

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,<sup>1,2</sup> Ю.Е. Калинин,<sup>1</sup> И.В. Бабкина,<sup>1</sup> А.Е. Никонов,<sup>1</sup> М.Н. Копытин,<sup>1</sup> Л.И. Янченко,<sup>1</sup> А.Р. Шакуров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Национальный 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  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{LiNbO}_3$ . 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  $\sim 100$  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  $\sim 1000$  nm в течение 30 min, после чего повторяли операцию нанесения Cr ( $\sim 100$  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  $240 \times 48$  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  $\text{LiNbO}_3$  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  $\sim 5$  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  $\approx 250$  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.

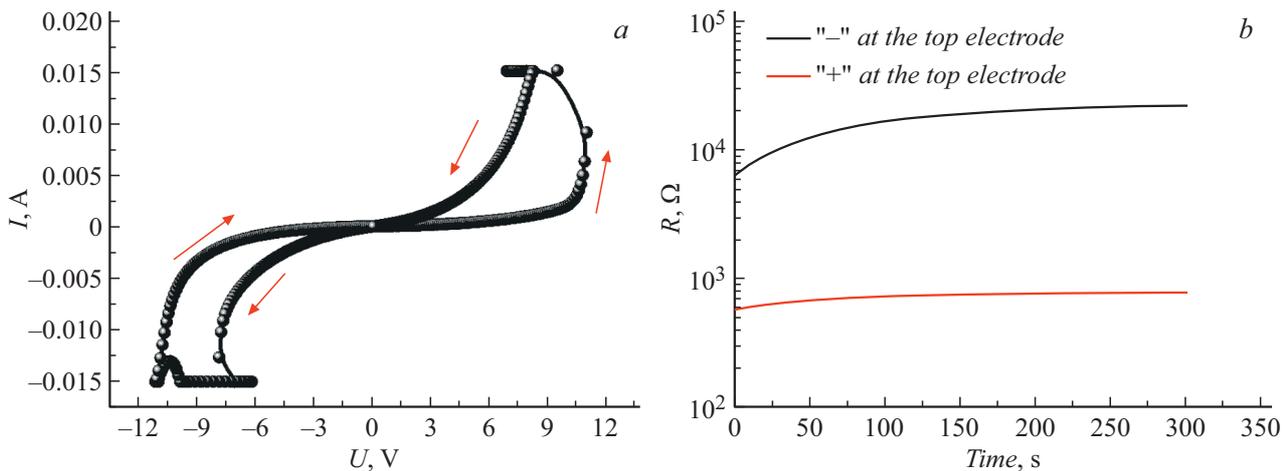


Рис. 2. ВАХ (а) и временная зависимость индуцированных резистивных состояний (б) мемристивных структур  $M3/(CoFeB)_{8.5}(LiNbO_3)_{91.5}/s-LiNbO_3/M3$ .

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.%.

