

13,16

Структурные и электрофизические свойства композитных мемристоров на основе матрицы LiNbO_3 с разными наногранулами: Co-Fe-V и CoFe

© К.Ю. Черноглазов¹, Р.Г. Чумаков¹, Е.В. Храмов¹, К.Э. Никируй¹, А.В. Ситников^{1,2},
В.А. Демин¹, Э.М. Пашаев¹, В.В. Рыльков^{1,3}

¹ НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

² Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

³ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Фрязино, Московск. обл., Россия

E-mail: expe28@gmail.com

Поступила в Редакцию 21 июня 2023 г.

В окончательной редакции 21 июня 2023 г.

Принята к публикации 22 июня 2023 г.

Выполнены сравнительные исследования свойств мемристивных структур металл/нанокомпозит/металл (М/НК/М) на базе НК, состоящих из матрицы LiNbO_3 и разных металлических гранул Co-Fe-V или CoFe . Структуры М/НК/М были получены с использованием ионно-лучевого распыления из составных мишеней $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20}\text{-LiNbO}_3$ и $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}\text{-LiNbO}_3$ на ситалловых подложках. Такие же слои НК были синтезированы на подложках из полиимида для исследования структурных особенностей методом спектроскопии тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (XAFS). Данные XAFS показывают идентичную кристаллическую структуру гранул в обоих типах НК, указывая на то, что значительная часть атомов В при синтезе НК оказывается в изолирующей матрице, образуя оксид типа V_2O_3 , что подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. При этом в слоях не наблюдается металлического состояния ниобия. Оба типа структур М/НК/М демонстрируют резистивные переключения (РП), однако, в случае НК с бором эффект РП проявляется значительно сильнее, что объясняется существенной ролью в РП вакансий кислорода, образованных при окислении бора.

Ключевые слова: мемристоров, металл-диэлектрические нанокompозиты, резистивное переключение, нейроморфные системы, источник синхротронного излучения, XAFS, РФЭС.

DOI: 10.21883/FTT.2023.09.56259.118

1. Введение

В настоящее время наблюдается значительный интерес к изучению мемристивных структур типа металл-диэлектрик-металл (МДМ), демонстрирующих обратимые эффекты резистивного переключения (РП), в связи с перспективами их использования для создания элементов многоуровневой памяти и массивов мемристоров в матричном исполнении, имитирующих синапсы при построении нейроморфных вычислительных систем (НВС), нацеленных на решение задач искусственно интеллекта [1–4].

Эффекты РП в структурах МДМ обычно обусловлены процессами электромиграции вакансий кислорода (анионов) или катионов металлов [1–3]. В результате в диэлектрическом (оксидном) слое образуются (или разрушаются) нитевидные проводящие каналы (филаменты/мостики), а структура переключается соответственно в низкоомное (LRS) или высокоомное (HRS) состояния. Характер формирования филаментов в значительной степени случаен, что является одной из основных при-

чин деградации свойств МДМ мемристоров при циклических РП [1,2]. И хотя в настоящее время известны мемристоровы другого типа (не „филаментного“) (например, основанные на фазовом переходе между аморфным и кристаллическим состояниями материала или сегнетоэлектрической переполаризации диэлектрика [1,3]), наибольший интерес все-таки проявляется к оксидным (ионным) МДМ-структурам как к системам, которые могут обладать многоуровневым характером РП при больших временах хранения резистивных состояний, а также довольно технологичны в изготовлении и могут быть легко интегрируемы в современную микроэлектронную технологию [1,2,5].

Недавно нами были обнаружены и исследованы эффекты многоуровневого РП в структурах металл/нанокомпозит/металл (М/НК/М) на основе НК $(\text{Co-Fe-V})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ с кристаллическими гранулами $\text{Co}_z\text{Fe}_{1-z}$ ($z < 0.6$) с возможным включением в них атомов В. Установлено, что гранулы имеют размер около 3 nm и обладают ОЦК-структурой с постоянной элементарной ячейки $a_c = 0.29 \text{ nm}$ [6,7] (мы

будем обозначать такие гранулы как Co-Fe-B). Данные магнитных измерений свидетельствовали также о значительном содержании диспергированных атомов Fe и Co в изолирующей матрице LiNbO_{3-y} [6–8]. Высокая пластичность структур (более 256 состояний РП) позволила продемонстрировать высокую эффективность их использования в качестве биоподобных синапсов при реализации НВС [9–11]. Обнаруженные особенности РП-структур М/НК/М были объяснены в рамках развитой модели многофиламентного механизма РП [7], основанной на представлениях о нуклеации диспергированных атомов вокруг перколяционных цепочек наногранул и образовании низкоомных нитевидных наноканалов (филаментов) к интерфейсному слою LiNbO_3 (LNO), формируемому у нижнего электрода структур и определяющему их резистивное состояние. В [6,7] была также отмечена потенциально важная роль атомов бора в достижении высокой устойчивости структур к циклическим РП (более 10^5). Бор при синтезе НК может оказываться вне гранул (в силу повышенной диффузионной подвижности и высокой химической активности бора), образуя оксид типа B_2O_3 и способствуя формированию значительного количества кислородных вакансий в матрице LiNbO_{3-y} . Однако, этот вопрос не был изучен в [6,7], поскольку его решение требовало специальных образцов и синхротронных методов их исследования.

В настоящей работе выполнены сравнительные исследования мемристивных свойств М/НК/М образцов на базе НК $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ и $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$, полученных из разных составных мишеней $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}\text{-LiNbO}_3$ и $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}\text{-LiNbO}_3$ соответственно. Кроме того, с использованием синхротронных методов изучены структурные особенности НК-пленок, которые были синтезированы на подложках из полиимида в тех же условиях, что и М/НК/М-образцы. В итоге показано, что кристаллическая структура гранул в обоих типах НК оказывается одинаковой, что свидетельствует о том, что значительная часть атомов В при синтезе НК уходит в изолирующую матрицу, образуя оксид типа B_2O_3 . При этом РП в данных структурах проявляются значительно сильнее.

