

06
Влияние ионов Li на мемристорные свойства конденсаторных структур на основе нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

© А.В. Ситников,^{1,2} Ю.Е. Калинин,¹ И.В. Бабкина,¹ А.Е. Никонов,¹ М.Н. Копытин,¹ Л.И. Янченко,¹ А.Р. Шакуров¹

¹Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

²Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
e-mail: Aleks.shakurov@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 июня 2023 г.

В окончательной редакции 3 июля 2023 г.

Принято к публикации 5 июля 2023 г.

Выявлено влияние Li, B и состава металлических контактов на процессы резистивного переключения в мемристивных структурах металл/нанокompозит/диэлектрик/металл. После полевого воздействия в структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{s-LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cu}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{d-LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$ и $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{d-LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$ при $x < 13$ at.% обнаружено остаточное напряжение (до 16 mV), обусловленное электромиграцией ионов Li, приводящее к „реверсивному“ виду гистерезиса ВАХ и нестабильности временных зависимостей индуцированных резистивных состояний. В структурах $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{s-LiNbO}_3/\text{Cu}/\text{ситалл}$, $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{s-LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$, содержащих B, величина остаточного напряжения уменьшается за счет образования химических соединений B с перколированными атомами Li. При ограничении электромиграции ионов Li основным механизмом резистивного переключения выступают процессы электромиграция вакансий кислорода в слое диэлектрического оксида. Подавление остаточного напряжения в структуре $\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{s-LiNbO}_3/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}/\text{ситалл}$ за счет введения буферной прослойки Cr, не растворяющей Li, приводит к отсутствию биполярного резистивного переключения в данных структурах.

Ключевые слова: резистивное переключение, мемристивный эффект, нанокompозит, остаточное напряжение, тонкопленочные структуры.

DOI: 10.21883/JTF.2023.09.56221.145-23

Введение

В настоящее время большой интерес представляют исследования по созданию нейроморфных электронных систем, моделирующих функции человеческого мозга, такие как способность к обучению, распознавание образов, естественного языка, и пр. [1–6]. Наиболее перспективными элементами в нейроморфной сети являются мемристоры, моделирующие действие синапсов и способные квазинепрерывно и обратимо изменять и сохранять свое электрическое сопротивление в некотором диапазоне значений.

Основные механизмы резистивного переключения (РП) в мемристивных структурах, как правило, связывают с процессами электромиграции вакансий кислорода в слое диэлектрического оксида или катионов металлов (типа Cu, Ag) в диэлектрик из активного электрода (содержащего атомы катионов) структуры металл/диэлектрик/металл (МДМ) [1,7–9]. В результате данных процессов в диэлектрическом слое образуются (разрушаются) нитевидные проводящие каналы (филаменты) [7]. Пространственное формирование филаментов является в значительной степени случайным событием и, как правило, связано с дефектами мемристорной

структуры (кислородными вакансиями) [7]. Это является одной из основных причин деградации свойств мемристоров при циклических РП [7,8].

Авторам удалось решить проблему деградации свойств мемристоров при циклических резистивных переключениях, используя в качестве одного из электродов нанокompозит (НК). Были сформированы проводящие каналы из соприкасающихся металлических гранул, которые задают поверхностную концентрацию и пространственное расположение образующихся в диэлектрической прослойке филаментов. Так, для структур металл/НК/металл (М/НК/М) на основе НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ наблюдался эффект резистивного переключения с величиной отношения $R_{off}/R_{on} \approx 100$, который хорошо воспроизводился при числе циклов РП $> 10^5$ [10–13]. Как показали исследования, основной причиной наличия РП в композите $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ является формирование на начальной стадии роста нанокompозита на нижнем металлическом электроде аморфной диэлектрической прослойки толщиной 10–15 nm LiNbO_3 путем процесса самоорганизации [14,15]. Поэтому более верным с точки зрения функциональных характеристик

структуру $M/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/M$ представлять как $M/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/s\text{-LiNbO}_3/M$, где $s\text{-LiNbO}_3$ — диэлектрическая прослойка, полученная в результате процессов самоорганизации (s — self-organized). Кроме того, атомы бора равномерно распределены как в металлической, так и в диэлектрической фазах нанокompозита [14]. Понятно, что наличие Li и B в функциональных слоях мемристивных структур М/НК/М не может не оказывать влияние на процессы РП. Поэтому основной целью настоящей работы являлось установление закономерностей влияния этих атомов на мемристивные характеристики конденсаторных структур $M/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}/\text{LiNbO}_3/M$.

1. Образцы и методика их исследования

Методом ионно-лучевого распыления были получены мемристивные структуры М/НК/Д/М, где в качестве НК выступали гетерогенные пленки $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (далее для краткости будем обозначать эти композиты, как $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ соответственно), а в качестве слоя диэлектрика (Д) — прослойки $s\text{-LiNbO}_3$, сформированные путем самоорганизации при осаждении НК, или пленка $d\text{-LiNbO}_3$ (d — deposition) осажденная из мишени, состоящей из пластины монокристаллического LiNbO_3 . В качестве слоев металлических электродов (М) использовались пленки Cu (М1) или трехслойные проводники Cr-Cu-Cr (М3). Состав и структура исследуемых систем представлены на рис. 1 и в таблице.

