

УДК 536:539.2:548:549

СИНТЕЗ НОВЫХ МЕМРИСТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ AM_4X_8 ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

© 2021 г. Д. Н. Борисенко^{1, *}, Н. Н. Колесников¹, И. М. Шмытько¹,
Н. А. Тулина¹, А. В. Зотов², И. Ю. Борисенко², В. А. Тулин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук,
Черноголовка, Россия

*E-mail: bdn@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Исследованы различные условия синтеза и роста совершенных кристаллов семейства “изоляторов Мотта” для создания мемристоров – элементов памяти нового поколения. Керамический метод синтеза соединения $GaNb_4Se_8$ был использован в сочетании с термолизом селенидов ниобия в неравновесных условиях, что позволило получить материал с высокой степенью химической однородности.

DOI: 10.31857/S0367676521090052

ВВЕДЕНИЕ

Недавно мемристовые свойства были обнаружены у материалов семейства “изоляторов Мотта” – серии халькогенидов состава AM_4X_8 ($A = Ga, Ge$; $M = V, Nb, Ta, Mo$; $X = S, Se, Te$). Различные воздействия на материал в моттовском состоянии часто приводят к радикальному изменению его электрических свойств (при переходе Мотта металл–диэлектрик). Вблизи этого перехода электронная система материала может обладать уникальными управляемыми свойствами (высокотемпературные сверхпроводники, манганиты с колоссальным магнетосопротивлением и др.), которые могут использоваться в различных областях науки и техники, являясь базовым элементом междисциплинарных исследований. В основе применения этого класса соединений в качестве мемристора – элемента памяти – лежат эффекты резистивных переключений (РП) [1]. Несмотря на большой прогресс в разработке разнообразных мемристовых структур [2–6], применение их ограничено из-за отсутствия понимания механизма наблюдаемых явлений. Основная проблема связана, прежде всего, с тем, что получение большинства этих фаз в однородном состоянии, а тем более в виде совершенных монокристаллов сопряжено с большими технологическими трудностями. Например, шпинели состава AlV_4S_8 и GaV_4Se_8 в работе [7] синтезировали из

элементарных веществ в вакуумированных и герметично запаянных ампулах из кварцевого стекла. На первом этапе получали интерметаллиды AlV_4 и GaV_4 с нагревом до высоких температур 650–950°C с последующим отжигом при температурах синтеза в течение 20–30 ч. Промежуточный продукт по данным EDX анализа чаще всего был очень неоднородным и требовал последующей механической гомогенизации состава. На втором этапе интерметаллиды AlV_4 и GaV_4 в стехиометрическом соотношении смешивали с халькогенидами: серой и селеном, соответственно, и нагревали до температур 700–800°C с последующим отжигом в течение 12–40 ч. По данным рентгенофазового анализа в продуктах реакции всегда обнаруживали до 5% халькогенидов ванадия, галлия и алюминия. Автор обращает внимание, что для получения наиболее однородного по составу продукта требуется несколько стадий отжига, причем длительность отжига (свыше 40 ч) приводит к почти полному разложению шпинели на бинарные халькогениды металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В нашей работе первую серию экспериментов проводили по уравнению: $8Nb + 13Se + Ga_2Se_3 + I_2 = 2GaNb_4Se_8 + I_2$, используя метод химических транспортных реакций в вакуумированной и

