УДК: 621.315.592

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ В НАНО-СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ GaSe, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРА $CdCl_2$

Споялэ Д.*
Государственный Университет Молдовы, ул. А. Матеевич, 60, MD-2009, Кишинев, Республика Молдова
*e-mail: spodor@mail.ru

În lucrarea de faţă sunt prezentate rezultatele cercetărilor a proprietăţilor electrice ale monocristalelor laminare *GaSe* intercalate din soluţia $CdCl_2$. În procesul de intercalare au fost observate schimbări radicale ale rezistivităţii electrice şi a caracteristicilor curent-tensiune. În primul rând remarcăm faptul apariţiei în dependenţile curent-tensiune a domeniilor cu conductibilitate diferenţială negativă de tip *N* şi *S*, care se manifestă la ambele polarităţi ale tensiunii aplicate. În al doilea rând, se evidenţiază o histereză largă a curentului în prosesul de ridicare şi micşorare a tensiunii externe. În al treilea rând, la toate caracteristicile curent-tensiune ridicate se observă instabilitaţi ale curentului electric, care se manifestă printr-o schimbare bruscă şi haotică a curentului odată cu schimbări neesenţiale a tensiunii aplicate. În sfârşit, au fost detectate caracteristicile curent-tensiune cu efect de memristor. Dispozitivele în baza memristorului sunt componente de perspectivă cu aplicaţii în nanoelectronică, pentru crearea memoriei şi circuitelor logice nevolatile superdense, inclusiv pentru computerele neuromorphice.

Cuvinte-cheie: monocristale laminare GaSe, intercalare, caracteristica curent-tensiune, conductibilitate diferenţială negativă, instabilitaţi ale curentului, histereză, memristor.

In this work, we report the results of our researches concerning the electrical properties of GaSe single crystals intercalated from $CdCl_2$ solution. In the process of intercalation a radical change of the resistance and I-U characteristics were observed. First, we note the appearance of regions with N- and S-types negative differential conductivity which was manifested at both polarities of the external bias voltage. Secondly, attention is drawn to existence on I-U curves of the broad current hysteresis at increasing and decreasing of applied voltage. Thirdly, on all I-U curves were observed current instabilities, which appear as sharp chaotic current changes at a slight change of applied voltage. And finally, the memristor effect in this study was detected. Memristive devices are promising components for nanoelectronics with applications in nonvolatile memory and storage, defect-tolerant circuitry, and neuromorphic computing.

Keywords: GaSe single crystals, intercalation, I-U characteristics, negative differential conductivity, current instabilities, hysteresis, memristor.

ВВЕДЕНИЕ

Моноселенид галлия GaSe, является представителем широкого класса слоистых полупроводниковых соединений $A^{III}B^{VI}$ и используется в качестве базового материала для создания на его основе различного типа фоточувствительных структур. На основе *GaSe* созданы солнечные элементы, высокоэффективные фотодиоды, датчики поляризованного излучения и т.д. [1]. Известно, что легирование слоистых соединений $A^{III}B^{VI}$ примесями Au, *Ag*, *Cu*, *Zn*, *Fe* и др. приводит лишь к незначительным изменениям их электропроводности [2]. Это обстоятельство делает процесс управления электрофизическими параметрами слоистых полупроводников достаточно проблематичным, а получение подложек, удельное сопротивление которых сопоставимо с удельным сопротивлением таких классических полупроводников как *Si*, *GaAs*, *CdTe*, практически невозможным [3]. Одним из эффективных методов изменения электрических свойств слоистых материалов является их наноструктурная модификация – интеркаляция, в процессе которой межслоевое пространство (ван-дер-ваальсовы щели) можно заполнить инородными атомами, ионами и молекулами [3]. Однако, интеркаляция не всегда приводит к уменьшению удельного сопротивления. Например, в [4] показано, что внедрение в *InSe* и *GaSe* ионов Na^+, K^+, Ca^{2+} и Ba^{2+} приводит к уменьшению электропроводности $\sigma_\perp$ (перпендикулярно слоям), за счет уменьшения перекрытия волновых функций носителей заряда разных слоев. Вдоль слоев также наблюдалось незначительное уменьшение $\sigma_\parallel$ (параллельно слоям), которое приписано увеличению доли ионных связей в слоях. В итоге, в результате интеркалирования, степень анизотропии

