

04,10

Влияние термической обработки на мемристивные свойства слоистых структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{Zr}_{92}\text{Y}_8\text{O}_2/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$

© А.В. Ситников^{1,2}, Ю.Е. Калинин¹, И.В. Бабкина¹, А.Е. Никонов¹,
Е.А. Осипов¹, А.Р. Шакуров^{1,¶}, В.В. Рыльков²

¹ Воронежский Государственный Технический Университет,
Россия, Воронеж

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Россия, Москва

¶ E-mail: Aleks.shakurov@mail.ru

Поступила в Редакцию 10 сентября 2025 г.

В окончательной редакции 20 февраля 2026 г.

Принята к публикации 25 февраля 2026 г.

Представлены результаты исследований влияния термической обработки на мемристивные свойства структуры $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35.5}(\text{SiO}_2)_{64.5}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ /сигнал. Показано, что термическая обработка до 500°C не приводит к значительным изменениям в структуре пленок нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{35.5}(\text{SiO}_2)_{64.5}$ и $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. При этом сохраняется эффект биполярного резистивного переключения и его многоуровневый характер. Выявлено увеличение энергии активации электромиграции кислородных вакансий при термической обработке выше 300°C , что позволяет увеличить диапазон изменения сопротивления $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ до 100, но приводит к увеличению значения напряжения РП с $\pm 3\text{ V}$ до $\pm 4\text{ V}$. Обнаружено резкое увеличение удельного электрического сопротивления нанокompозита при температуре отжига выше 350°C , сопровождаемое значительным повышением напряжения резистивного переключения. В этих условиях также заметно снижается количество циклов записи/стирания при резистивном переключении структуры, что предположительно связано с диффузией бора из нанокompозита в пленку $\text{ZrO}_2(\text{Y})$.

Ключевые слова: Резистивное переключение, мемристоры, нанокompозит, оксид циркония.

DOI: 10.61011/FTT.2026.03.62934.315-25

1. Введение

Результаты наших исследований показывают, что использование в мемристорных структурах металл–диэлектрик–металл (М/Д/М) дополнительного проводящего нанокompозитного (НК) слоя изолирующего материала с определенным содержанием металлических наночастиц может значительно повысить устойчивость структур М/НК/Д/М к циклическим резистивным переключениям (РП), обеспечивая при этом их высокую пластичность (многоуровневый характер РП) [1–6]. При синтезе структур М/НК/Д/М методом ионно-лучевого распыления на ненагретые подложки осаждаемые диэлектрические прослойки являются, как правило, аморфными и структурно неоднородными, что может ухудшать их мемристивные свойства и влиять на термическую стабильность образцов [7]. Между тем, в случае структур $\text{Cu}/(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Cr}$ /сигнал [8] (в дальнейшем для краткости будем их обозначать как М1/CoFeB-SiO₂/ZrO₂(Y)/M2), формируемые слои $\text{ZrO}_2(\text{Y})$, согласно результатам исследований методом рентгеновской дифракции, обладают кристаллическими свойствами. При этом данные структуры демонстрируют относительно невысокие напряжения РП (до 2.5 V) и отношение сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ более 10. Пред-

ставленная работа является продолжением исследований [8] и нацелена на изучение влияния термической обработки структур М1/CoFeB-SiO₂/ZrO₂(Y)/M2 на их мемристивные свойства. Термическая обработка может играть значимую роль при интеграции мемристорных элементов с КМОП-электроникой (КМОП — комплементарная структура металл–оксид–полупроводник), например, при создании управляемой памяти в архитектуре типа 1T1R с использованием кремниевых МОП-транзисторов [9].

2. Результаты и обсуждение

Алгоритм измерения мемристивных свойств и методика термической обработки образцов подробно описана в нашей работе [7], где в качестве диэлектрической прослойки использовалась пленка LiNbO₃. Также, было показано, что отжиг НК $(\text{CoFeB})_{38.9}(\text{SiO}_2)_{61.1}$ в течение 60 min до температуры $T_a = 500^\circ\text{C}$ не приводит к образованию кристаллической структуры, идентифицируемой рентгеновскими методами. Единственным значимым изменением рентгенограммы можно считать сдвиг положения максимума малоугловой дифракции в сторону меньших углов, что может свидетельствовать об увеличении среднего межгранульного расстояния с

