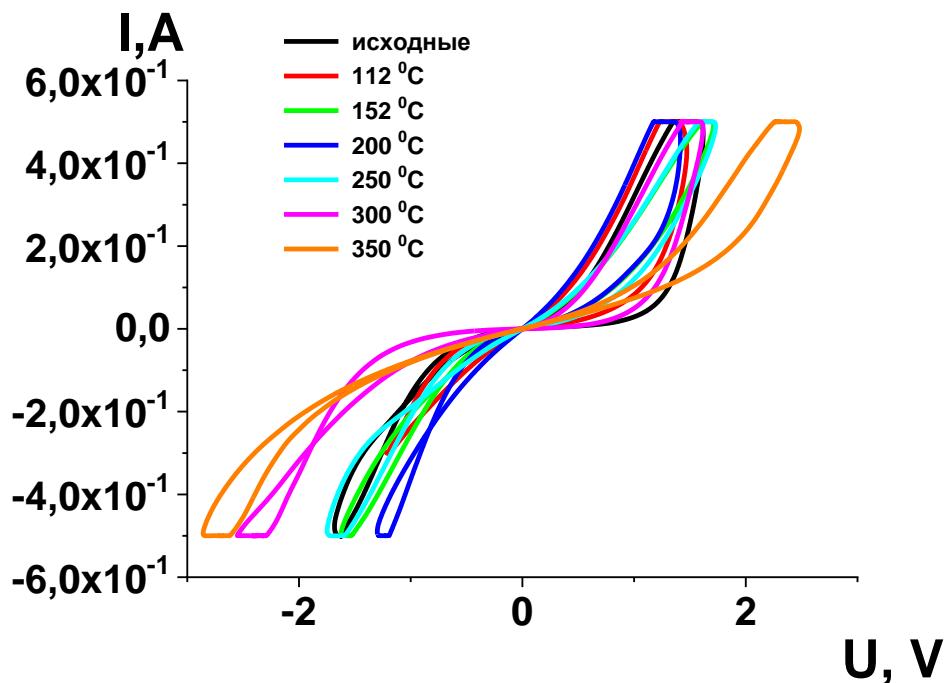


Рис. 3.32. ВАХ структуры $\text{Cr/Cu/Cr/(Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr/Cu/Cr/ситалл}$ при $x=24.4$ ат.% до и после отжигов при различных температурах в течение 60 минут

Измерения временных зависимостей сопротивления структуры $\text{Cr/Cu/Cr/(Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr/Cu/Cr/ситалл}$ при $x=24.4$ ат.% (рис. 3.34) показали стабильные резистивные свойства образцов после процессов переключения в состояния R_{on} и R_{off} до температуры отжига 250°C .

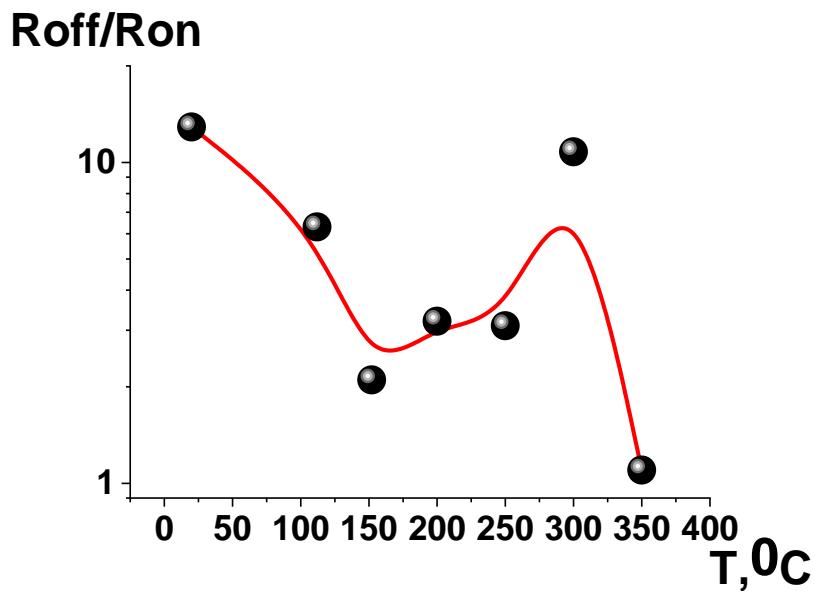
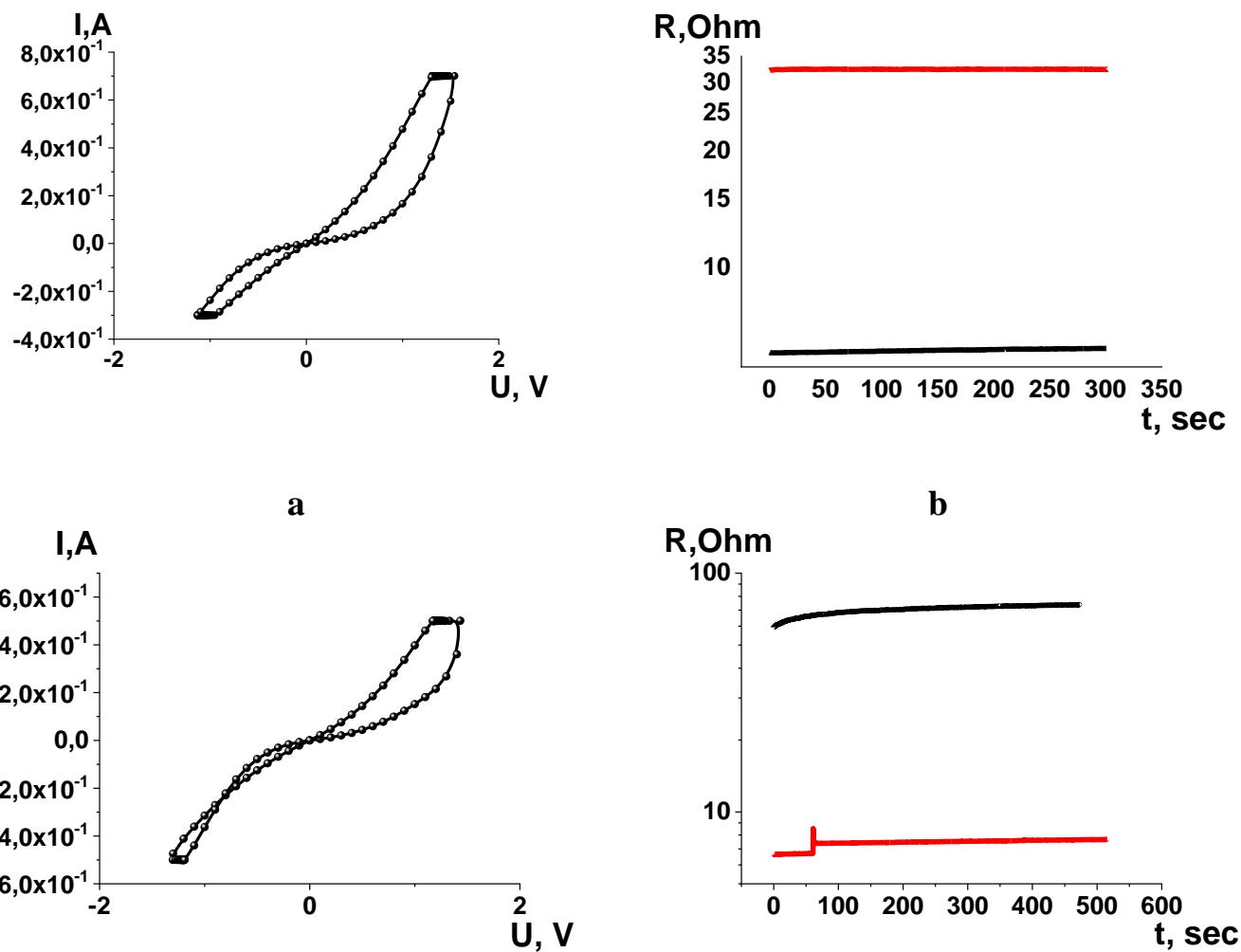


Рис. 3.33. Зависимость отношения R_{off}/R_{on} от температуры отжига в течение 60 минут структуры Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл при $x=24.4$ ат.%



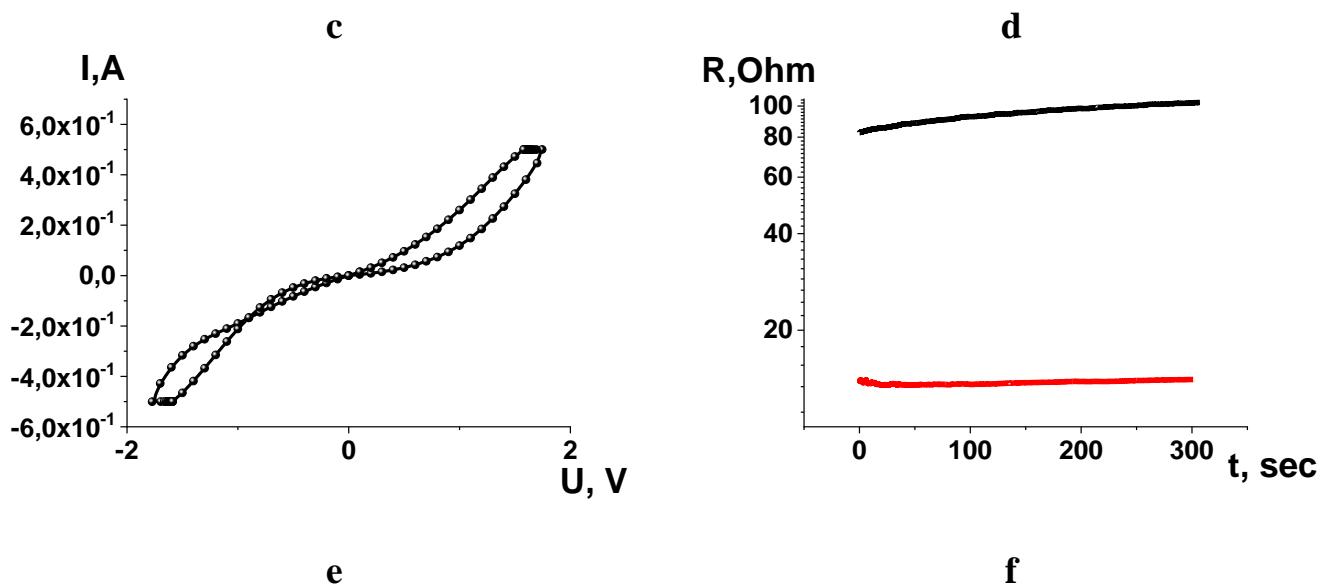


Рис. 3.34. ВАХ (а, с, е) и временные зависимости индуцированных сопротивлений (б, д, ф) структуры Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл при x=24.4 ат.% после термической обработки в течение 60 минут при:

а, б – 112 °C, с, д – 200 °C, е, ф – 250 °C

Несколько отличные зависимости демонстрируют структуры Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл с прослойкой LiNbO₃. Так, для образцов с композитом (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} при x=13.7 ат.% (рис. 3.35 и 3.36) при термической обработке 200 °C мы наблюдаем улучшение мемристорных свойств относительно исходных структур.

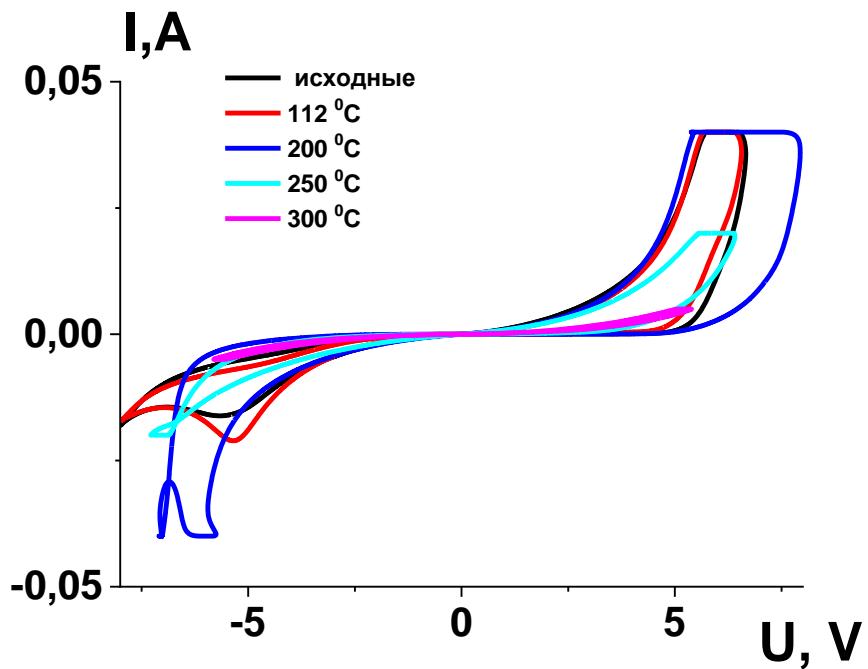


Рис. 3.35. ВАХ структуры Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл при $x=13.7$ ат.% до и после отжигов при различных температурах в течение 60 минут

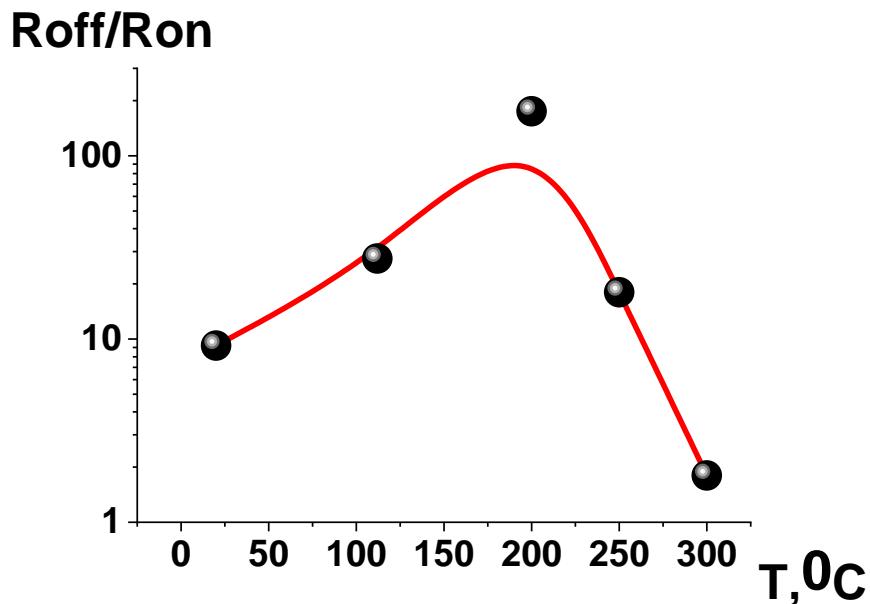


Рис. 3.36. Зависимость отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ от температуры отжига в течение 60 минут структуры Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл при $x=13.7$ ат.%

Это проявляется в значительном увеличении отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \approx 175$. Кроме того, при температуре отжига 200 °C наблюдается хорошая температурная стабильность сопротивлений R_{on} и R_{off} (рис. 3.37). Однако, дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к деградации мемристивных свойств и при T=300 °C зависимости ВАХ не имеют гистерезиса при напряжении до 0.5 В.

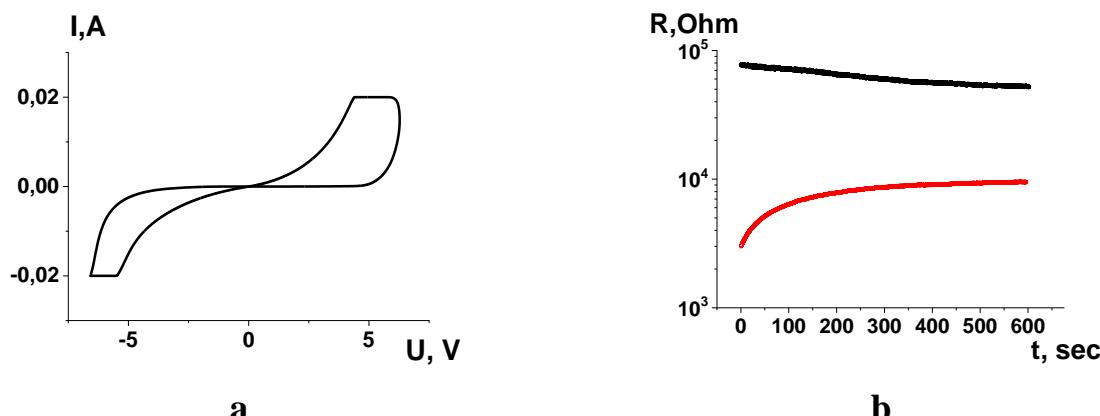


Рис. 3.37. ВАХ (а) и временные зависимости индуцированных сопротивлений (б) структуры Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cr/Cu/Cr/ситалл при x=13.7 ат.% после термической обработки в течение 60 минут при T: a,b – 112 °C, c,d – 200 °C, e,f – 250 °C

Подобные тенденции наблюдаются для структур с большей концентрацией металлической фазы композита x=24.4 ат.%(см. рис. 3.38 и 3.39). Отжиг до 200 °C несколько улучшает мемристорные свойства образцов.

Для интерпретации полученных результатов воспользуемся исследованиями термической стабильности и структурных превращений, приведенных выше, в композите (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}. Температура кристаллизации композита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_{24.4}(LiNbO₃)_{75.6}, полученного при добавлении кислорода 1.8 %, наблюдается при 380 °C (рис.3.26). Температурные зависимости сопротивления, представленные на рис. 3.25 b, демонстрируют не монотонную зависимость. В области температур от 20 °C до 150 °C сопротивление понижается, что связано с полупроводниковым механизмом переноса заряда.

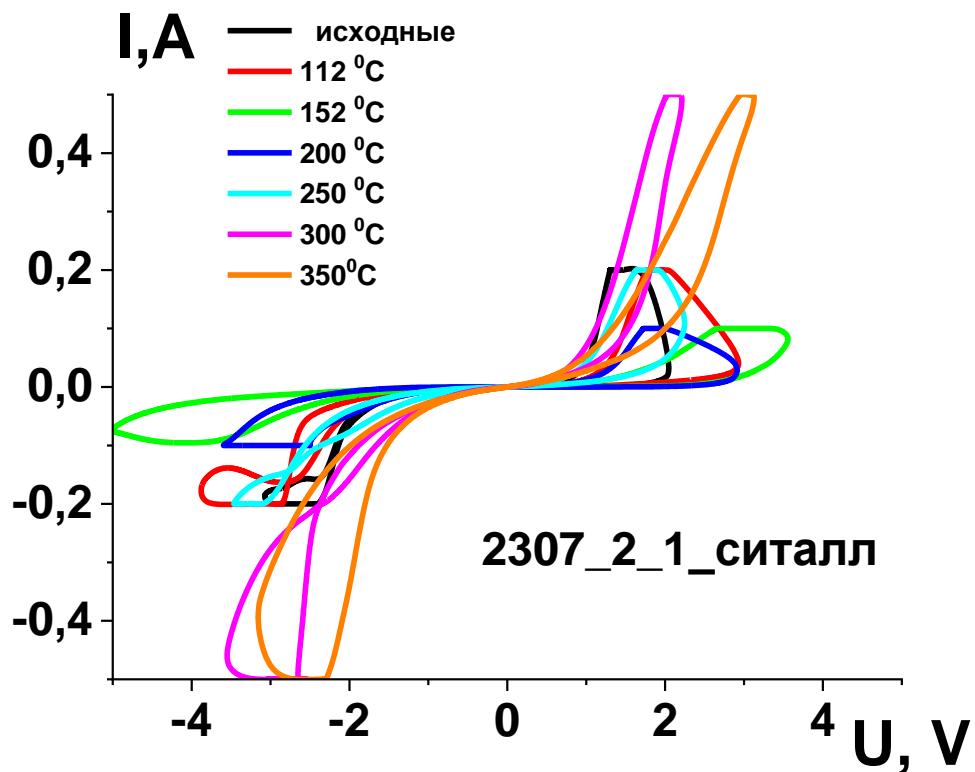


Рис. 3.38. ВАХ структуры $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при $x=24.4$ ат.% до и после отжигов при различных температурах в течение 60 минут

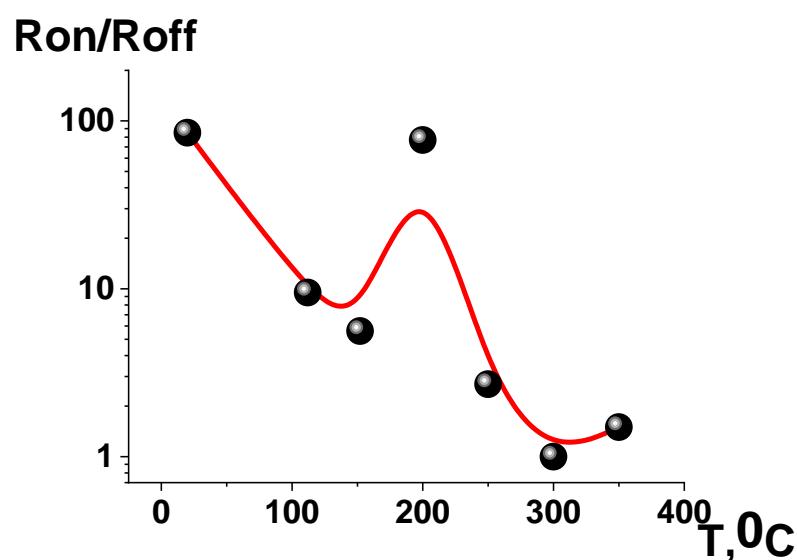


Рис. 3.39. Зависимость отношения R_{off}/R_{on} от температуры отжига в течение 60 минут структуры $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ при $x=24.4$ ат.%

Тогда как при повышении температуры от 150 °C до 350 °C сопротивление повышается. Это может быть связано с релаксационными процессами в нанокомпозите. Например, с уменьшением дефектности диэлектрической фазы гетерогенной системы. Этот факт в нашем случае очень важен. Так как мемристивный эффект связан с электромиграцией кислородных вакансий в диэлектрической фазе композита и прослойки LiNbO₃ под действием сильных электрических полей, уменьшение данного вида дефектов должно приводить к деградации мемристорных свойств исследуемых структур. Это наблюдается в эксперименте. При температуре 350 °C - 400 °C на кривых R(T) наблюдается максимум, который можно отнести к процессу кристаллизации нанокомпозита. Кристаллизация нанокомпозитов приводит к значительной перестройке структуры гетерогенного материала, что, как правило, разрушает нанопрослойку диэлектрика (LiNbO₃). Такое событие должно приводить к резкой деградации мемристорных свойств исследуемых структур.

