



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

PhD téziszfüzet

Rezisztív kapcsolások nanoméretű részben
létrehozott eszközökön

Pósa László

Témavezető: Dr. Halbritter András
Fizika Tanszék
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

BME
2019

A kutatások előzménye

A félvezető gyártástechnológia hamarosan eléri a 10 nm-es mérettartományt. Az ilyen kis méretskálán megjelenő kvantummechanikai jelenségek, mint például az alag-úteffektus, korlátozzák a jelenlegi eszközök működését [5]. A fejlődés fenntartása érdekében olyan elektronikai elemekre lesz szükség, amelyek kihasználják az anyag nanoskálán mutatkozó eltérő viselkedését. Az egyik ígéretes jelölt a rezisztív kapcsoló memória vagy más néven memrisztor, amely olyan passzív elektronikai eszköz, melynek ellenállása elektromos feszültség hatására reverzibilisen változtatható [6, 7]. A rezisztív kapcsoló memóriák reményteli jövőjét mutatja, hogy már készítettek belőlük a flashmemóriánál jobb tulajdonságokkal rendelkező nagy kapacitású adattároló eszközöket. Azonban a komplexebb működést igénylő alkalmazásuk, mint például a neuromorfikus számítástechnika még számos kihívást tartogat. Továbbá napjaink intenzív kutatásai ellenére még nem pontosan tisztázott, hogy milyen kis méretben képesek működni. A Phd munkám során azt tanulmányoztam, hogyan módosul ezen eszközök viselkedése extrém kis méretekben (< 10 nm).

A nanoméretű eszközök létrehozása mellett megbízható elektromos kontaktus kialakítása is sok kihívást tartogat, hiszen az eszköz méretével megegyező távolságra (≈ 5 nm) lévő elektródákra van szükség. Ez az elektronsugaras litográfia elérhető felbontása (10 – 50 nm) alatt van. Stabil elektromos kontaktus létrehozását nehezíti, hogy a fémek egy részénél a felületi diffúzióknak jelentős hatása van ilyen kis méretekben [8]. Grafén használata elektródaként megoldást kínálhat erre a problémára ugyanis az erős kovalens kötések atomi szintű stabilitást biztosítanak még szobahőmérsékleten is [9].

Nanoméretű rés kialakításának egyik módja, ha egy litográfiával létrehozott folytonos vezetőket elektromos úton, kontrolláltan elszakítunk. Fémek esetén ezt a módszert elektromigrációnak nevezik, és már egy bevált technikának számít. Grafén esetén azonban még csak kezdeti vizsgálatok történtek, a szakadás pontos mechanizmusa sem volt még részleteiben tanulmányozva. A munkánkat megelőző kísérletek kis méretű és többretegű grafénon történtek, amely nem ideális az alkalmazás szempontjából [10].

Célkitűzések

A kutatásom célja litográfiás technikákkal elérhetőnél kisebb rezisztíven kapcsoló rendszerek létrehozása és azok működésének részletes vizsgálata volt. A kezdeti struktúrát elektronsugaras litográfiával alakítottam ki, amely méretét tovább csök-

kentettem elektromos úton történő kontrollált elszakítással. Az így létrehozott néhány nanométer nagyságú rés alkalmas arra, hogy rezisztíven kapcsoló eszközök aktív tartományát alakítsuk ki benne. A PhD munkám keretében két memrisztív rendszert (Ag_2S és SiO_2) tanulmányoztam.

Ag_2S alapú memrisztorokat ez ideig egy aktív (Ag) és egy inert (Pt vagy Pt-Ir) elektróda elrendezésben vizsgálták. A kutatócsoportban végzett STM mérések alapján azonban az azonos anyagból készült (Ag), de geometria aszimmetriát tartalmazó Ag- Ag_2S -Ag memrisztor esetén is stabil kapcsolást tapasztaltak. Egyetlen anyag használata nagyban leegyszerűsíti a gyártás folyamatát. Az STM elrendezés azonban nem rendelkezik hosszú távú stabilitással. A munkám során nanofabrikációval létrehozott tiszta ezüst mintákon kialakítottam néhányszor 10 nm nagyságú Ag_2S régiót, majd sikerült stabil kapcsolást mutató eszközt létrehozni és a méréseim megerősítették a geometria aszimmetria szerepét a kapcsolás dinamikájában. Későbbiekben pedig részt vettem ezen eszközök optimalizálásában.