2. Образцы и методика их исследования

Структуры М/НК/М и НК-пленки (свидетели) на основе матрицы LiNbO_3 с разными металлическими гранулами Co-Fe-B или CoFe получены методом ионно-лучевого распыления из составных мишеней $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}\text{-LiNbO}_3$ и $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}\text{-LiNbO}_3$, соответственно (детали см. в [6,7]). Отметим, что бор является известным аморфизатором для сплава CoFe . В частности, при содержании бора в литом сплаве $(\text{CoFe})\text{-B}$ на уровне $\approx 20 \text{ at.}\%$ полученные при его распылении тонкие пленки $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ являются аморфными при сохранении их „металлических“ свойств [12,13].

Использовались вытянутые прямоугольные композитные мишени, изготовленные из пластин ($280 \times 80 \times 15 \text{ mm}^3$) литых сплавов $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ с неравномерно расположенными на них 16 полосками LiNbO_3 размером $10 \times 80 \text{ mm}^2$. Осаждение НК осуществлялось в одинаковых условиях на подложки из полиимида (каптона) и ситалла размером $60 \times 48 \text{ mm}^2$ при комнатной температуре. Подложки ситалла были предварительно покрыты трехслойной металлической пленкой Cr/Cu/Cr толщиной $\approx 1 \text{ mkm}$, играющей роль нижнего электрода. Неравномерное расположение на поверхности композитных мишеней навесок из LiNbO_3 позволяло в едином цикле формировать НК с различным соотношением металлической фазы в диапазоне $x \approx 10\text{--}20 \text{ at.}\%$ вдоль длинной стороны подложек (60 mm).

Скорость осаждения НК составляла 15 nm/min . При этом образцы — свидетели на каптоновых подложках (для исследований структурных особенностей НК с использованием источника синхротронного излучения) осаждались в течении 270 min (толщина НК пленок d составляла $\approx 4 \text{ mkm}$).

В случае конденсаторных структур М/НК/М толщина слоя НК $d \approx 0.45 \text{ mkm}$. При этом НК осаждался через теневую маску с периодически расположенными отверстиями диаметром 5 mm . После этого формировались (также через теневую маску) верхние электроды из пленки Cr/Cu/Cr площадью $0.5 \times 0.2 \text{ mm}^2$.

Элементный состав НК определялся методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) с использованием приставки Oxford INCA Energy 250 на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV. Отметим, что введение однозначного определения величины x в нашем случае не представляется возможным по той причине, что существующими методами ЭРМ невозможно выявить какая часть бора при росте НК оказывается в металлических гранулах, а какая часть в оксидной матрице (см. [14]). Поэтому для определенности ниже мы будем приводить значение x , найденное по данным ЭРМ с использованием формулы НК, отражающей состав мишени, т.е. $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ (т.е. также как в [6,7,14]).

Изучение структурных особенностей НК-пленок $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ и $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ было проведено методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и анализа тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS). С учетом имеющихся данных электронной микроскопии [6,7] по структуре гранул $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}$ ($y < 0.6$) основное внимание при анализе спектров XAFS уделялось изучению состояний атомов Co, Fe и B, диспергированных в матрице LiNbO_{3-y} , а также формирующих возможно окисленную оболочку гранул. Кроме того, отметим, что для анализа соединений типа $\text{Co}_z\text{Fe}_{1-z}$ ($z < 0.6$) необходимо совместное моделирование на двух краях с отдельными путями рассеяния Co-Co ,

Fe–Fe, Co–Fe и Fe–Co. В данном случае оно оказывается затруднительным из-за низкого качества спектров для края Fe и тем, что заряд атомов Co и Fe отличается на единицу, и, следовательно, они трудноразличимы при анализе EXAFS.

Измерения спектров XPS проводились с помощью полусферического энергоанализатора PHIIBOS 150 при возбуждении энергией фотонов 1486.61 eV. Для всех образцов были измерены обзорные спектры, которые показали сильное углеродное загрязнение поверхности образцов, вызванное долгой их экспозицией в атмосфере. Для удаления углеродного загрязнения и исследования глубинных слоев НК-пленок было проведено удаление поверхностной части образца ионами аргона. Чистка поверхности осуществлялась ионами аргона с энергией 1500 eV в течение 30 min, что приводило к удалению поверхностного слоя толщиной около 60 nm. Измерение обзорных спектров после ионной чистки показало отсутствие следов углерода и значительный рост интенсивности пиков, отвечающих химическому составу образцов.

Для исследования структурных свойств НК-пленок методами поглощения синхротронного излучения на пластинах были выбраны две области размером $1 \times 0.3 \text{ mm}^2$ с различным содержанием металла $x \approx 12 \text{ at.}\%$ (#1) и $18.5 \text{ at.}\%$ (#2) (при $x \approx 18.5 \text{ at.}\%$ в мемристинных образцах М/НК/М наблюдаются достаточно сильные эффекты РП).

Измерения спектров XAFS были выполнены на экспериментальной станции „Структурное материаловедение“ (СТМ) Курчатовского источника синхротронного излучения [15,16]. Спектры измерялись в режиме пропускания при помощи ионизационных камер, заполненных воздухом, и однокристалльного монохроматора Si (111) с вырезом („бабочка“) и энергетическим разрешением порядка 1 eV. Токи ионизационных камер измеряли пикоамперметрами Keithley. При измерениях пленочных образцов-свидетелей варьировали толщину каждого образца, складывая пленку в несколько слоев, и подбирали экспериментально толщину таким образом, чтобы логарифм скачка поглощения на крае был не меньше 0.3 при коэффициенте поглощения выше края не более 3. Для обработки спектров использовали программный пакет IFEFFIT [17,18]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали с весовым коэффициентом $kw = 2$ в диапазоне волновых чисел $k = 2-12 \text{ \AA}^{-1}$ для K-края Co и в диапазоне $k = 2-10 \text{ \AA}^{-1}$ для K-края Fe (диапазон ограничен из-за близости к краю Co со стороны высоких энергий).