3.2 Механизм образования диэлектрической прослойки на начальных этапах роста композита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} на металлической пленке

В случае нанокомпозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} материал электродов не оказывает определяющего влияния на наличие мемристивных свойств, и резистивное переключение определяется диэлектрической прослойкой между композитом и нижним электродом. Однако, до конца остаются не выясненными физические причины возникновения неоднородности структуры пленок нанокомпозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}, полученных ионно-лучевым напылением в процессе их роста на металлической поверхности в результате процесса самоорганизации.

Еще раз обратимся к структурным особенностям пленки нанокомпозита синтезированного на нижнем металлическом электроде в мемристивных структурах Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/. Электрические свойства нанокомпозитов металл-диэлектрик, в случае поперечного к плоскости пленки электропереноса, в большой степени определяются неоднородностью формирования структуры гете-

рогенной системы в процессе синтеза, поэтому методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было исследовано поперечное сечение синтезированной пленки композита (рис.3.40). ПЭМ исследования поперечного сечения структуры металл-нанокомпозит-металл (М/НК/М) выявили ряд интересных особенностей эволюции роста нанокомпозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{15}(\text{LiNbO}_3)_{85}$. Так, на границе раздела Cr и пленкой CoFeB-LiNbO₃ обнаружен аморфный слой толщиной $d_{\text{ox}} \approx 15$ нм [130].

Более детальный анализ структурных и фазовых особенностей данного объекта был представлен в работе [92]. Анализ распределения элементов в поперечной к прослойке геометрии методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показал, что в области аморфного слоя концентрация Nb составляет 25 ат. % и O - 75 ат. %. При этом содержание Fe и Co существенно ниже, чем в объеме слоя нанокомпозита. Следовательно, можно сделать вывод, что обнаруженная прослойка является аморфным соединением LiNbO₃. Между нижним электродным слоем Cr и LiNbO₃ наблюдается относительно резкая граница, указывающая на отсутствие интердиффузии.

В той же работе выявлено, что 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. Высокоразрешающее изображение просвечивающей электронной микроскопии (ВИПЭМ) продемонстрировало, что матрица LiNbO₃ является аморфной, а наногранулы CoFe – кристаллическими. Микродифракция электронов показала, что наногранулы CoFe имеют кристаллическую ОЦК структуру с параметром решетки $a_c = 0.29$ нм.

Таким образом, выполненные структурные исследования показали, что на начальной стадии осаждения пленки нанокомпозитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, в результате процессов самоорганизации, на поверхности металлического электрода Cr-Cu-Cr формируется аморфная прослойка LiNbO₃, а металлическая фаза вытесняется от интерфейса НК/М в объем нанокомпозита, 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.

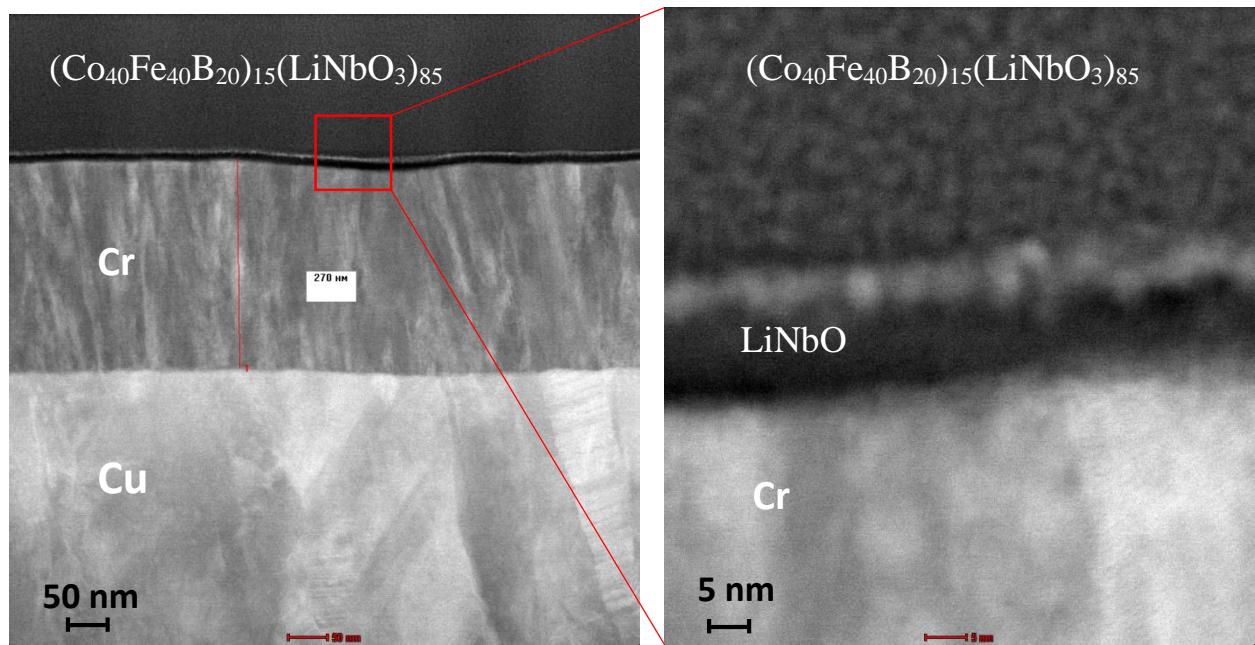


Рис.3.40. STEM изображение поперечного сечения структуры композита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{15}(\text{LiNbO}_3)_{85}/\text{Cr/Cu}$

Модельное представление процесса формирования нанокомпозитов в результате самоорганизации можно описать следующим образом. Из паровой фазы на подложку поступает два сорта атомов (A и B), которые не образуют твердых растворов и химических соединений друг с другом. В результате поверхностной диффузии формируются зародыши фазы A и фазы B. Если среднее диффузионное расстояние меньше радиуса наночастицы, то атомы сорта A накапливаются на поверхности частицы B и наоборот, тем самым ограничивая вертикальный рост гранул. Формируется однородная двухфазная гетерогенная пленка [131]. 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 послойного 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 [132]. 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 [133]. Существуют простые энергетические критерии реализации той или другой модели роста. Так механизм ФВ реализуется когда

$$E_1 < E_2 + E_{12} + E_\epsilon(t), \quad (3.17)$$

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

При условии

$$E_1 \geq E_2 + E_{12} + E_\epsilon(t) \quad (3.18)$$

выгоднее слоевое зарождение пленки, т. е. по механизму ФМ. В таблице 1 представлены значения поверхностной энергии фаз, входящих в состав нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$.

Табл. 3.4 Значения поверхностной энергии фаз, входящих в состав нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$

Элемент	Поверхностная энергия твердой фазы (J/m^2)
Cr	2,173 [134]
Fe	2.475 [134.]
Co	2.550[134.]
Cu	1,356 [135]
LiNbO ₃	0,039 [136] 1,1 (012) и 0,65 (010) [137]

Данные, приведенные в таблице, относятся к массивным материалам. В случае наноразмерных гранул CoFe ограниченной толщины и аморфной структуры диэлектрической фазы LiNbO_3 величины поверхностной энергии могут быть несколько меньше [138].

Рассмотрим относительные величины энергий E_{12} в случае интерфейса Cr-CoFe, Cr- α - LiNbO_3 и α - LiNbO_3 -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 E_{12} и сильной межфазной связи. Cr не имеет химических соединений с LiNbO_3 , однако может образовывать химические связи с оксидом лития (LiCrO_2 , LiCr_3O_8 и Li_2CrO_4) и оксидом ниobia (CrNbO_4 , $\text{CrNb}_{11}\text{O}_{29}$ и $\text{CrNb}_{49}\text{O}_{124}$). При образовании таких связей энергия межфазной границы E_{12} может понижаться. По определению возможности формирования нанокомпозита, фазы, входящие в его состав, не растворяются и не имеют химических соединений, поэтому межфазная граница α - LiNbO_3 -CoFe имеет слабую межфазную связь.

Тем не менее, приведённые данные подтверждают наши предположения о возможности роста пленки LiNbO_3 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 зародыши 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 3.41а.

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 3.40, составляет ≈ 6.7 . Атомы молекулы LiNbO_3 для формирования гомогенного нанокомпозита 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 [139,140,141]. 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 3.41 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 3.41 с.

Когда металлические гранулы с оболочками из $\alpha\text{-LiNbO}_3$ заполняют всю поверхность подложки, формирование диэлектрического слоя заканчивается. Существенным отличием дальнейшего процесса формирования нанокомпозита 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 композиционнойnanoструк-

туры протекает согласно модели, описанной выше. Формируется однородная наноразмерная гетерогенная структура композита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ (см. рис. 3.41 d).

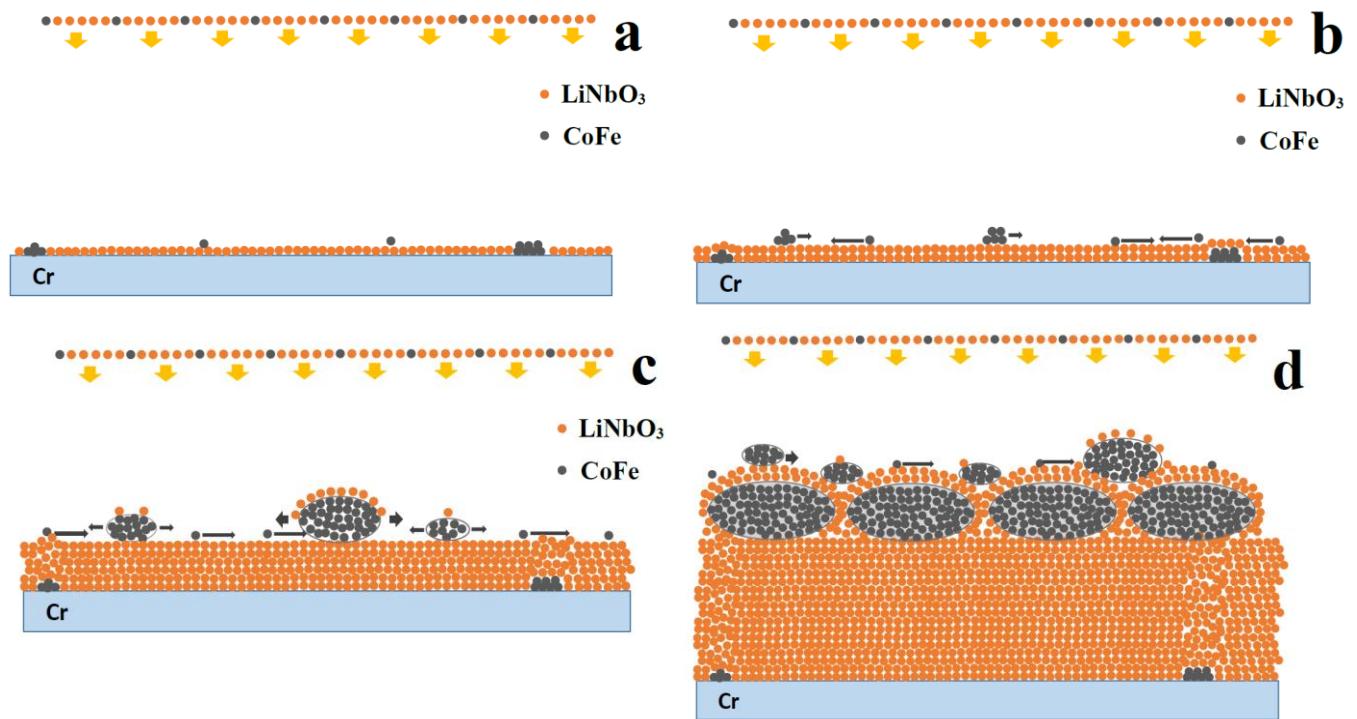


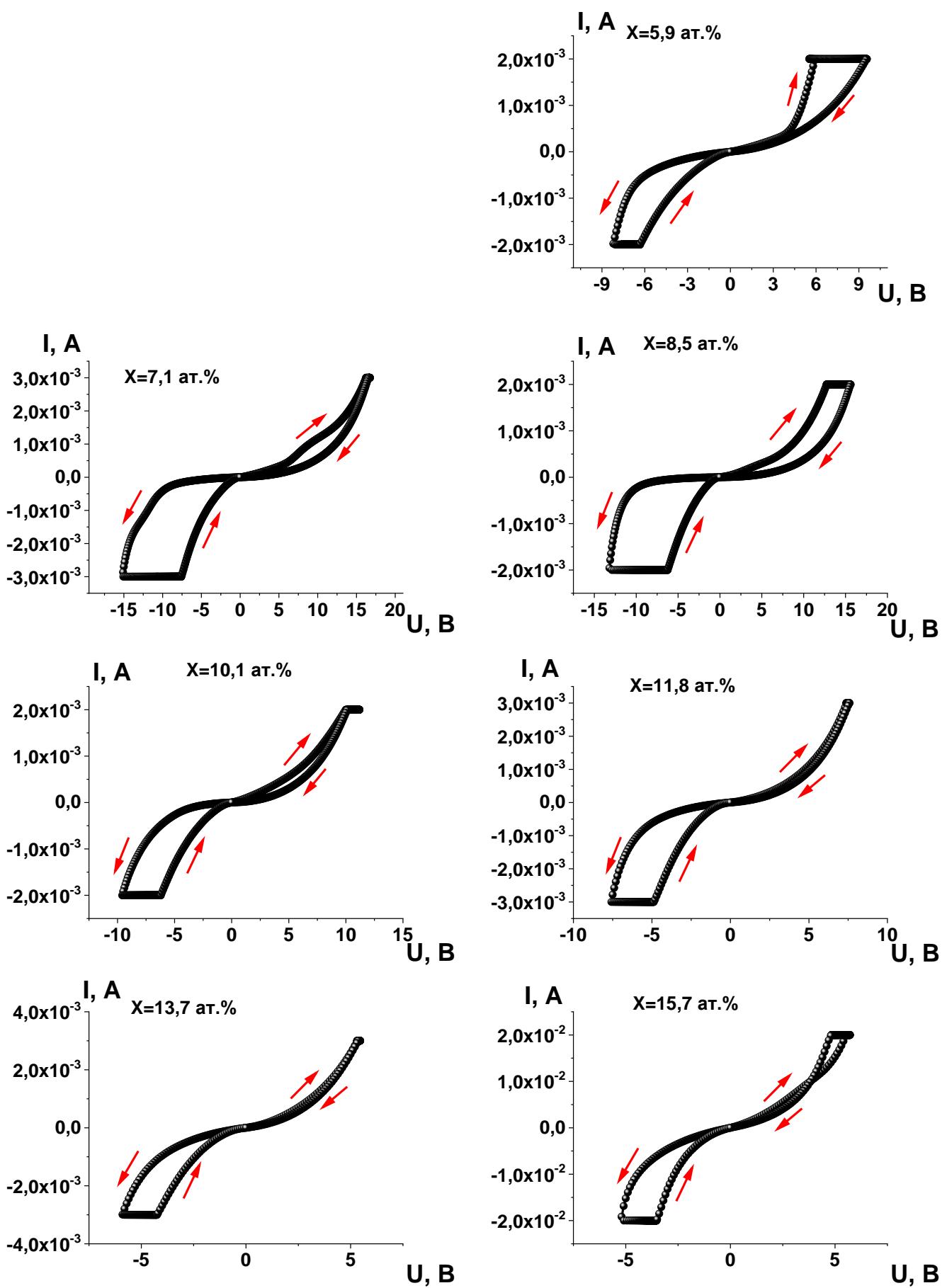
Рис. 3.41. Модельные представления роста композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ а - на начальном этапе формирования пленки; б – на начальном этапе формирования диэлектрического слоя пленки; в - на этапе формирования укрупнённых гранул металлической фазы пленки; д – формирование однородной наноразмерной гетерогенной структуры

Рассмотренные модельные представления можно распространить на многие нанокомпозиты 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.

3.3 Вольтаический эффект в структурах M/(M)_x(LiNbO₃)_{100-x}/M

Исследованные нами мемристивные структуры на основе нанокомпозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} содержат в качестве диэлектрической фазы LiNbO₃, а также тонкие прослойки из ниобата лития. При ионно-лучевом распылении трудно создать идеальное соотношение между элементами, входящими в состав данного сложного оксида. Можно предположить, что будут образовываться свободные ионы Li⁺, которые будут принимать участие в процессах электропереноса. В данном разделе постараемся выявить условия возникновения ионного тока и его влияние на мемристорные свойства структур. Для этого были изготовлены шесть типов мемристорных структур Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cu/ситалл, Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cu/ситалл, Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(SiO₂)_{100-x}/LiNbO₃/Cu/ситалл, Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cu/ситалл, Cr/Cu/Cr/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл и Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл. Данный набор структур позволяет комплексно решить поставленную задачу. Роль бора в возникновении ионов Li⁺ можно выявить сравнивая структуры Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cu/ситалл и Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cu/ситалл. Влияние прослойки LiNbO₃ на процессы возникновения ионного тока прослеживается при сравнительном анализе систем Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cu/ситалл, Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cu/ситалл. Влияние LiNbO₃ в композите на ионный ток анализируется при сравнении структур Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/LiNbO₃/Cu/ситалл и Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(SiO₂)_{100-x}/LiNbO₃/Cu/ситалл. Состав электродов тоже может оказывать воздействие на величину и условия протекания ионного тока. Это можно выявить при сравнении систем Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cu/ситалл и Cr/Cu/Cr/(Co₅₀Fe₅₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/Cr/Cu/Cr/ситалл. То есть, представлен минимальный набор структур, анализ которых дает возможность комплексного исследования возникновения ионного тока в мемристорных системах содержащих LiNbO₃ в качестве элемента функционального слоя.

На всех представленных системах были измерены ВАХ при различном содержании металлической фазы композитов, которые представлены на рис. 3.42 – 3.47.