Для получения мемристивных структур использовали три технологических операции ионно-лучевого распыления. На первом этапе на ситалловые подложки осаждали металлическое покрытие, представляющее собой либо пленку Cu, либо многослойную структуру Cr-Cu-Cr. Перед напылением проводили ионную очистку поверхности подложки, затем пластины перемещали в позицию распыления Cr мишени, где осаждали металлическую пленку хрома толщиной ~ 100 nm в течение 10 min. Затем с помощью подложкодержателя с управляемым вращением перемещали образцы в зону нанесения Cu из соответствующей мишени, где осуществлялось осаждение пленки меди толщиной ~ 1000 nm в течение 30 min, после чего повторяли операцию нанесения Cr (~ 100 nm в течение 10 min). При напылении Cu контакта первую и последнюю операцию осаждения слоя М пропускали.



Рис. 1. Топология экспериментальных образцов М/НК/Д/М.

Структура мемристоров М/НК/Д/М

| № образца | Металл нижнего контакта | НК | Д | Металл верхнего контакта |
|-----------|-------------------------|--|--------------------|--------------------------|
| 1 | Cr-Cu-Cr | $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ | $s\text{-LiNbO}_3$ | Cr-Cu-Cr |
| 2 | Cu | $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ | $s\text{-LiNbO}_3$ | Cu |
| 3 | Cr-Cu-Cr | $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ | $s\text{-LiNbO}_3$ | Cr-Cu-Cr |
| 4 | Cu | $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ | $s\text{-LiNbO}_3$ | Cu |
| 5 | Cu | $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ | $d\text{-LiNbO}_3$ | Cu |
| 6 | Cu | $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ | $d\text{-LiNbO}_3$ | Cu |

Функциональный слой был синтезирован в одном цикле осаждения. Для этого ситалловые подложки располагали в ряд по 4 пластины. Образец для напыления имел поверхность 240×48 mm. Сверху подложки закрывали теньвым экраном с отверстиями диаметром 8 mm, расположенными в 24 ряда по 6 отверстий в ряду. Через данную маску осаждали пленки слоев Д и НК. В образцах серий 5 и 6 прослойку LiNbO_3 синтезировали из оригинальной мишени монокристаллического ниобата лития размером $280 \times 80 \times 2$ mm. Синтез проводили на вращающуюся подложку в момент ее прохождения в зоне осаждения. При скорости вращения 0.2 rpm, токе разряда 100 mA и напряжении на аноде 2 kV за один проход синтезировалась пленка толщиной ~ 5 nm. В технологическом процессе применяли 3 прохода подложек в зоне распыления диэлектрика. Синтез проводился в атмосфере Ar ($P_{\text{Ar}} \approx 3.9 \cdot 10^{-4}$ Torr) с добавлением кислорода ($P_{\text{O}_2} \approx 1.9 \cdot 10^{-5}$ Torr).

Слой НК осаждали из составной мишени с неравномерным расположением диэлектрических навесок, что позволяло плавно и непрерывно изменять концентрацию металлической фазы композита на поверхности подложек в зависимости от расположения подложка-мишень [16,17]. При синтезе слоя НК в атмосферу рабочего газа ($P_{\text{Ar}} \approx 3.9 \cdot 10^{-4}$ Torr) добавляли кислород с давлением $P_{\text{O}_2} \approx 0.9 \cdot 10^{-5}$ Torr. За время напыления 15 min формировалась пленка толщиной ≈ 250 nm. Изменение концентрации металлической фазы в композите составило от 5 до 23 at.%.

Верхние контактные площадки из Cu или многослойной структуры Cr-Cu-Cr наносили через металлическую маску с размером отверстий 0.5 – 0.2 mm по технологии, описанной выше.

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

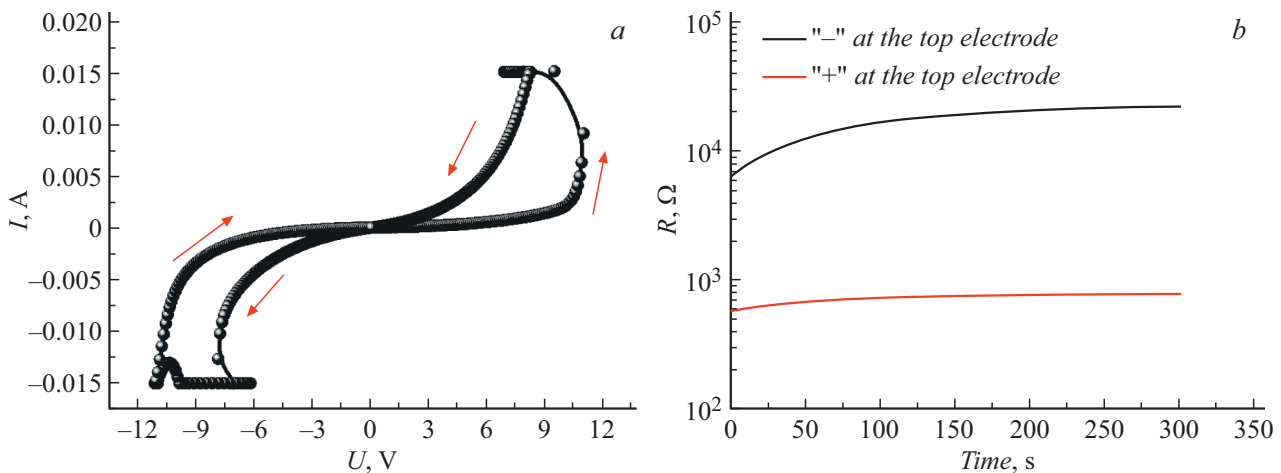


Рис. 2. ВАХ (а) и временная зависимость индуцированных резистивных состояний (б) мемристивных структур $M3/(CoFeB)_{8.5}(LiNbO_3)_{91.5}/s-LiNbO_3/M3$.

