

Kapcsolási jelenségek nanométeres skálájú,  
 $\text{Ag}_2\text{S}$  alapú kontaktusokban  
Ph.D. téziszfüzet

GUBICZA ÁGNES  
Témavezető: Prof. MIHÁLY GYÖRGY

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Fizikai Intézet  
Fizika Tanszék  
(2016)

## A kutatások előzménye

A napjainkban széles körben elterjedt félvezető alapú eszközök további miniatürizációja számos nehézségbe ütközik mind az alkalmazott anyagok fizikai tulajdonságait, mind a gyártási eljárásokat tekintve. Így a számítási sebesség és az adattároló kapacitások növelésére irányuló piaci verseny új típusú architektúrák fejlesztését követeli meg. Szilárd elektrolitokban lezajló reverzibilis elektrokémiai reakciók során hangolható ellenállású, fémes elektródák közötti atomi méretű kontaktusok alakíthatók ki [Waser, 2009]. Az ilyen rendszerekben publikált eredmények alapján ez a technika ígéretes alternatívát jelent a jelenleg forgalomban lévő eljárásokkal szemben.

A fenti, rezisztív memória egység – vagy más néven memrisztor – ellenállása a kapcsolási küszöböt meghaladó gerjesztő feszültséggel változtatható. Az aktuális állapot kiolvasása alacsonyabb jelszinteken történik, ami a beírt információt nem változtatja meg. Ezek az eszközök nemcsak számítástechnikai alkalmazásokban hanem az emberi idegrendszer modellezésében is felhasználhatók [Ohno, 2011].

A disszertációban bemutatott munka az  $\text{Ag}_2\text{S}$  szilárd elektrolitban lezajló ellenállás-változási folyamatokra koncentrál. Ez az anyag tömbi állapotban szigetelő, azonban a nanométeres mérettartományban ionos és elektromos vezetést mutat. Ebben az anyagban a vezető csatorna felépülését elektrokémiai fémesezéssel magyarázhatjuk. Az  $\text{Ag}_2\text{S}$  réteget egy elektrokémiaailag inert és aktív elektróda közé helyezve, majd az elektródákra megfelelő feszültséget kapcsolva fémes szálak építhetők a szigetelőben.

A kutatásaim közvetlen előzményeit jelentő mérések vékony, 20-30 nm rétegvastagságú  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ban fémes állapotok közti kapcsolásokat mutattak szoba- és kriogén hőmérsékleten egyaránt [Geresdi, 2011]. Az ellenállás-változás a kontaktus átmérőjének 2-5 nm közötti változása okozza.

## Célkitűzések

Az  $\text{Ag}_2\text{S}$ -ben kialakuló vezető csatornákat ezüst atomok és ezüstben gazdag  $\text{Ag}_2\text{S}$  szigetek alkotják. A szakirodalomban olvasható tanulmányok a csatornák teljes felépülését és megszakadását vizsgálják, ahol a nagy ellenállású állapotok általában  $1\text{ M}\Omega$ -nál nagyobb ellenállásúak. Egy ilyen rendszer a szórt kapacitások miatti RC időállandóból adódóan csak lassú változásokra képes, ezért doktori munkám során alacsonyabb ellenállások közötti kapcsolásokat, a teljesen felépült csatorna ellenállásának kontrollált változtatását vizsgáltam. Ez a korábban ismeretlen terület egy erősen nemegyensúlyi rendszerben lezajló folyamatok feltérképezését jelentette. A kapcsolat dinamikáját a nagyfrekvenciás működéstől a hosszú távú stabilitásig tanulmányoztam, Ag és PtIr elektródák alkalmazásával. Ag/ $\text{Ag}_2\text{S}$ /Ag cellákban vizsgáltam az ellenállás-változás polaritásfüggését, hogy felmérjem az inert elektróda kiiktatásával megvalósítható, egyszerűbb litográfias előállítás lehetőségét. Vizsgáltam továbbá, hogy a feszültség-áram karakterisztikák fontosabb paramétereit hogyan befolyásolja a kontaktusok környezetében fejlődő Joule-hő, és ez hozzásegített ahhoz, hogy a kapcsolást kiváltó fizikai folyamatokat meghatározzam.

