

Atomi folyamatok rezisztív kapcsolókban: fluktuációktól a reverzibilis atomi átrendeződésekig

TÉZISFÜZET

Nyáry Anna

Témavezető: Dr. András Halbritter

Fizika Tanszék

Fizikai Intézet

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Budapest, 2024



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Tartalomjegyzék

1. A kutatások előzménye	1
2. Célkitűzések	2
3. Vizsgálati módszerek	3
4. Új tudományos eredmények	4
5. Hivatkozások	6

1. A kutatások előzménye

A történelem során a mesterséges intelligencia (MI), az emberi gondolkodás gépesítése mindig is izgalmas kihívás volt. Az első számítógépek korában a gondolkodó gépek megalkotása egyre inkább elérhetőnek tűnt. A múlt század végére az IBM által épített Deep Blue szuperszámítógép legyőzte a sakkvilágbajnokot. 2015-ben az AlphaGo legyőzte a világbajnokot Go-ban, egy olyan játékban, amelyet korábban az MI számára túl nagy kihívásnak tartottak [1]. Bár ezek az eredmények ígéretesek, a mesterséges intelligencia mindennapi alkalmazása hatalmas adatmennyiség feldolgozását igényli, ami korlátozza a számítási sebességet és nagy energiafogyasztást eredményez. Alternatív megoldás lehet a hagyományos von Neumann-architektúra megközelítés felváltása neuromorfikus számítástechnikával, melyet az emberi agy működési elve inspirált; ez a koncepció azonban alapjaiban új technológiák kifejlesztését igényli.

A neuromorfikus számítástechnikában az újszerű megközelítések közé tartoznak a különböző rezisztív memóriák, például a memrisztorok. A memrisztorok általánosan véve kétpólusú ellenállásváltozáson alapuló kapcsolóeszközök, amelyeket az angol (*memory-resistor*) mozaikszó után neveztek el. Ezek az eszközök feszültségjel ráadásával kapcsolhatók az ellenállásállapotok között, nem-illékony módon. Habár már korábban is volt néhány tanulmány, amely nanoméretű eszközök rezisztív kapcsolásáról számolt be, a memrisztorok területe 2008-ban kapott lendületet Strukov és társai publikációjának köszönhetően [2]. A szerzők egy olyan fizikai modellt javasoltak, amely a már publikált rezisztív kapcsoláson alapuló eszközöket összekapcsolja a memrisztorok 1971-ben, a villamosmérnöki tudományokban meghatározott fogalmával [3]. Az rezisztív kapcsolásért felelős fizikai mechanizmus és az abban részt vevő anyagok szerint a memrisztorokat számos kategóriába sorolják. A memrisztorok széleskörű kutatása megmutatta, hogy ezen eszközök hatalmas potenciállal rendelkeznek, és akár a hagyományos CMOS és a Moore-törvényt meghaladó technológiát jelenthetnek az alkalmazásokat tekintve [4]. Nagy sebességük, stabilitásuk és kiváló adattárolási sűrűségük következtében alkalmasak a nem-illékony adattárolásra. Az alacsony energiafogyasztás és az analóg ellenállás hangolásának lehetősége alapján kiváló jelöltek a neuromorfikus számítástechnikában. Maga az *International Roadmap for Devices and Systems 2022-es* kiadása is

ígéretes jelölteként sorolja fel a memrisztorokat az analóg *in-memory computing* ¹ területén, és 2028-ra a neuromorf alkalmazásokba való integrálásukat vetíti előre [5].

A memrisztorok jelentős részénél a két elektróda között nanoméretű fémszál, úgynevezett filamentum alakul ki. Az eszközre feszültséget kapcsolva a filamentum átmérője, és így a vezetőképessége is állítható. A filamentum legkeskenyebb részének átmérője közel eshet az atomi méretskálához, így az atomi folyamatok fontos szerepet játszhatnak a memrisztorok működésében. Ezen atomi folyamatok vizsgálata adja kutatásom fő motivációját, kétféle megközelítést alkalmazva.

Egyrészt, bár a memrisztorok kapcsolását az aktív tartományban különböző folyamatok, pl.: elektrokémiai fémesezés (ECM) és vegyértékváltozáson alapuló mechanizmusok is vezérelhetik, alapvetően más fizikai folyamatok is okozhatnak reverzibilis atomi átrendeződéseket, mint például a feszültségindukált atomi kapcsolás, amely jól ismert jelenség az atomi méretű tiszta fémvezetékben, amelyekből hiányzik a memrisztorokra jellemző ionos befoglalómátrix.

