

# Термоэлектрические и мемристоривные особенности структур $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$ и $Ag/Sb_2Te_3/Ag$

© А. Папикян<sup>2</sup>, С. Арутюнян<sup>1,2</sup>, Н. Агамалян<sup>1,2</sup>, Р. Овсепян<sup>1,2</sup>, А. Хачатурова<sup>1</sup>,  
С. Петросян<sup>1,2</sup>, Г. Бадалян<sup>1</sup>, Е. Кафадарян<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физических исследований Национальной академии наук Армении,  
0203 Аштарак, Армения

<sup>2</sup> Российско-Армянский университет,  
0051 Ереван, Армения

E-mail: ekafadaryan@gmail.com

Поступила в Редакцию 11 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 16 ноября 2021 г.

Принята к публикации 16 ноября 2021 г.

Получены однослойные пленки  $Sb_2Te_3$  и трехслойные структуры  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  методом термического вакуумного напыления и исследованы их термоэлектрические характеристики в широком диапазоне температур (5–350 К). Показано, что проводимость структуры  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  имеет полупроводниковый характер, удельное сопротивление превышает на порядок сопротивление пленки  $Sb_2Te_3$ ; коэффициент Зеебека  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  соответственно в 1.5 и 3 раза превышает коэффициент Зеебека пленки и монокристаллического  $Sb_2Te_3$ . Вольт-амперные характеристики пленки  $Sb_2Te_3$  проявляют мемристоривные свойства с униполярным резистивным переключением, тогда как структуру  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  можно рассматривать как мемристор с параллельно подключенной емкостью.

**Ключевые слова:**  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Te_3$ , пленки, ВАХ, коэффициент Зеебека, мемристор.

DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52126.9770

## 1. Введение

Исследование термоэлектрических и мемристоривных свойств структур на основе халькогенидов (соединения  $A^V-B^VI$ ) представляет интерес в связи с появлением новых прикладных направлений, таких как доменная и фононная инженерия, где используются многослойные структуры, позволяющие создавать как термоэлементы с очень низкой теплопроводностью [1–3], так и мемристоров [4–6], представляющие собой резистивную память с произвольным доступом (RRAM), которые могут расширить область исследований и имеют перспективные приложения в качестве аналогов для биологических синапсов [7], биологических вычислительных систем [8] и нейронных сетей [9]. Сочетание мемристоривности и термоэлектричества в одном устройстве делает устройства на основе халькогенидов многофункциональными. Среди перспективных материалов для создания термоэлектрических элементов с энергонезависимой памятью могут быть пленочные системы на основе теллурида сурьмы ( $Sb_2Te_3$ ) и сульфида сурьмы ( $Sb_2S_3$ ). В частности, путем комбинации этих составов, не пытаясь найти лучший химический состав, можно улучшить характеристики полученных на их основе устройств.

В научной литературе имеется достаточное количество экспериментальных работ по выявлению как термоэлектрических [1–3], так и мемристоривных [4–6] свойств полупроводниковых  $Sb_2Te_3$  и  $Sb_2S_3$ , обладающих высокими коэффициентом Зеебека и добротностью. Однако нет работ, где рассматриваются одновременно их термоэлектрические и мемристоривные особенности.

С учетом изложенного, цель работы заключалась в получении пленок  $Sb_2Te_3$  и трехслойной структуры  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  и исследование их термоэлектрических и мемристоривных свойств.

## 2. Методика эксперимента

Трехслойная структура  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$ , состоящая из слоя  $Sb_2S_3$ , заключенного между электродами из  $Sb_2Te_3$ , была получена на стеклянной подложке термическим вакуумным напылением при комнатной температуре с толщинами пленок соответственно 100/100/150 нм, и далее отжигалась в атмосфере азота при 180°C в течение 5 ч. Пленка  $Sb_2Te_3$  толщиной 42 нм напылялась также на стеклянную подложку, покрытую слоем серебра толщиной 100 нм, и отжигалась в атмосфере азота при 180°C в течение 5 ч. Толщина верхнего электрода (Ag) составляла 100 нм. Площадь верхних электродов из  $Sb_2Te_3$  и Ag составляла 0.342 мм<sup>2</sup>. Фазовый состав пленок изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Panalytical Empyrean в геометрии Брэгга–Брентано с излучением  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Морфологию поверхности и элементный состав образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (SEM VEGA TS-5130MM) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDS) INCA Energy 300.