электропроводности $\sigma_\perp/\sigma_\parallel$ увеличивается. При интеркаляции монокристаллов *GaSe* из парогазовой фазы молекулами бензола и нафталина наблюдается увеличение удельной электропроводности $\sigma_\perp$ [3]. При лазерной интеркаляции *GaSe* медью наблюдается значительное увеличение $\sigma_\perp$ (до $2\cdot10^4$ раз), а при интеркаляции галлием уменьшение $\sigma_\perp$ (~ в 145 раз) [5].

Если способ внедрения инородного вещества (из паровой фазы, электролита, жидкости или из расплава) в область кристалла, где действуют молекулярные силы позволяет осуществить этот процесс без протекания химического и деформационного взаимодействия между вводимым веществом и матрицей, то таким способом (интеркаляцией) можно сформировать многослойную наноструктуру. В этой структуре двумерные слои матрицы слоистого кристалла будут расположены между слоями нанометровой толщины интеркалянта. Электронные свойства таких интеркалированных кристаллов хорошо описываются моделью, в рамках которой они рассматриваются как набор независимых 2D объектов, расположенных вдоль кристаллографической оси симметрии *C* кристалла. При химическом и деформационном взаимодействии, которое может иметь место между вводимым в материал веществом и матрицей СК, на ван-дер-ваальсовых (ВдВ) поверхностях слоев формируются заполненные инородным материалом и разделенные между собой наноразмерные полости. Они охватывают несколько слоев СК и распространяются в глубину кристалла на расстояние около нескольких нанометров от ВдВ поверхности. Такую композитную наноструктуру можно рассматривать как объемный СК (естественную сверхрешетку), в которой встроены трехмерные нанообразования (см. [6] и приведенные там ссылки).

В данной работе представленны некоторые предварительные результаты иследований электрических свойств слоистых полупроводников *GaSe* электрохимически интеркалированных кадмием из раствора $CdCl_2$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы *ε-GaSe* выращивались методом Бриджмена и имели ярко выраженную слоистую структуру. Для исследований были использованы монокристаллы *ε-GaSe* толщиной $d\approx0{,}054$ см и размерами $0{,}84\times0{,}35$ см^2 которые скалывались вдоль плоскости слитка (0001). Методом вакуумного термического напыления на противоположные поверхности пластинки *GaSe* напыляли пленки *In* в форме дисков площадью $1{,}77\cdot10^{-2}$ см^2, которые служили контактами при электрических измерениях. Растояние между контактами 2-3 $l\approx0{,}3$ см. Схематическое изображение исследованных образцов представлено на рис. 1.

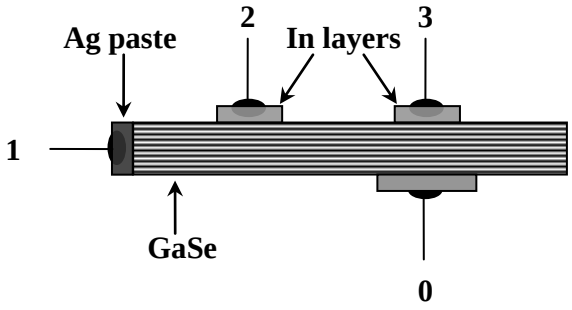


Рис. 1. Схематическое представление исследованных образцов

Обычно, процесс электрохимического интеркалирования осуществляется методом “тянущего” электрического поля в гальваностатическом режиме с применением трехэлектродной электрохимической ячейки [4], схематическое изображение которой представленно на рис. 2.

В качестве рабочего электрода I применяется сам слоистый монокристалл, а роль вспомогательного электрода играет платиновая проволока II.

В качестве электрода сравнения III обычно применяют *Ag*/*AgCl* электрод III (рис. 2).

