

06

Мемристорные наноструктуры на основе фазового перехода биграфен/диаман

© Г.Н. Панин,¹ Е.В. Емелин,¹ О.О. Капитанова,^{2,3} В.И. Корепанов,¹ Л.А. Варламова,⁴
Д.О. Климчук,⁴ С.В. Ерохин,⁴ К.В. Ларионов,⁴ П.Б. Сорокин^{1,4}

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

² Московский государственный университет, химический факультет,
119991 Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт, Центр фотоники и 2D-материалов,
141701 Долгопрудный, Московская обл., Россия

⁴ Национальный исследовательский технологический университет МИСИС,
Лаборатория цифрового материаловедения,
119049 Москва, Россия
e-mail: panin@iptm.ru

Поступило в Редакцию 24 октября 2024 г.

В окончательной редакции 24 октября 2024 г.

Принято к публикации 24 октября 2024 г.

Исследованы углеродные наноструктуры на основе локального структурного фазового перехода биграфен/диаман, полученные переносом двух слоев графена на подложку $\text{La}_2\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и облучением их электронным пучком через слой полиметилметакрилата. Облучение структуры привело к локальной функционализации биграфена кислородом и водородом с образованием sp^3 -связей и фазовому переходу биграфен–диаман, предсказанному ранее теоретически. Изменения интенсивности и положения пиков в спектрах комбинационного рассеяния облученного биграфена и увеличение его сопротивления указывают на локальный фазовый переход. Теоретические расчеты модифицированной структуры биграфена на $\text{La}_2\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и экспериментальные измерения доли sp^3 -гибридизованных атомов углерода свидетельствуют об образовании нанокластеров диамана и возможности локального формирования наноструктур, мемристивные состояния которых можно контролировать при малых токах и напряжениях смещения.

Ключевые слова: графен, монослой алмаза, мемристор, электронно-лучевые нанотехнологии, низкоразмерные кристаллы.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59732.359-24

Введение

Необходимость обработки больших объемов информации в реальном времени в системах искусственного интеллекта автопилотируемого транспорта мотивирует разработчиков на создание более энергоэффективных и быстрых элементов компонентной базы микроэлектроники. Процессор DOJO, разработанный в 2021 г. для работы в нейронных сетях искусственного зрения Tesla Autopilot и изготовленный по 7 nm КМОП-технологии (комплементарная металл–оксид–полупроводник), имеет набор плат D1 по 25 микросхем, которые потребляют 15 kW (288 A, 52 V) (рис. 1) [1].

Для выполнения $\sim 10^{18}$ операций в 1 s (1.1 EFLOP) процессору требуется 3000 D1 плат, суммарная мощность потребления которых составляет 45 MW. Годовой максимум потребления электрической мощности, выработанной всеми тепловыми, гидро, атомными, солнечными, ветровыми электростанциями в ЕЭС России в 2021 г. составил ~ 161000 MW, что может обеспечить электрической энергией ~ 3500 автопилотов. Это на порядок меньше числа обычных водителей, находящихся

за рулем на дорогах Санкт-Петербурга (2.5 млн) или Москвы (5 млн) [2]. При этом мозг обычного человека, управляющего автомобилем, потребляет 10–20 W. Приведенные данные указывают на низкую энергоэффективность искусственных систем обработки информации в реальном времени и необходимость их развития.

Появление новых низкоразмерных кристаллов и мемристорных наноструктур, изготовленных на их основе, обладающих уникальными структурными, электронными и оптическими свойствами, позволяет создать электронные и оптоэлектронные устройства с улучшенной энергоэффективностью и скоростью обработки информации. Двумерные кристаллы, подобные графену [3], и ван-дер-ваальсовы гетероструктуры [4] имеют высокую подвижность носителей заряда и покрывают широкий спектральный диапазон поглощения ультрафиолетового, видимого и инфракрасного излучения [5]. Важной особенностью двумерных кристаллов является отсутствие на их поверхности оборванных связей, что позволяет встраивать их в КМОП интегральные схемы, формируя бездефектные интерфейсы. На основе КМОП технологии были продемонстрированы высокоэффектив-