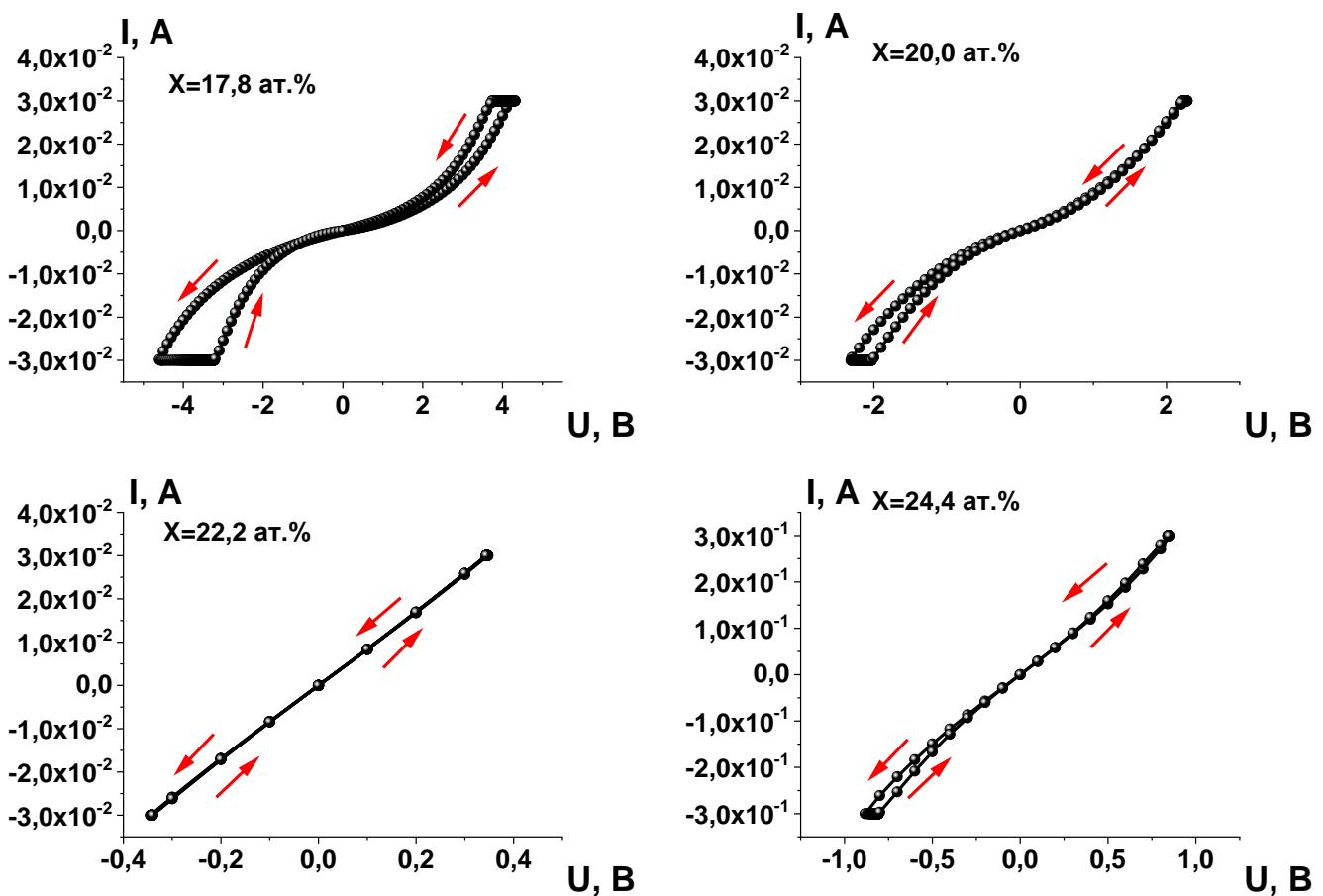
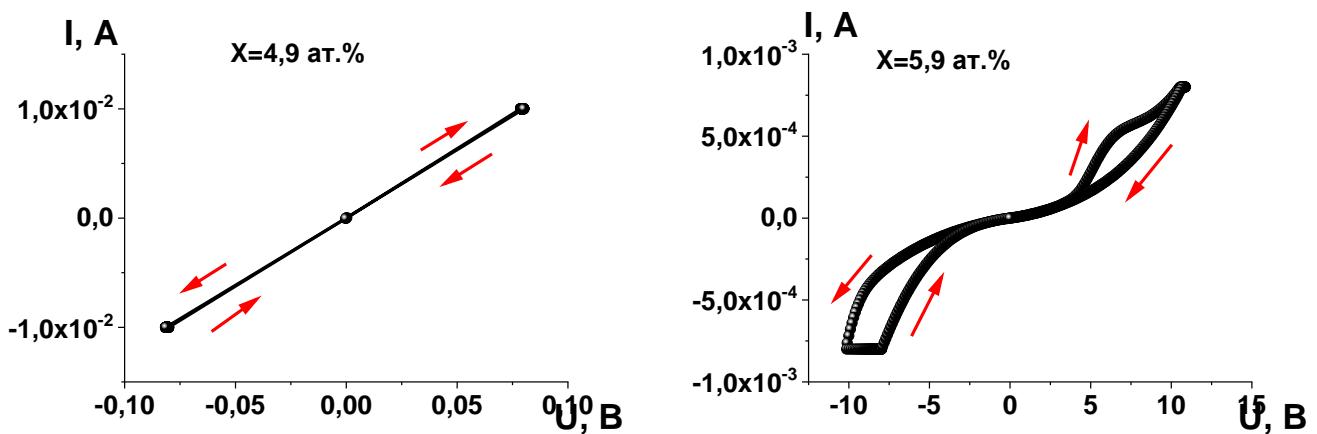
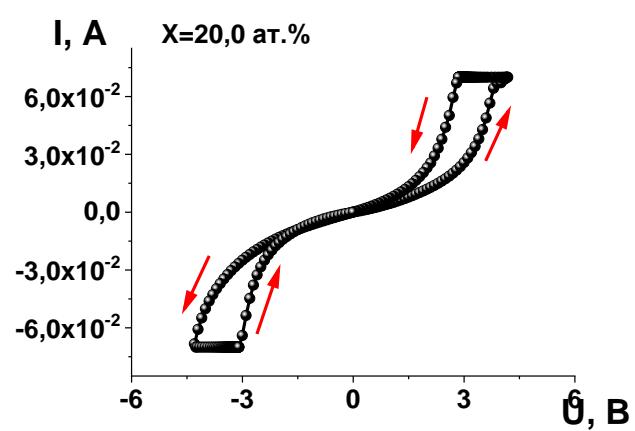
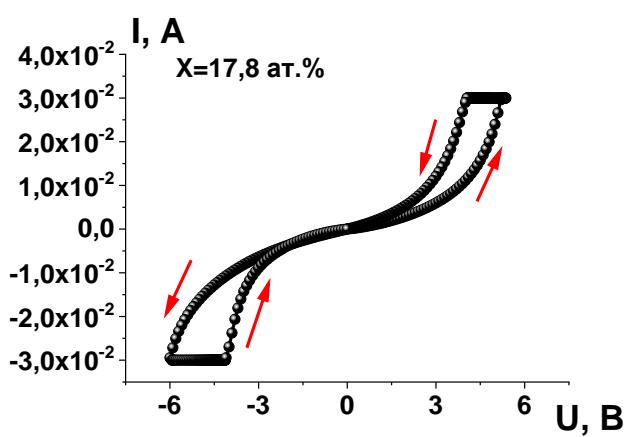
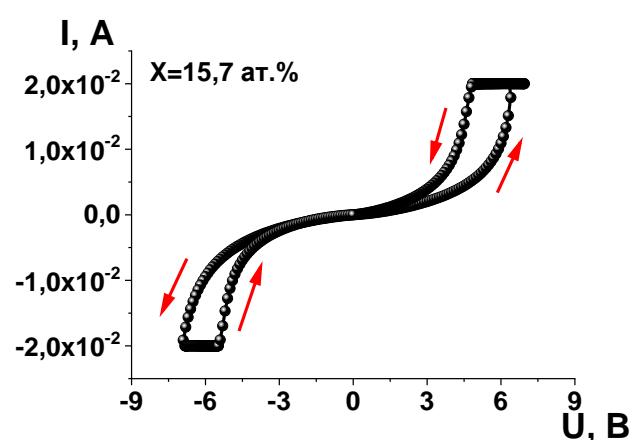
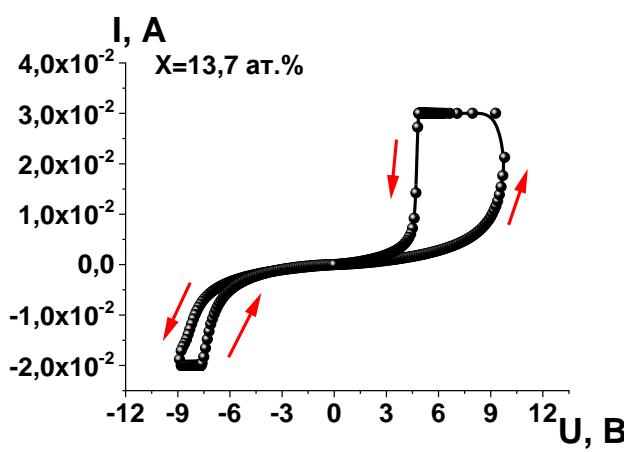
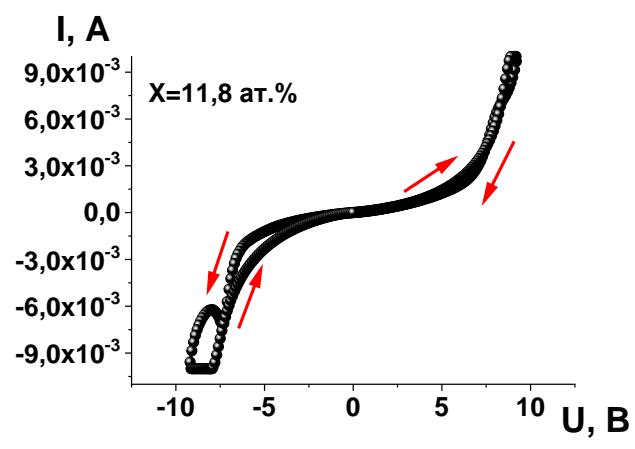
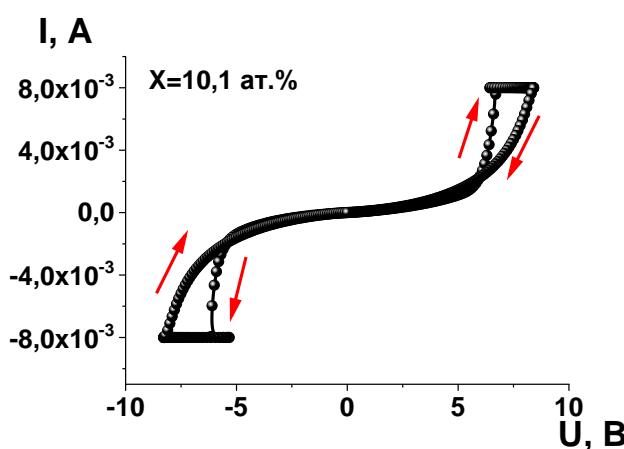
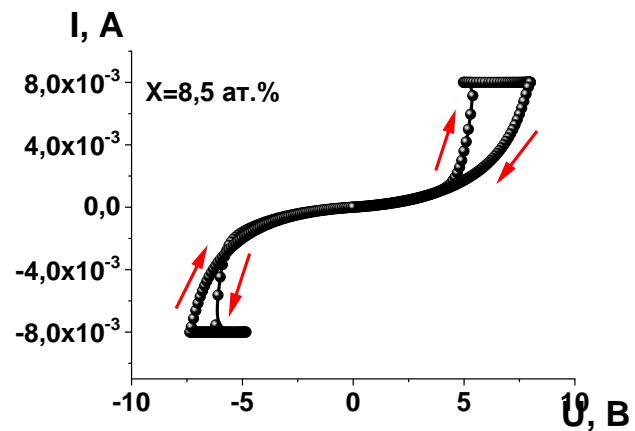
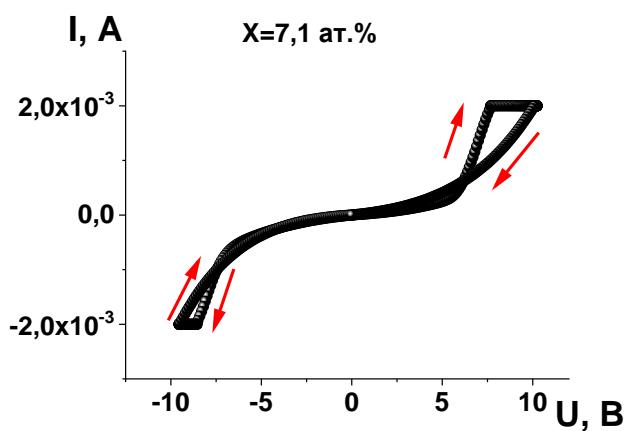


Рис.3.42. BAX структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_X(\text{LiNbO}_3)_{100-X}/\text{Cu}/\text{сигнал}$





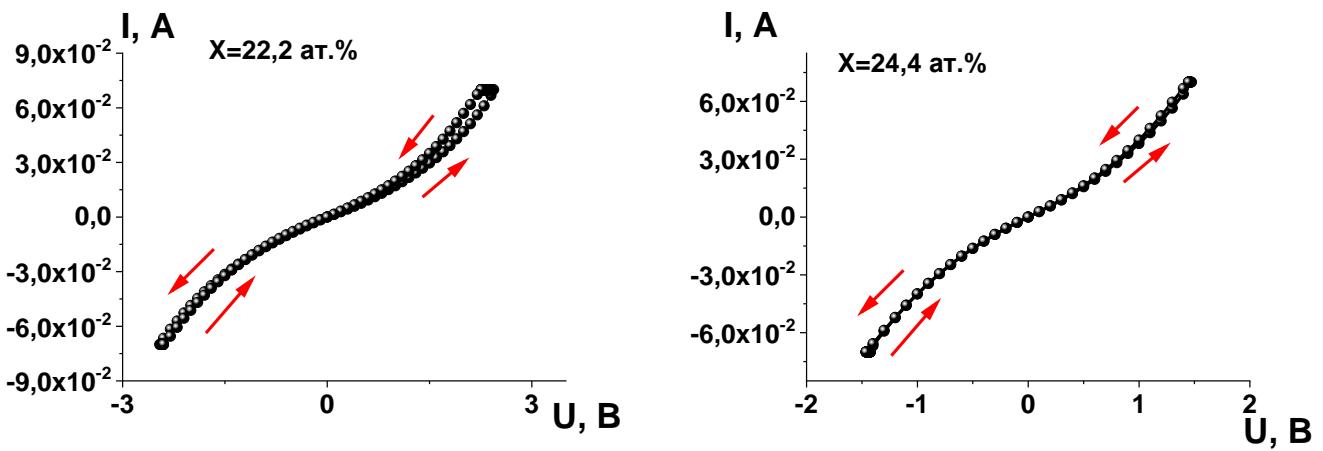
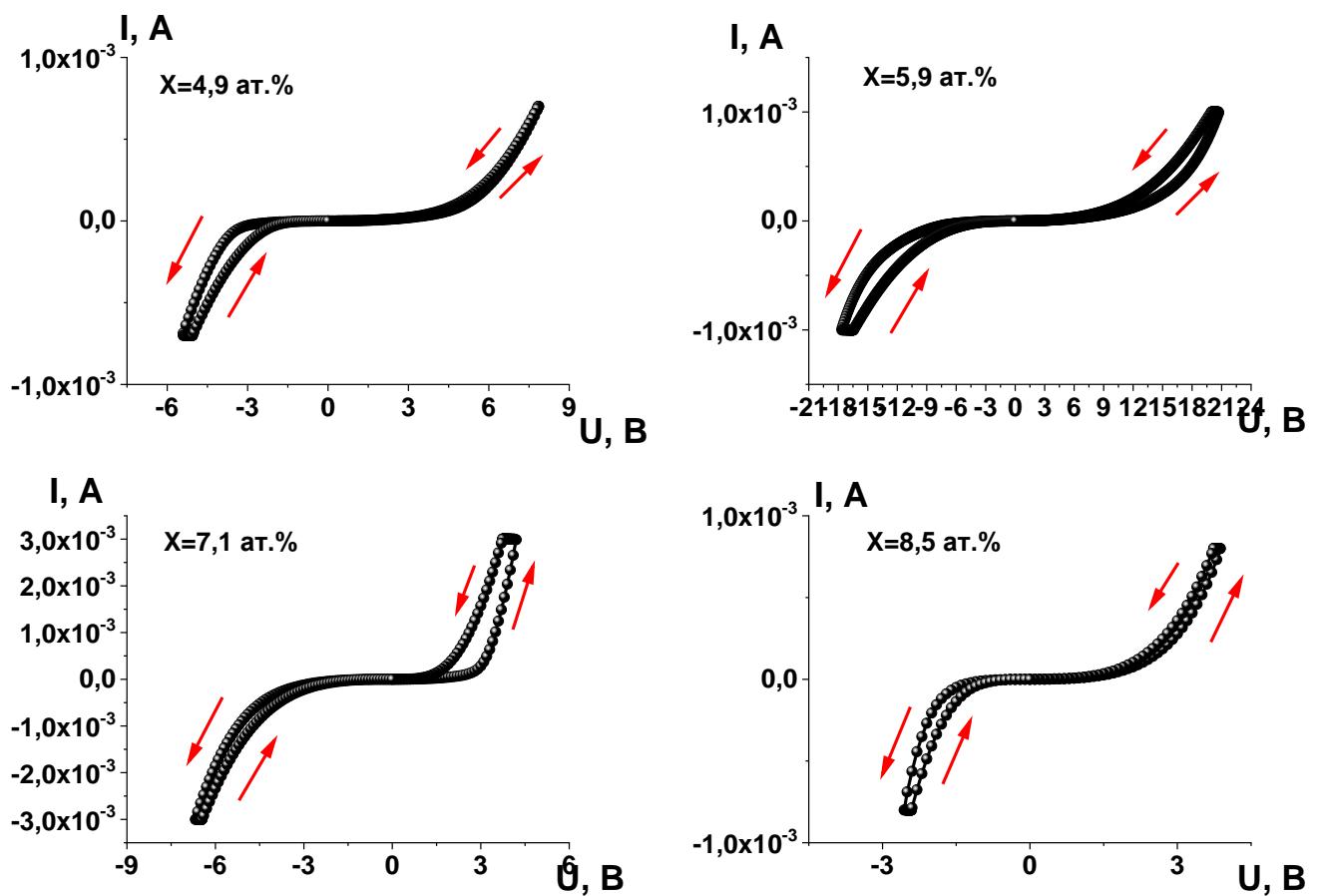


Рис.3.43. BAX структуры Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/LiNbO₃/Cu/ситалл



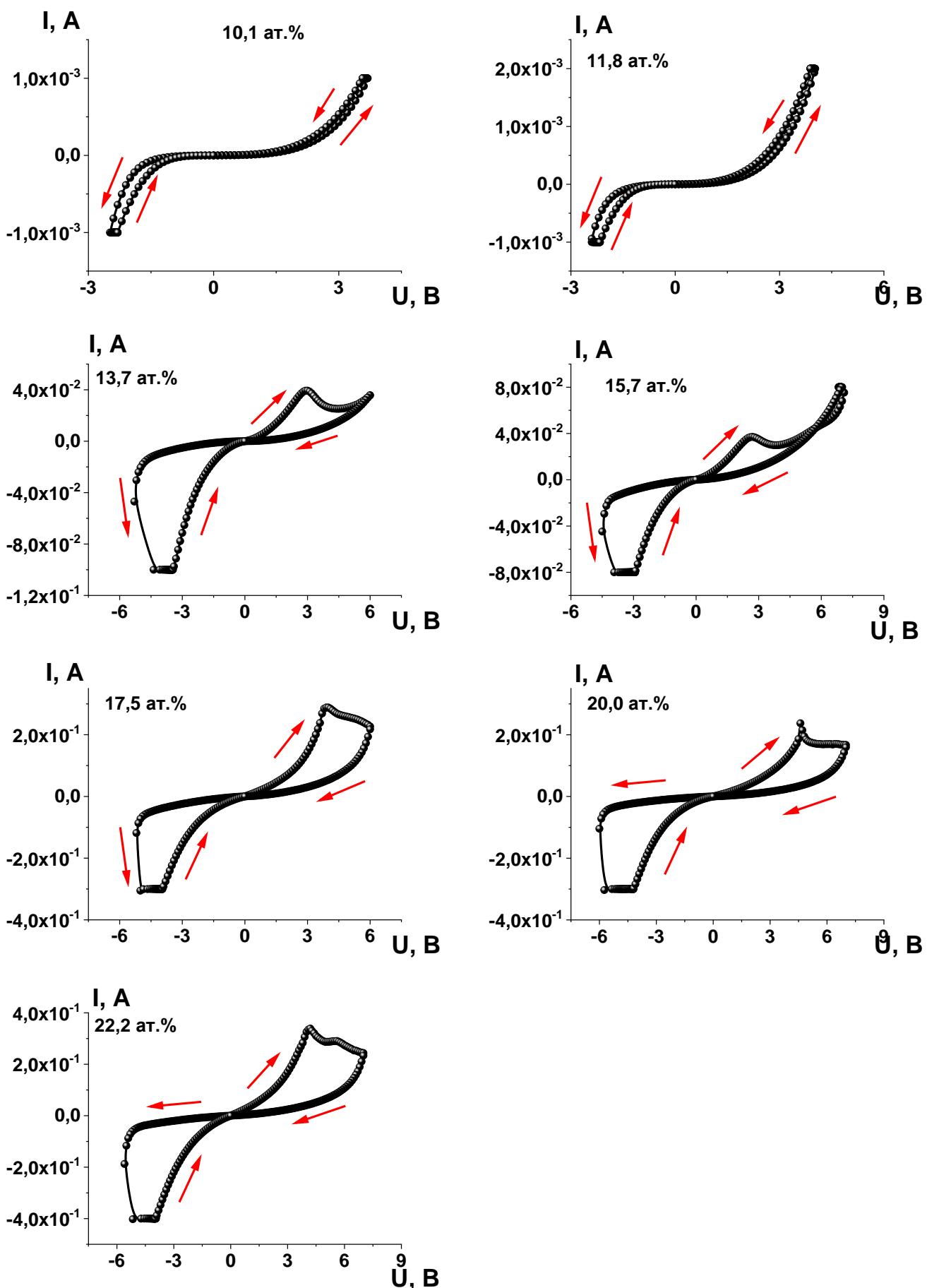


Рис.3.44. ВАХ структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_X(\text{SiO}_2)_{100-X}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$