Bizonyos nanoméretű fém elektródák szobahőmérsékleten a felületi diffúzió révén nem rendelkeznek elegendő stabilitással illetve nem kívánt fém ionokkal szennyezhetik a kapcsolási régió belsejét [8, 11]. Ezen problémákat küszöböli ki a grafén használata, mint elektróda. Erős kovalens kötéseinek köszönhetően atomi szintű stabilitással rendelkezik illetve nem diffundálnak be a szénatomok az aktív tartományba. Nanoméretű rés megbízható létrehozása az alkalmazás szempontjából is releváns egyrétegű, CVD technikával gyártott grafén szalagban még nem volt vizsgálva. A kutatásaim során nagy kihozatali arányban sikerült nanoméretű rést létrehozni folytonos grafén szalagban illetve az elszakadás mechanizmusát vizsgáltam különböző környezeti paraméterek függvényében.

A SiO_2 szintén egy rezisztív kapcsolást mutató anyag. A grafén alatti SiO_2 -dal borított hordozóban kapcsolási régió alakítható ki, ha a grafén nanorésre feszültséget kapcsolunk (8 – 10 V). A rés néhány nanométer szélességéből adódóan a rezisztív kapcsoló is hasonlóan kis méretben (≈ 5 nm) jön létre. Ilyen kis mérettartományban még nem vizsgálták ezen anyag kapcsolási tulajdonságait. Továbbá a rendszer időbeli dinamikája sem volt még tanulmányozva. Valós idejű mérésekkel több időskálát is sikerült beazonosítani, köztük az alkalmazás szempontjából alapvető jelentőséggel bíró holt időt. Összevetve az irodalomban található mérésekkel az extrém kis méret nem módosította a kapcsoló alapvető tulajdonságait.

Vizsgálati módszerek

A nanoméretű kontaktusok alakzatait elektronsugaras litográfiával definiáltam

ezüst és grafén minták esetén egyaránt. Ag_2S memrisztorok elkészítéséhez egyetlen litográfias lépésre volt szükség az egyszerűsített struktúrának köszönhetően. Az ezüst réteget elektronsugaras vákuumpárologtatással választottam le. Az aszimmetrikus kontaktusok legszűkebb keresztmetszete tipikusan 100 nm alatt volt. A grafént kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD) hoztuk létre rézfólián a Bázeli Egyetemmel együttműködve. A növesztett grafén egyrétegű, polikristályos és a mérete elérhette a néhány cm^2 -t is. A grafént ezután nedves transzfer technikával áthelyeztem SiO_2 vagy Si_3N_4 -vel borított Si-hordozóra. Az eszközök készítése két litográfias lépésben történt kezdve a grafén formára marásával Ar/O_2 plazmával, aztán pedig a grafénnal való elektromos kontaktust biztosító fémréteget (Ti/Au) választottam le elektronsugaras vákuumpárologtatással. A legkeskenyebb rész szélessége 100 és 600 nm között változott. Egyetlen mintakészítési ciklus során akár száznál is több eszköz készíthető, amely lehetőséget ad statisztikai vizsgálatokra.

Az elektromos mérések jelentős részét az általam C# programozási nyelven írt mérésvezérlő programmal végeztem, amely képes a számítógéphez csatlakoztatott National Instruments adatgyűjtő kártyával, oszcilloszkóppal vagy jelgenerátorral kommunikálni. Az ezüst és grafén nanokontaktusok elszakítása elektromos úton történt. Növekvő amplitúdójú feszültség pulzusokat adva a mintára mértem a rajta átfolyó áram nagyságát. Amikor a kontaktus elkezd vékonyodni, az áramerősség hirtelen lecsökken. Ilyenkor azonnal reagálni kell a feszültség levételével különben túlságosan nagy rés alakul ki. Ezen kontrollált szakítási folyamat megvalósítása is a mérésvezérlő program fontos részét alkotja.