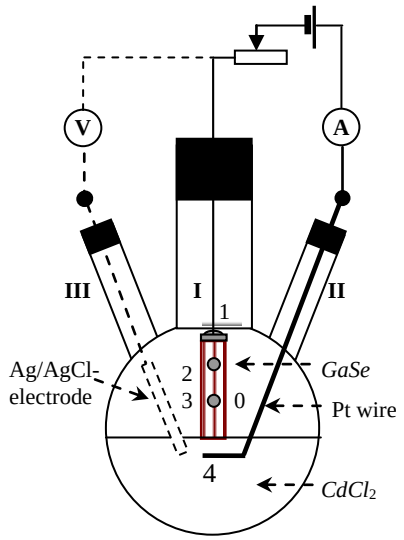


Рис. 2. Схематическое изображение трехэлектродной электрохимической ячейки

Процесс интеркалирования проводят при определенной поляризации рабочего электрода, подбирая отимальные величины концентрации электролита, плотности тока и продолжительность интеркалирования. При этом электрическое поле приложено вдоль слоев монокристалла *GaSe* ($\boldsymbol{E}\perp C_6$)

В представленной работе применялся несколько иной, чем описанный выше способ интеркаляии. Образец погружался в электролит приблизительно на 1 мм, а электрическое поле при измерении сопротивления R и вольт-амперных характеристик (ВАХ) прикладывалось перпендикулярно слоям монокристалла *GaSe* ($\boldsymbol{E}\|C_6$). Кинетика изменения сопротивления в данной геометрии (см. рис. 1, 2) измерялась с момента соприкосновения грани образца с электролитом. Периодически измерения R прерывались и измерялись ВАХ как в данной геометрии, так и при $\boldsymbol{E}\perp C_6$ (контакты 2 и 3 на рис. 1, 2). Общее время выдержки образца в электролите составило 1300 часов. В качестве электролита применялся раствор соли $CdCl_2$ в дистилированной воде (40 г/100 мл H_2O).

Измерение электрического сопротивления проводилось при помощи мультиметра UT-70C подключенного к компьютеру и позволяющему производить одно измерение в секунду. ВАХ измерялись с использованием двух мультиметров UT-70C и блока питания, позволяющего повышать и понижать напряжение с регулируемой скоростью (10,45 mV/s) в интервале -8,0÷8,0 V.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 3 представлена зависимость сопротивления R от времени, полученная на первом этапе выдержки образца в электролите. Представленную зависимость можно разделить на четыре участка, отмеченные на рис. 3 вертикальными стрелками.

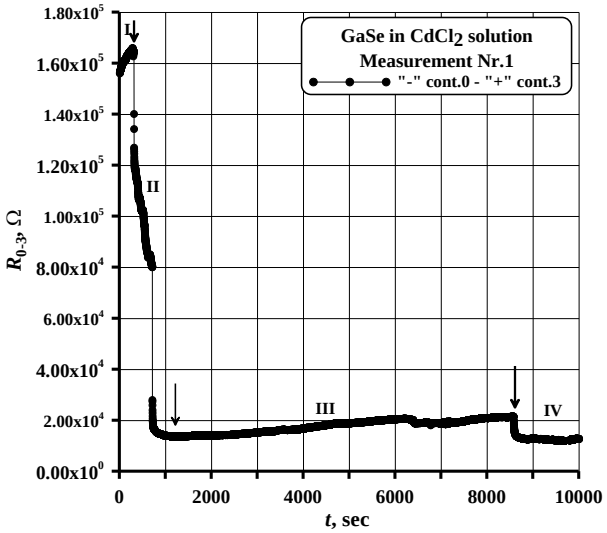


Рис. 3. Изменение сопротивления в начальный период выдержки образца в электролите

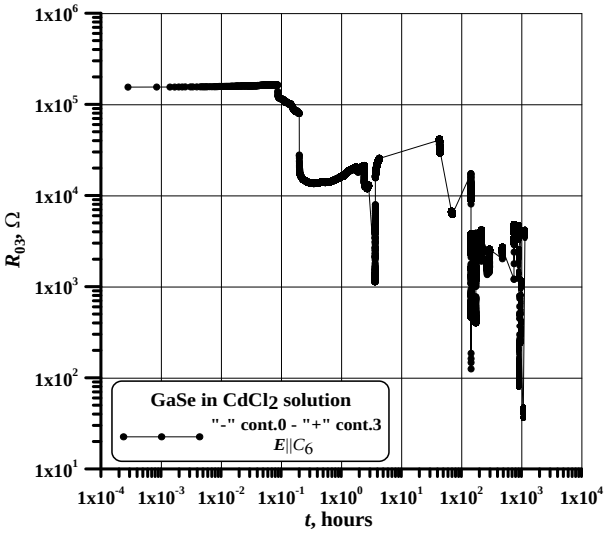


Рис. 4. Кинетика изменения сопротивления образца в течение всего времени его выдержки в электролите