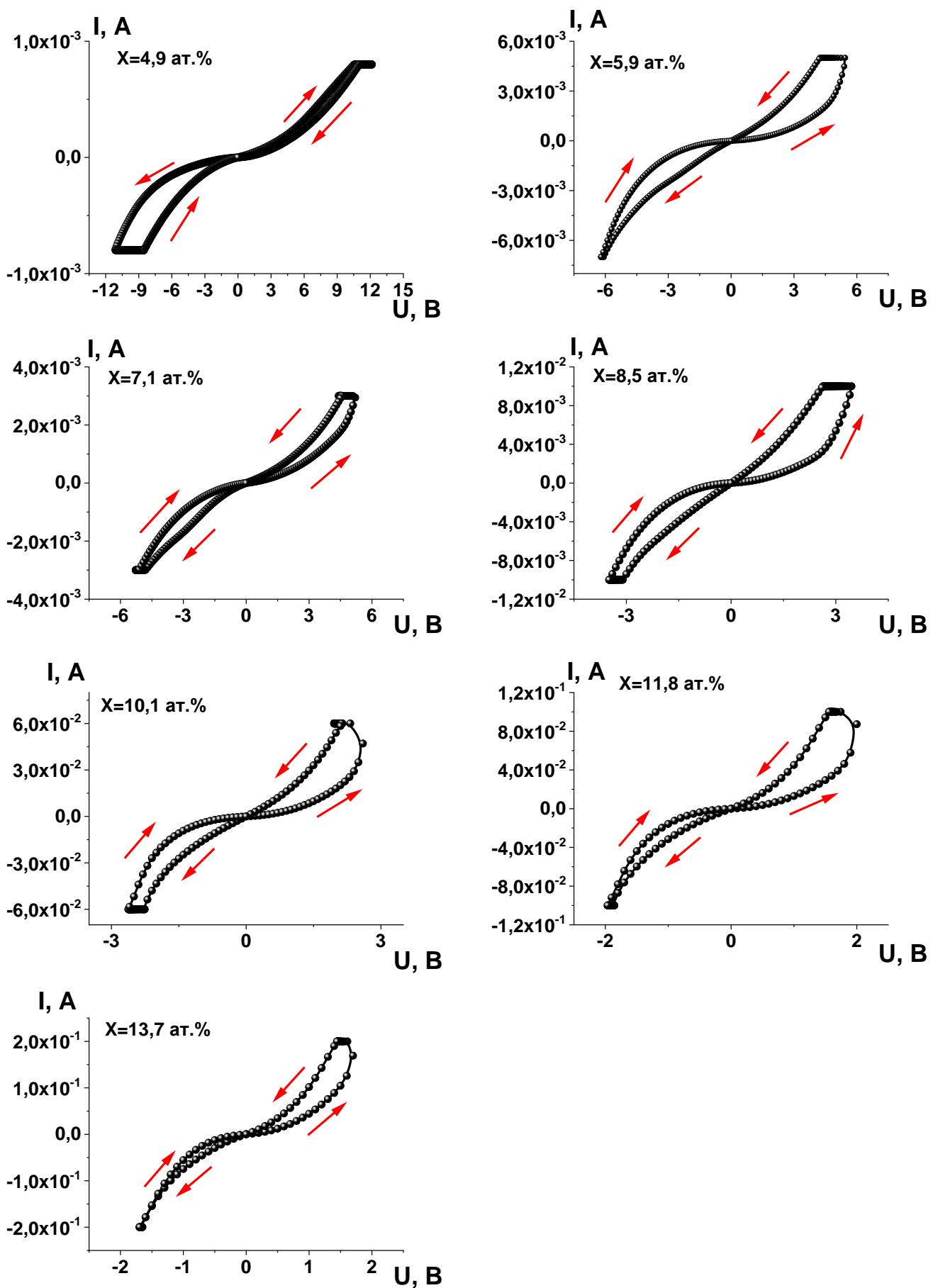
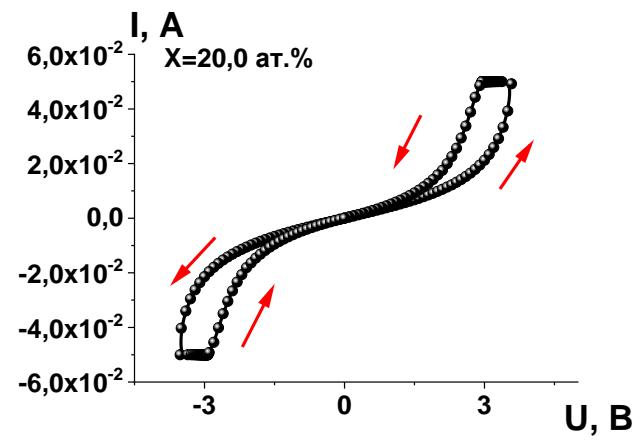
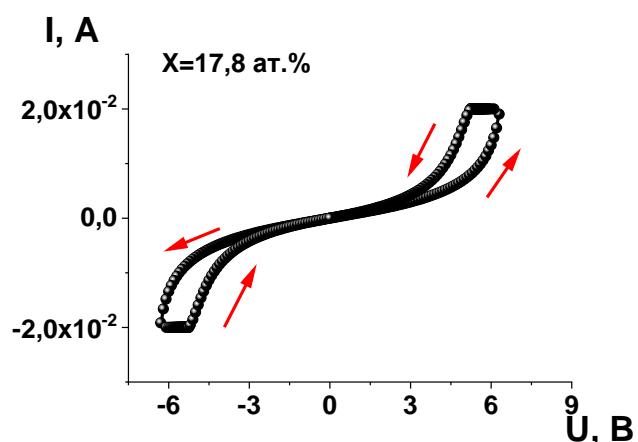
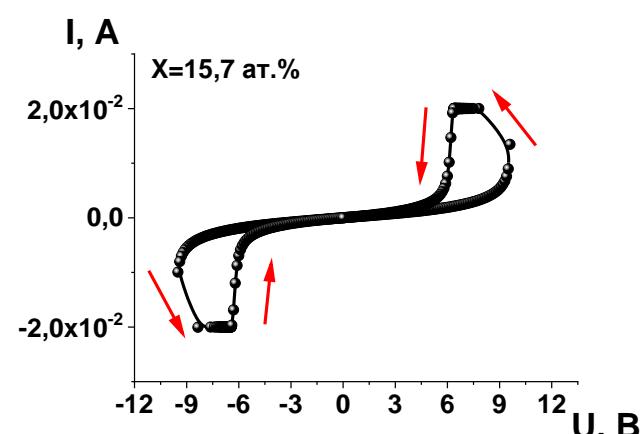
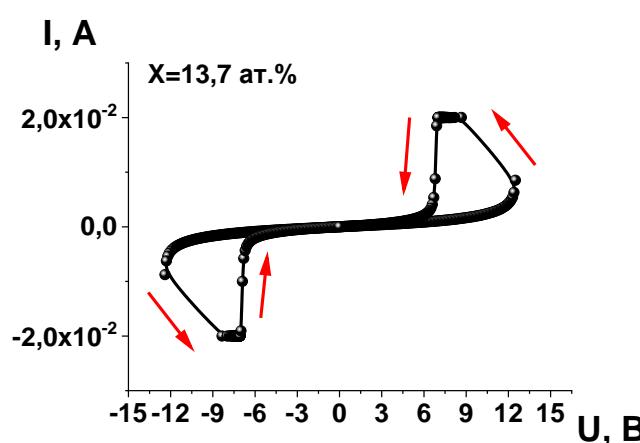
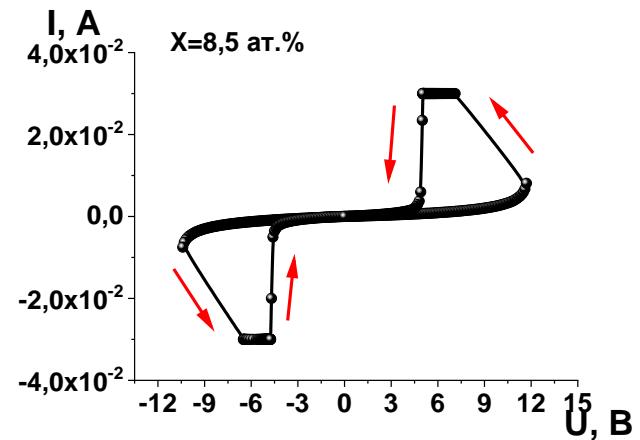
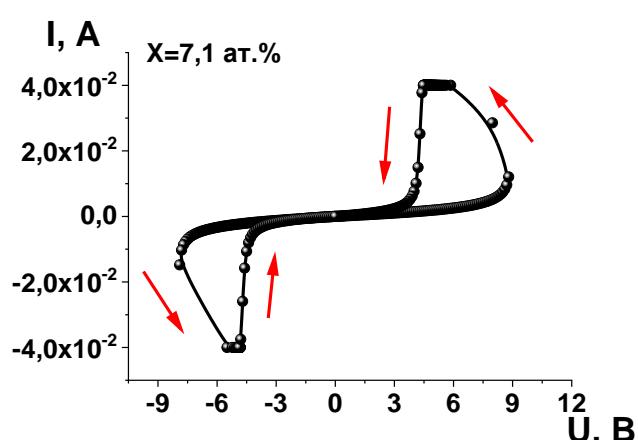
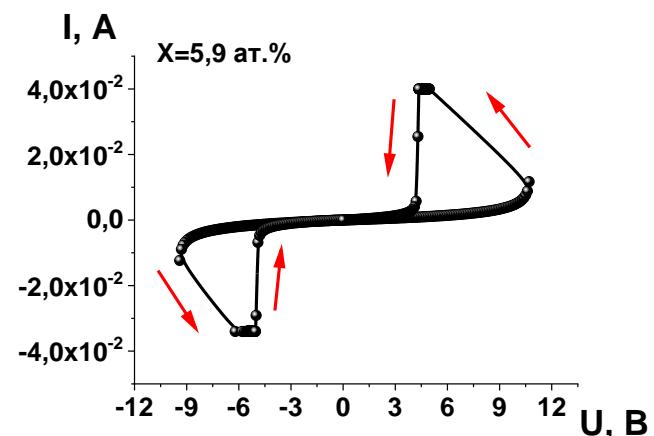
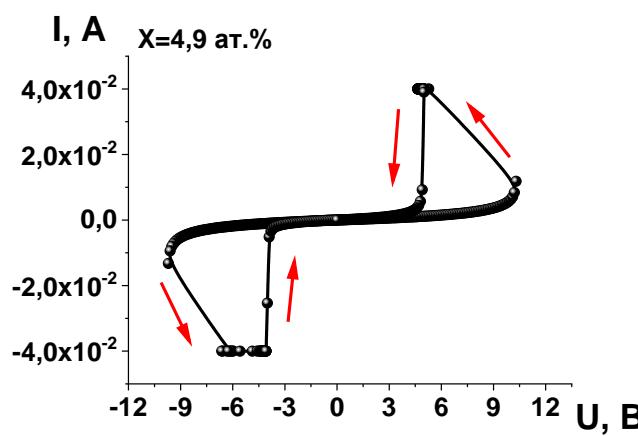


Рис.3.45. ВАХ структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$



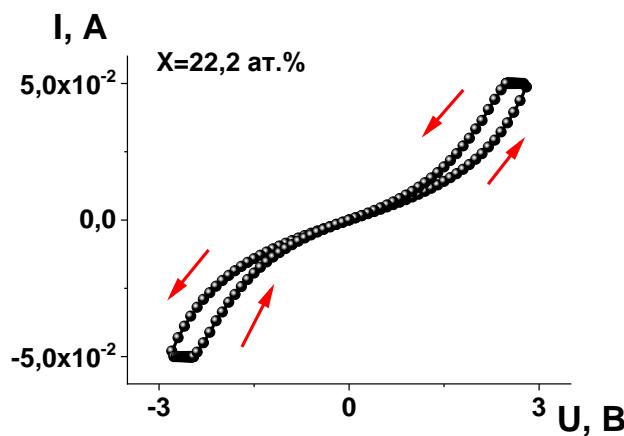
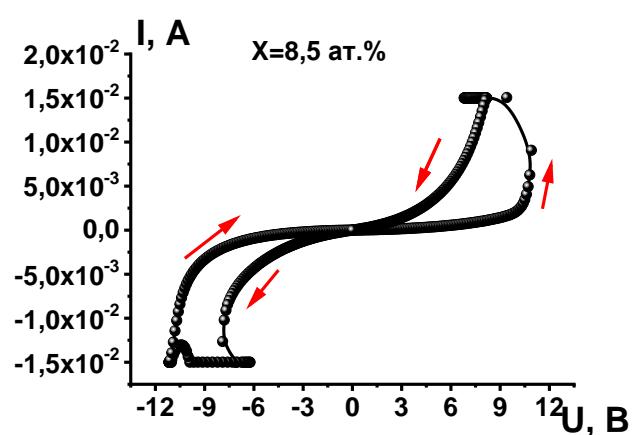
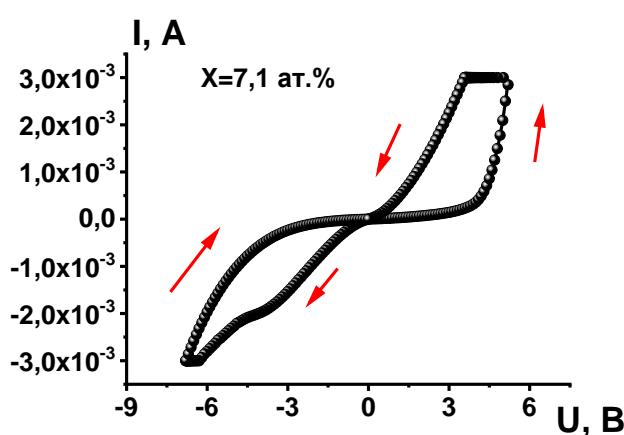
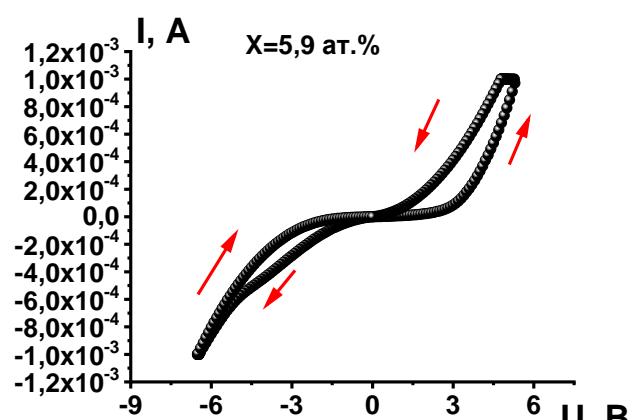
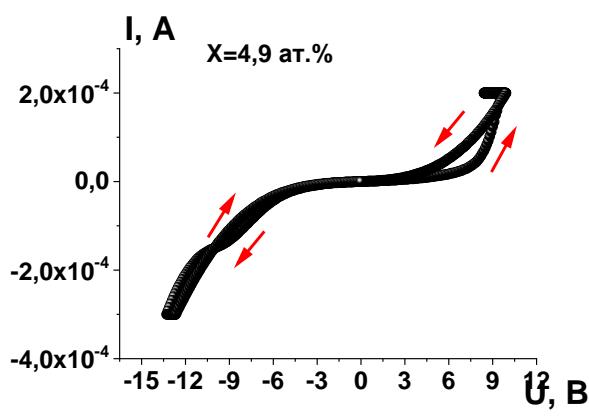
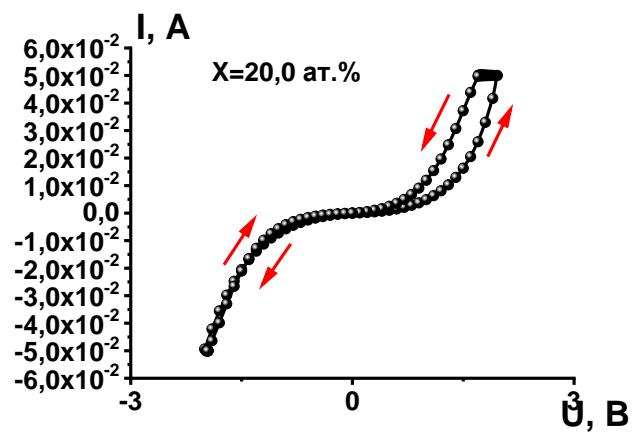
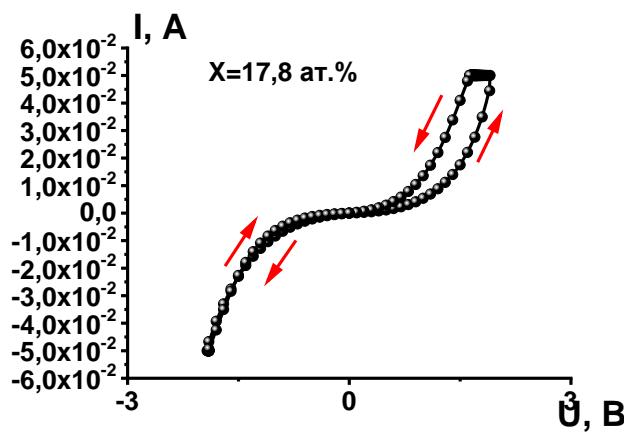
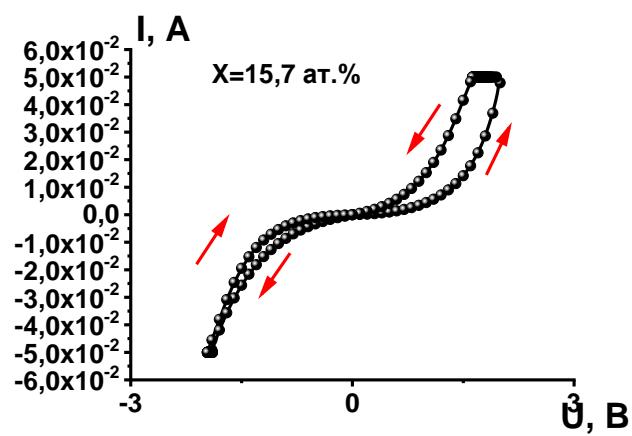
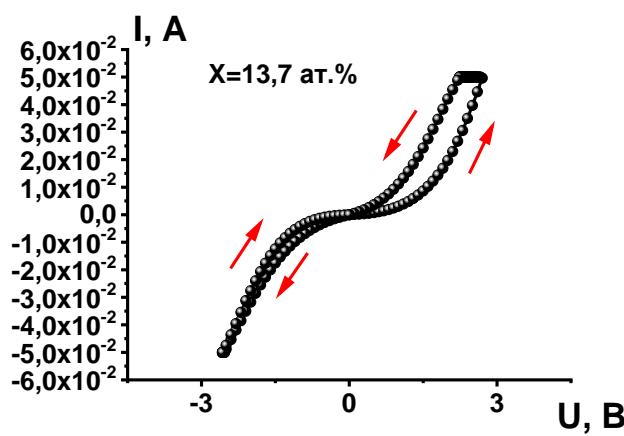
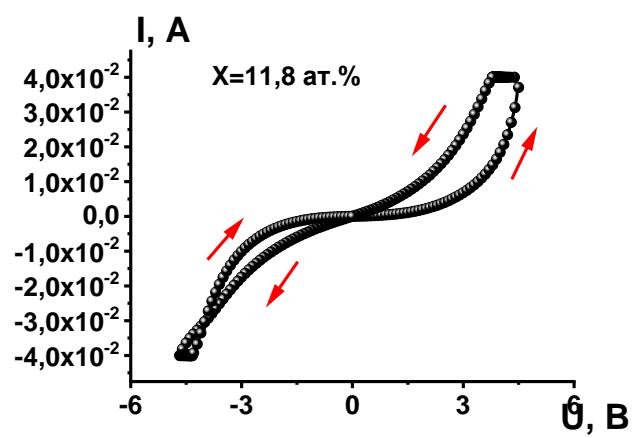
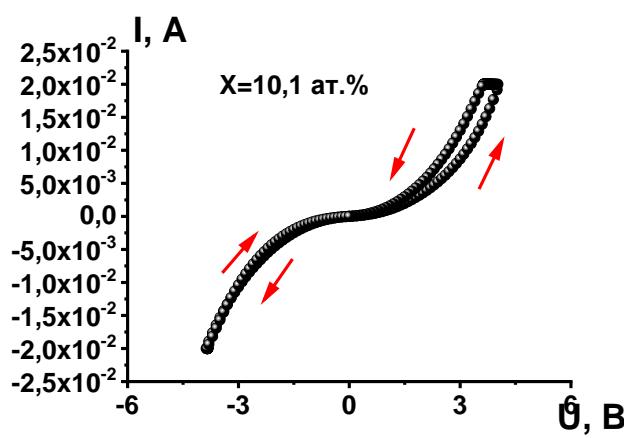


Рис.3.46. BAX структур Cr/Cu/Cr / $(Co_{50}Fe_{50})_X(LiNbO_3)_{100-X}/Cr/Cu/Cr$ /ситалл





