

# ТРАНСПОРТНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И МЕМРИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОГРАНУЛИРОВАННОГО КОМПОЗИТА $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$

*В. В. Рыльков*<sup>a,e\*</sup>, *С. Н. Николаев*<sup>a</sup>, *В. А. Демин*<sup>a</sup>, *А. В. Емельянов*<sup>a</sup>,  
*А. В. Ситников*<sup>b</sup>, *К. Э. Никируй*<sup>a,c</sup>, *В. А. Леванов*<sup>a,d</sup>, *М. Ю. Пресняков*<sup>a</sup>,  
*А. Н. Талденков*<sup>a</sup>, *А. Л. Васильев*<sup>a</sup>, *К. Ю. Черноглазов*<sup>a</sup>, *А. С. Веденеев*<sup>e</sup>,  
*Ю. Е. Калинин*<sup>b</sup>, *А. Б. Грановский*<sup>d</sup>, ***В. В. Тугушев***<sup>a</sup>, *А. С. Бугаев*<sup>c,e</sup>

<sup>a</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, Россия

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

<sup>c</sup> Московский физико-технический институт, 141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

<sup>d</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

<sup>e</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук, 141190, Фрязино, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 10 апреля 2017 г.

Выполнены комплексные исследования свойств пленок наноконпозитов  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с содержанием ферромагнитного сплава  $x = 6\text{--}48$  ат.%. Показано, что пленки представляют собой ансамбль сильно вытянутых (до 10–15 нм) в направлении роста наноконпозитов гранул  $\text{CoFe}$  размером 2–4 нм, которые находятся в матрице  $\text{LiNbO}_y$  с высоким содержанием магнитных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  (до  $3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ). При  $T \leq 25$  К в намагниченности наноконпозитов наряду с ферромагнитной наблюдается парамагнитная компонента, вклад которой в три раза превышает ферромагнитную компоненту. Гистерезис в намагниченности наблюдается ниже порога перколяции вплоть до  $x \approx 33$  ат.%, что указывает на проявление в наноконпозитах суперферромагнитного порядка. На металлической стороне перехода металл–изолятор ( $44 \text{ ат.}\% < x < 48 \text{ ат.}\%$ ) температурная зависимость проводимости наноконпозитов в диапазоне  $T \approx 10\text{--}200$  К описывается логарифмическим законом  $\sigma(T) \propto \ln T$ , который при  $x \leq 40$  ат.% изменяется на закон «1/2». Туннельный аномальный эффект Холла сильно подавляется, а продольная проводимость оказывается на порядок меньше, чем в случае наноконпозита  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$ . В конденсаторных структурах на базе пленок  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  обнаружены эффекты резистивного переключения, которые связываются с (1) формированием изолированных цепочек из вытянутых гранул и аномально сильным уменьшением их сопротивления в полях  $E > 10^4$  В/см, вследствие подавления эффектов кулоновской блокады и генерации кислородных вакансий  $V_{\text{O}}$ ; (2) инъекцией (или экстракцией) вакансий  $V_{\text{O}}$  (в зависимости от знака напряжения) в сильно окисленную прослойку наноконпозитов у электрода структуры, контролирующую ее сопротивление. Число стабильных резистивных переключений превышает  $10^5$  при отношении сопротивлений  $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \sim 50$ .

DOI: 10.7868/S0044451018030094

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Металл–диэлектрические наноконпозиты (НК) или гранулированные металлы представляют собой

ансамбль металлических наногранул, хаотически расположенных в диэлектрической матрице. Малые размеры гранул (2–5 нм) определяют специфические свойства НК, в частности, характер перехода металл–изолятор (ПМИ), который наблюдается при изменении содержания металла  $x$  [1,2]. Если занимаемая гранулами объемная доля выше порога перко-

\* E-mail: vrylkov@mail.ru

ляции  $x_p$ , то такой композит часто называют «грязным» металлом. Ниже порога перколяции гранулы металла в НК разделены прослойками диэлектрика, и поэтому прыжковый механизм проводимости оказывается доминирующим вплоть до температур выше комнатной. При этом проводимость обеспечивается положительно и отрицательно ионизованными гранулами, образование которых подобно формированию противоположно заряженных примесных центров в легированном некомпенсированном полупроводнике в области концентраций, предшествующих ПМИ, где наблюдается так называемая  $\varepsilon_2$ -проводимость [3, 4]. Поэтому, как было отмечено Моттом [4], имеется близкая аналогия в механизмах транспорта носителей заряда в некомпенсированном полупроводнике и гранулированном металле, хотя физические причины, определяющие энергию активации носителей, в этих случаях различны. Не случайно, что длительное время предпринимались попытки объяснить наблюдаемую ниже порога перколяции температурную зависимость проводимости в НК законом «1/2»:  $\ln \sigma \propto -(T_0/T)^{1/2}$ . Этот закон был предсказан Эфросом и Шкловским для легированных полупроводников в режиме прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (variable-range-hopping, VRH) при наличии кулоновской щели на уровне Ферми [3]. Хотя еще в 1995 г. было показано [5], что применение закона Эфроса – Шкловского к НК приводит к существенным противоречиям; в частности, к оптимальным длинам прыжков  $w_{opt}$ , очень близким к размеру гранул  $a$  (см. табл. 1 из работы [5]), тогда как в VRH-режиме необходимо, чтобы  $w_{opt} \gg a$ . Лишь сравнительно недавно удалось развить непротиворечивую модель проводимости НК, в рамках которой наблюдаемый закон «1/2» объясняется существенной ролью в прыжковом транспорте виртуальных процессов совместного туннелирования (co-tunneling) многих электронов через цепочки «резонансных» гранул, длина которых может заметно превышать размер одиночной гранулы  $a$  [1, 6, 7]. В этих условиях существенно снижается энергия активации прыжка в сравнении с энергией кулоновской блокады изолированной гранулы  $\varepsilon_c = e^2/\kappa a$  ( $\kappa$  – диэлектрическая проницаемость), причем тем сильнее, чем больше гранул в резонансной цепочке. С другой стороны, вероятность участия цепочек в проводимости экспоненциально снижается по мере роста их длины. При этом алгоритм оптимизации величины проводимости оказывается таким же, как и в случае прыжковой проводимости в полупроводниках в VRH-режиме, что и приводит с учетом флуктуаций кулоновского по-

тенциала к закону «1/2» в проводимости НК ниже ПМИ.

Весьма интересными ожидаются особенности проводимости НК в промежуточной области концентраций ниже перколяционного перехода, когда содержание металла  $x$  превышает критическую величину  $x_c$  для ПМИ ( $x_c < x < x_p$ ). В этом случае, как было предсказано в работе [8], в области относительно высоких температур должен наблюдаться логарифмический закон в проводимости,  $\sigma(T) \propto \ln T$ , который не связан с размерностью системы и поправками за счет слабой локализации [1], а объясняется перенормировкой кулоновского взаимодействия, влияющего на вероятность электронного туннелирования между гранулами. В экспериментальных работах на этот факт обратили внимание лишь недавно [9–11], хотя первые наблюдения логарифмического закона были сделаны гораздо раньше [12].

Магнитные гранулированные НК интересны своими транспортными свойствами, в частности, наблюдаемым эффектом гигантского магнитосопротивления, который наиболее сильно проявляется на диэлектрической стороне перколяционного перехода [13]. В этих условиях при исследовании НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  нам удалось обнаружить необычный источник аномального эффекта Холла (АЭХ) [14], который возникает при туннелировании электронов в межгранульных областях за счет их спин-орбитального рассеяния по механизму, развитому Ведяевым и др. [15] (так называемый туннельный АЭХ). Отметим также, что данные материалы могут обладать высокой поглощающей способностью электромагнитного излучения и другими интересными для практических применений свойствами [1, 2].

В настоящей работе представлены результаты исследований транспортных, магнитных и мемристинных свойств НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  на основе сегнетоэлектрика  $\text{LiNbO}_3$ , который известен как оптический и акустический материал [16] и ранее не привлекался для создания НК, в отличие от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [2, 5]. В НК на основе оксидов с высокой диэлектрической проницаемостью ожидается подавление эффектов кулоновской блокады и потому возможна модификация температурных зависимостей проводимости в окрестности ПМИ. Кроме того, вполне вероятно и усиление межгранульного обменного взаимодействия ниже порога перколяции [17], которое сдвигает переход к суперпарамагнитному поведению гранулированной системы в область более низких содержаний металла [18].

Еще одна интересная особенность оксидов с высоким значением диэлектрической проницаемости связана с относительно небольшой энергией активации  $E_O$  прыжкового переноса кислородных вакансий. Например, в случае  $\text{SrTiO}_3$  ( $\kappa \approx 300$ ) величина  $E_O \approx 0.6$  эВ; для сравнения в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\kappa \approx 10$ ) значение  $E_O \approx 6$  эВ [19–21]. Данное обстоятельство позволяет реализовывать структуры типа металл–оксид–металл (МОМ) с мемритивными свойствами, которые проявляются в их резистивном переключении (РП) при воздействии электрического поля. Предполагаемый механизм РП в такой структуре связан с движением кислородных вакансий и формированием (или разрушением) хорошо проводящих филаментов (conductive filaments), обусловленных изменением валентности ионов металла, входящего в состав оксида [19]. Возможность непрерывного и обратимого изменения электрического сопротивления МОМ-структур делает их перспективными для моделирования действия синапса (соединения) в нейроморфной сети, являющегося ключевым элементом в построении обучающихся адаптивных систем [19, 22–26].

Недавно были продемонстрированы довольно сильные эффекты РП в полях  $(4–6) \cdot 10^5$  В/см в МОМ-структурах на основе  $\text{LiNbO}_3$  [26, 27], объясненные образованием филаментов за счет электромиграции вакансий кислорода. Между тем, нам не известны работы по исследованию эффектов РП в НК на основе сегнетоэлектриков типа  $\text{LiNbO}_3$  или оксидов с высокими значениями диэлектрической проницаемости.

Совокупность изложенных выше соображений в значительной мере стимулировала проведение комплексных исследований НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ , результаты которых изложены в настоящей работе.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пленочные наноккомпозиты  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  получены методом ионно-лучевого распыления с использованием составной мишени [2, 28]. Мишень изготавливалась из пластины литого сплава  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20}$  размером  $280 \times 80$  мм<sup>2</sup>, на которую крепились 14 прямоугольных навесок оксида  $\text{LiNbO}_3$  длиной 80 мм и шириной 10 мм. Осаждение НК осуществлялось одновременно на пять ситалловых подложек размером  $60 \times 48$  мм<sup>2</sup> (или четыре в зависимости от ориентации подложек), которые

располагались на держателе соосно относительно мишени на расстоянии 200 мм от нее в виде полоски длиной 240 мм. Неравномерное расположение на поверхности пластины  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20}$  навесок из  $\text{LiNbO}_3$  позволило в едином цикле формировать НК с различным соотношением металлической фазы в диапазоне  $x = 6–48$  ат. % вдоль всей длины полоски. Осаждение пленок осуществлялось в атмосфере аргона ( $P_{\text{Ar}} \approx 8 \cdot 10^{-4}$  Торр) со скоростью около 0.25 нм/с без использования принудительного охлаждения подложки, температура которой в процессе осаждения не превышала 80 °С. Давление остаточных газов в камере после осаждения НК пленки составляло около  $6 \cdot 10^{-6}$  Торр (соответствует предельно достижимому вакууму).