Параметры элементарной ячейки триклинной кристаллической решетки $ZrO_2(Y)$ в исходном состоянии и после отжига при $T_a = 500^\circ C$ в течение 60 min

Состояние образца	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α, deg	β, deg	γ, deg	C_{sr}, nm
Исходное	10.24	10.36	10.51	90.00	84.73	87.32	19.6
После отжига при $500^\circ C$	10.19	10.39	10.52	90.07	85.09	87.81	21.3

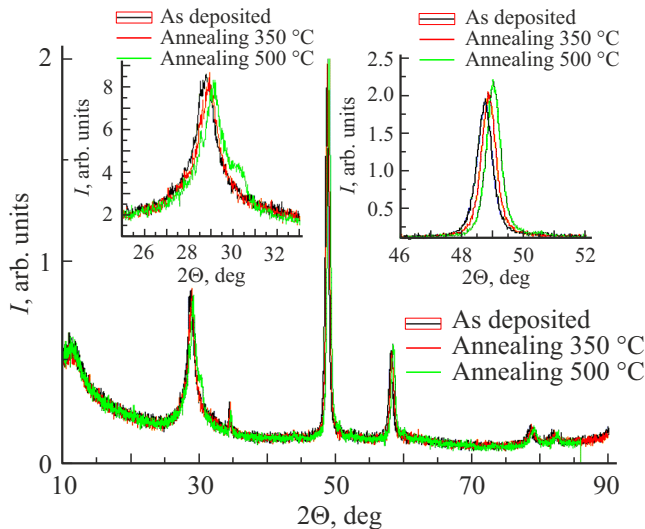


Рис. 1. Дифрактограммы пленок $ZrO_2(Y)$ в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 min.

3.4 nm до 3.8 nm при температуре отжига $500^\circ C$ вследствие эффектов нуклеации и кристаллизации металлических гранул, сопровождаемых ростом их размеров до нескольких десятков нанометров [10].

Как видно из рис. 1, рентгеновская дифракция от пленки $ZrO_2(Y)$ в исходном состоянии и после термической обработки до $T_a = 500^\circ C$ не претерпевает существенного изменения и характеризуется совокупностью хорошо выраженных дифракционных максимумов, что однозначно свидетельствует о кристаллической структуре исследуемого образца. Как было нами показано в [8], структура пленки $ZrO_2(Y)$ в исходном состоянии наиболее полно описывается моделью элементарной ячейки триклинной кристаллической решетки. Следует, однако, заметить, что в процессе отжига кристаллическая структура претерпевает некоторые изменения, что проявляется в сдвиге положений дифракционных максимумов в сторону больших углов (см. вставку на рис. 1). Используя обработку полученных дифрактограмм методом Pawley в среде программы Topaz, мы получили параметры триклинной кристаллической решетки пленки $ZrO_2(Y)$ в исходном состоянии и после термической обработки (таблица).

Трудно однозначно сделать вывод об увеличении или уменьшении параметров элементарной ячейки $ZrO_2(Y)$, так как изменения происходят разноплановые, но можно заметить, что область когерентного рассеивания S_{cr} (размер кристаллита) несколько увеличивается (с 19.6 до 21.3 nm). В результате структурных исследований $ZrO_2(Y)$ можно констатировать, что оксид циркония, стабилизированный иттрием, имеет псевдокубическую кристаллическую структуру (параметр кубической решетки ZrO_2 составляет 5.14 Å), стабильную даже после отжига при $500^\circ C$ в течение 60 минут.

Анализ изменения ВАХ структуры $M1/CoFeB-SiO_2/ZrO_2(Y)/M2$ и ее основных мемристивных свойств в зависимости от температуры термического воздействия, результаты которого представлены на рис. 2 и 3, позволяет выявить ряд интересных особенностей. Измерения ВАХ проходили в режиме ограничения тока через образец. В исходном состоянии и после термической обработки при температурах до $T_a = 250^\circ C$ при токе через элемент, превышающем 0.08 A, возникал необратимый процесс электрического пробоя. Видно, что эта группа кривых имеет значительную нелинейность характеристик в низкоомных участках кривых. Это выражается в относительно низких значениях отношений R_{off}/R_{on} (рис. 3). При этом напряжение переключения и величина

