



UNIVERZITET U NOVOM ŠADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Električna i memristivna svojstva halkogenida dopiranih srebrom

- master rad -

Mentor:

Dr Kristina Čajko
Prof. dr Srđan Rakić

Kandidat:

Marina Nikolić

Novi Sad, 2023.

Predgovor

Ovim putem bih želela da se zahvalim

dr Kristini Čajko, naučnom saradniku Prirodno–matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada na saradnji, podršci, značajnoj pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnih merenja, analize podataka, interpretaciji rezultata i pisanju rada.

prof dr Srđanu Rakiću, redovnom profesoru Prirodno–matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, komentoru ovog rada, na saradnji, merenjima difrakcije X-zraka i na pomoći u interpretaciji rezultata.

prof dr Svetlani Lukić–Petrović, redovnom profesoru Prirodno–matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, na razumevanju i savetima, i na velikoj podršci još tokom osnovnih studija, koja se nastavila i uvećala tokom master studija.

dr Daliboru Sekuliću, vanrednom profesoru Fakulteta tehničkih nauka Univerziteta u Novom Sadu, na realizaciji eksperimenata električnih osobina, profesionalnosti i prijatnoj radnoj atmosferi tokom merenja.

Radenku Kisiću, stručnom saradniku Prirodno–matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, na tehničkoj podršci, kao i na kolegijalnosti i pomoći tokom studija.

Marku Radenkoviću, tehničaru za elektronski mikroskop Prirodno–matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, na realizaciji merenja skenirajućim elektronskim mikroskopom.

Novi Sad, jul 2023.

Marina Nikolić

Sadržaj

1. Uvod.....	2
2. Sinteza materijala.....	4
2.1. Temperaturni dijagram sinteze.....	5
2.2. Provera amorfnosti sintetisanog uzorka.....	6
3. Strukturna i morfološka analiza sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$	8
3.1. Rendgenska difrakcija.....	8
3.2. Ispitivanje polarizacionim mikroskopom.....	9
3.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija	10
4. Električna svojstva sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$	14
4.1. Impedansna spektroskopija	14
4.2. Impedansni spektri sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$	15
5. Memristivna svojstva sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$	23
6. Zaključak	26
Literatura	28

1. Uvod

Halkogenidni materijali privlače posebnu pažnju naučne zajednice i od posebnog su interesa usled njihovih specifičnih osobina i funkcionalnosti koje ih čine pogodnim za primenu u oblasti fotonike i optoelektronike. Intenzivna istraživanja sprovode se na halkogenidnim materijalima usled njihovih jedinstvenih optičkih i električnih osobina kao što su visok indeks prelamanja, mali akustički gubici i veća relativna elastično-optička konstanta, niske energije fotona, fotoosetljivost i mehaničko-hemijska stabilnost, što im daje mogućnost za široku primenu. Povoljne fizičke osobine koje poseduju čine ih zgodnim za izradu optičkih diskova, uređaja za amplitudno-fazni zapis informacija, infracrvenih detektora i slično [1,2]. Primenu nalaze i kao elektrohemijski senzori, membrane i u uređajima za skladištenje podataka [3]. Osim toga halkogenidne staklaste poluprovodnike odlikuje visoka postojanost na zračenje. Zbog toga su praktično nezamenljivi za izradu određenih elemenata koji se koriste u kosmičkim istraživanjima. Halkogenidni materijali sadrže u sebi barem jedan od halkogenih atoma S, Se ili Te. Zajedno sa njima, u sastav ove grupe materijala u određenim količinama mogu ulaziti praktično svi poznati elementi [3].

Dopiranje halkogenida metalima kao što su Ag, Cu može dodatno pojačati njihove optičke i električne osobine, što otvara mogućnost za nove primene [4]. Halkogenidi dopirani srebrom imaju široku primenu u proizvodnji raznih optičkih elemenata kao što su mikrosočiva, filteri, premazi, IC laseri itd. U proizvodnji mikro-optičkih elemenata i optoelektronici veoma je važna njihova visoka transparentnost u vidljivoj i infracrvenoj oblasti. Stakla sa srebrom mogu ispoljiti jonsku provodnost, što im daje primenu u industriji kao baterije, PMC memorije (eng. programmable metallization cell memories) i visoko osetljivi jonski senzori. Takođe se mogu koristiti za proizvodnju prekidačkih komponenti i fotorezistora [5].

Pokazalo se da dopiranje As-S-Se srebrom može dovesti do toga da se električna provodljivost poveća za nekoliko redova veličine [6-9]. Osim toga poznato je da kod halkogenidnih stakala dopiranih atomima Ag može doći do pojave fazne separacije. Na postojanje više faza u staklu mogu ukazati eksperimentalne tehnike kao što su skenirajuća elektronska mikroskopija i transmisiona elektronska mikroskopija gde se vizuelno mogu uočiti morfološke različitosti u pojedinim područjima. Na postojanje više faza u staklu može ukazati i impedansna spektroskopija ukoliko se u spektrima pojavljuje više polukružnica [5].

Sinteza halkogenidnih stakla se može dobiti metodom kaskadnog zagrevanja polaznih elementarnih komponenti do maksimalne temperature sinteze koje je zatim praćeno naglim hlađenjem rastopa. Amorfne uzorke odlikuje savršeno glatka površina i staklast sjaj. Takođe se odlikuju školjkastim prelomom, suprotno kod uzoraka kod kojih su prisutni kristalni centri površina je matirana i izostaje školjkast prelom [10,11]. U idealnom slučaju stakla su homogena i izotropna, dok je koncentracija kristalnih centara ili nepostojeća ili zanemarljivo mala. U realnom slučaju materijali poseduju određena odstupanja od homogenosti. Nehomogenosti mogu biti posledica unutrašnjeg svojstva materijala ili se javljaju tokom procesa proizvodnje. Kao nehomogenosti javljaju se fazna separacija, fluktuacije u gustini, pojava kristala u staklastoj matrici ili kristalita čiji je sastav različit od same matrice [5,12].

U ovom radu je opisana sinteza sastava iz četvorokomponentnog halkogenidnog sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$. Sa aspekta strukturne i morfološke analize novosintetisan sastav je ispitivan metodom difrakcije X- zraka, skenirajućom elektronskom mikroskopijom i polarizacionim mikroskopom. Električna svojstva analizirana su upotrebom impedansne spektroskopije. Eksperimentalno dobijeni impedansni spektri fitovani su odgovarajućim modelima električnih kola. Dobijeni parametri fita su analizirani i dalje su poslužili u proračunu vremena relaksacije. Vremena relaksacije su takođe određena iz imaginarnog dela impedanse u ispitivanom frekvencijskom opsegu koja su poslužila u određivanju energije aktivacije procesa relaksacije. Osim toga memristivne osobine novosintetisanog materijala ispitivane su merenjem strujno-naponske karakteristike na sobnoj temperaturi.

2. Sinteza materijala

U ovom radu izvršena je sinteza materijala četvorokomponentnog sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ sa udelom srebra od 14 at. %, koja je realizovana metodom kaskadnog zagrevanja. Za sintezu korišćena je prethodno pripremljena ampula od kvarcnog stakla unutrašnjeg prečnika 13 mm, debljine zidova 2 mm i dužine oko 30 cm. Priprema ampule za sintezu obuhvata njeno čišćenje koje se sastoji od potapanja u hrom-sumpornu kiselinu tokom minimalno 24 sata, kako bi se odstranile potencijalne nečistoće, zatim ispiranja vodom, destilovanom vodom, i na kraju etanolom. U narednoj fazi pripreme ampula se stavlja u sušionicu na nekoliko stotina °C u vremenskom intervalu od nekoliko sati u cilju smanjenja naprezanja u samoj ampuli i odstranjivanja potencijalno prisutne OH grupe iz kvarcnog stakla.

Sledeći korak je bio proračun atomskog udela komponenti u uzorku u skladu sa željenim sastavom. Proračunate vrednosti su date u tabeli 1. Masa elementarnih komponenti je merena na analitičkim terazijama METTLER B-6 sa tačnošću $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ g.

Tabela 1. Iznos atomskih procenata i masenih procenata m_i

Sastav	u [at. %]	m_i , maseno učešće elemenata [%]			
		Ag	As	S	Se
$Ag_{14}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{86}$	$Ag_{14}As_{34.4}S_{25.8}Se_{25.8}$	21.72295	37.07350	11.89969	29.30387

U sintezi su korišćene elementarne komponente visokog stepena čistoće 99.999 %. Izmerene polazne komponente su unošene u pripremljenu ampulu, koja je zatopljena u vakuumu putem acetilensko-kiseoničnog plamena. Ovako zatopljena ampula polaže se u peć prikazanoj na slici 1. u čijem sklopu se nalazi motor koji obezbeđuje oscilovanje oko centra mase sa periodom oscilovanja do 60 s kako bi se obezbedila homogenizacija uzorka. Peć je automatizovana što omogućuje unapred zadavanje vrednosti parametara sinteze kao što su brzine zagrevanja i dužine trajanja platoa u sklopu definisanog režima sinteze. Sam režim sinteze podrazumeva formiranje temperaturnog dijagrama sinteze na kojoj su projektovane i definisane brzine zagrevanja, dužine trajanja i broj platoa u tačno definisanom vremenskom intervalu.



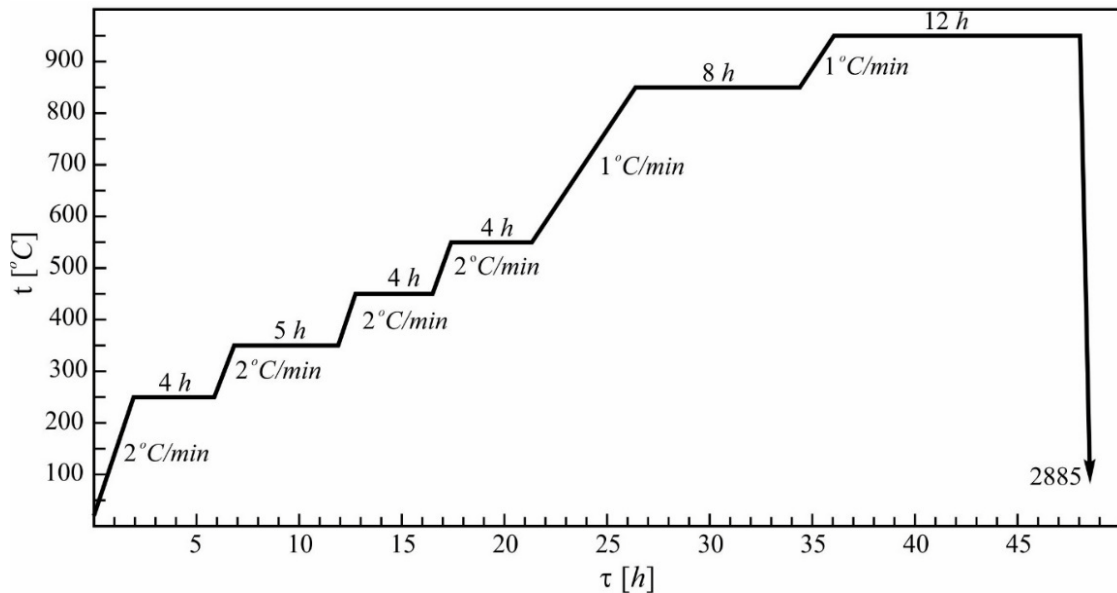
Slika 1. Peć za sintezu.

