

03,12

Влияние эффекта перколяции на резистивные переключения структур на базе нанокompозита $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

© К.Э. Никируй¹, А.В. Емельянов^{1,2,¶}, А.Н. Мацукатова¹, Е.В. Кукуева¹, А.Л. Васильев¹,
А.В. Ситников^{1,3}, В.А. Демин¹, В.В. Рыльков^{1,4}

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

² Московский физико-технический институт,
Долгопрудный, Россия

³ Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

⁴ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Фрязино, Россия

¶ E-mail: emelyanov.andrey@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 июня 2022 г.

В окончательной редакции 20 июня 2022 г.

Принята к публикации 22 июня 2022 г.

Выполнены сравнительные исследования эффекта резистивного переключения (РП) структур металл/нанокompозит/металл (М/НК/М), металл/нанокompозит/LiNbO₃/металл (М/НК/LNO/М) на основе НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ ($x = 6-20$ at.%) с наногранулами CoFe размером 2–4 nm, а также структур без слоя НК (М/LNO/М). Обнаружено, что ключевую роль в эффекте РП играет перколяционная проводимость НК и наличие тонкой прослойки LNO. При приближении содержания металла к порогу перколяции структур М/НК/М ($x_p \approx 10$ at.%), в структурах со встроенным слоем LNO образуются низкоомные перколяционные наноканалы из гранул, обеспечивающие их стабильные РП, которые, однако, заметно подавляются при уменьшении x относительно x_p на величину $\Delta x \approx 1-2$ at.%.

Ключевые слова: резистивные переключения, мемристор, нанокompозит, перколяция.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53321.410

1. Введение

В настоящее время наблюдается повышенный 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 синопсы при построении нейроморфных вычислительных систем, нацеленных на решение задач искусственно интеллекта [1–7].

Существенно, что зачастую данные системы обладают богатой и интересной физикой, обусловленной, в частности, проявлением взаимосвязанных сильно неравновесных процессов теплового, электронного и ионного транспорта на нанометровых масштабах [8,9], эффектов нуклеации металлических нанокристаллов, электрической переполаризации сегнетоэлектрического оксида, электронного увлечения атомов металла (массопереноса) и квантования кондактанса в локальных сужениях при комнатных температурах [10–14].

Недавно нами были обнаружены и исследованы эффекты многоуровневого РП в структурах металл/нанокompозит/металл (М/НК/М) на основе магнитного НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с наногранулами

CoFe и высоким содержанием диспергированных атомов Fe и Co в изолирующей матрице LiNbO₃ (см. [15,16] и ссылки там). Высокая пластичность структур (более 256 состояний РП) была объяснена в рамках развитой модели многофиламентного механизма РП, основанного на представлениях о нуклеации диспергированных атомов вокруг перколяционных цепочек наногранул и образовании низкоомных нитевидных наноканалов (филаментов) к „самоорганизованному“ интерфейсному слою LiNbO₃ (LNO), формируемому у нижнего электрода структур и определяющему их резистивное состояние. При этом роль эффектов перколяции осталась неизученной. Соответственно, не выявлено в полной мере, являются ли обнаруженные эффекты РП свойством используемого НК или аморфной интерфейсной прослойки LNO.

В настоящей работе выполнены сравнительные исследования свойств структур на базе НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с $x = 6-20$ at.%, содержащих встроенную прослойку LNO (М/НК/LNO/М), без прослойки (М/НК/М), а также структуры без НК слоя (М/LNO/М). Обнаружено, что устойчивые и обратимые РП возникают в образцах М/НК/LNO/М с содержанием металла $x \approx x_p$, отвечающем перколяционному переходу в структурах М/НК/М. При этом данные структуры, а также структуры М/LNO/М не демонстрируют устойчивых РП.

