

І.В. Семків¹, Г.А. Ільчук¹, Т.О. Дубів², Р.Ю. Петрусь¹,
Е.О. Змійовська¹, В.В. Кусьнеж¹, Н.А. Українець¹

Синтез та електричні властивості тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6

¹Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів,
Україна, Semkiv.Igor.5@gmail.com

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів,
Україна, e-mail: Semkiv.Igor.5@gmail.com

Проведено синтез тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 товщиною 500 нм за допомогою температурної витримки плівок Ag-Sn в парах елементарного селену при температурі 480 °С. Проведено рентгеноструктурні дослідження отриманих плівок показали утворення потрібної сполуки Ag_8SnSe_6 у орторомбічній фазі з параметрами кристалічної ґратки $a = 7,9081(6)$ Å, $b = 7,8189(7)$ Å, $c = 11,0464(9)$ Å, $V = 683,03(10)$ Å³. Створено комірку резистивного перемикавання на основі плівки Ag_8SnSe_6 з срібним та склографітовим електродами. Проведено дослідження електричних параметрів комірки методами імпедансної спектроскопії та циклічної вольтамперометрії. Ці дослідження дозволили змоделювати комірку та процеси, що в відбуваються за допомогою електричної еквівалентної схеми та показати наявність явища резистивного перемикавання при певних прикладених напругах.

Ключові слова: аргіродит, рентгенівська дифрактометрія, електрохімічна комірка, імпедансна спектроскопія, резистивне перемикавання.

Стаття постуила до редакції 01.02.2017; прийнята до друку 05.03.2017.

Вступ

Резистивно перемикаюча оперативна пам'ять (RRAM) інтенсивно розвивається, що зумовлює пошук та вдосконалення матеріалів які можуть використовуватись в елементах цієї пам'яті. Інтерес до практичного застосування RRAM спричинений високою швидкістю читання/запису, велику густину зберігання інформації та низьке енергоспоживання, що робить її однією з найбільш перспективних [1, 2].

Явище резистивного перемикавання відбувається за рахунок міграції катіонів. В результаті чого з цих іонів утворюються та руйнуються канали провідності. Ці процеси відбуваються у електрохімічній комірці з твердим електролітом поміщеним між електрохімічно активним та інертним електродом [3]. В якості твердого електроліту для комірок такого типу можуть слугувати халькогеніди металів, з хорошою провідністю іонів Ag^+ чи Cu^+ . Серед таких сполук інтенсивно використовуються Ag_2Se [4], Ag_2S [5], $\text{Ge}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$ [6], $\text{Ge}_{0,2}\text{S}_{0,8}$ [7], Ag-Ge-Se [8]. Відомо, що аргіродит Ag_8SnSe_6 також володіє властивостями резистивного перемикавання [9], тому актуальним є

дослідження властивостей тонких плівок даного матеріалу.

Існує досить багато методів отримання подвійних та потрібних напівпровідникових плівок халькогенідів, серед яких чільне місце посідає процес селенізації. Метод заснований на температурній витримці стехіометричної суміші металів в парах елементарних халькогенів (S, Se) [10-13].

Дані дослідження є продовженням комплексу робіт спрямованих на вивчення фізичних властивостей Ag_8SnSe_6 [14-18]. Метою даної роботи було отримання тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 для подальшого створення та дослідження комірок резистивного перемикавання, що можуть в перспективі бути використані в якості елементів для резистивної пам'яті.

I. Експеримент

Для виготовлення тонких плівок аргіродиту використовувався метод селенізації плівок Ag-Sn, що відповідають стехіометричному співвідношенню даних компонентів у потрібній сполуці Ag_8SnSe_6 .