Элементный состав НК определялся с использованием энергодисперсионной рентгеновской приставки Oxford INCA Energy 250 на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380 LV. Относительная точность в определении состава образцов связана с их конечной шириной  $W$  (см. ниже) и неоднородностью распределения состава НК вдоль полоски длиной около 240 мм:  $\delta x \approx (48 - 6)(W/240) = 0.175W$  ат. %. При измерениях транспортных свойств в слабых электрических полях  $\delta x \leq 0.5$  ат. %; при исследованиях намагниченности и эффектов РП точность несколько хуже,  $\delta x \leq 1$  ат. %. Отметим также, что введение однозначного определения величины  $x$  в нашем случае не представляется возможным по той простой причине, что существующими методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) невозможно выявить, какая часть бора при росте НК оказывается в металлических гранулах, а какая часть — в оксидной матрице (см. [14]). Поэтому для определенности при нахождении  $x$  по данным ЭРМ мы пользовались формулой НК, отражающей состав мишени (так же, как и в [14]), т. е.  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{1-x}$ .

Микроструктура НК с нанометровым разрешением была изучена методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) и ЭРМ. Исследование образцов проводилось в просвечивающем растровом электронном микроскопе (ТЕМ/STEM) TITAN 80–300 (FEI, США) с корректором сферической абберации зонда в режимах светлого и темного полей с использованием (в последнем случае) высокоуглового темнопольного кольцевого детектора рассеянных электронов (см. детали в [14]). Исследования методом ЭРМ выполнены с помощью приставки EDAX (США).

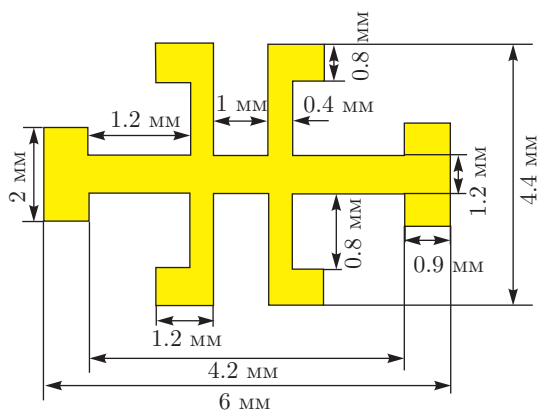


Рис. 1. Образец для исследования проводимости и эффекта Холла

Обработка изображений и спектров проводилась с использованием программного обеспечения Digital Micrograph (Gatan, США) и TIA (FEI, США).

С использованием фотолитографии были созданы образцы для исследований проводимости и эффекта Холла. Образцы имели форму двойного холловского креста (рис. 1) с шириной проводящего канала  $w = 1.2$  мм, расстоянием между потенциальными зондами на боковых гранях  $l = 1.4$  мм и толщиной пленок НК  $d \approx 1$  мкм (в этом случае величина  $W \leq 1.2$  мм). Измерения проводились с помощью автоматизированной установки, снабженной вакуумированной вставкой со сверхпроводящим соленоидом, погружаемой в транспортный гелиевый сосуд Дьюара, в диапазоне температур 10–300 К в магнитном поле величиной до 1.5 Тл.

Магнитные свойства НК были изучены с помощью СКВИД-магнитометра Quantum Design MPMS-XL7 на тех же образцах, которые использовались для исследования эффекта Холла (рис. 1; при измерениях намагниченности  $W \leq 4$  мм). Измерения выполнены при температурах 1.9–350 К в полях до 7 Тл, ориентированных в плоскости образцов.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  в сильных электрических полях, более  $10^4$  В/см, были исследованы на структурах металл/наноккомпозит/металл (М/НК/М) в вертикальной (конденсаторной) геометрии. Для создания таких структур пленки НК толщиной 3 мкм осаждались на ситалловые подложки через металлическую маску, с периодически расположенными отверстиями диаметром 5 мм ( $W \leq 5$  мм). Подложки предварительно были покрыты металлической пленкой Cu (или трехслойной пленкой Cr/Cu/Cr)

толщиной около 1 мкм, играющей роль нижнего контакта. Верхние контактные площадки (из Cu или Cr/Cu/Cr) также наносились через металлическую маску с размером отверстий  $0.5 \times 0.2$  мм<sup>2</sup>. С целью создания различных распределений вакансий кислорода по толщине структур М/НК/М использовались различные режимы роста слоев  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ .

(1) На начальном этапе роста НК давление в камере  $P \approx 1 \cdot 10^{-5}$  Торр выбиралось заметно хуже предельного вакуума  $P \approx 6 \cdot 10^{-6}$  Торр, который достигался в процессе осаждения. При этом парциальное давление кислорода за время роста НК изменялось от  $P_{\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-6}$  до  $P_{\text{O}_2} \approx 1.2 \cdot 10^{-6}$  Торр с учетом того, что содержание кислорода в атмосфере составляет примерно 21 %.

(2) Рост НК осуществлялся так же, как и в режиме 1, но с добавлением в процессе роста кислорода в режиме заданного потока (при предельном вакууме этот поток обеспечивал парциальное давление  $P_{\text{O}_2} \approx 2 \cdot 10^{-5}$  Торр).

(3) Рост НК осуществлялся с добавлением кислорода в режиме заданного потока в течение первых 7 мин (при предельном вакууме поток обеспечивал парциальное давление  $P_{\text{O}_2} \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$  Торр). Затем НК осаждался как в режиме 1. В этом случае у нижнего контакта М/НК/М-структуры возникал высокоомный сильно окисленный слой НК толщиной около 100 нм.

(4) Вначале НК осаждался как в режиме 1. Затем в течение последних 7 мин роста добавлялся кислород в режиме заданного потока, такого же, как в режиме 3. В этом случае у верхнего контакта М/НК/М-структуры формировался высокоомный сильно окисленный слой НК толщиной около 100 нм.

В дальнейшем в соответствии с описанными выше режимами получения М/НК/М-структур мы будем обозначать их как структуры 1–4.

Исследования ВАХ структур М/НК/М и их мемристинных свойств проводились при комнатной температуре с использованием многофункционального источника-измерителя NI PXI-4130 (National Instruments) и аналитической зондовой станции PM5 (Cascade Microtech), снабженной системой PSM-100 (Motic), позволяющей осуществлять микрометрическое перемещение зондов. ВАХ М/НК/М-структур измерялись при заземленном нижнем электроде и развертке напряжения смещения  $U$  верхнего электрода по линейному закону в последовательности  $0 \rightarrow +5 \text{ В} \rightarrow -5 \text{ В} \rightarrow 0$  с шагом 0.1 В, которую можно было периодически повто-

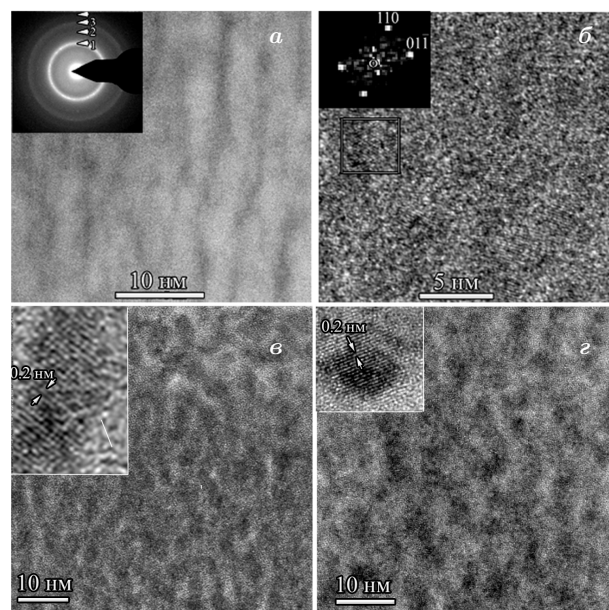
рять. Длительность последовательности изменения напряжения (периода пилообразной развертки) составляла 12 с.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Структурные особенности

Полученные нами недавно результаты детальных исследований НК типа  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  методами высокоразрешающей электронной ПЭМ/ПРЭМ-микроскопии показали, что структура данного НК слабо зависит от состава в окрестности ПМИ ниже порога перколяции ( $x \approx 46\text{--}57$  ат.%) [14]. Согласно данным электронной микроскопии, этот НК состоит из напряженных кристаллических ОЦК-гранул  $\text{CoFe}$  размером  $a = 2\text{--}4$  нм, имеющих округлую форму [14]. При этом значительная часть  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$  находится в атомарном состоянии в оксидной матрице  $\text{B-Al-O}$ , что, вероятно, связано с высокими энергиями осаждаемых атомов, а также относительно высокими скоростями осаждения пленок НК методом ионно-лучевого распыления (порядка  $0.25$  нм/с). Интересно, тем не менее, отметить, что данный тип НК демонстрирует эффекты упорядоченного роста (текстуру) на довольно больших масштабах, около  $20$  нм (см. рис. 5 из работы [14]).

Структура пленок НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  оказалась иной. В этом случае НК состоит из удлиненных (до  $a_z \approx 10\text{--}15$  нм) в направлении роста НК кристаллических гранул  $\text{CoFe}$  с такими же размерами в плоскости  $a_x = a = 2\text{--}4$  нм, как и в случае  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  (рис. 2а). Изображения, полученные в режиме темнопольной высокоугловой ПРЭМ, свидетельствуют о том, что между гранулами сформировался изолирующий материал состава  $\text{B-Li-Nb-O}$  с меньшим средним атомным номером, чем у  $\text{Fe}$  и  $\text{Co}$ . При  $x \approx 48$  ат. % толщина изолирующей прослойки варьируется в интервале  $1\text{--}2$  нм (рис. 2а). Электронно-дифракционные исследования (см. вставку к рис. 2а) и результаты высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) (рис. 2б) с учетом имеющихся кристаллографических данных однозначно указывают на то, что гранулы представляют собой кристаллы сплава  $\text{CoFe}$  с ОЦК-структурой [29]. На электронограмме выделяются три окружности (отмечены на вставке рис. 2а стрелками), соответствующие отражениям 011 (1), 200 (2) и 211 (3), причем их вид указывает на отсутствие текстуры. Таким образом, гранулы, разделенные прослойками оксида, могут представлять собой



**Рис. 2.** а) Темнопольное высокоугловое ПРЭМ-изображение пленки НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  ( $x = 48$  ат. %). Отчетливо видны гранулы, характеризующиеся светлым контрастом, вытянутые в направлении роста пленки. На вставке — электронограмма. Стрелками обозначены максимумы, соответствующие отражениям 011 (1), 200 (2) и 211 (3) кристаллов сплава  $\text{CoFe}$  с ОЦК-структурой. б) Светлопольное ВРЭМ-изображение пленки НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  ( $x = 48$  ат. %). Прямоугольником выделена область, от которой получен двумерный спектр Фурье (вставка), отвечающий грануле  $\text{CoFe}$  с ориентацией близкой к  $[\bar{1}11]$ . Светлопольные ВРЭМ изображения пленок НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с различным составом  $x = 34$  ат. % (в) и  $x = 16$  ат. % (г). В обоих случаях отчетливо наблюдаются гранулы (темный контраст), вытянутые в направлении роста НК. На вставках приведены светлопольные ВРЭМ-изображения отдельных гранул  $\text{CoFe}$  с ОЦК-структурой

не один, а несколько кристаллитов  $\text{CoFe}$  с разной ориентацией.

Примечательно, что структурные особенности НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  сохраняются в образцах с существенно меньшим содержанием сплава  $\text{CoFe}$ . Это особенно ярко проявляется на изображениях ВРЭМ в режиме светлого поля, представленных на рис. 2 для пленок НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с  $x \approx 34$  ат. % (в),  $16$  ат. % (г). На вставках рис. 2в и 2г приведены светлопольные ВРЭМ-изображения отдельных гранул, характеризующихся темным контрастом. Видно, что гранулы вытянуты в направлении роста НК. Анализ изображений кристаллической решетки гранул композитов с  $x \approx 34$ ,

16 ат. % однозначно указывает на ОЦК-структуру гранул CoFe с постоянной элементарной ячейки  $a_c = 0.284$  нм [29]. Межплоскостные расстояния на вставках соответствуют плоскостям  $\{110\}$   $d_{(110)} = 0.201$  нм.