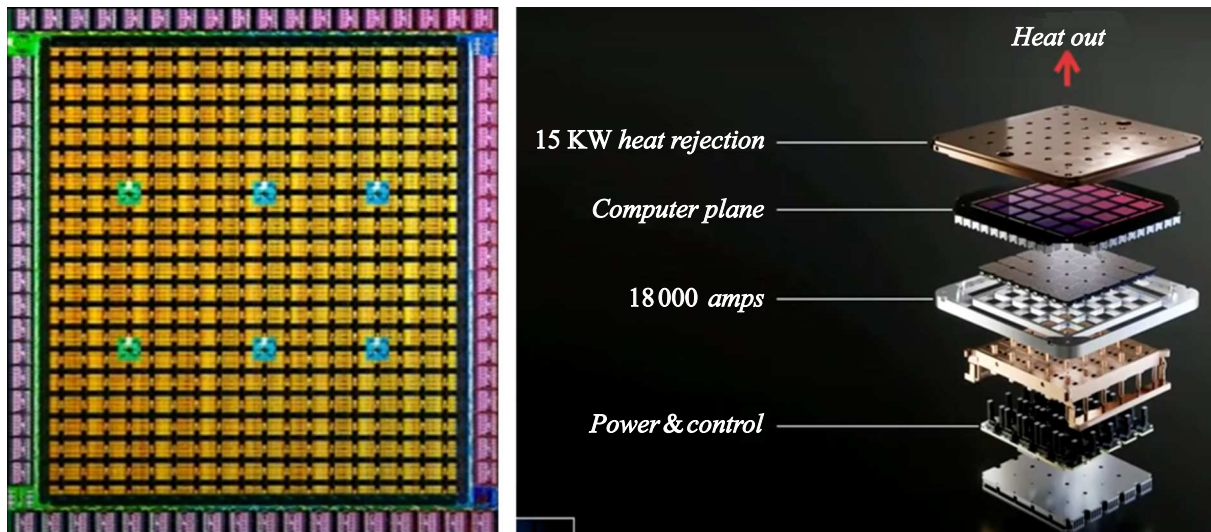


Рис. 1. Платы по 25 микросхем с процессорами DOJO для работы в нейронных сетях для распознавания образов в системе искусственного интеллекта Tesla Autopilot (слева). Мощность каждой платы (справа) — 15 kW.

ные фотосенсоры с высоким разрешением и чувствительностью в широком диапазоне от 300 nm до 2 μ m [6].

Двумерные кристаллы демонстрируют также сверхбыстрые фотоиндуцированные структурные фазовые переходы [7–11]. Например, обратимый фотоиндуцированный фазовый переход в MoS₂ из полупроводниковой фазы 2H в металлическую фазу 1T (рис. 2) может происходить за сверхкороткие времена в диапазоне фемтосекунд [12].

На основе такого перехода было продемонстрировано динамическое переключение фотомемристорной структуры MoS₂ QDNS (двумерные нанокристаллы с квантовыми точками) [13,14]. Фотомемристивные состояния, связанные с 2H- и 1T-фазами, хорошо контролируются светом с длиной волны 532 nm и напряжением смещения 1.7 и 2.7 V [13]. Резистивное переключение наблюдалось также в электрическом поле в структуре оксида графена (ОГ) [15–18]. При малых напряжениях смещения

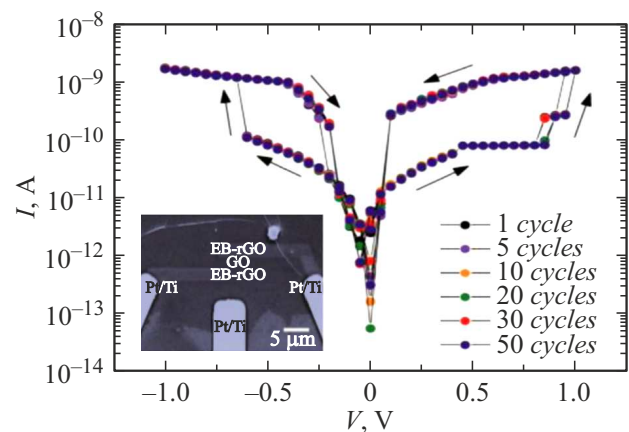


Рис. 3. ВАХ мемристорной наноструктуры PtTi/rGO/GO/rGO/PtTi, сформированной электронным пучком (вставка) и циклическое переключение резистивных состояний, связанных с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией атомов углерода, напряжением смещения 0.8–0.9 V.