Исследования ВАХ структур М/НК/М и их мемристинных свойств проводили с использованием многофункционального источника-измерителя NI PXIe-4140 (National Instruments) и аналитической зондовой станции PM5 (Cascade Microtech), снабженной системой PSM-100 (Motic), позволяющей осуществлять микрометрическое перемещение зондов. Вольт-амперные характеристики М/НК/М-структур измеряли при заземленном нижнем электроде и развертке напряжения сме-

щения U верхнего электрода по линейно-ступенчатому закону в последовательности от $0 \rightarrow +U_0 \rightarrow -U_0 \rightarrow 0 \text{ В}$ ($U_0 = 5 \text{ В}$) с шагом 0.1 V и его длительностью 50 ms. Число циклов развертки можно было периодически повторять. Изучение выносливости структур к деградации при циклических переключениях (endurance) проводили при последовательной подаче импульсов напряжения длительностью 100 ms: $U_{set} \rightarrow U_r \rightarrow U_{res} \rightarrow U_r$, где $U_{set} = +4 \text{ В}$ — напряжение записи, переводящее структуру в низкоомное состояние, $U_r = 0.5 \text{ В}$ — напряжение чтения и $U_{res} = -4 \text{ В}$ — напряжение стирания (reset) или возвращения структуры в исходное состояние ($U_{res} \approx -U_{set}$). Измерения выполняли при комнатной температуре в автоматизированном режиме с помощью специально разработанного программного обеспечения в среде LabVIEW.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Спектры тонкой структуры рентгеновского поглощения

Для исследования локальной структуры металлических гранул были использованы методы спектроскопии поглощения рентгеновского излучения. Спектры поглощения рентгеновского излучения вблизи краевой структуры (XANES) на K-краях Fe для образцов НК с наногранулами из CoFe и Co–Fe–B на подложках из каптона, полученные в двух локальных областях #1 ($x \approx 12 \text{ at.}\%$) и #2 ($x \approx 18.5 \text{ at.}\%$), показаны на рис. 1. Образцы демонстрируют одинаковую степень окисления железа (+2).

В НК-образцах с гранулами CoFe для разных областей #1 и #2 пленки локальная структура железа отличается слабо. Спектры XANES и трансформанты EXAFS (рис. 2) совпадают между собой. Особенности XANES выражены довольно сильно, а в трансформанте EXAFS видна вторая координационная сфера. Это означает, что локальная структура железа хорошо упорядочена.

В образцах с гранулами Co–Fe–B различия между областями #1 и #2 пленки более заметны и выражены в том, что локальное окружение в области пластины #1 ($x \approx 12 \text{ at.}\%$) более упорядочено: пик первой координационной сферы выше, а особенности XANES — резче (кроме предпика $1s - 5d$, интенсивность которого падает). Положения особенностей спектров и трансформант — сходные, т.е. качественных различий локальной структуры не наблюдается.

Различия между образцами с гранулами CoFe и Co–Fe–B по данным XAFS выражаются в том, что в случае гранул CoFe иная, более упорядоченная локальная структура с выраженной второй координационной сферой, чем в случае гранул Co–Fe–B, что объясняется аморфизирующим влиянием остаточных атомов бора в гранулах, содержание которых, однако, заведомо меньше 20 at.%.

Также были получены спектры XANES на K -краях Co в двух областях #1 и #2 пленок НК с гранулами $CoFe$ и $Co-Fe-B$ (рис. 3). В образцах с гранулами $CoFe$ для областей пластины #1 и #2 локальная структура кобальта отличается слабо, как и в случае локальной структуры Fe для спектров XANES на K -крае (рис. 1). Спектры XANES и трансформанты EXAFS (рис. 4) совпадают между собой. Иными словами форма спектров XANES на краях Co и Fe в образцах $(CoFe)_x(LiNbO_{3-y})_{100-x}$ с $x \approx 12$ и $18.5 \text{ at.}\%$ сходна. Это означает, что атомы Co и Fe имеют одинаковую локальную и электронную структуру. Видны две координационные сферы — кислородная, и еще одна более дальняя.

В образцах с гранулами $Co-Fe-B$ различия между областями НК-пленки #1 и #2 более заметны (см. рис. 3 и 4). В области #1 ($x \approx 12 \text{ at.}\%$) пленки видны две координационные сферы. Вторая сфера имеет меньший радиус, чем в случае образца с гранулами $CoFe$. Мы предполагаем, что это кислородная сфера для Co с

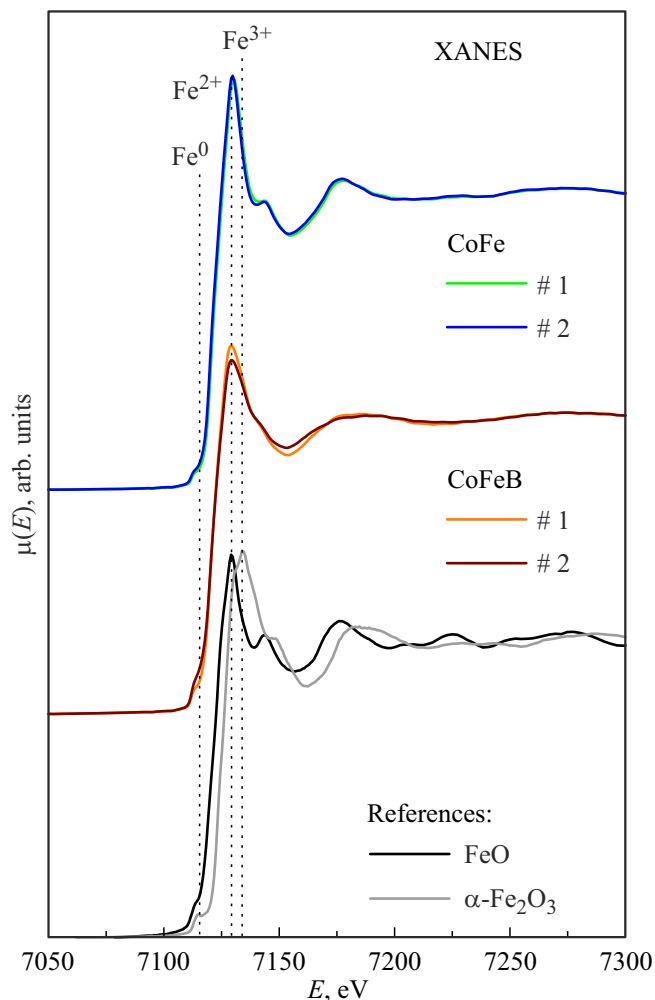


Рис. 1. Спектры XANES на K -краях Fe , полученные в двух областях #1 и #2 для образцов нанокompозитов с гранулами $CoFe$ и $Co-Fe-B$, а также для сравнения стандарта FeO . Штриховой прямой показаны положения „белой линии“ для разных степеней окисления железа.

