

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ПАРА-КСИЛИЛЕНА И ОКСИДА МОЛИБДЕНА

© 2023 г. А. А. Несмелов<sup>1\*</sup>, С. А. Завьялов<sup>1</sup>, С. Н. Малахов<sup>1</sup>, А. В. Бакиров<sup>1</sup>, О. А. Кондратьев<sup>1</sup>,  
Д. Р. Стрельцов<sup>1</sup>, А. А. Велигжанин<sup>1</sup>, Е. В. Храмов<sup>1</sup>, А. Д. Трофимов<sup>1, 2</sup>, А. А. Миннеханов<sup>1</sup>,  
А. В. Емельянов<sup>1, 2</sup>, В. А. Демин<sup>1</sup>, С. Н. Чвалун<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Моск. обл., Россия

\*E-mail: aanesmelov@gmail.com

Поступила в редакцию 16.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

Методом полимеризации на поверхности из газовой фазы синтезированы образцы тонкопленочных композитов на основе поли-пара-ксилилена и оксида молибдена с различной толщиной и концентрацией неорганического наполнителя. Методами рентгеновского рассеяния и спектроскопии поглощения рентгеновского излучения исследована структура синтезированных композитов и ее изменение при термическом отжиге. Обнаружено, что наночастицы оксида молибдена как в исходных, так и в отожженных образцах остаются аморфными. При этом в наночастицах сохраняются элементы локального порядка, характерные для орторомбического триоксида молибдена, однако происходит заметное разупорядочение структуры с понижением эффективной степени окисления молибдена. Увеличение концентрации наполнителя и отжиг приводят к уменьшению ширины запрещенной зоны в наночастицах оксида молибдена, что, по всей видимости, связано с увеличением размера наночастиц. Показано, что отжиг приводит к улучшению стабильности характеристик резистивного переключения в мемристорах на основе синтезированных композитов, что открывает возможность использования данных материалов в качестве активного слоя мемристивных устройств.

*Ключевые слова:* мемристор, органическая электроника, поли-пара-ксилилен, композит, наночастицы.

DOI: 10.31857/S0207401X23070142, EDN: YFMJMW

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время особый интерес вызывают нейроморфные вычислительные системы (НВС) на базе мемристоров (резисторов с эффектом памяти) благодаря их высокой энерго- и вычислительной эффективности при решении задач искусственного интеллекта [1–3]. Мемристоры могут эмулировать действие синапсов и успешно используются при аппаратной реализации таких НВС, как перцептроны [4], сверточные [5], резервуарные [6] и импульсные [7] нейронные сети и др. [8].

К настоящему времени исследовано большое количество мемристивных структур с различными механизмами резистивных переключений (РП) [9–14]. Наибольший интерес представляют мемристоры, в которых РП происходит за счет электромиграции вакансий кислорода [13] или катионов металлов [14], так как они демонстрируют наиболее приемлемые характеристики. При этом до сих пор отсутствуют массивы мемристивных устройств, удовлетворяющих всей совокуп-

ности предъявляемых к ним требований для использования в НВС. Одним из подходов к решению данной проблемы является инженерия дефектов в многослойных тонкопленочных мемристивных материалах для контроля эффекта стохастического РП [15]. В качестве таких дефектов могут выступать, например, контролируемые дислокации [16], наночастицы металлов в неорганической [17] или органической [18] матрицах, кластеры серебра в субнанометровых порах в цеолитах [19]. Подобные приемы широко используются для улучшения метрологических характеристик химических сенсоров [20, 21].

Ранее нами были продемонстрированы стабильные эффекты РП в композитах на основе поли-пара-ксилилена (ППК) и наночастиц серебра [18, 22, 23]. Резистивное переключение в таких структурах, как и структурах на основе ППК [24], происходило благодаря образованию/разрушению металлических мостиков в сильных электрических полях. Возможность формировать компо-

зиты на основе ППК с включенными в полимерную матрицу наночастицами различной природы (металлы, оксиды, халькогениды, антимониды и др.) позволяет в широких пределах варьировать их электрические и оптические свойства [25–28]. Необходимо также отметить, что ППК сам по себе обладает высокими барьерными и диэлектрическими свойствами, а также химической стойкостью, что привело к его активному использованию в качестве защитного покрытия для микроэлектроники [29], оптических систем [30], полупроводниковых устройств [31] и мемристивных кроссбарматриц [32].

В настоящей работе в качестве наполнителя для полимерной матрицы ППК использовали триоксид молибдена ( $\text{MoO}_3$ ) – непрямозонный полупроводник *n*-типа с шириной запрещенной зоны от 2.9 до 3.15 эВ в монокристаллах [33]. Триоксид молибдена – термодинамически стабильный материал, что благоприятно для детерминированной работы мемристивных устройств. Кроме стабильных фаз  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoO}_2$ , легко образуются нестехиометрические фазы оксида молибдена –  $\text{MoO}_x$ , что открывает возможности для создания мемристоров вакансионного типа [34]. Ожидается, что мемристивные структуры на основе ППК с наночастицами  $\text{MoO}_3$  (ППК– $\text{MoO}_3$ ) в зависимости от концентрации  $\text{MoO}_3$  могут демонстрировать РП как вакансионного, так и катионного типа (при сочетании с электрохимически активным металлом одного из электродов), причем с воспроизводимостью характеристик лучше, чем в случае мемристоров на основе ППК или композита ППК и наночастиц серебра. Поэтому цели данной работы – синтез и исследование структуры и свойств полимерных нанокомпозитов ППК– $\text{MoO}_3$ , а также изучение возможности их использования в качестве активного слоя мемристоров.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