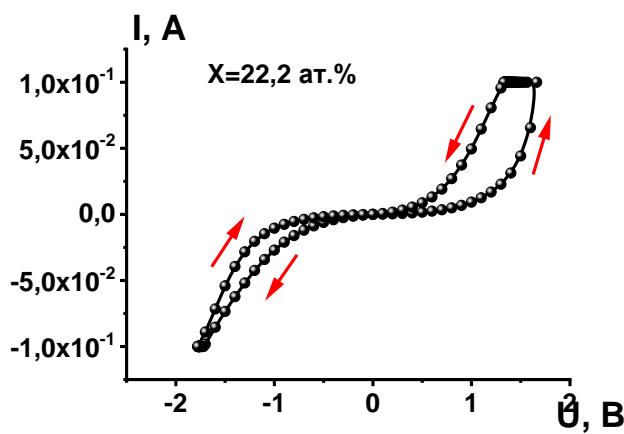
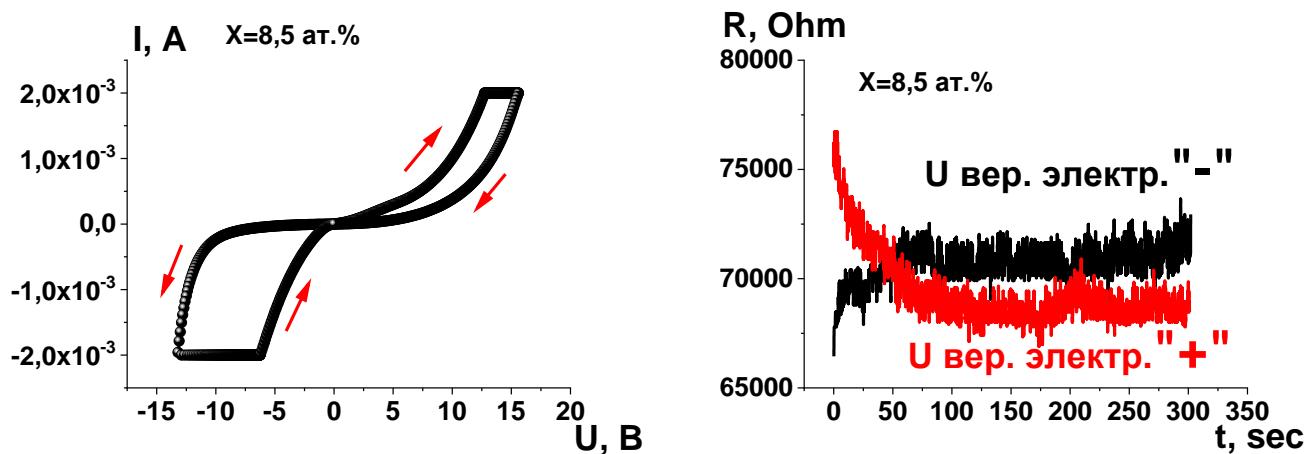
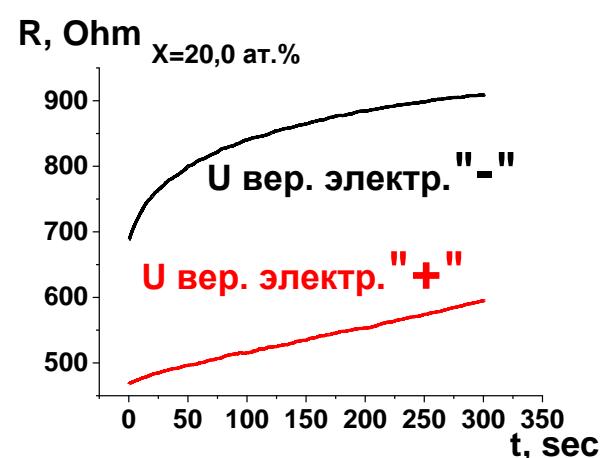
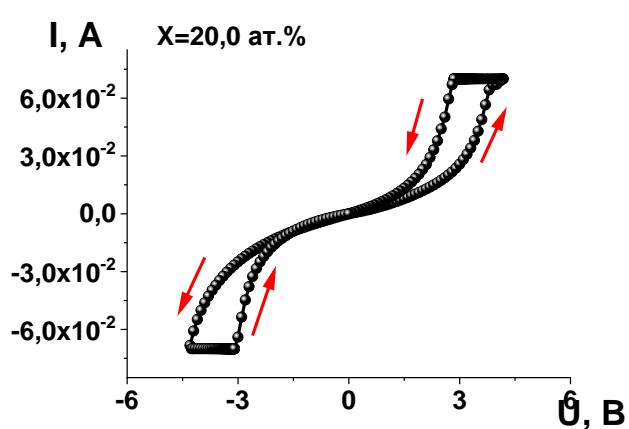
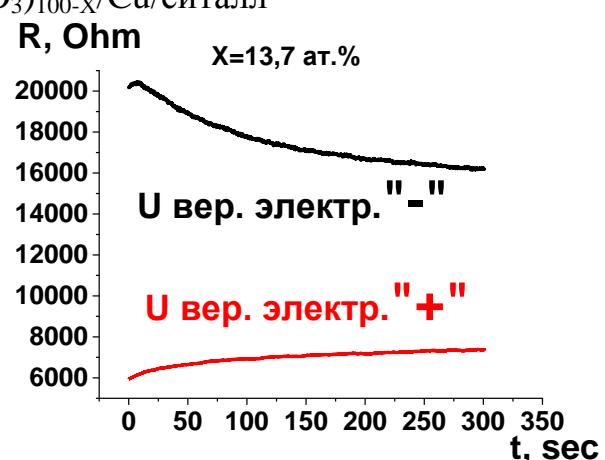
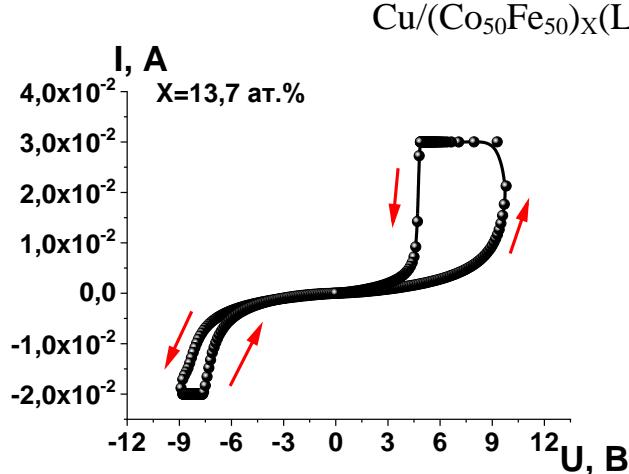
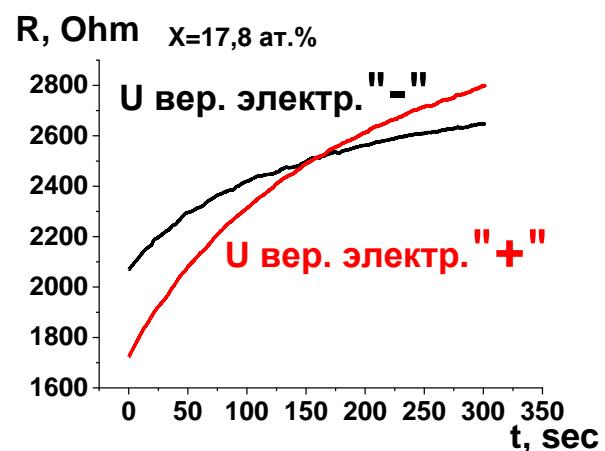
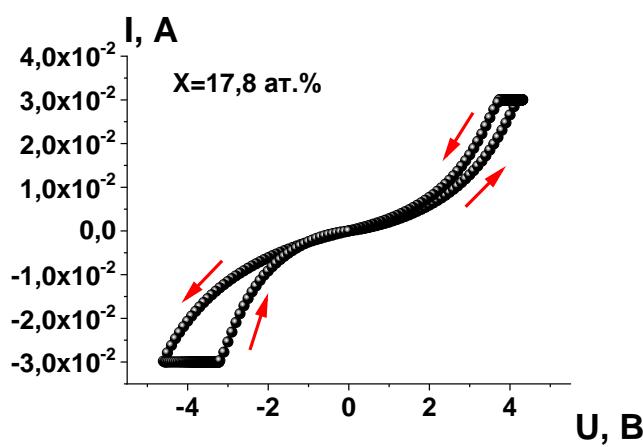


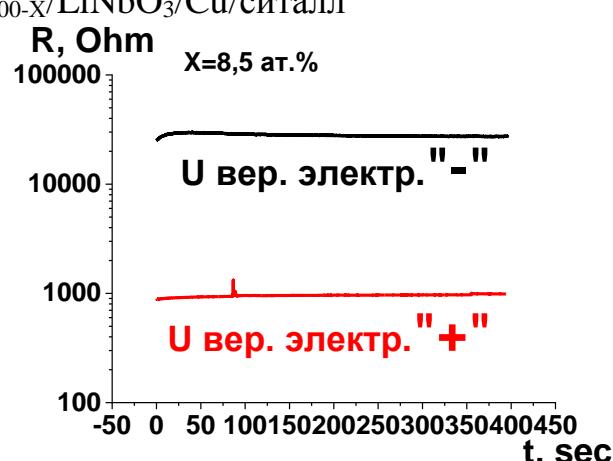
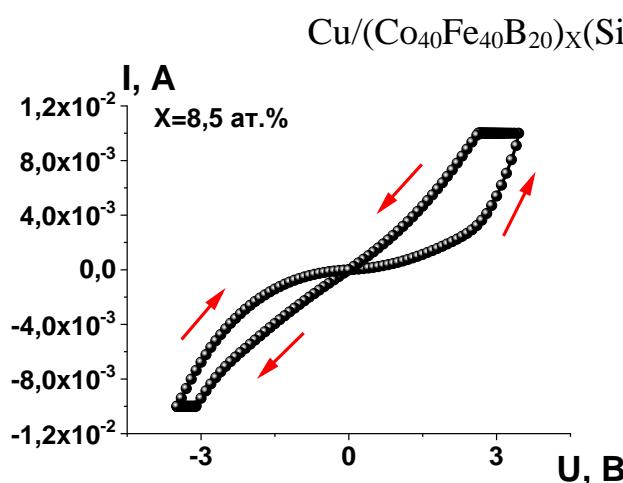
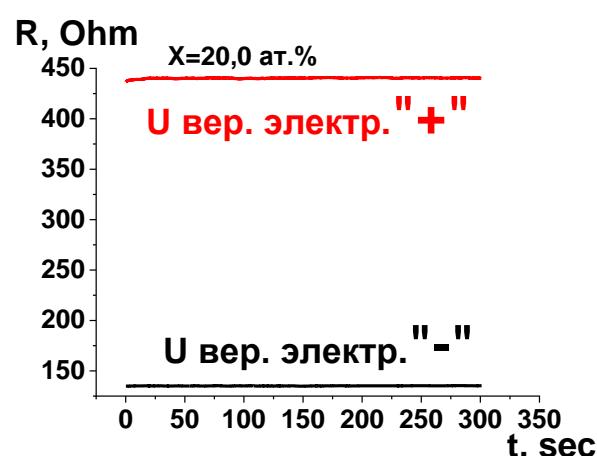
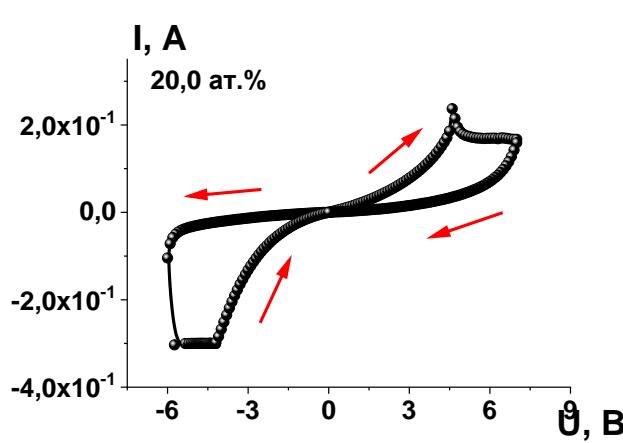
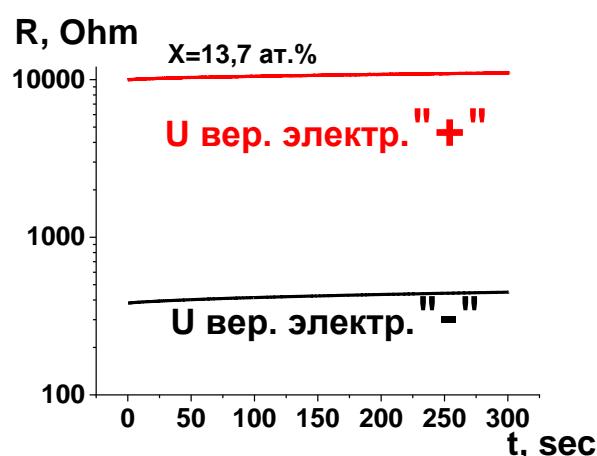
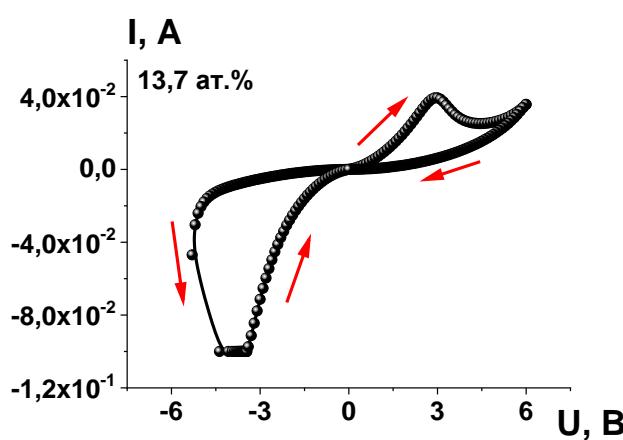
Рис.3.47. ВАХ структур Cr/Cu/Cr / $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_X(\text{LiNbO}_3)_{100-X}/\text{Cr/Cu/Cr/ситалл}$

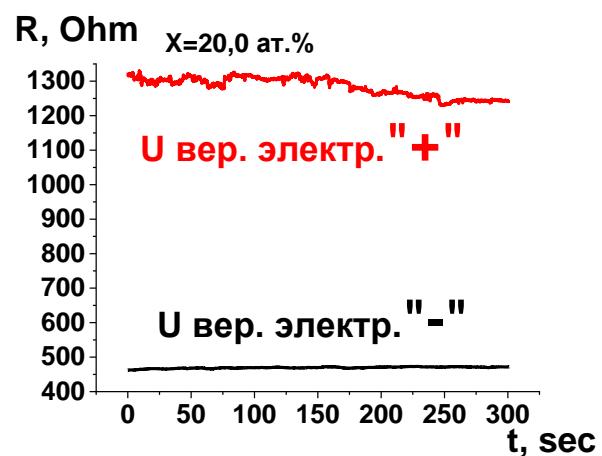
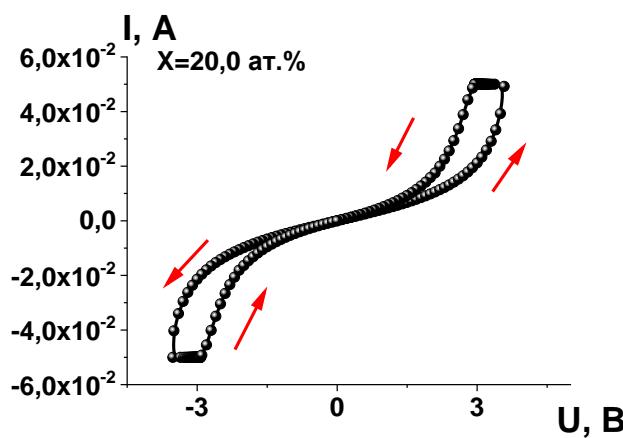
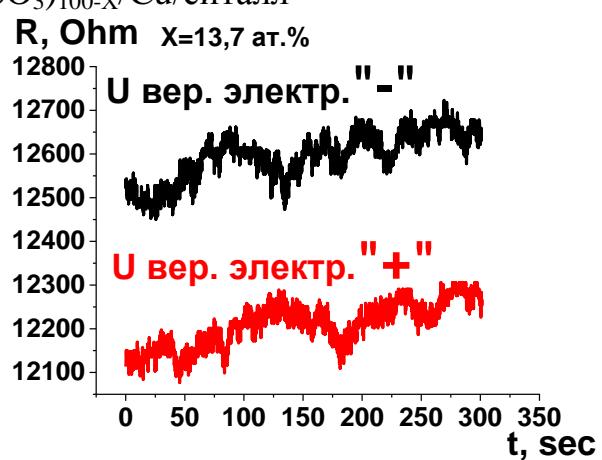
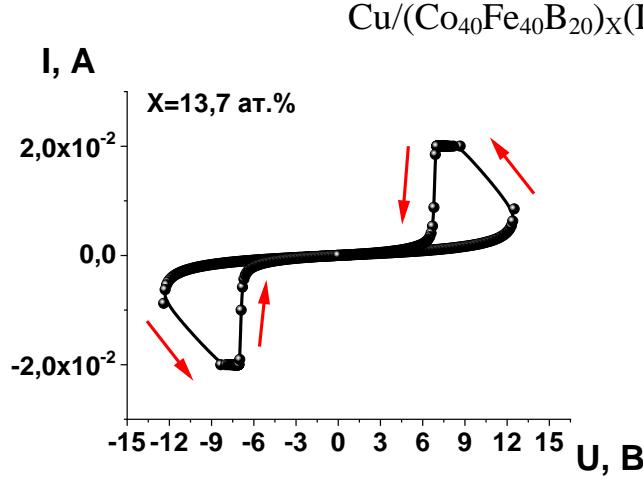
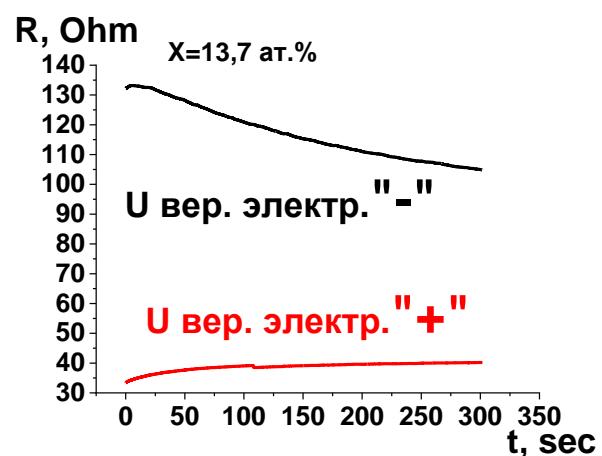
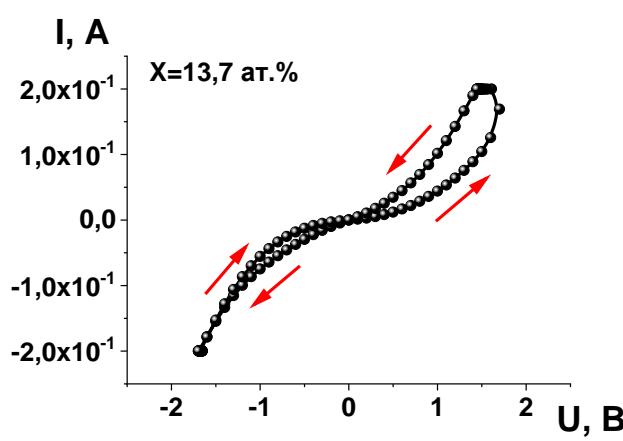
Анализ полученных результатов выявил очень большой, иногда принципиально различный (инвертный) ход кривых ВАХ в исследуемых системах. Уже было показано, что мемристорные свойства сильно зависят от концентрации металлической фазы в композитах. Это обстоятельство значительно усложняет анализ представленных структур. Поэтому, были выбраны только образцы с характерными для данных систем ВАХ и измерены временные зависимости удержания резистивных состояний после переключения в высокоомное и низкоомное состояния (рис. 3.47)



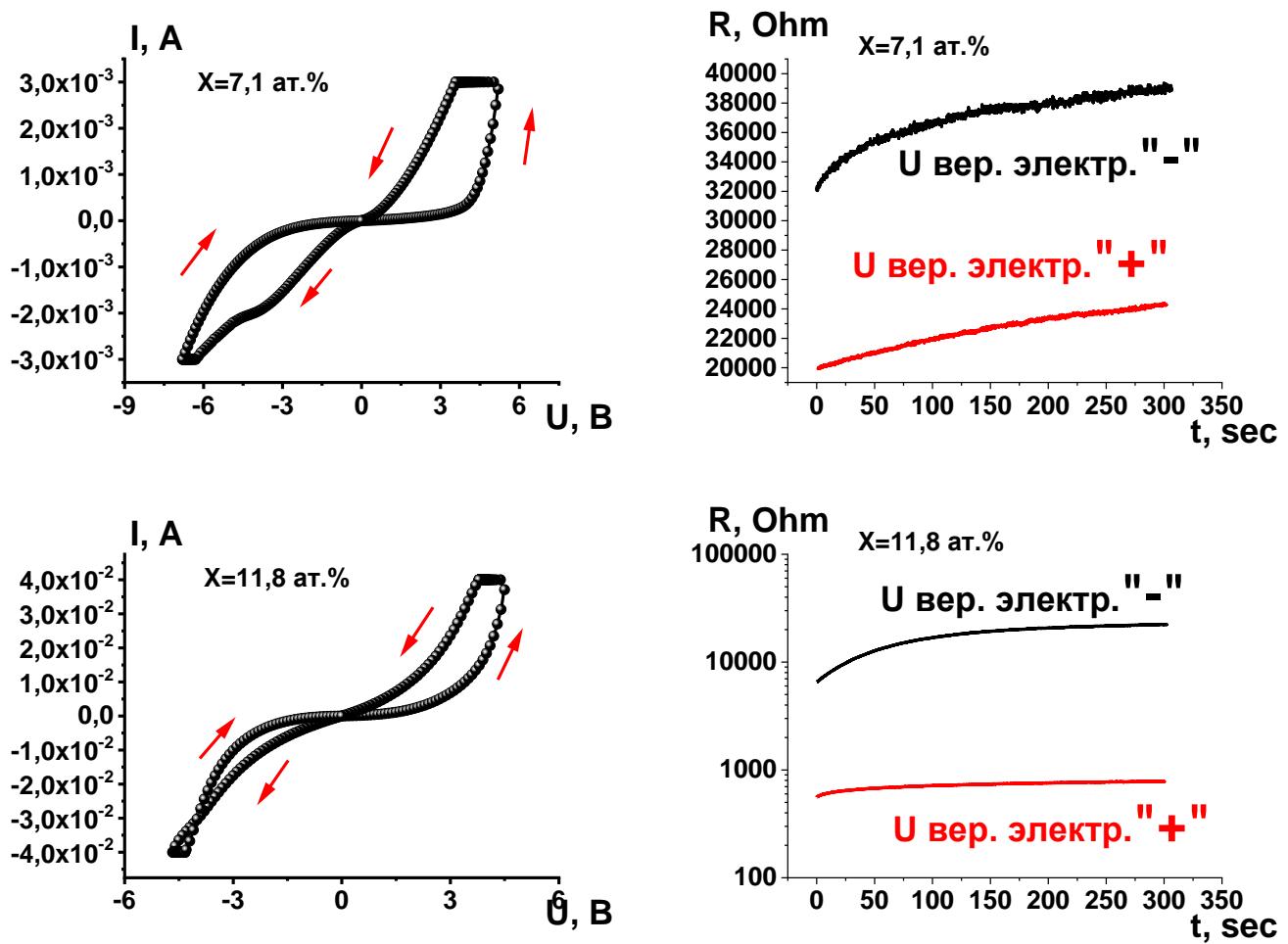


Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/LiNbO₃/Cu/ситалл





Cr/Cu/Cr/(Co₅₀Fe₅₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cr/Cu/Cr/ситалл



$\text{Cr/Cu/Cr/(Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}\text{)}_X\text{(LiNbO}_3\text{)}_{100-X}/\text{Cr/Cu/Cr/ситалл}$

Рис.3.48. Характерные зависимости ВАХ и временные зависимости переключения структур в состояния R_{on} и R_{off} для различных структур М/НК/М

Наиболее близкими к «классическим» зависимостям мемристивного переключения показали структуры $\text{Cu/(Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}\text{)}_X\text{(LiNbO}_3\text{)}_{100-X}/\text{Cu/ситалл}$ и $\text{Cr/Cu/Cr/(Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}\text{)}_X\text{(LiNbO}_3\text{)}_{100-X}/\text{Cr/Cu/Cr/ситалл}$. Это означает, что если к верхнему электроду приложено положительное смещение, происходит уменьшение сопротивления, формируются проводящие каналы и функциональный слой переходит в низкоомное состояние (R_{on}). В противоположное смещение (отрицательное) на верхнем электроде проводящие каналы разрушаются, и структура переключается в высокоомное состояние (R_{off}). Эти состояния относительно стабильны и незначительно изменяются с течением времени. Такой процесс связывается с возникнове-

нием проводящих каналов за счет миграции кислородных вакансий в диэлектрической прослойке между нижним металлическим электродом. Эта прослойка формируется в результате процесса самоорганизации в начальной стадии роста композита на металлической пленке, как было описано выше. Обратим внимание на наличие атомов бора в композите данных мемристивных систем.