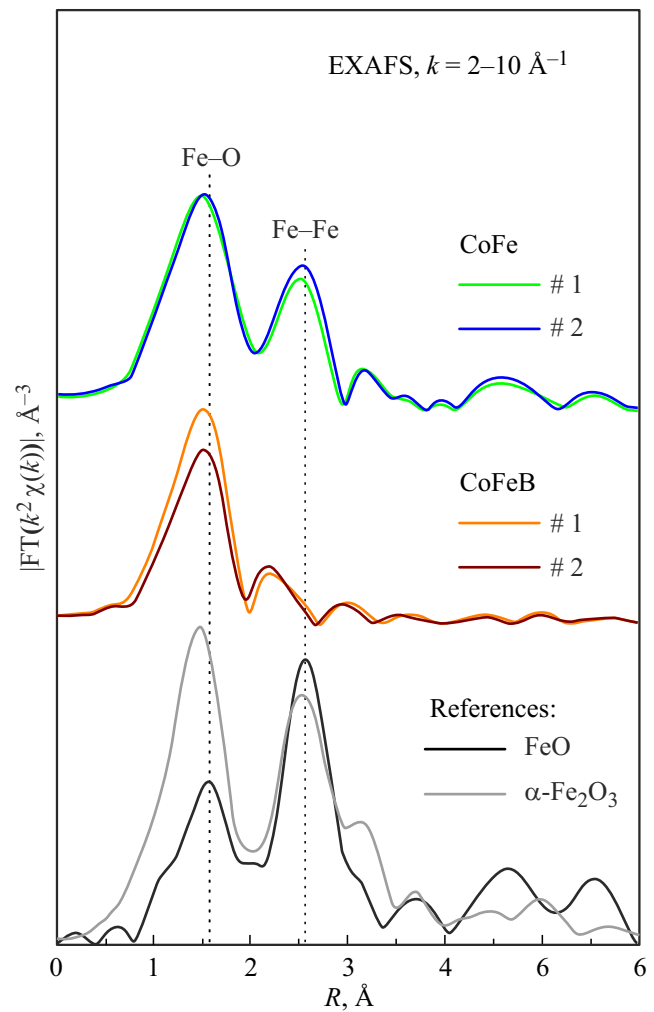


Рис. 2. Рассчитанные Фурье-трансформанты спектров EXAFS, полученные на K -краях Fe в двух областях #1 и #2 для образцов нанокompозитов с гранулами $CoFe$ и $Co-Fe-B$, а также для сравнения стандарта FeO .

меньшей степенью окисления, т.к. для области #2 ($x \approx 18.5 \text{ at.}\%$) сфера с тем же радиусом является первой. При этом край поглощения сдвинут в меньшие энергии.

Результаты моделирования Фурье-трансформант EXAFS на краях поглощения Co и Fe показаны в табл. 1 и 2. Для гранул $CoFe$ в области #1 оба края описываются структурными моделями оксидов с кубической решеткой в диапазоне межатомных расстояний до 4 \AA . Наблюдается рассеяние на трех координационных сферах — двух кислородных и одной заселенной атомами металла. Для первой сферы координационное число ($KЧ$) соответствует объемному значению (6), для второй и третьей — уменьшено, особенно для края железа. Таким образом, локальное окружение атомов железа в области #1 для НК с гранулами $CoFe$ менее упорядочено, чем окружение кобальта.

Таблица 1. Результаты моделирования EXAFS-спектров на *K*-крае Fe в диапазоне $R = 1-4 \text{ \AA}$ (НК с гранулами CoFe) и $R = 1-3 \text{ \AA}$ (НК с гранулами Co-Fe-B). (Здесь N — координационное число (КЧ), R — межатомное расстояние, σ^2 — фактор Дебая, R_f — невязка (R -фактор).

Образец	Путь рассеяния	N	$R, \text{ \AA}$	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$R_f, \%$
CoFe # 1	Fe-O	6.0 ± 1.0	2.03 ± 0.01	0.0125	1.9
	Fe-Fe	4.7 ± 1.5	2.99 ± 0.01	0.0125	
	Fe-O	5.5 ± 2.1	3.67 ± 0.04	0.0125	
CoFe # 2	Fe-O	6.0 ± 1.0	2.04 ± 0.01	0.0122	1.3
	Fe-Fe	5.8 ± 1.4	3.00 ± 0.01	0.0134	
	Fe-O	5.5 ± 1.6	3.67 ± 0.03	0.0122	
Co-Fe-B # 1	Fe-O	3.8 ± 0.4	1.99 ± 0.01	0.0052	0.9
	Fe-Fe	0.3 ± 0.4	2.60 ± 0.06	0.0019	
Co-Fe-B # 2	Fe-O	4.1 ± 0.4	2.00 ± 0.01	0.0062	1.5
	Fe-Fe	0.5 ± 0.4	2.59 ± 0.02	0.0059	

Таблица 2. Результаты моделирования EXAFS-спектров на *K*-крае Co в диапазоне $R = 1-4 \text{ \AA}$ (НК с гранулами CoFe) и $R = 1-3 \text{ \AA}$ (НК с гранулами Co-Fe-B)