Отметим, что при ионно-лучевом осаждении обычно достигается конгруэнтное распыление многокомпонентной мишени [2]. Основные отличия состава НК от состава мишени возникают в процессе осаждения и роста слоя НК на подложке. В нашем случае атомы бора, обладающие повышенной диффузионной подвижностью и высокой химической активностью, могут в значительных концентрациях находиться вне гранул CoFe в атомарном виде и оксида BO, вследствие достаточно малой энтальпии образования данного соединения ( $E_e = +0.04$  эВ/молекулу; для сравнения в случае LiO и NbO значения  $E_e = +0.68$  и  $+2.06$  эВ/молекулу, соответственно [30]). Существенно также, что в процессе осаждения кислород может связываться в молекулы и в газообразном состоянии покидать распылительную камеру при откачке. По этой причине в оксидных матрицах НК на основе сплава CoFeB может формироваться значительное количество кислородных вакансий [14], в том числе под действием сильного электрического поля (см. разд. 3.5).

### 3.2. Температурная зависимость проводимости

Ключевую роль в описании транспортных свойств гранулированных металлов играют понятия среднего туннельного кондактанса между соседними гранулами  $G_t$  и безразмерного кондактанса в единицах кванта проводимости:  $g = G_t/(2e^2/\hbar)$  (см. с. 472 в работе [1]). Согласно [1, 8], ниже порога перколяции в условиях, когда  $g \gtrsim 1$ , проводимость НК с упорядоченным расположением гранул следует закону

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left( 1 - \frac{1}{\pi k g} \ln \left[ \frac{g \varepsilon_c}{k_B T} \right] \right) \propto \beta \ln T, \quad (1)$$

где  $k$  — координационное число периодической решетки (число контактов гранулы с ближайшими соседями),  $k_B$  — постоянная Больцмана. При содержании металлических гранул ниже некоторой критической величины  $x_c$  безразмерный кондактанс  $g$  оказывается меньше единицы и происходит ПМИ, ниже которого наблюдается закон «1/2»  $\ln \sigma \propto -(T_0/T)^{1/2}$ , где  $T_0$  — параметр, увеличивающийся с ростом энергии кулоновской блокады  $\varepsilon_c$  (уменьшением длины локализации электро-

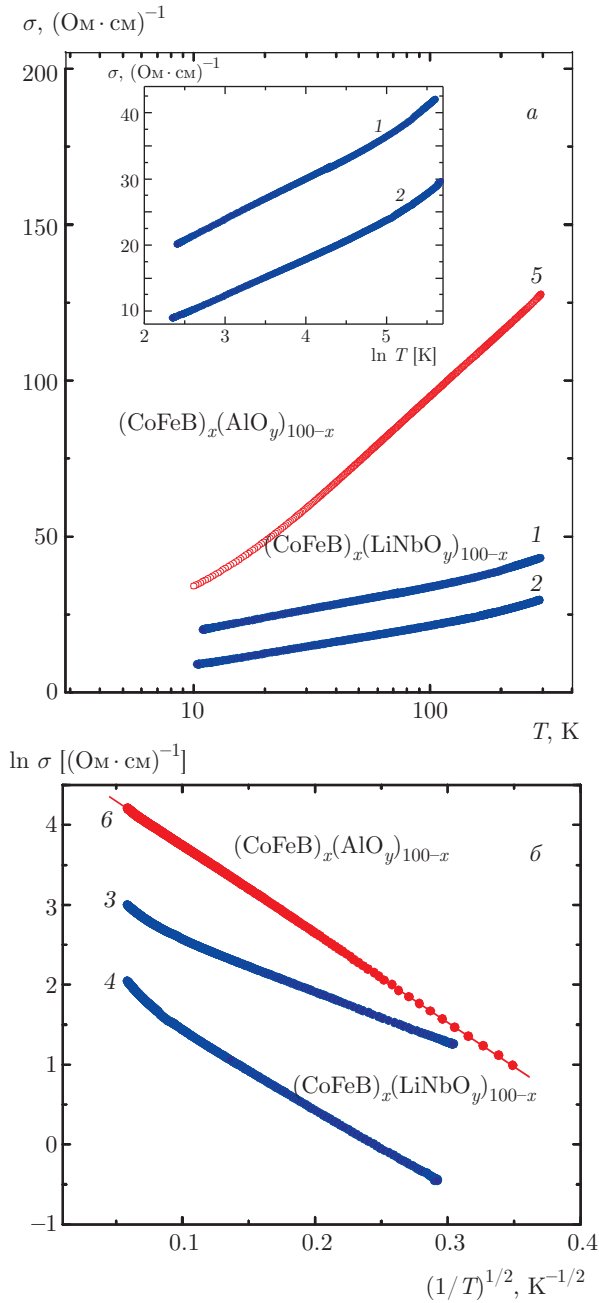
на на грануле). Такое поведение наблюдалось нами в НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  [14]. В диапазоне  $x = (49 - 56)$  ат. % при  $T > 15$  К проводимость хорошо описывалась законом  $\sigma(T) \propto \ln T$ , а при  $x \leq 47$  ат. % зависимость  $\sigma(T)$  трансформировалась к закону «1/2».

На рис. 3 приведены температурные зависимости проводимости  $\sigma(T)$  в координатах  $\sigma - \lg T$  (рис. 3а) и  $\ln \sigma - (1/T)^{1/2}$  (рис. 3б) для образцов НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с различным содержанием ФМ-сплава ( $x = 32-48$  ат. %) (кривые 1–4). Для сравнения на рис. 3 показаны также зависимости  $\sigma(T)$  для НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  с  $x \approx 49, 47$  ат. % на металлической (кривая 5) и диэлектрической (кривая 6) сторонах ПМИ [14]. Из представленных данных следует, что зависимости  $\sigma(T)$  для обоих типов НК в принципе подобны. В то же время, вблизи ПМИ значения параметров  $T_0$  и  $\beta$  для НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  значительно меньше, чем в случае НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$ . Малые  $T_0$  в этом НК объясняются меньшими значениями энергии кулоновской блокады и, соответственно, большими размерами локализации электронов на гранулах [1], обусловленными сильной вытянутостью гранул и большей поляризуемостью оксидной матрицы. В пользу этого свидетельствует подъем в зависимости  $\ln \sigma$  от  $(1/T)^{1/2}$ , наблюдаемый при высоких температурах (малых  $1/T^{1/2}$ ; рис. 3б), вероятной причиной которого является связанный с малой величиной  $\varepsilon_c$  [1] переход в прыжковой проводимости от режима совместного туннелирования электронов через цепочки «резонансных» гранул к режиму прыжка на ближайшего соседа.

Между тем, в случае перколяционной гранулированной системы параметр  $\beta$  выше ПМИ должен определяться радиусом корреляции перколяционной сетки  $L$  [14]:

$$\beta \approx \frac{2e^2}{\hbar \pi k i L} \sim \frac{2e^2 a}{\hbar \pi k L^2}, \quad (2)$$

где  $i$  — эффективное число туннельных межгранульных переходов на корреляционной длине ( $i \sim L/a$ ). Из (2) следует, что наклон  $\beta$  достаточно сильно зависит от корреляционной длины  $L$ . Согласно данным рис. 3а величина  $\beta$  составляет соответственно 30 и 6  $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  для НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  и  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ . С учетом (2) это означает, что корреляционная длина  $L$  в случае НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  должна быть в несколько раз выше ( $L \approx 20-30$  нм), чем в случае НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  (по оценке для этого НК значение  $L \approx 9-13$  нм [14]). Безусловно, приведен-



**Рис. 3.** Температурные зависимости проводимости НК  $\sigma(T)$ . Зависимости получены для образцов  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  (кривые 1–4) и  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  (кривые 5, 6) с различным содержанием ферромагнитного сплава: 1 – 48; 2 – 44; 3 – 40; 4 – 32.5; 5 – 49; 6 – 47 ат. %

ная оценка  $L \approx 20\text{--}30$  нм имеет смысл эффективного параметра, поскольку в случае вытянутых гранул следует ожидать сильной анизотропии в топологии перколяционной сетки и, соответственно, в проводимости вдоль  $\sigma_{xx} = \sigma$  и поперек  $\sigma_{zz}$  плоскости пленки

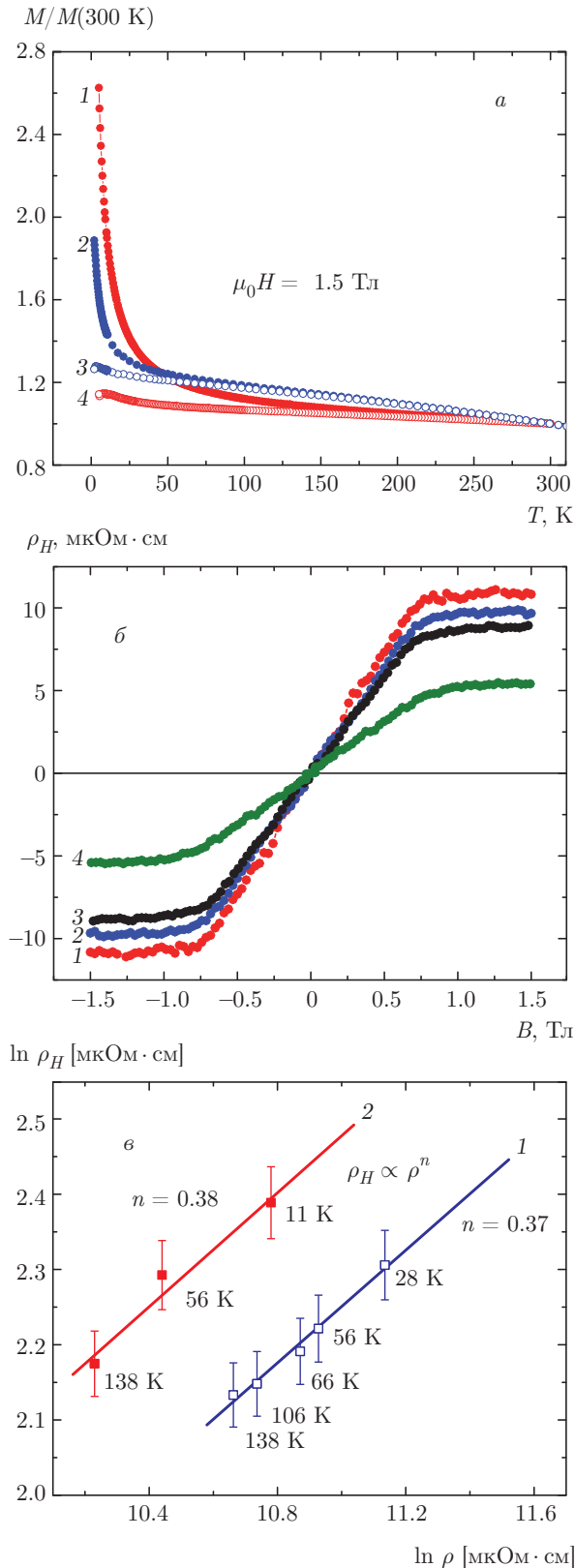
НК. Проводя аналогию с одноосно деформированным  $n\text{-Ge}$ , у которого поверхности постоянной волновой функции электронов на донорах представляют собой сильно вытянутые эллипсоиды вращения (см. рис. 6.7 и 6.8 в [3] и их описание), можно заключить, что при случайном (не коррелированном) распределении вытянутых гранул, должно выполняться соотношение  $\sigma_{xx}/\sigma_{zz} = (a_x/a_z)^2$ . Отметим, что данное соотношение является следствием сильно «скошенного» туннелирования электронов между гранулами (под малыми углами к оси  $z$ ) при их транспорте в плоскости  $xy$  пленки (см. рис. 6.7 в [3]).