A néhány nanométer nagyságú réseket többek között kvantum alagút jelenségen alapuló elektromos mérésekkel lehetséges vizsgálni. I-V mérésekből meg lehet állapítani a rés modelljéül szolgáló potenciálgát magasságát (Φ) és szélességét (d) [12]. Továbbá bázeli látogatásom során készültek atomi erő mikroszkópos (AFM) és pásztázó elektron mikroszkópos (SEM) képek is az elszakadt kontaktusról. Pontosabb karakterizálás érdekében folyékony hélium hőmérsékletén (4.2 K) is végeztem méréseket.

A feszültséget a meghajtás gyorsaságától függően vagy adatgyűjtő kártyával vagy jelgenerátorral adtam ki. A legrövidebb kapcsolás időskálája 50 ns, amely a mérőműszer felbontásából adódott. A mérések jelentős részét vákuumban végeztem a tisztaság megőrzése és a felületi oxidáció elkerülése érdekében. Ehhez készítettem a litografált minták mérésére alkalmas vákuumtömör mintatartót. A nagy frekvenciás kapcsolásokhoz egy külön mérési elrendezést használtam, amely alkalmas a rövid jelek torzításmentes átvitelére.

Új tudományos eredmények

A tudományos eredményeimet a következő tézispontokban foglalom össze.

1. Kifejlesztettem egy mérőrendszert, amely alkalmas litográfias technikákkal létrehozott nanoméretű kontaktusok elektromos úton történő kontrollált elvékonyítására illetve elszakítására. Ezen munka magába foglalt egy vákuumtömör mintatartó elkészítését, egy optimalizált mérőrendszer összeállítását és egy sokrétű mérésvezérlő program megírását. Ezen rendszer lehetővé teszi, hogy a jelenlegi litográfias technikák felbontásánál kisebb méretben alakítsuk ki az eszközök aktív tartományát. A mérőrendszer egyedisége a hasonló rendszerekhez képest a pulzusokkal történő szakítás, amely lehetővé teszi valós idejű visszacsatolásnál rövidebb pulzusok alkalmazását. A mérőrendszer felhasználásával néhány nanométer nagyságú rést hoztam létre ezüst nanovezetékekben. Kiterjesztettem ezt a módszert kémiai gőzleválasztással készült egyrétegű grafén nanovezetékekre is, amellyel 98 %-os kihozatali aránnyal sikerült mérhető alagútárammal rendelkező nanoméretű rést létrehozni. A CVD technikával történő nagyméretű grafén növesztés lehetővé tette egyszerre nagy mennyiségű eszköz létrehozását. Száznál is több eszköz statisztikai vizsgálata alapján a kialakult rések méretei 0.3 nm és 2.2 nm közé estek [1–3].
2. Elektronsugaras litográfiával létrehozott Ag-Ag₂S-Ag memrisztorok kapcsolási jelenségeit vizsgáltam [2]. Megmutattam, hogy rezisztív kapcsolás létrehozható olyan egyszerűbb szerkezetű minta esetén is, amelyben nincs jelen a szokásos passzív elektróda. Ezen elrendezés esetén elegendő egyetlen litográfias lépéssel aszimmetrikus alakú ezüst kontaktust létrehozni. Ezüst vezetékek kontrollált elektromigrációjával nanoméretű rést alakítottam ki, amely kénezésével szintén nanoméretű rezisztíven kapcsoló tartományt hoztam létre. Demonstráltam, hogy ezen eszközök a nanoméretű Ag₂S rezisztív kapcsoló memóriáktól megszokott viselkedést mutatnak, kapcsolási irányuk pedig megfelel a geometriai aszimmetria okozta inhomogén elektromos tér által indukáltnak. Ugyanilyen kialakítású eszközökön sikerült szobahőmérsékleten is stabil atomi kapcsolást létrehoznom, amely arra utal, hogy az Ag₂S környezet stabilizálja az atomi kapcsolás folyamatát.
3. A környezeti körülmények hatását vizsgáltam grafén nanoszalag elektromos úton történő elszakítására [3]. Az elszakadáshoz szükséges teljesítményt vizsgálva a mintára adott feszültségpulzusok hosszának és a környezeti nyomás függvényében két jelentősen eltérő elszakadási folyamat volt felfedezhető. Vákuumban lényegesen nagyobb teljesítményre volt szükség az elszakításhoz, mint