Удельное сопротивление образцов в диапазоне температур 5–350 К измерялось четырехконтактным методом в горизонтальной конфигурации, вдоль длины пленки. Крайние контакты служили для обеспечения

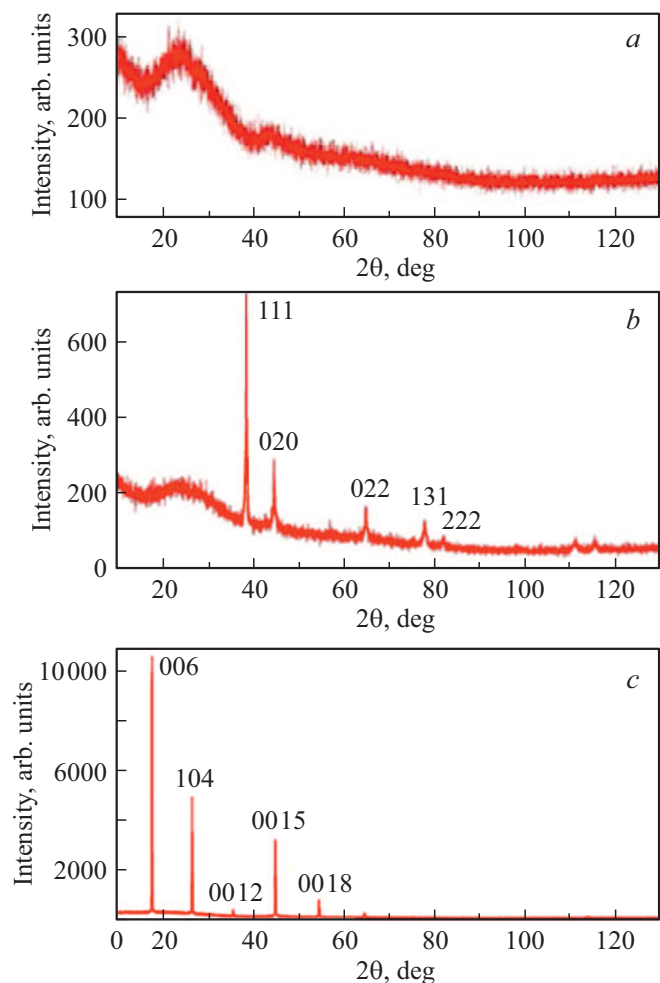
тока, а средние для считывания напряжения. Термоэдс,  $S$ , измерялась вдоль длины пленки. Использовались два контакта. Разность температур достигалась путем прикрепления миниатюрного омического нагревателя рядом с одним из контактов, где достигалась температура  $T_1$ , а другой контакт оставался при фоновой температуре  $T_0$ . Термоэдс в том же диапазоне температур определялась по формуле  $S = \Delta U / \Delta T$  ( $\Delta T = T_1 - T_0$ ,  $\Delta U = U_1 - U_0$ ), где  $U_1$  и  $U_0$  — напряжения соответственно при  $T_1$  и  $T_0$ , измеряемые нановольтметрами Keithley 181 и Keithley 2182A. На образце поддерживалась однородная температура с помощью цифрового термоконтроллера Scientific Instruments 9650. Измерения выполнены в криостате Cryomech ST405.

Измерения вольт-амперных характеристик ( $I-V$ ) в вертикальной конфигурации проводились при комнатной температуре на частоте 30 мГц при напряжении смещения от  $-10.0$  до  $+10.0$  В с помощью цифрового генератора электрических сигналов Agilent 33500B и цифровых мультиметров UNI-T UT61C.

### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены рентгенограммы структур  $Sb_2S_3/Sb_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3/Ag$  и монокристаллического  $Sb_2Te_3$ . Наличие дифракционных гало на рентгенограммах указывает на то, что структуры состоят из аморфных халькогенидных пленок. Дифракционное гало с максимумом, расположенным между  $20$  и  $30^\circ$ , наблюдается на рентгенограммах обеих структур  $Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  (рис. 1, *a*) и  $Sb_2Te_3/Ag$  (рис. 1, *b*) и может быть обусловлено как стекловидным  $Sb_2Te_3$ , так и  $Sb_2S_3$ , поскольку эта полоса соответствует одному из самых интенсивных пиков, наблюдаемых у кристаллических  $Sb_2Te_3$  и  $Sb_2S_3$  [10,11]. Полоса вблизи  $2\theta = 40^\circ$  может быть отнесена к  $Sb_2S_3$  [11]. Эти результаты согласуются с работой [12], в которой отмечается, что во многих халькогенидных стеклах широкие максимумы расположены на позициях, где существуют интенсивные дифракционные пики в кристаллических гомологах. Пики  $2\theta = 38.3402, 44.4941, 64.6579, 77.6917, 81.7135^\circ$  на рис. 1, *b* обусловлены Ag, который служит нижним контактом в структуре  $Ag/Sb_2Te_3/Ag$ . Микрофотографии  $Sb_2Te_3$  и  $Sb_2S_3$ , представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что поверхности пленок являются гладкими и однородными. Для однослойной пленки  $Sb_2Te_3$  получено соотношение концентраций  $Sb:Te = 39.62:60.38$  ат%, а для трехслойной структуры в слое  $Sb_2S_3$  соотношение  $S:Sb = 40.39:59.61$  ат%.

На рис. 3 представлены температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  структур  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$ ,  $Ag/Sb_2Te_3/Ag$  и монокристаллического  $Sb_2Te_3$ . Монокристалл демонстрирует полуметаллическое поведение во всем интервале температур, что согласуется с работами [10–12]. Тонкая аморфная пленка  $Sb_2Te_3$ , напротив, демонстрирует полупроводниковое по-



**Рис. 1.** Рентгенограммы структур  $Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  (*a*),  $Sb_2Te_3/Ag$  (*b*) и монокристалла  $Sb_2Te_3$  (*c*).

ведение от 3 до 250 К и полуметаллическое при более высоких температурах. Такое поведение можно объяснить недостаточными временем и температурой отжига, в результате чего образуется аморфная структура, проявленная на рентгенограммах. Трехслойная структура  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  демонстрирует полупроводниковое поведение во всем температурном интервале, причем при комнатной температуре сопротивление соответственно в 3 и 37.5 раз больше сопротивления аморфной пленки и монокристалла  $Sb_2Te_3$ ; с понижением температуры эта разница увеличивается. На рис. 4 представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека  $S(T)$  исследуемых образцов. Образцы имеют положительный коэффициент Зеебека, т. е.  $p$ -тип проводимости, что находится в согласии с литературными данными [13]. Коэффициент Зеебека увеличивается с температурой, причем наименьшее значение  $S$  имеет монокристалл  $Sb_2Te_3$ , что можно объяснить его анизотропией и тем, что измерение  $S$  проводилось в плоскости  $a-b$  кристалла с высокой электропроводностью. Коэффициент Зеебека трехслойной структуры  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  превышает