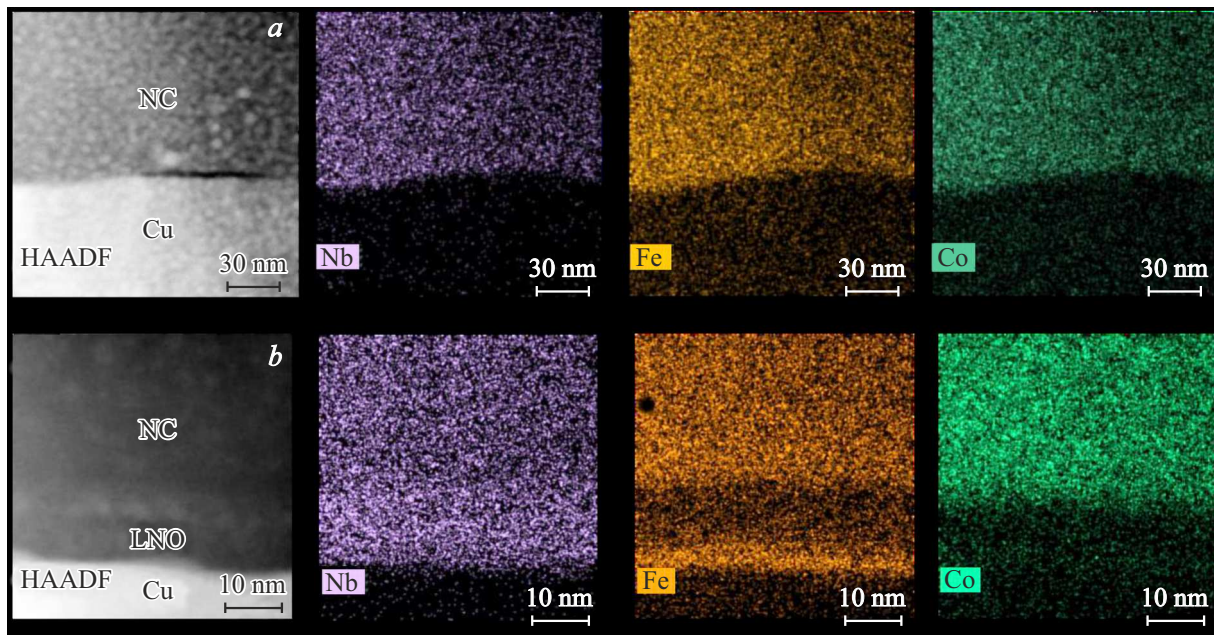


Рис. 1. Темнопольное изображение ПЭМ и карты распределения элементов (Nb, Fe, Co) по данным ЭРМ для структур: *a* — М/НК/М и *b* — М/НК/ЛНО/М.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследованные структуры на базе НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ были синтезированы на подложках SiO_2/Si методом ионно-лучевого распыления с использованием композитной мишени, состоящей из литой пластины $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и 15 полосок сегнетоэлектрика LiNbO_3 . Использовалась вытянутая прямоугольная мишень ($280 \times 80 \text{ mm}^2$) с неравномерным расположением полосок LiNbO_3 ($10 \times 80 \text{ mm}^2$), позволяющая в едином цикле формировать НК с различным соотношением металлической фазы в диапазоне $x = 6-20 \text{ at.}\%$ (детали см. в [15–17]). В случае структур М/НК/ЛНО/М на подложку, предварительно покрытую пленкой Cu толщиной $(0.5-1) \mu\text{m}$, выступающей в качестве нижнего электрода, вначале осаждался слой LiNbO_3 толщиной 15 nm и затем НК с технологически заданной толщиной около 240 nm через теньевую маску с периодически расположенными отверстиями диаметром 5 nm. После этого формировались (также через теньевую маску) верхние электроды из Cu толщиной 500 nm и площадью $0.5 \times 0.2 \text{ mm}^2$. Аналогично были синтезированы структуры М/НК/М и М/ЛНО/М с толщиной слоя НК $\approx 240 \text{ nm}$ и ЛНО $\approx 70 \text{ nm}$, соответственно.