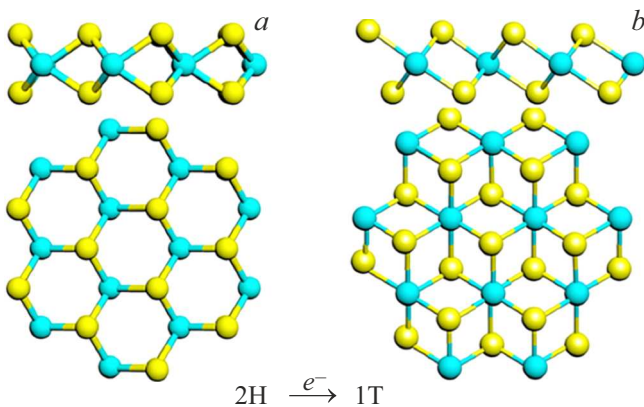


Рис. 2. Фазовый переход в двумерном MoS₂ из полупроводниковой фазы 2H (a) в металлическую фазу 1T (b) [7].

(0.4 V) сопротивление в мемристорных наноструктурах Al/ОГ/Al изменялось на три порядка. Детальный анализ таких структур показал, что резистивное переключение связано с образованием проводящих каналов в оксиде графена, которые формируются при перестройке sp^3/sp^2 -гибридизации атомов углерода [19]. Мемристивные состояния в PtTi/ОГ/PtTi-наноструктурах, изготовленных облучением электронным пучком [14,19], хорошо контролируются напряжением смещения < 1 V (рис. 3) и позволяют обрабатывать сигналы в памяти [20–27].

Подобный подход может быть использован для энергоэффективной обработки больших объемов как электрической [28–30], так оптической [31] информации.

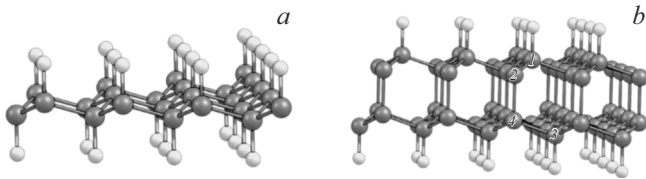


Рис. 4. Атомные структуры однослойного графена (а) и алмазана (b).

1. Фазовый переход биграфен/алмазоподобный C₂H-диаман

Фазовый переход биграфена, связанного с водородом, в алмазоподобный C₂H-диаман, был предсказан в теоретической работе Л.А. Чернозатонского с соавторами [32]. Атомные структуры однослойного графена (а) и алмазана (b) показаны на рис. 4.

Адсорбция атомов водорода графеном и биграфеном приводит к образованию материалов с новыми электронными свойствами, в частности, к однослойному алмазу (диаману). Химически индуцированный фазовый переход двухслойного графена в однослойный алмаз был подтвержден экспериментально при фторировании CVD-биграфена [33]. С использованием методов с высоким пространственным разрешением было показано образование межслоевых связей углерод-углерод и формирование монослоя фторированного алмаза (F-диаман).

2. Локальный фазовый переход биграфен/диаман, индуцированный электронным пучком

Локальный фазовый переход в структуре на основе биграфена, перенесенного на подложку La₃Ga₅SiO₁₄, был получен при облучении его электронным пучком через полиметилметакрилат (ПММА) [34]. Фазовый переход двухслойного графена в диаман наблюдался при высвобождении атомов водорода и кислорода из ПММА и лангасита, соответственно, и связывании их в локальных облученных областях с биграфеном. Спектры комбинационного рассеяния света (КР) биграфена, локально облученного электронным пучком при разных дозах облучения, показывают, что с увеличением дозы отношение характерных пиков *D* к *G* возрастает (рис. 5).

Изменения интенсивности и положения пиков в спектрах КР, а также увеличение сопротивления биграфена после облучения, указывают на локальный фазовый переход биграфена в диаман с *sp*³-гибридизацией атомов углерода. Рамановское картирование структуры биграфен/диаман/биграфен указывает на формирование локального фазового перехода, показывая, что доля атомов углерода в *sp*³-гибридизации в облученной области увеличивается до $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (рис. 6, d).