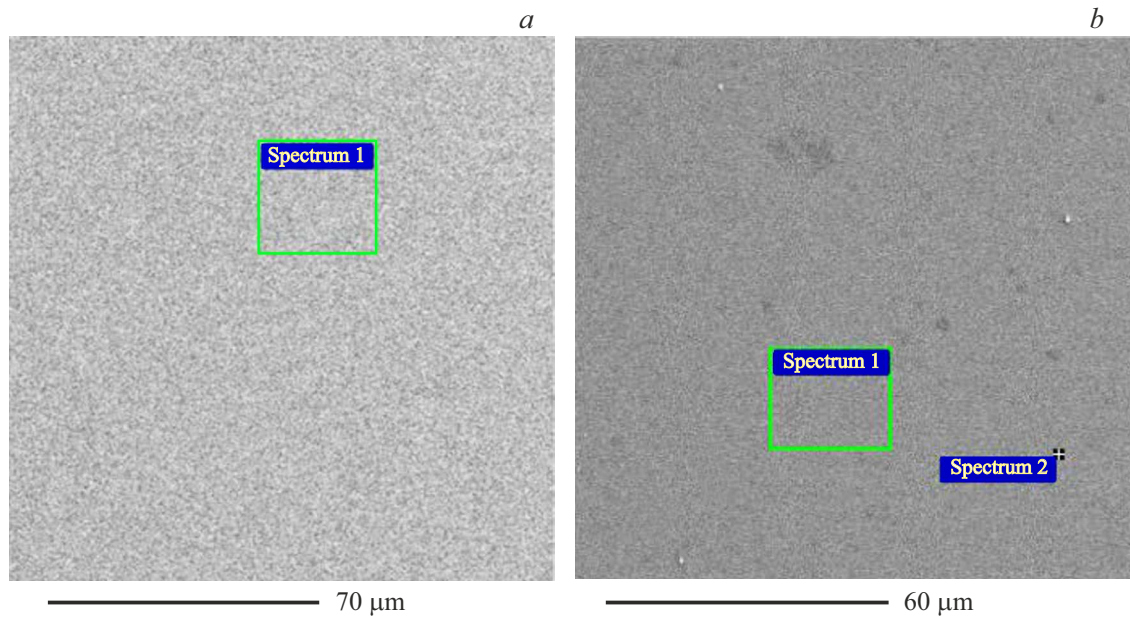


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей  $Sb_2Te_3$  (a) и  $Sb_2S_3$  (b).

значения аморфного и кристаллического  $Sb_2Te_3$  соответственно в 1.5 и 3 раза. Мы предполагаем, что присутствие серы, которая обладает более высокой электроотрицательностью, чем теллур, уменьшает концентрацию дырок, что увеличивает коэффициент Зеебека. В случае вырожденных полупроводников коэффициент Зеебека  $S$  задается соотношением Мотта [14]

$$S = (8\pi^2 k^2 T / 3eh^2) m_d^* (\pi / 3n)^{2/3}, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $m_d^*$  — эффективная масса носителей заряда,  $e$  — заряд электрона,  $h$  —

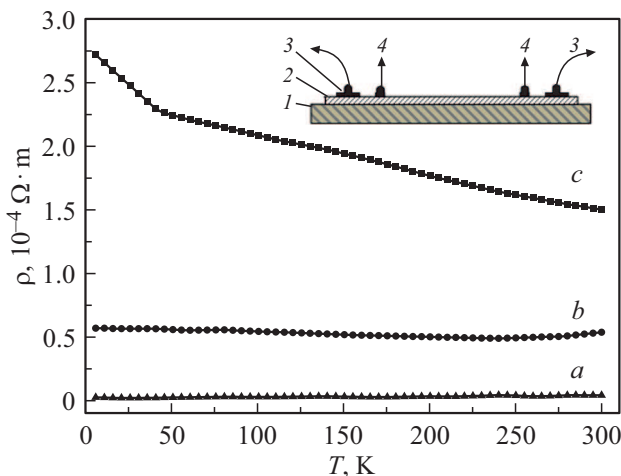


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления монокристалла  $Sb_2Te_3$  (a), пленки  $Sb_2Te_3$  (b) и структуры  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  (c). На вставке — схема образца, 1 — подложка, 2 — измеряемая  $Sb_2Te_3$  пленка или  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  структура, 3 и 4 — серебряные контакты для измерения тока и напряжения соответственно.