В нашем случае с учетом данных электронной микроскопии отношение  $\sigma_{xx}/\sigma_{zz} \approx 0.1$ . Другими словами, проводимости исследуемых гранулированных систем с округлыми и вытянутыми гранулами при одинаковых параметрах  $T_0$  (показателях экспонент) должны различаться на порядок, что и наблюдается в эксперименте. В образцах  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  с  $x \approx 47$  ат. % и  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с  $x \approx 32.5$  ат. % характерные температуры  $T_0 \approx 120$  К одинаковы, однако значение  $\sigma$  в первом образце в девять раз выше, чем во втором.

Наконец, обратим внимание на то, что большие величины радиуса корреляции перколяционного кластера в НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  означают и больший объем пространства, который в этом случае могут занимать мертвые концы перколяционного кластера и отдельные магнитные атомные образования (см. гл. 12 в [31] и рис. 8а в [14]). Данное обстоятельство достаточно ярко проявляется при исследованиях магнитных свойств данной гранулированной системы.

**3.3. Магнитные свойства**

На рис. 4а представлены в нормированном виде температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  для образцов  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  и  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  с одинаковым значением  $x \approx 47$  ат. %, измеренные в поле  $\mu_0 H = 1.5$  Тл. В обоих образцах ниже 50 К наблюдается подъем в зависимости  $M(T)$ , связанный с проявлением парамагнитной компоненты намагниченности  $M_{PM}$ , причем наиболее сильный рост в  $M(T)$  наблюдается в случае НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ . Для сравнения на рис. 4 показаны также температурные зависимости ферромагнитного вклада  $M_{FM}(T)$ , полученные путем вычитания из измеренных зависимостей  $M(T)$  расчетных зависимостей  $M_{PM}(T)$  (методика расчета описана ниже). Из сравнения



$M(T)$  и  $M_{FM}(T)$  вытекает, что при  $T = 5\text{ K}$  значение  $M_{FM}$  для НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  составляет 150 % от намагниченности образца при комнатной температуре  $M(300\text{ K}) \approx M_{FM}(300\text{ K})$  и только 35 % для НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$ .

Несмотря на столь сильный рост намагниченности, он не сказывается на величине аномального эффекта Холла (АЭХ), который в ферромагнитных материалах определяется спин-орбитальным взаимодействием и спиновой поляризацией носителей заряда, пропорциональной намагниченности образца [32]:

$$\rho_H = R_0 B + 4\pi R_s M \approx 4\pi R_s M, \quad (3)$$

где  $\rho_H$  — удельное холловское сопротивление. Первый член в формуле (3) описывает нормальный эффект Холла, обусловленный силой Лоренца, которая пропорциональна магнитной индукции  $B$ ;  $R_0$  — константа нормального эффекта Холла. Вторым членом определяется аномальная компонента эффекта Холла  $\rho_{ANE} = 4\pi R_s M$ , которая в ферромагнитных материалах, включая магнитные гранулированные системы [33–35], обычно является доминирующей в полях  $B$ , не сильно превышающих поле насыщения намагниченности  $B_s$  ( $\rho_H \approx \rho_{ANE}$  при  $B \leq B_s$ );  $R_s \propto \rho^n$  — константа АЭХ,  $\rho = 1/\sigma$  — удельное сопротивление. В однородных ферромагнетиках показатель степени  $n = 1$  в случае механизма асимметричного рассеяния (skew-scattering) АЭХ и  $n = 2$  для собственного механизма (intrinsic) и механизма токового прыжка (side-jump) [32]. В гранулированных системах  $n \approx 0.4$  вблизи ПМИ ниже порога перколяции (см. рис. 9 в [14]) и  $n \approx 0.6-0.7$  в окрестности или выше порога перколяции [10, 14, 33].

На рис. 4б приведены зависимости холловского сопротивления от магнитного поля  $\rho_H(B)$  для образца  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с  $x \approx 48\text{ ат. \%}$  при

**Рис. 4.** а) Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  (1, 2) и ее ферромагнитной компоненты  $M_{FM}(T)$  (3, 4) для пленок НК  $(\text{CoFeB})_{47}(\text{LiNbO}_y)_{53}$  (1, 4) и  $(\text{CoFeB})_{47}(\text{AlO}_y)_{53}$  (2, 3);  $M_{FM}(T) = M(T) - M_{PM}(T)$ ; зависимости  $M_{FM}(T)$  для парамагнитной компоненты найдены подгонкой с использованием функции Бриллюэна (4). б) Зависимости удельного холловского сопротивления  $\rho_H$  от магнитного поля для образцов  $(\text{CoFeB})_{48}(\text{LiNbO}_y)_{52}$  (1–3) и  $(\text{CoFeB})_{49}(\text{AlO}_y)_{51}$  (4) при температурах 11 К (1), 56 К (2), 138 К (3) и 10 К (4). в) Зависимости холловского сопротивления  $\rho_H$  от продольного сопротивления  $\rho$  для образцов  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  при  $x = 44\text{ ат. \%}$  (1) и  $x = 48\text{ ат. \%}$  (2). Вертикальные отрезки соответствуют ошибке измерений в 2 %



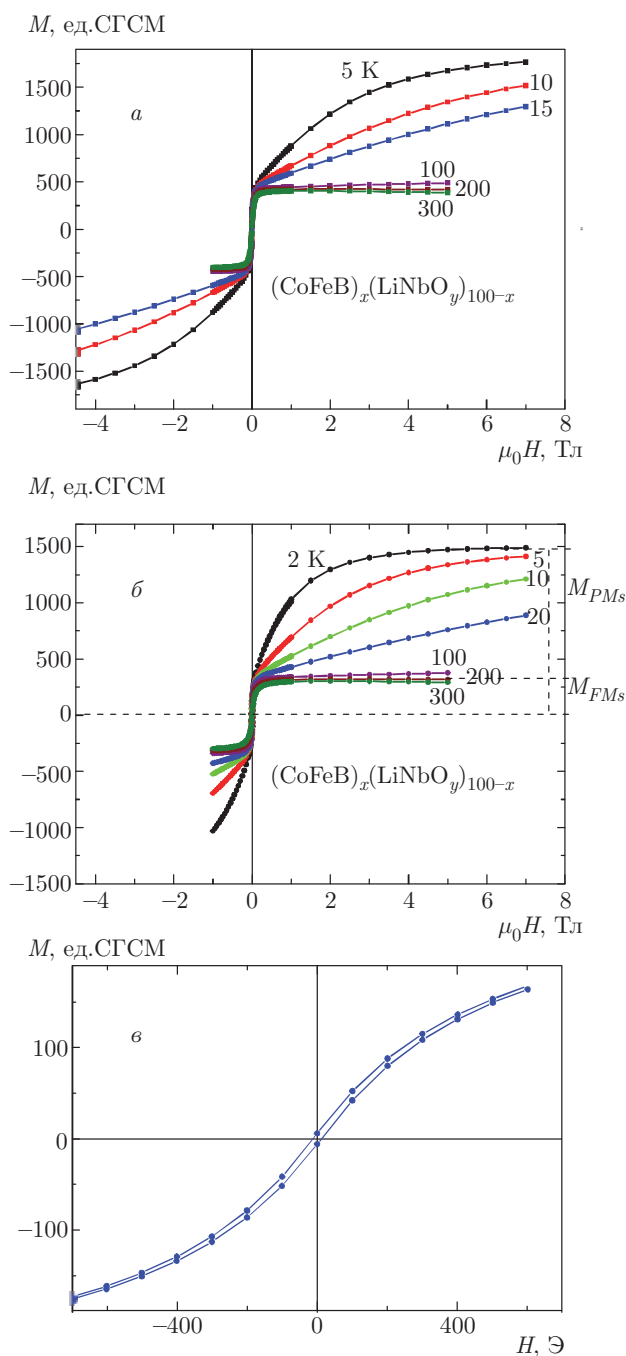
различных температурах в диапазоне  $T = 11\text{--}140$  К; там же для сравнения показана зависимость  $\rho_H(B)$  для НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  ( $x \approx 49$  ат. %) при  $T \approx 10$  К. Согласно приведенным данным для образца  $(\text{CoFeB})_{48}(\text{LiNbO}_y)_{52}$  значения  $\rho_H \approx 11$  Ом, 8.8 Ом в насыщении соответственно при  $T = 11$  К, 140 К. Таким образом, холловское сопротивление увеличивается в 1.25 раза при уменьшении температуры от 140 до 11 К. При этом удельное сопротивление этого образца (см. рис. 3а) возрастает в 1.79 раза, что, согласно обнаруженному в [14] скейлингу, должно обуславливать увеличение  $\rho_H$  в  $(1.79)^{0.4} \approx 1.26$  раза, совпадающее с экспериментально измеренным.

На рис. 4в представлены зависимости  $\rho_H(\rho)$  для образцов  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с  $x \approx 44, 48$  ат. %, близких к ПМИ, в двойном логарифмическом масштабе. Найденный показатель степени  $n \approx 0.37\text{--}0.38$  в зависимости  $\rho_H(\rho)$  при варьировании температуры совпадает с  $n \approx 0.39$  для НК  $(\text{CoFeB})_{49}(\text{AlO}_y)_{51}$  также близкого к ПМИ (см. рис. 9 из [14]). Следовательно, основная «масса» парамагнитных центров в НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ , так же, как и в  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  [14], находится вне скелета перколяционного кластера, определяющего проводимость гранулированной системы [3, 31]. Заметим, что значения  $\rho_H$  в образцах НК с разными  $x \approx 44, 48$  ат. % при одинаковой температуре в пределах точности эксперимента (около 2 %) совпадают. Следовательно,  $n \approx 0$  в степенной зависимости  $\rho_H(\rho)$  при изменении содержания металла, что отличается от результатов работы [14], где получено значение  $n \approx 0.2\text{--}0.24$  (см. рис. 10 в [14]), и совпадает с результатом [10, 36] в отсутствие туннельного АЭХ (ТАЭХ) [15], т. е. спин-орбитального рассеяния электронов при их туннелировании. Кажущееся противоречие устраняется, если учесть, что шунтирование ЭДС ТАЭХ усиливается в случае НК с вытянутыми гранулами [14]. Кроме того, при сильно «скошенном» туннелировании основной вклад в ТАЭХ будет возникать в направлении перпендикулярном оси гранул (вдоль плоскости  $xy$ ). При этом равновероятные туннельные переходы между гранулами с преимущественным направлением «вверх» или «вниз» (вдоль оси  $z$ ) дают разные по знаку вклады в ТАЭХ. Поэтому сильная вытянутость гранул и невозможность «лобового» туннелирования между ними приводят к сильному подавлению ТАЭХ в случае  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ ; по оценке на порядок в сравнении со случаем НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  с округлыми гранулами [14].