В системах $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$, мы имеем несколько другой вид ВАХ и временных изменений индуцированных состояний. Заметим, что уменьшение при приложении отрицательного потенциала к верхнему электроду сопротивления структуры уменьшается, что либо совсем подавляет процесс переключения в высокоомное состояние $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$, либо значительно его затрудняет $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$. Временные зависимости индуцированных резистивных состояний не стабильны и инверсны для $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$ или имеют не значительную величину отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ для $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$. Атомы бора отсутствуют в композите данных мемристивных структур.

Структуры $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ имеют симметричные зависимости ВАХ (уменьшается сопротивление при высокой напряженности электрического поля в не зависимости от полярности подключения). Однако, на временных зависимостях разделение на R_{on} и R_{off} отслеживается. Заметим, что здесь используется интерфейс НК- Cr.

Наиболее поразительно поведение мемристорной структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$. Эта структура показывает полностью реверсное переключение резистивных состояний относительно «классического» случая $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$. Также эта система отличается стабильными временными зависимостями индуцированных резистивных состояний и значительной величиной отношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$. Попытка повторить результат с контактами $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ не привела к подобному результату.

Из проведенного 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. 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 потенциала проводились в течение 300 секунд. Затем изменялась полярность приложенного напряжения и измерения остаточного потенциала повторялись. Характерные временные зависимости остаточного напряжения на образце приведены на рис. 3.48.

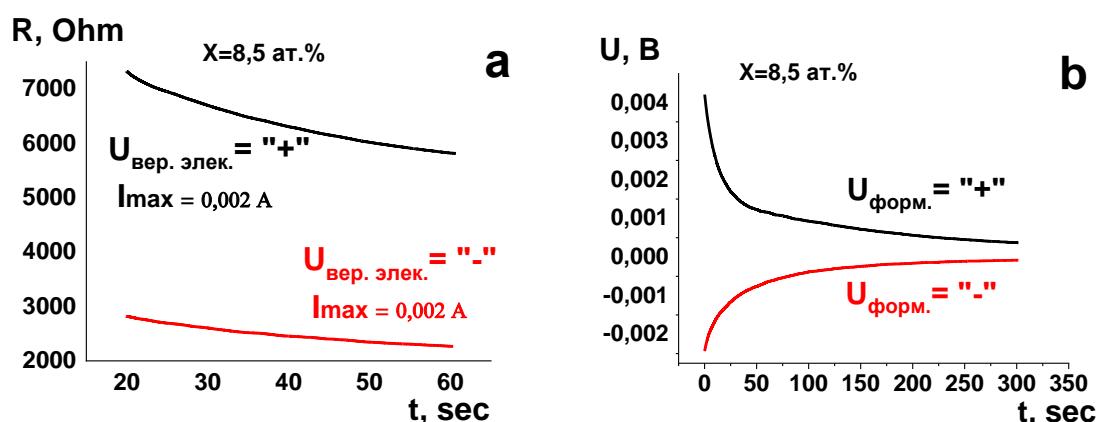
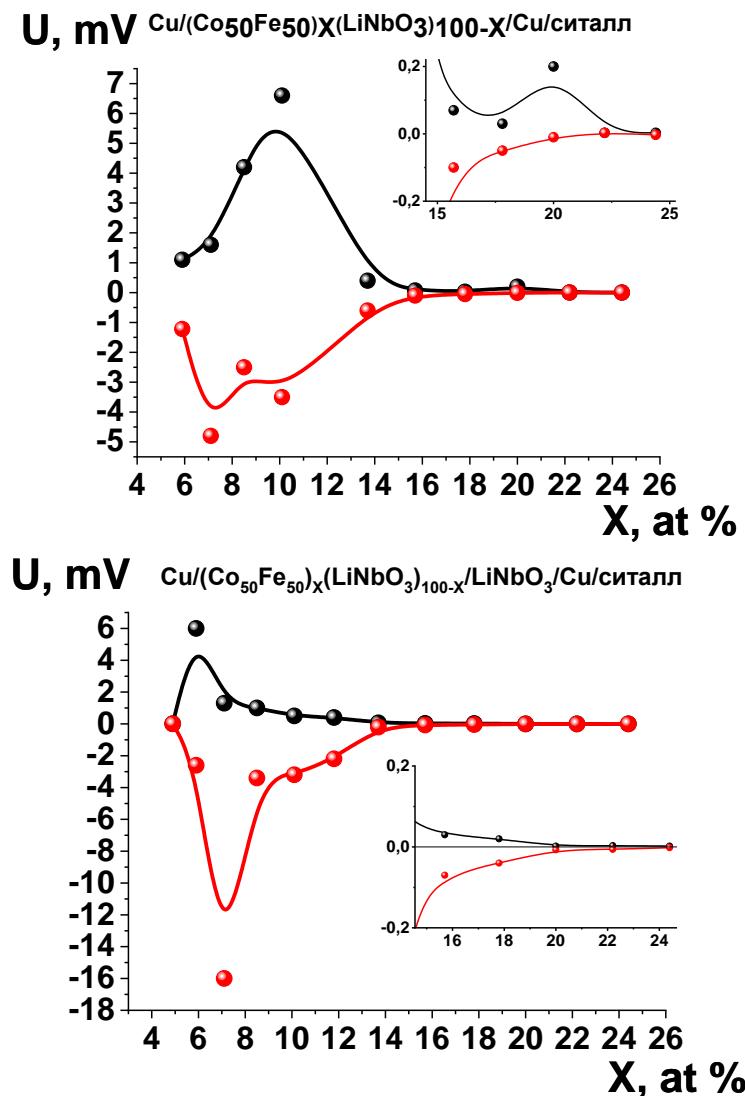


Рис.3.49. Временные зависимости сопротивления при приложении к образцу напряжения, обеспечивающего протекание тока I_{\max} (а), и остаточного напряжения после полевого воздействия (б) на структуру Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cu/ситалл

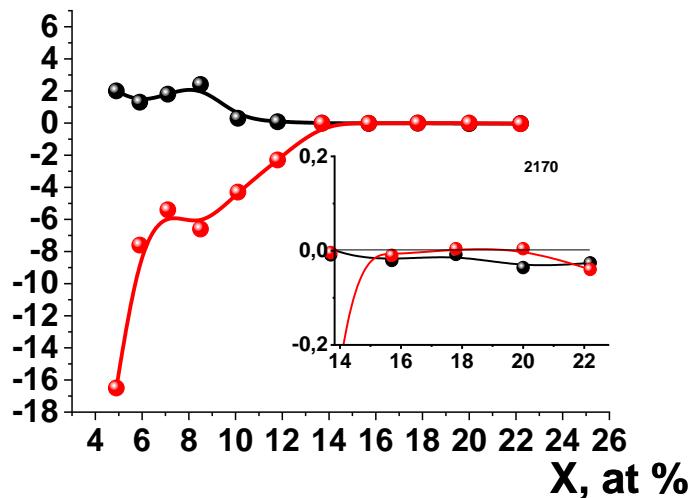
Удобнее проводить анализ зависимостей $U(t)$ как $U(0)$, в зависимости от концентрации металлической фазы композита. Эти зависимости для исследуемых структур представлены на рис. 3.49.

Анализ приведенных результатов показал, что значительное остаточное напряжение характерно для структур Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cu/ситалл и

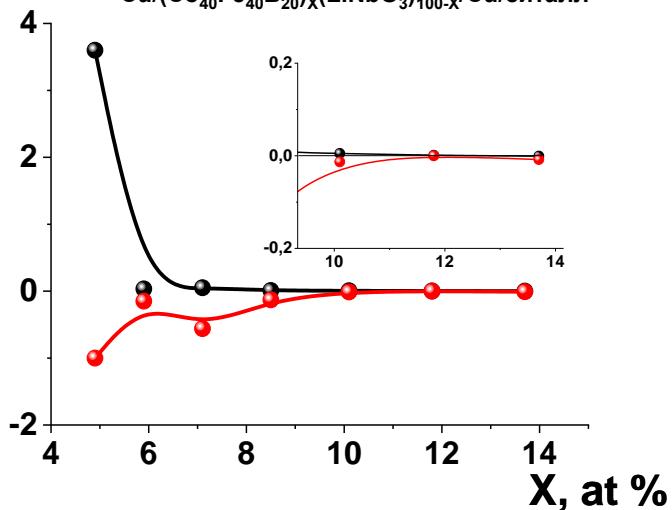
$\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_X(\text{LiNbO}_3)_{100-X}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}$ /ситалл. Эти образцы получены с композитом $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_X(\text{LiNbO}_3)_{100-X}$, где отсутствует B, а контакты изготовлены из Cu. Обращает на себя внимание величина $U_{\text{ост}}$, которая достигает 10 мВ, что удивительно, если учесть, что толщина пленки 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 Cr/Cu/Cr, величины $U_{\text{ост}}$ на несколько порядков ниже.



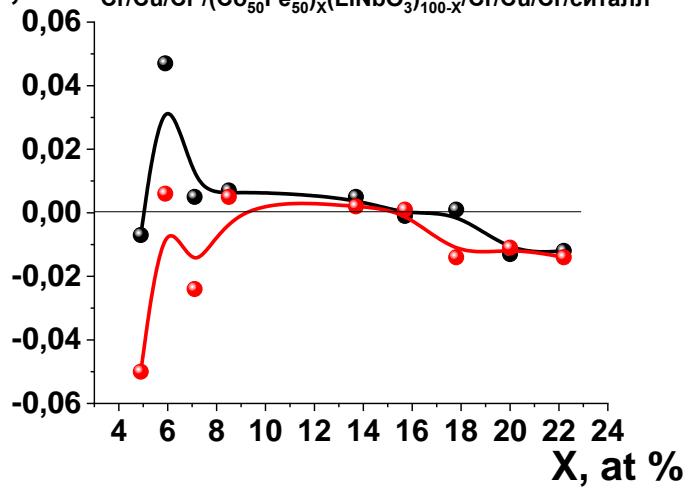
U, мВ Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_X(SiO₂)_{100-X}/LiNbO₃/Cu/ситалл



U, мВ Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cu/ситалл



U, мВ Cr/Cu/Cr /(Co₅₀Fe₅₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cr/Cu/Cr/ситалл



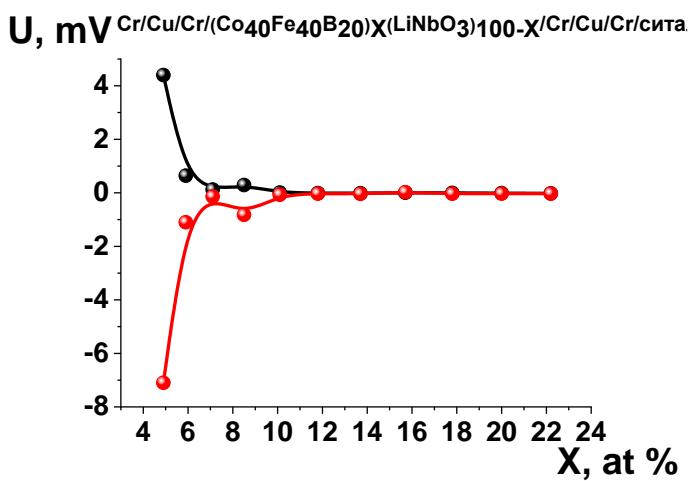


Рис.3.50. Концентрационные зависимости начального остаточного напряжения различных структур Me/HK/Ме и Me/HK/Д/Ме

Более наглядно наши выводы подтверждаются, если представить $U_{\text{ост}}$ в логарифмическом масштабе и совместить приведенные кривые на одном графике для положительного и отрицательного полевого воздействия (рис.3.50).

Чтобы интерпретировать экспериментальные зависимости, рассмотрим физические процессы и структуру литий-ионных аккумуляторов (рис. 3.9) [142]. Для его работы необходимо выполнение ряда принципиальных условий. Необходимы атомы лития в интеркодированном (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 мемристивные структуры. Атомы лития могут образовываться при синтезе композита $(M)_x(LiNbO_3)_{100-x}$, 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 at.% [143] (рис. 3.52).

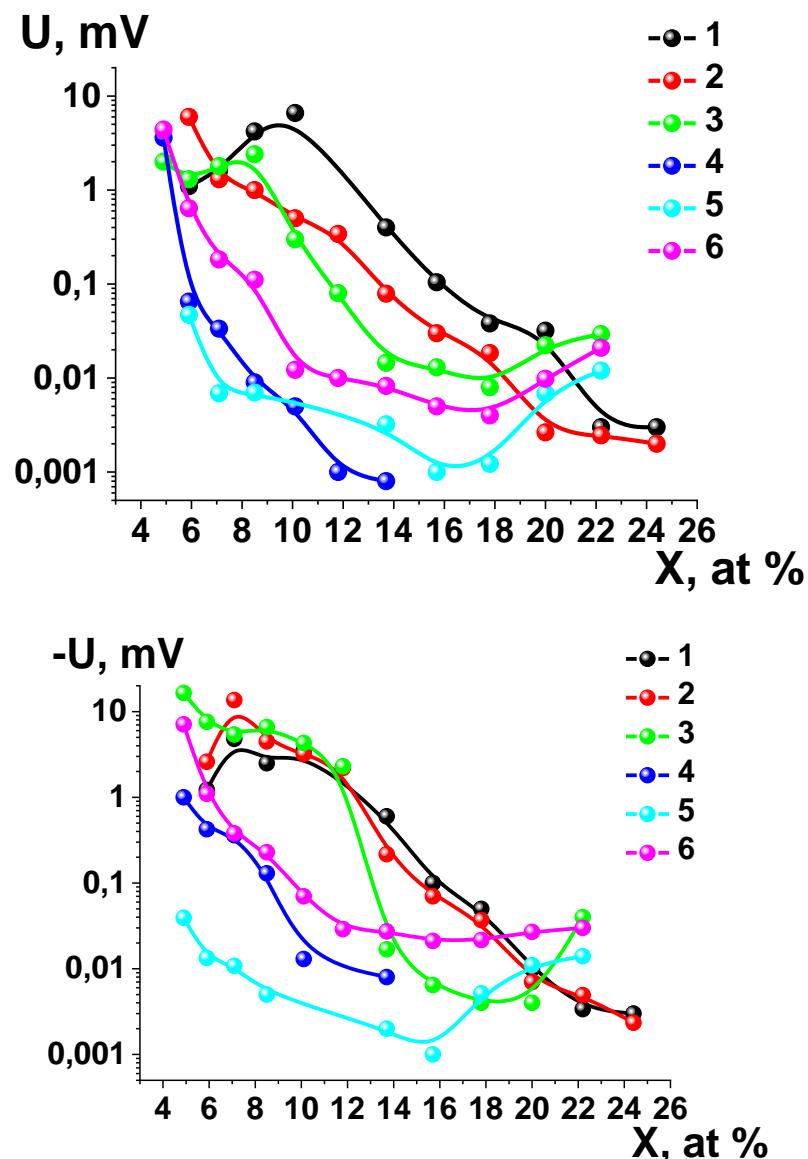


Рис.3.51 Концентрационные зависимости начального остаточного напряжения структур 1- Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cu/ситалл, 2 - Cu/(Co₅₀Fe₅₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/LiNbO₃/Cu/ситалл, 3 - Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_X(SiO₂)_{100-X}/LiNbO₃/Cu/ситалл, 4 - Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cu/ситалл, 5 - Cr/Cu/Cr/(Co₅₀Fe₅₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cr/Cu/Cr/ситалл, 6 - Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cr/Cu/Cr/ситалл

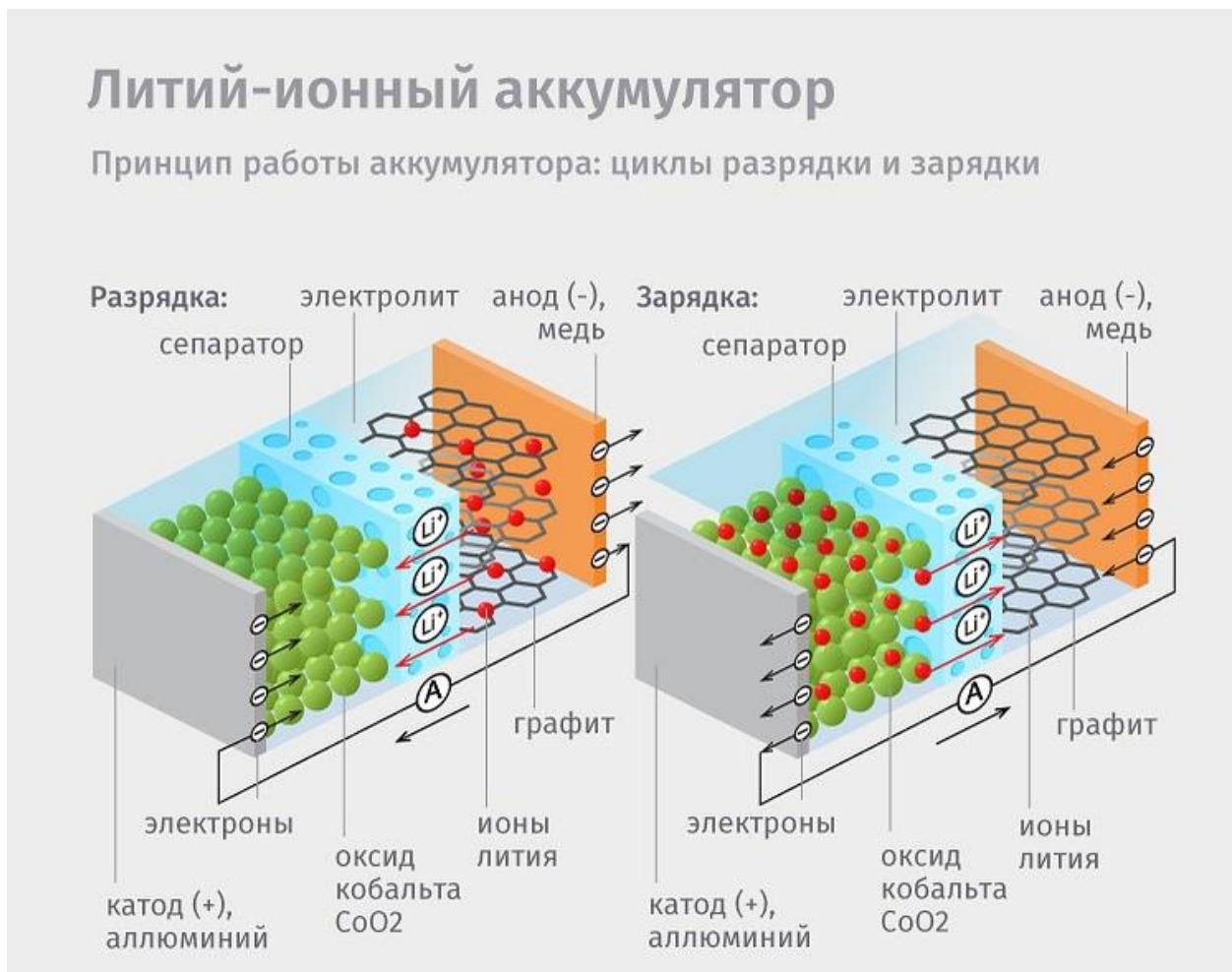


Рис.3.52. Принципиальная схема литий-ионного аккумулятора

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 мемристорные структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{Cu}/\text{ситалл}$ и $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$ имеют все функциональные слои литиевого аккумулятора. Наблюдаемое нами остаточное напряжение является следствием разрядки микроаккумулятора.