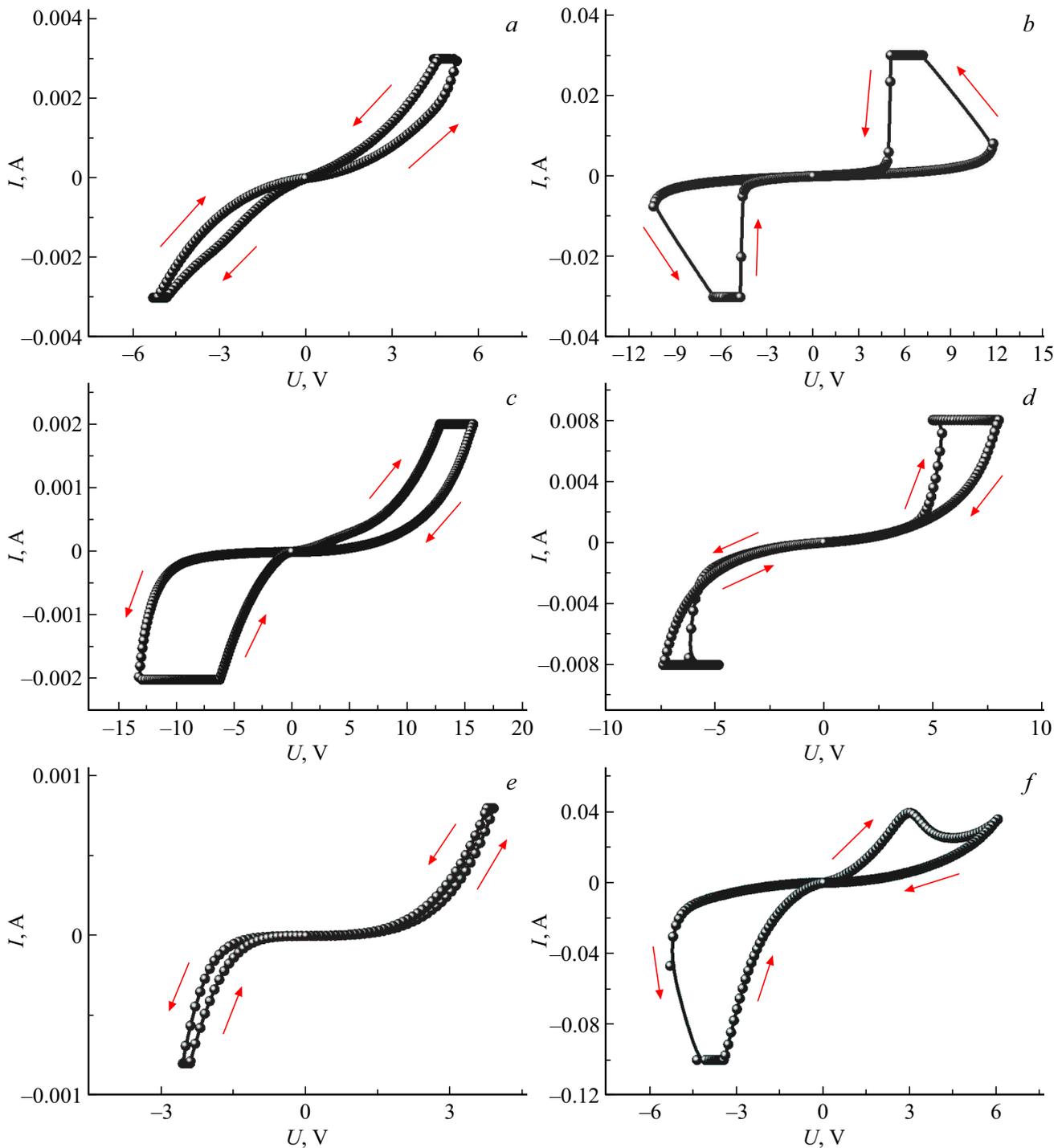
Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур М/НК/Д/М и их мемристивных свойств проводили с помощью многофункционального источника-измерителя Keithley 2450 и аналитической зондовой станции в режиме ограничения тока. Величину остаточного напряжения фиксировали универсальным вольтметром В7-78/1. 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  $\sim 10$  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  $d-LiNbO_3$  вместо  $s-LiNbO_3$  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).