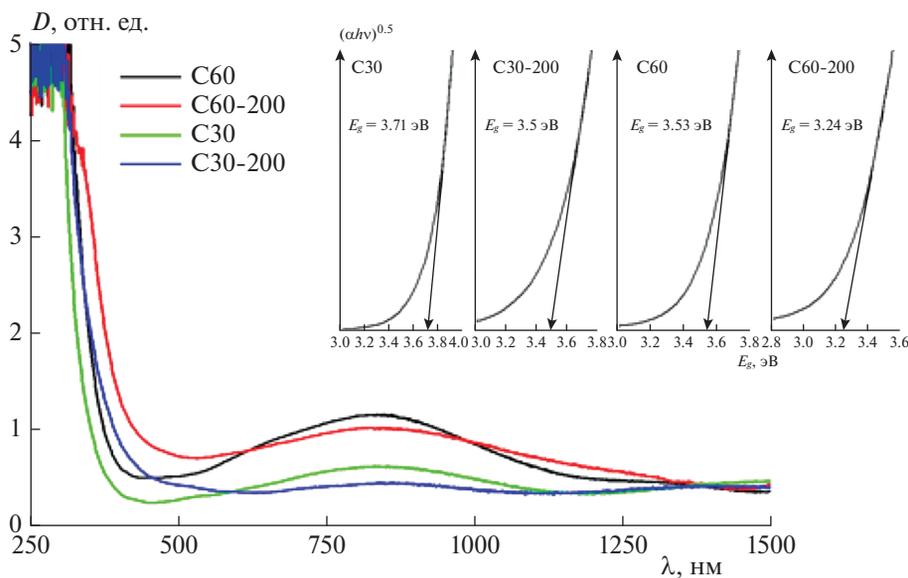
Синтез тонких пленок композитов ППК– $\text{MoO}_3$  осуществляли методом газовой полимеризации на поверхности (ГПП) [35] на лабораторной установке, аналогичной примененной в работах [25–28]. Исходный прекурсор – циклический димер пара-ксилилена – пара-циклофан (Parylene N, Specialty Coating Systems, USA) сублимировали в вакууме ( $10^{-5}$  Торр) при температуре 50 °С. Затем прекурсор, попадая в зону пиролиза, при 650 °С расщеплялся на две молекулы мономера – пара-ксилилена. Мономер осаждался на подложки, охлажденные до температуры кипения жидкого азота (–196 °С), одновременно с парами оксида молибдена, получаемыми посредством термического испарения из кристаллического порошка  $\text{MoO}_3$  марки “ЧДА” (99.9%,

ТУ 6-09-4471-77). В результате получали со-конденсат, в котором кластеры оксида молибдена были стабилизированы в твердой матрице мономера. Затем, по достижении необходимой толщины пленки сублимацию пара-циклофана и триоксида молибдена прекращали, а со-конденсат медленно нагревали до комнатной температуры. В процессе нагрева твердая мономерная матрица полимеризовалась, а кластеры оксида молибдена агрегировали в наночастицы, которые оказывались стабилизированными уже в полимерной матрице ППК. Концентрацию  $\text{MoO}_3$  варьировали путем изменения тока испарителя при фиксированной температуре сублимации пара-циклофана, а толщину пленок – путем изменения времени напыления.

В качестве подложек для синтеза композитов ППК– $\text{MoO}_3$  использовали стеклянные пластины с нанесенным слоем оксида индия–олова (ITO) – для исследования оптических и мемристивных свойств; пластины монокристаллического кремния (Si) – для исследования методом рентгеновской дифракции; пленка полиимида (каптон) – для исследования методом спектроскопии рентгеновского поглощения. УФ-спектры поглощения пленок композитов ППК– $\text{MoO}_3$  получали с помощью спектрометра UV-3600 производства компании Shimadzu (Japan) в диапазоне длин волн от 190 до 3300 нм.

Исследования методом рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре SmartLab производства компании Rigaku (Japan) с вращающимся медным анодом в скользящей геометрии. Падающий пучок  $\text{Cu}(K_\alpha)$ -излучения формировался многослойным параболическим зеркалом с угловой расходимостью  $\approx 0.01^\circ$  в плоскости рассеяния. Щель перед образцами составляла 1 мм, щели между образцами и детектором – 0.5 мм, угловой шаг и скорость сканирования выбирались из экспериментальных данных и отношения сигнал/шум (10 с на точку). Дифрактограммы были получены при углах падения 0.25 и 2 град для сравнения поверхностной и объемной структур.

Измерения тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS) были выполнены на экспериментальной станции “Структурное материаловедение” (СТМ) Курчатковского источника синхротронного излучения [36]. Эти спектры на К-крае Mo измеряли в режиме флуоресценции. Сканирование по энергии осуществляли при помощи однокристалльного монохроматора Si (220) с вырезом (“бабочка”), обеспечивающего энергетическое разрешение порядка 1 эВ. Одновременно с образцом, для абсолютной калибровки энергетической шкалы, в прошедшем через образец пучке в геометрии “по пропусканию” исследовали стандартный образец – молибденовая фольга (далее – стандарт). Время экс-



**Рис. 1.** Спектры поглощения образцов композитов ППК–MoO<sub>3</sub> с концентрациями 30 и 60 об.%, до отжига и после. На вставках – графическое определение методом Тауца ширины запрещенной зоны данных образцов путем линейной экстраполяции краев поглощения.

позиции для каждого из образцов составило 5 ч. Было проведено по 10 сканирований спектра длительностью 30 мин, которые суммировались для улучшения статистики. Для усреднения и дальнейшей обработки спектров использовали программный пакет IFEFFIT [37]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали с весовым коэффициентом  $k_w = 2$  в диапазоне его значений 3–10 Å<sup>-1</sup>. В качестве образца сравнения использовался исходный триоксид молибдена с орторомбической решеткой (o-MoO<sub>3</sub>), измеренный в режиме “на пропускание”.