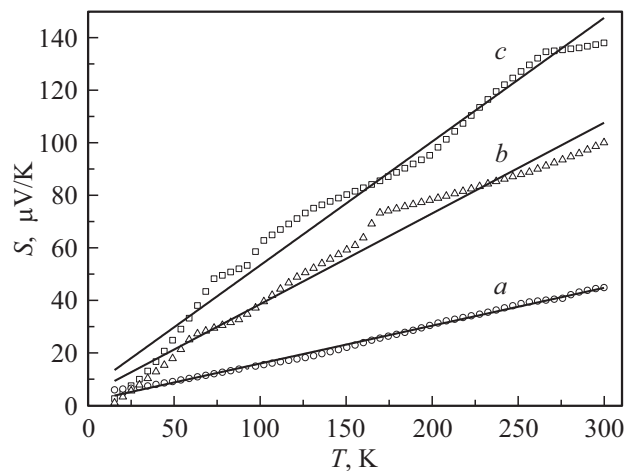


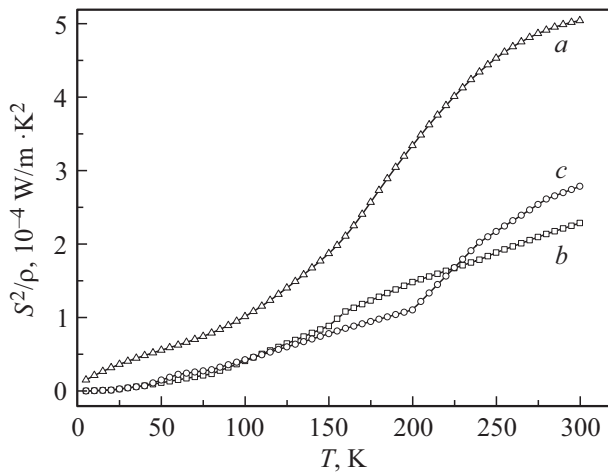
Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента Зеебека монокристалла  $Sb_2Te_3$  (a), пленки  $Sb_2Te_3$  (b) и структуры  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  (c).

постоянная Планка и  $T$  — температура измерения. Из формулы (1) видно, что  $S$  линейно зависит от температуры для вырожденных полупроводников. Температурная зависимость  $S$  монокристалла практически линейная, т.е. можно предположить, что монокристалл является вырожденным полупроводником. На температурных зависимостях  $S$  структур (рис. 4, b и c) имеется нарушение линейности, наблюдается характерная для неупорядоченных систем „ступенчатая“ особенность при 170 К для однослойной пленки  $Sb_2Te_3$  и при 102 и 270 К для трехслойной структуры  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$ . При дальнейшем повышении температуры коэффициент Зеебека увеличивается, но с другим наклоном. Про-

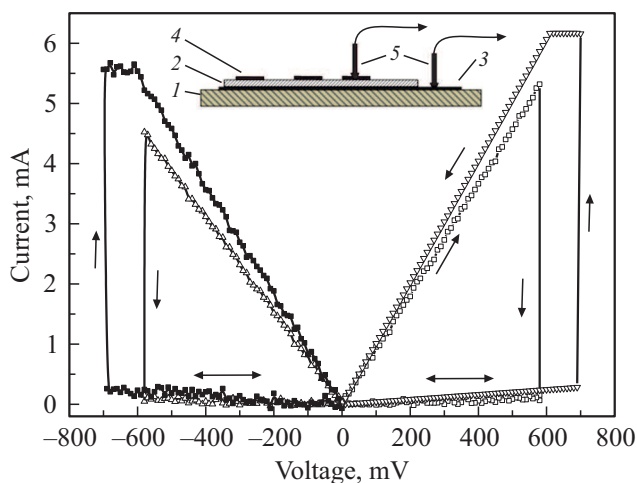
исхождение характерного „перегиба“ на кривой  $S(T)$  означает нарушение формулы Мотта. Широко распространено мнение, что эта особенность является результатом эффекта электрон-фононного взаимодействия, которое перенормирует энергию электронов и время релаксации [15,16]. Кроме того, нелинейное поведение термоэдс обсуждалось на основе температурной зависимости структурного фактора и неупругого электрон-электронного взаимодействия [16].