Другая интересная особенность в зависимости холловского сопротивления  $\rho_H$  от магнитного поля

заключается в ее линейном характере при  $B \leq B_s$ , вблизи ПМИ, т. е. в туннельном режиме проводимости (рис. 4б). Подобная зависимость присуща пленкам, обладающим магнитной анизотропией типа легкая плоскость. Удивительно, что линейная зависимость наблюдается как в случае НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  с округлыми гранулами, так и в случае НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с сильно вытянутыми гранулами в направлении роста пленки НК (рис. 4б). Заметим, что в НК с колоннообразной структурой, подобной той, что наблюдается в пленках  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ , обычно проявляется заметная перпендикулярная анизотропия с эффективным полем анизотропии достигающим  $\mu_0 H_a \approx 0.2\text{--}0.3$  Тл [37, 38]. Отсутствие наведенной магнитной анизотропии в нашем случае указывает на заметный межгранульный обмен типа суперферромагнитного, обнаруженного в работах [18, 37], который превосходит энергию анизотропии отдельной гранулы и магнитное диполь-дипольное взаимодействие и потому приводит к магнитной гомогенизации пленки НК. В работе [18] суперферромагнитный обмен связывался с наличием в многослойных НК  $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$  магнитных атомных кластеров, природа которых, однако, осталась невыясненной. Для выяснения природы магнитных центров мы детально исследовали зависимости намагниченности от поля  $M(H)$  в достаточно сильных полях, до 7 Тл, при температурах 1.9–350 К.

Рисунок 5 демонстрирует зависимости намагниченности от магнитного поля  $M(H)$  для пленок НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с  $x = 47, 32.5$  ат. % при различных температурах в диапазоне  $T = 2\text{--}300$  К. Обычно в металл-диэлектрических НК основная доля атомов металла содержится в гранулах, так что при гелиевых температурах (ниже температуры блокирования) поведение намагниченности в целом имеет ферромагнитный характер [2, 39]. В исследуемых НК ситуация иная. При  $T < 20$  К в полевой зависимости намагниченности начинает достаточно сильно проявляться ПМ-вклад, который стремится к насыщению в поле  $\mu_0 H > 7$  Тл при  $T = 5$  К, а при  $T = 2$  К в поле  $\mu_0 H > 4$  Тл (см. рис. 5а, б). В случае образца  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  ПМ-компонента в насыщении  $M_{PMs}$  существенно превышает ФМ-компоненту  $M_{FMs}$ :  $M_{PMs}/M_{FMs} \approx 3.2, 3.5$  соответственно при  $x = 47, 32.5$  ат. % (рис. 5). Последнее обстоятельство, очевидно, связано с довольно большим радиусом корреляции перколяционного кластера в случае НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  (см. разд. 3.2) и, соответственно, со значительным объемом, который могут занимать в данной системе



**Рис. 5.** Зависимости намагниченности от магнитного поля  $M(H)$  для пленок нанокompозита  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с  $x = 47$  ат. % (а), 32.5 ат. % (б) при различных температурах в диапазоне  $T = 2\text{--}300$  К. в) Кривая  $M(H)$  для образца  $(\text{CoFeB})_{32.5}(\text{LiNbO}_y)_{67.5}$  при  $T = 300$  К и  $x = 32.5$  ат. % в увеличенном масштабе. Магнитное поле при измерениях приложено вдоль пленки

ПМ-компонента и так называемые «мертвые концы» перколяционного кластера [3, 31].

Важно отметить, что ниже перехода металл-изолятор при  $x = 32.5$  ат. % в пленке НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  наблюдается небольшой гистерезис: коэрцитивное поле составляет примерно 12–13 Э (рис. 5б). Следовательно, перколяционный ферромагнитный переход в случае НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  возникает при заметно меньших концентрациях, чем переход в проводимости,  $x_p > 48$  ат. % (рис. 3), что дополнительно указывает на заметную роль в данном НК межгранульного обмена типа суперферромагнитного, обусловленного, вероятно, большим количеством в оксидной матрице парамагнитных центров [18]. Предположим, что в качестве парамагнитных центров в нашем случае выступают атомы Fe и Co в ионном состоянии. Для того чтобы найти момент ионов, необходимо компенсировать ферромагнитный (от пленки НК) и диамагнитный (от подложки) вклады. С этой целью достаточно найти разность полевых зависимостей  $M(H)$ , измеренных при двух разных температурах  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ) в области низких температур, где наиболее сильно проявляется парамагнитная компонента:

$$\Delta M(H, T_1, T_2) = M(H, T_1) - M(H, T_2).$$

Затем полученную функцию  $\Delta M(H, T_1, T_2)$  нужно аппроксимировать разностью функций Бриллюэна,

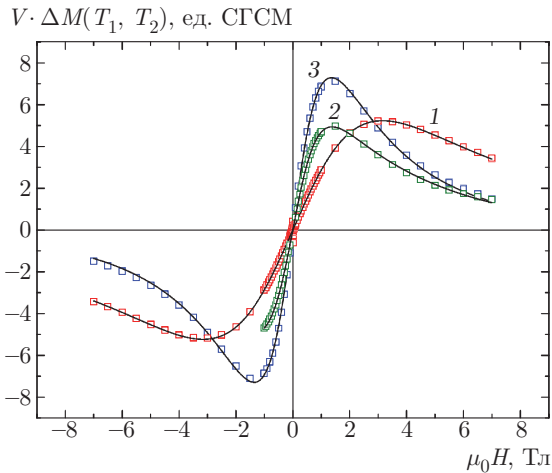
$$\Delta B_J(H, T_1, T_2) = B_J(H, T_1) - B_J(H, T_2),$$

с учетом соотношения [40]

$$M_{PM} = N_i g J \mu_B B_J \left( \frac{g J \mu_B H}{k_B T} \right), \quad (4)$$

где  $N_i$  — концентрация магнитных ионов,  $J$  — полный момент количества движения,  $g = 2$  — фактор Ланде,  $\mu_B$  — магнетон Бора.

Зависимости приращения магнитного момента ПМ-компоненты, равной  $V \cdot \Delta M(H, T_1, T_2)$ , для образцов НК  $(\text{CoFeB})_{47}(\text{LiNbO}_y)_{53}$  ( $T_1 = 5$  К,  $T_2 = 10$  К) (кривая 1),  $(\text{CoFeB})_{32.5}(\text{LiNbO}_y)_{67.5}$  ( $T_1 = 2$  К,  $T_2 = 5$  К) (кривая 2) и  $(\text{CoFeB})_{59}(\text{AlO}_y)_{41}$  ( $T_1 = 1.9$  К,  $T_2 = 5$  К) (кривая 3) представлены на рис. 6 ( $V$  — объем пленки НК). Сплошной линией на данном рисунке показаны расчетные зависимости, найденные путем подгонки к экспериментальным кривым с использованием выражения (4). Точность подгонки во всех случаях не хуже примерно 1%. Полученные в результате подгонки значения магнитного момента на ион  $m = 2J \approx 5.08, 5.1\mu_B$ , а



**Рис. 6.** Зависимость приращения магнитного момента парамагнитной компоненты  $V\Delta M(H, T_1, T_2)$  от магнитного поля, обусловленного уменьшением температуры от  $T_2$  до  $T_1$ , для образцов НК:  $(\text{CoFeB})_{47}(\text{LiNbO}_y)_{53}$  ( $T_1 = 5$  К,  $T_2 = 10$  К) (кривая 1),  $(\text{CoFeB})_{32.5}(\text{LiNbO}_y)_{67.5}$  ( $T_1 = 2$  К,  $T_2 = 5$  К) (кривая 2) и  $(\text{CoFeB})_{59}(\text{AlO}_y)_{41}$  ( $T_1 = 1.9$  К,  $T_2 = 5$  К) (кривая 3)

плотности ионов  $N_i \approx 3 \cdot 10^{22}$  и  $2.4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  для образцов  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  соответственно с  $x \approx 47$  ат. %, 32.5 ат. %. Для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  моменты равны соответственно  $m_i = 5.4\mu_B$ ,  $4.8\mu_B$  [40], что отвечает среднему моменту  $m = 5.1\mu_B$ , хорошо совпадающему с экспериментально найденной величиной. Аналогичный подход был применен для анализа магнитных ионов в НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  (рис. 6, кривая 3). Найденный в этом случае момент  $m = (5.07 - 5.14)\mu_B$  также близок к среднему для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ . Однако концентрация ионов оказалась в 2–3 раза меньше, чем для НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ :  $N_i = (1.1 - 1.2) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  в диапазоне  $x = 47-59$  ат. %.

Полученные подгонкой параметры  $m$  и  $N_i$  позволяют рассчитать температурные зависимости парамагнитной компоненты  $M_{PM}(T)$  в фиксированном магнитном поле для каждого образца с использованием (4), а также зависимости ферромагнитной компоненты,  $M_{FM}(T) = M(T) - M_{PM}(T)$ , которые приведены на рис. 4а. Обратим внимание на то, что при  $T < 20$  К в обоих образцах  $(\text{CoFeB})_{47}(\text{LiNbO}_y)_{53}$  и  $(\text{CoFeB})_{47}(\text{AlO}_y)_{53}$  наблюдается небольшой подъем в  $M_{FM}(T)$ , который может быть связан с ферромагнитным упорядочением магнитных ионов, прилегающих к скелету бесконечного кластера, сформированного ферромагнитно упорядоченными гранулами. За ФМ-упорядочение данных гранул, вероятно, ответственны магнитные ионы, расположенные непосредственно в зазорах между гранулами.

### 3.4. Мемристивные свойства

В последнее время резко вырос интерес к разработке мемристивных структур типа МОМ в связи с возможностью их использования для моделирования синаптической пластичности (изменяемой эффективности передачи сигнала) при создании адаптивных или био-подобных (bio-inspired) вычислительных устройств, а также многоуровневых элементов памяти [19, 41–44]. Наблюдаемые в МОМ-структурах эффекты РП обычно связывают с процессами электромиграции вакансий кислорода  $V_O$  в слое оксида или катионов металлов (типа Cu, Ag) в оксид из активного электрода МОМ-структуры [19, 41–44]. Как результат, в оксидном слое образуются (разрушаются) нитевидные хорошо проводящие каналы (conductive filaments), либо металлические мостики (conductive bridges), за формирование (разрушение) которых ответственны, соответственно, электромиграция вакансий кислорода или катионов металла. Однако существуют случаи, когда оба механизма могут играть существенную роль в РП МОМ-структур (см., например, [45, 46]). Отметим также, что в случае МОМ-структур на основе оксидов полупроводников типа  $\text{GeO}_2$  с ковалентными связями наблюдаемые эффекты РП объясняются альтернативной (non-filament) моделью, предполагающей однородную генерацию (аннигиляцию) кислородных вакансий, играющих роль электронных ловушек, которыми определяется в прыжковом режиме проводимость МОМ-структуры [47].

К настоящему времени накоплен довольно богатый экспериментальный материал, содержащий, в том числе, и доказательную базу ключевой роли электромиграции вакансий (ионов) в РП многих объектов на основе оксидов металлов [19]. Безусловно, впечатляют те работы, где параллельно (in situ) со структурными исследованиями атомарного разрешения удается проводить измерения проводимости объектов [45, 48–51] и анализировать в процессе РП рост филаментов и их состав. Интересно, что в случае МОМ-структур на основе аморфного  $\text{TiO}_2$  эффекты РП определяются формированием (разрушением) кристаллических филаментов  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  с металлической проводимостью [48], а в случае МОМ-структур на основе поликристаллического  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  или аморфного  $\text{TaO}_x$  филаменты могут состоять либо из хорошо проводящей фазы  $\text{TaO}_{2-x}$  [50], либо из металлических нанокристаллитов Ta в аморфном  $\text{TaO}_x$  [51], соответственно. В МОМ-структурах на основе кристаллического  $\text{LiNbO}_3$  при циклических РП на этапе формов-

ки наблюдалось образование дефектов у катода, характерных для вакансий кислорода, сопровождаемое локальными «вспучиваниями» верхнего анода вследствие выделения кислорода (см. [27] и приложение). Последнее проявлялось также и в других типах МОМ-структур в условиях образования филаментов [47, 50]. Отметим, что, несмотря на значительный накопленный экспериментальный материал, микроскопическая теория обратимых эффектов РП до сих пор отсутствует. Последнее, в частности, обусловлено трудностями описания взаимосвязанных неравновесных процессов теплового, электронного и ионного транспорта на нанометровых масштабах (см. [52, 53]).

