

Исследование процесса формирования мемристорных структур на основе сульфида меди

*А.Н. Белов, А.А. Голишников, А.М. Мастинин,
А.А. Перевалов, В.И. Шевяков*

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
г. Москва, Россия*

Shev@dtd.miee.ru

Для создания оперативной и флеш-памяти альтернативой существующей элементной базе являются мемристоры – двухэлектродные системы, основанные на переключении сопротивления. В работе представлены результаты исследования особенностей создания мемристорных структур на основе сульфида меди как одного из перспективных материалов, обеспечивающих повышенную работоспособность систем. Рассмотрен процесс сульфидизации меди, в ходе которого приповерхностная область слоя меди преобразуется в сульфид, а оставшаяся часть слоя используется в качестве активного электрода формируемой в дальнейшем мемристорной структуры. Показано, что при повышенных концентрациях исходных химических реагентов значительно увеличивается шероховатость поверхности слоя сульфида. Скорость роста сульфида при оптимальных исходных концентрациях химических реагентов составляет ~ 30 нм/мин. При исследовании мемристорных структур установлено, что с ростом толщины сульфида меди отношение сопротивлений в низкоомном и высокоомном состояниях увеличивается с 11,2 до 12,5. Время переключения в сформированных мемристорных структурах из высокоомного состояния в низкоомное составляет порядка 1.3 мкс, а из низкоомного в высокоомное равно 0.9 мкс.

Ключевые слова: мемристоры; двухэлектродная система; твердый электролит; сульфидизация; растровая электронная микроскопия

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00138).

Для цитирования: Исследование процесса формирования мемристорных структур на основе сульфида меди / А.Н. Белов, А.А. Голишников, А.М. Мастинин и др. // Изв. вузов. Электроника. – 2018. – Т. 23. – № 6. – С. 565–572. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-6-565-572

Study of the Formation Process of Memristors Based on Copper Sulfide

*A.N. Belov, A.A. Golishnikov, A.M. Mastinin,
A.A. Perevalov, V.I. Shevyakov*

National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia

Shev@dsd.miee.ru

Abstract: For creating DRAM and flash-memory alternative of existing element base there are the memristive structures, based on resistance switching. In the paper the results of the study of formation features of creating the memristive structures based on copper sulfide as one of the promising materials, providing an increased efficiency of the structures, have been presented. Using a scanning electron microscope the process of the copper sulfurization in the «chemical bath», in which the near-surface region of the copper layer was transformed to sulfurization and the rest part of the layer was used as an active electrode of the formed further memristive structure, has been considered. It has been shown that with increased concentrations of the initial chemical reagents the roughness of the sulfide layer surface significantly increases. The sulfide growth speed with optimal initial concentrations of the chemical reagents is ~ 30 nm/min. In the investigation of the memristive structures it has been found that with increasing the copper sulfide thickness the resistance ratio in the low-resistance and high-resistance states grows from 11.2 to 12.5. The switching time in the formed memristor structures from the high-resistance state to the low-resistance one is about 1.3 μ s, and from the low-resistance to high-resistance state it is 0.9 μ s.

Keywords: memristive structure; two terminal system; solid electrolyte; sulfurization; scanning electron microscopy

Acknowledgements: the work has been supported by the Russian Science Foundation (grant 15-19-00138).

For citation: Belov A.N., Golishnikov A.A., Mastinin A.M., Perevalov A.A., Shevyakov V.I. Study of the Formation process of Memristors Based on Copper Sulfide. *Proc. Univ. Electronics*, 2018, vol. 23, no. 6, pp. 565–572. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-6-565-572

Введение. Мемристорные структуры – потенциальная замена существующей элементной базы для создания оперативной и флеш-памяти [1–3]. Основными активными материалами для создания мемристорных структур являются оксиды металлов, халькогениды и твердые электролиты [4]. Мемристорные структуры на основе твердых электролитов (селенидов и сульфидов германия, серебра, меди и др.), в которых при подключении электрического поля образуется проводящая нить, состоящая из ионов металла активного электрода, характеризуются повышенной работоспособностью [5–9]. На сегодняшний день на основе твердых электролитов разработано несколько коммерческих образцов памяти [9].

Для создания мемристорных структур предпочтительно применять сульфид меди, так как слой меди используется в качестве активного электрода мемристорной структуры. В работе [10] сульфид меди формировался золь-гель методом, в [11] – методом атомно-слоевого осаждения.