Másrészt, a memrisztív filamentumban lévő egyes atomok fluktuációja jelentős ellenállásajt okozhat. A mindennapi életben a zaj bármely mért jelet kísérő zavaró hatásnak tekinthető. Rolf Landauer szavai, miszerint „A zaj a jel” [6] azonban arra emlékeztetnek bennünket, hogy a zajspektroszkópia értékes információforrás lehet a vizsgált rendszert illetően, amelyhez az átlagos vezetési tulajdonságok vizsgálatán keresztül nem férünk hozzá. A zajspektroszkópiai mérések sokoldalúan felhasználhatók a transzportjelenségek fizikájának megértéséhez. Míg a Johnson-Nyquist és a sörétzaj meglehetősen jól ismert, addig az $1/f$ -típusú zaj [7, 8] eredetével kapcsolatban még mindig vannak bizonytalanságok. Az egyensúlyi állapotú atomi fluktuációk mellett a memrisztív eszközök alkalmazása során különösen fontosak a feszültségindukált fluktuációk.

2. Célkitűzések

A kutatócsoportunk korábbi tanulmányai Ag_2S -alapú ECM-cellák atomi skálájú kapcsolásáról számoltak be, amelyek alapvetően különböznek a hagyományos memrisztoros kapcsolásoktól [9, P1]. Ezen eredmények alapján egyértelmű, hogy az atomi kapcsolás nem korlátozódik a tiszta fém nanovezetékekre, valamint a hagyományos ECM-cellákban is fontossá válhat az atomi méretskálák elérését követően. Éppen ezért alapvető fontosságú a tiszta atomi és az ECM-típusú kapcsolás közötti különbségek feltárása, valamint az előbbi jelenséget meghatározó fizikai mechanizmusok megértése. Bár anyagcsaládok széles skálája mutat ECM-típusú kapcsolást, az Ag aktív anyagként kiemelkedő szerepet játszik ezen eszközökben, amelyet a tisztán atomi kapcsolás szempontjából még nem vizsgáltak. Ennek érdekében úgy döntöttem, hogy a nagy tisztaságú ezüst nanovezeték atomi kapcsolását összehasonlítom az AgI-alapú ECM-típusú rezisztív kapcsolási jellemzőkkel (Sánta Botond és Molnár Dániel mérései), azzal a céllal, hogy a kétféle jelenséget kétségbevonhatatlan megkülönböztethessem. A kvantitatív elemzésem során a küszöbfeszültség - vagyis

¹Olyan architektúra, amelyben a számításokat és az adattárolást magában a memóriában végzi el a rendszer

az egyik vezetőképességi állapotból a másikba való átmenet jellegzetes feszültség - ciklusonkénti és eszközök közötti variabilitását, valamint frekvenciafüggését (feszültség-idő dilemma) vizsgáltam.

A tiszta atomi kapcsolások mélyebb megértéshez áttekintettem a szakirodalomban található atomi átrendeződések elméleti leírásait. A [10] hivatkozásban publikált fononmódus pumpálásán alapuló modell által inspirálva egy hasonló, de lényegesen egyszerűbb modellt javasoltam a [11] tanulmány alapján azzal a céllal, hogy leírjam a tiszta atomi kapcsolásnál tapasztalható küszöbfeszültség jelentős, ciklusonkénti sztochasztikus változását és viszonylag gyenge frekvenciafüggését.

A tiszta atomi kapcsolat nagy statisztikai elemzését mechanikailag kontrollálható, bemetszett vezeték (*notched-wire*) alkalmazó törőkontaktusos (MCBJ) mintákkal végeztem (ennek részleteit lásd a következő szakaszban), amelyek ideálisak a nagy ismétlésszámú mérésekhez, de némileg korlátozott stabilitással rendelkeznek. Ezzel szemben a nanofabrikált MCBJ-minták kiváló stabilitást biztosítanak, ami akár szobahőmérsékleten is lehetővé teszi a tiszta atomi kapcsolat megfigyelését ezüstben. Az oxigénérzékeny Ag mint anyag kijelölése ugyanakkor kihívást jelent a szokásos litográfiai eljárásokra nézve, mivel azok nem kompatibilisek az érzékeny fém vékonyréteggel. Ezen akadály leküzdésére kutatásom során részt vettem egy alternatív, nemoxidáló mintakészítési módszer kidolgozásában, melynek eredményeképpen egy olyan mintát mutattam be, amely szobahőmérsékleten is kiváló stabilitással rendelkezik.