Элементный состав НК определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской приставки Oxford INCA Energy 250 на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV. Точность определения состава образцов определялась их размером, дискретностью расположения на подложках и составляла $x \pm 1$ at.%.

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур М/НК/Д/М и их мемристивных свойств проводили с помощью многофункционального источника-измерителя Keithley 2450 и аналитической зондовой станции в режиме ограничения тока. Величину остаточного напряжения фиксировали универсальным вольтметром В7-78/1. ВАХ структур М/НК/Д/М измеряли при заземленном нижнем электроде и развертке напряжения смещения U верхнего электрода по линейному закону в последовательности от $0 | +U_{max} | -U_{max} | 0$ V с шагом 0.1 V. Скорость изменения напряжения составляла 10 V/s. Временную стабильность индуцированного резистивного состояния измеряли после измерения ВАХ при напряжении чтения 0.1 V. Остаточное напряжение на структурах (U_{res}) фиксировали после полевого воздействия при оптимальном (относительно тока пробоя и отсутствии релаксации ВАХ) для данной структуры ограничении тока продолжительностью 60 с. Временной интервал после полевого воздействия и фиксации остаточного напряжения составлял ~ 10 с. Перед проведением измерений U_{res} контакты замыкали друг с другом.

2. Результаты и их обсуждение

Характерная ВАХ и временная стабильность индуцированного резистивного состояния для мемристивных структур $M3/(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}/s-LiNbO_3/M3$ ($x=1$ в таблице) представлена на рис. 2. Видно, что РП из R_{off} в R_{on} происходит при положительном, а обратное РП из R_{on} в R_{off} — при отрицательном смещении на

верхнем электроде. Причем индуцированные резистивные состояния достаточно стабильны. При изменении материала контактов с М3 на М1 вид зависимости ВАХ не претерпевает принципиальных изменений (рис. 3, а). Но если мы удаляем из состава композита бор, то зависимости принципиально меняются. Мы не наблюдаем переключений в высокоомное состояние структуры при отрицательном смещении на верхнем электроде (рис. 3, б). Изменение материала контакта с М3 на М1 в структурах с композитом $(CoFe)_x(d-LiNbO_3)_{100-x}$ „переворачивает“ зависимость, и мы наблюдаем переход в высокоомное состояние при положительном смещении на верхнем электроде (рис. 3, в). Использование в таких структурах d-LiNbO₃ вместо s-LiNbO₃ принципиально не меняет ВАХ (рис. 3, д). Если вместо нанокompозита $(CoFe)_x(LiNbO_3)_{100-x}$ используется пленка гетерогенной системы $(CoFe)_x(SiO_2)_{100-x}$, то при небольших концентрациях металлической фазы мы наблюдаем зависимость, подобную зависимости для структуры $M3/(CoFe)_{8.5}(LiNbO_3)_{91.5}/s-LiNbO_3/M3$ (рис. 3, е), а при больших x мы наблюдаем инверсную ВАХ (рис. 3, ф).

Такое разнообразие характеристик должно иметь физическое обоснование. При внимательном рассмотрении состава и топологии исследуемых структур мы можем выделить элементы, входящие в состав литий-ионных аккумуляторов [18]. Для их работы необходимо наличие атомов Li, среды, в которой ионы Li могут перемещаться, и двух резервуаров, где литий может накапливаться. С этой точки зрения рассмотрим структуру $M1/(CoFe)_x(LiNbO_3)_{100-x}/s-LiNbO_3/M1$. Источником атомов Li может выступать как прослойка s-LiNbO₃, так и диэлектрическая матрица нанокompозита $(CoFe)_x(LiNbO_3)_{100-x}$. Средой, где возможен ионный ток, является аморфный ниобат лития. Выявлено, что монокристаллический LiNbO₃ является весьма плохим ионным проводником при комнатной температуре с энергией активации диффузии лития порядка 1.4 eV [19].