2.1. Temperaturni dijagram sinteze

U postupku dobijanja materijala za svaki sistem je veoma važno formirati adekvatan temperaturni dijagram sinteze. Ovo podrazumeva odabir dužine trajanja platoa i brzine zagrevanja. Naime, u toku sinteze dolazi do međusobne interakcije konstituenata što može proizvesti visoke pritiske u ampuli. Kako bi se sprečila eksplozija, treba adekvatno podesiti dužine temperaturnih platoa, odnosno držati rastop dovoljno dugo na konstantnoj temperaturi čime se obezbeđuje dovoljno vremena da pare i gasovi izreaguju sa ostalim elementima što smanjuje pritisak u ampuli. Ispitivan sistem može se smatrati složenim obzirom da ga čine četiri elementarne komponente. Temperature topljenja polaznih elementarnih komponenti su različite i obuhvataju interval od $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $961\text{ }^{\circ}\text{C}$. Osim toga prisutna je i razlika između temperatura topljenja dvo i tro komponentnih jedinjenja koja se mogu pojaviti u mreži stakla. Uzimajući u obzir navedene činjenice opravdavaju izabran režim kaskadnog zagrevanja [5].

U skladu sa gore navedenim, sinteza odabranog sastava sa udelom od $x = 14\text{ at. \% Ag}$ je urađena prema definisanom temperaturnom dijagramu [13] koji je prikazan na slici 2. Kao što se sa slike može videti sinteza se sastoji od šest platoa i dve različite brzine zagrevanja. Zagrevanje elementarnih supstanci započeto je na sobnoj temperaturi koja se povećavala do $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ brzinom od $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, čime je dostignut prvi plato gde se ampula održavala naredna 4 sata. Potom se temperatura istom brzinom povećavala do $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ dostižući drugi plato na kojoj je ampula održavana 5 sati. Pri istoj brzini dužine trajanja trećeg i četvrtog platoa formirane pri temperaturama od $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ respektivno, iznosile su 4 sata. Zatim prilikom realizacije petog i šestog platoa brzina zagrevanja je smanjena na $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, gde je formiranje petog platoa određeno temperaturom od $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ i dužinom trajanja od 8 sati.

Temperatura poslednjeg (šestog) platoa iznosila je 950 °C, a ampula je na njoj održavana najmanje 12 sati u cilju homogenizacije materijala. Nakon toga je ampula naglo izvađena iz peći (kaljenje na vazduhu) i stavljena u prah glinice (Al₂O₃), gde je odstožala najmanje 24 sata do potpunog hlađenja [5].



Slika 2. Temperaturni dijagram sinteze sastava sa $x = 14$ at. % Ag iz sistema $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ [13].

2.2. Provera amorfности sintetisanog uzorka

Nakon uspešne sinteze usledilo je vađenje uzorka iz ampule, a njegov izgled je prikazan na slici 3. Kao što se sa slike može zapaziti uzorak je tamno sive boje, dok površinu karakteriše matirani sjaj i školjkast prelom koji je takođe mat. Poređenja radi na istoj slici je dat primer izgleda amornog uzorka iz istog sistema sa $x = 4$ at. % Ag [5], gde se jasno uočava razlika u glatkoći, sjaju i prelomu. Međutim, iako se vizuelno činilo da poseduje karakteristike amornog materijala detaljnijim pregledom uzorka jasno vidljivo prisustvo matiranog preloma ukazivalo je da sintetisan sastav nije amorfan i na postojanje kristalnih centara. Rezultati analize relevantnih eksperimentalnih tehnika su potvrdili ovu činjenicu. Nakon vizuelnog pregleda novosintetisanog uzorka usledila je detaljnija analiza ispitivanja amorfности i homogenosti sintetisanog sastava i to metodom difrakcije X-zraka,

posmatranjem uzorka na polarizacionom mikroskopu i tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije.

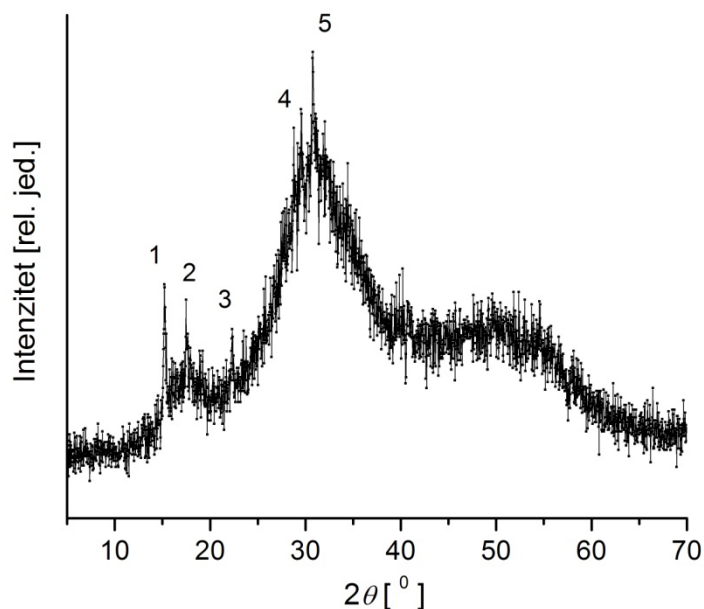


Slika 3. Izgled sintetisanog uzorka $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$ i primer stakla sa $x = 4$ at. % Ag iz istog sistema [5].

3. Strukturna i morfološka analiza sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$

3.1. Rendgenska difrakcija

Snimanje difraktograma sintetisanog sastava izvršeno je automatskim difraktometrom za prah Rigaku Mini Flex 600 gde je kao izvor zračenja korišćena bakarna antikatoda ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Zračenje je monohromatizovano grafitnim sekundarnim monohromatorom. Merenje je urađeno na sobnoj temperaturi, u oblasti uglova 2θ 5° - 70° , step metodom sa korakom od 0.03° i vremenom zadržavanja 2s. Dobijeni difraktogram sintetisanog uzorka prikazan je na slici 4. Na snimku su jasno vidljivi pojedini difrakcioni pikovi, što ukazuje na postojanje kristalnih centara.



Slika 4. Difraktogram sintetisanog uzorka $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$ na sobnoj temperaturi.

Međuravanska rastojanja d su računata pomoću formule $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$, a za identifikaciju strukturne jedinice koja je iskristalisala koristila se baza kartica Powder diffraction file (PDF) [14]. Upoređivanjem najintenzivnijih pikova utvrđeno je da je odgovarajuća strukturna jedinica arsen sulfid AsS što je prikazano u tabeli 2.

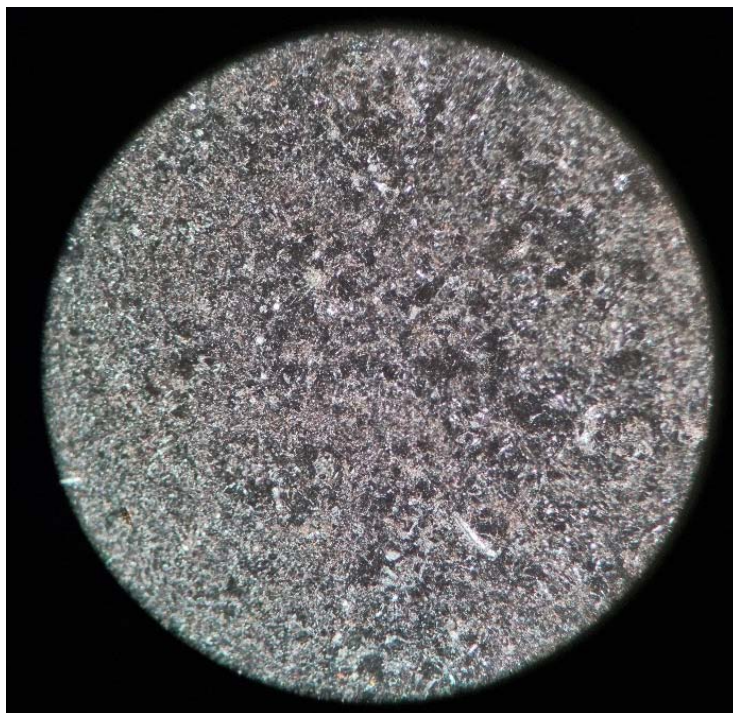
Tabela 2. Uglovi najintenzivnijih pikova sa izračunatim međuravanskim rastojanjima i vrednosti međuravanskih rastojanja sa kartica.

R.b.	2θ [deg]	d [Å]			
		Eksperiment	α – AsS 89-1371	β – AsS 25-0057	χ – AsS 48-1247
1.	15.36	5.804	5.75	5.75	5.81
2.	17.47	5.067	4.97	5.01	5.05
3.	22.45	3.942	3.92	3.93	3.96
4.	29.68	3.02	3.06	3.01	3.01
5.	31.12	2.87	2.87	2.98	2.87

3.2. Ispitivanje polarizacionim mikroskopom

Nakon rendgenske difrakcije usledilo je ispitivanje tehnikom polarizacione mikroskopije. U tu svrhu korišćen je polarizacioni mikroskop Axioskop 40 (Carl Zeiss) Pol/40 A Pol Polarizing Microscope. Primenjena je ortoskopska i konoskopska postavka. Kod ortoskopskog posmatranja se biraju takvi elementi polarizacionog mikroskopa koji obezbeđuju osvetljavanje uzorka paralelnim snopom upadne svetlosti, i uz relativno velik intenzitet svetlosti se posmatra optička aktivnost uzorka. Relativno jednostavno se mogu identifikovati izotropni uzorci, jer u svim položajima ne menjaju intenzitet svetlosti. Kod konoskopskog posmatranja se biraju takvi elementi polarizacionog mikroskopa koji obezbeđuju osvetljavanje uzorka konvergentnim snopom upadne svetlosti [15].

