УДК 621.382 DOI: 10.22184/NanoRus.2019.12.89.241.243

ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ МЕМРИСТОРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА МЕДИ

SPECIFICS OF FORMING MEMRISTORS BASED ON COPPER SULFIDE

БЕЛОВ АЛЕКСЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

МАСТИНИН АРТЕМ МИХАЙЛОВИЧ

ПЕРЕВАЛОВ АЛЕКСЕЙ АНДРЕЕВИЧ
al.perewalow2010@yandex.ru

ШЕВЯКОВ ВАСИЛИЙ ИВАНОВИЧ

Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, 1

BELOV ALEXEY N.

MASTININ ARTEM M.

PEREVALOV ALEXEY A.
al.perewalow2010@yandex.ru

SHEVYAKOV VASILY I.

National Research University of Electronic Technology
1 Shokin Square, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia

Представлены результаты исследования особенностей создания мемристорных структур на основе сульфида меди как одного из перспективных материалов, обеспечивающих повышенную работоспособность структур. Детально рассмотрен процесс сульфидизации меди в «химической ванне». Показано влияние концентраций исходных химических реагентов на шероховатость поверхности слоя сульфида.
Ключевые слова: мемристорные структуры; двухэлектродная система; твердый электролит; сульфидизация.
The paper presents the results of research into specifics of making memristors based on copper sulfide. The copper sulfidization process in chemical bath has been demonstrated in detail. It has been shown that increasing reagents concentration has significant influence on sulfide surface morphology.
Keywords: memristor structures; two-terminal system; solid electrolyte; sulfidization.

Мемристорные структуры — двухэлектродные системы, основанные на переключении сопротивления, они являются перспективными в качестве замены существующей элементной базы для создания оперативной и флеш-памяти [1–2].

Как показано в [3], основными активными материалами для создания мемристорных структур служат оксиды металлов, халькогениды и твердые электролиты. Мемристорные структуры на основе твердых электролитов (селениды и сульфиды германия, серебра, меди и др.), в которых при подключении электрического поля образующаяся в твердом электролите проводящая нить, состоящая из ионов металла активного электрода, характеризуются повышенной работоспособностью. На сегодняшний момент на основе твердых электролитов уже имеются несколько коммерческих образцов памяти.

Одним из предпочтительных твердых электролитов для создания мемристорных структур является сульфид меди, поскольку слой меди может быть использован в качестве активного электрода мемристорной структуры.

В настоящей работе предпринята попытка формирования мемристорных структур на основе сульфидизации приповерхностной области слоя меди в «химической ванне», когда оставшуюся часть слоя меди использовали в качестве активного электрода мемристорной структуры.

В качестве исходных были использованы окисленные кремниевые подложки. Методом магнетронного осаждения последовательно на окисленных кремниевых подложках формировали двухслойную структуру, состоящую из адгезионного подслоя титана толщиной 50 нм и слоя меди толщиной 1 мкм. Полученную структуру $Si/SiO_2/Ti/Cu$ в дальнейшем будем именовать как образец. Приповерхностную часть слоя меди преобразовывали в сульфид, предварительно защитив часть поверхности слоя химически стойким лаком (ХСЛ) для обеспечения в дальнейшем электрического контакта к слою меди, выполняющему функцию активного (нижнего) электрода формируемой мемристорной структуры. Процесс сульфидизации проводили в «химической ванне» (специальной ячейке), состоящей из двух разделенных емкостей, в одну из которых помещали образец, в другую заливали химический раствор, являющийся источником газообразного сероводорода. Предусмотрено герметичное воздушное соединение емкостей. На рис. 1 приведено условное изображение использованной ячейки и протекающих химических реакций.

Для исследования корреляции морфологии поверхности формируемого слоя сульфида меди с концентрацией сероводорода химический раствор приготовляли при различных

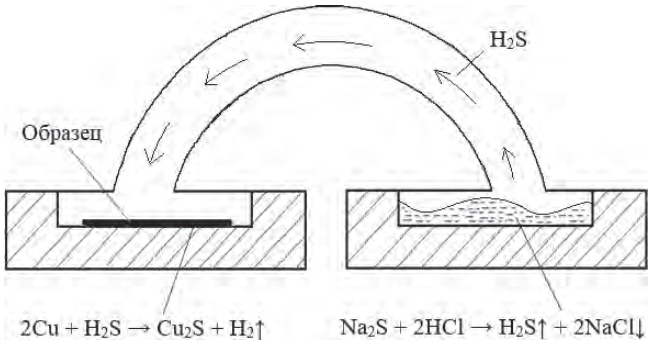


Рис. 1. Условное изображение специальной ячейки для формирования сульфида меди

концентрациях исходных реагентов. Для изучения кинетики процесса роста сульфида меняли его длительность.