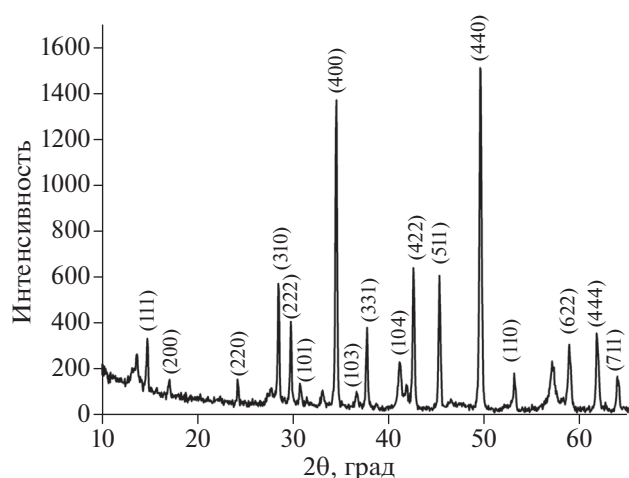


Рис. 1. Рентгеновский спектр образца GaNb_4Se_8 (примесный состав – Nb_2Se_3 – индексы, выделенные курсивом).

герметично запаиванной кварцевой ампуле, которую помещали в горизонтальную трубчатую печь с температурой в зоне синтеза 800°C и с температурой в зоне осаждения 590°C . Процесс роста проводили в течение 300 ч. По данным рентгенофазового анализа в зоне осаждения была получена смесь двух соединений: NbSe_2 и GaNb_4Se_8 в количестве $\sim 7\%$ (об.).

Вторую серию экспериментов проводили согласно реакции: $\text{Ga} + 4\text{NbSe}_2 + \text{I}_2 = \text{GaNb}_4\text{Se}_8 + \text{I}_2$. Температура в зоне синтеза была равна 800°C , а температура в зоне осаждения составляла 590°C . Процесс роста проводили в течение 380 ч. По данным рентгенофазового анализа в зоне осаждения была получена смесь двух соединений: NbSe_2 и GaSe . Кристаллов GaNb_4Se_8 получить не удалось.

В третьей серии экспериментов по уравнению: $8\text{Nb} + 13\text{Se} + \text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{I}_2 = 2\text{GaNb}_4\text{Se}_8 + \text{I}_2$ температура в зоне синтеза была равна 930°C , а в зоне осаждения – 600°C . Процесс роста проводили в течение 300 ч. По данным рентгенофазового анализа в зоне осаждения была получена смесь трех соединений: NbSe_2 , GaSe и GaNb_4Se_8 в количестве $\sim 2\%$ (об.).

Четвертую серию экспериментов по синтезу GaNb_4Se_8 проводили по уравнению: $\text{Ga} + 4\text{NbSe}_2 + \text{I}_2 = \text{GaNb}_4\text{Se}_8$ из элементарного Ga (чистотой 6N) и соединения NbSe_2 (чистотой 5N), взятых в стехиометрическом соотношении и помещенных в вакуумированную и герметично запаиванную кварцевую ампулу. Ампулу с исходной шихтой помещали в безградиентную зону горизонтальной трубчатой печи с температурой в зоне синтеза 700°C . Процесс синтеза длился в течение 300 ч с периодическим подъемом температуры до 1000°C . По данным рентгенофазового анализа в зоне осаждения было получено соединение GaNb_4Se_8 в

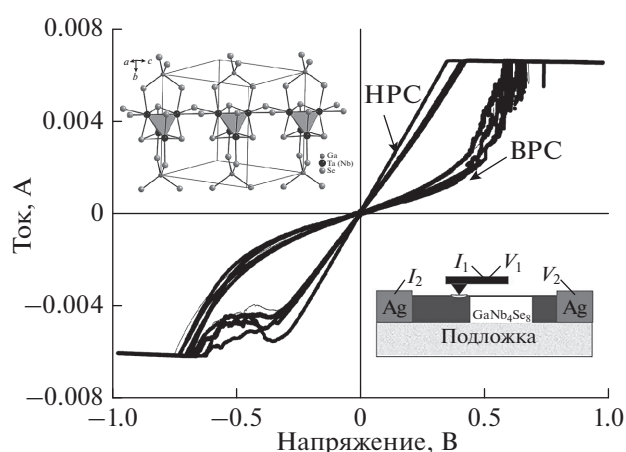


Рис. 2. Вольтамперные характеристики гетероперехода $\text{Si}/\text{Nb}/\text{GaNb}_4\text{Se}_8/\text{Ag}$ с резистивными переключениями мемристорного характера (5 циклов). В левом верхнем углу кристаллическая структура GaNb_4Se_8 [4]. В правом нижнем углу схема мемристорной структуры с микроконтактным верхним электродом. НРС, ВРС – низкорезистивное и высокорезистивное метастабильные состояния памяти мемристора.