Микроструктура полученных образцов была изучена с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) TITAN 80-300 TEM/STEM (FEI, US), снабженного высокоугловым темнопольным кольцевым детектором рассеянных электронов (HAADF) (Fischione, США) и спектрометром энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) (EDAX, США).

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур М/НК/ЛНО/М и их мемристивных свойств

проводили при комнатной температуре с использованием многофункционального источника-измерителя NI PXIe-4140 (National Instruments) и аналитической зондовой станции PM5 (Cascade Microtech). ВАХ М/НК/М структур измеряли при заземленном нижнем электроде и развертке напряжения смещения U верхнего электрода по линейному закону в последовательности от $0 \rightarrow +U_0 \rightarrow -U_0 \rightarrow 0 \text{ V}$ ($U_0 = 5 \cdot 10 \text{ V}$) с шагом 0.1 V, которую можно было периодически повторять. Измерения выполняли в автоматизированном режиме с помощью специально разработанного программного обеспечения в среде LabVIEW.

Дополнительно был изучен импеданс структур с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500B в диапазоне частот f от 20 Hz до 10 MHz при амплитуде переменного сигнала 100 mV.

3. Результаты и обсуждение

Для изучения влияния перколяции в НК на эффект РП были выполнены сравнительные исследования свойств структур М/НК/ЛНО/М и М/НК/М. Согласно данным ПЭМ, а также анализа распределения элементов методом ЭРМ, структуры М/НК/М представляют собой однородный слой нанокompозита толщиной около 260 nm без самоорганизованного слоя ниобата лития (рис. 1, *a*). Для структур М/НК/ЛНО/М при аналогичной толщине НК отчетливо виден слой с пониженным содержанием Co и Fe у нижнего электрода (рис. 1, *b*).

Типичные ВАХ данных структур приведены на рис. 2. Видно, что РП в структурах со встроенным слоем ниобата лития (М/НК/ЛНО/М) возникает вблизи порога

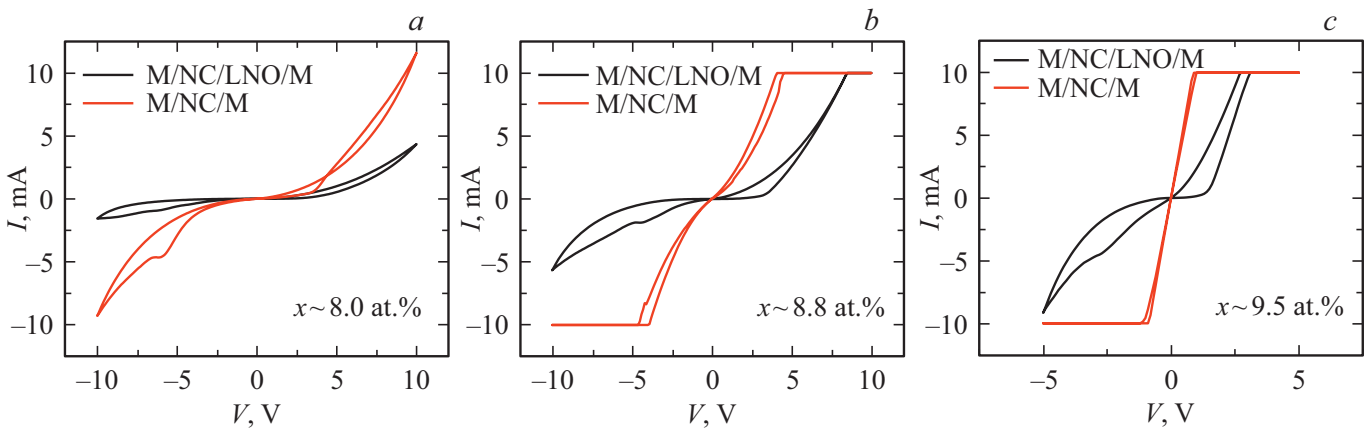


Рис. 2. Типичные ВАХ структур М/НК/ЛНО/М (черные кривые) и М/НК/М (красные кривые) для различных концентраций металла $x \approx 8.0$ (a), 8.8 (b) и 9.5 at.% (c).