Мемристивные характеристики были изучены с использованием аналитической зондовой станции 3S SWIN EPS4. Образцы для измерений были сделаны в конденсаторной геометрии. В качестве нижнего электрода выступал слой ИТО, нанесенный на стеклянную подложку. Верхние электроды из меди наносились методом магнетронного распыления через теньевую маску с размером отверстий  $0.2 \times 0.5$  мм<sup>2</sup> с использованием магнетрона TorrMagSput 4G2-RF/DC. Напряжение подавали на верхний электрод (при заземленном нижнем электроде) от источника-измерителя Keithley 2636 В, запрограммированного в LabView, в диапазоне от –2 до 2 В с шагом 0.05 В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

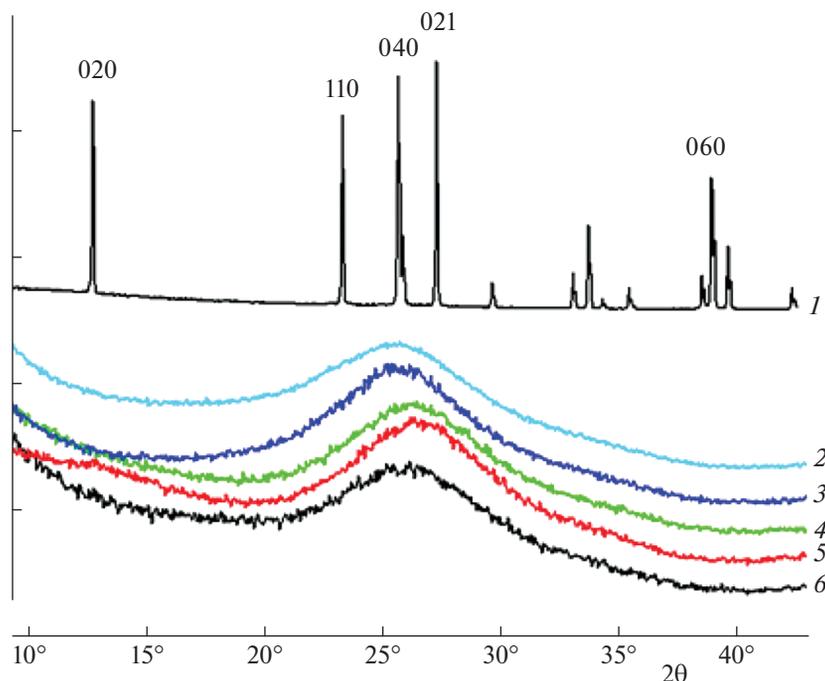
Методом ГПП были получены образцы композитов ППК–MoO<sub>3</sub> с концентрациями 30 (С30, толщина – 350 нм) и 60 об.% MoO<sub>3</sub> (С60, толщина – 750 нм). Также методом термического распыле-

ния на той же установке были сформированы пленки MoO<sub>3</sub> без полимера. Температура осаждения – комнатная или –196 °С. Образцы представляли собой прозрачные тонкие пленки сине-зеленого цвета. Для изучения влияния термообработки по аналогии с работами [26, 27] был проведен отжиг образцов на воздухе в течение 2 ч при 200 °С.

Полученные образцы композитов на подложках со слоем ИТО были исследованы методом УФ-спектроскопии. На рис. 1 представлены спектры поглощения образцов С30 и С60, синтезированных при температуре осаждения –196 °С, а также соответствующие спектры этих образцов после отжига на воздухе при 200 °С в течение 2 ч (С30-200 и С60-200). На спектрах поглощения исходных образцов наблюдается наличие широкой полосы с максимумом при ~840 нм, которая может быть обусловлена вакансиями кислорода с двумя захваченными электронами [38].

Увеличение концентрации MoO<sub>3</sub> в исходных образцах, как и отжиг на воздухе при 200 °С, приводит к сдвигу края полосы поглощения в видимой области, что может быть связано с большим размером наночастиц наполнителя в полимерной матрице. Кроме того, при отжиге в интервале длин волн 600–1000 нм наблюдается снижение интенсивности поглощения с сохранением пика при ~840 нм. Можно полагать, что данные изменения обусловлены окислением дефектов структуры.

Оценка ширины запрещенной зоны данных образцов композитов ППК–MoO<sub>3</sub> была проведе-



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы исходного кристаллического порошка  $\text{MoO}_3$  (1), пленки  $\text{MoO}_3$  осажденной при комнатной температуре (2) и пленок композитов ППК с различной концентрацией  $\text{MoO}_3$ , исходных и после отжига при  $200^\circ\text{C}$ : 3 – С6-200, 4 – С60, 5 – С30-200, 6 – С30.

на в рамках известного формализма для зависимости коэффициента поглощения от энергии излучения в области фундаментального края:  $E \sim (h\nu - E_g)^n/h\nu$ , где  $h\nu$  – энергия фотонов (эВ),  $E_g$  – ширина запрещенной зоны,  $n = 0.5$  для непрямозонного полупроводника.

На вставках рис. 1 представлены результаты графического определения ширины запрещенной зоны методом Тауца [39] в координатах “коэффициент поглощения  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  – энергия  $h\nu$ ”. Линейная экстраполяция края поглощения дает следующие величины ширины запрещенной зоны: для образца С60  $E_g$  снижается от 3.53 (исходный образец) до 3.26 эВ (после отжига при  $200^\circ\text{C}$ ); для образца С30 после отжига наблюдается снижение  $E_g$  от 3.71 до 3.5 эВ. Снижение значений  $E_g$  как при увеличении концентрации наполнителя, так и при термообработке может быть связано с увеличением размера наночастиц. Подобный эффект ранее наблюдался в работе [27] для наночастиц сульфида свинца.