A kapcsolatban részt vevő atomi átrendeződések mellett fontos megérteni az atomi szintű fluktuációkat is, mivel ezek fontos szerepet játszanak a vezetőképesség (ellenállás) zajának létrejöttében, amelyek az $1/f$ -típusú zaj forrását adják. Méréseimhez fontos motivációt adtak a kutatócsoportunkban Ta_2O_5 -alapú pásztázó alagútmikroszkópiás (STM) pontkontaktusokon megfigyelt érdekes zajeredmények, amelyeket még nem vizsgáltunk meg teljes mértékben. Maga a kiválasztott anyag kifejezetten előnyös, amennyiben feszültségfüggő zaj vizsgálatát kívánjuk elvégezni, köszönhetően a stabil memrisztorműködésnek és az ideális, lineáris áram-feszültség karakterisztikának. Jómagam ezzel szemben azonban úgy döntöttem, hogy keresztaszlas kialakítású Ta_2O_5 -alapú mintákat vizsgálok. A keresztaszlas eszközök előnye, hogy nélkülözhetetlenek a hardveres neurális hálózatok felépítéséhez, ezért fontos előrelépést jelentenek az STM pontkontaktusos technológiához képest. A zajspektroszkópiai mérések motivációja nem csupán a részletes zajkarakterizáció, hanem hogy kellő információt kapjunk a rendszerről azzal a hosszú távú céllal, hogy javaslatot tehesünk a Ta_2O_5 -alapú memrisztorok zajmentesítési stratégiájára.

3. Vizsgálati módszerek

Méréseim a tiszta atomi kapcsolat tanulmányozására az atomi méretű nanovezetékek létrehozására széles körben alkalmazott technikát használták, a mechanikusan kontrollálható törőkontaktus (MCBJ) elrendezést, amely nemcsak nagy stabilitást eredményez, hanem a nanovezetékek törése alacsony hőmérsékleti körülmények között friss és tiszta felületet biztosít, amely ideális a nagy tisztaságú mérésekhez. A mintakészítési technika alapján kétféle MCBJ mintát különböztetünk meg, mindkettőt felhasználtam a munkám során: a robusztusabb bemetszett fémszálás

[12, 13] és az ennél körülményesebb nanofabrikált (litográfias) [14, 15] eljárással készített MCBJ minták. Előbbi kialakításban a fémszál, utóbbiban a vékonyréteg struktúra alkot egy nagy tisztaságú szabadon álló hidat a minta közepén, amely egy hárompontos befogatásban a lapka hajlításával vékonyítható el kontrollált módon. A bemetszett MCBJ-minták készítése némi gyakorlati tapasztalatot igényel, de könnyen megtanulható, és a minták egy nap alatt elkészíthetők. A minta előkészítésekor két ragasztócseppet viszünk fel méretre vágott rugalmas foszfor lapkára, és ezekbe egy Ag fémszálat nyomunk bele. A fémszálat kézzel, egy éles borotvapengével bevágjuk, amely előre kijelöli a töréspontot.

A vékonyrétegű MCBJ-mintákat nanolitográfias mintakészítési eljárással készítik. Ezek kiváló mechanikai stabilitást biztosítanak, lehetővé téve akár szobahőmérsékleten végzett, hosszan tartó kvantumtranszport-méréseket is. A korábban bemutatottak szerint azonban a könnyen oxidáló fémek használata kihívás jelent a szokásos litográfiai eljárásnál, ugyanis az oxigénplazma maratással végrehajtott felfüggesztési lépés az érzékeny fém vékonyréteget is tönkretesz. Munkám során részt vettem egy alternatív, nemoxidáló mintakészítési módszer kidolgozásában, amellyel leküzdhető ez az akadály, és amely egy további reziszt réteget alkalmazva, elektronsugaras litografiával éri el a felfüggesztett hidat.

Kutatásom másik irányvonalát a zajspektroszkópiai mérések adták, melyeknek célja a nanolitografiával létrehozott Ta/Ta₂O₅/Pt keresztaszalás eszközök alapos jellemzése volt. A rendkívül alacsony zajszintek mérése változatos technikai kihívásokat jelent. A kifinomult mérési elrendezés magában foglalja a minta, a csatlakozók és a kábelek megfelelő árnyékolását, egy függvénygenerátoros feszültségforrást, egy alacsony zajszintű áramerősítőt és egy nagy felbontású digitalizáló adatgyűjtő kártya. A zajmérések kiértékelése során a fizikailag releváns zajt el kell különíteni az instrumentális és a termikus zajtól, hogy csak az 1/*f*-típusú vezetési zaj okozta többletzajt vizsgálhassuk. A kutatásomban végzett feszültségfüggő zajspektroszkópiai mérésekhez kifinomult mérésvezérlő rendszerre, valamint a zajspektrumok általános kiértékelésére szolgáló kiterjedt kiértékelő szoftverre van szükség.