перколяции структур типа М/НК/М (для данных структур $x_p \sim 9.5-10$ at.%), т.е. в условиях, когда их ВАХ становится линейной (рис. 2, c).

Многофиламентный механизм РП мемристивных НК структур основан на нуклеации диспергированных атомов вокруг перколяционных цепочек из гранул и образовании низкоомных проводящих наноканалов (НПН) после приложения напряжения [15]. Когда к верхнему электроду приложено достаточно большое отрицательное напряжение, структура переключается в высокоомное состояние из-за перемещения кислородных вакансий и катионов к верхнему электроду посредством НПН и увеличения эффективного зазора между ними и нижним электродом. Наоборот, при приложении положительного напряжения происходит РП структуры в низкоомное состояние за счет миграции вакансий и катионов из НПН в сторону нижнего электрода.

Согласно представленным данным, ниже порога перколяции центров нуклеации (гранул металла) оказывается недостаточно для формирования низкоомных перколяционных цепочек (образующиеся цепочки оказываются слишком высокоомными), вследствие чего подавляется многофиламентный механизм РП (рис. 2, a). Однако при приближении концентрации металла к порогу перколяции, в условиях которого линейризуется ВАХ структур М/НК/М (рис. 2, c), в структурах со встроенным слоем ниобата лития типа М/НК/ЛНО/М образуются низкоомные НПН, что обеспечивает многофиламентный характер их РП.

На рис. 3 показана зависимость мнимой части импеданса Z'' от действительной Z' мемристивных структур с $x \sim 9.5$ at.%, которая представляет собой полуокружность в случае М/НК/ЛНО/М. Такая зависимость может быть описана эквивалентной схемой изображенной на вставке к рис. 3 (см. также [14]). Данная схема состоит из параллельной цепи $R_s C_s$ и последовательно подключенного к ней сопротивления R_c , которые шунтируются параллельно включенной геометрической емкостью структуры, модифицированной из-за наличия металлических наночастиц в диэлектрике. Сопротивление R_s

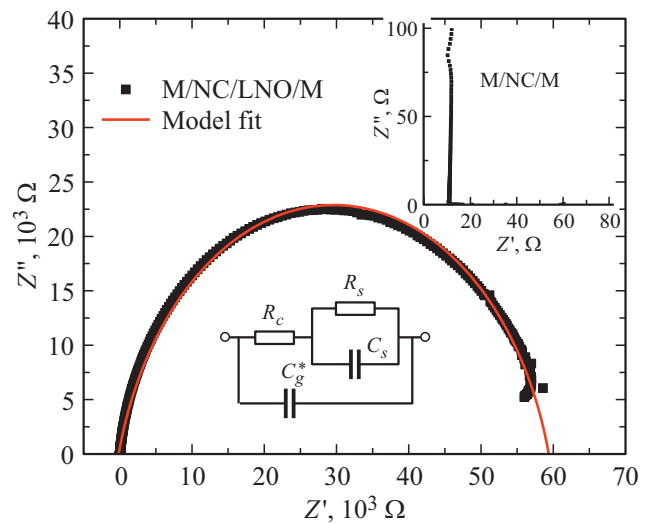


Рис. 3. Зависимость мнимой части от действительной части импеданса (ногограф) для структур М/НК/ЛНО/М (черные точки) с $x \approx 9.5$ at.% и ее аппроксимация по схеме, представленной на вставке (красная кривая). На правой вставке представлен ногограф импеданса для М/НК/М структуры с $x \approx 9.5$ at.%.

и емкость C_s связаны с наличием высокоомного слоя LiNbO_3 вблизи нижнего электрода структуры. Сопротивление R_c , в свою очередь, определяется сопротивлением НПН из гранулированных цепочек, обеспечивающих контакт $R_s C_s$ цепи с верхним электродом структуры. Соответственно в случае М/НК/М структур данная схема вырождается в сопротивление металлизированных гранулированных цепочек $R_c \sim 10 \Omega$ (вставка к рис. 3).