Таким образом, при изменении условий синтеза – концентрации наполнителя  $\text{MoO}_3$  и после постобработки – отжига на воздухе появляется возможность существенно влиять на оптические свойства композитов ППК– $\text{MoO}_3$ .

Структура композитов была исследована методом рентгеновской дифракции в геометрии скользящего пучка. На рис. 2 представлены ди-

фрактограммы исходного кристаллического порошка  $\text{MoO}_3$ , пленки  $\text{MoO}_3$ , осажденной при комнатной температуре, и образцов пленок С30 и С60 композитов ППК– $\text{MoO}_3$ , синтезированных при  $-196^\circ\text{C}$  на Si-подложках. Рентгеноструктурные исследования композитных пленок были выполнены в исходном состоянии и после температурного отжига при  $200^\circ\text{C}$  (образцы С30-200 и С60-200).

Видно, что структура пленок  $\text{MoO}_3$ , осажденных при комнатной температуре, значительно отличается от структуры исходного порошка – вместо узких пиков (110, 040 и 021), соответствующих кристаллической решетке орторомбического  $\text{MoO}_3$ , наблюдается широкое гало, свидетельствующее об аморфной структуре образца. Аналогичные кривые для композитных пленок также демонстрируют отсутствие структурного упорядочения. Температурный отжиг также не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру вне зависимости от концентрации наполнителя. Таким образом, обнаруженное изменение оптических электрофизических характеристик не связано с кристаллизацией материала.

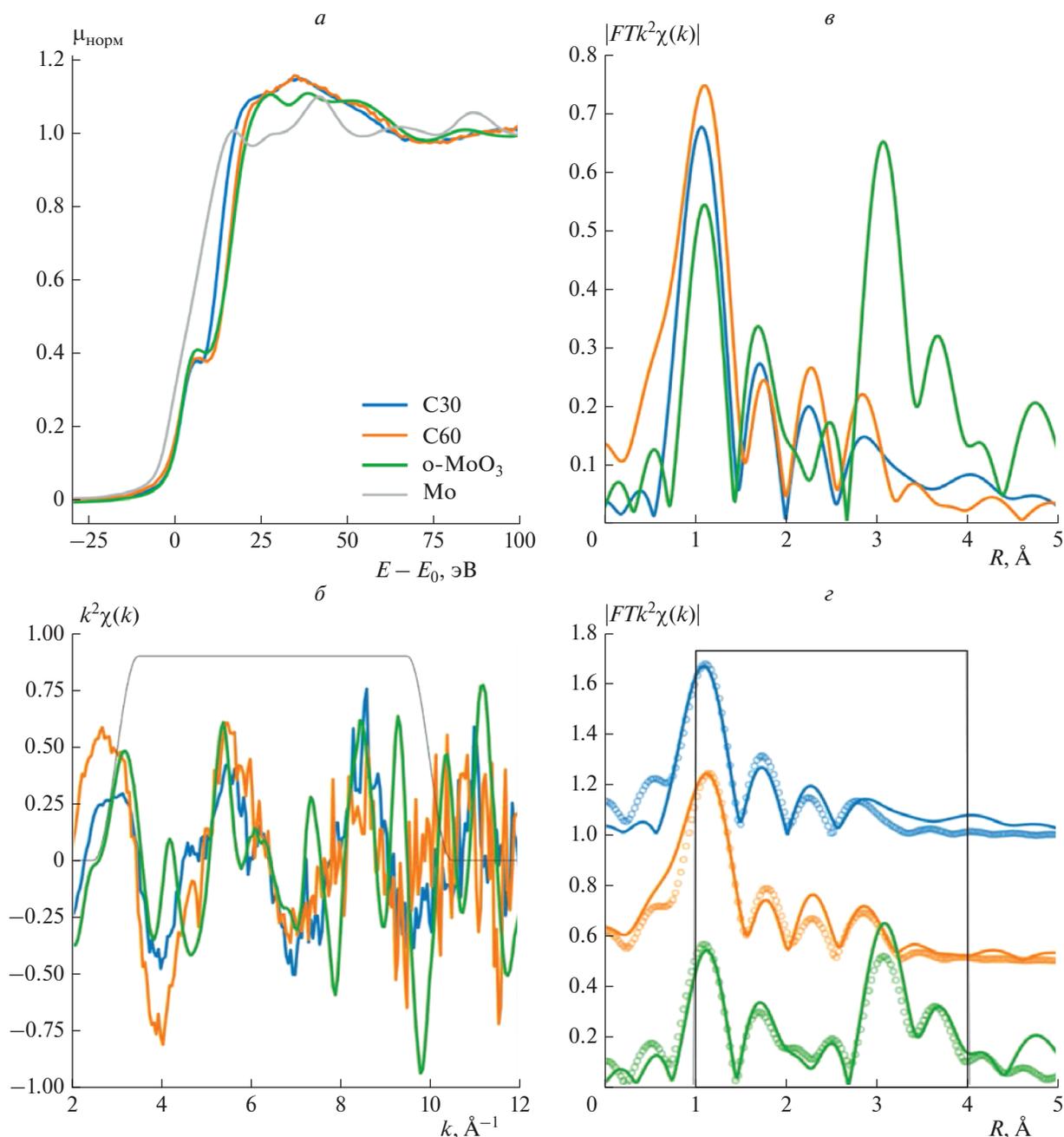
Для исследования локальной структуры аморфных частиц оксида молибдена были использованы методы спектроскопии поглощения рентгеновского излучения. Спектры XANES образцов ППК– $\text{MoO}_3$  с концентрацией  $\text{MoO}_3$  30 и