Analiza ovom tehnikom pokazala je prisustvo optičke anizotropije karakterističnim za kristale, što je u skladu sa rezultatima rendgenske difrakcije. Na slici 5. data je fotografija sa ispitivanja polarizacionim mikroskopom sintetisanog uzorka $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$. Vizuelno se zapaža da je homogenost uzorka narušena, odnosno jasno se vidi prisustvo regiona nepravilnih oblika.



Slika 5. Fotografije sa polarizacionog mikroskopa sintetisanog sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$.

3.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija

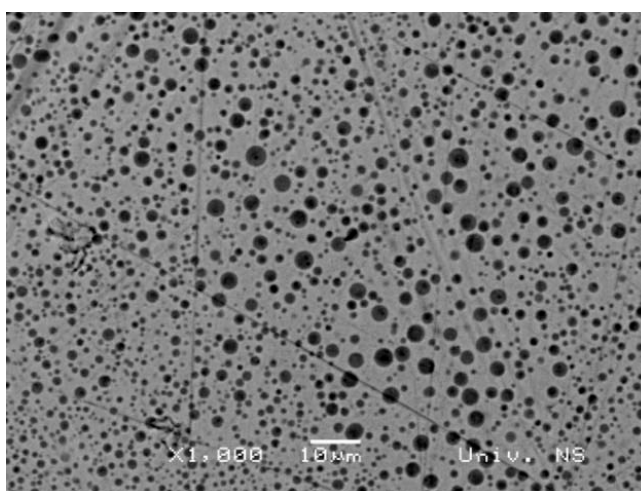
Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. scanning electron microscope, SEM) je izuzetno korisna tehnika koja daje podatke o površini ispitivanog materijala (morfologiji), a dodatkom posebnih detektora može se odrediti i sastav po hemijskim elementima.

Morfologija sintetisanog sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$ ispitana je upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa JEOL JSK-6460 LV. Snimanje energetsko disperzivnog spektra (EDS) izvršeno je u sklopu SEM uređaja koji sadrži energetsko-disperzivni spektrometar. Na taj način omogućena je kvalitativna i kvantitativna analiza sintetisanog sastava. Softver Oxford INCA Energy EDS system upotrebljen je za obradu snimljenih slika i spektara.

Za potrebe snimanja skenirajućim elektronskim mikroskopom od uzorka u formi balka isečen je komadić koji je pripremljen u obliku tanke planparalelne pločice koja je potom polirana do ogledalskog sjaja abrazivnim sredstvima različite granulacije. Površina ovako pripremljenog uzorka je zatim neparavana zlatom debljine 15 nm tehnikom spaterovanja. Na taj način se povećava električna provodljivost uzorka, što je ključno za

snimanje SEM-om, a takođe i sprečava nagomilavanje naelektrisanja na površini ispitivanog materijala. Ubrzanje primarnog elektronskog snopa elektrona iznosilo je 20 kV.

Na slici 6. prikazan je dobijen SEM snimak sintetisanog sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$ pri uvećanju od $1000\times$ i rezolucije $10\ \mu\text{m}$. Morfološke forme u obliku tamnijih kružnica vidljive su na svetlijoj površini uzorka. Samim tim rezultati ukazuju na prisustvo fazne separacije, čime je homogenost strukture materijala narušena. Ovako dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima istraživanja ispitivanog sistema $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ koja su pokazala da se kod sastava $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{90}$ [11] kod kojeg je potvrđena fazna separacija, manji udeo srebra nalazi u tamnijim kružnicama.



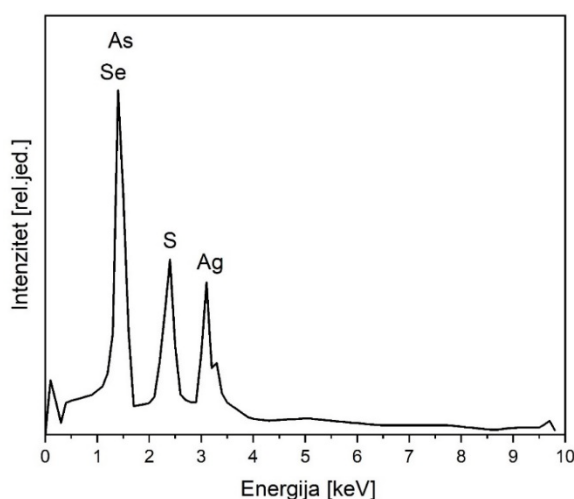
Slika 6. SEM snimak sintetisanog sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$.

Osim toga istraživanja na uzorcima sa različitom koncentracijom srebra iz $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ sistema [11,16,17] ukazala su na specifičnost samog sistema u zavisnosti od koncentracije Ag kojim je dopiran, te su rezultati primene SEM tehnike bili od značaja pri interpretaciji električnih karakteristika stakala iz ovog sistema, a naročito impedansnih spektara. Naime, kod uzorka sa većim procentualnim udelima srebra ($x \geq 10$ at. %) konstatovana je pojava fazne separacije, koja ima za posledicu detekcije većeg sadržaja srebra u pojedinim regionima, osim toga vizuelno se uočavaju različitosti u područjima koji morfološki podsećaju na kružnice, dok kod sastava sa $x \leq 5$ at. % Ag nije registrovana ova pojava.

U literaturi pojava fazne separacija je potvrđena u istraživanjima i kod drugih sistema dopiranih srebrom kao što su Ag-As-S(Se), Ag-As-S-Se [8,18–21], a oblasti u kojima je

registrovan manji udeo srebra poznati su pod nazivom Ag-poor regions, dok se oni sa većim udelom srebra nazivaju Ag-rich regions [18,20].

Snimanje energetsko disperzivnog spektra (EDS) dalo je uvid o raspodeli hemijskih elemenata po energijama, odnosno omogućilo je kvalitativnu analizu sastava ispitivanog uzorka. Energije detektovanog X-zračenja govore o kom se elementu radi (kvalitativna analiza), a broj pristiglih fotona jedne iste energije govori o količini detektovanog elementa (kvantitativna analiza). Na slici 7. prikazan je snimljen EDS spektar sintetisanog sastava. Rezultatima je potvrđeno prisustvo svih očekivanih hemijskih elemenata koji formiraju sintetisan sastav. Pik koji je prisutan u blizini 0 keV posledica je standardnog šuma. U tabeli 3. su prikazani rezultati kvantitativne analize sastava, gde su date vrednosti atomskih procenata koje su dobijene eksperimentalno putem energetsko disperzivnog spektra označene kao [at. %] EDS, i u cilju poređenja i odgovarajuće vrednosti izračunate tokom procesa sinteze.



Slika 7. EDS spektar sintetisanog sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$.

Tabela 3. Rezultati kvantitativne analize SEM merenja sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$.

Elementi	[at. %] EDS	[at. %]
S	28.77	25.8
As	30.54	34.4
Se	24.55	25.8
Ag	16.15	14
Ukupno	100.00	100.00

Rezultati EDS analize su pokazali manja odstupanja od detektovanih i zadatih procentualnih udela elemenata. Naime, primetno je da se vrednosti detektovanih atomskih procenata elemenata razlikuju od vrednosti zadatih tokom sinteze. Atomi sumpora i srebra detektovani su u većem udelu od očekivanog, dok su atomi arsena i selena registrovani u manjem atomskom udelu. Ovo odstupanje može biti posledica lokalne nehomogenosti u raspodeli atoma u odabranoj oblasti tokom snimanja [5]. Razlike između dobijenih i zadatih vrednosti atomskih procentualnih udela su potvrđene i kod drugih primera halkogenidnih materijala [22,23].

4. Električna svojstva sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$

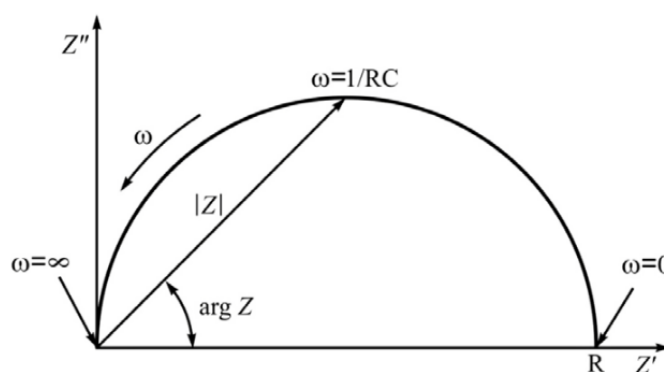
4.1. Impedansna spektroskopija

Jedna od najefikasnijih tehnika koja se primenjuje u proučavanju električnih osobina materijala jeste impedansna spektroskopija (*eng. Impedance Spectroscopy, IS*). Ova tehnika omogućuje proučavanje temperaturne zavisnosti električnih osobina materijala u širokom intervalu frekvencija, kao i za uspostavljanje korelacije između električnih osobina i mikrostrukture materijala. Može se koristiti za istraživanje dinamike nosilaca naelektrisanja u balku kao i graničnim oblastima između različitih faza [24].

Impedansna spektroskopija zasnovana je na određivanju kompleksne impedanse Z , koja je definisana prema sledećoj relaciji [24]:

$$Z = Z' - jZ'' . \quad (1)$$

Osim toga moguće je odrediti i druge parametre koji se mogu izraziti preko impedanse kao što su: moduo, admitansa, i dielektrična permitivnost [24]. Kompleksna impedansa Z se može predstaviti preko Cole-Cole ili Nyquist dijagrama koji su ispoljeni preko zavisnosti $Z'' = f(Z')$. Ova zavisnost karakteriše oblik polukružnice sa centrom na apcisi, gde poluprečnik kružnice predstavlja otpor ispitivanog materijala. Grafički prikaz zavisnosti dat je na slici 8.



Slika 8. Zavisnost imaginarnog od realnog dela kompleksne impedanse [5].

U Cole-Cole modelu, koji je baziran na Debye-voj teoriji polarizacije, kada se kompleksna dielektrična permitivnost prikaže u x-y ravni, dobija se polukružnica čiji centar se nalazi na apcisi. U realnom slučaju, eksperimentalni podaci daju polukružnice sa centrom ispod apcise, odnosno ispoljava se ne-Debye-vski tip ponašanja [5].

Prilikom korišćenja metode IS uvode se ekvivalentna električna kola čiji frekvencijski odziv najbolje odgovara frekvencijskoj zavisnosti impedanse ispitivanog materijala. Elementi ekvivalentnog električnog kola se mogu dovesti u vezu sa elementima mikrostrukture materijala što analizi daje fizički smisao. Najčešće korišćena ekvivalentna električna kola, kojima se fituju spektri poluprovodničkih materijala, predstavljaju različite kombinacije paralelno ili serijskih vezanih R i C elementa (otpor i kapacitivnost).