levegőn, légköri nyomáson. Termikus modell segítségével megbecsültem a grafén szalag maximális hőmérsékletét közvetlenül az elszakadás előtt. Termikusan aktivált folyamatot feltételezve meghatároztam az elszakadásban szerepet játszó folyamatok aktivációs energiáit. A két jelentősen eltérő érték levegőn a szénatomok oxidációjával, míg vákuumban a szublimációval mutat egyezést. Két különböző hordozót használva (SiO_2 és Si_3N_4) nem volt felfedezhető különbség az elszakadás dinamikájában, így feltételezhető, hogy nem játszik szerepet a SiO_2 oxigéntartalma az elszakadásban.

4. Grafén- SiO_x -grafén rezisztív kapcsolók tulajdonságait tanulmányoztam [4]. Az eszköz aktív tartománya néhány nanométer nagyságú grafén résben lett kialakítva, így a SiO_x rétegben való kapcsolás is hasonló méretskálán valósul meg. A SiO_x alapú memrisztor működése 10 nm alatti mérettartományban még nem volt vizsgálva. Részletes elektromos méréseim megmutatták, hogy ilyen extrém kis méret esetén az elektroformálási feszültség jelentősen lecsökken a szokványos nagyobb méretű eszközökhöz képest, miközben az összes többi előnyös tulajdonsága, mint a gyors kapcsolása, tartóssága és nem illékonyosága továbbra is megmarad. Az időfelbontott elektromos méréseim során számos, az eszköz működését meghatározó időskálát azonosítottam. A kapcsolás nem folytonos átmenet mutat, hanem a kapcsoló feszültség alkalmazását követően a rendszer megőrzi a kezdeti állapotát egy ideig, majd hirtelen, a mérőrendszer felbontásánál (≈ 50 ns) gyorsabb ugrást mutat az ellenállás. Továbbá megmutattam, hogy a be- és kikapcsoló feszültség lineáris csökkentésével exponenciálisan lelassul a kapcsolási idő. Ezenkívül azonosítottam egy további fundamentális időskálát, a holtidőt. Azt tapasztaltam, hogy kikapcsolást követően az eszköz nem kapcsolható vissza kis ellenállású állapotba a holtidő leteltéig még akkor sem, ha a bekapcsoláshoz szükséges feszültség jelen van az eszközön. A vizsgálataim alapján a holtidő hossza nem függ a meghajtó feszültség nagyságától, azonban jelentősen lecsökkenthető a hőmérséklet emelésével. Ez termikusan aktivált átrendeződésre utal a kapcsolási régióban.

Az eredmények hasznosítása

Az egyetlen anyagból készült Ag-Ag₂S-Ag memrisztorok jelentősen leegyszerűsítik a litográfiás technikákkal történő gyártást. Ez végső soron elősegítheti ezen eszközök alkalmazásának elterjedését is. A SiO_2 -ban fellelhető holtidő egyesíti a bipoláris és az unipoláris kapcsolók előnyeit, tisztán unipoláris pulzusokkal mindkét állapot elérhető

alacsony jelszinten. A rendszerben fellelhető több időskálának köszönhetően pedig változatos kapcsolási alakzatok állíthatók elő. Ezen tulajdonságok az eszköz komplex működését teszik lehetővé alacsony energiafogyasztás és kis méret mellett.