количестве $\sim 80\%$ (об.). Примесный состав был определен как смесь Nb_2Se_3 и NbSe_2 .

В заключительной серии экспериментов синтез шпинели GaNb_4Se_8 проводили из элементарных веществ (Ga 99.9999%, Nb 99.99%, Se 99.999%) взятых в стехиометрическом соотношении и помещенных в вакуумированную и герметично запаиванную кварцевую ампулу, которую загружали в горизонтальную трубчатую печь, разогретую до температур $400\text{--}700^\circ\text{C}$. Процесс проводили в течение 150–200 мин с циклической сменой температуры синтеза $400\text{--}700\text{--}400^\circ\text{C}$ каждые 30–40 мин. При температуре вблизи 700°C наблюдался термолит селенидов ниобия и галлия в неравновесных условиях, что приводило к пространственной гомогенизации состава вследствие возникновения газотранспортных реакций с участием селена. При снижении температуры до 400°C протекали твердофазные химические реакции с образованием бинарных и тройных соединений в системе Ga–Nb–Se с последовательным смещением химического равновесия в сторону образования конечного продукта в виде шпинели GaNb_4Se_8 . По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) после пяти циклов шпинель GaNb_4Se_8 в продуктах реакции обнаружена в количестве $\sim 98\%$ (об.).

На основе синтезированного материала были получены и исследованы мемристоривные свойства гетеропереходов $\text{Si}/\text{Nb}/\text{GaNb}_4\text{Se}_8/\text{Ag}$ на основе пленочных и поликристаллических структур из GaNb_4Se_8 , вольт-амперные характеристики которых представлены на рис. 2. Для анализа полученных результатов рассмотрим, к какому типу

мемристивной памяти можно отнести наблюдаемые переходы.

В настоящее время мемристивные свойства наблюдаются в многочисленных металло-оксидных структурах с диэлектрическим слоем, состоящим как из простых оксидов, так и сложных соединений. Физические механизмы, управляющие свойствами мемристоров, многовекторные. Но, тем не менее, в работе [8] спектр рассмотренных явлений системно определены в три класса:

1. Фазовая память (PCM) основана на переходах от аморфного к кристаллическому состоянию, контролируется температурой.

2. ReRAM память элементов программируемой металлизации в твердых электролитах.

3. CeRAM память на основе переходов металл-изолятор в сильно коррелированных электронных системах.

Первый тип. Фазовая память основана на переходе аморфное–кристаллическое состояние в материале (аморфные халькогенидные стекла, аморфные оксиды переходных металлов), связано с выделением энергии электрического поля на разогрев области перехода. ВАХ таких переходов униполярны. Проблема достаточно хорошо изучена, теоретически обоснована [9, 10] и применяется на практике [11].

Второй тип. РП эффекты связаны с электронным транспортом в твердом электролите. При этом несколько сценариев может развиваться. Образуется новая фаза под влиянием электрического поля в перколяционном канале (электрофоминг процесс). Либо в гетеропереходе около электродов создается “специфическая” область, например, барьер Шоттки. ВАХ таких переходов биполярны и имеют диодный характер [12].

Третий тип. В последних выпусках международной технологической дорожной карты для полупроводников (ITRS) говорится о новом классе памяти “Мотт Мемори” с механизмом резистивных переключений на основе переходов металл – изолятор моттовской природы [13]. Переход Мотта – чисто электронное явление, обусловленное электрон – электронными корреляциями, так что оно отличается от микроструктурного или резистивного переключения, связанного с дефектами. РП такого типа униполярны.