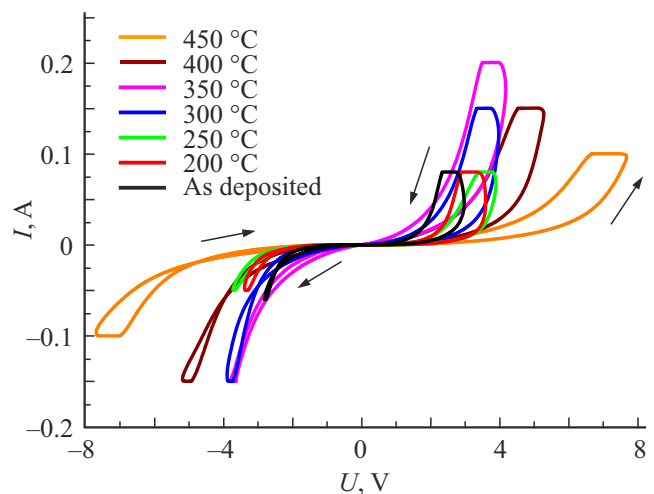


Рис. 2. ВАХ мемристивного элемента $M1/CoFeB-SiO_2/ZrO_2(Y)/M2$ в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 min при разных температурах.

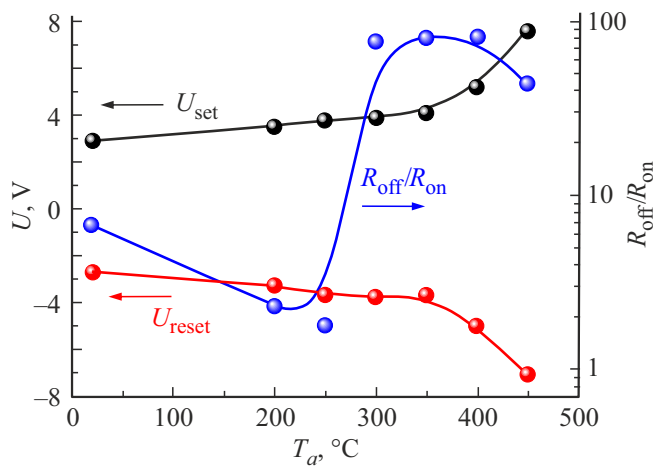


Рис. 3. Зависимости отношения сопротивлений R_{off}/R_{on} и напряжений переключения из высокоомного состояния в низкоомное и обратно (U_{set} и U_{reset} соответственно) для структуры M1/CoFeB-SiO₂/ZrO₂(Y)/M2 от температуры термической обработки в течение 60 min.

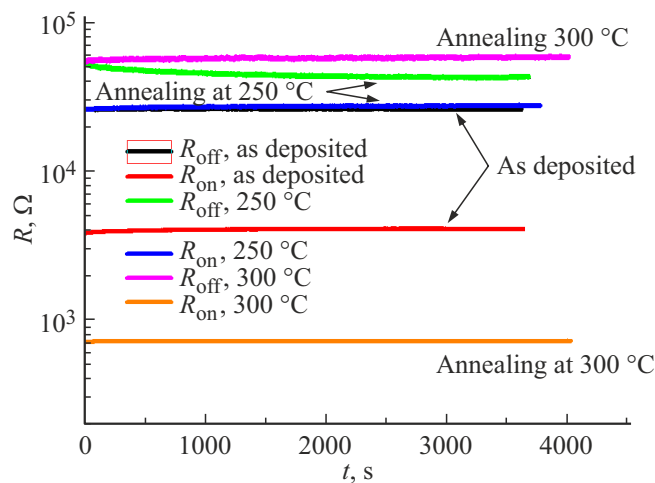


Рис. 4. Временные зависимости индуцированных резистивных состояний для структуры M1/CoFeB-SiO₂/ZrO₂(Y)/M2 в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 min.

данного отношения понижаются с увеличением температуры воздействия.

После отжига при температуре $T_a = 300$ и 350 °C существенно повышается устойчивость структуры к электрическим воздействиям, уменьшается нелинейность ВАХ в низкоомных участках кривых и, как следствие, отношение R_{off}/R_{on} достигает сотни единиц. Примечательно, что напряжение переключения практически не меняется. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к существенному увеличению напряжения переключения образца.