Stoga, kako bi se ne-Debye-vski efekat uzeo u obzir, kapacitivni element C se zamenjuje disperzivnim kapacitivnim elementom CPE (eng. constant phase element). Dakle, svaki element mikrostrukture materijala, kome odgovara jedna polukružnica u impedansnom spektru, može se modelovati ekvivalentnim paralelnim R-CPE elementom [5,11,24]. Impedansa CPE je definisana sledećim izrazom:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^n} \quad (2)$$

gde su A i n frekvencijski nezavisni, a temperaturno zavisni parametri, dok je ω ugaona frekvencija. CPE je opisan kao idealan kondenzator ($C = A$) kada je $n = 1$ i kao idealan otpornik ($R = 1/A$) kada je $n = 0$. Zavisnost ukupne impedanse od frekvencije u paralelnoj vezi sa CPE dobija se preko relacije:

$$Z(\omega) = \frac{R}{1+(j\omega\tau)^n} \quad (3)$$

gde je $\tau = (RA)^{1/n}$ vreme relaksacije, a parametar n ($0 \leq n \leq 1$) je mera odstupanja od idealnog ponašanja, koji se mora uzeti u obzir kada polukružnica ima centar ispod realne ose, odnosno kada je proces relaksacije ne-Debye-vskog tipa.

Postupak električne karakterizacije materijala metodom IS u ovom radu sastojao se iz eksperimentalnog merenja realnog i imaginarnog dela impedanse, zatim odabira adekvatnog ekvivalentnog električnog kola kojim će se potom fitovati impedansni spektri pomoću odgovarajućeg softvera i određivanja električnih parametara iz dobijenih fitova.

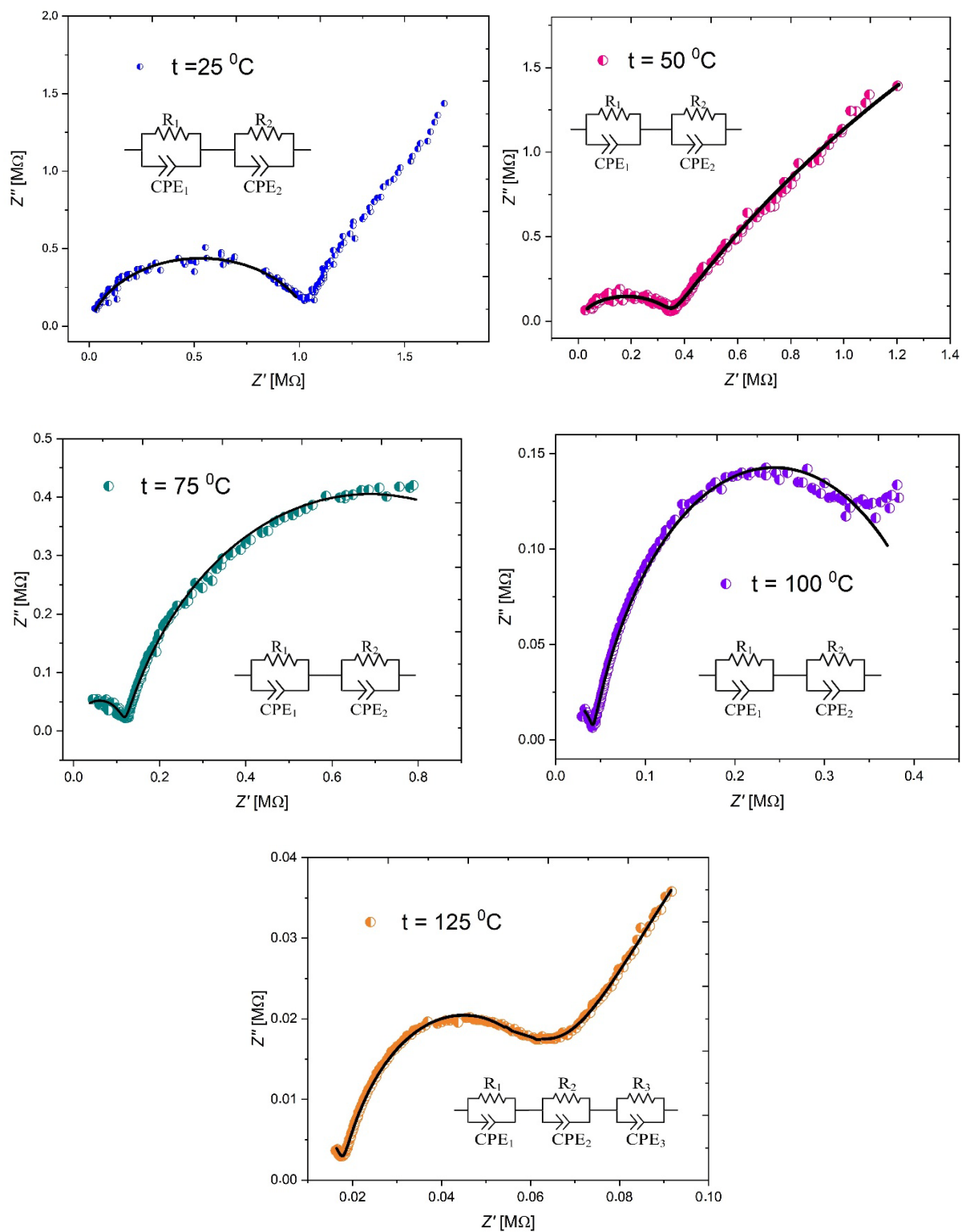
4.2. Impedansni spektri sastava $Ag_{14}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{86}$

Impedansna merenja sintetisanog sastava $Ag_{14}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{86}$ su izvršena pomoću uređaja BioLogic Science Instruments SP-200, u frekvencijskom opsegu od 100 Hz do 1 MHz upotrebom komercijalno dostupnog EC-Lab softvera kao i u temperaturnom intervalu

25 °C - 125 °C, sa korakom od 25 °C. Za potrebe eksperimentalnih merenja sintetisan balk uzorak je pripremljen u formi planparalelne pločice dimenzija 4.44 mm × 3.24 mm × 1.93 mm, koja je polirana abrazivima različite granulacije. Potom je na tako pripremljene površine uzorka nanešena srebrna pasta koja predstavlja elektrode.

Eksperimentalno dobijeni impedansni spektri su fitovani pomoću komercijalno dostupnog softvera za analizu impedansnog spektra EIS (eng. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) [25]. Impedansni spektri $Z'' = f(Z')$ sastava sa $x = 14$ at. % Ag zajedno sa fitovanim spektrom na različitim temperaturama dati su na slici 9. Korišćeni modeli ekvivalentnih električnih kola takođe su prikazani na slici. Zapaža se dobro poklapanje eksperimentalnih vrednosti sa fitovanim vrednostima koja su prikazana punom linijom, čime se potvrđuje da odabir modela električnih kola dobro opisuje ponašanje impedansnog odziva sintetisanog sastava u merenom frekvencijskom opsegu. Na slici se takođe može zapaziti da poluprečnici polukružnica koji odgovaraju otporu materijala opadaju sa povećanjem temperature.

Na nižim temperaturama pri $t = 25$ °C i $t = 50$ °C primećuje se jedna kompletna polukružnica u oblasti visokih frekvencija i početak druge polukružnice na nižim frekvencijama koja sa porastom temperature postaje sve više izraženija u impedansnom spektru. Prisustvo više polukružnica u impedansnim spektrima ukazuje na različite polarizacije doprinose koju su prisutni u materijalu. Već na temperaturi od $t = 100$ °C može se primetiti početak treće polukružnice, dok je na temperaturi od $t = 125$ °C ona već jasno izražena. Rezultati morfoloških ispitivanja sintetisanog sastava (poglavlje 3.3) koji su ukazali na prisustvo fazne separacije u uzorku, odnosno postojanje dve faze, direktno su se ispoljili u impedansnim spektrima. Takođe, XRD analizom utvrđeno je postojanje kristalnih centara.



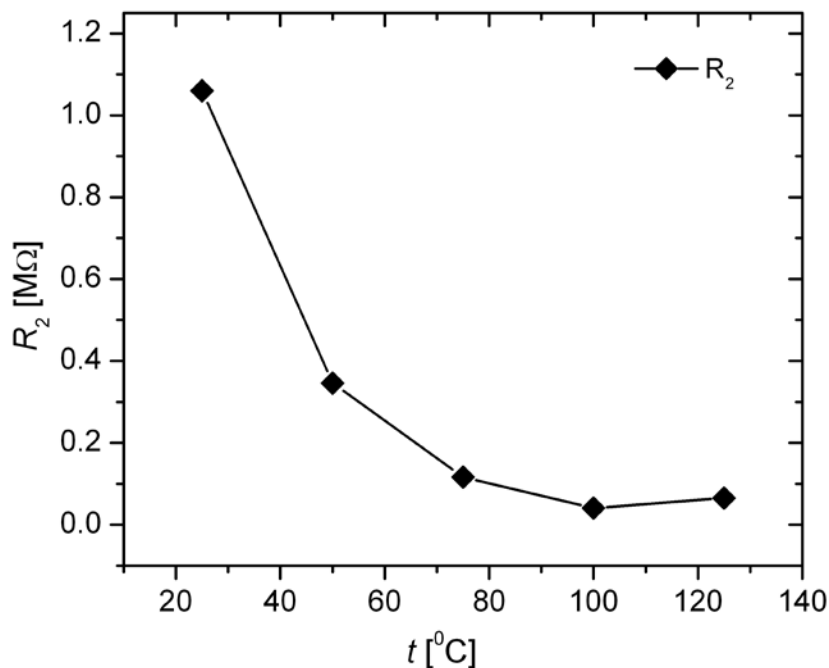
Slika 9. Impedansni spektri za sastav $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$ na merenim temperaturama.