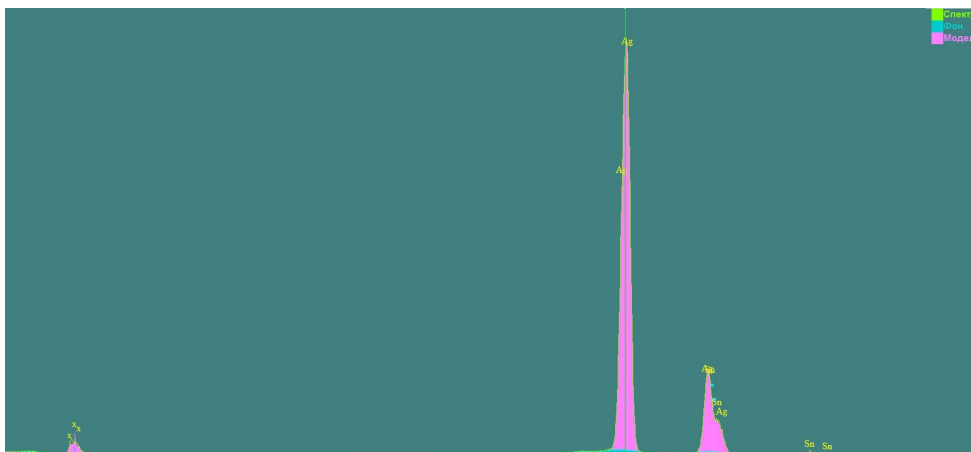


Рис. 1. Енергодисперсійний рентгенівський спектр мішені Ag-Sn.

При підготовці процесу напилення плівок Ag-Sn було сплавлено мішень діаметром 40 мм і товщиною 3 мм. В якості вихідних матеріалів використовувались елементарні срібло та олово високої чистоти (99,999%) у наступному молярному співвідношенні компонент $[\text{Ag}]/[\text{Ag} + \text{Sn}] = 0,85$. Сплавлення відбувалось відповідно до фазової діаграми стану [19]. За допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу було проведено дослідження елементного складу мішені, що представлено на рис. 1. З спектру видно, що в мішені Ag-Sn відсутні будь-які домішки, а елементний склад відповідає необхідним для синтезу співвідношенням компонент.

В якості підкладок використовувався скло графіт, який попередньо очищали в ультразвуковій ванні в дистильованій воді та ацетоні протягом 30 хв кожне.

Напилення відбувалось за допомогою методу височастотного магнетронного напилення з отриманої мішені Ag-Sn в атмосфері аргону. Відстань між підкладками та мішенню становила 60 мм, а температура підкладок протягом напилення була $T = 345 \text{ K}$. Процес напилення тривав 30 хв. В результаті було отримано плівки Ag-Sn товщиною 500 нм.

В подальшому отримані плівки поміщали в кварцеву ампулу де знаходиться елементарний селен високої чистоти (99,999 %) та вакуумували до тиску 10^{-6} Торр. Отриману ампулу поміщали у вертикальну двохзонну піч для синтезу потрібної сполуки аргіродиту.

Температурний синтез Ag_8SnSe_6 проводився за законом показаним на рис. 2.

В процесі синтезу зону 1, де знаходились підкладки повільно нагрівали до температури $480 \text{ }^\circ\text{C}$ з швидкістю $100^\circ/\text{год}$. При досягненні потрібної температури включали швидкий нагрів зони 2, в якій знаходиться елементарний селен, до температури $400 \text{ }^\circ\text{C}$ для утворення газоподібного Se. Крім цього між зонами 1 та 2, створено додаткову вузьку зону температура якої становила $700 \text{ }^\circ\text{C}$, це було зроблено для розбиття кластерів газоподібного селену, що зменшують активність його реакції з плівками Ag-Sn.

При досягненні необхідних температур проводили витримку протягом 1 год після чого швидко охолоджували зону 2. Охолодження підкладок відбувалось за тим же законом, що і нагрівання.