Участок I (рис. 3) характеризуется некоторым ростом начального сопротивления образца от R_0=156,1 kΩ до R_1=164,7 kΩ за 310 секунд. Затем следует резкое уменьшение сопротивления до R_2=13,67 kΩ (участок II), которое сменяется плавным ростом сопротивления до R_2=21,54 kΩ (t=8575 s). На участке IV также наблюдается ступеньчатое понижение R, сменяющееся плавным уменьшением сопротивления со временем.

Резкие ступенчатые изменения сопротивления встречаются в течении всего времени экспонирования образца в электролите. При этом, как видно из рис.4 проявляются как ступеньки роста, так и ступеньки понижения сопротивления.

Минимальное значение R_{min}=36,0 Ω было отмечено через 1060 часов наблюдения, при этом начальное сопротивление уменьшилось в 4336 раза.

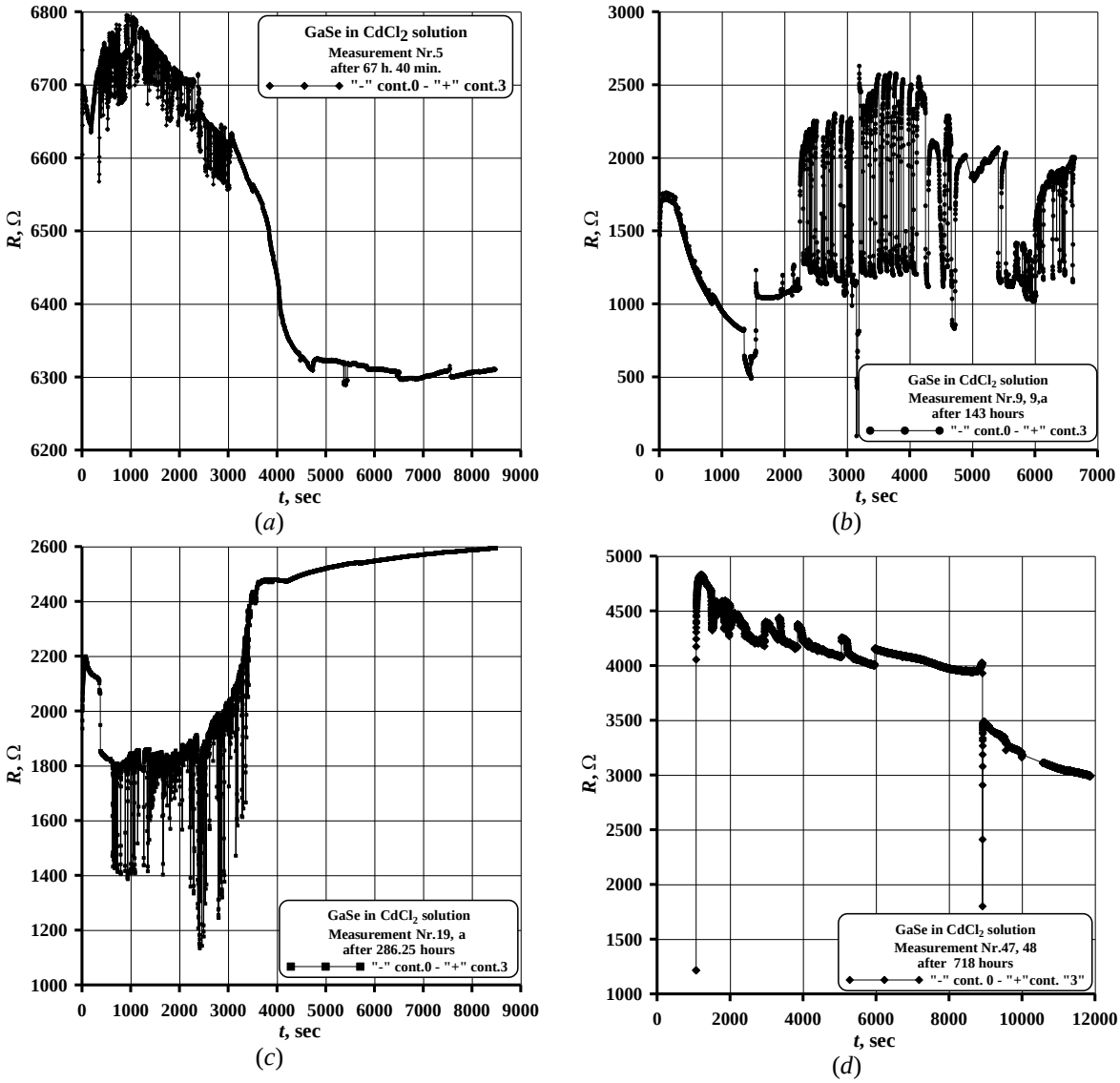


Рис. 5. Кинетика изменения сопротивления образца в различные моменты его выдержки в электролите: *a* – 68 часов, *b* – 143 часа, *c* – 286 часов, *d* – 718 часов.

На рис.5 представлены зависимости сопротивления R от времени в различные моменты экспонирования образца в электролите. Обращает на себя внимание осциллирующее поведение R, имеющее на отдельных участках кривой регулярный, а на других хаотический характер (рис. 5, *a*-*c*). Осциллирующее поведение сопротивления проявляется на отдельных участках как возрастающей, так и спадающей зависимости $R=f(t)$. Амплитуда осцилляций R является сложной функцией времени выдержки образца в электролите. Наиболее регулярные осцилляции с

наибольшей амплитудой наблюдаются через 143 часа наблюдений (рис. 5, *b*) а через 700 часов наблюдения они вообще пропадают, сменяясь чередующимися ступеньками с релаксирующим характером поведения *R* (рис. 5, *d*).

ВАХ полученные для исходного образца и в различные моменты его выдержки в электролите представленны на рис. 6. Темновые ВАХ исходного образца могут быть описаны зависимостями вида $I \sim U^n$, где $n=1$, $1<n<2$ и $n \geq 2$ для различных величин приложенного напряжения (рис. 6, *a*), что является характерным для токов ограниченных пространственным зарядом. ВАХ являются практически симметричными относительно смены полярности приложенного напряжения.

Радикальные изменения вида ВАХ наблюдаются в различные моменты процесса интеркаляции (рис. 6, *b*-*d*). В первую очередь необходимо отметить появление участков с отрицательной дифференциальной проводимостью (ОДП) *N*- и *S*-типов, которые проявляются при обеих полярностях внешнего напряжения смещения. Во-вторых, обращает на себя внимание наличие на ВАХ достаточно широкого гистерезиса тока при повышении и понижении напряжения.