60 об.%, полученных на пленках из полиимида, нормированные на единичный скачок поглощения, показаны на рис. 3а. Для сравнения приведены спектры, измеренные на стандартах металлического молибдена ( $\text{Mo}_{\text{ст}}$ ) и оксида молибдена с орторомбической решеткой (о- $\text{MoO}_3$ ). Шкала энергии рентгеновских лучей построена относительно положения края для образца  $\text{Mo}_{\text{ст}}$ , определенного по максимуму производной спектра. Наблюдаются отличия в положении края поглощения в образцах С30 и С60, что может указывать на различия в степени окисления молибдена в этих образцах. Положение края поглощения для образца С60 практически совпадает с положением края для образца о- $\text{MoO}_3$ . Особенности спектра выше края поглощения для образцов С30 и С60 схожи между собой и заметно отличаются от особенностей в спектре о- $\text{MoO}_3$ . Так, в спектре о- $\text{MoO}_3$  в области 20–60 эВ выше края четко различимы три максимума, а в образцах С30 и С60 наблюдается один максимум, смещенный относительно среднего максимума в о- $\text{MoO}_3$  (положение, соответствующее 39 эВ относительно края) в сторону меньших энергий – до значения 36 эВ. Согласно процедуре, предложенной в статье [40], положение данного максимума позволяет оценить степень окисления в оксидах молибдена. Для образцов С30 и С60 она составляет +5.5. Дополнительный анализ спектров XANES был проведен путем сравнения измеренных спектров с литературными данными для стандартов, содержащих молибден в различных степенях окисления в различном окружении (см. рис. 1 в [41]). Так, сравнение образца о- $\text{MoO}_3$  с приводимым в работе [41] не выявляет значимых различий. Образец С60 по положению края поглощения совпадает с приводимым в статье стандартом  $\text{MoO}_3$ , однако форма спектра (величина предпика и особенности выше края поглощения) лучше согласуется со стандартом  $\text{Mo}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ , содержащим пятивалентный молибден. Для образца С30 положение края еще сильнее смещено в сторону меньших энергий и совпадает с положением спектров четырехвалентного молибдена, например  $\text{MoO}_2$ , однако величина предпика и положение максимума выше края поглощения также хорошо согласуются со стандартом пятивалентного молибдена –  $\text{Mo}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ . Таким образом, по форме спектров XANES можно заключить, что в образцах С30 и С60 присутствует пятивалентный молибден с примесями шести- и четырехвалентного молибдена.

На рисунке 3б приведена осциллирующая часть спектра поглощения (EXAFS) в зависимости от модуля волнового вектора фотоэлектрона  $k$ , взвешенная на функцию  $k^2$  для увеличения вклада дальних осцилляций. Из-за высокого уровня шума в полученных спектрах анализ данных для выявления характеристик локального окружения мо-

либдена возможен только в весьма ограниченной области по  $k$  – от 3 до 10  $\text{\AA}^{-1}$ . Также для оксидов молибдена характерно наличие нескольких существенно неодинаковых расстояний,  $\text{Mo}-\text{O}$  в первой координационной сфере, в результате чего осцилляции коэффициента поглощения, отвечающие различным расстояниям гасят друг друга и затрудняют количественный анализ. Кроме того, для оксидов молибдена характерны короткие расстояния до кислорода: минимальное из которых 1.8  $\text{\AA}$  [42]; при этом сообщается об определении расстояний вплоть до 1.665  $\text{\AA}$  по данным EXAFS [40]. За счет фазового сдвига при рассеянии фотоэлектрона это расстояние смещается в фурье-трансформантах спектра, формируя пик с положением около 1  $\text{\AA}$ . На рис. 3в приведен модуль фурье-трансформанты осциллирующей части спектра поглощения, взвешенной на  $k^2$ , в зависимости от расстояния  $R$  от возбуждаемого атома, которое является сопряженной к  $k$  переменной при преобразовании Фурье. Процедура обработки осцилляций EXAFS включает в себя фильтрацию длиннопериодических осцилляций, которые не имеют отношения к структуре материала, с отсечением минимального расстояния в фурье-спектре в 1  $\text{\AA}$ . Это приводит к тому, что для данной системы не удается надежно разделить структурные и ложные осцилляции, что может приводить к преуменьшению определяемых из спектров EXAFS расстояний молибден–кислород.

Для описания локальной структуры молибдена в исследуемых образцах и в стандарте о- $\text{MoO}_3$  использованы различающиеся модели. При описании стандарта в максимум фурье-трансформанты в области расстояний 3–4  $\text{\AA}$  дают вклад две координационные сферы, содержащие по 2 атома молибдена, а также целый ряд многократных путей рассеяния с линейным расположением рассеивающих атомов, что приводит к усилению вклада этих путей. Длина этих многократных путей была задана одним определяемым параметром с расстоянием до второй сферы молибдена. Координационная сфера кислорода для стандарта была представлена тремя расстояниями молибден–кислород. Для двух более коротких из них общее количество кислородных атомов было равно четырем, при этом определялось распределение атомов по этим расстояниям. Факторы Дебая–Уоллера для атомов кислорода фиксировались и равнялись 0.003  $\text{\AA}^{-2}$ , в то время как общая амплитуда осцилляций,  $S_0^2$ , определялась из экспериментальных данных. Это обуславливалось коротким интервалом по  $k$ , в котором проводилась аппроксимация экспериментального спектра, в результате чего влияние этих параметров на расчетный спектр – практически одинаковое. Факторы Дебая–Уоллера для молибдена и для много-



**Рис. 3.** *a* – Спектры XANES; *б* – спектры EXAFS образцов композитов ППК–MoO<sub>3</sub> и стандарта *o*-MoO<sub>3</sub>; *в* – рассчитанные фурье-трансформанты спектров EXAFS; *г* – результат моделирования фурье-трансформант спектров EXAFS образцов композитов ППК–MoO<sub>3</sub> и стандарта *o*-MoO<sub>3</sub> (экспериментальные кривые показаны сплошными линиями, модельные – кружками).