Отримані плівки було досліджено за допомогою рентгенівського дифрактометра STOE STADI P [20] у режимі на відбиття у випромінювання $\text{CuK}\alpha_1$. Сканування проводили по точках з кроком зйомки $2\theta - 0,015^\circ$, час експозиції в точці – 300 с. Кристалічна структура визначалась методом Рітвельда [21] у

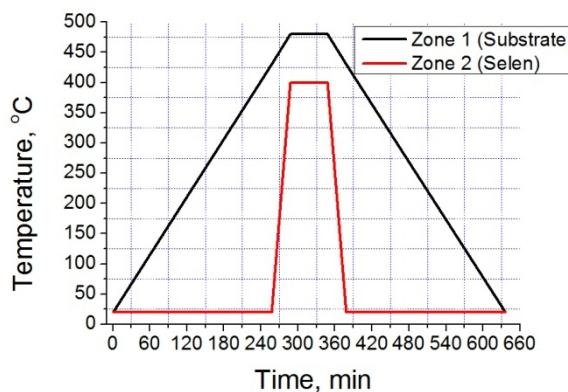


Рис. 2. Температурні режими синтезу Ag_8SnSe_6 методом селенізації.

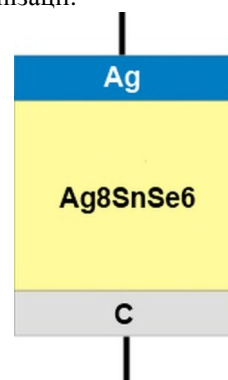


Рис. 3. Схема твердотільної електрохімічної комірки Ag/ Ag_8SnSe_6 /C.

програмному пакеті FullProf.2k (version 5.60) [22, 23].

Для дослідження електричних властивостей плівок Ag_8SnSe_6 , а також явища резистивного перемикання на їх основі було створено твердотільні електрохімічні комірки. Принципова схема такої комірки сендвіч типу представлена на рис. 3.

Підкладка з склографіту виступила в якості інертного, до іонів срібла Ag^+ , електрода. Синтезований аргіродит використовувався як твердий електроліт. Для отримання активного, до іонів срібла Ag^+ , електрода, проведено магнетронне напылення срібла Ag на тонку плівку Ag_8SnSe_6 . В результаті було отримано резистивно перемикаючу комірку, представлену на рис. 4.

Дослідження електричних параметрів комірки проводили з використанням методів імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $0,0001 \text{ Гц} \div 1 \text{ МГц}$ та циклічної вольтамперометрії за допомогою вимірювального комплексу "AUTOLAB PGSTAT100" фірми "ECO CHEMIE" (Голландія), укомплектованого програмами FRA-2 та GPES.

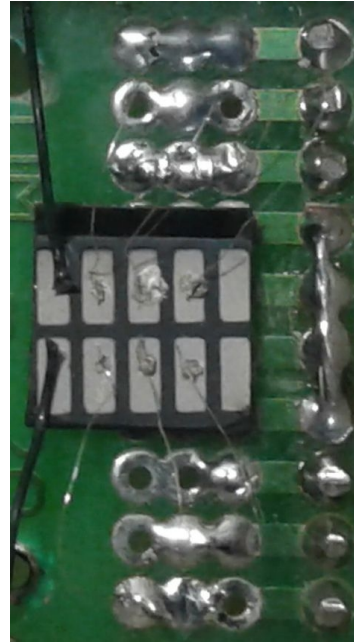


Рис. 4. Резистивно перемикаюча комірка $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$.

II. Результати та обговорення

Результати рентгенівської дифрактометрії представлені на рис. 5. На графіку спостерігаються піки, що відносяться до сполуки Ag_8SnSe_6 . Визначення кристалічної структури показало, що сполука утворилась у орторомбічній фазі з просторовою групою $Pmn2_1$. Значення параметрів кристалічної ґратки становлять $a = 7,9081(6) \text{ \AA}$, $b = 7,8189(7) \text{ \AA}$, $c = 11,0464(9) \text{ \AA}$, $V = 683,03(10) \text{ \AA}^3$. Отримані результати для плівок добре узгоджуються з результатами досліджень для кристалічних зразків [24, 15, 17].

На рис. 6, 7 представлено результати імпедансного дослідження створеної комірки $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$. На діаграмах Найквіста

спостерігається два півкола, одне з яких, а саме височастотне є досить малим (показано на вставці). Подану діаграму було змодельовано у програмному пакеті Zview2 за допомогою еквівалентної схеми (рис. 8).