Более наглядно данный эффект можно продемонстрировать на графиках временных зависимостей индуцированных резистивных состояний (рис. 4). Видно,

что отжиг при $T_a = 250$ °C приводит к увеличению как значений R_{off} , так и значений R_{on} относительно этих характеристик для образца в исходном состоянии. Термическая обработка при $T_a = 300$ °C существенно уменьшает значения R_{on} . Обобщая данные параметры для всех температур отжига (рис. 5) мы можем увидеть, что при температурах отжига до 250 °C стабилизируется высокоомное состояние структуры и при допустимых токах через образец не удастся перевести его в низкоомное состояние. Однако после отжига при 300 °C оказывается возможным увеличить ток через образец и перевести структуры в состояние R_{on} с относительно низким сопротивлением структуры. Дальнейшее увеличение температуры отжига снижает значения как R_{off} , так и R_{on} .

Другим важным параметром являются напряжения переключения U_{set} и U_{reset} из состояния с сопротивле-

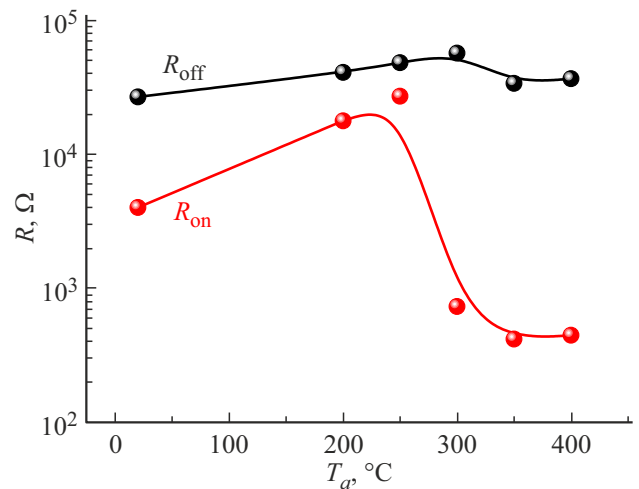


Рис. 5. Зависимости R_{off} и R_{on} для структуры M1/CoFeB-SiO₂/ZrO₂(Y)/M2 от температуры термической обработки в течение 60 min.

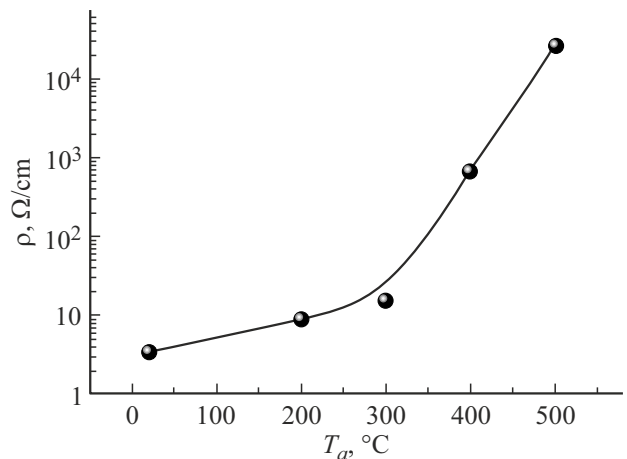


Рис. 6. Удельное электрическое сопротивление НК (CoFeB)_{35.5}(SiO₂)_{64.5} перпендикулярно поверхности образца в зависимости от температуры отжига в течение 60 min.