Недостатком МОМ-структур является деградация их мемристивных свойств в процессе РП вследствие случайного («филаментного») характера перехода в проводящее состояние, изменяющегося со временем. Например, в случае довольно хорошо изученных мемристивных МОМ-структур на основе  $\text{TiO}_2$  максимальное число циклов переключений  $N_{max}$  достигает примерно  $(5-10) \cdot 10^3$  [22, 54]. В недавно разработанных мемристивных структурах на основе монокристаллических слоев  $\text{LiNbO}_3$  эффекты деградации отсутствовали при 500 циклических переключениях [27].

Согласно изложенному выше сценарию РП в МОМ-структурах, в случае его реализации в гранулированных НК должно происходить перераспределение кислородных вакансий внутри диэлектрической матрицы в сильном электрическом поле. Такое перераспределение может влиять на туннельную связь между гранулами перколяционной среды в НК и сопровождаться проявлением мемристивных (memristive) эффектов. Очевидно, что переход в проводящее состояние в диэлектрической области состава НК ( $x < x_c$ ) должен определяться перколяционными цепочками, заданными пространственным положением и концентрацией наногранул металла, что, в свою очередь, должно обеспечивать высокую стабильность переключений. Эти соображения инициировали наши исследования НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  в сильных электрических полях (более  $10^4$  В/см) на примере М/НК/М-структур с различным характером распределения кислорода (или его вакансий) вдоль роста активного слоя  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  (см. разд. 2).

На рис. 7 приведены ВАХ для структур типа 1 М/ $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ /М с толщиной слоя НК  $d \approx 3$  мкм и различным содержанием  $x \approx 7$  (а),  $x \approx 10.5$ , 13 ат. % (б). Напомним, что структуры 1 получены в режиме, когда на начальном этапе роста

НК давление в камере  $P \approx 1 \cdot 10^{-5}$  Торр выбиралось заметно выше предельно достижимого в процессе осаждения НК ( $P \approx 6 \cdot 10^{-6}$  Торр). Кривые ВАХ на рис. 7а получены в результате многократного циклирования напряжения на структуре по линейному закону в последовательности  $0 \rightarrow +5 \text{ В} \rightarrow -5 \text{ В} \rightarrow 0$  и соответствуют различным выборкам в наборе из 1280 кривых. Во всех случаях при измерении ВАХ использовался режим ограничения по току на уровне 0.1 А.

Из данных, представленных на рис. 7а и б, следует, что гистерезис ВАХ, характерный для эффекта РП, наиболее сильно наблюдается при некотором оптимальном значении  $x = x_{opt} \approx 10.5$  ат. %. При  $x \approx 13$  ат. % (выше  $x_{opt}$ ) гистерезис в ВАХ практически не проявляется, а при меньшем значении  $x \approx 7$  ат. % петля гистерезиса оказывается сильно вытянутой. При этом отношение сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях структуры уменьшается; для напряжения на структуре  $U = 0.4 \text{ В}$ :  $R_{off}/R_{on} \approx 66$ , 25 соответственно при  $x \approx 10.5$ , 7 ат. %.

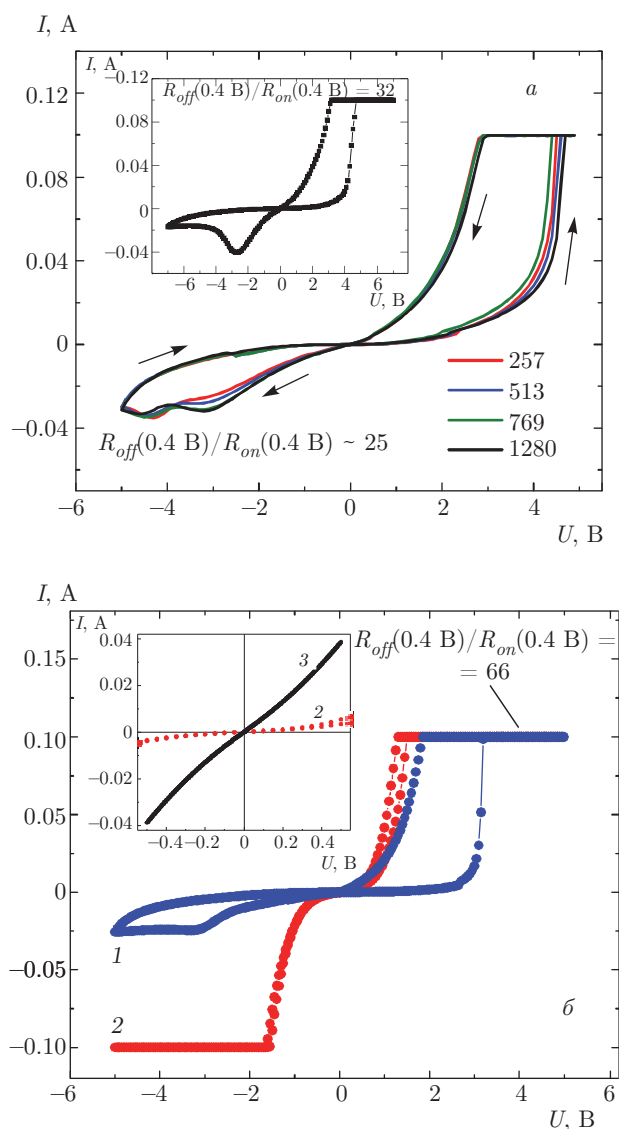
Обращает на себя внимание хорошая воспроизводимость ВАХ и их плавный характер при многократном повторении воздействующего напряжения, что свидетельствует об отсутствии эффектов деградации при РП. В течение суток нам удавалось более  $10^5$  раз осуществлять РП путем последовательной подачи импульсов напряжения длительностью 100 мс и амплитудой +5 В, переводящих структуру в низкоомное состояние, и затем амплитудой -5 В, возвращающих ее в исходное высокоомное состояние.

В настоящее время остаются неясными основные причины и факторы, определяющие устойчивость (endurance) оксидных структур к РП, а исследования в этом направлении носят, в основном, эмпирический характер. В частности, имеющиеся экспериментальные данные показывают, что устойчивость МОМ-структур на основе  $\text{TiO}_x$  может быть существенно увеличена путем введения у одного из электродов МОМ-структуры тонкой (3-5 нм) барьерной прослойки из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [22, 54, 55], которая определяет верхний уровень сопротивления структуры и его уменьшение при формировании в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  кислородных вакансий, например, за счет их электрополовой инжекции из слоя  $\text{TiO}_x$ , играющего роль резервуара. В МОМ-структурах на основе бислоев  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$  достигается максимальное число переключений  $N_{max} \sim 10^3$  [56], тогда как при использовании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (вместо  $\text{TiO}_2$ )  $N_{max} \sim 10^4$  [54]. Весьма интересный вывод напрашивается из

сравнения результатов исследования мемристивных свойств МОМ-структур на базе поликристаллического Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [50] и аморфного TaO<sub>x</sub> [51], в которых образующиеся филаменты в низкоомном состоянии структуры состоят, соответственно, либо из хорошо проводящей фазы TaO<sub>2-x</sub>, либо из металлических нанокристаллитов Ta в аморфном TaO<sub>x</sub>. В первом случае число устойчивых РП составляет  $N_{max} \sim 10^3$  [50], тогда как во втором случае эта величина достигает порядка  $10^5$  [51]. Отсюда можно сделать вывод о том, что наличие металлических частиц в областях формирования проводящих филаментов значительно увеличивает устойчивость системы к РП.

Для изучения влияния градиента в распределении кислорода (или его вакансий V<sub>O</sub>) по толщине слоя НК были созданы М/НК/М-структуры 2, в которых синтез НК осуществлялся, в отличие от структур 1, при добавлении в камеру кислорода в режиме заданного потока, обеспечивающего при достижении предельного вакуума парциальное давление  $P_{O_2} \approx 2 \cdot 10^{-5}$  Торр. Оказалось, что присутствие кислорода в процессе роста НК приводит к смещению оптимального содержания металла  $x_{opt}$  в область больших значений  $x$ . Важная особенность такого рода структур заключалась также в том, что для получения стационарной ВАХ в этом случае необходима была «формовка», включающая периодическое воздействие на структуру нескольких десятков импульсов пилообразного напряжения (до 25–30). На вставке рис. 7а показана ВАХ для структуры М/(CoFeB)<sub>x</sub>(LiNbO<sub>y</sub>)<sub>100-x</sub> + O<sub>2</sub>/М с толщиной НК  $d \approx 3$  мкм. Оптимальное содержание ФМ-сплава для данной структуры достигается при  $x_{opt} \approx 13$  ат.%. При этом отношение  $R_{off}/R_{on} \approx 32$  заметно меньше (в 2 раза), чем для структуры, выращенной без добавления O<sub>2</sub> (рис. 7б). Другими словами, уменьшение градиента в распределении кислородных вакансий по толщине слоя НК приводит к увеличению отношения  $R_{off}/R_{on}$ .

Отсюда напрашивается вывод о том, что «узким местом», определяющим сопротивление структуры, является наиболее окисленный слой НК у нижнего электрода. Шунтирование этого слоя кислородными вакансиями, переводящее М/НК/М-структуру в низкоомное состояние, очевидно, должно возникать при положительном потенциале верхнего электрода структуры  $U_{set}$ ; например, за счет электрополевой инжекции вакансий V<sub>O</sub> из объема НК к нижнему контакту, по аналогии с механизмом РП в М/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>x</sub>/М-структурах [22, 54, 55]. С другой стороны, если сильно окисленный слой создать у верхнего электрода структуры, то переключение в