Заметим, что при исследовании структур М/ЛНО/М, также как и при исследовании структур М/НК/М (без самоорганизованной прослойки), не было обнаружено устойчивых обратимых РП. Структуры М/ЛНО/М демонстрируют нелинейную ВАХ (см. рис. 4, a) при этом, удельное сопротивление в слабых полях достигает

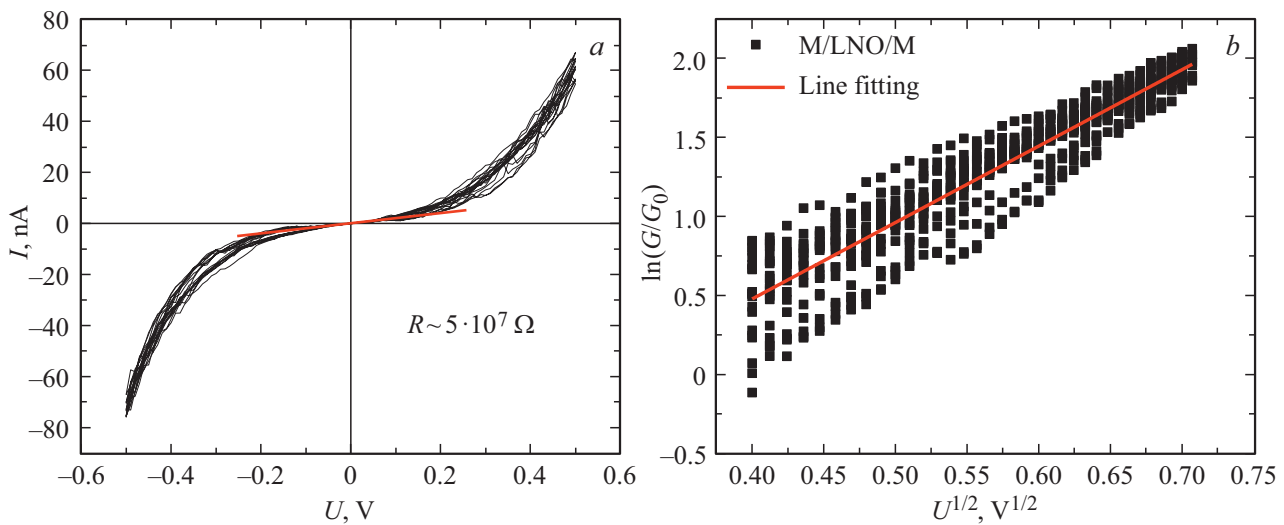


Рис. 4. *a* — ВАХ характеристика структуры M/LNO/M с толщиной аморфного слоя $\text{LiNbO}_3 \approx 100 \text{ nm}$. *b* — зависимость логарифма проводимости G данной структуры от $U^{1/2}$.

$\sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, что, вероятно, соответствует прыжковому механизму переноса носителей заряда в аморфном LNO в примесной зоне вблизи уровня Ферми (удельное сопротивление M/НК/М структур достигает $\sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ при $x = 9-10 \text{ at.}\%$ (рис. 3, *c*).

В сильных полях зависимость проводимости от поля следует закону $\ln G \propto U^{1/2}$ (рис. 4, *b*), что соответствует механизму переноса типа Френкеля-Пула для термополевой ионизации изолированных кулоновских центров и/или Шкловского для перколяционного транспорта носителей заряда в условиях сильного флуктуационного потенциала [18,19]. Детальный анализ механизма прыжкового транспорта в аморфном ниобате лития представляет самостоятельный интерес и выходит за рамки данной работы (требует тщательных исследований ВАХ структур при относительно высоких температурах [19]).