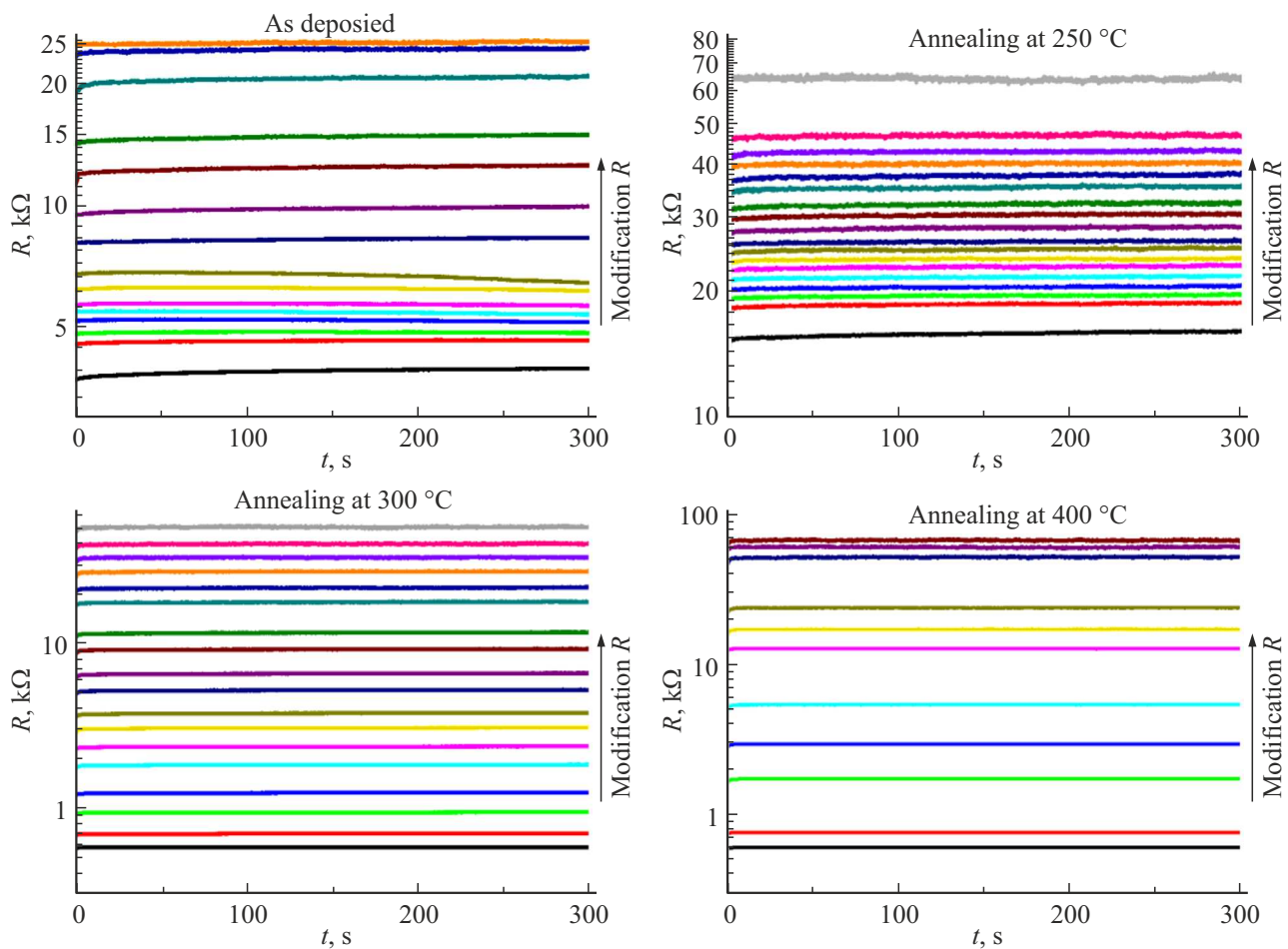


Рис. 7. Временная зависимость индуцированных резистивных состояний для мемристорных структур M1/CoFeB-SiO₂/ZrO₂(Y)/M2 в исходном состоянии и после отжига в течение 60 min при различных температурах.

нием R_{off} в состояние с сопротивлением R_{on} и наоборот (рис. 3). Видно, что напряжения U_{set} и U_{reset} повышаются с увеличением температуры отжига, хотя до температуры $T_a = 300^\circ\text{C}$ эти изменения незначительны. Можно предположить, что при температуре отжига до 300°C изменение U_{set} (U_{reset}) связано с модификацией структуры диэлектрика, а выше этой температуры определяется значительным увеличением удельного электрического сопротивления НК (рис. 6) из-за роста межгранульных зазоров и, как следствие, перераспределением приложенного напряжения между функциональным слоем и пленкой (CoFeB)_{35.5}(SiO₂)_{64.5}.

Пластичность структур М/НК/Д/М связана с многофиламентным механизмом РП [4]. Термическая обработка в течении 60 min в диапазоне температур $T_a = 250\text{--}400^\circ\text{C}$ не влияет на возможность многоуровневого РП в диапазоне значений от R_{on} до R_{off} (рис. 7, 8), а следовательно, многофиламентный механизм РП при изменении диапазона $R_{\text{off}}\text{--}R_{\text{on}}$ сохраняется. При этом необходимо отметить, что отжиг структуры при 300°C повышает временную стабильность значений индуцированных резистивных состояний.