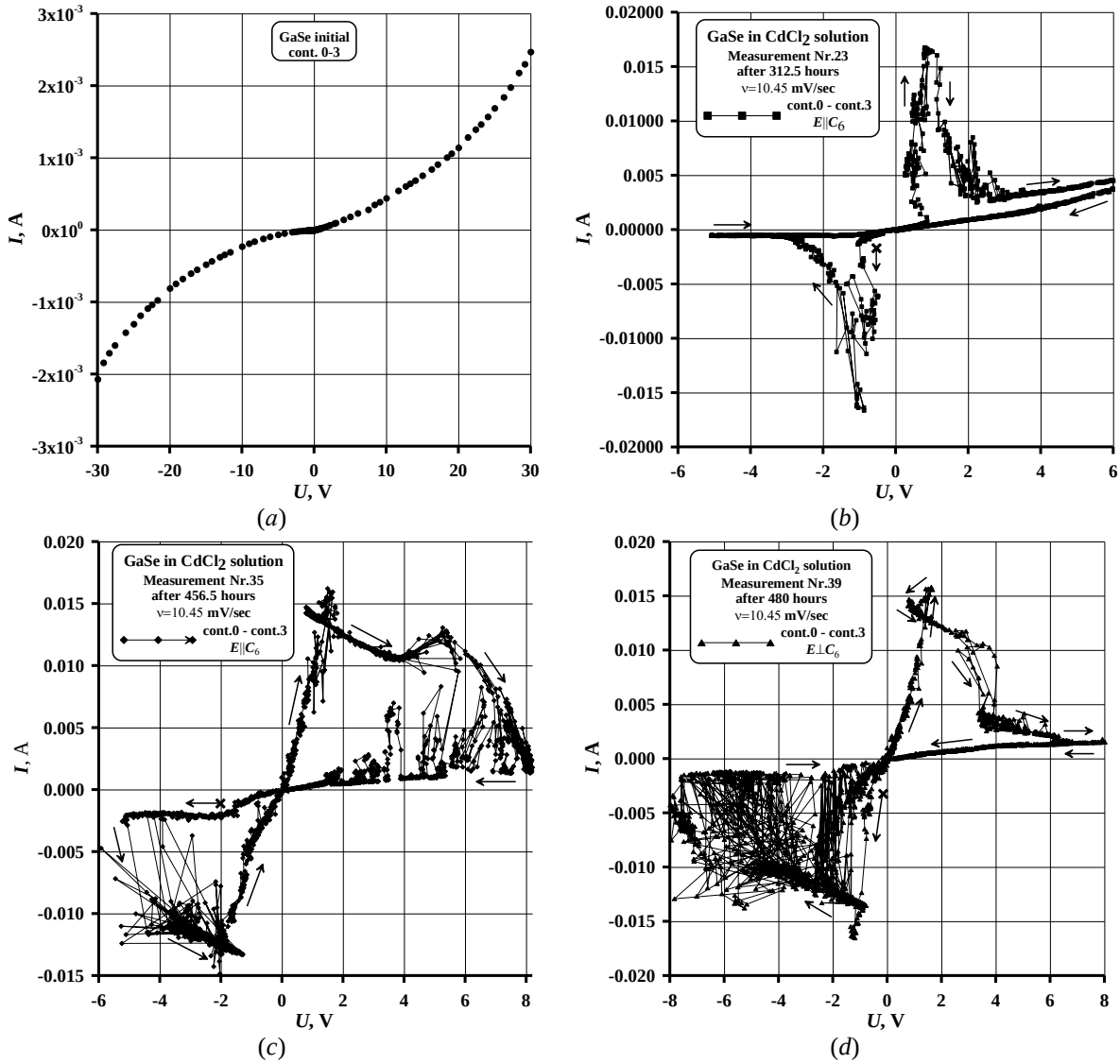


Рис. 6. ВАХ полученные для исходного образца (*a*) и в различные моменты его выдержки в электролите: *b* – 312.5 часов, *c* – 456.5 часов, *d* – 480 часов. Стрелками отмечено направление развертки напряжения смещения по схеме 0→отрицательные значения→положительные значения→0.

При достаточно большом времени выдержки образца в электролите на ВАХ четко проявляется второй максимум (рис. 6, *c*), который с увеличением времени экспозиции практически исчезает (рис. 6, *d*).

Кроме того на всех приведенных ВАХ отмечаются токовые неустойчивости, проявляющиеся в виде резкого хаотического изменения тока при незначительном изменении приложенного напряжения. При этом токовые неустойчивости увеличиваются как по амплитуде, так и по частоте следования вместе с увеличением времени экспозиции, что особенно заметно при обратном напряжении смещения.

Следует отметить, что, несмотря на некоторую общую схожесть графиков, представленных на рис.6, *b-d*, существует одно существенное отличие. На рис 6, *c, d*, при обеих полярностях приложенного напряжения ток растет линейно с ростом напряжения. При определенном значении напряжения ток начинает расти более резко. После достижения максимального значения ток уменьшается с ростом напряжения (область ОДС) переходя в область насыщения или слабого роста. При уменьшении напряжения, ток уменьшается линейно с различными наклонами. Подобная форма ВАХ является характерной для транспорта носителей заряда в многослойных структурах с квантовыми ямами.