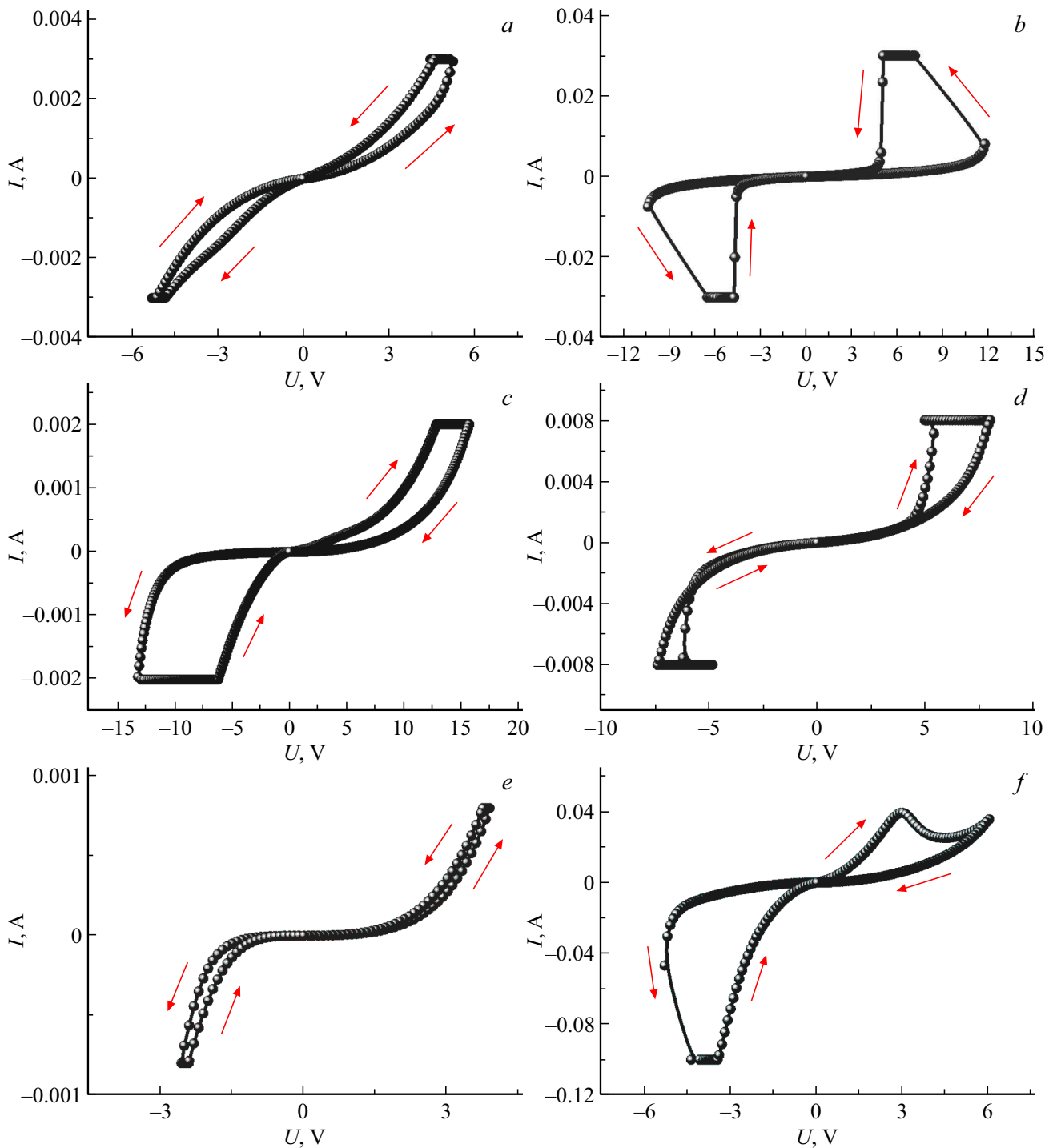


Рис. 3. ВАХ мемристорных структур: *a* — M1/(CoFeB)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/s-LiNbO₃/M1, *b* — M3/(CoFe)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/s-LiNbO₃/M3, *c* — M1/(CoFe)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/s-LiNbO₃/M1, *d* — M1/(CoFe)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/d-LiNbO₃/M1, *e* — M1/(CoFeB)_{8.5}(SiO₂)_{91.5}/d-LiNbO₃/M1, *f* — M1/(CoFeB)_{13.7}(SiO₂)_{84.3}/d-LiNbO₃/M1.

В то же время ниобат лития в аморфном состоянии имеет коэффициент диффузии Li на ~ 8 порядков больше, чем в монокристалле, и энергию активации процесса диффузии ~ 0.7 eV, что вполне достаточно для рассмотрения данной среды как ионного проводника [19]. Литий имеет ограниченную растворимость в Cu до 13 at.% при

комнатной температуре [20], невысокий коэффициент диффузии, который можно разделить на решеточный ($D_0 = 3.9 \cdot 10^{-9}$ cm²/s; $E_a = 0.68$ eV) и зернограничный ($D_0 = 1.5 \cdot 10^{-11}$ cm²/s; $E_a = 0.36$ eV) [21]. Однако во многих случаях наблюдалась аномально высокая диффузионная активность Li в приповерхностном 3–5 nm