Parametri fita impedansnih spektara dati su u tabeli 4. Na temperaturama od 25 °C do 100 °C spektri su fitovani modelom ekvivalentnog električnog kola koji se sastoji od dva serijski vezana R-CPE elementa. Otpor R_1 može se pripisati otporu efekta granice između amorfne faze i faze sa kristalnim centrima, i ekvivalentan je poluprečniku polukružnice u oblasti niskih frekvencija. Otpor R_2 predstavlja otpor amorfne faze i jednak je poluprečniku polukružnice u oblasti visokih frekvencija. Na temperaturi od 125 °C jasan je uticaj nove faze koja se manifestuje kao treća polukružnica čiji poluprečnik određuje otpor R_3 koji se može pripisati otporu faze sa kristalnim centrima [11]. Impedansni spektar na ovoj temperaturi je fitovan ekvivalentnim kolom sa tri serijski vezana R-CPE elementa, čime su izraženi doprinosi graničnog dela, amorfne faze i kristalne faze. Ovo omogućuje da se doprinos svakog elementa mikrostrukture pojedinačno analizira u ispitivanom opsegu frekvencija [5]. A_i ($i = 1,2,3$) su odgovarajuće kapacitivnosti disperzivnih elemenata, a n_i ($i = 1,2,3$) su parametri koji ukazuju na odstupanje od homogenosti.

Tabela 4. Parametri analize impedansnog spektra za sastav $Ag_{14}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{86}$ pri različitim temperaturama.

t [°C]	R_1 [MΩ]	R_2 [MΩ]	R_3 [MΩ]	A_1 [nF]	A_2 [pF]	A_3 [pF]	n_1	n_2	n_3
25	-	1.06	-	-	9.52	-	-	0.88	-
50	16.6	0.34	-	5.52	14.15	-	0.70	0.87	-
75	1.14	0.12	-	3.47	8.71	-	0.79	0.91	-
100	0.39	0.04	-	3.33	7.06	-	0.80	0.91	-
125	0.32	0.07	0.02	348	7500	16	0.64	0.68	0.86

Kao što se iz tabele 4. može videti vrednosti otpora R_1 i R_2 opadaju sa povećanjem temperature. Grafički prikaz zavisnosti vrednosti R_2 od temperature dat je na slici 10. gde se uočava smanjenje vrednosti R_2 sa temperaturom. Vrednosti disperzivnih parametara A_i govore o nagomilavanju nosilaca naelektrisanja u graničnim oblastima i različitim fazama [5]. Nagomilavanje naelektrisanja je najveće u graničnom delu između faza što se manifestuje većim vrednostima A_1 u odnosu na A_2 i A_3 . Takođe, vrednosti parametra n ukazuju da je odstupanje od homogenosti najizraženije u graničnom delu između faza.



Slika 10. Grafički prikaz zavisnosti otpora R_2 u ispitivanom temperaturnom intervalu.

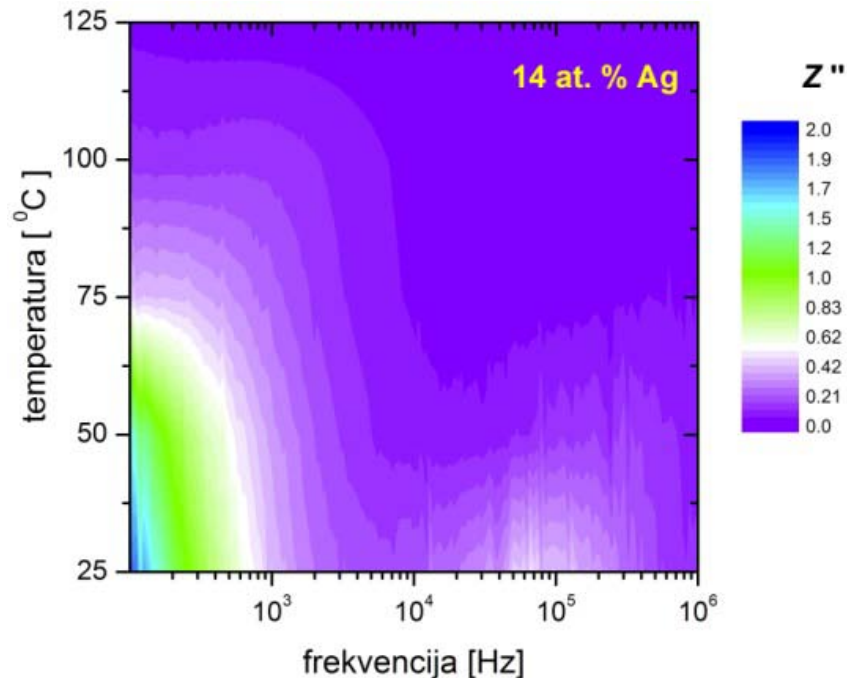
Dobijene vrednosti parametara fita poslužile su za proračun vrednosti vremena relaksacije τ_1 i τ_2 koje su date u tabeli 5.

Tabela 5. Vremenska konstanta procesa relaksacije za sastav $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$.

t [°C]	$\tau_1 = (R_1 A_1)^{\frac{1}{n_1}}$ [ms]	$\tau_2 = (R_2 A_2)^{\frac{1}{n_2}}$ [μs]	$\tau_3 = (R_3 A_3)^{\frac{1}{n_3}}$ [μs]	$\tau_{f1} = 1/(2\pi f_{max1})$ [ms]	$\tau_{f2} = 1/(2\pi f_{max2})$ [μs]
25	-	2.10	-	-	2.39
50	33.44	0.76	-	-	0.53
75	0.87	0.24	-	1.27	0.35
100	0.24	0.07	-	0.22	0.20
125	31.99	13.13	0.03	0.03	

Mapa temperaturske i frekventne zavisnosti imaginarnog dela impedanse Z'' ispitivanog sastava prikazana je na slici 11. Ovakav prikaz ilustruje promenu vrednosti Z'' u ispitivanom frekventnom opsegu. Zapaža se da maksimalnu vrednost Z'' dostiže na nižim frekvencijama, zatim na frekvencijama nešto pre 10^5 Hz da bi potom nastavila kontinualno da opada sa porastom frekvencije. Pik na frekvenciji f_{max} pomera se sa temperaturom ka višim frekvencijama. Nadalje, na temperaturi od 75 °C javlja se drugi pik u oblasti nižih frekvencija koji se pomera ka višim sa daljim porastom temperature. Pomeranje pika maksimuma ka

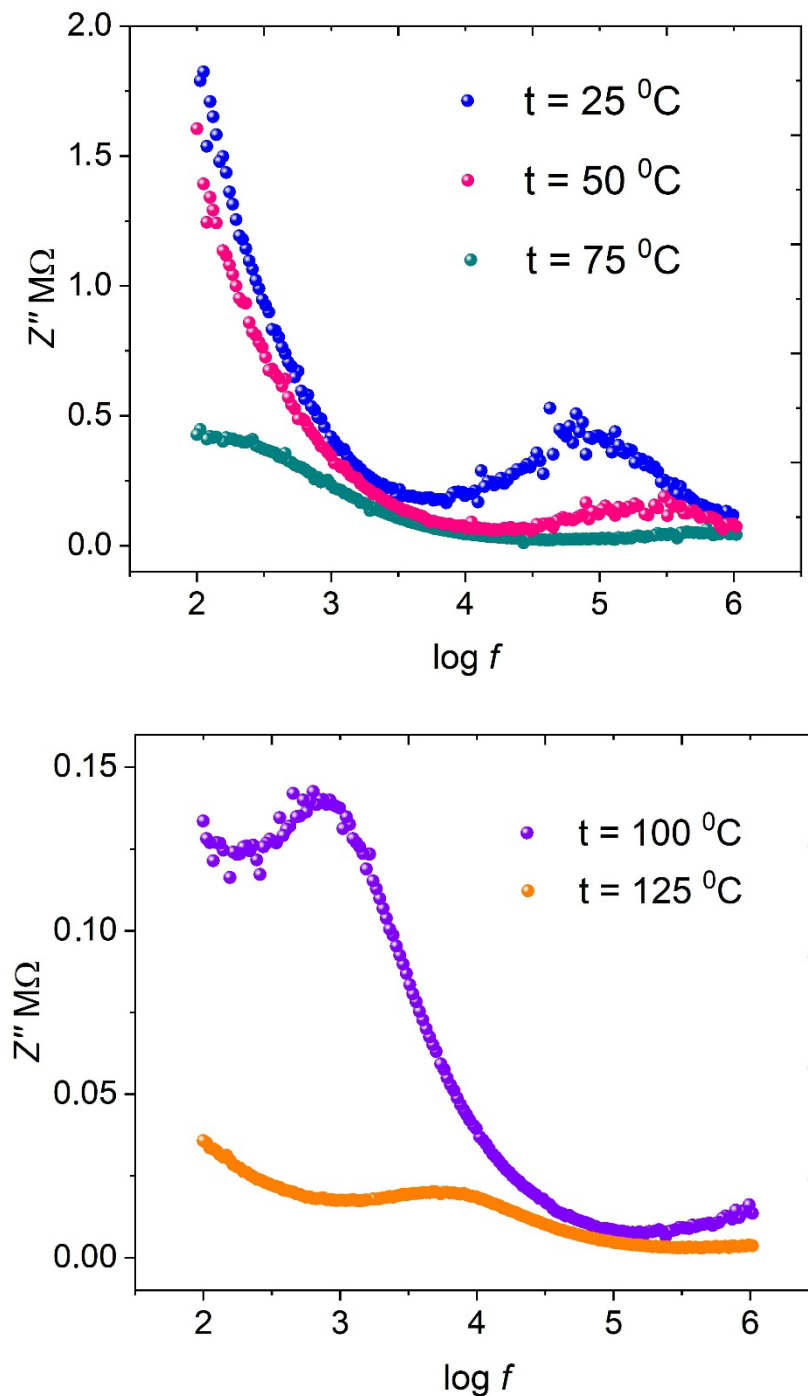
većim frekvencijama ukazuje da vreme relaksacije opada sa povećanjem temperature [26]. Prisustvo više pikova na određenoj frekvenciji f_{max} potvrđuje prisustvo više relaksacionih procesa koji su u skladu sa dobijenim impedansnim spektrima (slika 9).



Slika 11. Mapa temperaturske i frekventne zavisnosti imaginarnog dela impedanse Z'' ispitivanog sastava $Ag_{14}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{86}$.