Використана еквівалентна схема складається з п'яти послідовних RC-ланок, яким можна поставити у відповідність наступні процеси у комірці та її складові частини. Перша ланка R1C1 , що моделює височастотне півколо відповідає носіям заряду присутнім у інертному склографітовому електроді. Інші чотири ланки формують наступне велике півколо та відповідають за наступні процеси: ланкам R2C2 та R5C5 відповідають процеси, що

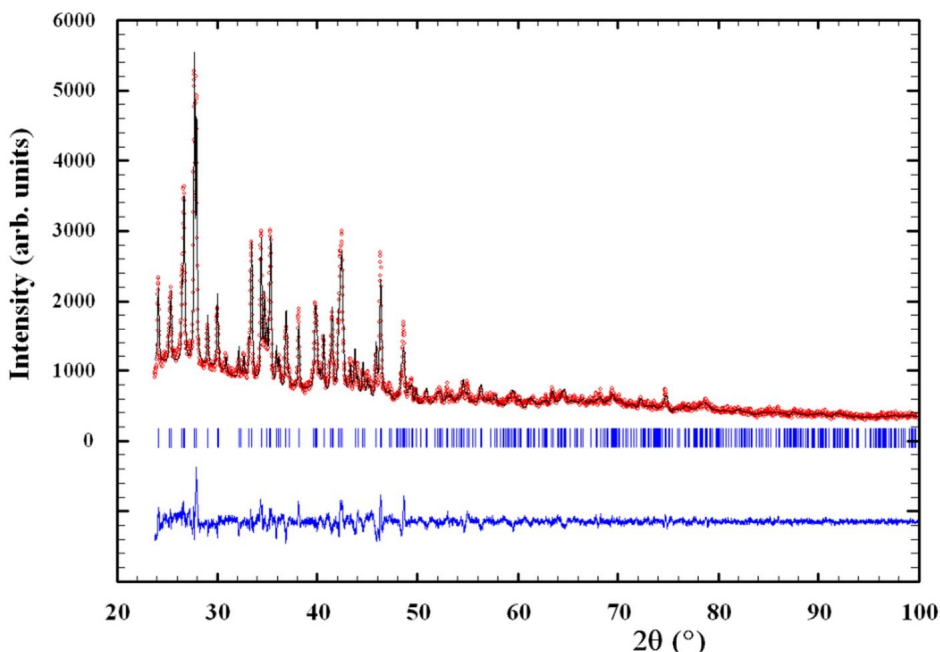


Рис. 5. Рентгенівська дифрактограма синтезованих плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 .

Таблиця 1

Параметри елементів еквівалентної схеми, використаної для моделювання комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$

	Значення параметра	Похибка, %
R1	52,4 кОм	1,42
C1	$9,45 \cdot 10^{-12}$ Ф	4,47
R2	2,04 МОм	4,99
C2	$4,02 \cdot 10^{-7}$ Ф	10,56
R3	48,56 кОм	9,46
C3	$4,87 \cdot 10^{-9}$ Ф	8,15
R4	214,1 кОм	7,27
C4	$1,75 \cdot 10^{-8}$ Ф	7,91
R5	1,27 МОм	5,33
C5	$5,13 \cdot 10^{-8}$ Ф	5,19

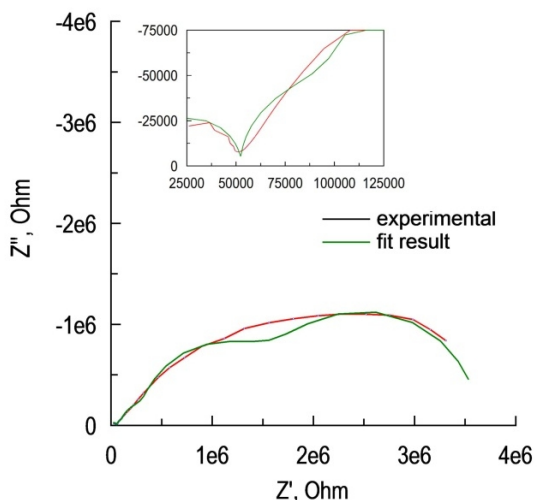


Рис. 6. Експериментальна та змодельована діаграми Найквіста для комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$. На вставці високочастотна частина діаграм. Значення дійсної (Z') та уявної (Z'') складової імпедансу подані в Ом.