При приготовлении химического раствора определенное количество (от 0,1 г до 0,3 г) сульфида натрия растворяли в 50 мл деионизованной воды, раствор заливали в емкость, в которую затем добавляли (от 2,0 мл до 5,0 мл) соляной кислоты и герметично закрывали ячейку. Процесс сульфидизации проводили в диапазоне от 5 до 30 минут при комнатной температуре.

Морфологию поверхности слоя сульфида меди изучали с использованием атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Кинетику процесса роста сульфида меди исследовали, измеряя на основе АСМ высоту ступеньки, образующейся за счет роста слоя сульфида над поверхностью слоя меди на границе раздела с защищенной ХСЛ-областью слоя меди. Также скорость роста сульфида оценивали по РЭМ-изображениям поперечного скола образцов.

После процесса сульфидизации с применением твердой маски магнетронным осаждением формировали верхний Ti-электрод. В итоге образцы представляли мемристорные структуры $Si/SiO_2/Ti/Cu/Cu_2S/Ti$. С использованием специального стенда измеряли ВАХ изготовленных структур.

При исследовании морфологии поверхности осаждаемых слоев сульфида меди на основе АСМ было выявлено, что с увеличением концентрации исходных реагентов в химическом растворе (от 0,1 г до 0,3 г сульфида натрия и от 2,0 мл до 5,0 мл соляной кислоты) развивается рельеф поверхности сульфида (от десятков до сотен нанометров).

Установлено, что при умеренных концентрациях исходных реагентов в химическом растворе скорость роста сульфида меди составляет ~30 нм/мин. При повышенных концентрациях исходных реагентов в химическом растворе наблюдается не только развитие рельефа поверхности сульфида, но и формирование на поверхности столбчатой структуры, как это показано на рис. 2. Для подтверждения образования Cu_2S проводили EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) — анализ структуры образующегося слоя сульфида.

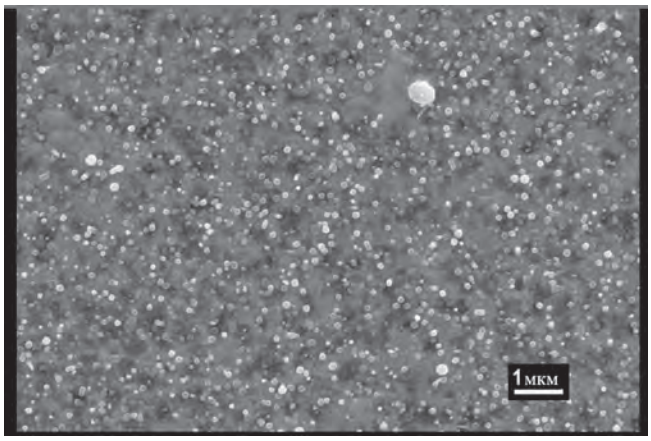
Из отношения масс Cu и S, полученных в результате EDX-анализа, и известных данных согласно диаграмме состояния двухкомпонентной системы (Cu – S) медь и сера предположительно образуют соединение Cu_2S. Для формирования мемристорных структур на основе твердого электролита Cu_2S использовали технологические режимы формирования слоя сульфида с пониженными значениями концентраций реагентов химического раствора, указанных выше.

При исследовании ВАХ мемристорных структур $Si/SiO_2/Ti/Cu/Cu_2S/Ti$ подавали положительное смещение на электрохимически активный электрод — Cu. При этом в твердом электролите — сульфиде меди происходит восстановление меди под действием электронов с активного электрода:

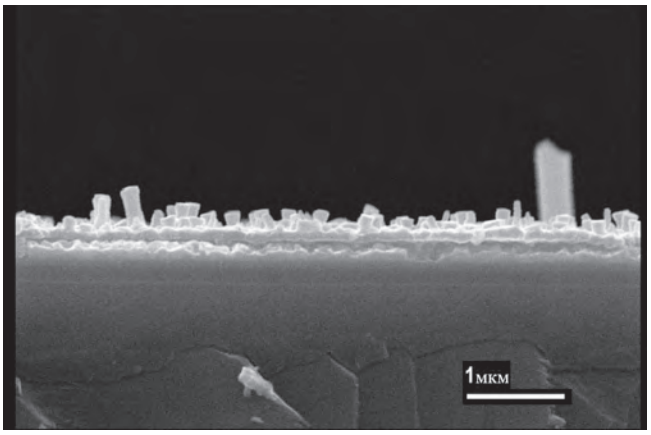
$$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu.$$