## Vizsgálati módszerek

Szilícium hordozóra párologtatott ezüst vékonyrétegeket kén atmoszférába helyeztem, a kénezési idő változtatásával különböző vastagságú ezüst-szulfid réteg jött létre a felületen. A mérések döntő többségét STM (Scanning Tunneling Microscopy) geometriában végeztem, azaz az Ag/ $\text{Ag}_2\text{S}$  rétegstruktúrához nagyon finoman hozzáérintettem egy hegyes tűt. A kapcsolásért felelős fizikai folyamat feltérképezése miatt 4.2 K valamint szobahőmérséklet közötti széles hőmérséklet-tartományban végzett mérésekre volt szükség, amihez úgynevezett VTI

-ba (Variable Temperature Inset) helyezett mintatartót használtam. Kísérleteket végeztem a mechanikailag kontrollált törőkontaktus technika felhasználásával is, ahol az ezüst szál in-situ és ex-situ kénezésével alakítottam ki Ag/Ag<sub>2</sub>S/Ag kontaktusokat.

A mérések végrehajtásához C# és LabView programnyelveken mérésvezérlő programokat írtam, melyek képesek a mintát pozicionáló piezoelektromos mozgatók automatikus vezérlésére, ezáltal kontaktusok kialakítására. Továbbá kommunikálnak a mérőműszerekkel, mint például a jelgenerátorral, oszcilloszkóppal, adatgyűjtő kártyával. A mért adatsorokat és a kiértékelésükhöz szükséges műszerbeállításokat ascii formátumú fájlokba írják. A kiértékeléseket az aktuális feladathoz írt Matlab kódok segítségével végzem el.

## Új tudományos eredmények

Doktori munkám főbb eredményeit az alábbi tézispontokban foglaltam össze.

1. Építettem egy szobahőmérsékleten működő, háromdimenziós pozicionálásra alkalmas pontkontaktus mérőrendszert. A fejlesztés magában foglalta a mintatartó tervezését, a mérésvezérlés programozását és gyors detektálást lehetővé tevő elektronika alkalmazását is. A berendezéssel tanulmányoztam az Ag és PtIr elektródák között elhelyezkedő Ag<sub>2</sub>S vékonyrétegben kialakuló fémes vezetési csatornák ellenállásának változását, és 10 ns-os bipoláris feszültségpulzusok alkalmazásával reprodukáló kapcsolásokat hoztam létre. Egy unipoláris, egyedi tervezésű pulzusgenerátor segítségével megmutattam, hogy jelentős ellenállás-változást váltható ki nagyon rövid, 500 ps félértékszélességű pulzusokkal is. [O1]
2. Ag/Ag<sub>2</sub>S/PtIr kontaktusokban létrejövő rezisztív kapcsolások

dinamikáját tanulmányozva megmutattam, hogy - rögzített  $R_{OFF}/R_{ON}$  arány esetén - a meghajtó jel amplitúdóját lineárisan növelve a kapcsolási folyamat exponenciálisan felgyorsul. Ez az összefüggés a frekvenciatartomány hat nagyságrendjén keresztül érvényes. Megmutattam, hogy a memrisztív cellára és a vele sorba kapcsolt hagyományos ellenállásra állandó feszültséget kapcsolva a cella ellenállása időben erősen nemlineáris módon változik: nagy feszültség hatására gyors ellenállás-változás megy végbe, míg alacsony feszültségjel lassú változást kelt. Így időben elnyújtottan, akár 11 nagyságrenden keresztül is megfigyelhető az átmenet. Ebből következően a kapcsolást nem lehet egyetlen, jól meghatározott időállandóval jellemezni. Az  $R_{OFF}/R_{ON}$  arány meghajtástól való függése és az ellenállás időbeni változása közötti közvetlen kapcsolatot numerikus számításokkal támasztottam alá. A szimuláció minden paraméterét mérési adatok alapján határoztam meg. [O2]

3. Ag/Ag<sub>2</sub>S/Ag struktúrákban vizsgáltam az ellenállás változásának a feszültség polaritásától való függését. Az általánosan elfogadott modellek a kapcsolási irány polaritásfüggését az aktív és passzív elektródák anyagi aszimmetriájának tulajdonítják. Ezzel ellentétben azt tapasztaltam, hogy a polaritástól való függést kizárólag a kontaktus körüli elektromos tér inhomogenitása okozza, ami az elektródák geometriai aszimmetriájától származik. A kísérleti megfigyelést molekuladinamikai szimulációk is alátámasztják. Az aszimmetrikus elrendezés miatt az STM geometriában végzett mérések során a kapcsolási irány jól meghatározott, abban az esetben is, ha Ag tűt használunk az Ag<sub>2</sub>S/Ag minta vizsgálatához. A mechanikai törőkontaktus technikával elszakított, majd kénezett ezüst szál újbóli összeérintésével kialakuló Ag/Ag<sub>2</sub>S/Ag struktúrában a kapcsolási irány viszont véletlenszerűen változik a szakadáskor

kialakuló geometriai elrendeződés sztochasztikus jellege miatt. [O4]