Az adattároláson túl a rezisztív kapcsolók egyik legígéretesebb alkalmazási területe a neurális hálózatok megvalósítása, ahol a szinapszisokat egy-egy rezisztív kapcsoló testesítené meg [13]. Gyorsasága és nem illékony tulajdonsága lehetőséget kínál újfajta memóriák létrehozására például a DRAM és a FLASH-memória közötti tartományban (Storage Class Memory) [14]. Továbbá felhasználásukkal logikai kapuk valósíthatók meg, amely a Neumann-architektúrától különböző számítógép megalkotását teszi lehetővé [15].

Tézispontokhoz kapcsolódó publikációk

- [1] C. Nef, L. Pósa, P. Makk, W. Fu, A. Halbritter, C. Schönenberger, and M. Calame, *High-yield fabrication of nm-size gaps in monolayer CVD graphene*; *Nanoscale*, **6**, 7249–7254 (2014)
- [2] A. Gubicza, D. Manrique, L. Pósa, C. Lambert, G. Mihály, M. Csontos, and A. Halbritter, *Asymmetry-induced resistive switching in Ag-Ag₂S-Ag memristors enabling a simplified atomic-scale memory design*; *Scientific Reports*, **6**, 30775 (2016)
- [3] M. El Abbassi¹, L. Pósa¹, P. Makk, C. Nef, K. Thodkar, A. Halbritter, and M. Calame, *From electroburning to sublimation: substrate and environmental effects in the electrical breakdown process of monolayer graphene*; *Nanoscale*, **9**, 17312–17317 (2017)
- [4] L. Pósa, M. El Abbassi, P. Makk, B. Sánta, C. Nef, M. Csontos, M. Calame, and A. Halbritter, *Multiple Physical Time Scales and Dead Time Rule in Few-Nanometers Sized Graphene–SiO_x–Graphene Memristors*; *Nano Letters*, **17**, 6783–6789 (2017)

¹A szerzők egyenlő mértékben járultak hozzá ehhez a munkához.

Irodalomjegyzék

- [5] V. V. Zhirnov, R. K. Cavin, J. A. Hutchby, and G. I. Bourianoff, *Limits to binary logic switch scaling - a gedanken model*; Proceedings of the IEEE, **91**, 1934–1939 (2003)
- [6] L. Chua, *Memristor-The missing circuit element*; IEEE Transactions on Circuit Theory, **18**, 507–519 (1971)
- [7] L. Chua, *Resistance switching memories are memristors*; Applied Physics A, **102**, 765–783 (2011)
- [8] F. Prins, T. Hayashi, B. J. A. de Vos van Steenwijk, B. Gao, E. A. Osorio, K. Muraki, and H. S. J. van der Zant, *Room-temperature stability of Pt nanogaps formed by self-breaking*; Applied Physics Letters, **94**, 123108 (2009)
- [9] A. Barreiro, H. S. J. van der Zant, and L. M. K. Vandersypen, *Quantum Dots at Room Temperature Carved out from Few-Layer Graphene*; Nano Letters, **12**, 6096–6100 (2012)
- [10] F. Prins, A. Barreiro, J. W. Ruitenbergh, J. S. Seldenthuis, N. Aliaga-Alcalde, L. M. K. Vandersypen, and H. S. J. van der Zant, *Room-Temperature Gating of Molecular Junctions Using Few-Layer Graphene Nanogap Electrodes*; Nano Letters, **11**, 4607–4611 (2011)
- [11] S. H. Jo and W. Lu, *CMOS Compatible Nanoscale Nonvolatile Resistance Switching Memory*; Nano Letters, **8**, 392–397 (2008)
- [12] J. G. Simmons, *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*; Journal of Applied Physics, **34**, 1793–1803 (1963)
- [13] G. W. Burr et al., *Neuromorphic computing using non-volatile memory*; Advances in Physics: X, **2**, 89–124 (2017)
- [14] R. F. Freitas and W. W. Wilcke, *Storage-class memory: The next storage system technology*; IBM Journal of Research and Development, **52**, 439–447 (2008)

- [15] J. Borghetti, G. S. Snider, P. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, '*Memristive*' switches enable '*stateful*' logic operations via material implication; *Nature*, **464**, 873 (2010)