кратных путей определялись из экспериментальных данных.

Образцы С30 и С60 описывали в упрощенной модели. Координационная сфера кислорода представлена двумя расстояниями молибден–кислород, общее количество кислородных атомов вокруг молибдена было фиксировано и равно шести, однако распределение атомов по коротким и

длинным расстояниям определялось из экспериментальных данных. Использовалась одна координационная сфера Мо–Мо с двумя атомами. Так же как и для стандарта, факторы Дебая–Уоллера для атомов кислорода фиксировались и равнялись 0.003 Å<sup>-2</sup>, а общая амплитуда  $S_0^2$  определялась из экспериментальных данных. Также варьировался

Таблица 1. Параметры локальной структуры Мо в образцах композитов ППК–МоО<sub>3</sub>, полученные моделированием фурье-трансформант EXAFS в программе Artemis

Образец	$R_f, \%$	$S_0^2$	$dE_0$	Путь	$N$	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, 10^{-3} \text{Å}^2$
С30	2.4	$0.61 \pm 0.09$	$-7.0 \pm 4.3$	Mo*–O	$3.5 \pm 0.3$	$1.72 \pm 0.02$	3
				Mo*–O	$2.5 \pm 0.3$	$1.98 \pm 0.03$	3
С60	1.6	$0.56 \pm 0.10$	$-5.0 \pm 4.3$	Mo*–Mo	2	$3.30 \pm 0.05$	$10.9 \pm 5.1$
				Mo*–O	$3.9 \pm 0.3$	$1.74 \pm 0.02$	3
				Mo*–O	$2.1 \pm 0.3$	$1.98 \pm 0.04$	3
o-MoO <sub>3</sub>	2.3	$1.12 \pm 0.65$	$-4.3 \pm 8.1$	Mo*–Mo	2	$3.30 \pm 0.04$	$6.4 \pm 3.2$
				Mo*–O	$1.7 \pm 0.4$	$1.73 \pm 0.04$	3
				Mo–O	$2.3 \pm 0.4$	$2.00 \pm 0.04$	3
				Mo*–O	2	$2.28 \pm 0.04$	3
				Mo*–Mo	2	$3.41 \pm 0.04$	$2.6 \pm 3.7$
				Mo*–Mo	2	$4.00 \pm 0.10$	
				Mo*–Mo–O	2	$4.00 \pm 0.10$	$8.7 \pm 5.8$
				Mo*–Mo–O	2		
				Mo*–O–Mo*–O	2		$0.0 \pm 41.5$
Mo*–O–Mo–O	1		$8.7 \pm 5.8$				
Mo*–O–Mo–O	1						

Примечание:  $S_0^2$  – амплитуда осцилляций EXAFS,  $dE_0$  – сдвиг положения края,  $N$  – координационное число,  $R$  – межатомное расстояние,  $\sigma^2$  – фактор Дебая,  $R_f$  – квадратичная невязка ( $R$ -фактор); в обозначении пути рассеяния фотоэлектрона Mo\* – возбуждаемый атом молибдена.

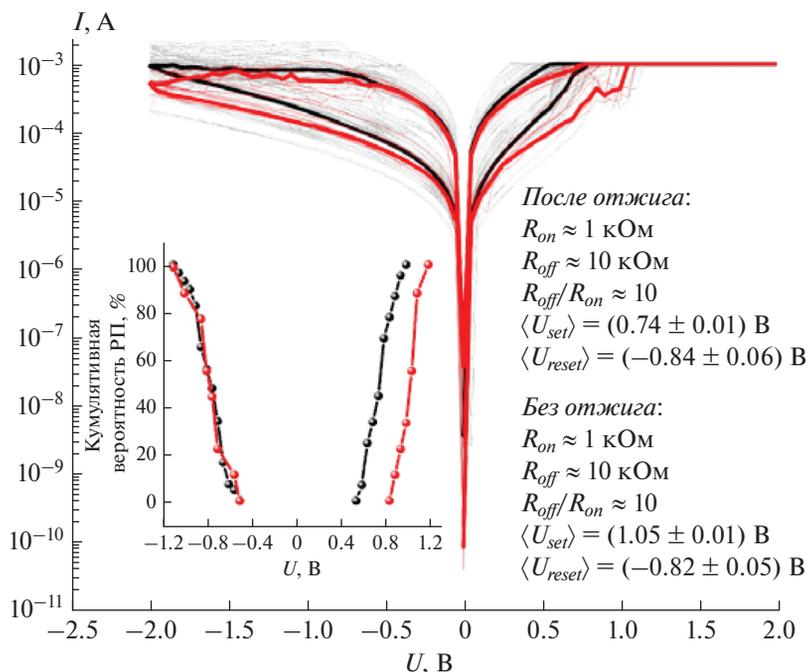
фактор Дебая–Уоллера для координационной сферы Мо–Мо.