Перенос носителей заряда происходит посредством их резонансного тунеллирования через систему барьеров при участии одного или нескольких резонансных уровней в квантовых ямах. Данные эффекты приводят к появлению на ВАХ одной или нескольких областей ОДС [7].

На Рис.6,*c* наблюдается совершенно иная картина. При увеличении отрицательного напряжения смещения рост тока является слабым. Переход к области ОДС проявляется при больших напряжениях, а в интервале изменения напряжения от -2 V до +2 V ток изменяется по линейному закону. Далее наблюдаются две чередующиеся области ОДС.

При понижении напряжения наблюдается линейная зависимость тока, на фоне которой проявляются интенсивные токовые неустойчивости.

Подобные циклические ВАХ являются характерными для мемристоров. Мемристор представляет собой пассивный элемент, состояние проводимости которого зависит от величины проходящего через него заряда. Пока величина заряда остается неизменной, мемристор ведет себя подобно резистору и демонстрирует линейные вольтамперные характеристики.

В зависимости от величины проходящего заряда или времени его прохождения мемристор может переходить из состояния с высокой проводимостью (СВП) в состояние с низкой (СНП) и наоборот, то есть демонстрировать резистивное переключение. Данное свойство называется мемристивностью и указывает на способность мемристора запоминать свое состояние после отключения напряжения [8, 9].

Мемристорный эффект был обнаружен во многих материалах и различных структурах на их основе: *Pt*/TiO_2/*Pt* [8, 10, 11], *Pt*/Si-Ag/Ag/*Pt* [9], *Al*/*NiO*/*ITO* [12], *Ag*/La_2O_3/*Pt* [13], *Ag*/*ZnO*:*Mn*/*Pt* [14], *Ag*/*Ag-Ge-Se*/*Pt* [15] и др.

Анализ литературных данных показывает, что вид ВАХ в СВП и СНП может иметь как линейный [8, 12], так ярко выраженный сверхлинейный [12] либо экспоненциальный характер [10].

При этом переход из СВП в СНП (или наоборот) может происходить как строго вертикально [12], так и через одну или несколько ступеней [11]. При этом на ВАХ можно наблюдать одну или несколько ОДС [8-15] подобных обнаруженным в данной работе (рис.6, *c*).

ВЫВОДЫ

В заключении необходимо отметить, что мемристивные устройства являются перспективными компонентами наноэлектроники для создания сверхплотных энергонезависимых элементов памяти и логических цепей, в том числе и для нейроморфических компьютеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Драпак С.И. и др. ФТП, 2003, том 37, вып.2, с. 180-186.
2. Ковалюк З.Д. В кн.: Физические основы полупроводникового материаловедения. Киев, “Наук. Думка”, 1982, с. 14.
3. Драпак С.И., Ковалюк З.Д. ФТП, 2007, том 41, вып.10, с. 1214-1217.
4. Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, том 17, №3, с.412.
.5. Будзуляк И.М. и др. ЖТФ, 2002, том 72, вып.6, с. 41-43.
6. Бахтинов А.П. и др. ФТП, 2011, том 45, вып.3, с. 348-359.
7. Бузанева Е.В. Микроструктуры интегральной электроники. М. “Радио и связь”, 1990, 304 с.
8. Strukov D. et al. Nature. 2008, vol. 453, p. 80-83.
9. Шевырталов С. Н. и др. Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта. 2014, вып. 4. с. 24-28.
10. Yang J.J. et al. Nature. Nanotechnology. 2008, vol. 3, p. 429-433.
11. Yang J.J. et al. Nature. Nanotechnology. 2008, vol. 3, p. 429-433.
12. Yuan X.C. et al. Nanoscale Research Letters. 2014, vol. 9, p. 1-5.
13. Zhao H. et al. Electron Devices Society, 2015, vol. 9, p. 254-258.
14. Yang Y.C. et al. Nano Lett. 2009, vol. 9, p. 1636-1643.
15. Waser R. et al. Advanced Materials. 2009, vol. 21, p. 2632-2663.

Prezentat la redacţie la 23 aprilie 2015