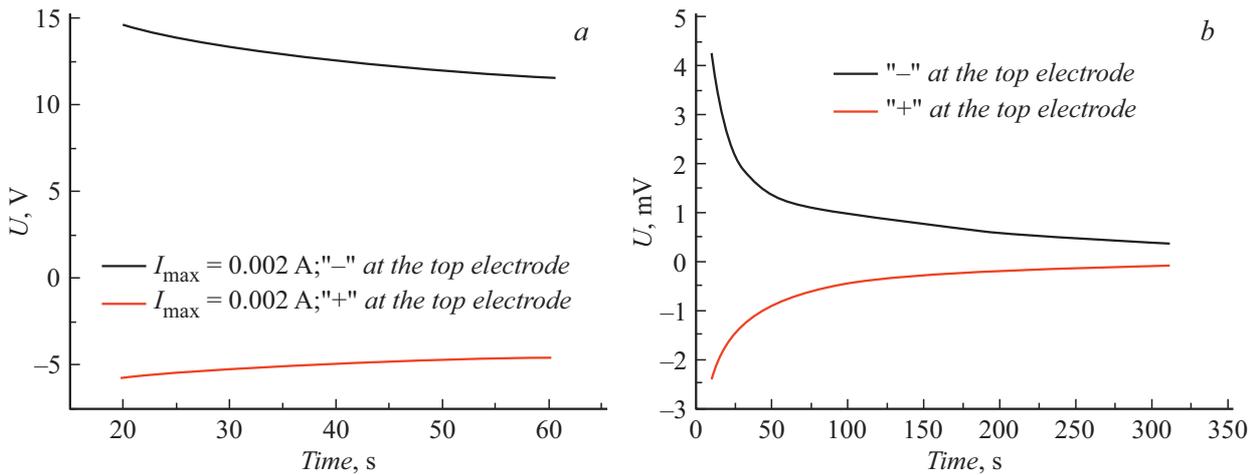
Такое разнообразие характеристик должно иметь физическое обоснование. При внимательном рассмотрении состава и топологии исследуемых структур мы можем выделить элементы, входящие в состав литий-ионных аккумуляторов [18]. Для их работы необходимо наличие атомов Li, среды, в которой ионы Li могут перемещаться,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



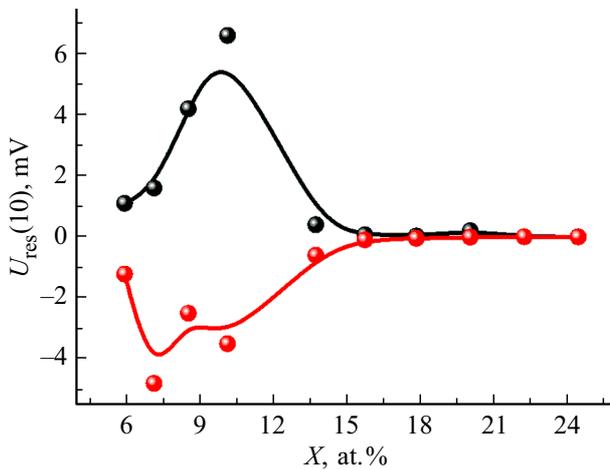
**Рис. 3.** ВАХ мемристорных структур: *a* — M1/(CoFeB)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/s-LiNbO<sub>3</sub>/M1, *b* — M3/(CoFe)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/s-LiNbO<sub>3</sub>/M3, *c* — M1/(CoFe)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/s-LiNbO<sub>3</sub>/M1, *d* — M1/(CoFe)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/d-LiNbO<sub>3</sub>/M1, *e* — M1/(CoFeB)<sub>8.5</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>91.5</sub>/d-LiNbO<sub>3</sub>/M1, *f* — M1/(CoFeB)<sub>13.7</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>84.3</sub>/d-LiNbO<sub>3</sub>/M1.

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

комнатной температуре [20], невысокий коэффициент диффузии, который можно разделить на решеточный ( $D_0 = 3.9 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s;  $E_a = 0.68$  eV) и зернограничный ( $D_0 = 1.5 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/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)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/s-LiNbO<sub>3</sub>/M1.

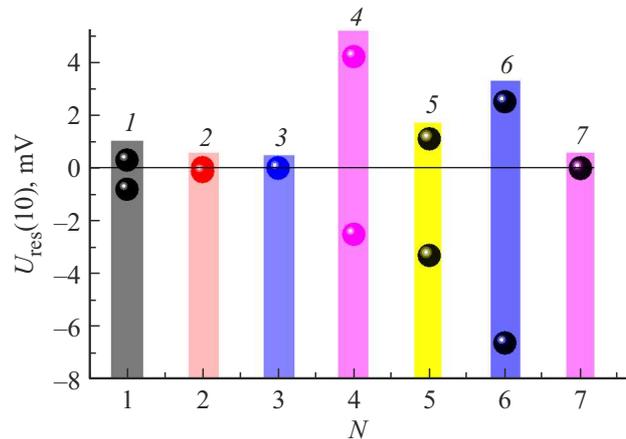


**Рис. 5.** Концентрационные зависимости остаточного напряжения через 10 s после полевого воздействия на структуру M1/(CoFe)<sub>x</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>/s-LiNbO<sub>3</sub>/M1.