Аппроксимация проводилась в диапазоне  $k$  от 3 до  $10 \text{Å}^{-1}$  и в диапазоне  $R$  от 1 до  $4 \text{Å}$ . Результаты аппроксимации фурье-трансформант приведены на рис. 3г (кружки). На этом же рисунке тонкой линией указан диапазон по  $R$ , который использовался для аппроксимации. Для удобства кривые для различных образцов были сдвинуты по вертикали. Полученные параметры локального окружения приведены в табл. 1. Эти параметры оказываются схожи для образцов С30 и С60. Расстояния до двух координационных сфер кислорода для этих образцов не совпадают в пределах ошибок между собой, а также с расстояниями, полученными для стандарта o-MoO<sub>3</sub>. Также сравнимыми для всех образцов оказываются и расстояния Мо–Мо. В то же время очевидно, что для образцов С30 и С60 не наблюдаются координационные сферы с расстоянием порядка  $4 \text{Å}$ , которые доминируют для образца o-MoO<sub>3</sub>, что указывает на дефектность структуры, связанную, возможно, с переходом к наноразмерным частицам или в аморфное состояние. При этом фактор Дебая–Уоллера для пути Мо–Мо в образце С30 больше, чем в С60, и заметно больше, чем в стандарте o-MoO<sub>3</sub>, что указывает на рост разупорядоченности в ряду o-MoO<sub>3</sub>–С60–С30. Следует также отметить, что атомы кислорода в локальном окружении молибдена при переходе от С30 к С60 перераспределяются с уменьшением расстояния Мо–О, что может указывать на более высокий заряд на мо-

либдене для образца С60 и коррелирует с меньшей степенью окисления молибдена в С30, которая наблюдается по данным XANES (рис. 3а).

Таким образом, по результатам исследования методом спектроскопии поглощения можно заключить, что образцы С30 и С60 сохраняют элементы локального порядка, характерные для o-MoO<sub>3</sub>, однако происходит заметное разупорядочение структуры с понижением эффективной степени окисления. Результаты исследования структуры композитов методом рентгеновской дифракции показали, что при используемых условиях отжига наночастицы оксида молибдена остаются аморфными. Вместе с тем результаты оптических исследований показывают, что термообработка приводит к отжигу наиболее реакционноспособных дефектов. Можно ожидать, что в результате термообработки происходит стабилизация электрофизических параметров данного материала.

Установлено, что конденсаторные структуры Cu/ППК–МоО<sub>3</sub>/ITO демонстрируют эффекты резистивного переключения. Исследование серии образцов показало, что лучшими мемристивными характеристиками обладают пленки композитов, подвергнутые термообработке при  $200^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 2 ч. На рис. 4 представлены типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов. Наблюдается нелинейное изменение тока и плавное РП из высокоомного ( $R_{off}$ ) в низкоомное ( $R_{on}$ ) состояние и обратно при подаче напряжения. Образцы после отжига демонстрируют не менее 50 последовательных ВАХ без заметного



**Рис. 4.** Типичные вольт-амперные характеристики мемристоров на основе ППК–MoO<sub>3</sub> до отжига (7 циклов переключения, светло-красная кривая) и после отжига (50 циклов переключения, серая кривая). Медианные характеристики представлены черной и красной кривыми. На вставке – кривые кумулятивной вероятности напряжений установки,  $U_{set}$ , и разрушения,  $U_{reset}$ , проводящего состояния для мемристоров до (красные линии) и после отжига (черные линии).

изменения сопротивлений  $R_{off}$  и  $R_{on}$ , измеренных при 0.1 В, а также напряжений переключения. В то же время видно, что образцы без отжига имеют менее стабильные ВАХ, причем выносливость данных мемристоров также оказалась низкой: менее 10 циклов РП, после чего произошла деградация с невозможностью дальнейших переключений. Средние значения  $R_{off}$  и  $R_{on}$  для структур обоих типов составили 10 и 1 кОм соответственно.

В качестве напряжения установки низкоомного состояния ( $U_{set}$ ) было выбрано значение, при котором достигается ограничивающий ток в 0.5 мА. Образцы после отжига переключались при меньших напряжениях:  $U_{set}$  для них составило  $(0.78 \pm 0.01) \text{ В}$  против  $(1.05 \pm 0.01) \text{ В}$  для ППК–MoO<sub>3</sub> без отжига. Проводящее состояние сохраняется и при возвращении напряжения к 0 В и разрушается только при отрицательном напряжении ( $U_{reset}$ ), равном  $(-0.82 \pm 0.05) \text{ В}$  для структур до отжига и  $(-0.84 \pm 0.06) \text{ В}$  для структур после отжига. В качестве  $U_{reset}$  выбиралось значение, при котором производная  $dI/dU$  меняла знак. Поведение РП мемристоров после отжига демонстрирует хорошую воспроизводимость от цикла к циклу, при этом напряжения  $U_{set}$  и  $U_{reset}$  изменяются незначительно, что подтверждают графики кумулятивной вероятности переключения (см. вставку к рис. 4). Механизм РП в исследованных структурах предположительно связан с дрейфом

и диффузией ионов (кислорода и/или меди) в сильных электрических полях по аналогии с работами [17, 18]. Таким образом, показано, что композиты ППК–MoO<sub>3</sub> могут быть успешно использованы в качестве активного слоя мемристорных устройств, РП которых обладает более стабильными характеристиками, чем в случае использования ППК без наночастиц.

## ВЫВОДЫ

1. Методом ГПП синтезированы образцы композитов ППК–MoO<sub>3</sub> с разной толщиной и концентрацией наполнителя, которые были подвергнуты термообработке.
2. Исследование методом УФ-спектроскопии показало, что оптические свойства данных материалов можно регулировать как путем изменения концентрации MoO<sub>3</sub>, так и отжига на воздухе. В спектрах поглощения наблюдаются сдвиг и изменение максимумов полос поглощения, которые могут быть связаны с окислением дефектов структуры, а также с изменением размеров наночастиц MoO<sub>3</sub>.
3. Исследование нанокompозитов методом рентгеноструктурного анализа показало, что наночастицы MoO<sub>3</sub> как в исходных, так и в отожженных образцах являются аморфными.