Kako bi se odredila vremena relaksacije τ_{f1} i τ_{f2} koja odgovaraju registrovanim pikovima u imaginarnom delu impedanse proučavanog materijala, prikazana je zavisnost imaginarnog dela kompleksne impedanse Z'' od frekvencije na slici 12. Sa slike 12. očitavane su vrednosti f_{max} , dok su vremena relaksacije τ_{f1} i τ_{f2} određena prema sledećoj relaciji [27,28], a dobijene vrednosti prikazane u tabeli 5 :

$$\tau_f = \frac{1}{2\pi f_{max}} . \quad (4)$$



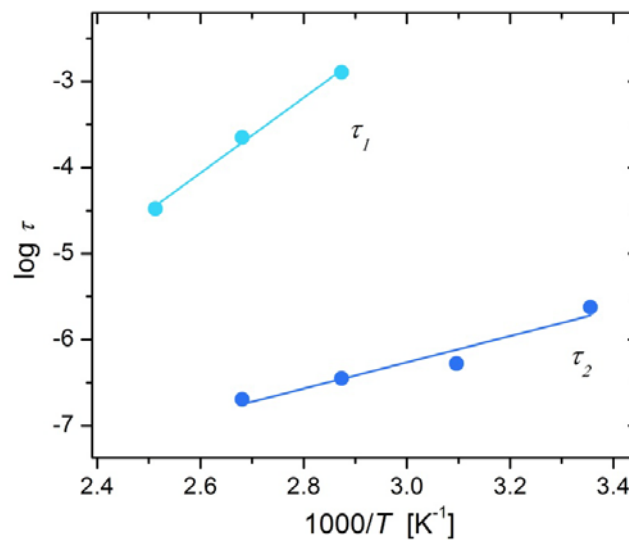
Slika 12. Frekvenzijska zavisnost imaginarnog dela impedanse za sastav $Ag_{14}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{86}$ na ispitivanim temperaturama.

Poređenjem vrednosti vremena relaksacije dobijenih fitovanjem eksperimentalno dobijenih impedansnih spektara sa vrednostima vremena relaksacije određene preko f_{max} uočava se relativno dobro slaganje. Izostanak vrednosti τ_f na određenim temperaturama je usled nemogućnosti očitavanja f_{max} .

Pomoću dobijenih podataka koji se odnose na vremena relaksacije moguće je odrediti jedan od najznačajnijih parametara materijala: energiju aktivacije. Temperaturna zavisnost vremena relaksacije je Arrhenius-ovog oblika i može se prikazati preko relacije [29,30]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_\tau}{k_B T}\right), \quad (5)$$

gde faktor τ_0 predstavlja karakteristično vreme, k_B je Boltzmann-ova konstanta, a T je temperatura merenja u Kelvinima. ΔE_τ je energija aktivacije odgovarajućeg procesa relaksacije čije vrednosti se mogu odrediti iz nagiba linearnim fitovanjem krive zavisnosti vremena relaksacije od temperature kao što je prikazano na slici 13., gde je τ_1 vreme relaksacije procesa koji se javlja na temperaturama 75-125 °C i koji se odnosi na niže frekvencije, a τ_2 je vreme relaksacije procesa koji se javlja na višim frekvencijama u temperaturskom opsegu 25–100 °C.



Slika 13. Grafički prikaz zavisnosti $\log \tau = f(1000/T)$ za ispitivan sastav $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$.

Na ovaj način dobijene vrednosti energije aktivacije procesa relaksacije u opsegu niskih ΔE_{τ_1} i u opsegu visokih frekvencija ΔE_{τ_2} su:

$$\Delta E_{\tau_1} = 0.868 \pm 0.057 \text{ eV} \quad (6)$$

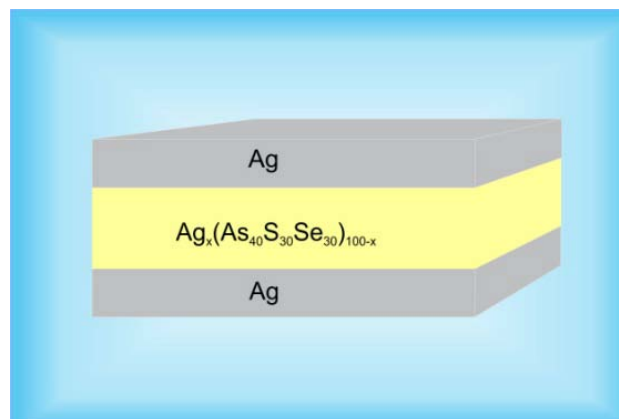
$$\Delta E_{\tau_2} = 0.303 \pm 0.055 \text{ eV} \quad (7)$$

5. Memristivna svojstva sastava $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$

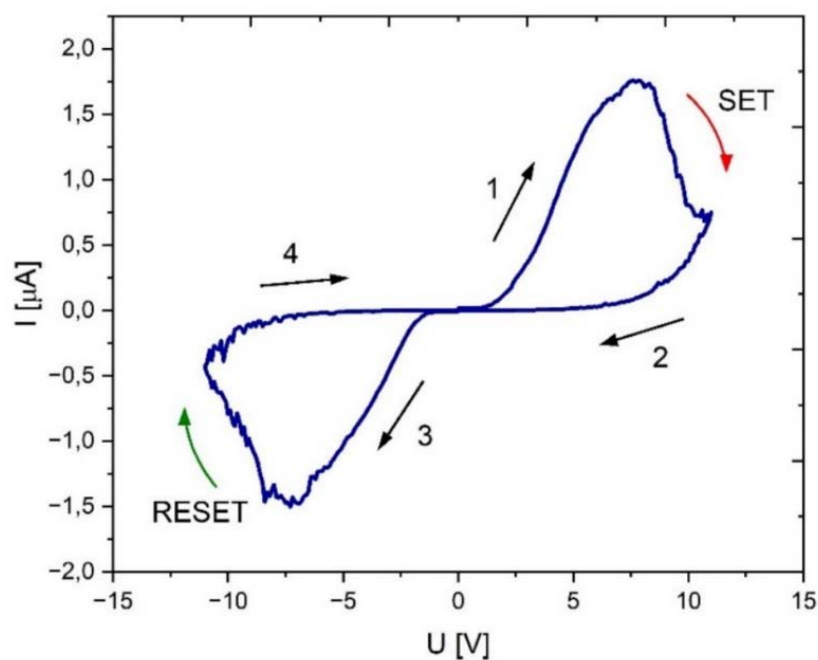
Poznato je da primenom odgovarajućeg napona otpor halkogenidnih materijala može da se promeni za nekoliko redova veličine, gde dolazi do smanjenja otpora u materijalu i povećanja njegove provodljivosti. Materijal postavljen između dve metalne elektrode može se smatrati memristivnom strukturom. Kada se primeni napon, materijal menja otpornost između stanja visoke otpornosti HRS (eng. *high resistance state*) ili OFF stanja i stanja niske otpornosti LRS (eng. *low resistance state*) ili ON stanja. Promene između stanja visoke otpornosti i stanja niske otpornosti poznata su kao SET i RESET procesi, koji su analogni procesima „pisanja“ i „brisanja“, respektivno. Kada se promena otpornosti dešava iz HRS u LRS tada se javlja SET proces, a povratan proces kada se promena događa prelaskom iz LRS u HRS i tada se javlja RESET proces. U zavisnosti od polariteta primenjenog napona pobude rezistivni prekidački efekat može biti unipolaran i bipolaran. Kod unipolarnog rezistivnog prekidačkog efekta SET i RESET procesi se odvijaju pri istom polaritetu napona. Kod bipolarnog rezistivnog prekidačkog efekta promena iz LRS u HRS se odvija pri jednom polaritetu primenjenog napona, dok promena iz HRS u LRS nastaje pri obrnutom polaritetu [31,32]. Osim toga, veliki odnos otpornosti između HRS i LRS, poznatiji kao memorijski prozor, kao i njegova stabilnost važni su i neophodni parametri da bi se materijal mogao potencijalno primeniti u tzv. non-volatile uređajima, kao što su RRAM uređaji (eng. *resistive random access memory*) koje karakteriše velika brzina rada, mala potrošnja energije i veliki kapacitet skladištenja podataka.

Za potrebe merenja strujno-naponske karakteristike (I - V) uzorak je pripremljen u obliku planparalelne pločice na koju su nanosene elektrode i na taj način formirana je memristivna struktura $\text{Ag}/\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}/\text{Ag}$ prikazana na slici 14. Merenje strujno-naponske karakteristike memristivne strukture $\text{Ag}/\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}/\text{Ag}$ je urađeno na sobnoj temperaturi pomoću računom kontrolisanog uređaja Source Meter Keithley 2410. Pomoću softvera realizovanog u programskom paketu LabVIEW vršeno je generisanje pobudnog naponskog signala, kao i prikupljanje izmerenih podataka. Napon je generisan sledećim redosledom $0 \text{ V} \rightarrow 11 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V} \rightarrow -11 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$, sa korakom 0.1 V . Snimljena strujno-naponska karakteristika ispitivane memristivne strukture $\text{Ag}/\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}/\text{Ag}$ predstavljena je na slici 15. Na slici je takođe strelicama označen smer kretanja napona. Evidentno je da uzorak ispoljava bipolarni rezistivni prekidački efekat. Na početku je uzorak u stanju visoke otpornosti, pri primeni napona od $0 \text{ V} \rightarrow 11 \text{ V}$ struja se postepeno povećava i

dostiže maksimalnu vrednost na otprilike 7.9 V gde se dešava prelaz iz HRS u LRS, odnosno SET proces. Nakon toga, kada se napon kreće u opsegu 0 V → -11 V struja opada i dostiže minimalnu vrednost oko -7.3 V gde se odvija prelaz iz LRS u HRS, odnosno RESET proces. Nadalje, na slici se takođe može primetiti da je smer kretanja petlje u smeru kretanja kazaljke na satu u literaturi poznat kao CWS smer (eng. clockwise switching) što sugerise da se najverovatnije rezistivni prekidački efekat u materijalu realizuje preko formiranja i razgradnje provodnog filameta (eng. filamentary type of resistive switching effect) [16,33–36].



Slika 14. Memristivna struktura Ag/Ag₁₄(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₆/Ag [16].



Slika 15. Strujno-naponska karakteristika memristivne strukture Ag/Ag₁₄(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₆/Ag.

Formiranje SET i RESET procesa moglo bi se objasniti formiranjem i razgradnjom provodnog filameta između gornje i donje elektrode [16]. Formiranje provodnog filameta se odvija kada je materijal u niskootpornom stanju odnosno LRS, a pri promeni polariteta napona provodni filament se razgrađuje i materijal se ponovo nalazi u stanju visoke otpornosti tj. HRS. U istraživanjima [37,38] je istaknuto da prisustvo jona metala može biti od značaja pri obrazovanju provodnog filameta u materijalu. Osim toga uočene oblasti sa više udela srebra, koje su svetlije boje na SEM snimku (slika 6), mogu biti ključne u formiranju provodnih filameta u aktivnom sloju formirane memristivne strukture. Memristivne osobine $\text{Ag}/\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}/\text{Ag}$ mogle bi se pripisati provodnom filamentu koji je sačinjen od jona srebra, međutim ovakvi zaključci svakako zahtevaju dodatna ispitivanja.