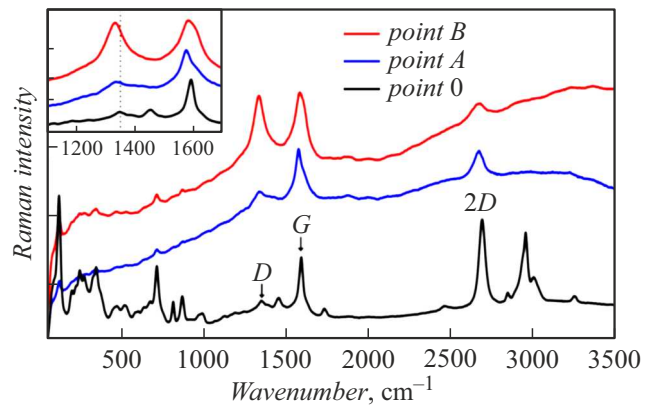


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света биграфена, локально облученного электронным пучком при разных дозах облучения ($D_B > D_A > D_0$).

Моделирование модифицированной структуры биграфена на La₃Ga₅SiO₁₄ и экспериментальная оценка доли *sp*³-гибридизованных атомов углерода указывает на образование нанокластеров алмазана в облученных областях биграфена и открытие запрещенной зоны в биграфене на уровне 0.7 eV (рис. 7) [34].

3. Мемристорные наноструктуры на основе фазового перехода биграфен/диаман

На основе локального фазового перехода биграфен/диаман, индуцированного электронным пучком, были изготовлены мемристоры наноструктуры. Доза облучения электронным пучком, необходимая для разрушения ПММА и высвобождения из него водорода, а также кислорода из подложки La₃Ga₅SiO₁₄, была экспериментально определена и использована для прямого формирования мемристорных наноструктур электронным пучком. Схема формирования и оптическое изображение наноструктуры AlCr/биграфен/диаман /биграфен/AlCr, полученной сканированием электронным пучком через ПММА при оптимальных параметрах облучения ($U = 25 \text{ kV}$, $D = 1 \text{ mC/cm}^2$) вдоль линии шириной $\sim 200 \text{ nm}$, а также ее вольт-амперные характеристики (ВАХ) показаны на рис. 8.

Биграфен на подложке La₃Ga₅SiO₁₄ был получен последовательным переносом графена, выращенного на медной фольге методом CVD, описанным ранее [34,35]. Индуцированный электронным пучком фазовый переход биграфена в диаман приводит к образованию барьера для носителей заряда и нелинейной ВАХ (рис. 8, вставка справа внизу). ВАХ и изменение сопротивления в структуре Al(Cr)/биграфен/Al(Cr) не облученной и локально облученной электронным пучком вдоль линии показывают, что облучение структуры приводит к нелинейной зависимости тока от напряжения смещения и к возраста-