Образец	Путь рассеяния	N	$R, \text{ \AA}$	$\sigma^2, \text{ \AA}^2$	$R_f, \%$
CoFe # 1	Co-O	6.0 ± 1.0	$2.04 \pm$	0.0083	1.3
	Co-Co	7.3 ± 2.7	$2.99 \pm$	0.0159	
	Co-O	8.0 ± 2.5	$3.61 \pm$	0.0159	
CoFe # 2	Co-O	6.0 ± 1.0	2.03 ± 0.01	0.0077	0.9
	Co-Co	11.9 ± 7.0	2.98 ± 0.03	0.0150	
	Co-O	7.8 ± 5.1	3.58 ± 0.09	0.0150	
	Co-Co	0.5 ± 1.5	2.56 ± 0.09	0.0033	
Co-Fe-B # 1	Co-O	6.0 ± 1.0	1.99 ± 0.03	0.0063	1.0
	Co-Co	7.0 ± 2.4	2.40 ± 0.03	0.0125	
Co-Fe-B # 2	Co-O	1.7 ± 1.2	1.96 ± 0.06	0.0066	0.9
	Co-Co	5.6 ± 1.6	2.39 ± 0.02	0.0115	

Для образца с гранулами CoFe в области #2 результат по краю Fe аналогичен области #1. По краю Co попытка моделировать спектр только структурой оксида приводит к большим значениям невязки (2% и выше). Наибольшее расхождение модельной и экспериментальной кривых наблюдается в области $2-3 \text{ \AA}$, где находятся пики первой координационной сферы металлов. Введение в модель дополнительного пути рассеяния „металл-металл“ существенно уменьшает невязку, но приводит к большим погрешностям в определении параметров. В случае координационного числа „металл-металл“ погрешность превышает само число. Таким образом, для образца с гранулами CoFe в области #2

EXAFS указывает на частичное восстановление кобальта вне гранул, но подтвердить его невозможно из-за недостаточной точности определения соответствующего КЧ.

Для пленки с гранулами Co-Fe-B мы предполагаем восстановление Co (полное или частичное) в матрице LiNbO_{3-y} и оболочке гранул и разупорядочение локальной структуры Fe, которое тоже может сопровождаться частичным восстановлением. Поэтому мы использовали два пути рассеяния на обоих краях поглощения — „металл-кислород“ и „металл-металл“. В случае *K*-края Co результаты моделирования согласуются с качественным анализом данных EXAFS: кислородное КЧ снижается, а металлическое — увели-

чивается до значений, близких к объемному ($N_{\text{bulk}} = 8$), что означает формирование крупных частиц металла. Тем не менее, даже в области #2 кислородное КЧ — ненулевое, т.е. полного восстановления кобальта вне гранул не происходит. В случае края железа пик, соответствующий металлической координационной сфере, не наблюдается визуально, но значения КЧ Fe-Fe для обеих областей (#1 и #2) отличны от нуля, причем для области #2 значение КЧ превышает соответствующую погрешность. Это означает, что в области #2 НК-образцов $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ вне гранул Co-Fe-B восстанавливается не только кобальт, но и небольшая доля железа.

Таким образом, по данным EXAFS в обеих областях образца $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ железо вне гранул находится в форме наноразмерного оксида, хотя в области #2 структура оксида менее упорядочена. То же верно и для локального окружения кобальта. При

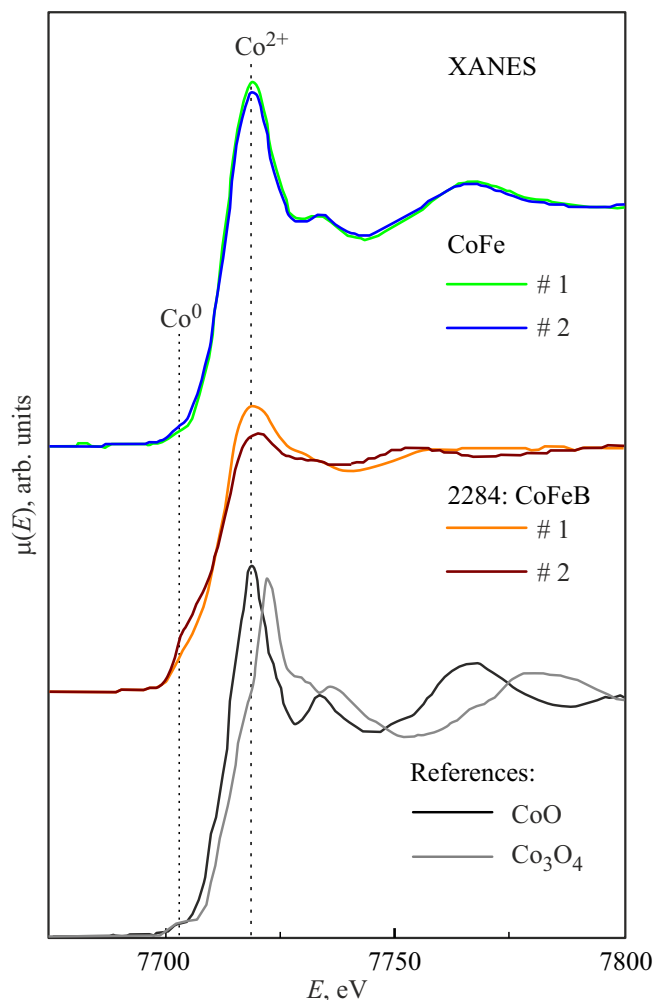


Рис. 3. Спектры XANES на K -краях Co, полученные в двух областях #1 и #2 для образцов нанокompозитов с гранулами CoFe и Co-Fe-B, а также для сравнения стандарта CoO. Штриховой прямой показаны положения „белой линии“ для разных степеней окисления кобальта.