На рис. 5 представлены зависимости термоэлектрической мощности (ТЭМ) образцов от температуры  $P(T) = S^2/\rho$ . Данные рассчитаны на основе результатов измерений  $S(T)$  и  $\rho(T)$ . Высокий коэффициент ТЭМ наблюдается при комнатной температуре у монокристалла, по-видимому, из-за высокой электропроводности монокристалла.

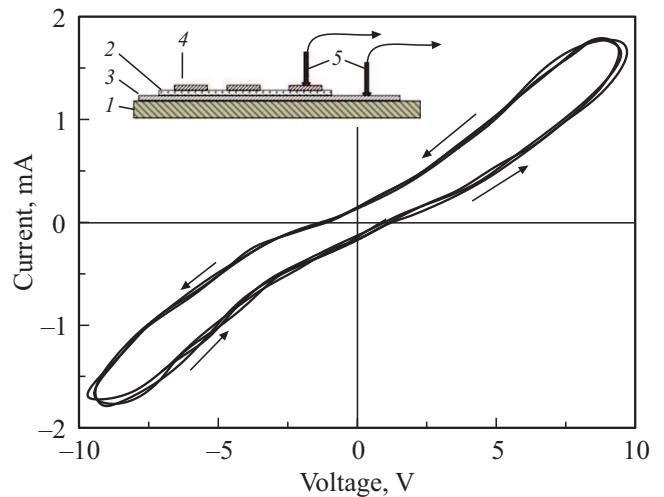
На рис. 6 представлена ВАХ ( $I-V$ )  $Ag/Sb_2Te_3/Ag$  структуры, измеренная при комнатной температуре. Как



**Рис. 5.** Температурные зависимости термоэлектрической мощности монокристалла  $Sb_2Te_3$  (a), пленки  $Sb_2Te_3$  (b) и структуры  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  (c).



**Рис. 6.** ВАХ структуры  $Ag/Sb_2Te_3/Ag$ . На вставке — схема образца: 1 — подложка, 2 —  $Sb_2Te_3$  пленка, 3 и 4 — серебряные контакты, 5 — зонды для измерения тока и напряжения.



**Рис. 7.** ВАХ структуры  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$ . На вставке — схема образца: 1 — подложка, 2 —  $Sb_2S_3$  пленка, 3, 4 —  $Sb_2Te_3$  контакты, 5 — зонды для измерения тока и напряжения.

видно из рис. 6, структура  $Ag/Sb_2Te_3/Ag$  имеет униполярное резистивное переключение в области от  $-700$  до  $+700$  мВ, где при одной и той же полярности напряжения может происходить включение и выключение устройства с соотношением  $R_{sw-off}/R_{sw} \sim 200$ . Устройство  $Ag/Sb_2Te_3/Ag$  переключается в низкорезистивное состояние (НРС) при напряжении  $V = 690$  мВ. С увеличением количества циклов порог переключения мемристора смещается в область меньших значений напряжения  $580-690$  мВ. Тепловой эффект, возникающий при прохождении тока через образец, может создать канал проводимости, переводящий устройство в состояние включения.  $Sb_2Te_3$ , являющийся бинарным химическим соединением, характеризуется сильной зависимостью сопротивления материала от его фазового состояния [17,18]. Как видно из рис. 3, при комнатной температуре сопротивление аморфного  $Sb_2Te_3$  на порядок больше кристаллического, что позволяет предположить, что в данном случае проводимость канала изменяется из-за перехода его из аморфной фазы в кристаллическую. Переход канала из аморфного состояния в кристаллическое происходит в области напряжения  $700$  мВ (рис. 6). При таких напряжениях ток, проходящий через канал, достигает  $6$  А, что достаточно для перехода канала в низкоомное состояние. Для обратного перехода в высокоомное состояние подается импульс тока с более высокой амплитудой, достаточной для достижения температуры плавления. В высокоомное состояние халькогенид переходит в течение нескольких наносекунд [19].