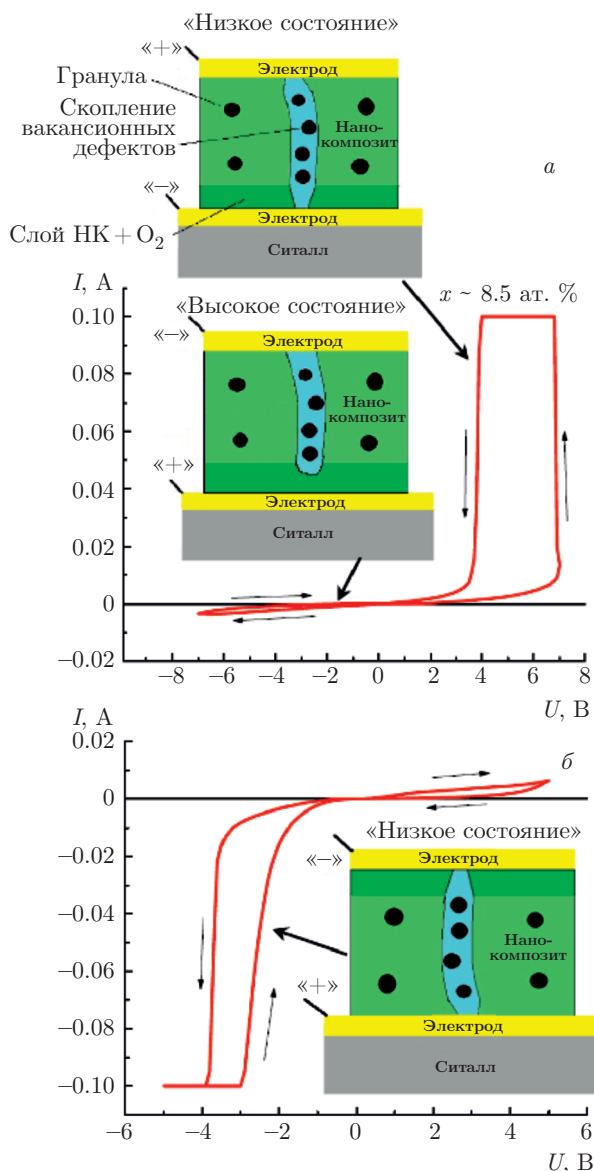
**Рис. 7.** ВАХ структуры М/(CoFeB)<sub>x</sub>(LiNbO<sub>y</sub>)<sub>100-x</sub>/М с содержанием ферромагнитного сплава: а —  $x \approx 7$  ат.%; б —  $x \approx 10.5$  ат.% (кривая 1), 13 ат.% (кривая 2). Толщина слоя нанокompозита  $d \approx 3$  мкм. Кривые ВАХ рис. а получены в результате многократного циклирования напряжения по линейному закону в последовательности  $0 \rightarrow +5 \text{ В} \rightarrow -5 \text{ В} \rightarrow 0$  и соответствуют различным выборкам в наборе из 1280 кривых: 257-й, 513-й, 769-й и 1280-й. На вставках а — ВАХ структуры М/(CoFeB)<sub>x</sub>(LiNbO<sub>y</sub>)<sub>100-x</sub> + O<sub>2</sub>/М с  $x \approx 13$  ат.%, полученной с добавлением в процессе роста НК кислорода ( $P_{O_2} \approx 2 \cdot 10^{-5}$  Торр); б — ВАХ структуры М/(CoFeB)<sub>x</sub>(LiNbO<sub>y</sub>)<sub>100-x</sub>/М с содержанием  $x \approx 13$  ат.% (кривая 2), 15.5 ат.% (кривая 3) в увеличенном масштабе

низкоомное состояние М/НК/М-структуры должно происходить при отрицательном его потенциале.

Для проверки данного предположения были изготовлены М/НК/М-структуры 3 и 4, в которых рост НК осуществлялся с добавлением  $O_2$  в режиме заданного потока в течение соответственно первых и последних 7 мин роста (в условиях предельного вакуума этот поток  $O_2$  обеспечивал парциальное давление  $P_{O_2} \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$  Торр). При этом в структуре 3 у нижнего контакта М/НК/М-структуры формировался высокоомный сильно окисленный слой НК толщиной около 100 нм, а в структуре 4 — у верхнего.

ВАХ структур 3 и 4 представлены на рис. 8. Видно, что в структуре 3 РП в низкоомное состояние наблюдается при положительном потенциале  $U_{set}$ , так же, как и в структурах 1 и 2 (рис. 7). При этом РП возникает при заметно большем напряжении  $U_{set} \approx 7$  В, а его характер является более резким. В структуре 4, как и предполагалось, ситуация обратная; знак  $U_{set}$  изменяется на отрицательный. Отношение сопротивлений структуры в высокоомном и низкоомном состояниях оказывается небольшим,  $R_{off}/R_{on} \approx 3$ , в сравнении со структурой 3, для которой  $R_{off}/R_{on} \approx 34$ . Последнее связано с существованием в структуре 4 относительно высокоомного слоя у нижнего контакта с противоположным знаком РП, которое компенсирует изменение сопротивление верхнего контакта и, следовательно, суммарное сопротивление всей структуры.

Механизм шунтирования вакансиями  $V_O$  высокоомной приконтактной прослойки в нашем случае может кардинально отличаться от того, который имеет место в случае М/ $Al_2O_3/TiO_x$ /М-структур [22, 54, 55]. На это указывает существование в исследуемой системе оптимального для наблюдения РП содержания металла  $x = x_{opt}$ , которое связано с возможностью проявления в ней перколяционного перехода, обусловленного формированием «металлического» кластера при некотором  $x > x_p \sim x_c$  в условиях, когда его размеры превышают толщину слоя НК [3, 31]. При  $x > x_c$ , безусловно, следует ожидать сильного увеличения проводимости структур и отсутствия эффекта РП. На вставке рис. 7б представлены для сравнения ВАХ структур с  $x = 13$  ат. % и  $x = 15.5$  ат. % при малых напряжениях смещения, которые демонстрируют резкий рост проводимости при  $x \geq 13$  ат. % (в 10 раз при  $U = 0.4$  В). Это указывает на то, что в полученных структурах порог перколяции  $x_p \sim x_c \sim 13-15$  ат. %, а оптимальное значение  $x = x_{opt}$  оказывается ниже порога на величину  $\delta x \sim 2-4$  ат. %. Заметим, что



**Рис. 8.** Вольт-амперные характеристики М/ $(CoFeB)_x(LiNbO_y)_{100-x}$ /М-структур 3 и 4 с  $x \approx 8.5$  ат. %, выращенных при добавлении кислорода в течение 7 мин соответственно на начальном (а) и заключительном (б) этапах роста НК. При предельном вакууме поток  $O_2$  соответствовал парциальному давлению  $P_{O_2} \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$  Торр. На вставках рис. а показаны схематичные изображения структуры 3, демонстрирующие формирование высокоомного (при отрицательном потенциале верхнего электрода, нижняя вставка) и низкоомного (при положительном потенциале) состояний М/НК/М-структуры. Вставка на рис. б — изображение структуры 4 в низкоомном состоянии, возникающее при отрицательном потенциале. Стрелками показаны области ВАХ, соответствующие высокоомному и низкоомному состояниям структур

в случае планарных структур величина  $x_c$ , определяющая ПМИ, составляет около (40–44) ат. % (см. рис. 3), что в три раз выше, чем для структур с конденсаторной геометрией. Столь большую разницу в критических значениях  $x_c$  невозможно объяснить размерными эффектами в перколяционной проводимости, поскольку по оценке радиус корреляции перколяционного кластера для  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  составляет  $L \sim 20\text{--}30$  нм в окрестности ПМИ (см. разд. 3.2), что существенно меньше толщины НК  $d \approx 3$  мкм.

Мы полагаем, что сильное понижение величины  $x_c$  и механизм РП взаимосвязаны в нашей системе. Действительно, вытянутость гранул вдоль оси роста НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  (рис. 2) должна приводить к асимметрии перколяционной сетки и увеличению размера ее ячейки  $L$  в поперечном направлении (см. гл. 6 в книге [3]). С учетом асимметрии в режиме прыжкового транспорта [3, 57]:  $L_z \sim (a_z/a_x)(a_z + b)(b/\lambda)^\nu$ , где  $b$  — эффективное туннельное расстояние между гранулами ( $b \propto a(x_p - x)/x_p$  при  $x_p - x \ll x_p$ ),  $\lambda$  — глубина подбарьерного просачивания волновой функции электрона,  $\nu = 0.88$  — критический индекс теории протекания. Из приведенного выражения следует, что с уменьшением содержания гранул металла величина  $L_z$  в области прыжковой проводимости должна возрастать и может стать соизмеримой с толщиной НК. В этих условиях прыжковая проводимость перколяционной системы (М/НК/М-структуры) в поперечном направлении будет определяться отдельными цепочками из гранул с наиболее узкими межгранульными барьерами [3, 58], в которых при приложении напряжения  $U$  к структуре будет достигаться максимальное электрическое поле ( $E > 10^4$  В/см при  $U \geq 1$  В). При этом в нашем случае возможен переход цепочек в состояние с аномально низким сопротивлением. Во-первых, из-за подавления эффектов кулоновской блокады, которое наиболее сильно проявляется в НК-системах с высоким значением диэлектрической проницаемости изолирующей матрицы, вызывая переход от активационной к металлической проводимости в относительно невысоких полях  $E > E_D = e^2/\kappa a^2$  [59] ( $E_D \approx 1.6 \cdot 10^4$  В/см при  $\kappa \approx 100$  и  $a \approx 3$  нм). Во-вторых, в нашем случае возможна генерация вакансий  $V_O$  по механизму [47], требующему относительно небольших затрат энергии в сравнении с энергией для электромиграции  $V_O$ ; в частности, за счет ухода кислорода из  $\text{LiNbO}_3$  на близко расположенные (в пределах постоянной решетки) химически активные атомы В и/или Fe (Co), содержащиеся в значительных концентрациях

(более  $10^{22}$  см $^{-3}$ ) в оксидной матрице. В свою очередь, генерация вакансий  $V_O$ , сопровождаемая появлением локализованных состояний в запрещенной зоне  $\text{LiNbO}_y$ , может резко увеличить туннельную проводимость цепочек из гранул [60].

В результате сильного уменьшения сопротивления цепочек происходит перераспределение падения напряжения, приложенного к структуре, на наиболее «узком месте» — сильно окисленной приконтактной области НК. Возникающее при этом электрическое поле в прослойке ( $10^5\text{--}10^6$ ) В/см оказывается уже достаточным для электрополовой инжекции вакансий  $V_O$  в прослойку, ее шунтирования и переключения структуры в низкоомное состояние. При изменении полярности напряжения  $U$  вакансии  $V_O$  экстрагируются из приконтактной прослойки и структура снова переключается в высокоомное состояние (см. вставки на рис. 8). В предложенной модели РП М/НК/М-структуры локальные области изменения сопротивления при электромиграции  $V_O$  задаются положением изолированных цепочек из гранул, чем и обеспечивается высокая стабильность РП, в отличие от «однородных» МОМ-структур. Ситуация, однако, в нашем случае похожа на случай РП, наблюдаемый в М/ $\text{TaO}_x$ /М-структурах [51], в которых образующиеся филаменты в низкоомном состоянии структуры состоят из металлических навключений Та в аморфном  $\text{TaO}_x$ .

Отметим, что сами по себе механизмы [47, 59] не могут объяснить обнаруженные нами РП в М/НК/М-структурах, поскольку обладают симметрией и в сильных полях разного знака всегда обуславливают переключение структуры в низкоомное состояние (см., например, рис. 6 из работы [59]). Однако наблюдаемые ВАХ сильно асимметричны (рис. 7 и 8); переключение из высокоомного в низкоомное состояние наблюдается при одной полярности напряжения, зависящей от того, у какого из контактов сформирована сильно окисленная высокоомная прослойка. Заметим также, что полученные М/НК/М-структуры обладают «пластичностью», т.е. возможностью задания произвольного резистивного состояния в диапазоне между  $R_{on}$  и  $R_{off}$  и его хранения в течение дня. В рамках рассмотренной выше модели РП это объясняется возможностью частичного шунтирования приконтактной прослойки М/НК/М-структуры.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены комплексные исследования структурных, транспортных, магнитных и мемристивных

свойств пленочных НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  с содержанием ферромагнитного сплава  $x = 6-48$  ат.%, синтезированных методом ионно-лучевого распыления составных мишеней из сплава  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$  и оксида  $\text{LiNbO}_3$  на ситалловых подложках при комнатной температуре. Установлено, что слои представляют собой ансамбль гранул  $\text{CoFe}$  размером 2–4 нм, сильно вытянутых (до 10–15 нм) в направлении роста НК, которые находятся в аморфной матрице  $\text{LiNbO}_y$  с высоким содержанием атомов Fe и Co (до  $3 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>). Последние выступают в качестве магнитных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , в результате чего при  $T \leq 25$  К в намагниченности НК, наряду с ферромагнитной компонентой, наблюдается парамагнитная компонента, вклад которой в три раза превышает ФМ-компоненту. Полученные результаты указывают на существенную роль ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в усилении туннельной связи между гранулами и в установлении суперферромагнитного порядка. Об этом свидетельствует, в частности, наблюдение ниже порога перколяции (при  $x = 44-48$  ат.%) логарифмического закона в проводимости,  $\sigma(T) \propto \ln T$ , который сменяется при  $x \leq 40$  ат.% законом «1/2»,  $\ln \sigma \propto -(T_0/T)^{1/2}$ , а также гистерезиса в намагниченности вплоть до содержаний металла  $x \approx 33$  ат.%. Один из возможных механизмов усиления межгранульного ФМ-обмена может быть связан с уменьшением межгранульных барьеров и увеличением диэлектрической проницаемости изолирующей матрицы  $\text{LiNbO}_y$  [17].