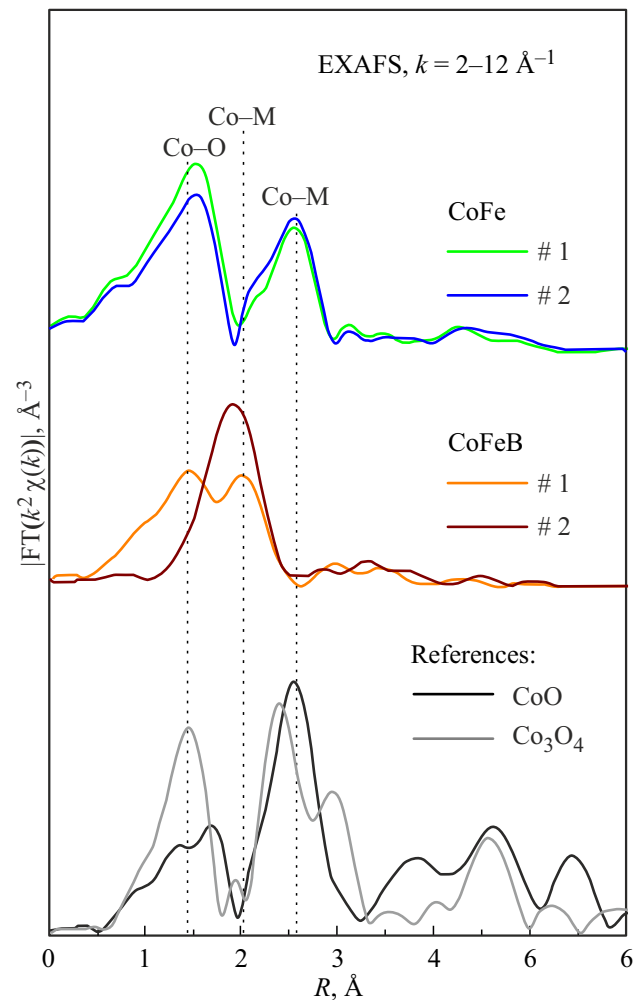


Рис. 4. Рассчитанные Фурье-трансформанты спектров EXAFS, полученные на K -краях Co в двух областях #1 и #2 образцов нанокompозитов с гранулами CoFe и Co-Fe-B, а также для сравнения стандарта CoO.

этом в области #2 не исключается восстановление небольшой доли Co до металла. Вероятной причиной появления такого поведения атомов Fe и Co является формирование у гранул CoFe окисленной оболочки.

Для образца $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ железо находится в кислородном окружении, но его локальная структура сильно разупорядочена по сравнению с НК на основе гранул CoFe. При этом не исключается (в области #2 — подтверждается) частичное восстановление железа. Кобальт восстанавливается до металла — в области #1 частично, в области #2 — почти полностью.

3.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия нанокompозитных пленок

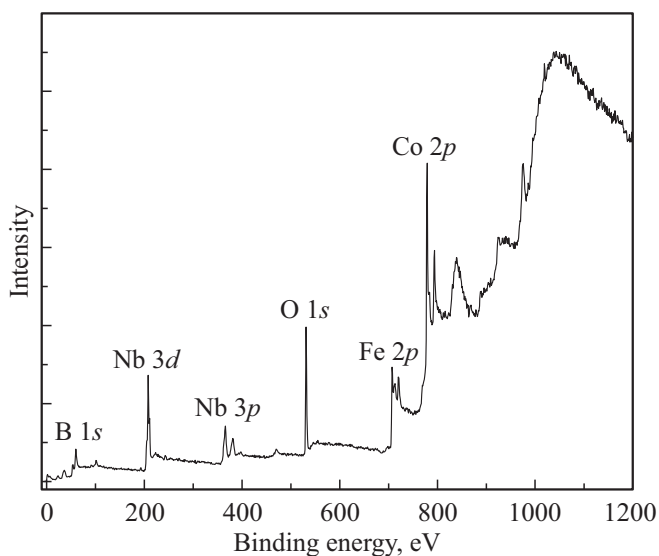
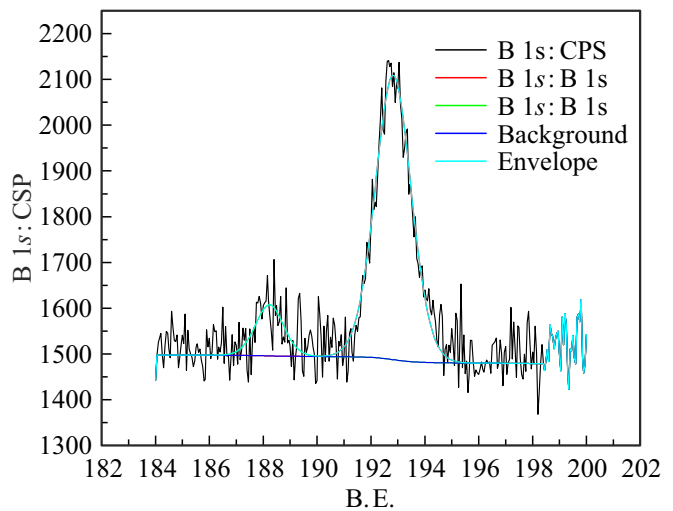
В рентгеновских фотоэлектронных спектрах образцов НК $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ и $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ после ионного травления наблюдаются пики, соответствующие основным

Таблица 3. Концентрация химических элементов в образце $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$

Образец	Название пика	Энергия связи, эВ	Массовая концентрация, %
$(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$	O 1s	531.20	14.386
	Co2p	778.50	22.889
	Nb3d	208.00	41.864
	Fe2p	707.20	18.197
	B1s	192.65	2.663

химическим компонентам исследуемых образцов, как это показано на рис. 5 и в табл. 3.

Для исследуемых образцов также была измерена тонкая структура линий Co2p, Nb3d, Fe2p, O1s и B1s, что позволило определить валентность химических элементов по химическому сдвигу спектров. Спектры кобальта, железа и кислорода по форме и положению пиков соответствуют литературным данным для соединений типа LiNbO_3 и CoFeB . При этом в НК $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ около 87% атомов бора оказываются в изолирующей матрице, образуя соединение типа B_2O_3 , что проявляется в появлении отдельного интенсивного пика в спектре B1s на энергии 193 эВ, как это показано на рис. 6. Это означает, что из 20 at.% атомов бора при распылении сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ только небольшая его часть ($\approx 2.6 \text{ at.}\% = 0.13 \times 0.2$) оказываются в гранулах, а остальные — в матрице LiNbO_{3-y} , что качественно согласуется с выводами по результатам

**Рис. 5.** Обзорный фотоэлектронный спектр пленочного НК $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ после ионной очистки его поверхностей.**Рис. 6.** Спектр B 1s пленки нанокompозита $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ после ионной очистки ее поверхности.