Как отмечалось в [8], основным недостатком мемристоривной структуры M1/CoFeB-SiO₂/ZrO₂(Y)/M2 является ее невысокая выносливость по отношению к циклическим РП, что объяснялось взаимодействием кислородных вакансий в оксиде Zr, стабилизированном Y, с атомами бора, диффундирующими из НК. Косвенно данный вывод нашел подтверждение в измерениях выносливости отожженных мемристоривных структур (рис. 8). Из приведенных данных следует, что повышение температуры отжига от 300 до 350°C значительно снижает количество циклов записи/стирания при РП. Можно предположить, что при температуре отжига до $T_a = 300^\circ\text{C}$ деструктивное влияние бора, так же как и в исходном состоянии, связано с его диффузией в область филаментов из диэлектрической матрицы НК за счет локального джоулева (резистивного) нагрева каналов проводимости. Однако при температуре 350°C и выше содержание атомов бора, продиффундировавших при отжиге в функциональную пленку ZrO₂(Y), может оказаться достаточно высоким, что негативно влияет на образование филаментов, свя-

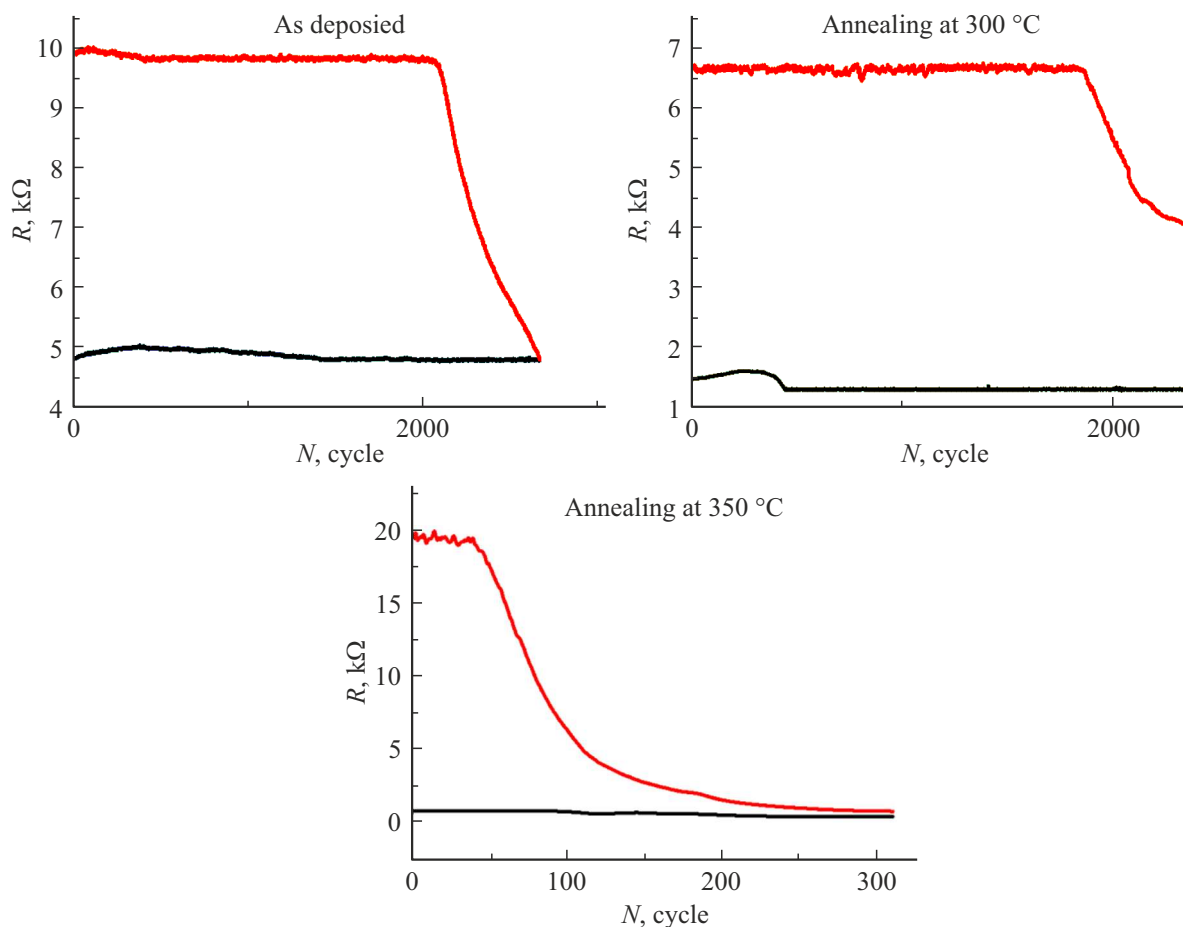


Рис. 8. Переключения резистивных состояний в мемристорных структурах $M1/CoFeB-SiO_2/ZrO_2(Y)/M2$ в исходном состоянии и после термообработки в течение 60 min при различных температурах.