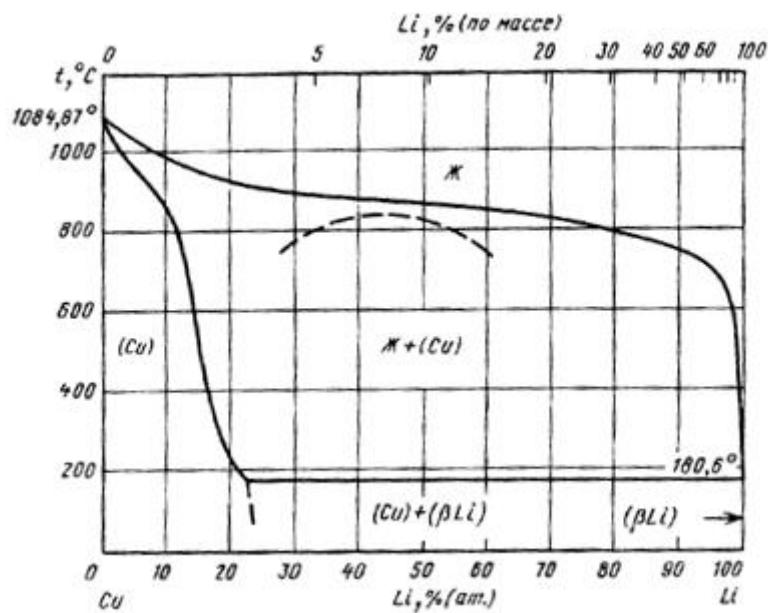


Рис. 3.53. Диаграмма состояния Cu-Li

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 Cu/ $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ /LiNbO₃/Cu/ситалл единственным источником лития является прослойка LiNbO₃. Кроме того, матрица SiO₂ композита должна существенно уменьшить диффузию ионов Li⁺. Это может служить причиной существенной несимметричности остаточного напряжения, наблюдаемого в эксперименте для данной структуры (рис. 3.50). 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 отличии от Cu не растворяет Li [143] и наличие металлического контакта Cr/Cu/Cr в структуре Cr/Cu/Cr/ $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ /Cr/Cu/Cr/ситалл препятствует возникновению остаточного напряжения. Другими словами, происходит электромиграция ионов Li⁺, но не происходит накопление их в материале контакта.

Значительное уменьшение величины U_{ост} в структуре Cu/ $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ /Cu/ситалл и Cr/Cu/Cr/ $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ /Cr/Cu/Cr/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 $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ 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_{ost} после полевого воздействия на структуру.

Обнаруженный эффект электромиграции ионов лития можно рассмотреть, как механизм резистивного переключения в структурах $M/(M)_x(LiNbO_3)_{100-x}/M$, 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 становятся понятными мемристивные свойства исследуемых структур. Так, в структурах $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu/ситалл$ и $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/LiNbO_3/Cu/ситалл$ 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 Cr/Cu/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 $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Cu/ситалл$ 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 $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu/ситалл$ делает доминирующим механизм переключения резистивных состояний за счет электромиграции кислородных вакансий под действием высоких электрических полей.

Основные результаты и выводы.

1. Разработаны технологические приемы получения лабораторных мемристивных структур M/HK/M и M/HK/LiNbO₃/M на основе нанокомпозита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}.

2. Выявлено, что добавление O₂ и паров H₂O в рабочий газ Ar в процессе ионно-лучевого осаждения пленки нанокомпозита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} приводит к увеличению удельного электрического сопротивления и концентрации металлической фазы переколяционного 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 Co₄₀Fe₄₀B₂₀, 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/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x}/M, отношение R_{off}/R_{on}, напряжение переключения R_{off} → R_{on} и R_{on} → R_{off} и временная стабильность индуцированных резистивных состояний наблюдается в структурах, где концентрация металлической фазы композита несколько ниже, чем x соответствующий порогу переколяции, а парциальное давление кислорода находится в диапазоне от 1 % до 1,5 % и паров H₂O 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 нанокомпозите $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ 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 кристаллизации композита при $T > 350$ °C гистерезис ВАХ в области малых электрических полей не проявляется.

8. Предложена модель формирования диэлектрической прослойки на начальном этапе роста пленки нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(LiNbO_3)_{100-x}$ на поверхности Cr, которая заключается в возможности реализации островкового и полостного механизмов роста для различных фаз композита.

9. Обнаружено, что структуры $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/Cu$ ситалл, $Cu/(Co_{50}Fe_{50})_x(LiNbO_3)_{100-x}/LiNbO_3/Cu$ ситалл, $Cu/(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}/LiNbO_3/Cu$ 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
Cu/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cu/ситалл,
Cr/Cu/Cr/(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cr/Cu/Cr/ситалл и Cr/Cu/Cr
(Co₅₀Fe₅₀)_X(LiNbO₃)_{100-X}/Cr/Cu/Cr/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.

Литература

- 1) Helman J.S., Abeles B. Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films // Phys. Rev. Lett.-1976.-V.37, N.21.-P.1429-1433.
- 2) Chien C.L. Giant magneto-transport phenomena in granular magnetic systems// Mater.Sci. & Eng.-1995.-B31.- P.127-131.
- 3) Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films // Mater.Sci. & Eng.-1995.-V.B31.-P.219-223.
- 4) Magnetoresistance of granular ferromagnets / A.Gerber, A.Milner, B.Groisman et al. // Physical Review B.-1997.-V.55, N.10.-P.6446-6452.
- 5) Pakhomov A.B. and Yan X. Resistivity and Hall resistivity in percolating (NiFe)-SiO₂ films // Sol. State Commun.-1996.-V.99.-P.139-142.
- 6) Sato H. et al. Thermoelectric power and Hall effect in Co-Al-O granular films// J.Phys.Soc.Japan.-1998.-V.67, N.7.-P.2193-2196.
- 7) И.В.Быков, Е.А.Ганьшина, А.Б.Грановский, В.С.Гущин Магниторефрактивный эффект в гранулированных пленках с туннельным магнитосопротивлением // ФТТ.-2000.-Т.42, вып.3.-C.487-491.
- 8) H.Akinaga, S.Miyanishi, K.Tanaka et al. Magneto-optical properties and the potential application of GaAs with magnetic MnAs nanoclusters // Appl.Phys.Lett.-2000.-V.76.-P. 87-99.
- 9) Особенности магнитооптических спектров гибридных мультислоев Co/SiO₂ / Е.А.Ганьшина, А.Б.Грановский, Б.Диени и др. // ФТТ.-2000.-Т.42, вып.10.-C.1860-1862.
- 10) Свойства и перспективы применения гранулированных ферромагнетиков в области СВЧ / Н.Е.Казанцева, А.Т.Пономаренко, В.Г.Шевченко, И.А.Чмутин, Ю.Е.Калинин, А.В.Ситников // Физика и химия обработки материалов. - 2002.-№ 1.-C. 5-11.
- 11) Q. Xia and J.J. Yang, Memristive crossbar arrays for brain-inspired computing, Nat. Mater. 18, 309 (2019). A. Mehonic et al., Memristors - From In-Memory

Computing, Deep Learning Acceleration, and Spiking Neural Networks to the Future of Neuromorphic and Bio-Inspired Computing. *Adv. Intell. Syst.*, 2000085 (2020).

12) Transport, magnetic, and memristive properties of a nanogranular $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_Y)_{100-x}$ composite material Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Demin V.A., Emelyanov A.V., Nikiruy K.E., Levanov V.A., Presnyakov M.Y., Taldenkov A.N., Vasilev A.L., Chernoglazov K.Y., Tugushev V.V., Sitnikov A.V., Kalinin Y.E., Bugaev A.S., Granovsky A.B., Vedeneev A.S.//*Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2018. Т. 126. № 3. С. 353-367.

13) В.И.Иевлев Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура//Изд.-пол. центр ВГУ. - 2008.-С.495.

14) Г.В.Меркулов Диффузионно-контролируемые механизмы формирования нанокристаллических гетероструктур в двухкомпонентных пленках с ограниченной взаимной растворимостью//Дисс. к.ф.-м.н.: ВГТУ: Воронеж.-2003.

15) Технология тонких пленок Справочник/ под ред. Л.Майсела, и Р.Глэнга//М. Советское радио, 1977, С.664.

16) Магнитные свойства и особенности формирования структуры наногранулированных композитов металл-диэлектрик/Ситников А.В./*Материаловедение*. 2010. № 3. С. 49-61.

17) Asymmetric magnetization reversal processes in amorphous composites $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ Domashevskaya E.P., Ivkov S.A., Mahdy M.A., Sitnikov A.V., Mahdy I.A. *Materials Chemistry and Physics*. 2022. Т. 277. С. 125480.

18) Электрические и магниторезистивные свойства наногранулированных пленок CoFeB - CaF₂ Донцова Н.А., Калинин Ю.Е., Каширин М.А., Ситников А.В. *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. 2013. Т. 77. № 10. С. 1519-1522.

- 19) Magnetic anisotropy in multilayer nanogranular films $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{50}(SiO_2)_{50}/\alpha\text{-si:h}$ Denisova E.A., Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Chekanova L.A., Balaev A.D., Kalinin Y.E., Sitnikov A.V. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. T. 440. C. 221-224.
- 20) Межатомные взаимодействия на интерфейсах многослойных наноструктур $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/\alpha\text{-si})_{40}$ и $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}/SiO_2)_{32}$ Домашевская Э.П., Терехов В.А., Турищев С.Ю., Спирин Д.Е., Чернышев А.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. Физика твердого тела. 2016. Т. 58. № 5. С. 991-999.
- 21) Наноструктура и проводимость аморфных гранулированных композитных пленок $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ Антонец И.В., Голубев Е.А., Котов Л.Н., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. Журнал технической физики. 2016. Т. 86. № 3. С. 98-105.
- 22) Влияние диэлектрической прослойки на магнитные свойства многослойных структур на основе нанокомпозитов $(Co_{84}Nb_{14}Ta_2)_x(SiO_2)_{100-x}$ Алешников А.А., Грановский А.Б., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Федосов А.Г. Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 9 (101). С. 95-104.
- 23) Magnetoresistance of $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ and $(Co_{84}Nb_{14}Ta_2)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ nanocomposites below the percolation threshold in pulsed magnetic fields Blinov M.I., Prudnikov V.N., Granovsky A.B., Shakhov M.A., Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Lähderanta E., Sitnikov A.V. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. T. 469. C. 155-160.
- 24) Exchange interaction in the Co-SiO₂ nanocomposite films Denisova E.A., Iskhakov R.S., Stolyar S.V., Komogortsev S.V., Chekanova L.A., Maltsev V.K., Kalinin Y.E., Sitnikov A.V. Solid State Phenomena. 2011. T. 168-169. C. 265-268.
- 25) Ohnuma M. Microstructure of Co-Al-O granular thin films/ M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe et al. // J.Appl.Phys.-1997.-V.82, N.11.-P.5646-5652.

- 26) Kolobov V. The Formation of Copper Nanoclusters in SiO₂ Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy / V. Kolobov, H. Oyanagai, S. A. Gurevich et al. // J. Surface Analysis.- 1997.- V.3.- P.486-490. Закгейм Д.А. Температурная зависимость проводимости композитных пленок Cu: SiO₂ эксперимент и численное моделирование/ Д.А.Закгейм, И.В.Рожанский, И.П.Смирнова, С.А.Гуревич //ЖЭТФ.- 2000.- Т.118. - Вып.3(9).- С.637-646.
- 27) Трегубов И.М. Влияние концентрации диэлектрической фазы на твердость композиционных покрытий Co_x(Al₂O₃)_{100-x}, Co_x(SiO₂)_{100-x}, Co_x(CaF₂)_{100-x} [текст]/ И.М. Трегубов, М.А. Каширин, О.В. Стогней //Вестник Воронежского государственного технического университета. - 2012. - Т. 8. - № 9. - С. 70-75.
- 28) Морозова Н.А. Структурные изменения в наногранулированных пленках (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(CaF₂)_{100-x} [текст]/ С.Б. Кущев, Н.А. Морозова, А.В. Ситников, С.А. Солдатенко // Материаловедение. - 2011.- №6. – С.50-56.
- 29) Гуревич С.А., Зарайская Т.А., Конников С.Г. Исследование химического состояния меди в композиционных пленках Cu/SiO₂ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // ФТТ. - 1997. – Т.39. - С.1995-1998.
- 30) Dormann J.l., Belayachi A., Maxnani J., at al. Magnetic properties of amorphous Fe-Cr-B nanoparticles embedded in an alumina matrix //J. Magn. and Magn. Mat. – 1998. - V. 185. - N 1.- P. 1-17.
- 31) Raguet B., Goiran M., Aronzon B., at al. Quantum size transition in percolating nanocomposite film // Phys. Rev. B. - V. 62, N .24. - P.17144-17150.
- 32) Witten T.A. and Sander L.M. Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon // Phys. Rev. Lett. - 1981. - V. 47. - P. 1400 - 1403.
- 33) Chua L. O. Memristor - The missing circuit element// IEEE Trans. Circuit Theory. 1971, Vol. 18, P. 507-519.
- 34) Strukov D. B., Snider D. R., Stewart D. R., Williams R. S. The missing memristor found// Nature, 2008, Vol. 453, P. 80-83.

- 35) Sebastian A., Le Gallo M., Khaddam-Aljameh R., Eleftheriou E. Memory devices and applications for in-memory computing // Nat. Nanotechnol.– 2020.– Vol. 15, № 7.– P. 529–544.
- 36) Burr G.W., Shelby R.M., Sebastian A., Kim S., Kim S., Sidler S., Virwani K., Ishii M., Narayanan P., Fumarola A., Sanches L.L., Boybat I., Le Gallo M., Moon K., Woo J., Hwang H., Leblebici Y. Neuromorphic computing using non-volatile memory // Adv. Phys. X.– 2017.– Vol. 2, № 1.– P. 89–124.
- 37) Zahoor F., Azni Zulkifli T.Z., Khanday F.A. Resistive Random Access Memory (RRAM): an Overview of Materials, Switching Mechanism, Performance, Multilevel Cell (mlc) Storage, Modeling, and Applications // Nanoscale Res. Lett.– 2020.– Vol. 15, № 1.
- 38) Wang C.Y., Wang C., Meng F., Wang P., Wang S., Liang S.J., Miao F. 2D Layered Materials for Memristive and Neuromorphic Applications // Adv. Electron. Mater.– 2020.– Vol. 6, № 2.– P. 1–22.
- 39) Milano G., Porro S., Valov I., Ricciardi C. Recent Developments and Perspectives for Memristive Devices Based on Metal Oxide Nanowires // Adv. Electron. Mater.– 2019.– Vol. 5, № 9.
- 40) Zhang T., Yang K., Xu X., Cai Y., Yang Y., Huang R. Memristive Devices and Networks for Brain-Inspired Computing // Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.– 2019.– Vol. 13, № 8.– P. 1–21.
- 41) Lee S.H., Zhu X., Lu W.D. Nanoscale resistive switching devices for memory and computing applications // Nano Res.– 2020.– Vol. 12, № 1.
- 42) Zhang Y., Wang Z., Zhu J., Yang Y., Rao M., Song W., Zhuo Y., Zhang X., Cui M., Shen L., Huang R., Joshua Yang J. Brain-inspired computing with memristors: Challenges in devices, circuits, and systems // Appl. Phys. Rev.– 2020.– Vol. 7.– P. 011308.

- 43) Krestinskaya O., James A.P., Chua L.O. Neuromemristive Circuits for Edge Computing: A Review // IEEE Trans. Neural Networks Learn. Syst.– 2020.– Vol. 31, № 1.– P. 4–23.
- 44) Sung C., Hwang H., Yoo I.K. Perspective: A review on memristive hardware for neuromorphic computation // J. Appl. Phys.– 2018.– Vol. 124, № 15.
- 45) Wang Z., Wu H., Burr G.W., Hwang C.S., Wang K.L., Xia Q., Yang J.J. Resistive switching materials for information processing // Nat. Rev. Mater.– 2020.– Vol. 5.– P. 173–195.
- 46) Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S. The missing memristor found // Nature.– 2008.– Vol. 453.– P. 80–83.
- 47) Ielmini D. Resistive switching memories based on metal oxides: Mechanisms, reliability and scaling // Semicond. Sci. Technol.– 2016.– Vol. 31, № 6.– P. 063002.
- 48) Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / ed. Ielmini D., Waser R.– 2016.– 784 p.
- 49) Prezioso M., Merrikh-Bayat F., Hoskins B.D., Adam G.C., Likharev K.K., Strukov D.B. Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors // Nature.– 2015.– Vol. 521.– P. 61–64.
- 50) Lee M.J., Lee C.B., Lee D., Lee S.R., Chang M., Hur J.H., Kim Y.B., Kim C.J., Seo D.H., Seo S., Chung U.I., Yoo I.K., Kim K. A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta_2O_{5-xx}/TaO_2 -xbilayer structures // Nat. Mater.– 2011.– Vol. 10, № 8.– P. 625–630.
- 51) Emelyanov A. V., Nikiruy K.E., Demin V.A., Rylkov V. V., Belov A.I., Korolev D.S., Gryaznov E.G., Pavlov D.A., Gorshkov O.N., Mikhaylov A.N., Dimitrakis P. Yttria-stabilized zirconia cross-point memristive devices for neuromorphic applications // Microelectron. Eng.– 2019.– Vol. 215.– P. 110988.
- 52) Minnekhanov A.A., Emelyanov A. V., Lapkin D.A., Nikiruy K.E., Shvetsov B.S., Nesmelov A.A., Rylkov V. V., Demin V.A., Erokhin V. V. Parylene Based

Memristive Devices with Multilevel Resistive Switching for Neuromorphic Applications // Sci. Rep.– 2019.– Vol. 9.– P. 10800.

53) Lee J.S., Lee S., Noh T.W. Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches // Appl. Phys. Rev.– 2015.– Vol. 2.– P. 031303.

54) Szot K., Speier W., Bihlmayer G., Waser R. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃ // Nat. Mater.– 2006.– Vol. 5, № 4.– P. 312–320.

55) Kwon D.H., Kim K.M., Jang J.H., Jeon J.M., Lee M.H., Kim G.H., Li X.S., Park G.S., Lee B., Han S., Kim M., Hwang C.S. Atomic structure of conducting nano-filaments in TiO₂ resistive switching memory // Nat. Nanotechnol.– 2010.– Vol. 5, № 2.– P. 148–153.

56) Strachan J.P., Pickett M.D., Yang J.J., Aloni S., Kilcoyne A.L.D., Medeiros-Ribeiro G., Williams R.S. Direct identification of the conducting channels in a functioning memristive device // Adv. Mater.– 2010.– Vol. 22, № 32.– P. 3573–3577.

57) Baeumer C., Schmitz C., Marchewka A., Mueller D.N., Valenta R., Hackl J., Raab N., Rogers S.P., Khan M.I., Nemsak S., Shim M., Menzel S., Schneider C.M., Waser R., Dittmann R. Quantifying redox-induced Schottky barrier variations in memristive devices via in operando spectromicroscopy with graphene electrodes // Nat. Commun.– 2016.– Vol. 7, № May.– P. 1–7.

58) Nallagatla V.R., Heisig T., Baeumer C., Feyer V., Jugovac M., Zamborlini G., Schneider C.M., Waser R., Kim M., Jung C.U., Dittmann R. Topotactic Phase Transition Driving Memristive Behavior // Adv. Mater.– 2019.– Vol. 31, № 40.– P. 1–8.

59) Kumar S., Wang Z., Huang X., Kumari N., Davila N., Strachan J.P., Vine D., Kilcoyne A.L.D., Nishi Y., Williams R.S. Conduction Channel Formation and Dissolution Due to Oxygen Thermophoresis/Diffusion in Hafnium Oxide Memristors // ACS Nano.– 2016.– Vol. 10, № 12.– P. 11205–11210.