Исходя из такого анализа и биполярного характера РП мы предполагаем, что наши структуры $Si/Nb/GaNb_4Se_8/Ag$ относятся ко второму типу мемристоров и РП определяются моделью критического поля (МКП), описанной в работах [14, 15]. На примере РП в ряде структур оксидных и халькогенидных соединений было показано, что в структурах планарного типа, к которым можно отнести исследованный гетеропереход $Si/Nb/GaNb_4Se_8/Ag$ микроконтактного типа

(вставка на рис. 2), в результате возникновения критических областей с максимальной напряженностью электрического поля формируется перколяционный путь “филаментарной” природы. Проявления Моттовской природы $GaNb_4Se_8$ в формировании мемристивных свойств изученных структур пока неясны, требуются дальнейшие исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамический метод синтеза соединения $GaNb_4Se_8$, который был использован в заключительной серии экспериментов, в сочетании с термолизом селенидов ниобия в неравновесных условиях, позволяет получать материал с высокой однородностью состава и является перспективным для синтеза шпинелей семейства “изоляторов Мотта” AM_4X_8 . Предполагается, что структуры $Si/Nb/GaNb_4Se_8/Ag$ относятся ко второму типу мемристоров и РП определяются моделью критического поля. Роль Моттовских эффектов в формировании мемристивных свойств изученных структур пока неясна, требуются дальнейшие исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН и при поддержке РФФИ (проект № 19-29-03011-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chua L. // Appl. Phys. A. 2011. V. 102. P. 765.
2. Gao S., Chen C., Zhai Z. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. Art. No. 063504.
3. Janod E., Tranchant J., Corraze B. et al. // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 6287.
4. Abd-Elmeguid M.M., Ni B., Khomskii D.I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. No. 12. Art. No. 126403.
5. Diener P., Janod E., Corraze B. et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 121. Art. No. 016601.
6. Nian Y.B., Strozier J., Wu N.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 98. Art. No. 146403.
7. Bichler D. Magnetismus und strukturelle phasenumwandlungen von verbindungen mit tetraedrischen metallclustern. Dissertation zur erlangung des doktorgrades, München: Ludwig-Maximilians-Universität, 2010.
8. Meijer G.I. // Science. 2008. V. 319. P. 1625.
9. Nardone M., Simon M., Karpov I.V. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. Art. No. 071101.
10. Богословский Н.А., Цэндин К.Д. // ФТП. 2012. Т. 4. № 5. С. 577.
11. Burr G.W., Breitwisch M.J. et al. // J. Vac. Sci. Tech. B. 2010. V. 28. P. 223.
12. Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Борисенко И.Ю. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 836; Tulina N.A., Rossolenko A.N., Borisenko I.Y. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 6. P. 759.

13. <http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/2013Chapters/2013ERD.pdf>.
14. Тулина Н.А., Сироткин В.В., Борисенко И.Ю., Иванов А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 3. С. 297; *Tulina N.A., Sirotkin V.V., Borisenko I.Yu., Ivanov A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 3. P. 265.
15. Тулина Н.А., Россоленко А.Н., Шмытько И.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 813; *Tulina N.A., Rossolenko A.N., Shmytko I.M. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 740.

Synthesis of new memristive materials AM_4X_8 for application in electronics

D. N. Borisenko^{a,*}, N. N. Kolesnikov^a, I. M. Shmytko^a, N. A. Tulina^a,
A. V. Zotov^b, I. Yu. Borisenko^b, V. A. Tulin^b

^a*Institute of Solid State Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology and High-Purity Materials of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: bdn@issp.ac.ru

We studied various conditions for the synthesis and growth of perfect crystals of the family of “Mott insulators” for the creation of memristors—memory elements of a new generation. The ceramic method for the synthesis of the compound $GaNb_4Se_8$ was used in combination with the thermolysis of niobium selenides under nonequilibrium conditions, which made it possible to obtain a material with a high degree of chemical homogeneity.