Fitovanjem linearnog dela strujno-naponske karakteristike sa slike 15. određene su vrednosti otpora u visokootpornom stanju R_{OFF} i u niskootpornom stanju R_{ON} . Poželjno je da odnos otpora $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ bude što veći da bi se obezbedio bolji memorijski prozor. Procenjena vrednost odnosa $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ ispitivane memristivne strukture iznosi $\approx 10^2$, što predstavlja zadovoljavajuću vrednost memorijskog prozora. Osim toga može se primetiti da je struja reda veličine od μA dovoljna da bi se realizovao prelaz između visokootpornog R_{OFF} i niskootpornog R_{ON} stanja pri promeni polariteta napona. Ovo je od izuzetne važnosti obzirom da niske vrednosti struja su veoma poželjne pri maloj potrošnji energije u elektronskim uređajima [39–41].

Ovako dobijeni rezultati u saglasnosti su sa dobijenim rezultatima iz prethodnih istraživanja I - V karakteristike kod stakla sa $x = 10$ at. % Ag kod kojeg se takođe ispoljio bipolarni rezistivni prekidački efekat. Međutim, sastav $x = 15$ at. % Ag za koji je utvrđeno da ima kristalne centre poseduje lošiju uštinutu memristivnu petlju sa manjim odnosom otpora u OFF i ON stanju za razliku od sastava koji je sintetisan i analiziran u ovom radu.

6. Zaključak

U ovom radu izvršena je sinteza halkogenidnog materijala $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$ metodom kaskadnog zagrevanja, dok je hlađenje izvršeno kaljenjem na vazduhu. U tu svrhu korišćene su polazne elementarne komponente visoke čistoće. Nakon uspešno realizovane sinteze usledela su strukturna i morfološka ispitivanja materijala. XRD analiza je ukazala na prisustvo kristalnih centara u materijalu, za koje je pronađeno da potiču od strukturne jedinice arsen sulfida AsS. Utvrđeno je da dolazi do narušavanja homogenosti i amorfности uzorka pri dopiranju zadatom koncentracijom srebra od $x = 14$ at. %, što se primetilo i posmatranjem polarizacionim mikroskopom. Rezultati merenja skenirajućim elektronskim mikroskopom pokazali su jasno uočljive tamnije regione oblika kružnica na svetlijoj pozadini, što je potvrdilo prisustvo fazne separacije u uzorku. Snimljen EDS spektar potvrđuje prisustvo svih hemijskih elemenata koji ulaze u sastav sintetisanog materijala.

U cilju ispitivanja električnih karakteristika novosintetisanog materijala primenjena je impedansna spektroskopija kako bi se uspostavila korelacija između mikrostrukture i električnih osobina sintetisanog sastava. Ovo je postignuto uvođenjem ekvivalentnih električnih kola koja su se sastojala od dva serijski vezana R-CPE elementa za temperature u opsegu $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, i tri serijski vezana R-CPE elementa za najvišu temperaturu merenja. Na eksperimentalno dobijenim impedansnim spektrima ($Z'' = f(Z')$) primećeno je prisustvo više polukružnica što je posledica fazne separacije prisutne u uzorku. Doprinos graničnog dela između registrovanih faza je vidljiv na svim merenim temperaturama. Takođe izgledi impedansnih spektara ukazuju da je u materijalu prisutna temperaturna zavisnost procesa relaksacije. Činjenica da polukružnice imaju centar ispod realne ose ukazuje na ne-Debyeovski tip relaksacije. Pomeranje pika maksimuma f_{\max} ka većim frekvencijama ukazuje da vreme relaksacije opada sa povećanjem temperature. Pomoću dobijenih vrednosti vremena relaksacije na različitim temperaturama, preko vrednosti nagiba iz zavisnosti $\log \tau = f(1000/T)$ i korišćenjem Arrhenius-ove relacije određene su energije aktivacije za niske i visoke frekvencije.

Proučavana su i memristivna svojstva uzorka. Snimanjem strujno-naponske karakteristike pokazano je da memristivna struktura $\text{Ag}/\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}/\text{Ag}$ ispoljava bipolarni rezistivni prekidački efekat, sa jasnim prelazima između visokootpornog R_{OFF} i niskootpornog R_{ON} stanja pri promeni polariteta pobudnog napona. Fitovanjem strujno-

naponske karakteristike dobijeno je da je odnos $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} \approx 10^2$, čime se može obezbediti zadovoljavajući memorijski prozor.

Eksperimentalni rezultati i analiza koja je sprovedena u ovom radu su ukazali na moguću primenu sintetisanog halkogenidnog materijala dopiranog srebrom iz Ag-As-S-Se sistema u fabrikaciji aktivnog sloja memristivnih uređaja, što će biti predmet budućih istraživanja.

Literatura

- [1] S.R.Elliott, *Physics of amorphous materials*, Longman, New York, 1984.
- [2] A. Zakery, S.R.Elliott, *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [3] J.-L. Adam, X. Zhang, eds., in: *Chalcogenide Glasses*, Woodhead Publishing, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-345-5.50020-9>.
- [4] K.O. Čajko, M. Dimitrievska, D.L. Sekulić, D.M. Petrović, S.R. Lukić-Petrović, Ag-doped As–S–Se chalcogenide glasses: a correlative study of structural and dielectrical properties, *J Mater Sci: Mater Electron*. 32 (2021) 6688–6700. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05384-w>.
- [5] Kristina Čajko, *Dobijanje i karakterizacija 2D i 3D funkcionalnih materijala iz klase halkogenida dopiranih srebrom*, doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2018.
- [6] M. Krbal, S. Stehlik, T. Wagner, V. Zima, L. Benes, M. Frumar, Electric properties and structure of $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.335}\text{Se}_{0.335})_{100-x}$ bulk glasses, *J Phys Chem Solids*. 68 (2007) 958–962. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.040>.
- [7] J. Zheng, L. Li, H. Yin, Y. Wang, J. Wei, H. Zeng, F. Xia, Guorong Chen, Mutual effects of Ag doping and non-stoichiometric glass forming units on the structural, thermal, and electrical properties of $\text{Ag}_{30+x}\text{As}_{28-x}\text{Se}_{21}\text{Te}_{21}$ chalcogenide glasses, *Ceram. Int*. 46 (2020) 22826–22830. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.050>.
- [8] S. Stehlik, J. Kolar, M. Bartos, Mil. Vlcek, M. Frumar, V. Zima, T. Wagner, Conductivity in Ag–As–S(Se, Te) chalcogenide glasses, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 1625–1630. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.016>.
- [9] B. Ma, Q. Jiao, Y. Zhang, X. Sun, G. Yin, X. Zhang, H. Ma, X. Liu, S. Dai, Optimization of glass properties by substituting AgI with Ag₂S in chalcogenide system, *Ceram. Int*. 45 (2019) 22694–22698. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.305>.
- [10] D.S. Patil, Impedance spectroscopy data of $\text{Ag}_x(\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{72})_{100-x}$ chalcogenide glasses, *Data in Brief*. (2019) 5.
- [11] K.O. Čajko, D.L. Sekulić, D.M. Petrović, V. Labaš, S. Minárik, S.J. Rakić, S.R. Lukić-Petrović, Study of electrical and microstructural properties of Ag-doped As–S–Se chalcogenide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 571 (2021) 121056. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121056>.
- [12] J. Tauc, ed., *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Springer US, 1974. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8705-7>.
- [13] K.O. Čajko, S.R. Lukić-Petrović, D.D. Štrbac, Absorption Edge and Optical Band Gap of $\text{Ag-As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$ Amorphous Samples, *Acta Phys. Pol. A*. 127 (2015) 1286–1288. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.1286>.
- [14] Powder Diffraction File, *Inorganic Phases, Alphabetical Index (Chemical and Mineral Name)*, JCPDS, International Centre for Diffraction Data, USA, 1986.
- [15] Svetlana R. Lukić, Dragoslav M. Petrović, *Složeni amorfnj halkogenidi*, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Novi Sad, 2002.
- [16] K.O. Čajko, D.L. Sekulić, S.R. Lukić-Petrović, Dielectric and bipolar resistive switching properties of Ag doped As–S–Se chalcogenide for non-volatile memory applications, *Materials Chemistry and Physics*. 296 (2023) 127301. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127301>.
- [17] K.O. Čajko, D.L. Sekulić, S. Lukić-Petrović, M.V. Šiljegović, D.M. Petrović, Temperature-dependent electrical properties and impedance response of amorphous Ag_x

- (As₄₀S₃₀Se₃₀)_{100-x} chalcogenide glasses, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 28 (2017) 120–128. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5500-7>.
- [18] S. Stehlik, J. Kolar, H. Haneda, I. Sakaguchi, M. Frumar, T. Wagner, Phase Separation in Chalcogenide Glasses: The System AgAsSSe, *Int J Appl Glass Sci.* 2 (2011) 301–307. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2011.00065.x>.
- [19] F. Kyriazis, A. Chrissanthopoulos, V. Dracopoulos, M. Krbal, T. Wagner, M. Frumar, S.N. Yannopoulos, Effect of silver doping on the structure and phase separation of sulfur-rich As–S glasses: Raman and SEM studies, *J. Non-Cryst. Solids.* 355 (2009) 2010–2014. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.070>.
- [20] Th.Ch. Hasapis, K.S. Andrikopoulos, E. Hatzikraniotis, V. Dracopoulos, T. Wagner, S.N. Yannopoulos, K.M. Paraskevopoulos, Vibrational Properties of Silver-doped Arsenic Chalcogenide Bulk Glasses, *AIP Conference Proceedings.* 1203 (2010) 283–288. <https://doi.org/10.1063/1.3322451>.
- [21] A. Piarristeguy, M. Ramonda, N. Kuwata, A. Pradel, M. Ribes, Microstructure of Ag₂S–As₂S₃ glasses, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 3157–3160. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.054>.
- [22] N. Shukla, D.K. Dwivedi, Dielectric relaxation and AC conductivity studies of Se₉₀Cd_{10-x}In_x glassy alloys, *Journal of Asian Ceramic Societies.* 4 (2016) 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.02.003>.
- [23] N. Shukla, N. Mehta, D.K. Dwivedi, Experimental studies of dielectric relaxation and thermally activated a.c. conduction in Se₉₀Cd_{10-x}Sb_x (2 ≤ x ≤ 8) chalcogenide glassy alloys using correlated barrier hopping model, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 27 (2016) 12036–12049. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5352-1>.
- [24] Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald, in: *Impedance Spectroscopy*, third, John Wiley & Sons, Ltd, 2018. <https://doi.org/10.1002/9781119381860.fmatter>.
- [25] A.S. Bondarenko, G.A. Ragoisha, EIS Spectrum Analyser, (n.d.). <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/> (accessed December 21, 2020).
- [26] I. Jlassi, N. Sdiri, H. Elhouichet, M. Ferid, Raman and impedance spectroscopy methods of P₂O₅–Li₂O–Al₂O₃ glass system doped with MgO, *Journal of Alloys and Compounds.* 645 (2015) 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.025>.
- [27] A. Chamuah, S. Ojha, K. Bhattacharya, C.K. Ghosh, S. Bhattacharya, AC conductivity and electrical relaxation of a promising Ag₂S–Ge–Te–Se chalcogenide glassy system, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 166 (2022) 110695. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110695>.
- [28] S. Paul, T. Chatterjee, S. Dutta, S.K. Pradhan, Microstructure and morphology related electrical characterization and dielectric relaxation studies of nanocrystalline Sb₂Te₃ synthesized by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering: B.* 278 (2022) 115647. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115647>.
- [29] M. Pollak, G.E. Pike, ac Conductivity of Glasses, *Phys. Rev. Lett.* 28 (1972) 1449–1451. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.1449>.
- [30] A.R. Long, Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors, *Adv. Phys.* 31 (1982) 553–637. <https://doi.org/10.1080/00018738200101418>.
- [31] K.O. Čajko, D.L. Sekulić, S.R. Lukić-Petrović, Influence of Silver Content in Glassy Matrix on Resistive Switching Behavior, in: *2021 IEEE 32nd International Conference on Microelectronics (MIEL)*, 2021: pp. 161–164. <https://doi.org/10.1109/MIEL52794.2021.9569109>.
- [32] G. Wang, C. Li, Y. Chen, Y. Xia, D. Wu, Q. Xu, Reversible voltage dependent transition of abnormal and normal bipolar resistive switching, *Sci Rep.* 6 (2016) 36953. <https://doi.org/10.1038/srep36953>.