В результате этой реакции в твердом электролите происходит рост металлической нити (канала) из меди в направлении от химически инертного электрода к активному. Металлическая нить после определенного промежутка времени замыкает электроды, меняя сопротивления прибора и переводя его в низкоомное состояние. Для разрыва нити подают отрицательное смещение на электрохимически активный электрод, в результате чего медь ионизируется и растворяется в электролите. В результате проведенных измерений были получены ВАХ, типичные из которых приведены на рис. 3*а*.

Здесь у 1 в структуре мемристора толщина слоя сульфида составляла 200 нм, у 2 — 400 нм. На графиках прослеживаются два состояния проводимости обоих образцов, а также симметричность гистерезисов относительно нуля. Увеличение напряжения переключения для второго образца можно объяснить большей толщиной твердого электролита у образца и, как следствие, увеличением прикладываемого напряжения для образования проводящей нити на всю толщину твердого электролита, от одного электрода к другому. Величина пикового тока связана с шириной проводящей нити в твердом электролите. Известно, что для мемристорных структур на основе твердых электролитов после образования проводящей нити дальнейшее увеличение тока происходит за счет увеличения ширины нити. Для расчета отношения сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях, используя полученные ВАХ, строили график: по оси ординат — lg(|I|), по оси абсцисс — V. Получили две ветви в виде лепестков (как это показано на рис. 3*б*). Максимальное отношение lg(|I|) в вертикальных сечениях верхней и нижней частях лепестка и составляет искомую величину. Для первого образца отношение сопротивлений составило 11,2, для второго — ~12,5.

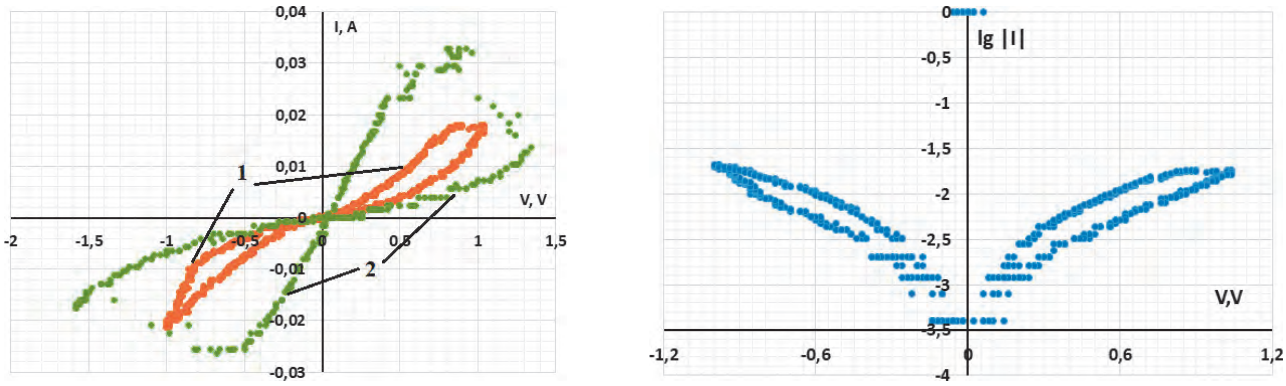


а



б

Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности (а) и поперечного скола (б) образца, полученного при использовании повышенных концентраций исходных реагентов в химическом растворе



а *б*

Рис. 3. ВАХ мемристорных структур с различной толщиной слоя сульфида: 1 — 200 нм, 2 — 400 нм (а) и зависимость логарифма модуля тока от напряжения для 2-й структуры (б)

По результатам исследования время переключения из высокоомного состояния в низкоомное составляло порядка 1,3 мкс, а из низкоомного в высокоомное — 0,9 мкс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen A., Hutchby J., Zhirnov V., Bourianoff G. // *Emerging Nanoelectronic Devices*, Wiley, 2015. P. 5–10.
2. Chua L. O. *Resistance switching memories are memristors* // Appl. Phys. Lett., 2011. Vol. 102. № 4. P. 765–783.
3. Белов А. Н., Перевалов А. А., Шевяков В. И. Мемристорные структуры для микро- и наноэлектроники. Физика и технология // Изв. вузов. Электроника, 2017. — Т. 22. — № 4. — С. 305–321.