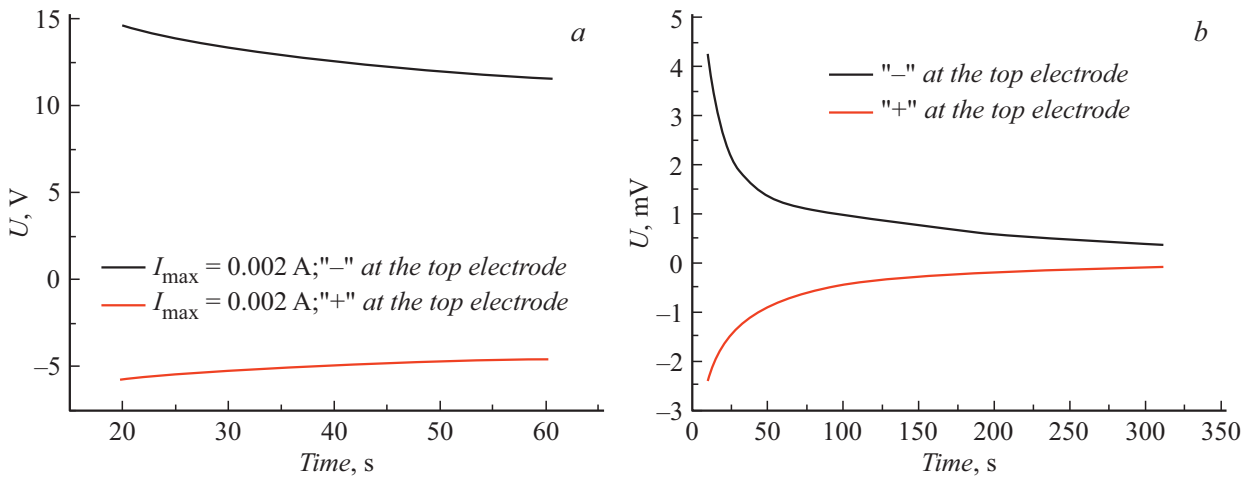


Рис. 4. Временные зависимости полевого воздействия (a) и остаточного напряжения после полевого воздействия (b) на структуру M1/(CoFe)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/s-LiNbO₃/M1.

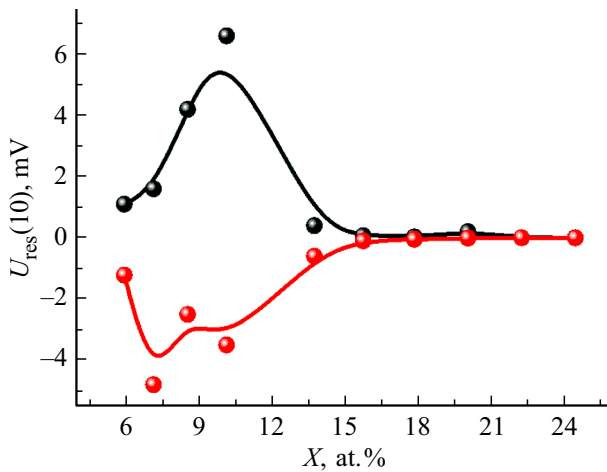


Рис. 5. Концентрационные зависимости остаточного напряжения через 10 s после полевого воздействия на структуру M1/(CoFe)_x(LiNbO₃)_{100-x}/s-LiNbO₃/M1.

слое медного электрода, что связывали с повышенной концентрацией поверхностных дефектов [22]. В нашем случае процесс ионной очистки перед напылением функциональных слоев является процессом, вносящим дополнительные дефекты в приповерхностный слой металлического контакта. Исходя из этого, можно предположить, что медный электрод в исследуемых системах может выступать как резервуар атомов Li. Кроме того, Co входит в состав металлической фазы композита. Пленка последнего синтезируется ионно-лучевым распылением в атмосфере Ag с добавлением O₂. Следовательно, некоторая часть кобальта может находиться в окисленном состоянии. Оксид кобальта и образующееся на его основе соединение LiCoO₂ являются стандартным резервуаром для хранения ионов лития в литий-ионных аккумуляторах.

Для выявления способности исследуемых структур накапливать электрический заряд образцы подвергали полемому воздействию в течение 60 s, а затем фиксировали временные зависимости индуцированного напряжения. В качестве примера характерные зависимости для структуры M1/(CoFe)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/s-LiNbO₃/M1 (ВАХ рис. 3, c), приведены на рис. 4.

Несмотря на то что после процесса зарядки и до измерения остаточного напряжения (U_{res}) проходит ~ 10 s и контакты в этот промежуток времени короткозамкнуты, мы фиксируем достаточно большое значение $U_{res}(t) \sim mV$, которое сохраняется в интервале нескольких mV до 100 s. Для оценки наличия и вели-

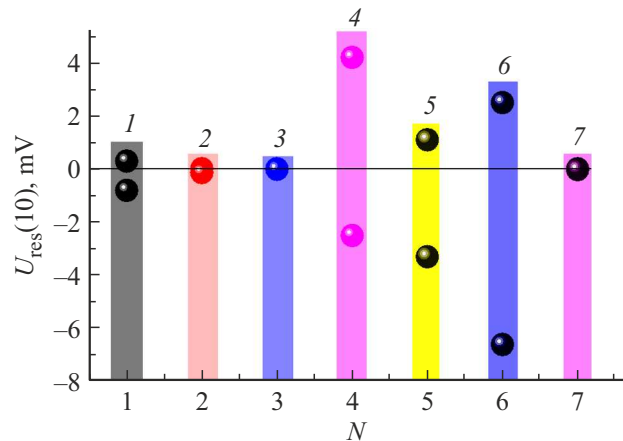


Рис. 6. Остаточное напряжение через 10 s после полевого воздействия на структуру:
 1 — M3/(CoFeB)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/s-LiNbO₃/M3,
 2 — M1/(CoFeB)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/s-LiNbO₃/M1,
 3 — M3/(CoFe)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/s-LiNbO₃/M3,
 4 — M1/(CoFe)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/s-LiNbO₃/M1,
 5 — M1/(CoFe)_{8.5}(LiNbO₃)_{91.5}/d-LiNbO₃/M1,
 6 — M1/(CoFeB)_{8.5}(SiO₂)_{91.5}/d-LiNbO₃/M1,
 7 — M1/(CoFeB)_{13.7}(SiO₂)_{84.3}/d-LiNbO₃/M1.