- 60) Kumar S., Graves C.E., Strachan J.P., Grafals E.M., Kilcoyne A.L.D., Tyliszczak T., Weker J.N., Nishi Y., Williams R.S. Direct Observation of Localized Radial Oxygen Migration in Functioning Tantalum Oxide Memristors // *Adv. Mater.* – 2016.– Vol. 28, № 14.– P. 2772–2776.
- 61) Li C., Gao B., Yao Y., Guan X., Shen X., Wang Y., Huang P., Liu L., Liu X., Li J., Gu C., Kang J., Yu R. Direct Observations of Nanofilament Evolution in Switching Processes in HfO₂-Based Resistive Random Access Memory by In Situ TEM Studies // *Adv. Mater.* – 2017.– Vol. 29, № 10.
- 62) Yang Y., Zhang X., Qin L., Zeng Q., Qiu X., Huang R. Probing nanoscale oxygen ion motion in memristive systems // *Nat. Commun.* – 2017.– Vol. 8, № May.– P. 1–10.
- 63) Cooper D., Baeumer C., Bernier N., Marchewka A., La Torre C., Dunin-Borkowski R.E., Menzel S., Waser R., Dittmann R. Anomalous Resistance Hysteresis in Oxide ReRAM: Oxygen Evolution and Reincorporation Revealed by In Situ TEM // *Adv. Mater.* – 2017.– Vol. 29, № 23.– P. 1–8.
- 64) Du H., Jia C.L., Koehl A., Barthel J., Dittmann R., Waser R., Mayer J. Nanosized Conducting Filaments Formed by Atomic-Scale Defects in Redox-Based Resistive Switching Memories // *Chem. Mater.* – 2017.– Vol. 29, № 7.– P. 3164–3173.
- 65) Park G.S., Kim Y.B., Park S.Y., Li X.S., Heo S., Lee M.J., Chang M., Kwon J.H., Kim M., Chung U.I., Dittmann R., Waser R., Kim K. In situ observation of filamentary conducting channels in an asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structure // *Nat. Commun.* – 2013.– Vol. 4.– P. 1–9.
- 66) Miao F., Strachan J.P., Yang J.J., Zhang M.X., Goldfarb I., Torrezan A.C., Eschbach P., Kelley R.D., Medeiros-Ribeiro G., Williams R.S. Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor // *Adv. Mater.* – 2011.– Vol. 23.– P. 5633–5640.

- 67) Jo S.H., Chang T., Ebong I., Bhadviya B.B., Mazumder P., Lu W. Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems // *Nano Lett.* – 2010. – Vol. 10. – P. 1297–1301.
- 68) Souza R.A. De, Metlenko V., Park D., Weirich T.E. Behavior of oxygen vacancies in single-crystal SrTiO₃: Equilibrium distribution and diffusion kinetics // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85. – P. 174109.
- 69). Cawley J.D., John W., Cooper A.R. Oxygen Tracer Diffusion in Single-Crystal Alumina // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1991. – Vol. 74, № 9. – P. 2086–2092.
- 70) Pan X., Shuai Y., Wu C., Luo W., Sun X., Zeng H., Zhou S., Böttger R., Ou X., Mikolajick T., Zhang W., Schmidt H. Rectifying filamentary resistive switching in ion-exfoliated LiNbO₃ thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 108. – P. 032904.
- 71) Li H., Xia Y., Xu B., Guo H., Yin J., Liu Z. Memristive behaviors of LiNbO₃ ferroelectric diodes // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P. 012902.
- 72). Zaman A., Yakopcic C., Wang S., Shin E., Wang W., Taha T.M., Subramanyam G. Analysis of Lithium Niobate Memristor Devices for Neuromorphic Programmability // Proceedings of the IEEE National Aerospace Electronics Conference, NAECON. – 2019. – P. 41–45.
- 73) Yakopcic C., Wang S., Wang W., Shin E., Boeckl J., Subramanyam G., Taha T.M. Filament formation in lithium niobate memristors supports neuromorphic programming capability // *Neural Comput. Appl.* – 2017. – Vol. 30, № 12. – P. 3773–3779.
- 74) Xia Q., Yang J.J. Memristive crossbar arrays for brain-inspired computing // *Nat. Mater.* – 2019. – Vol. 18. – P. 309–323.
- 75) Pan X., Shuai Y., Wu C., Luo W., Sun X., Zeng H., Zhou S., Böttger R., Ou X., Mikolajick T., Zhang W., Schmidt H. Rectifying filamentary resistive switching in ion-exfoliated LiNbO₃ thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2016. – Vol. 108. – P. 032904.
- 76) Pisarev A.D., Busygina A.N., Udovichenko S.Y., Maeovsky O. V. A biomimetic neuroprocessor based on a composite memristor-diode crossbar // *Microelectronics J.* – 2020. – Vol. 102. – P. 104827.

- 77) Zaman A., Yakopcic C., Wang S., Shin E., Wang W., Taha T.M., Subramanyam G. Analysis of Lithium Niobate Memristor Devices for Neuromorphic Programability // Proceedings of the IEEE National Aerospace Electronics Conference, NAECON.– 2019.– P. 41–45.
- 78) Yakopcic C., Wang S., Wang W., Shin E., Boeckl J., Subramanyam G., Taha T.M. Filament formation in lithium niobate memristors supports neuromorphic programming capability // Neural Comput. Appl.– 2017.– Vol. 30, № 12.– P. 3773–3779.
- 79) Wang S., Wang W., Yakopcic C., Shin E., Subramanyam G., Taha T.M. Experimental study of LiNbO₃ memristors for use in neuromorphic computing // Microelectron. Eng.– 2017.– Vol. 168.– P. 37–40.
- 80) Yakopcic C., Wang S., Wang W., Shin E., Subramanyam G., Taha T.M. Methods for high resolution programming in lithium niobate memristors for neuromorphic hardware // Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks.– 2017.– P. 1704–1708.
- 81) Pan X., Shuai Y., Wu C., Luo W., Sun X., Zeng H., Zhou S., Böttger R., Ou X., Mikolajick T., Zhang W., Schmidt H. Rectifying filamentary resistive switching in ion-exfoliated LiNbO₃ thin films // Appl. Phys. Lett.– 2016.– Vol. 108.– P. 032904.
- 82) Pan X., Shuai Y., Wu C., Luo W., Sun X., Zeng H., Guo H., Yuan Y., Zhou S., Böttger R., Cheng H., Zhang J., Zhang W., Schmidt H. Compliance-current -modulated resistive switching with multi-level resistance states in singlecrystalline LiNbO₃ thin film // Solid State Ionics.– 2019.– Vol. 334.– P. 1–4.
- 83) Li H., Xia Y., Xu B., Guo H., Yin J., Liu Z. Memristive behaviors of LiNbO₃ ferroelectric diodes // Appl. Phys. Lett.– 2010.– Vol. 97.– P. 012902.
- 84) Chaudhary P., Lu H., Lipatov A., Ahmadi Z., Mcconville J., Sokolov A., Shield J., Sinitskii A., Gregg J.M., Gruverman A. Low-Voltage Domain-Wall LiNbO₃ Memristors // Nano Lett.– 2020.

- 85). Liang X., Chen X., Yang X., Ni J. The fabrication of LiNbO₃ memristors for electronic synapses using oxygen annealing // Nanotechnology.– 2021.– Vol. 32, № 2.– P. 025706.
- 86) Mehonic A. Silicon Oxide (SiO_x): A Promising Material for Resistance Switching? / A. Mehonic // Advanced Matererials. – 2018. –V. 30. – P. 1–21.
- 87) К.А.Насыров, В.А.Гриценко Механизмы переноса электронов и дырок в диэлектрических пленках//Успехи физических наук 2013, Т.183, №10. С.1099-1114.
- 88) Properties of nanogranular metal-dielectric composites in strong electric fields and the cluster electronic states/Lutsev L.V., Kopytin M.N., Sitnikov A.V., Stognei O.V./Physics of the Solid State. 2005. T. 47. № 11. С. 2169-2179.
- 89) Choi B.J., Torrezan A.C., Norris K.J., Miao F., Strachan J.P., Zhang M.X., Ohlberg D.A.A., Kobayashi N.P., Yang J.J., Williams R.S. Electrical performance and scalability of Pt dispersed SiO₂ nanometallic resistance switch // Nano Lett.– 2013.– Vol. 13.– P. 3213–3217.
- 90). Li W., Liu X., Wang Y., Dai Z., Wu W., Cheng L., Zhang Y., Liu Q., Xiao X., Jiang C. Design of high-performance memristor cell using W-implanted SiO₂ films // Appl. Phys. Lett.– 2016.– Vol. 108.– P. 153501.
- 91) Никирой К. Э. Эффект резистивного переключения в нанокомпозитных структурах на основе ниобата лития с гранулами CoFe//Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. 2022. С.136.
- 92) Martyshov M.N., Emelyanov A. V., Demin V.A., Nikiruy K.E., Minnekhanov A.A., Nikolaev S.N., Taldenkov A.N., Ovcharov A. V., Presnyakov M.Y., Sitnikov A.V., Vasiliev A.L., Forsh P.A., Granovskiy A.B., Kashkarov P.K., Kovalchuk M. V., Rylkov V. V. Multifilamentary character of anticorrelated capacitive and resistive switching in memristive structures based on (CoFeB)_x(LiNbO₃)_{100-x} nanocomposite // Phys. Rev. Appl.– 2020.– Vol. 14.– P. 034016.

- 93). Рыльков В.В., Емельянов А.В., Николаев С.Н., Никируй К.Э., Ситников А.В., Фадеев Е.А., Демин В.А., Грановский А.Б. Транспортные свойства магнитных наногранулированных композитов с диспергированными ионами в изолирующей матрице // Журнал экспериментальной и теоретической физики – 2020.– Т. 158, № 1(7).– С. 164–183.
- 94) Nikiruy K.E., Emelyanov A. V., Demin V.A., Sitnikov A.V., Minnekhanov A.A., Rylkov V. V., Kashkarov P.K., Kovalchuk M. V. Dopamine-like STDP 115 modulation in nanocomposite memristors // AIP Adv.– 2019.– Vol. 9.– P. 065116.
- 95) Рыльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А., Емельянов А.В., Ситников А.В., Никируй К.Э., Леванов В.А., Пресняков М.Ю., Талденков А.Н., Васильев А.Л., Черноглазов К.Ю., Веденеев А.С., Калинин Ю.Е., Грановский А.Б., Тугушев В.В., Бугаев А.С. Транспортные, магнитные и мемристивные свойства наногранулированного композита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ // Журнал экспериментальной и теоретической физики.– 2018.– Т. 153, № 3.– С. 424–441.
- 96) Никируй К.Э., Емельянов А.В., Демин В.А., Рыльков В.В., Ситников А.В., Кашкаров П.К. Прецизионный алгоритм переключения мемристора в состояние с заданным сопротивлением // Письма в Журнал технической физики.– 2018.– Т. 44, № 10.– С. 20–28.
- 97) Nikiruy K.E., Surazhevsky I.A., Demin V.A., Emelyanov A. V. Spike-Timing-Dependent and Spike-Shape-Independent Plasticities with Dopamine-Like Modulation in Nanocomposite Memristive Synapses // Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.– 2020.– Vol. 217, № 18.– P. 1900938.
- 98) Nikiruy K.E., Emelyanov A. V., Demin V.A., Sitnikov A.V., Minnekhanov A.A., Rylkov V. V., Kashkarov P.K., Kovalchuk M. V. Dopamine-like STDP 115 modulation in nanocomposite memristors // AIP Adv.– 2019.– Vol. 9.– P. 065116.

- 99) Kim Y.B., Lee S.R., Lee D., Lee C.B., Chang M., Hur J.H., Lee M.J., Park G.S., Kim C.J., Chung U.I., Yoo I.K., Kim K. Bi-layered RRAM with unlimited endurance and extremely uniform switching // Dig. Tech. Pap. - Symp. VLSI Technol.– IEEE, 2011.– P. 52–53.
- 100) Li C., Hu M., Li Y., Jiang H., Ge N., Montgomery E., Zhang J., Song W., Dávila N., Graves C.E., Li Z., Strachan J.P., Lin P., Wang Z., Barnell M., Wu Q., Williams R.S., Yang J.J., Xia Q. Analogue signal and image processing with large memristor crossbars // Nat. Electron.– 2018.– Vol. 1, № 1.– P. 52–59.
- 101) Yin J., Zeng F., Wan Q., Li F., Sun Y., Hu Y., Liu J., Li G., Pan F. Adaptive Crystallite Kinetics in Homogenous Bilayer Oxide Memristor for Emulating Diverse Synaptic Plasticity // Adv. Funct. Mater.– 2018.– Vol. 28.– P. 1706927.
- 102) Choi B.J., Torrezan A.C., Strachan J.P., Kotula P.G., Lohn A.J., Marinella M.J., Li Z., Williams R.S., Yang J.J. High-Speed and Low-Energy Nitride Memristors // Adv. Funct. Mater.– 2016.– Vol. 26, № 29.– P. 5290–5296.
- 103) Lee M.J., Lee C.B., Lee D., Lee S.R., Chang M., Hur J.H., Kim Y.B., Kim C.J., Seo D.H., Seo S., Chung U.I., Yoo I.K., Kim K. A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric $Ta_2O_5\text{-}xx/TaO_2\text{-}x$ bilayer structures // Nat. Mater.– 2011.– Vol. 10, № 8.– P. 625–630.
- 104) Jiang H., Han L., Lin P., Wang Z., Jang M.H., Wu Q., Barnell M., Yang J.J., Xin H.L., Xia Q. Sub-10 nm Ta Channel Responsible for Superior Performance of a HfO₂Memristor // Sci. Rep.– 2016.– Vol. 6.– P. 28525.
- 105) Pi S., Li C., Jiang H., Xia W., Xin H., Yang J.J., Xia Q. Memristor crossbar arrays with 6-nm half-pitch and 2-nm critical dimension // Nat. Nanotechnol.– 2019.– Vol. 14, № 1.– P. 35–39.
- 106) Electrical properties and giant magnetoresistance of CoFeB-SiO₂ amorphous granular composites // Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Stognei O.V., Zolotukhin I.V., Neretin P.V// Mat. Scien. and Engin. -2001.- A304-306.- P.941-945.

- 107) Электрическое сопротивление аморфных нанокомпозитов Co-TaNb+SiO₂// Золотухин И.В., Неретин П.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В., Ситников А.В.//Альтернативная энергетика и экология -2002.- № 2. -С.7-14.
- 108) Ternary lithium-iron (III)- niobium(V) oxides. Pekhtereva, Yu, Shukarev I, Russ. J. Inorg, Chem. (Engl. Transl.) 46,1055 (2001).
- 109) Ferro-electric Lithium Niobate. 3. Single Crystal X-Ray Diffraction Study at 24C // S. C. Abrahams, J. M. Reddy and J. L. Bernstein, , Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 27, No. 6-7, 1966, pp. 997-1012.
- 110) Buludov N, Mamedaliev F, Karaev Z, Abdullaev G, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) 29, 776 (1984).
- 111) The effect of oxygen and water vapor on the electric properties of (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(LiNbO₃)_{100-x} nanogranular composites Sitnikov A.V., Babkina I.V., Kalinin Y.E., **Nikonov A.E.**, Kopytin M.N., Shakurov A.R., Rylkov V.V. Technical Physics. 2022. № 6/н.
- 112) Transport, magnetic, and memristive properties of a nanogranular (CoFeB)_x(LiNbO_y)_{100-x} composite material Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Demin V.A., Emelyanov A.V., Nikiruy K.E., Levanov V.A., Presnyakov M.Y., Taldenkov A.N., Vasiliev A.L., Chernoglazov K.Y., Tugushev V.V., Sitnikov A.V., Kalinin Y.E., Bugaev A.S., Granovsky A.B., Vedeneev A.S.//Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2018. T. 126. № 3. С. 353-367.
- 113) Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. Транспортные свойства нанокомпозитов металл-диэлектрик // Вестник Воронежского государственного технического университета, 2007. –Т.3. - № 11.- С. 6-17.
- 114) Л.В. Гурвич и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации и сродство к электрону. - М.: «Наука». - 1978.- 351 с.
- 115) Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. Физические свойства нанокомпозитов металл-диэлектрик с аморфной структурой // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 10 (54). С. 9-21.

- 116) Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: учеб. пособие. – М.: УРСС, 2002. – 112 с.
- 117) Помогайло Ф.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Б. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Наука, 2000. – 672 с.
- 118) Трофимов Н.Н. Физика композиционных материалов: в 2 т. Т.2 / Н.Н. Трофимов, М.З. Канович, В.И. Натрусов, А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко, В.И. Соколов, В.Д. Симонов-Емельянов. = М.: Мир, 2005 – 344 с.
- 119) Чмутин И.А., Теория проводимости в полимерных композиционных материалах / И.А. Чмутин, С.В. Летягин, В.Г. Шевченко, А.Т. Пономаренко // Высокомолекулярные соединения. – 1994. – Т. 36.– С. 699 – 713.
- 120) Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. С. 416.
- 121) Ситников А.В., Бабкина И.В, Калинин Ю.Е., **Никонов А.Е.**, Копытин М.Н., Никирой К.Э., Ильясов А.И., Черноглазов К.Ю., Николаев С.Н., Васильев А.Л., Емельянов А.В., Демин В.А., Рыльков В.В. Многоуровневый мемристивный элемент на базе наногранулированного композита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с тонкой прослойкой аморфного LiNbO_3 // Наноиндустрия. 2020. Т. 13. № S4 (99). С. 570-571.
- 122) Udalov O.G., Chtchelkatchev N.M., Glatz A., and Beloborodov I.S. Interplay of Coulomb blockade and ferroelectricity in nanosized granular materials // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 054203.
- 123) Мацукатова А.Н., Емельянов А.В., Миннеханов А.А., Сахарутов Д.А., Вдовиченко А.Ю., Камышинский Р.А., Демин В.А., Рыльков В.В., Форш П.А., Чвалун С.Н., Кашкаров П.К. Мемристоры на основе поли-п-ксилилена с внедренными наночастицами серебра // Письма в Журнал технической физики. 2020. Т. 46. № 2. С. 25-28.
- 124) А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, **А.Е. Никонов**, М.Н. Копытин, А.Р. Шакуров, Д.С. Погребной, В.В. Рыльков, Влияние кислорода и паров

воды на структурные превращения в наногранулированных композитах $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, ФТТ, Т. 63, № 11, с. 1837-1843, 2021.

125) 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, Tunneling anomalous Hall effect in nanogranular CoFe-B-Al-O films near the metal-insulator transition Phys. Rev. B 95, 144202 (2017).

126) G. V. Swamy, P. K. Rout, M. Singh, and R. K. Rakshit, Resistance minimum and electrical conduction mechanism in polycrystalline CoFeB thin films. J. Phys. D: Appl. Phys. 48, 475002 (2015).

127) Лякишев Н.П., Банных О.А. Рохлин Л.Л. и др. Справочник: Диаграммы состояния двойных металлических систем//М. Машиностроение, 1996, С.992.

128) С.А. Гриднев. Нелинейные явления вnano- и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней // М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. - 2012. - 352 с.

129) Т.В. Перевалов, Электронная структура вакансий кислорода в оксидах алюминия, гафния тантала и титана. Автореферат кандидатской диссертации. Новосибирск 2015, 22 с.

130) А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, **А.Е. Никонов**, М.Н. Ко-
пытин, А.Р. Шакуров, О.И. Ремизова, Л.И. Янченко, Формирование пленки ком-
позитов $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на металлической подложке // Журнал Техни-
ческой физики, в. 22, 1382 с., 2022.

131) В.И. Иевлев Тонкие пленки неорганических материалов: механизм ро-
ста и структура//Изд.-пол. центр ВГУ. - 2008.-С.495.

132) M. Volmer, A. Weber. Z. Phys. Chem. 119(3/4), 277 (1926).

133) F.C. Frank, J.H. Van der Merve. Proc. Roy. Soc. A, 198, 205 (1949). F.C.
Frank, J.H. Van der Merve. Proc. Roy. Soc. A, 200, 125 (1949).

- 134) Лазарев С.Ю. Оценка свойств веществ по критериям поверхностной энергии, твердости и энергоплотности // Металлообработка. - 2003. - №2. - С. 38–42.
- 135) Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Поверхностное натяжение нитридов металлов // Современные научноемкие технологии. – 2012. – №3. – С. 36-40.
- 136) Mohammed Sahal, Nicole Herbots, Brian Baker and all Comparative Study of Surface Energy Engineering for Low Temperature (< 453 K) NanobondingTM of LiTaO₃ and LiNbO₃ to Si and α -Quartz SiO₂//Conference Paper: MRS Spring & Fall Meeting 2020.
- 137) Yotam Hirsh, Semën Gorfman, Dov Sherman Cleavage and surface energies of LiNbO₃//Acta Materialia, 2020, V. 193, P. 338-349.
- 138) Б. М. Самсонов, А. А. Чернышова, Н. Ю. Сдобняков О размерной зависимости поверхностной энергии и поверхностного натяжения металлических наночастиц// Известия РАН, серия физическая, 2016, Т. 80, № 6, С. 768–771.
- 139) R. Kern, G. Le Lay, and J. J. Metois, Basic mechanisms in the early stages of epitaxy//Curr. Top. Mater. Sci., 1979, V.3, P.131–419.
- 140) 29. Rubetz V. P. Kukushkin S. A. Determination of migration mechanisms and their influence on the film structure//Thin Solid Films, 1992, V.221 P. 267-270.
- 141). Kern, R., Masson, A. et Métois, J. J. Brownian of crystallites on a surface and relation whith epitaxy. II Theory// Surface Science, 1971, V.27, P.483-489.
- 142) <https://adapter-s.ru/wp-content/uploads/iz-chege-sostoyat-akkumulyatory-telefona-i-printsip-aboty.jpg>
- 143) Диаграммы состояния двойных металлических систем/под ред.Н.П.Лякишева//М: Машиностроение, 1997, С. 992.