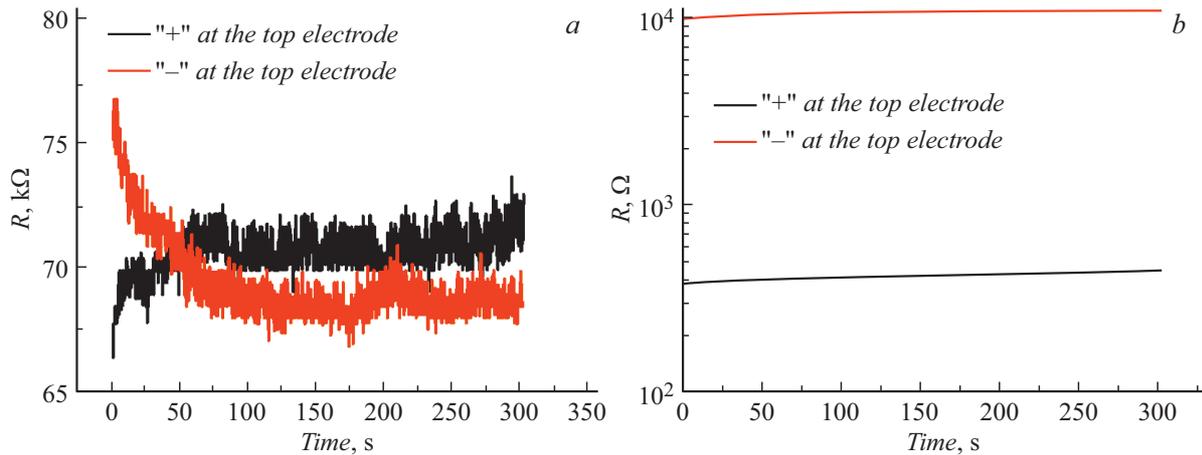
слое медного электрода, что связывали с повышенной концентрацией поверхностных дефектов [22]. В нашем случае процесс ионной очистки перед напылением функциональных слоев является процессом, вносящим дополнительные дефекты в приповерхностный слой металлического контакта. Исходя из этого, можно предположить, 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 O<sub>2</sub>. Следовательно, некоторая часть кобальта может находиться в окисленном состоянии. Оксид кобальта и образующееся на его основе соединение LiCoO<sub>2</sub> 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)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/s-LiNbO<sub>3</sub>/M1 (ВАХ рис. 3, c), приведены на рис. 4.

Несмотря на то что после процесса зарядки и до измерения остаточного напряжения (U<sub>res</sub>) проходит ~ 10 s и контакты в этот промежуток времени короткозамкнуты, мы фиксируем достаточно большое значение U<sub>res</sub>(t) ~ 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/(CoFe)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/s-LiNbO<sub>3</sub>/M3,  
 2 — M1/(CoFe)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/s-LiNbO<sub>3</sub>/M1,  
 3 — M3/(CoFe)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/s-LiNbO<sub>3</sub>/M3,  
 4 — M1/(CoFe)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/s-LiNbO<sub>3</sub>/M1,  
 5 — M1/(CoFe)<sub>8.5</sub>(LiNbO<sub>3</sub>)<sub>91.5</sub>/d-LiNbO<sub>3</sub>/M1,  
 6 — M1/(CoFe)<sub>8.5</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>91.5</sub>/d-LiNbO<sub>3</sub>/M1,  
 7 — M1/(CoFe)<sub>13.7</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>84.3</sub>/d-LiNbO<sub>3</sub>/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 мемристивных 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