4. Új tudományos eredmények

I **Tiszta Ag atomi kapcsolók részletes statisztikai elemzését végeztem, majd egy fononmódusok pumpálásán alapuló elméleti modellt javasoltam az eredmények leírására, és megmutattam az alapvető különbségeket egy AgI-alapú elektrokémiai fémesedésen alapuló memrisztív rendszerhez képest [P2].** A tiszta Ag atomi kapcsolókat nagy tisztaságot garantáló alacsony hőmérsékleti, bemetszett vezeték alkalmazó, mechanikailag kontrollálható törőkontaktus elrendezésben vizsgáltam, ami lehetővé tette a tiszta atomi kapcsolat sajátos tulajdonságainak elemzését. A kapcsolási jellemzők részletes összehasonlításához elektrokémiai fémesedésen alapuló memrisztorokon végzett méréseket használtam fel, mely rávilágított a tiszta atomi kapcsolat küszöbfeszültségének ciklusról ciklusra megjelenő sztochaszticitására és gyengébb frekvenciafüggésére. Kimutattam, hogy az egyszerű, egyetlen fononmódus feszültség általi pumpálásán alapuló elméleti megközelítés konzisztens leírást ad a kísérleti megfigyelésekre, azaz kvantitatív

módon írja le a küszöb feszültség ciklusról ciklusra történő sztochasztikusságát és gyenge frekvenciafüggését.

II Optimalizáltam egy nemoxidáló mintakészítési módszert a nanofabrikált mechanikailag kontrollálható törőkontaktus létrehozására, és ezt követően sikeres karakterizációs méréseket végeztem nanofabrikált Ag mintákon [P3]. Implementáltam és optimalizáltam egy mintakészítési módszert oxigénérzékeny fém-elektrodákkal megvalósított mechanikailag kontrollálható törőkontaktusok létrehozásához. Az eljárással számos nanofabrikált törőkontaktusos Ag mintát készítettem, melyet a szakirodalomban korábban nem publikáltak. A mintákon részletes karakterizációs méréseket végeztem szobahőmérsékleten, vákuumban. A törőkontaktusok ismételt elszakítása egyértelmű platókat mutat az egyatomos Ag vezetékre jellemző $1 G_0$ vezetőképességnél. A minták kiváló stabilitást mutatnak, még a mechanikailag legérzékenyebb alagúteffektuson alapuló transzporttartományban is. Végezetül a mintakészítés alkalmazhatóságára elvi igazolást mutató tiszta atomi kapcsolást figyeltem meg szobahőmérsékleten.

Feltérképeztem a Ta_2O_5 keresztaszalmas memrisztorok egyensúlyi állapotban mért zajtérképét, valamint vizsgáltam a teljes ciklust lefedő kapcsolási dinamikát, mely egyrészt óriási variabilitást mutat eszköztől eszközre az egyensúlyi zajban, másrészt a kapcsolást megelőző prekursor (előjelző) jelenséget mutat a nemegyensúlyi tartományban; ezen eredmények alapján egy küszöb feszültség alatti zajmentesítési stratégiát javasoltam [P1]. A Ta_2O_5 -alapú keresztaszalmas minták egyensúlyi feszültségtartománybeli zaját karakterizáltam széles vezetőképesség-tartományban, amelyet tetemes eszközök közötti variabilitás jellemez. Mindemellett a zajtérkép eltérést mutat a korábbi Ta_2O_5 -alapú pásztázó alagútmikroszkópos pontkontaktus mérésekhez képest, amit a keresztaszalmas rendszerben az egyedi domináns fluktuátorok fokozott szerepének tulajdonítok. Bemutattam a kapott egyensúlyi zajtérkép és a többszintű programozási alkalmazások felbontási határa közötti releváns kapcsolatot. Ezután a teljes kapcsolást leíró zajmérésekkel részletesen vizsgáltam a kapcsolási dinamikát, amellyel egyensúlyi zaj esetén nagy ciklusok közötti zajszórást, míg a nemegyensúlyi, kapcsolást megelőző állapotban pedig prekursor zajjelenséget tártam fel. A nemegyensúlyi állapot relatív zaj-növekedésével összefüggően egy kapcsolási küszöbérték alatti ciklikus stratégiát javasoltam a zajmentesítésre, és bemutattam annak lehetőségeit a célzott zajhangolási alkalmazásokban.