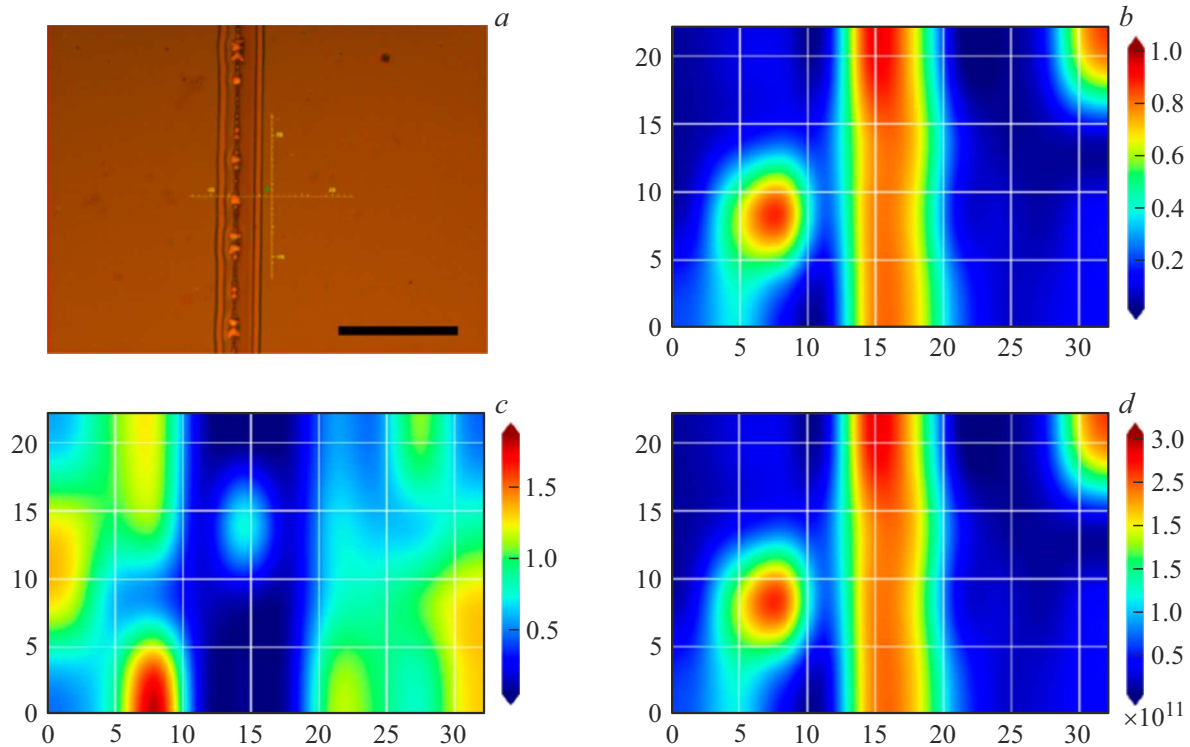


Рис. 6. Рамановское картирование биграфен/диаман/биграфен наноструктуры, полученной облучением биграфена на $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ через ПММА. Оптическое изображение поверхности двухслойного графена, облученной электронным пучком (вертикальная полоса) при ускоряющем напряжении 25 кВ и дозе $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (a). Масштабная метка — $1 \mu\text{m}$. Карта соотношения интенсивностей D и G (b) и $2D$ и G (c) рамановских полос двухслойного графена после локального электронного облучения в виде вертикальной полосы. Распределение плотности дефектов sp^3 (cm^{-2}), оцененное по D -пику (d).

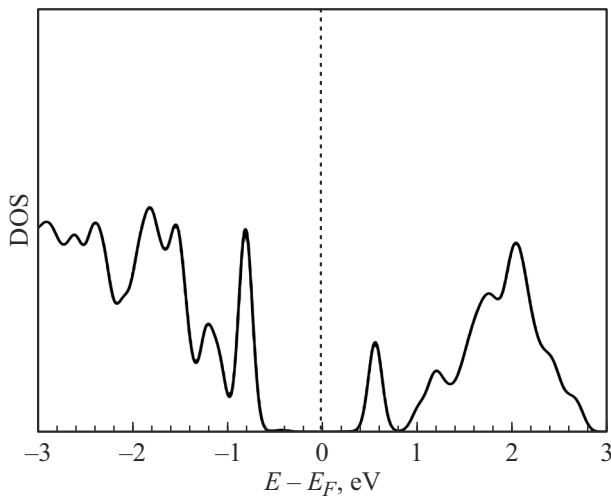


Рис. 7. Плотность электронных состояний диаманта (атомы углерода и водорода) в наноструктуре диаман/лангасит. Уровень Ферми смещен к нулю.

нию сопротивления на два порядка. Мемристорная наноструктура $\text{AlCr}/\text{биграфен}/\text{диаман}/\text{биграфен}/\text{AlCr}$, сформированная электронным пучком в биграфене, показывает энергонезависимые мемристивные состояния биграфена (420Ω) и диаманта ($20 \text{ k}\Omega$) (рис. 9), которые

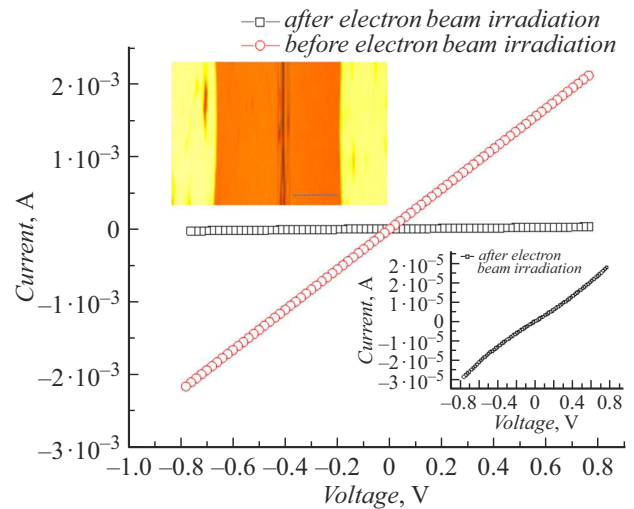


Рис. 8. ВАХ наноструктуры $\text{AlCr}/\text{биграфен}/\text{AlCr}/$ на подложке $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ до облучения электронным пучком (красные открытые кружки) и после облучения области шириной $\sim 200 \text{ nm}$ (темная вертикальная полоса на вставке слева сверху) (открытые квадраты). На вставке — оптическое изображение наноструктуры: биграфен — коричневый, электроды Al/Cr — желтые. Область биграфена — диаман после локального облучения электронным пучком — вертикальная темная полоса. Масштабная линейка на изображении — 1000 nm . Вставка справа внизу — ВАХ полученной наноструктуры в области малых токов после облучения электронным пучком.