В настоящей работе рассматривается процесс формирования мемристорных структур на основе сульфидизации приповерхностной области слоя меди.

Методика эксперимента. В качестве исходных использовались окисленные кремниевые подложки. Методом магнетронного осаждения последовательно на окисленных кремниевых подложках формировалась двухслойная структура, состоящая из адгезионного подслоя титана толщиной 50 нм и слоя меди толщиной 1 мкм. В результате получена структура Si/SiO₂/Ti/Cu. Перед началом процесса сульфидизации часть поверхности слоя меди была защищена химически стойким лаком для обеспечения электрического контакта к слою меди, выполняющему функцию активного (нижнего) электрода формируемой мемристорной структуры. Процесс сульфидизации проводился в «химической ванне» (специальной ячейке), состоящей из двух разделенных емкостей. В одну помещался образец, в другую заливался химический раствор, являющийся источником газообразного сероводорода. Предусмотрено герметичное воздушное соединение емкостей. На рис.1 приведены схематичное изображение ячейки и протекающие химические реакции.

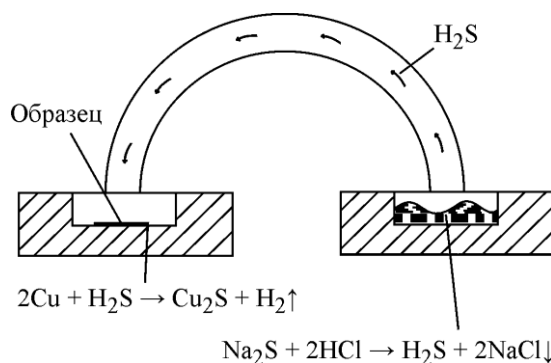


Рис.1. Схематичное изображение специальной ячейки для формирования сульфида меди
 Fig.1. Schematic figure of special cell for copper sulfide forming

Для исследования корреляции морфологии поверхности формируемого слоя сульфида меди с концентрацией сероводорода химический раствор готовился при различных концентрациях исходных реагентов. Для изучения кинетики процесса роста сульфида длительность процесса менялась. При приготовлении химического раствора определенное количество (от 0,1 до 0,3 г) сульфида натрия растворялось в 50 мл деионизованной воды, раствор заливался в емкость, в которую затем добавлялась соляная кислота (от 2,0 до 5,0 мл) и ячейка герметично закрывалась. Процесс сульфидизации проводился в диапазоне 5–30 мин при комнатной температуре.

Морфология поверхности слоя сульфида меди изучалась с использованием атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Кинетика процесса роста сульфида меди исследовалась в процессе измерения на основе АСМ высоты ступеньки Δh_1 , образующейся за счет роста слоя сульфида над поверхностью слоя меди на границе раздела с защищенной химически стойким лаком областью. Толщина слоя сульфида h_1 связана с толщиной слоя меди h_2 , израсходованного на образование сульфида в соответствии с формулой

$$h_1 = \frac{\rho_2 A_1}{\rho_1 A_2} h_2 = k h_2, \quad k = \frac{\rho_2 A_1}{\rho_1 A_2}, \quad (1)$$

где ρ_1 , ρ_2 и A_1 , A_2 – плотности и молярные массы сульфида меди и меди соответственно.

Нетрудно показать, что $\Delta h_1 = \frac{k-1}{k} h_1$, отсюда

$$h_1 = \frac{k}{k-1} \Delta h_1. \quad (2)$$

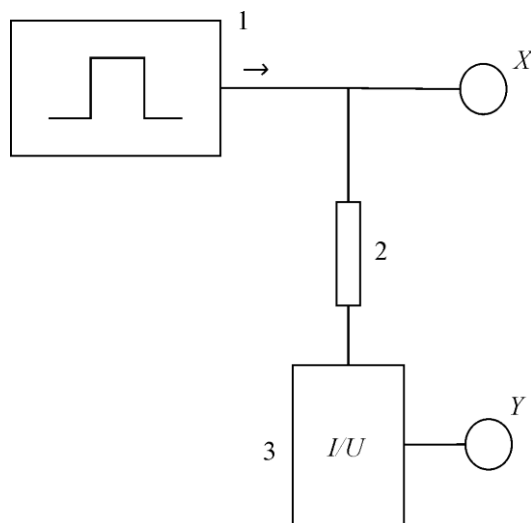


Рис.2. Принципиальная схема измерительного стенда: 1 – генератор сигнала; 2 – мемристор; 3 – преобразователь тока в напряжение; X и Y – каналы осциллографа

Fig.2. Scheme of I-V measuring stand: 1 – signal generator; 2 – memristor, current to voltage converter; X and Y – oscilloscope channels

Учитывая (1) и подставляя в формулу (2) справочные значения плотностей и молярных масс сульфида меди и меди, получаем $h_1 = 1,36 \Delta h_1$. Эти данные использовались для определения толщины формируемого слоя сульфида. Скорость роста сульфида оценивалась по РЭМ-изображениям поперечного скола образцов.