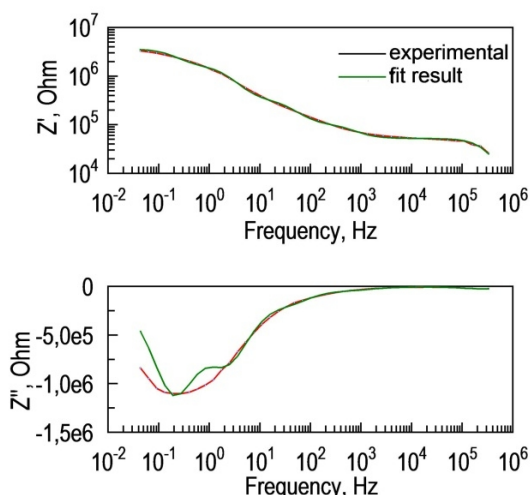


Рис. 7. Експериментальні та змодельовані діаграми Бode для комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$. Значення дійсної (Z') та уявної (Z'') складової імпедансу подані в Ом.

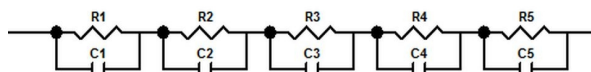


Рис. 8. Еквівалентна схема комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$.

відбуваються на границях розділу срібного і графітового електроду з електролітом. Ланка R3C3 моделює процеси, що відбуваються у твердому електроліті Ag_8SnSe_6 , а ланка R4C4 відповідає процесам, що відбуваються на межі границь зерен плівки аргіродиту. Кожна окрема ланка через які проходить струм має свої параметри опору та

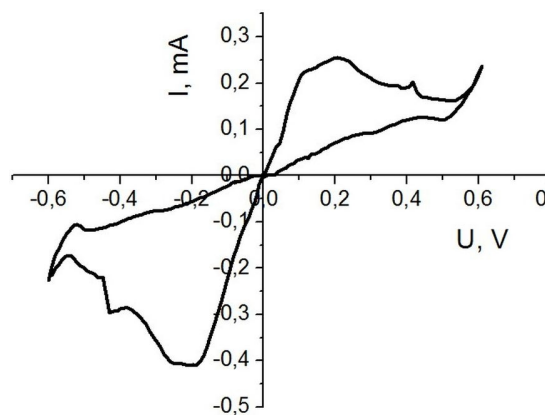


Рис. 9. Циклічна вольтамперограма комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$.

ємності. Відповідні параметри даних елементів і відповідно процесів, що вони моделюють подано у таблиці 1.

Для дослідження явища резистивного перемикання комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$ було використано метод циклічної вольтамперометрії. Значення прикладеної напруги знаходилось в діапазоні $-0,6 +0,6$ В.

Процес резистивного перемикання відбувається за механізмом представленим на рис. 10 [25]. Прикладаючи до комірки $Ag/Ag_8SnSe_6/C$ напругу, причому додатній полюс приєднується до срібного контакту, а від'ємний до графітового, атоми срібла Ag, що знаходяться в електроліті, окислюються до позитивно заряджених іонів Ag^+ та відбувається рух утворених іонів до графітового контакту (рис. 10, б). Оскільки цей електрод є блокуючим, відбувається блокування та відновлення іонів Ag^+ і вибудовується, свого роду канал провідності (рис. 10, в), в момент

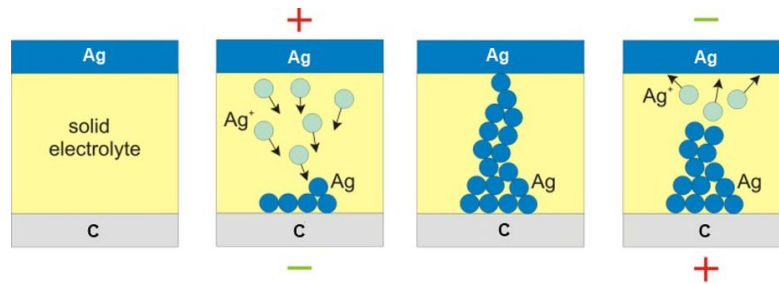


Рис. 10. Схема процесу резистивного перемикавання в твердотільних комірках.