4. Заключение

Таким образом, в работе исследовано влияние эффекта перколяции на РП в структурах на основе гранулированных НК типа $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$. Показано, что в структурах со встроенным слоем ниобата лития типа M/НК/LNO/M стабильные переключения наблюдаются при концентрации металла, соответствующей порогу перколяции структур M/НК/М, что можно объяснить в рамках недавно предложенной модели многофиламентного РП. Эквивалентная схема мемристивного элемента полученная на основе анализа импеданса подтверждает наличие высокоомной прослойки у нижнего электрода структуры. При этом в структурах типа M/LNO/М и M/НК/М не было обнаружено устойчивых обратимых переключений, что говорит о ключевой и синергетической роли в наблюдении РП гранулированных структур, как слоя НК, так и слоя из чистого оксида (в нашем случае — LiNbO_3).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (22-19-00171) в части синтеза образцов и исследований их электрофизических свойств, а также гранта Президента Российской Федерации (МК-2203.2021.1.2) в части изучения микроструктурных особенностей образцов.

Измерения выполнены на оборудовании Ресурсных центров НИЦ „Курчатовский институт“ (приказ № 2753).

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. Mao, J. Yang, L. Chu, X. Li. *Nano-Micro Lett.* **13**, 85 (2021).
- [4] 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).
- [5] 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).
- [6] M. Zhuk, S. Zarubin, I. Karateev, Yu. Matveyev, E. Gornev, G. Krasnikov, D. Negrov, A. Zenkevich. *Front. Neurosci.* **14**, 94 (2020).
- [7] S. Shchanikov, A. Zuev, I. Bordanov, S. Danilin, V. Lukoyanov, D. Korolev, A. Belov, Y. Pigareva, A. Gladkov, A. Pimashkin, A. Mikhaylov, V. Kazantsev, A. Serb. *Solitons Fractals* **142**, 110504 (2021).

- [8] J.S. Lee, S. Lee, T.W. Noh. *Appl. Phys. Rev.* **2**, 031303 (2015).
- [9] А.Н. Мацукатова, А.В. Емельянов, А.А. Миннеханов, В.А. Демин, В.В. Рыльков, П.А. Форш, П.К. Кашкаров. *Письма в ЖЭТФ* **112**, 379 (2020).
- [10] A. Mikhaylov, A. Belov, D. Korolev, I. Antonov, V. Kotomina, A. Kotina, E. Gryaznov, A. Sharapov, M. Koryazhkina, R. Kryukov, S. Zubkov, A. Sushkov, D. Pavlov, S. Tikhov, O. Morozov, D. Tetelbaum. *Adv. Mater. Technol.* **5**, 1900607 (2019).
- [11] V. Mikheev, A. Chouprik, Yu. Lebedinskii, S. Zarubin, A.M. Markeev, A.V. Zenkevich, D. Negrov. *Nanotechnology* **31**, 215205 (2020).
- [12] А.С. Веденеев, В.В. Рыльков, К.С. Напольский, А.П. Леонтьев, А.А. Клименко, А.М. Козлов, В.А. Лузанов, С.Н. Николаев, М.П. Темиряева, А.С. Бугаев. *Письма в ЖЭТФ* **106**, 6, 387 (2017).
- [13] O.G. Kharlanov, B.S. Shvetsov, V.V. Rylkov, A.A. Minnekhanov. *Phys. Rev. Appl.* **17**, 054035(17) (2022).
- [14] G. Milano, M. Aono, L. Boarino, U. Celano, T. Hasegawa, M. Kozicki, S. Majumdar, M. Menghini, E. Miranda, C. Ricciardi, S. Tappertzhofen, K. Terabe, I. Valov. *Adv. Mater.* (2022). <https://doi.org/10.1002/adma.202201248>
- [15] M.N. Martyshov, 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).
- [16] 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**, 1(7), 164 (2020).
- [17] 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).
- [18] Б.А. Аронзон, Д.Ю. Ковалев, В.В. Рыльков. *ФТП* **39**, 844 (2005).
- [19] A.A. Gismatulin, V.N. Kruchinin, V.A. Gritsenko, I.P. Prosvirnin, T.-J. Yen, A. Chin. *Appl. Phys. Lett.* **114**, 033503 (2019).

Редактор Д.В. Жуманов