Установлено, что туннельный аномальный эффект Холла в исследуемом НК сильно подавляется, а продольная проводимость оказывается на порядок меньше, чем в случае НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$  с округлыми гранулами, что связано с вытянутостью гранул, эффектами шунтирования ЭДС Холла и невозможностью в этом случае «лобового» туннелирования электронов между гранулами.

В «вертикальных» М/НК/М-структурах на основе тонких слоев НК  $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$  обнаружены эффекты резистивного переключения. На наш взгляд, эти эффекты обусловлены целым рядом факторов: (1) перколяционным характером проводимости НК и формированием при относительно небольших содержаниях металла изолированных цепочек из вытянутых гранул, которыми определяется поперечная проводимость структуры; (2) аномально сильным уменьшением сопротивления цепочек в полях  $E > 10^4$  В/см вследствие подавления эффектов кулоновской блокады [59] и генерации кислородных вакансий  $V_O$  [47]; (3) инъекцией вакансий  $V_O$  при напряжении на структуре  $U > 0$  в

высокоомную сильно окисленную прослойку, формируемую преимущественно у нижнего электрода М/НК/М-структуры в силу особенностей ее роста; (4) шунтированием прослойки и резистивным переключением структуры в низкоомное состояние; (5) экстракцией вакансий  $V_O$  при  $U < 0$  из приконтактной прослойки, которая приводит к обратному переключению структуры в высокоомное состояние.

В результате влияния перечисленных факторов порог перколяции в поперечном направлении понижается в три раза, а инжекция (экстракция) вакансий  $V_O$  под действием поля, контролируемая цепочками, приводит к стабильным резистивным переключениям, число которых без деградации превышает  $10^5$  при отношении  $R_{off}/R_{on} \sim 50$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-19-10233) в части исследования магнитных и мемристинных свойств нанокомпозитов и Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания (проект № 3.1867.2017/П4) по синтезу нанокompозитных пленок. Исследования транспортных свойств структур в планарной геометрии выполнены при поддержке РФФИ (гранты №№ 16-07-00657, 16-07-00798). При изучении свойств нанокompозитных структур использовалось оборудование ресурсного центра электрофизических методов (НИЦ «Курчатовский институт»).

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, and K. V. Efetov, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 469 (2007).
2. С. А. Гриднев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней, *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах*, БИНОМ, Лаборатория знаний, Москва (2012).
3. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
4. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1979).
5. C. J. Adkins, In: *Metal-Insulator Transitions Revisited*, ed. by P. P. Edwards and C. N. R. Rao, Taylor & Francis (1995), p. 191.
6. M. V. Feigel'man and A. S. Ioselevich, *Письма в ЖЭТФ* **81**, 341 (2005).



7. I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, and V. M. Vinokur, *Phys. Rev. B* **72**, 125121 (2005).
8. K. B. Efetov and A. Tschersich, *Phys. Rev. B* **67**, 174205 (2003).
9. Yu. O. Mikhailovsky, V. N. Prudnikov, K. Yu. Chernoglazov et al., *Sol. St. Phenom.* **233-234**, 403 (2015).
10. D. Bartov, A. Segai, M. Karpovski, and A. Gerber, *Phys. Rev. B* **90**, 144423 (2014).
11. Ю. О. Михайловский, В. Н. Прудников, В. В. Рылков и др., *ФТТ* **58**, 433 (2016).
12. A. B. Pakhomov and X. Yan, *Sol. St. Comm.* **99**, 139 (1996).
13. A. Milner, A. Gerber, B. Groisman et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 475 (1996).
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, and A. B. Granovsky, *Phys. Rev. B* **95**, 144202 (2017).
15. A. V. Vedyayev, N. V. Ryzhanova, N. Strelkov, and B. Dieny, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 247204 (2013).
16. K. K. Wong, *Properties of Lithium Niobate*, London: INSPEC (2002).
17. O. G. Udalov and I. S. Beloborodov, *Phys. Rev. B* **95**, 045427 (2017); O. G. Udalov and I. S. Beloborodov, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 155801 (2017).
18. S. Bedanta, T. Eimuller, W. Kleemann, J. Rhensius, F. Stromberg, E. Amaladass, S. Cardoso, and P. P. Freitas, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176601 (2007).
19. *Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications*, ed. by D. Ielmini and R. Waser, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany (2016).
20. R. A. De Souza, V. Metlenko, D. Park, and T. E. Weirich, *Phys. Rev. B* **85**, 174109 (2012).
21. D. Cawley, J. W. Halloran, and A. R. Cooper, *J. Amer. Ceram. Soc.* **74**, 2086 (1991); doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb08264.x.
22. M. Prezioso, F. Merrikh-Bayat, B. D. Hoskins, G. C. Adam, K. K. Likharev, and D. B. Strukov, *Nature* **521**, 61 (2015).
23. M. Prezioso, F. M. Bayat, B. Hoskins, K. Likharev, and D. Strukov, *Sci. Rep.* **6**, 21331; DOI:10.1038/srep21331.
24. A. V. Emelyanov, D. A. Lapkin, V. A. Demin et al., *AIP Advances* **6**, 111301 (2016).
25. C.-C. Hsieh, A. Roy, Y.-F. Chang, D. Shahrjerdi, and S. K. Banerjee, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 223501 (2016).
26. C. Yakopcic, S. Wang, W. Wang, E. Shin, J. Boeckl, G. Subramanyam, and T. M. Taha, *Neural Comput. & Applic.* 2017; DOI:10.1007/s00521-017-2958-z.
27. X. Pan, Y. Shuai, C. Wu, W. Luo, X. Sun, H. Zeng, S. Zhou, R. Bottger, X. Ou, T. Mikolajick, W. Zhang, and H. Schmidt, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 032904 (2016).
28. Ю. Е. Калинин, А. Н. Ремизов, А. В. Ситников, *ФТТ* **46**, 2076 (2004).
29. W. C. Ellis and E. S. Greiner, *Equilibrium Relations in the Solid State of the Iron-Cobalt System*, Transactions of the American Society for Metals **29**, 415 (1941).
30. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, *Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации и средство к электро-ну*, Наука, Москва (1974).
31. А. Л. Эфрос, *Физика и геометрия беспорядка*, Наука, Москва (1982).
32. N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1539 (2010).
33. A. Pakhomov, X. Yan, and B. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3497 (1995).
34. Б. А. Аронзон, Д. Ю. Ковалев, А. Н. Лагарьков, Е. З. Мейлихов, В. В. Рылков, М. А. Седова, Н. Негре, М. Гойран, Дж. Леотин, *Письма в ЖЭТФ* **70**, 87 (1999).
35. A. Gerber, A. Milner, A. Finkler, M. Karpovski, L. Goldsmith, J. Tuaille-Combes, O. Boisron, P. Mélinon, and A. Perez, *Phys. Rev. B* **69**, 224403 (2004).
36. H. Meier, M. Yu. Kharitonov, and K. B. Efetov, *Phys. Rev. B* **80**, 045122 (2009).
37. А. А. Тимопеев, И. Бдикин, А. Ф. Ложенко, О. В. Стогней, А. В. Ситников, А. В. Лос, and Н. А. Соболев, *J. Appl. Phys.* **111**, 123915 (2012).
38. J. V. Kasiuk, J. A. Fedotova, J. Przewoznik, J. Zukrowski, M. Sikora, Cz. Kapusta, A. Grce, and M. Milosavljevic, *J. Appl. Phys.* **116**, 044301 (2014).
39. X. Batlle and A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R15 (2002).

40. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons Inc., New York (1971).
41. S. D. Ha and S. Ramanathan, *J. Appl. Phys.* **110**, 071101 (2011).
42. J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, *Nature Nanotech.* **8**, 13 (2013).
43. J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, *Appl. Phys. Rev.* **2**, 031303 (2015).
44. D. Ielmini, *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 063002 (2016).
45. A. Wedig, M. Luebben, D.-Y. Cho, M. Moors, K. Skaja, V. Rana, T. Hasegawa, K. K. Adepalli, B. Yildiz, R. Waser, and I. Valov, *Nature Nanotech.* **11**, 67 (2016).
46. D. Xu, X. N. Shangguan, S. M. Wang, H. T. Cao, L. Y. Liang, H. L. Zhang, J. H. Gao, W. M. Long, J. R. Wang, and F. Zhuge, *AIP Adv.* **7**, 025102 (2017).
47. A. V. Shaposhnikov, T. V. Perevalov, V. A. Gritsenko, C. H. Cheng, and A. Chin, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 243506 (2012).
48. D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 148 (2010).
49. Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, and W. Lu, *Nat. Comm.* **3**, 732 (2012); DOI:10.1038/ncomms1737.
50. J.-Y. Chen, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, Y.-T. Huang, and W.-W. Wu, *Adv. Mater.* **27**, 5028 (2015).
51. M. K. Yang, H. Ju, G.-H. Kim, J.-K. Lee, and H.-C. Ryu, *Sci. Rep.* **5**, 14053 (2015); DOI:10.1038/srep14053.
52. S. E. Savel'ev, F. Marchesoni, and A. M. Bratkovsky, *Eur. Phys. J. B* **86**, 501 (2013).
53. S. Tang, F. Tesler, F. G. Marlasca, P. Levy, V. Dobrosavljevic, and M. Rozenberg, *Phys. Rev. X* **6**, 011028 (2016).
54. B. Hudec, A. Paskaleva, P. Jančovič, J. Dérer, J. Fedor, A. Rosová, E. Dobročka, and K. Fröhlich, *Thin Sol. Films* **563**, 10 (2014).
55. L. Alekseeva, T. Nabatame, T. Chikyow, and A. Petrov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 08PB02 (2016).
56. Ю. В. Храповицкая, Н. Е. Маслова, Ю. В. Грищенко, В. А. Демин, М. Л. Занавескин, *Письма в ЖТФ* **40**, 87 (2014); А. В. Емельянов, В. А. Демин, И. М. Антропов, Г. И. Целиков, Э. В. Лаврухина, П. К. Кашкаров, *ЖТФ* **85**, 114 (2015).
57. Д. И. Аладашвили, Э. А. Адамия, К. Г. Лавдовский, Е. И. Левин, Б. И. Шкловский, *ФТП* **23**, 213 (1989).
58. M. Pollak, J. J. Hauser, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1304 (1973); М. Э. Райх, И. М. Рузин, *Письма в ЖЭТФ* **43**, 437 (1986).
59. O. G. Udalov, N. M. Chtchelkatchev, A. Glatz, and I. S. Beloborodov, *Phys. Rev. B* **89**, 054203 (2014).
60. Л. В. Луцев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней, *ФТТ* **44**, 1802 (2002); Л. В. Луцев, Т. К. Звонарев, В. М. Лебедев, *Письма в ЖТФ* **27**, 84 (2001).