После процесса сульфидизации с образцов удалялся лак и с применением твердой маски магнетронным осаждением формировался верхний Ti-электрод. В итоге получены мемристорские структуры Si/SiO₂/Ti/Cu/Cu₂S/Ti. С использованием стенда, принципиальная схема которого приведена на рис.2, измерялись ВАХ изготовленных структур.

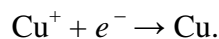
Результаты и их обсуждение. При АСМ-исследовании морфологии поверхности осаждаемых слоев сульфида меди выявлено, что с увеличением концентрации исходных реагентов (от 0,1 до 0,3 г сульфида

натрия и от 2,0 до 5,0 мл соляной кислоты) в химическом растворе появляется рельеф поверхности сульфида высотой от десятков до сотен нанометров. На рис.3 приведены РЭМ-изображения поверхности сульфида меди и поперечного скола структуры Si/SiO₂/Ti/Cu.

Структура Si/SiO₂/Ti/Cu соответствует случаю, когда в качестве исходных реагентов использовались 0,15 г сульфида натрия и 2,5 мл соляной кислоты. Длительность процесса составляла 30 мин. Установлено, что при умеренных концентрациях исходных реагентов (рис.3,а,б) 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 (рис.3,в,г). В эксперименте в качестве исходных реагентов использовались 0,3 г сульфида натрия и 5,0 мл соляной кислоты. Длительность процесса составляла 10 мин. Для подтверждения образования Cu₂S проводился анализ структуры образовавшегося слоя сульфида методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX). На рис.4 представлены данные EDX-анализа структуры слоя сульфида меди.

Из отношения масс меди и серы, полученных в результате EDX-анализа, и известных данных, согласно диаграмме состояния двухкомпонентной системы Cu – S, медь и сера предположительно образуют соединение Cu₂S. Для формирования мемристорных структур на основе твердого электролита Cu₂S использовались технологические режимы формирования слоя сульфида с минимальными значениями концентраций реагентов химического раствора.

При исследовании ВАХ мемристорных структур Si/SiO₂/Ti/Cu/Cu₂S/Ti положительное смещение подавалось на электрохимически активный электрод – медь. При этом в твердом электролите – сульфиде меди – под действием электронов с активного электрода восстанавливается медь:



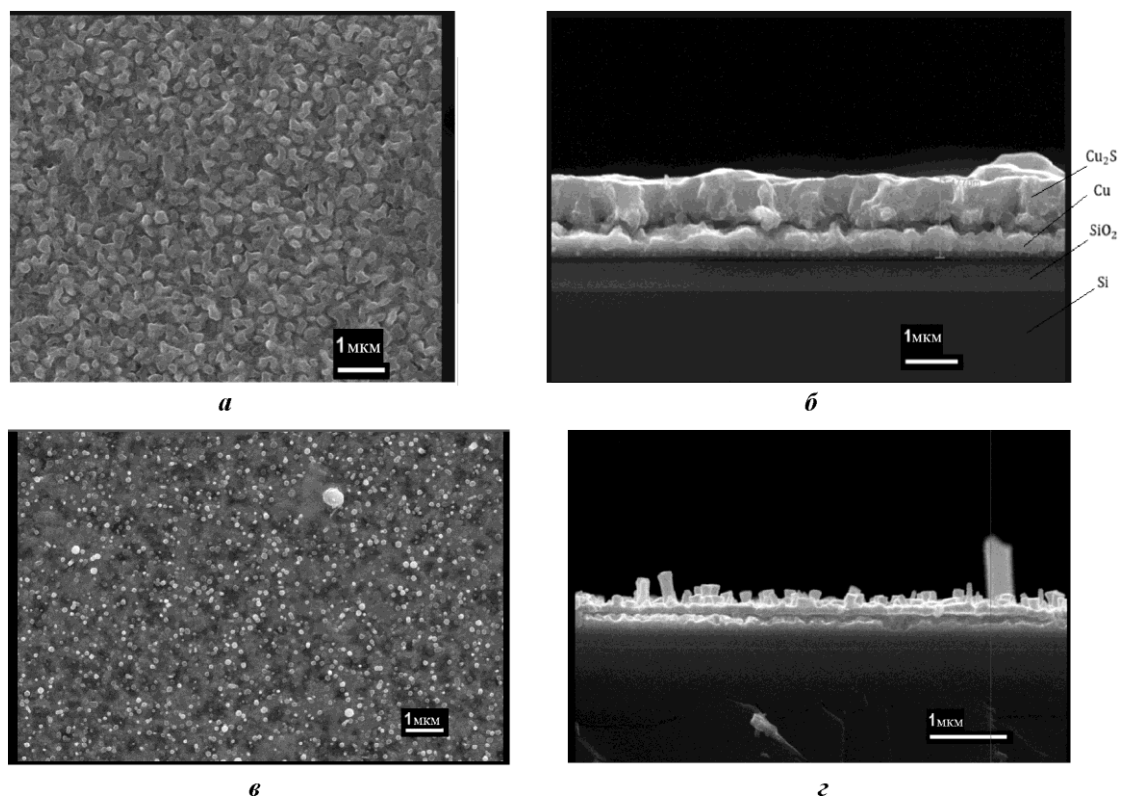


Рис.3. РЭМ-изображение поверхности (а, в) и поперечного скола (б, г) образца, полученного при умеренных (а, б) и повышенных (в, г) концентрациях исходных реагентов в химическом растворе

Fig.3. SEM image of surface (a, c) and profile (b, d) of the sample, obtaining with moderate (a, b) and high (c, d) concentrations of source reagents in chemical solution

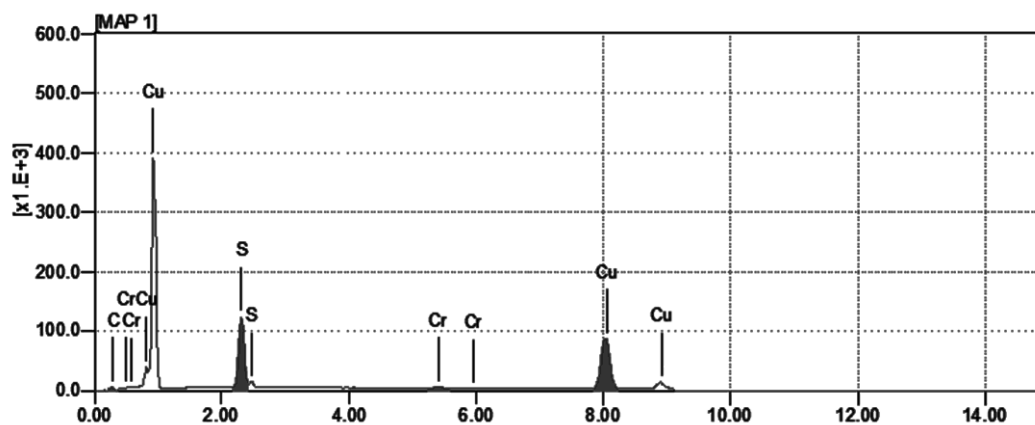


Рис.4. Данные EDX-анализа структуры слоя сульфида меди

Fig.4. EDX analysis of the copper sulfide layer

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. В результате сопротивление прибора меняется и переводится в низкоомное состояние. Для разрыва нити отрицательное смещение подавалось на электрохимически активный