коли він сформується відбувається різке зростання струму, або іншими словами відбувається резистивне перемикавання. При зміні полярності електродів відбувається зворотній процес, а саме іони Ag^+ руйнують канал і переходять у об'єм твердого електроліту (рис. 10, г). Прикладаючи напругу в межах $-0,6\text{В} - +0,6\text{В}$, спостерігається 3 точки перемикавання за $0,15, 0,42$ та $0,6\text{В}$ (рис. 9). На експериментальному графіку після цих точок спостерігається спад струму, що є типовим для біполярного резистивного перемикавання в процесі цього явища [26].

Висновки

Відпрацьовано фізико-хімічні основи технології отримання тонких плівок аргіродиту Ag_8SnSe_6 методом магнетронного осадження плівок Ag-Sn , у відповідних стехіометричних співвідношеннях, та їх подальшою температурною витримкою в парах елементарного селену при температурі 480°C . Результати рентгенофазного аналізу підтвердили синтез потрібної сполуки аргіродиту Ag_8SnSe_6 у орторомбічній фазі з просторовою групою $Pmn2_1$. Сталі кристалічної ґратки плівок становлять $a = 7,9081(6) \text{ \AA}$, $b = 7,8189(7) \text{ \AA}$, $c = 11,0464(9) \text{ \AA}$, $V = 683,03(10) \text{ \AA}^3$ та є близькими до параметрів полікристалічних зразків.

Створено тонкоплівкову резистивно перемикаючу комірку на основі аргіродиту Ag_8SnSe_6 з активним до іонів Ag^+ , срібним та блокуючим до них, склографітовим електродами.

Проведені дослідження методом імпедансної

спектроскопії дозволили представити структуру комірки та процеси, що в ній відбуваються за допомогою електричної еквівалентної схеми, яка складається з п'яти RC ланок кожна з яких відповідає певному процесу в комірці та наведені параметри опору та ємності даних складових.

Показано наявність ефект резистивного перемикавання у тонкоплівкових комірках $\text{Ag}/\text{Ag}_8\text{SnSe}_6/\text{C}$ методом вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) за нормальних умов. Дослідження показало, що в діапазоні прикладеної напруги $0\text{В} - +0,6\text{В}$ на графіку ВАХ спостерігається три піки перемикавання при $0,15, 0,42$ та $0,6\text{В}$. Аналогічний результат, але з іншими значеннями струму перемикавання спостерігається при прикладенні напруги від 0В до $0,6\text{В}$.

Семків І.В. – молодший науковий співробітник кафедри фізики;

Ільчук Г.А. – професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;

Дубів Т.О. – студентка кафедри експериментальної фізики;

Петрусь Р.Ю. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри фізики;

Змійовська Е.О. – молодший науковий співробітник кафедри фізики;

Кусьнеж В.В. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник кафедри фізики.

Українець Н.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики.

- [1] R. Waser and M. Aono, Nature Materials 6, 833 (2007).
- [2] A. Sawa, Materials Today 11, 28 (2008).
- [3] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov and K. Szot., Adv. Mater. 21, 2632 (2009).
- [4] Z. Guo, M.-Q. Li, J.-H. Liu, and X.-J. Huang, Small, 11(47), 6285 (2015).
- [5] K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono, Nature 433, 47 (2005).
- [6] M. Mitkova, M.N. Kozicki, J. Non-Cryst. Solids 299-302, 1023 (2002).
- [7] M. Mitkova, M.N. Kozicki, H.C. Kim, T.L. Alford, Thin Solid Films 449, 248 (2004).
- [8] M.N. Kozicki, M. Park, M. Mitkova, IEEE T-NANO 4, 331 (2005).
- [9] Пат. 111131 Україна, МПК (2016.01) H01C 7/00. Застосування аргіродиту Ag_8SnSe_6 як резистивного матеріалу / М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, І.В. Семків, Н.А. Українець, В.М. Родич; власник Національний університет "Львівська політехніка". – № а201406222; заявл. 05.06.2014; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.