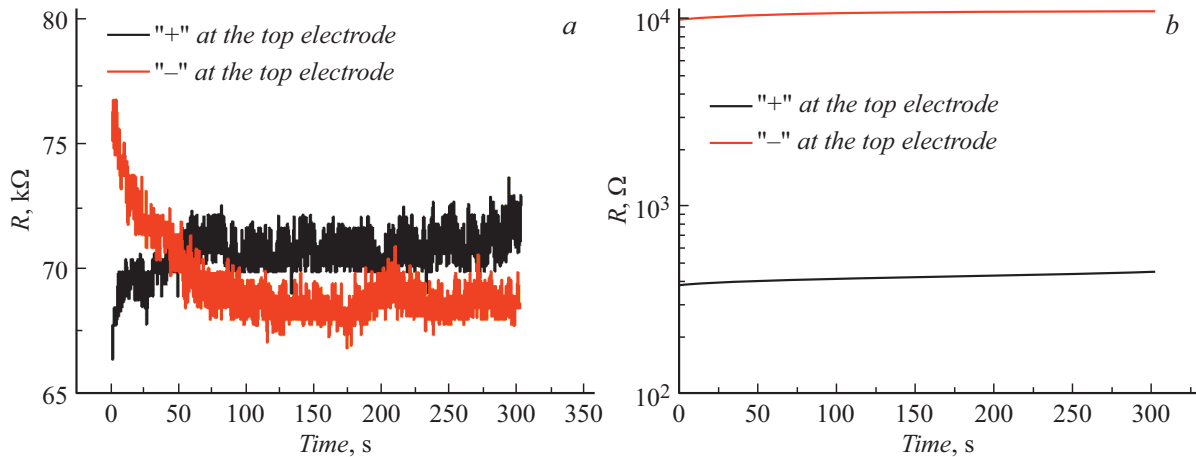


Рис. 7. Временные зависимости индуцированных резистивных состояний структур: *a* — $M1/(CoFe)_{8.5}(LiNbO_3)_{91.5}/s-LiNbO_3/M1$, *b* — $M1/(CoFeB)_{13.7}(SiO_2)_{84.3}/d-LiNbO_3/M1$.

чины эффекта остаточного напряжения в исследуемых структурах в качестве критерия была выбрана величина $U_{res}(t)$ через 10 с после проведения полевого воздействия на образец, далее — $U_{res}(10)$. Типичная концентрационная кривая для структур $M1/(CoFe)_x(LiNbO_3)_{100-x}/s-LiNbO_3/M1$ представлена на рис. 5, из которого видно, что во всем диапазоне концентраций вплоть до порога перколяции нанокompозитов $(CoFe)_x(LiNbO_3)_{100-x}$ ($x < 15$ at.%) фиксируется достаточно высокое значение $U_{res}(10)$ порядка нескольких мВ, что подтверждает наши предположения о значительной электромиграции ионов Li в исследуемых структурах.

На рис. 6 приведены значения $U_{res}(10)$ для структур, ВАХ которых представлены на рис. 2 и 3.

Анализ полученных результатов показывает, что наиболее высокие значения $U_{res}(10)$ наблюдаются в структурах, где в качестве электрического контакта в прослойке $LiNbO_3$ используется Cu (рис. 6, позиции 4–6), а металлическая фаза композита не содержит бор (рис. 6, позиции 4, 5). При этом способ организации прослойки $LiNbO_3$ (s или d) существенной роли не играет. Если в структуру добавляется буферный слой Cr, то $U_{res}(10)$ существенно подавляется (рис. 6, позиции 3 и 1). Действительно, Cr не растворяет Li [20] и один из резервуаров накопления лития пропадает. Наиболее интересно влияние бора на остаточное напряжение. Мы видим, что в структурах, где в состав композита входит B, величина $U_{res}(10)$ существенно меньше, чем при его отсутствии (ср. рис. 7, позиции 2 и 4). Как мы отмечали выше [20], наши исследования структуры и фазового состава композитов $(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}$ показали, что до 50% атомов бора растворены в диэлектрической матрице. С другой стороны, бор и литий могут образовывать целый ряд химических соединений B_4Li , $B_{12}Li$, B_4Li_5 , B_6Li_7 , $B_{13}Li$, $B_{14}Li_3$, B_6Li , $B_{19}Li_6$, B_3Li , B_2Li и $B_{11}Li$. Можно предположить, что атомы бора в диэлектрической матрице нанокompозита и диэлектрической прослойке могут выступать как эффективные ловушки перколиру-

ванных атомов лития, участвующих в ионной проводимости. Несколько выбивается из рассмотренной картины структура $M1/(CoFeB)_x(SiO_2)_{100-x}/d-LiNbO_3/M1$, где присутствие атомов B в композите не подавляет U_{res} . Можно предположить, что растворенные атомы бора в аморфном SiO_2 связываются с диэлектрической матрицей с формированием соединения типа боросиликатного стекла и не способны выступать как эффективные ловушки для диффундирующих атомов лития.