4. A hőmérséklet függvényében végzett mérésekkel feltérképeztem a környezeti hőmérséklet és a felszabaduló Joule-hő Ag/Ag<sub>2</sub>S/PtIr cellák feszültség-áram karakterisztikáinak tulajdonságaira gyakorolt hatását. Méréseim megmutatták, hogy az ON és az OFF állapotok fémes jellege kriogén hőmérsékletekig megmarad, míg a kapcsolási küszöbfeszültségek a hőmérséklet csökkenésével emelkednek. Ez utóbbi a viselkedés a kontaktus körül felszabaduló Joule-hő által kiváltott strukturális fázisátalakulás szerepére utal: az Ag<sub>2</sub>S-ban magas hőmérsékleten kialakuló argentit fázisban az ezüst ionok mobilitása megnő, így a vezető szál felépülése/lebomlása felgyorsul. A kísérletek alapján ellenállás-változásért felelős fizikai folyamat a termikusan aktivált, elektromos tér jelenlétében meginduló ionvándorlás. [O3]

## **Az eredmények hasznosítása**

Az ezüst-szulfidban kialakított vezető csatornák ellenállása analóg módon, GHz-es frekvenciával optimális feszültség és áram értékekkel változtatható, átmérőjük a litográfia felbontása alatti néhány nanométeres tartomány. Ezek a tulajdonságok mind elméleti, mind gyakorlati szempontból nagy jelentőségűek, mivel az ilyen eszközökre épülő gyors és kompakt memóriák számítógépes adattároláson túl neurális hálózatok modellezésére is alkalmasak. Más anyagokkal kombinálva különböző szenzorokban, például fényérzékelésben is felhasználható az effektus. Memrisztorokból felépített áramkörökkel logikai kapuk valósíthatóak meg, ezáltal a műveletek végzése és az adatok tárolása közös platformra integrálható [Yang, 2013]. Így a von Neumann típusú számítógépekhez képest egy új, hibrid rendszer megvalósítása válik lehetővé.

## A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [O1] Attila Geresdi, Miklós Csontos, Agnes Gubicza, András Halbritter and György Mihály. *A fast operation of nanometer-scale metallic memristors: highly transparent conductance channels in  $Ag_2S$  devices*. *Nanoscale* **6**, 2613 (2014).
- [O2] Agnes Gubicza, Miklós Csontos, András Halbritter and György Mihály. *Non-exponential resistive switching in  $Ag_2S$  memristors: a key to nanometer-scale non-volatile memory devices*. *Nanoscale* **7**, 4394 (2015).
- [O3] Agnes Gubicza, Miklós Csontos, András Halbritter and György Mihály. *Resistive switching in metallic  $Ag_2S$  memristors due to a local overheating induced phase transition*. *Nanoscale* **7**, 11248 (2015).
- [O4] Agnes Gubicza, Dávid Zs. Manrique, László Pósa, Colin J. Lambert, György Mihály, Miklós Csontos and András Halbritter. *Asymmetry-induced resistive switching in  $Ag-Ag_2S-Ag$  memristors enabling a simplified atomic-scale memory design*. *Scientific Reports* **6**, 30775 (2016).

## Irodalmi hivatkozások listája

- [Waser, 2009] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot. *Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges*. *Advanced Materials*, **21**, 2632 (2009).
- [Ohno, 2011] T. Ohno, T. Hasegawa, T. Tsuruoka, K. Terabe, J. K. Gimzewski, and M. Aono. *Short-term plasticity and long-term potentiation mimicked in single inorganic synapses*. *Nature Materials*, **10**, 591 (2011).
- [Geresdi, 2011] A. Geresdi. *Local probing of electronic transport with point contact Andreev reflection measurements*. PhD thesis, BUTE (2011).
- [Yang, 2013] Y. Yang and W. Lu. *Nanoscale resistive switching devices: mechanisms and modeling*. *Nanoscale*, **5**, 10076 (2013).