XANES-экспериментов. Отсюда также вытекает, что содержание вакансий кислорода (величина y) в матрице пленки $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ существенно выше, чем в случае пленки $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$.

3.3. Резистивные переключения нанокompозитных структур

Рассмотрим теперь эффекты резистивного переключения (РП) в структурах М/НК/М на базе НК $(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ и $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ с содержанием металлической фазы в НК $x \approx 12$ и 18.5 at.%. Особенностью М/НК/М-структур является сильная зависимость формы их вольт-амперных характеристик (ВАХ) от состава НК, т.е. содержания металлической фазы [6]. ВАХ для структур М/НК/М с $x \approx 12$ и 18.5 at.%, полученные в режиме ограничения по току на уровне 50 мА, показаны на рис. 7. Видно, что гистерезис в ВАХ, характерный для эффекта РП, наиболее сильно проявляется для структур на основе НК $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ с $x \approx 18.5 \text{ at.}\%$ (рис. 7, а). При этом отношение сопротивления в высокоомном состоянии к сопротивлению в низкоомном состоянии $R_{off}/R_{on} \approx 10$ при напряжении чтения $U \approx 0.5 \text{ V}$. При $x \approx 12 \text{ at.}\%$ для данной структуры петля гистерезиса является вытянутой, что свидетельствует о более слабом эффекте РП.

Структуры М/НК/М на базе НК $(\text{Co-Fe-B})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}$ в отличие от структур $\text{M}/(\text{CoFe})_x(\text{LiNbO}_{3-y})_{100-x}/\text{M}$ оказались также достаточно устойчивыми к деградации при циклических переключениях (endurance). В наших экспериментах продемонстрировано более 10^4 циклов записи/стирания при отношении $R_{off}/R_{on} \approx 10$ (рис. 8).

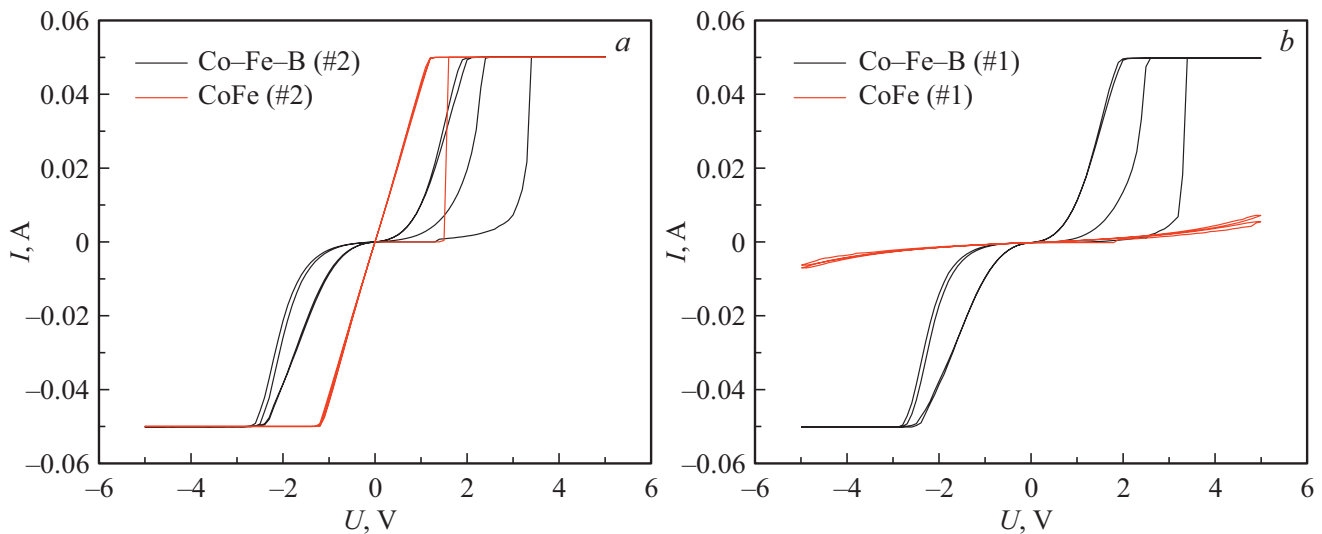


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики структур $M/(CoFe)_x(LiNbO_{3-y})_{100-x}/M$ (красные линии) и $M/(Co-Fe-B)_x(LiNbO_{3-y})_{100-x}/M$ (черные линии) с содержанием металлической фазы $x = 18.5$ at.% (a) и $x = 12$ at.% (b).

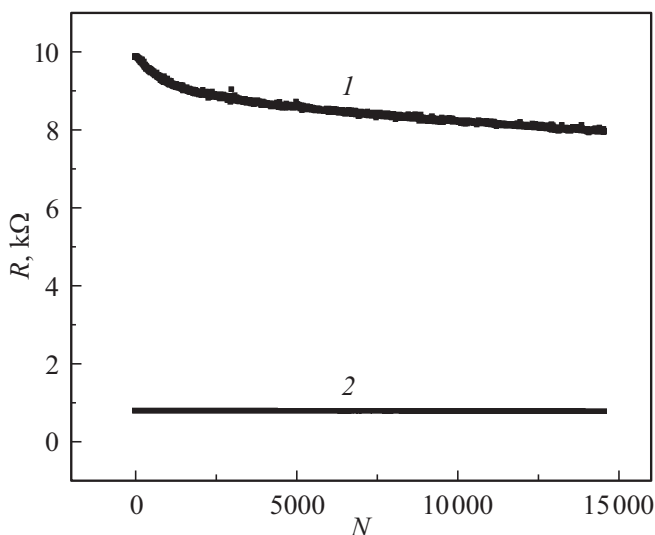


Рис. 8. Зависимость электрического сопротивления R в высокоомном (1) и низкоомном (2) состояниях от числа циклов N записи/стирания для структуры $M/(Co-Fe-B)_x(LiNbO_{3-y})_{100-x}/M$ с $x = 18.5$ at.%.