На рис. 7 приведена ВАХ структуры  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$ , измеренная на частоте  $30$  МГц; ВАХ нелинейная и ветви петли гистерезиса не проходят через начало координат (ненулевое пересечение). Когда внешнее напряжение уменьшается до нуля, внутреннее

электрическое поле, создаваемое емкостью, — не нулевое ( $I_+ = 0.14$  мА,  $I_- = -0.16$  мА;  $V_+ = 1.1$  В,  $V_- = -1.37$  В). Другими словами, остаточный ток существует и кривые гистерезиса  $I-V$  можно рассматривать как линейное суммирование токов конденсатора и мемристора. С точки зрения эквивалента цепи подобная ВАХ может быть получена в случае параллельного соединения емкости и мемристора, что согласуется с работами [20,21], где рассчитаны восемь типов характерных нелинейных непроходящих через ноль ВАХ. Гистерезисная петля на рис. 7 соответствует теоретически рассчитанным ВАХ, представленным в работах [20,21], и складывается из емкостной и мемристивной ВАХ.

#### 4. Заключение

Методом термического вакуумного напыления синтезированы однослойные  $Sb_2Te_3$  пленки и трехслойные  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  структуры. Показано, что проводимость пленки  $Sb_2Te_3$  имеет полупроводниковый характер в области температур 3–250 К и полуметаллический характер в диапазоне 250–350 К. Трехслойная структура  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  имеет полупроводниковое поведение во всем диапазоне температур 3–350 К, и ее удельное сопротивление при комнатной температуре превышает на порядок сопротивление пленки  $Sb_2Te_3$ . Структура  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  имеет высокий коэффициент Зеебека, который соответственно в 1.5 и 3 раза превышает коэффициент Зеебека пленки и монокристаллического  $Sb_2Te_3$ , а термоэлектрическая мощность  $Sb_2Te_3$  и  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  ниже, чем у монокристаллического  $Sb_2Te_3$ . ВАХ  $Sb_2Te_3$  имеет мемристивный характер с униполярным резистивным переключением, наблюдаемым в классических мемристорах, тогда как  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  можно рассматривать как модель мемристора с параллельно подключенной емкостью.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российско-Армянского университета по постановлению Министерства образования и науки РФ и Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21Т-1С150.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Terry M. Tritt. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **41**, 433 (2011).
- [2] H.J. Goldsmid. *Introduction to Thermoelectricity* (Springer Series in Mater. Sci., 2010) p. 60.
- [3] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov. *Chem. Mater.*, **22**, 635 (2010).