4. По результатам исследования методами спектроскопии поглощения синхротронного излучения XANES и EXAFS можно заключить, что для частиц оксида молибдена в композитах сохраняются элементы локального порядка, характерные для орторомбической фазы  $\text{MoO}_3$ , однако происходит заметное разупорядочение структуры с понижением эффективной степени окисления.

5. Синтезированные в данной работе тонкопленочные композиты ППК– $\text{MoO}_3$  перспективны для использования в качестве активной области мемристоров.

Измерения выполнены на оборудовании ресурсных центров НИЦ “Курчатовский институт”. Измерения спектров поглощения рентгеновских лучей выполнены с использованием оборудования УНУ “КИСИ”.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования РФ в рамках соглашения № 075-15-2021-1357.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z., Wu H., Burr G. W. et al. // Nat. Rev. Mater. 2020. V. 5. № 3. P. 173.
2. Berggren K., Xia Q., Likharev K. et al. // Nanotechnology. 2021. V. 32. № 1. P. 012002.
3. Mikhaylov A., Pimashkin A., Pigareva Y. et al. // Front. Neurosci. 2020. V. 14. P. 1.
4. Demin V.A., Emelyanov A.V., Lapkin D.A. et al. // Crystallogr. Reports. 2016. V. 61. № 6. P. 992.
5. Yao P., Wu H., Gao B. et al. // Nature. 2020. V. 577. P. 641.
6. Milano G., Pedretti G., Montano K. et al. // Nat. Mater. 2022. V. 21. P. 195.
7. Emelyanov A.V., Nikiruy K.E., Serenko A.V. et al. // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 4. P. 045201.
8. Makarov V.A., Lobov S.A., Shchanikov S. et al. // Front. Comput. Neurosci. 2022. V. 16.
9. Elliott S.R. // Intern. J. Appl. Glas. Sci. 2015. V. 6. № 1. P. 15.
10. Vincent A.F., Larroque J., Locatelliet N. et al. // IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst. 2015. V. 9. № 2. P. 166.
11. Khakimov R.R., Chernikova A.G., Lebedinskii Y. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. № 10. P. 4317.
12. Lapkin D.A., Korovin A.N., Malakhov S.N. et al. // Adv. Electron. Mater. 2020. V. 6. № 10. P. 1.
13. Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R. et al. // Nature. 2008. V. 453. № 7191. P. 80.
14. Minnekhanov A.A., Shvetsov B.S., Martyshov M.M. et al. // Org. Electron. 2019. V. 74. P. 89.
15. Banerjee W., Liu Q., Hwang H. // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. № 5.
16. Choi S., Tan S.H., Li Z. et al. // Nat. Mater. 2018. V. 17. № 4. P. 335.
17. Martyshov M.N., Emelyanov A.V., Demin V.A. et al. // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 14. № 3. P. 1.
18. Matsukatova A.N., Emelyanov A.V., Kulagin V.A. et al. // Org. Electron. 2022. V. 102. P. 10645.
19. Zeng T., Zou X., Wang Z. et al. // Small. 2021. V. 17. № 13. P. 2006662.
20. Громов В.Ф., Иким М.И., Герасимов Г.Н. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 12. С. 76.
21. Иким М.И., Спиридонова Е.Ю., Бельшева Т.В. и др. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 90.
22. Мацукатова А.Н., Емельянов А.В., Миннеханов А.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. № 2. С. 25
23. Matsukatova A.N., Emelyanov A.V., Minnekhanov A.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 117. № 24. P. 243501.
24. Minnekhanov A.A., Emelyanov A.V., Lapkin D.A. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 10800.
25. Zavyalov S.A., Grigoriev E.I. Zavyalov A.S. et al. // Intern. J. Nanosci. 2005. V. 04. № 01. P. 149.
26. Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V. et al. // Polymer. 2015. V. 71. P. 60.
27. Nesmelov A.A., Oveshnikov L.N., Ozerin S.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. № 16. P. 10517.
28. Oveshnikov L.N., Zavyalov S.A., Trunkin I.N. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 1. P. 16004.
29. Yeh Y.S., James W.J., Yasuda H. // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1990. V. 28. № 4. P. 545.
30. Pokhodnya K.I., Bonner M., Miller J.S. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 24. P. 5114.
31. Hübers H.W., Schubert J., Krabbe A. et al. // Infrared Phys. Technol. 2001. V. 42. № 1. P. 41.
32. Shvetsov B.S., Minnekhanov A.A., Emelyanov A.V. et al. // Nanotechnology. 2022. V. 33. № 25. P. 255201.
33. Deb S.K., Bowden F.P. // Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1968. V. 304. № 1477. P. 211.
34. Xue Q., Wang Y.C., Wei X.H. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 479. P. 469.
35. Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 2. С. 209
36. Chernyshov A., Veligzhanin A., Zubavichus Y. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 95.
37. Ravel B. // J. Synchrotron. Rad. 2005. V. 12. P. 537.
38. Суровой Э.П., Еремеева Г.О. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 5. С. 500.
39. Tauc J. // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. P. 37.
40. Ressler T., Wienold J., Jentoft R.E. et al. // J. Catal. 2002. V. 210. P. 67.
41. Farges F., Siewert R., Brown G.E. et al. // Can. Mineral. 2006. V. 44. P. 731.
42. Andersson G., Magneli A. // Acta Chem. Scand. 1950. V. 4. P. 793.