4. Заключение

Таким образом, представленные результаты исследований спектров тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) убедительно показывают, что кристаллическая структура оксидной оболочки наногранул в обоих типах исследованных НК $(CoFe)_x(LiNbO_{3-y})_{100-x}$ и $(Co-Fe-B)_x(LiNbO_{3-y})_{100-x}$ идентична. С учетом сильных аморфизирующих свойств примеси В для сплавов CoFe это указывает на малое содержание бора в гранулах Co-Fe-B в сравнении с содержанием бора

в распыляемой мишени $Co_{40}Fe_{40}B_{20}-LiNbO_3$ при синтезе НК.

Различия в локальной структуре атомов Fe и Co, находящихся в изученных НК вне гранул, объясняется тем, что в случае осаждения НК $(Co-Fe-B)_x(LiNbO_{3-y})_{100-x}$ атомы бора, обладающие повышенной диффузионной подвижностью и высокой химической активностью, оказываются в значительных концентрациях в матрице $LiNbO_{3-y}$ в виде оксида B_2O_3 . При этом избыток кислорода при синтезе НК $(CoFe)_x(LiNbO_{3-y})_{100-x}$ будет заметно выше, чем в случае НК $(Co-Fe-B)_x(LiNbO_{3-y})_{100-x}$, а следовательно в этом случае будет достигаться более высокая степень окисления атомов Fe и Co.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждают этот вывод, показывая, что значительная часть бора (около 87 at.%) находится вне гранул в окисленном состоянии. Это приводит к существенно более высокому содержанию кислородных вакансий в случае НК $(Co-Fe-B)_x(LiNbO_{3-y})_{100-x}$, способствующих сильным и устойчивым проявлениям эффекта РП в структурах М/НК/М на основе данного нанокompозита.

Финансирование работы

Измерения спектров поглощения рентгеновских лучей выполнены с использованием оборудования УНУ „КИСИ“. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения № 075-15-2023-324.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Wang, H. Wu, G.W. Burr, C.S. Hwang, K.L. Wang, Q. Xia, J.J. Yang. *Nature Rev. Mater.* **5**, 173 (2020).
- [2] F. Zahoor, T.Z. Azni Zulkifli, F.A. Khanday. *Nanoscale Res. Lett.* **15**, 90 (2020).
- [3] W. Huang, X. Xia, C. Zhu, P. Steichen, W. Quan, W. i Mao, J. Yang, L. Chu, X. Li. *Nano-Micro Lett.* **13**, 85 (2021).
- [4] M. Lanza1, A. Sebastian, W.D. Lu, M.L. Gallo, M.-F. Chang, D. Akinwande, F.M. Puglisi, H.N. Alshareef, M. Liu, J.B. Roldan. *Science* **376**, 1066 (2022).
- [5] Q. Xia, J.J. Yang. *Nature Mater.* **18**, 309 (2019).
- [6] 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**, 424 (2018).
- [7] M.N. Martyshev, A.V. Emelyanov, V.A. Demin, K.E. Nikiruy, A.A. Minnekhanov, S.N. Nikolaev, A.N. Taldenkov, A.V. Ovcharov, M.Yu. Presnyakov, A.V. Sitnikov, A.L. Vasiliev, P.A. Forsh, A.B. Granovskiy, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk, V.V. Rylkov. *Phys. Rev. Appl.* **14**, 034016 (2020).
- [8] В.В. Рыльков, А.В. Емельянов, С.Н. Николаев, К.Э. Никируй, А.В. Ситников, Е.А. Фадеев, В.А. Демин, А.Б. Грановский. *ЖЭТФ* **158**, 164 (2020).
- [9] A.V. Emelyanov, K.E. Nikiruy, A.V. Serenko, A.V. Sitnikov, M.Yu. Presnyakov, R.B. Rybka, A.G. Sboev, V.V. Rylkov, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk, V.A. Demin. *Nanotechnology* **31**, 045201 (2020).
- [10] V.A. Demin, D.V. Nekhaev, I.A. Surazhevsky, K.E. Nikiruy, A.V. Emelyanov, S.N. Nikolaev, V.V. Rylkov, M.V. Kovalchuk. *Neural Networks* **134**, 64 (2021).
- [11] A.N. Matsukatova, A.I. Piyasov, K.E. Nikiruy, E.V. Kukueva, A.L. Vasiliev, B.V. Goncharov, A.V. Sitnikov, M.L. Zhanavskin, A.S. Bugaev, V.A. Demin, V.V. Rylkov, A.V. Emelyanov. *Nanomaterials* **12**, 3455 (2022).
- [12] Y.-T. Chen and S.M. Xie. *J. Nanomater.* 2012, 486284(2012).
- [13] G.V. Swamy, H. Pandey, A.K. Srivastava, M.K. Dalai, K.K. Maurya, Rashmi, R.K. Rakshit. *AIP Adv.* **3**, 072129 (2013).
- [14] V.V. Rylkov, S.N. Nikolaev, K.Yu. Chernoglazov, V.A. Demin, A.V. Sitnikov, M.Yu. Presnyakov, A.L. Vasiliev, N.S. Perov, A.S. Vedeneev, Yu.E. Kalinin, V.V. Tugushev, A.B. Granovsky. *Phys. Rev. B* **95**, 144202 (2017).
- [15] A. Chernyshov, A. Veligzhanin, Y. Zubavichus. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* **603**, 95 (2009).
- [16] N. Trofimova, A. Veligzhanin, V. Murzin, A. Chernyshov, E. Khramov, V. Zabluda, I. Edel'man, Y. Slovokhotov, Y. Zubavichus. *Russ. Nanotechnol.* **8**, 396 (2013).
- [17] B. Ravel. *J. Synchrotron. Rad.* **12**, 537 (2005).
- [18] M. Newille. *J. Synchrotron. Rad.* **8**, 322 (2001).

Редактор К.В. Емцев