5. Hivatkozások

A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [P1] A. Nyáry, Z. Balogh, B. Sánta, G. Lázár, N. J. Olalla, J. Leuthold és M. Csontos, “Benchmarking stochasticity behind reproducibility: denoising strategies in Ta₂O₅ memristors”, To be submitted (2024).
- [P2] A. Nyáry, Z. Balogh, M. Vigh, B. Sánta, L. Pósa és A. Halbritter, “Voltage-time dilemma and stochastic threshold-voltage variation in pure-silver atomic switches”, *Physical Review Applied* **21**, 014027 (2024).
- [P3] A. Nyáry, A. Gubicza, J. Overbeck, L. Pósa, P. Makk, M. Calame, A. Halbritter és M. Csontos, “A non-oxidizing fabrication method for lithographic break junctions of sensitive metals”, *Nanoscale Advances* **2**, 3829–3833 (2020).

További tudományos közlemények

- [O1] A. Magyarkuti, K. P. Lauritzen, Z. Balogh, A. Nyáry, G. Mészáros, P. Makk, G. C. Solomon és A. Halbritter, “Temporal correlations and structural memory effects in break junction measurements”, *The Journal of Chemical Physics* **146**, 092319 (2017).

Irodalmi hivatkozások listája

- [1] D. Silver, A. Huang, C. J. Maddison, A. Guez, L. Sifre, G. van den Driessche, J. Schrittwieser, I. Antonoglou, V. Panneershelvam, M. Lanctot, S. Dieleman, D. Grewe, J. Nham, N. Kalchbrenner, I. Sutskever, T. Lillicrap, M. Leach, K. Kavukcuoglu, T. Graepel és D. Hassabis, “Mastering the game of Go with deep neural networks and tree search”, *Nature* **529**, 484–489 (2016).
- [2] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart és R. S. Williams, “The missing memristor found”, *Nature* **453**, 80–83 (2008).
- [3] L. Chua, “Memristor-The missing circuit element”, *IEEE Transactions on Circuit Theory* **18**, 507–519 (1971).
- [4] F. Zahoor, T. Z. Azni Zulkifli és F. A. Khanday, “Resistive Random Access Memory (RRAM): an Overview of Materials, Switching Mechanism, Performance, Multilevel Cell (mlc) Storage, Modeling, and Applications”, *Nanoscale Research Letters* **15**, 90 (2020).
- [5] *International Roadmap for Devices and Systems (IRDS) 2022 Edition*, <https://irds.ieee.org/editions/2022>.
- [6] R. Landauer, “The noise is the signal”, *Nature* **392**, 658–659 (1998).
- [7] S. Kogan, *Electronic Noise and Fluctuations in Solids* (Cambridge University Press, 1996).

- [8] A. Raychaudhuri, “Measurement of $1/f$ noise and its application in materials science”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6**, 67–85 (2002).
- [9] A. Geresdi, A. Halbritter, A. Gyenis, P. Makk és G. Mihály, “From stochastic single atomic switch to nanoscale resistive memory device”, *Nanoscale* **3**, 1504 (2011).
- [10] M. Ring, D. Weber, P. Haiber, F. Pauly, P. Nielaba és E. Scheer, “Voltage-Induced Rearrangements in Atomic-Size Contacts”, *Nano Letters* **20**, 5773–5778 (2020).
- [11] M. Paulsson, T. Frederiksen és M. Brandbyge, “Modeling inelastic phonon scattering in atomic- and molecular-wire junctions”, *Physical Review B* **72**, 201101 (2005).
- [12] J. Moreland és J. W. Ekin, “Electron tunneling experiments using Nb-Sn "break" junctions”, *Journal of Applied Physics* **58**, 3888–3895 (1985).
- [13] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek és L. J. de Jongh, “Experimental observation of the transition from weak link to tunnel junction”, *Physica C: Superconductivity and its applications* **191**, 485–504 (1992).
- [14] C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight és M. A. Reed, “Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon”, *Applied Physics Letters* **67**, 1160 (1995).
- [15] J. M. Van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve és C. Urbina, “Adjustable nanofabricated atomic size contacts”, *Review of Scientific Instruments* **67**, 108–111 (1996).