Теперь сопоставим полученные результаты по U_{res} и их интерпретацию с ВАХ исследуемых систем. В системах, где бор подавил U_{res} за счет химического взаимодействия с атомами Li, наблюдается гистерезис ВАХ, связанный с электромиграцией вакансий кислорода (рис. 2 и 3, *a*). Там, где U_{res} подавлено за счет введения барьерного слоя Cr, мы не фиксируем биполярного резистивного переключения (рис. 3, *b*). При наличии высоких значений U_{res} биполярное резистивное переключение наблюдается, но оно носит „реверсивный“ вид относительно обычного переключения (рис. 3, *c–e*). Кроме того, временные зависимости индуцированных резистивных состояний в этом случае крайне неустойчивы (рис. 7), например, в случае, когда U_{res} становится незначительной при больших концентрациях металлической фазы в системе $M1/(CoFeB)_x(SiO_2)_{100-x}/d-LiNbO_3/M1$ (рис. 6, позиция 7). Можно наблюдать реверсивный характер ВАХ (рис. 3, *f*), однако индуцированные резистивные состояния достаточно стабильны (рис. 7, *b*), и переключение происходит скорее всего за счет процесса электромиграции катионов Cu.

Заключение

Представленные в работе исследования показали, что наличие атомов Li и B в функциональных слоях мемристорных структур М/НК/Д/М, а также состав металлических контактов оказывают существенное влияние на процессы резистивного переключения.

Так, в структурах $M1/(CoFe)_x(LiNbO_3)_{100-x}/s-LiNbO_3/M1$, $M1/(CoFe)_x(LiNbO_3)_{100-x}/d-LiNbO_3/M1$, $M1/(CoFeB)_x(SiO_2)_{100-x}/d-LiNbO_3/M1$ при $x < 13$ at.% обнаружена значительная (до 16 mV) величина остаточного напряжения после полевого воздействия, обусловленная электромиграцией ионов Li. Это явление приводит к „реверсивному“ виду гистерезиса на зависимостях ВАХ относительно обычного переключения. Кроме того, временные зависимости индуцированных резистивных состояний в этом случае крайне неустойчивы.

В структурах $M1/(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}/s-LiNbO_3/M1$, $M3/(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}/s-LiNbO_3/M3$, содержащих бор, величина остаточного напряжения уменьшается за счет образования химических соединений атомов В с перколированными атомами Li. При отсутствии процессов электромиграции ионов Li основной механизм РП в данных структурах связан с процессами электромиграции вакансий кислорода в слое диэлектрического оксида.