- [4] Doo Seok Jeong, Reji Thomas, R.S. Katiyar, J.F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, Cheol Seong Hwang. *Rep. Progr. Phys.*, **75**, 076502 (2012).
- [5] R.B. Jacobs-Gedrim, M.T. Murphy, F. Yang, N. Jain, M. Shanmugam, E. Sang Song, Y. Kandel, P. Hesamaddin, H. Yu Yu, M.P. Anantram, D.B. Janes, B. Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 133101 (2018).
- [6] J.J. Zhang, N. Liu, H.J. Sun, P. Yan, Y. Li, S.J. Zhong, S. Xie, R.J. Li, X.S. Miao. *J. Electron. Mater.*, **45**, 1154 (2016).
- [7] Z. Lv, Y. Zhou, S.-T. Han, V.A.L. Roy. *Materials Today*, **21**, 537 (2018).
- [8] C. Du, W. Ma, T. Chang, P. Sheridan, W.D. Lu. *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 4290 (2015).
- [9] Y.V. Pershin, M. Di Ventra. *Neural Netw.*, **23**, 881 (2010).
- [10] B. Lv, S. Hu, W.Li, X.Di, L. Feng, J. Zhang, L. Wu, Y. Cai, B. Li, Zh. Lei. *Int. J. Photoenergy*, **2010**, Article ID 476589 (2010).
- [11] Cheol-Min Park, Yoon Hwa, Nark-Eon Sung, Hun-Joon Sohn. *J. Mater. Chem.*, **20**, 1097 (2010).
- [12] M.A. Popescu. *Non-Crystalline Chalcogenides* (Springer, Solid-State Science and Technology Library, 2000). ISBN: 9780792366485.
- [13] Wenwen Zheng, Peng Bi, Haochen Kang, Wei Wei, Fengming Liu, Jing Shi, Luxi Peng, Ziyu Wang, Rui Xiong. *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 023901 (2014).
- [14] G.J. Snyder, E.S. Toberer. *Nature Mater.*, **7**, 105 (2008).
- [15] Y.K. Kuo, K.M. Sivakumar, C.A. Su, C.N. Ku, S.T. Lin, A.B. Kaiser, J.B. Qiang, Q. Wang, C. Dong. *Phys. Rev. B*, **74**, 014208 (2006).
- [16] V.V. Pryadun, D.V. Louzguine-Luzgin, L.V. Shvanskaya, A.N. Vasilieva. *JETP Lett.*, **101**, 465 (2015).
- [17] Y.R. Guo, F. Dong, C. Qiao, J.J. Wang, S.Y. Wang, Ming Xu, Y.X. Zheng, R.J. Zhang, L.Y. Chen, C.Z. Wang, K.M. Ho. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 11768 (2018).
- [18] А.А. Шерченков, С.А. Козюхин, П.И. Лазаренко, А.В. Бабич, Н.А. Богословский, И.В. Сагунова, Е.Н. Редичев. *ФТП*, **51**, 154 (2017).
- [19] Ю.В. Храповицкая, Н.Е. Маслова, М.Л. Занавескин. *Наука и образование: науч. изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана*, **12**, 329 (2013).
- [20] B. Sun, Y. Chen, M. Xiao, G. Zhou, Sh. Ranjan, W. Hou, X. Zhu, Y. Zhao, S.A.T. Redfern, Y.N. Zhou. *Nano Lett.*, **19**, 6461 (2019).
- [21] B. Sun, M. Xiao, G. Zhou, Z. Ren, Y.N. Zhou, Y.A. Wu. *Mater. Today Adv.*, **6**, 100056 (2020).

Редактор Г.А. Оганесян

## Thermoelectric and memristive features of the $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$ and $Ag/Sb_2Te_3/Ag$ structures

A. Papikyan<sup>2</sup>, S. Harutyunyan<sup>1,2</sup>, N. Aghamalyan<sup>1,2</sup>,  
R. Hovsepyan<sup>1,2</sup>, A. Khachaturova<sup>1</sup>, S. Petrosyan<sup>1,2</sup>,  
G. Badalyan<sup>1</sup>, Y. Kafadaryan<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Physical Research  
of National Academy of Sciences of Armenia,  
0203 Ashtarak, Armenia

<sup>2</sup> Russian-Armenian University,  
0051 Yerevan, Armenia

**Abstract** Single-layer  $Sb_2Te_3$  films and three-layer  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  structures are obtained by thermal vacuum deposition. Their thermoelectric characteristics have been investigated in a wide temperature range (5–350 K). It is shown that the conductivity of  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  has a semiconductor behavior, the resistivity is an order of magnitude higher than the resistivity of the  $Sb_2Te_3$  film; the Seebeck coefficient of  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  is 1.5 and 3 times higher than the Seebeck coefficient of the film and single-crystal  $Sb_2Te_3$ , respectively. The current–voltage characteristics of the  $Sb_2Te_3$  film exhibit memristive properties with unipolar resistive switching, whereas  $Sb_2Te_3/Sb_2S_3/Sb_2Te_3$  can be considered as a memristor with a parallel connected capacitance.