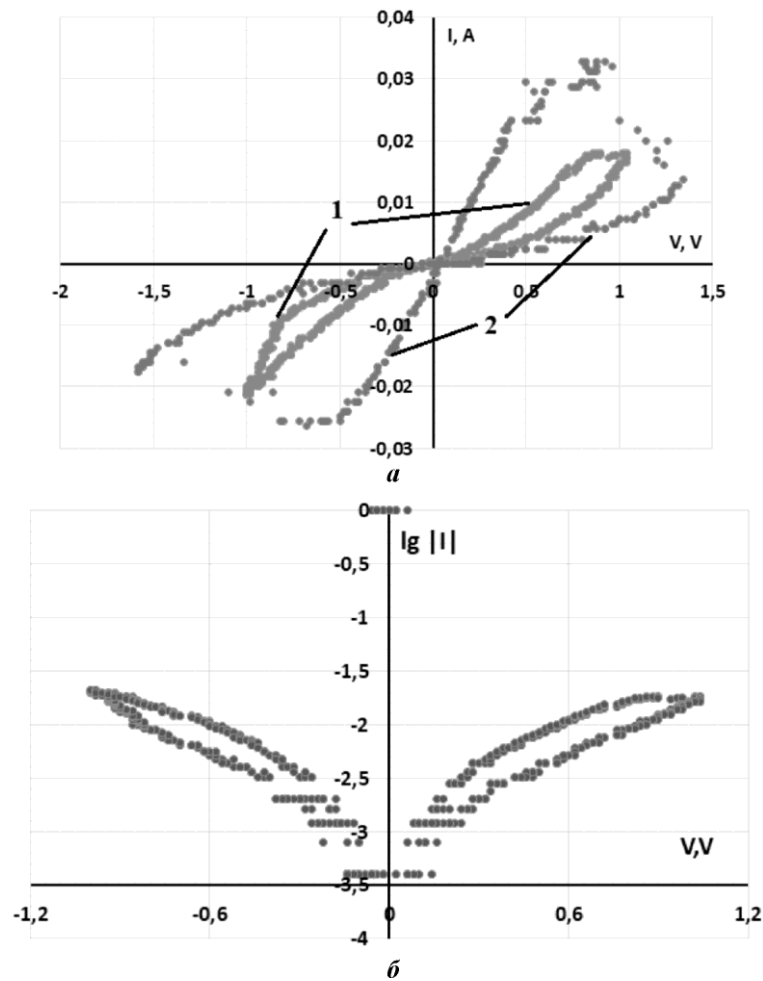


Рис.5. ВАХ мемристорных структур с различной толщиной слоя сульфида: 200 нм (кривая 1), 400 нм (кривая 2) (а) и зависимость логарифма модуля тока от напряжения для второй структуры (б)

Fig.5. I-V curve of memristive structure with variable sulfide film thickness: 200 nm (curve 1), 400 nm (curve 2) (a) and relation between logarithm of current absolute value and voltage for the second structure (b)

электрод, в итоге медь ионизировалась и растворялась в электролите. В результате проведенных измерений получены ВАХ, типичные из них приведены на рис.5,а. 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. Пиковый ток связан с шириной проводящей нити в твердом электролите. Известно, что для мемристорных структур на основе твердых электролитов после образования проводящей нити дальнейший рост тока происходит за счет увеличения ширины нити. Для расчета отношения сопротивлений в высокоомном и низкоомном состояниях с использованием полученных ВАХ построен график: по оси ординат отложен $\lg(|I|)$, по оси абсцисс – V . Получены две ветви в виде лепестков (рис.5,б). Максимальное отношение $\lg(|I|)$ в вертикальных сечениях верхней и нижней частях лепестка и есть искомая ве-

личина. Для первого образца отношение сопротивлений составляет 11,2, для второго ~ 12,5. По результатам исследования время переключения из высокоомного состояния в низкоомное ~1,3 мкс, а из низкоомного в высокоомное равно 0,9 мкс.

Заключение. Результаты исследования процесса сульфидизации меди показали, что при повышенных концентрациях исходных химических реагентов существенно увеличивается шероховатость поверхности слоя сульфида. Скорость роста сульфида при умеренных исходных концентрациях химических реагентов 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. При исследовании изготовленных мемристорных структур Si/SiO₂/Ti/Cu/Cu₂S/Ti установлено, что с увеличением толщины сульфида меди увеличивается отношение сопротивлений в низкоомном и высокоомном состояниях с 11,2 до 12,5.