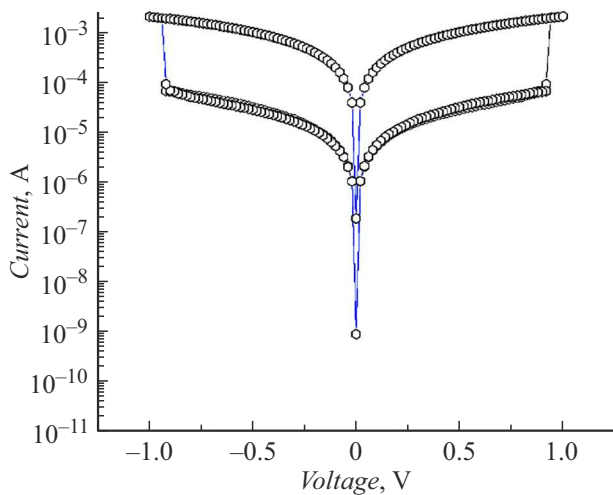


Рис. 9. Переключение мемристивных состояний наноструктуры биграфен/диаман/биграфен с AlCr электродами на подложке $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, сформированной электронно-лучевым облучением биграфена, при напряжениях смещения ± 0.9 V.

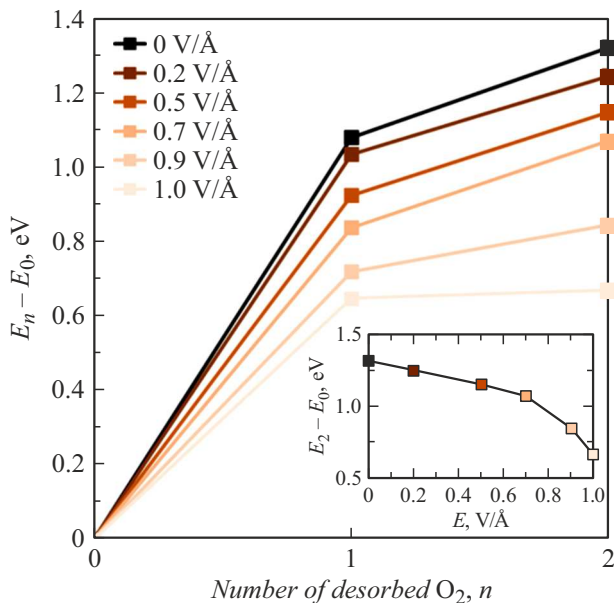


Рис. 10. Зависимость барьера расщепления алмаза, рассчитанного как разница между начальной стадией и стадией с оторвавшейся O_2 , при десорбции одной и двух молекул кислорода с поверхности алмаза. На графике показано изменение барьера расщепления при различных напряжениях приложенного электрического поля. На вставке более подробно рассмотрена зависимость барьера расщепления десорбции двух молекул кислорода от приложенного электрического поля.

можно обратимо переключать в электрическом поле при напряжениях смещения ± 0.9 V.

Моделирование и оценка стабильности структуры биграфен/диаман в электрическом поле показывают, что диаман с минимальной шириной 1 nm термодинамически стабилен (рис. 10).

При ширине ленты < 1 nm структура становится нестабильной и расслаивается на двухслойный графен. С увеличением ширины ленты энергетический барьер для расщепления алмазных кластеров растет с 0.66 eV/O_2 до 2.38 eV/O_2 [36]. Полученные данные указывают на возможность контроля фазового перехода в наноразмерных мемристивных структурах в электрическом поле, величина которого уменьшается при уменьшении их размера.