- [33]K.P. Biju, X. Liu, S. Kim, S. Jung, J. Park, H. Hwang, Coexistence of filamentary and homogeneous resistive switching in graded W_Ox thin films, *Phys. Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 5 (2011) 89–91. <https://doi.org/10.1002/pssr.201004455>.
- [34]R. Muenstermann, T. Menke, R. Dittmann, R. Waser, Coexistence of Filamentary and Homogeneous Resistive Switching in Fe-Doped SrTiO₃ Thin-Film Memristive Devices, *Adv. Mater.* 22 (2010) 4819–4822. <https://doi.org/10.1002/adma.201001872>.
- [35]G.U. Kamble, N.P. Shetake, S.D. Yadav, A.M. Teli, D.S. Patil, S.A. Pawar, M.M. Karanjkar, P.S. Patil, J.C. Shin, M.K. Orlowski, R.K. Kamat, T.D. Dongale, Coexistence of filamentary and homogeneous resistive switching with memristive and meminductive memory effects in Al/MnO₂/SS thin film metal–insulator–metal device, *Int Nano Lett.* 8 (2018) 263–275. <https://doi.org/10.1007/s40089-018-0249-z>.
- [36]G.U. Kamble, A.V. Takaloo, A.M. Teli, Y.J. Kim, P. Sonar, T.D. Dongale, D. Kim, T.W. Kim, Highly-stable memristive devices with synaptic characteristics based on hydrothermally synthesized MnO₂ active layers, *J. Alloys Compd.* 872 (2021) 159653. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159653>.
- [37]B. Zhang, P. Kutalek, P. Knotek, L. Hromadko, J.M. Macak, T. Wagner, Investigation of the resistive switching in AgxAsS₂ layer by conductive AFM, *Applied Surface Science*. 382 (2016) 336–340. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.152>.
- [38]V. Sousa, Chalcogenide materials and their application to Non-Volatile Memories, *Microelectronic Engineering*. 88 (2011) 807–813. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2010.06.042>.
- [39]C. Schindler, M. Meier, R. Waser, M.N. Kozicki, Resistive switching in Ag-Ge-Se with extremely low write currents, in: 2007 Non-Volatile Memory Technology Symposium, 2007: pp. 82–85. <https://doi.org/10.1109/NVMT.2007.4389953>.
- [40]X.F. Lu, Y. Zhang, N. Wang, S. Luo, K. Peng, L. Wang, H. Chen, W. Gao, X.H. Chen, Y. Bao, G. Liang, K.P. Loh, Exploring Low Power and Ultrafast Memristor on p-Type van der Waals SnS, *Nano Lett.* 21 (2021) 8800–8807. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c03169>.
- [41]X. Ding, Y. Feng, P. Huang, L. Liu, J. Kang, Low-Power Resistive Switching Characteristic in HfO₂/TiO_x Bi-Layer Resistive Random-Access Memory, *Nanoscale Res Lett.* 14 (2019) 157. <https://doi.org/10.1186/s11671-019-2956-4>.



Biografija

Marina Nikolić je rođena 15. februara 1994. godine u Novom Sadu, gde je i završila prirodno-matematički smer u gimnaziji Jovan Jovanović Zmaj 2013. godine. Iste godine upisala je studije fizike (istraživački smer) na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Novom Sadu. Tokom studija, 2017. godine pohađala je letnju školu „PlasmaSurf“ u Institutu za Plazmu i Nuklearnu Fiziku (Instituto de Plasmas e Fusão Nuclear, IPFN) u Lisabonu. Naredne 2018. godine radila je u DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) letnjem programu za studente u Hamburgu, gde je imala priliku da učestvuje u eksperimentima izvođenim na FLASH (free electron laser) akceleratoru. Osnovne akademske studije na Departmanu za fiziku završila je 2020. godine sa prosečnom ocenom 8.03, a iste godine je upisala master studije fizike materijala.

Novi Sad, jul 2023.

Marina Nikolić

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa:

Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada:

Master rad

VR

Autor:

Marina Nikolić

AU

Mentor:

dr Kristina Čajko, naučni saradnik, dr Srđan Rakić, redovni profesor

MN

Naslov rada:

Električna i memristivna svojstva halkogenida dopiranih srebrom

NR

Jezik publikacije:

srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda:

srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja:

Republika Srbija

ZP

Uže geografsko područje:

Vojvodina

UGP

Godina:

2023

GO

Izdavač:

Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa:

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

MA

Fizički opis rada:

6 poglavlja, 30 strana, 41 referenca, 5 tabela, 15 slika

FO

Naučna oblast:

Fizika

NO

Naučna disciplina:

Fizika materijala

ND

Predmetna odrednica/ ključne reči:

Halkogenidna stakla, srebro, fazna separacija, impedansna spektroskopija, memristivni materijali

PO

UDK

Čuva se:

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

ČU

Važna napomena:

nema

VN

Izvod:

IZ

Sinteza materijala iz ispitivanog $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ sistema sa udelom srebra $x = 14$ at. % Ag realizovana je metodom kaskadnog zagrevanja. Strukturna i morfološka analiza sintetisanog sastava ispitana je primenom difrakcije X-zraka, polarizacionim mikroskopom i skenirajućim elektronskim mikroskopom. Električne osobine novosintetisanog sastava $Ag_{14}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{86}$ ispitivane su upotrebom impedansne spektroskopije analizirajući eksperimentalno dobijene impedansne spektre. Impedansni odzivi ispitivanog materijala na različitim temperaturama su analizirani i interpretirani adekvatnim modelima električnih kola. U okviru ovog istraživanja snimljena je strujno-naponska karakteristika, gde su rezultati ukazali na dobre memristivne osobine novosintetisanog materijala. Eksperimentalni rezultati i analiza koja je sprovedena u ovom radu su ukazali na moguću primenu sintetisanog halkogenidnog materijala dopiranog srebrom u fabricaciji aktivnog sloja memristivnih uređaja, što će biti predmet budućih istraživanja.

Datum prihvatanja teme od NN veća:
DP 07.07.2023.

Datum odbrane:
DO 14.07.2023.

Članovi komisije:
KO

Predsednik: Dr Tamara Ivetić, viši naučni saradnik,
Prirodno-matematički fakultet Univerzitet u Novom Sadu

član: Dr Srđan Rakić, redovni profesor,
Prirodno-matematički fakultet Univerzitet u Novom Sadu

član: Dr Kristina Čajko, naučni saradnik,
Prirodno-matematički fakultet Univerzitet u Novom Sadu

član: Dr Svetlana Lukić Petrović, redovni profesor,
Prirodno-matematički fakultet Univerzitet u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

Monograph publication

DT

Type of record:

Textual printed material

TR

Content code:

Final paper

CC

Author:

Marina Nikolić

AU

Mentor/comentor:

dr Kristina Čajko, research associate, dr Srđan Rakić, full professor

MN

Title:

Electrical and memristive properties of chalcogenides doped with silver

TI

Language of text:

Serbian (Latin)

LT

Language of abstract:

English

LA

Country of publication:

Republic of Serbia

CP

Locality of publication:

Vojvodina

LP

Publication year:

2023

PY

Publisher:

Author's reprint

PU

Publication place:

Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

PP

Physical description:

6 chapters, 30 pages, 41 references, 5 tables, 15 figures

PD

Scientific field:

Physics

SF

Scientific discipline:

Materials Physics

SD

Subject/ Key words:

Chalcogenide glasses, silver, phase separation, impedance spectroscopy, memristive materials

SKW

UC

Holding data:

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

HD

Note:

none

N

Abstract:

AB

Synthesis of the material from the investigated $\text{Ag}_x(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{100-x}$ system with $x = 14$ at. % Ag was performed by melt quenching in cascade regime of heating. The structural and morphological analysis of the synthesized composition was examined using X-ray diffraction, a polarizing microscope and a scanning electron microscope. The electrical properties of the newly synthesized sample $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30})_{86}$ were investigated using impedance spectroscopy by analyzing the experimentally obtained impedance spectra. Impedance responses of the investigated material at different temperatures were analyzed and interpreted with adequate electrical models. As part of this research, the current-voltage characteristic was recorded, where the results pointed out a good memristive properties of the newly synthesized material. The experimental results and the analysis carried out in this work indicated the possible application of the synthesized chalcogenide material doped with silver in the fabrication of the active layer of memristive devices, which will be the subject of future research.

Accepted by the Scientific Board: 07.07.2023.

ASB

Defended on: 14.07.2023.

DE

Thesis defend board:

DB

President:

Dr Tamara Ivetić, senior research associate,
Faculty of Sciences University of Novi Sad

Member:

dr Srđan Rakić, full professor,
Faculty of Sciences University of Novi Sad

Member:

dr Kristina Čajko, research associate,
Faculty of Sciences University of Novi Sad

Member:

dr Svetlana Lukić Petrović, full professor,
Faculty of Sciences University of Novi Sad