Литература

1. *Chen A., Hutchby J., Zhirnov V., Bourianoff G.* Emerging nanoelectronic devices. – Hoboken: Wiley, 2015. – 570 p.
2. *Chua L.O.* Resistance switching memories are memristors // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – Vol. 102 – No. 4. – P. 765–783.
3. High precision tuning of state for memristive devices by adaptable variation-tolerant algorithm / *R. Waser, F. Alibart, L. Gao et al.* // *Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 23 – P. 075201.
4. *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.
5. A nonvolatile 2-Mbit CBRAM memory core featuring advanced read and program control / *S. Dietrich, M. Angerbauer, M. Ivanov et al.* // *IEEE J. of Solid-State Circuits.* – 2007. – Vol. 42. – No. 4. – P. 839–845.
6. *O’Kelly C., Fairfield J.A., Boland J.J.* A single nanoscale junction with programmable multilevel memory // *ACS Nano.* – 2014. – No. 8. – P. 11724–11729.
7. *Kozicki M.N., Park M., Mitkova M.* Nanoscale memory elements based on solid-state electrolytes // *IEEE Transactions on Nanotechnology.* – 2005. – Vol. 4. – No. 3. – P. 31–338.
8. *Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N.* Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects // *Nanotechnology.* – 2011. – Vol. 22. – P. 254003–254025.
9. *Valov I., Staikov G.* Nucleation and growth phenomena in nanosized electrochemical systems for resistive switching memories // *J. Solid State Electrochem.* – 2013. – Vol. 17. – P. 365–371.
10. *Leon M., Arjona F.* Electron diffraction analysis of CuxS films obtained through a sulphurisation process // *J. of Physics D: Applied Physics.* – 1986. – Vol. 19. – No. 8. – P. 1529–1534.
11. *Schneider N., Lincot D., Donsanti F.* Atomic layer deposition of copper sulfide thin films // *Thin Solid Films.* – 2016. – Vol. 600. – P. 103–108.

Поступила 05.06.2018 г.; принята к публикации 25.09.2018 г.

Белов Алексей Николаевич – доктор технических наук, профессор кафедры интегральной электроники и микросистем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), nanointech@mail.ru

Голишников Александр Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры интегральной электроники и микросистем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), Golishnikov1960@mail.ru

Мастинин Артем Михайлович – магистрант кафедры интегральной электроники и микросистем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), mastinin.art1996@mail.ru

Перевалов Алексей Андреевич – аспирант кафедры интегральной электроники и микросистем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), al.perewalow2010@yandex.ru

Шевяков Василий Иванович – доктор технических наук, главный научный сотрудник кафедры интегральной электроники и микросистем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), shev@dsd.miee.ru

References

1. Chen A., Hutchby J., Zhirnov V., Bourianoff G. *Emerging Nanoelectronic Devices*. Hoboken, Wiley, 2015. 570 p.
2. Chua L.O. Resistance switching memories are memristors. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, vol. 102, no. 4, pp. 765–783.
3. Waser R., Alibart F., Gao L., Hoskins B.D., Strukov D.B. High precision tuning of state for memristive devices by adaptable variation-tolerant algorithm. *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, p. 075201.
4. Belov A.N., Perevalov A.A., Shevyakov V.I. Physics-Technological Fabrication of Memresistors for Micro- and Nanoelectronics. Review. *Izvestiya vuzov. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*, 2017, vol. 22, no. 4, pp. 305–321. (in Russian).
5. Dietrich S., Angerbauer M., Ivanov M., Gogl D., Hoenigschmid H. A nonvolatile 2-Mbit CBRAM memory core featuring advanced read and program control. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 2007, vol. 42, no. 4, pp. 839–845.
6. O’Kelly C., Fairfield J.A., Boland J.J. A Single nanoscale junction with programmable multilevel memory. *ACS Nano*, 2014, no. 8, pp. 11724–11729.
7. Kozicki M.N., Park M., Mitkova M. Nanoscale memory elements based on solid-state electrolytes. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2005, vol. 4, no. 3, pp. 31–338.
8. Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N. Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, pp. 254003–254025.
9. Valov I., Staikov G. Nucleation and growth phenomena in nanosized electrochemical systems for resistive switching memories. *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, pp. 365–371.
10. Leon M., Arjona F. Electron diffraction analysis of CuxS films obtained through a sulphurisation process. *Journal of Physics D: Applied Physics.*, 1986, vol. 19, no. 8, pp. 1529–1534.
11. Schneider N, Lincot D, Donsanti F. Atomic layer deposition of copper sulfide thin films. *Thin Solid Films*, 2016, vol. 600, pp. 103–108.

Submitted 05.06.2018; Accepted 25.09.2018.

Information about the authors:

Alexey N. Belov – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Integral Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), nanointech@mail.ru

Alexander A. Golishnikov – Dr. Sci. (Eng.), Assos. Prof. of the Integral Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), Golishnikov1960@mail.ru

Artem M. Mastinin – Masters Degree Student of the Integral Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), mastinin.art1996@mail.ru

Alexey A. Perevalov – PhD student of the Integral Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), al.perewalow2010@yandex.ru

Vasily I. Shevyakov – Dr. Sci. (Eng.), Chief Scientific Officer of the Integral Electronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), shev@dsd.miee.ru