Выводы

Локальный фазовый переход из биграфена в диаман, предсказанный теоретически, был исследован экспериментально. Облучение структуры ПМ-МА/биграфен/лангасит электронным пучком при оптимальных условиях приводит к образованию атомов водорода и кислорода и к связыванию их в облученных областях с биграфеном с образованием алмаза. Низкоразмерные структуры на основе биграфена/диамана представляют собой новый класс атомарных функциональных устройств, полученных прямым электронно-лучевым экспонированием, совместимым с КМОП технологией, и перспективных для создания новой энергоэффективной многоуровневой резистивной памяти.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-49-00159. Работы на экспериментальных установках Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов Российской академии наук проводились и поддерживались в рамках государственного задания № 075-00295-25-00.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.P. Morgan. *The Next Platform* (August 23, 2022), <https://www.nextplatform.com/2022/08/23/inside-tesla-innovative-and-homegrown-dojo-ai-supercomputer/>
- [2] Данные АО „СО ЕЭС“ о потреблении электроэнергии в Единой энергосистеме России, Электронный ресурс. Режим доступа: <https://www.so-ups.ru/news/press-release/press-release-view/news/17511/>
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science*, **306**, 666 (2004). DOI: 10.1126/science.1102896
- [4] A.K. Geim, I.V. Grigorieva. *Nature*, **499**, 419 (2013). DOI: 10.1038/nature12385
- [5] X. Cai, Y. Luo, B. Liu, H.M. Cheng. *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 6224 (2018). DOI: 10.1039/C8CS00254A