занных с электромиграцией кислородных вакансий в процессе РП.

3. Заключение

Исследовано влияние термической обработки на основные мемристоривные характеристики структуры $M1/CoFeB-SiO_2/ZrO_2(Y)/M2$. Рентгенографические исследования не выявили существенных изменений в структуре НК и пленки $ZrO_2(Y)$ при термической обработке до $500^\circ C$ в течение 60 min. Установлено, что после такого рода термических воздействий сохраняется биполярный и многоуровневый характер РП. При температурах отжига выше $300^\circ C$ обнаружено значительное увеличение отношения сопротивлений R_{off}/R_{on} до ~ 100 , что связывается с ростом энергии активации кислородных вакансий при их электромиграции. Показано также, что отжиг при температуре выше $350^\circ C$ приводит к резкому увеличению удельного электрического сопротивления НК $(CoFeB)_{35.5}(SiO_2)_{64.5}$, что сопровождается заметным ростом напряжений РП (приблизительно в два раза при $T_a = 450^\circ C$). Кроме того,

при температуре отжига выше $350^\circ C$ обнаружено существенное уменьшение количества циклов обратимого РП исследуемой структуры, которое объясняется термодиффузией бора в прослойки $ZrO_2(Y)$ и негативным его влиянием на образование филаментов из-за взаимодействия с кислородными вакансиями при их электромиграции в процессе РП.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда: грант № 25-29-00215 (<https://rscf.ru/project/25-29-00215/>) в части исследований влияния термической обработки на мемристоривные свойства структур и грант № 25-19-90201 (<https://rscf.ru/project/25-19-90201/>) с НИЦ „Курчатовский институт“ в части разработки исследованных объектов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.В. Рыльников, А.В. Емельянов, С.Н. Николаев, К.Э. Никируй, А.В. Ситников, В.А. Демин, Е.А. Фадеев, А.Б. Грановский. *ЖЭТФ* **158**, 1, 164 (2020).
- [2] В.В. Рыльников, 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).
- [3] 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).
- [4] M.N. Martyshov, A.V. Granovsky, P.K. Kashkarov, M.V. Kovalchuk, A.V. Emelyanov, V.A. Demin, K.E. Nikiruy, A.A. Minnekhanov, S.N. Nikolaev, A.N. Taldenkov, A.V. Ovcharov, M.Y. Presnyakov, A.V. Sitnikov, A.L. Vasiliev, P.A. Forsh, V.V. Rylkov. *Phys. Rev. Appl.* **14**, 3, 034016 (2020).
- [5] A.N. Matsukatova, A.I. Pyasov, K.E. Nikiruy, E.V. Kukueva, A.L. Vasiliev, B.V. Goncharov, A.V. Sitnikov, M.L. Zhaneskin, A.S. Bugaev, V.A. Demin, V.V. Rylkov, A.V. Emelyanov. *Nanomaterials* **12**, 3455 (2022).
- [6] К.Э. Никируй, А.В. Емельянов, А.Н. Мацукатова, Е.В. Кукуева, А.Л. Васильев, А.В. Ситников, В.А. Демин, В.В. Рыльников. *ФТТ* **64**, 11, 1690 (2022).
- [7] А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, И.В. Бабкина, А.Е. Никонов, А.Р. Шакуров, М.Н. Копыгин. *ФТТ* **66**, |it10, 1713 (2024).
- [8] И.В. Бабкина, А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, А.Е. Никонов, А.В. Ампилогов, А.Р. Шакуров, В.В. Рыльников. *ФТТ* **67**, 5, 817 (2025).
- [9] И.А. Суражевский, К.Ю. Черноглазов, И.В. Аляев, Ю.В. Грищенко, Д.В. Ичеткин, А.В. Емельянов, Т.Е. Григорьев, А.Д. Каленов, А.И. Ильясов, В.А. Демин, В.В. Рыльников. *Российские нанотехнологии* **19**, 3, 468 (2024).
- [10] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах*. БИНОМ. Лаборатория знаний, М. (2012). 358 с.

Редактор Е.Ю. Флегонтова