Подавление остаточного напряжения в структуре $M3/(CoFe)_x(LiNbO_3)_{100-x}/s-LiNbO_3/M3$ за счет введения буферной прослойки Cr, не растворяющей Li, приводит к отсутствию биполярного РП в данных структурах.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-19-00171.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Li, M. Hu, Yu. Li, H. Jiang, N. Ge, E. Montgomery, Jm. Zhang, Wh. Song, N. Davila, C. Graves, Zh. Li, J. Strachan, P. Lin, Z. Wang, M. Barnell, Q. Wu, R. Williams, J. Yang, Qf. Xia. *Nature Electr.*, **1**, 52 (2018). DOI: 10.1038/s41928-017-0002-z
- [2] И.Н. Антонов, А.И. Белов, А.Н. Михайлов, О.А. Морозов, П.Е. Овчинников. *Радиотехника и электроника*, **63** (8), 880 (2016). DOI: 10.1134/S003384941808003X [I.N. Antonov, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, O.A. Morozov, P.E. Ovchinnikov. *J. Commun. Technol. Electron.*, **63** (8), 950 (2018). DOI: 10.1134/S106422691808003X]
- [3] A. Serb, J. Bill, A. Khat, R. Berdan, R. Legenstein, T. Prodomakis. *Nat. Commun.*, **7**, 12611 (2016) DOI: 10.1038/ncomms12611
- [4] V.A. Demin, V.V. Erokhin, A.V. Emelyanov, S. Battistoni, G. Baldi, S. Iannotta, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk. *Organic Electron.*, **25**, 16 (2015). DOI: 10.1016/j.orgel.2015.06.015
- [5] A.V. Emelyanov, D.A. Lapkin, V.A. Demin, V.V. Erokhin, S. Battistoni, G. Baldi, A. Dimonte, A.N. Korovin, S. Iannotta, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk. *AIP Advances*, **6**, 111301 (2016). DOI: 10.1063/1.4966257
- [6] К.Э. Никируй, А.В. Емельянов, В.В. Рыльков, А.В. Ситников, В.А. Демин. *Письма в ЖТФ*, **45** (8), 19 (2019).
- [7] D. Ielmini. *Semicond. Sci. Technol.*, **31**, 063002 (2016). DOI: 10.1088/0268-1242/31/6/063002
- [8] J.S. Lee, S. Lee, T.W. Noh. *Appl. Phys. Rev.*, **2** (3), 031303 (2015). DOI: 10.1063/1.4929512
- [9] J.J. Yang, D.B. Strukov, D.R. Stewart. *Nature Nanotech.*, **8**, 13 (2013). DOI: 10.1038/nnano.2012.240
- [10] В.В. Рыльков, С.Н. Николаев, В.А. Демин, А.В. Емельянов, А.В. Ситников, К.Э. Никируй, В.А. Леванов, М.Ю. Пресняков, А.Н. Талденков, А.Л. Васильев, К.Ю. Черноглазов, А.С. Веденеев, Ю.Е. Калинин, А.Б. Грановский, В.В. Тугушев, А.С. Бугаев. *ЖЭТФ*, **153** (3), 424 (2018). DOI: 10.7868/S0044451018030094 [V.V. Rylkov, S.N. Nikolaev, V.A. Demin, A.V. Emelyanov, A.V. Sitnikov, K.E. Nikiruy, V.A. Levanov, M.Yu. Presnyakov, A.N. Taldenkov, A.L. Vasiliev, K.Yu. Chernoglavov, A.S. Vedeneev, Yu.E. Kalinin, A.B. Granovsky, V.V. Tugushev, A.S. Bugaev. *J. Exp. Theor. Phys.*, **126**, 353 (2018). DOI: 10.1134/S1063776118020152]
- [11] В.А. Леванов, А.В. Емельянов, В.А. Демин, К.Э. Никируй, А.В. Ситников, С.Н. Николаев, А.С. Веденеев, Ю.Е. Калинин, В.В. Рыльков. *Радиотехника и электроника*, **63** (5), 489 (2018). DOI: 10.7868/S0033849418050145 [V.A. Levanov, A.V. Emelyanov, V.A. Demin, K.E. Nikirui, A.V. Sitnikov, S.N. Nikolaev, A.S. Vedeneev, Yu.E. Kalinin, V.V. Rylkov. *J. Commun. Technol. Electron.*, **63** (5), 491 (2018). DOI: 10.1134/S1064226918050078]
- [12] К.Э. Никируй, А.В. Емельянов, В.А. Демин, В.В. Рыльков, А.В. Ситников, П.К. Кашкаров. *Письма в ЖТФ*, **44** (10), 20 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.10.46095.17099 [K.E. Nikiruy, A.V. Emelyanov, V.A. Demin, V.V. Rylkov, A.V. Sitnikov, P.K. Kashkarov. *Tech. Phys. Lett.*, **44**, 416 (2018). DOI: 10.1134/S106378501805022X]
- [13] V.V. Rylkov, A.V. Sitnikov, S.N. Nikolaev, V.A. Demin, A.N. Taldenkov, M.Yu. Presnyakov, A.V. Emelyanov, A.L. Vasiliev, Yu.E. Kalinin, A.S. Bugaev, V.V. Tugushev, A.B. Granovsky. *JMMM*, **459**, 197 (2018). DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.022
- [14] V.V. Rylkov, S.N. Nikolaev, K.Y. Chernoglavov, V.A. Demin, M.Yu. Presnyakov, A.L. Vasiliev, V.V. Tugushev, A.B. Granovsky, A.V. Sitnikov, Yu.E. Kalinin, N.S. Perov, A.S. Vedeneev. *Phys. Rev. B*, **95** (14), 144202 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.95.144202
- [15] А.В. Ситников, И.В. Бабкина, Ю.Е. Калинин, А.Е. Никонов, М.Н. Копытин, А.Р. Шакуров, О.И. Ремизова, Л.И. Янченко. *ЖТФ*, **92** (9), 1382 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.09.52930.94-22
- [16] Ю.Е. Калинин, А.Н. Ремизов, А.В. Ситников. *ФТТ*, **46** (11), 2076 (2004). [Yu.E. Kalinin, A.N. Remizov, A.V. Sitnikov. *Phys. Solid State*, **46** (11), 2146 (2004). DOI: 10.1134/1.1825563]
- [17] N. Domracheva, M. Caporali, E. Rentschler. *Novel Magnetic Nanostructures: Unique Properties and Applications* (Elsevier, 2018)
- [18] И.А. Кедринский, В.Г. Яковлев. *Li-ионные аккумуляторы* (Плаган, Красноярск, 2002)
- [19] J. Rahn, E. Hüger, L. Dörner, B. Ruprecht, P. Heitjans, H. Schmidt. *Z. Phys. Chem.*, **226**, 439 (2012). DOI: 10.1524/zpch.2012.0214
- [20] Н.П. Лякишева. *Диаграммы состояния двойных металлических систем* (Машиностроение, М., 1997)
- [21] R. Rupp, B. Caets, A. Vantomme, J. Fransaer, A. Vlad. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 5206 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b02014
- [22] D.M. Gruen, A.R. Krauss, S. Susman, M. Venugopalan, M. Ron. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1** (2), 924 (1983). DOI: 10.1116/1.572152