- [6] S. Goossens, G. Navickaite, C. Monasterio, S. Gupta, J.J. Piqueras, R. Pérez, G. Burwell, I. Nikitskiy, T. Lasanta, T. Galán, E. Puma, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza, G. Konstantatos, F. Koppens. *Nature Photon.*, **11**, 366 (2017). DOI: 10.1038/nphoton.2017.75
- [7] Y. Guo, D. Sun, B. Ouyang, A. Raja, J. Song, T.F. Heinz, L.E. Brus. *Nano Lett.*, **15**, 5081 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01196
- [8] K. Nasu. *Photoinduced Phase Transitions* (World Scientific, Singapore 2004), DOI: 10.1142/5476
- [9] B. Peng, H. Zhang, W. Chen, B. Hou, Z.-J. Qiu, H. Shao, H. Zhu, B. Monserrat, D. Fu, H. Weng, C.M. Soukoulis. *2D Mater. Appl.*, **4**, 14 (2020). DOI: 10.1038/s41699-020-0147-x
- [10] Y. Cheng, A. Nie, Q. Zhang, L.-Y. Gan, R. Shahbazian-Yassar, U. Schwingenschlogl. *ACS Nano*, **8** (11), 11447 (2014). DOI: 10.1021/nn505668c
- [11] P. Byrley, M. Liu, R. Yan. *Front. Chem.*, **7**, 442 (2019). DOI: 10.3389/fchem.2019.00442
- [12] X. Li, L. Tao, Z. Chen, H. Fang, X. S. Li, X. Wang, J.B. Xu, H. Zhu. *Appl. Phys. Rev.*, **4**, 021306 (2017). DOI: 10.1063/1.4983646
- [13] X. Fu, L. Zhang, H.D. Cho, T.W. Kang, D. Fu, D. Lee, S.W. Lee, L. Li, T. Qi, A.S. Chan, Z.A. Yunusov, G.N. Panin. *Small*, **15** (45), 1903809 (2019). DOI: 10.1002/sml.201903809
- [14] G.N. Panin. *Chaos, Solitons and Fractals*, **142**, 110523 (2021). DOI: 10.1016/j.chaos.2020.110523
- [15] C.L. He, F. Zhuge, X.F. Zhou, M. Li, G.C. Zhou, Y.W. Liu, J.Z. Wang, B. Chen, W.J. Su, Z.P. Liu, Y.H. Wu, P. Cui, R.-W. Li. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 232101 (2009). DOI: 10.1063/1.3271177
- [16] H.Y. Jeong, J.Y. Kim, J.W. Kim, J.O. Hwang, J.-E. Kim, J.Y. Lee, T.H. Yoon, B.J. Cho, S.O. Kim, R.S. Ruoff, S.-Y. Choi. *Nano Lett.*, **10**, 4381 (2010). DOI: 10.1021/nl101902k
- [17] G.N. Panin, O.O. Kapitanova, S.W. Lee, A.N. Baranov, T.W. Kang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 070110 (2011). DOI: 10.3938/jkps.64.1399
- [18] O.O. Kapitanova, G.N. Panin, O.V. Kononenko, A.N. Baranov, T.W. Kang. *J. Kor. Phys. Soc.*, **64**, 1399 (2014). DOI: 10.3938/jkps.64.1399
- [19] O.O. Kapitanova, E.V. Emelin, S.G. Dorofeev, P.V. Evdokimov, G.N. Panin, Y. Lee, S. Lee. *J. Mat. Sci. Tech.*, **38**, 237 (2020). DOI: 10.1016/j.jmst.2019.07.042
- [20] S. Ghose. *IBM J. Research and Development*, **63** (6), 3:1 (2019). DOI: 10.1147/JRD.2019.2934048
- [21] Z. Hao, G. Chen, B. C. Ooi, K.-L. Tan, M. Zhang. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, **27** (7) 1920 (2015). DOI: 10.1109/TKDE.2015.2427795
- [22] H. Plattner, A. Zeier. *In-Memory Data Management: Technology and Applications* (Springer Science & Business Media, 2012)
- [23] S.E. Fatemich, M.R. Reshadinezhad, N. Taherinejad. *IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)* (2022), p. 3115. DOI: 10.1109/ISCAS48785.2022.9937475
- [24] S.-G. Ren, A. Dong, L. Yang, Y.-B. Xue, J.-C. Li, Y.-J. Yu, H.-J. Zhou, W.-B. Zuo, Y. Li, W.-M. Cheng, X.-S. Miao. *Adv. Mater.*, **36**, 2307218 (2024). DOI: 10.1002/adma.202307218
- [25] C. Li, C. Li, D. Belkin, Y. Li, P. Yan, M. Hu, N. Ge, H. Jiang, E. Montgomery, P. Lin, Z. Wang, J.P. Strachan, M. Barnell, Q. Wu, R.S. Williams, J.J. Yang, Q. Xia. *IEEE International Memory Workshop (IMW)* (Kyoto, Japan, 2018), p. 1–4. DOI: 10.1109/IMW.2018.8388838
- [26] A. Mehonic, A. Sebastian, B. Rajendran, O. Simeone, E. Vasilaki, A.J. Kenyon. *Adv. Intell. Syst.*, **2**, 2000085 (2020). DOI: 10.1002/aisy.202000085
- [27] L.O. Chua. *Nat Electron*, **1**, 322 (2018). DOI: 10.1038/s41928-018-0074-4
- [28] L. Chua. *IEEE Transactions on Circuit Theory*, **18** (5), 507 (1971). DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337
- [29] B. Kim, H. Li, Y. Chen. *GLSVLSI '24: Proceedings of the Great Lakes Symposium on VLSI 2024* (2024), p. 614. DOI: 10.1145/3649476.3660367
- [30] G.N. Panin. *Electronics*, **11**, 619 (2022). DOI: 10.3390/electronics11040619
- [31] X. Fu, T. Li, B. Cai, J. Miao, G.N. Panin, X. Ma, J. Wang, X. Jiang, Q. Li, Y. Dong, C. Hao, J. Sun, H. Xu, Q. Zhao, M. Xia, B. Song, F. Chen, X. Chen, W. Lu, W. Hu. *Light Sci. Appl.*, **12**, 39 (2023). DOI: 10.1038/s41377-023-01079-5
- [32] L.A. Chernozatonskii, P.B. Sorokin, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin. *JETP Lett.*, **90**, 134 (2009). DOI: 10.1134/S0021364009140112
- [33] P.V. Bakharev, M. Huang, M. Saxena, S.W. Lee, S.H. Joo, S.O. Park, J. Dong, D.C. Camacho-Mojica, S. Jin, Y. Kwon, M. Biswal, F. Ding, S.K. Kwak, Z. Lee, R.S. Ruoff. *Nat. Nanotechnol.*, **15**, 59 (2020). DOI: 10.1038/s41565-019-0582-z
- [34] E.V. Emelin, H.D. Cho, V.I. Korepanov, L.A. Varlamova, S.V. Erohin, D.Y. Kim, P.B. Sorokin, G.N. Panin. *Nanomaterials*, **12**, 4408 (2022). DOI: 10.3390/nano12244408
- [35] S. Ullah, X. Yang, H.Q. Ta, M. Hasan, A. Bachmatiuk, K. Tokarska, B. Trzebiecka, L. Fu, M.H. Rummeli. *Nano Res.*, **14**, 3756 (2021).
- [36] E.V. Emelin, H.D. Cho, V.I. Korepanov, L.A. Varlamova, D.O. Klimchuk, S.V. Erohin, K.V. Larionov, D.Y. Kim, P.B. Sorokin, G.N. Panin. *Nanomaterials*, **13**, 2978 (2023). DOI: 10.3390/nano13222978