- [10] K.-W. Cheng, Y.-H. Wu, T.-H. Chiu, *Journal of Power Sources* 307, 329 (2016).
 [11] Y. Shi, H. Li and L.-J. Li, *Chem. Soc. Rev.* 44, 2744 (2015).
 [12] K.-W. Cheng, C.-H. Yeh, *International Journal of Hydrogen Energy* 37, 13638 (2012).
 [13] F.O. Adurodija, J. Song, S.D. Kim, S.H. Kwon, S.K. Kim, K.H. Yoon, B.T. Ahn, *Thin Solid Films* 338, 13 (1999).
 [14] I.V. Semkiv, A.I. Kashuba, H.A. Ilchuk, M.V. Chekaylo, *Physics and Chemistry of Solid State* 16(2), 257 (2015).
 [15] I.V. Semkiv, B.A. Lukiyanets, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, A.I. Kashuba, M.V. Chekaylo, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 8(1), 01011 (2016).
 [16] I.V. Semkiv, *Physics and Chemistry of Solid State* 17(3), 346 (2016).
 [17] I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, A.I. Kashuba, R.Yu. Petrus, V.V. Kusnezh, *Journal of Nano- and Electronic Physics* 8(3), 03005 (2016).
 [18] S.V. Syrotyuk, I.V. Semkiv, H.A. Ilchuk, V.M. Shved, *Condensed Matter Physics* 19(4), 43703 (2016).
 [19] I. Karakaya and W.T. Thompson, *Bull. Alloy Phase Diagrams* 8, 340 (1987).
 [20] STOE & Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany, 2010.
 [21] R.A. Young, *IUCr Monographs on Crystallography* (Oxford University Press, New York, 1993).
 [22] J. Rodriguez-Carvajal, *Newsletter* 26, 12 (2001).
 [23] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum*, 118, 378 (2001).
 [24] L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk, *J. Alloys Compd.* 339, 113 (2002).
 [25] R. Waser, I. Valov. *ECS Transactions* 25(6), 431 (2009).
 [26] K.J. Yoon, M.H. Lee, G.H. Kim, S.J. Song, J.Y. Seok, S. Han, J.H. Yoon, K.M. Kim and C.S. Hwang, *Nanotechnology* 23, 185202 (2012).

I.V. Semkiv¹, H.A. Ilchuk¹, T.O. Dubiv², R.Yu. Petrus¹, E.O. Zmiiovska¹,
 V.V. Kusnezh¹, N.A. Ukrainets¹

Synthesis and Electrical Properties of Ag_8SnSe_6 Argyrodite thin Films

¹*Lviv Polytechnic National University, 12, S. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine*
²*Ivan Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo and Mefodiy Str., 79005 Lviv, Ukraine,*
e-mail: Semkiv.Igor.5@gmail.com

The synthesis of Ag_8SnSe_6 argyrodite thin films with thickness 500 nm by selenization of Ag-Sn film at 480 °C was carried out. Thin films were investigated by X-ray diffraction. Ternary Ag_8SnSe_6 synthesized in orthorhombic structure with the lattice parameters $a = 7.9081(6)$ Å, $b = 7.8189(7)$ Å, $c = 11.0464(9)$ Å, $V = 683.03(10)$ Å³. Resistive switching cell based on Ag_8SnSe_6 argyrodite with silver and graphite electrodes was fabricated. Electrical properties of cell were investigated using impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. Cell structure and process in this cell were modeled by electric equivalent circuit. Resistive switching phenomena in Ag/ Ag_8SnSe_6 /C cell at certain applied voltage were demonstrated.

Keywords: argyrodite, X-ray diffraction, electrochemical cell, impedance spectroscopy, cyclic voltammetry.