

УДК 544.22

ПРИМЕНЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК ДИСУЛЬФИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКЕ

Алексей Станиславович Самарцев

*Студент 4 курса,
кафедра «Электронные технологии в машиностроении»
Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана*

*Научный руководитель: А.И. Беликов,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении»*

ВВЕДЕНИЕ

Человек живет в эпоху информационных технологий – облик современности определяется ими так же, как когда-то в XIX веке он определялся движущей силой пара, а то и больше. Таким положением вещей мы обязаны электронике – именно она является физическим носителем и оператором информации, позволяющим работать с ней быстро, точно и в огромных объемах. Трудно переоценить значимость электронных технологий, что должно быть очевидно практически всем, ведь в кармане у почти каждого сегодня есть телефон или смартфон. Говоря об этих устройствах, стоит сказать, что эти устройства еще 20 лет назад считались фантастикой в духе летающих машин. Темпы развития электроники огромны.

Темпы развития электроники можно оценить с помощью степени интеграции – числа элементов на кристалле (обычно это транзисторы). Согласно закону Мура число элементов на кристалле удваивается каждые два года. Пока эта тенденция сохраняется. Увеличение числа элементов на кристалле сопровождается уменьшением размеров элементов. В своё время это превратило электронику в микроэлектронику. Теперь же можно говорить о переходе микроэлектроники в наноэлектронику.

Какие же проблемы необходимо решить для такого перехода? Одна из существенных проблем заключается в материале, применяющемся в микроэлектронике – кремнии, который, не может быть основным в производстве наноэлементов, в частности, нанотранзисторов. Для замены кремния учеными предлагается множество различных альтернатив. Одна из них – дисульфиды тугоплавких металлов, в частности, дисульфид молибдена. О нём и возможностях его применения в электронике пойдет речь в далее.

Целью данной работы является демонстрация возможностей применения дисульфида молибдена в электронике на основе обзора и анализа материалов исследований последних лет, выполненных во всём мире.

ОПЫТНЫЕ ОБРАЗЦЫ УСТРОЙСТВ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

Флэш-память

Показательным примером применения дисульфида молибдена, как и графена, впрочем, является флэш-память. В ней исследователи предполагают использование двумерных вариантов этих материалов.

Двумерные материалы, такие как графен, монослои гексагонального нитрида бора или дисульфида молибдена являются самыми тонкими из известных материалов с электронными свойствами. Будучи толщиной всего в один слой они представляют собой возможный предел миниатюризации в вертикальном направлении, и их использование может уменьшить потерю энергии вследствие уменьшения токов утечки. Совокупность этих материалов может выступить как полный набор компонентов необходимых для построения электронной схемы: нитрид бора выступает как изоляционный материал подложки и подзатворного диэлектрика, графен – как

проводящий слой соединяющий элементы схемы, а дисульфид молибдена, будучи полупроводником, выступает в роли активного слоя, в котором формируется полупроводниковый проводящий канал. Графен обладает полуметаллическими свойствами и может иметь прекрасный контакт с двумерным полупроводником, кроме того, он способен проводить токи высокой плотности, превышающей 10^9 А/см². В добавок к этому, недостаток ненасыщенных или свободных связей на поверхности раздела 2D полупроводника и графена подавляет формирование поверхностных состояний и ловушек заряда. Роль, которую играет графен электростатически или химически управляема. Таким образом, использование графена может быть адаптировано к широкому кругу двумерных полупроводников исполняющих разные функции и имеющие различные ширины запрещённых зон.

В работе, опубликованной в журнале Американского химического общества, представлен один из возможных вариантов ячейки флэш-памяти с использованием двумерного MoS₂ и графеновых электродов [1]. Принцип работы представленной ячейки схож с принципом работы полевого транзистора на двумерной структуре MoS₂ и имеет быстродействие сопоставимое с ним [2]. Кроме того, такая ячейка может служить прототипом для более развитых устройств, основанных на 2D архитектуре. Энергонезависимая ячейка памяти представляет собой транзистор с полупроводниковым монослоем MoS₂ к которому добавлен плавающий затвор выполненный из нескольких слоёв графена.

В современной технологии флэш-памяти серьёзные затруднения вызывает дальнейшая миниатюризация устройств на их основе, как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении. С одной стороны вертикальная миниатюризация ведёт к уменьшению напряжений необходимых для записи или стирания, но с другой стороны на неё есть ограничения: плавающий затвор должен удерживать на себе заряд. Минимальная толщина оксида, необходимая для этого, составляет примерно 5 нм.

В то же время миниатюризация в горизонтальном плане увеличивает ёмкость памяти, что сказывается на быстродействии. К сожалению, миниатюризация по горизонтальным направлениям приводит к образованию разностей потенциала между электродом стока и плавающим затвором, что приводит к длительному влиянию электрического поля электрода стока на полупроводниковый канал. Помимо этого усиленное взаимодействие между соседними ячейками памяти приводит к нежелательному разбросу значений порогового напряжения в устройстве. Уменьшение толщины электрода может уменьшить взаимодействие между электродом и плавающим затвором, уменьшение толщины же плавающего затвора уменьшает взаимное влияние соседних ячеек [1].

Обозначенные выше проблемы миниатюризации открывают перспективы для использования 2D материалов, которые могли бы заменить традиционные, в устройствах памяти. Использование таких материалов позволит улучшить характеристики устройств памяти построенных по схеме транзистора с плавающим затвором.

Простейшее устройство памяти представляет собой два транзистора изготовленных на одной монопленке дисульфида молибдена расположенной над двумя лентами графена, служащих как электроды стока и истока. Слой графена в несколько нанометров толщиной, отделен от канала монослоя MoS₂ шестью нанометрами туннелируемого оксида гафния HfO₂. Многослойный графен выбран в качестве материала плавающего затвора из-за его работы выхода (4,6 эВ), которая не зависит от числа слоёв. В результате появляется глубокая потенциальная яма для хорошего захвата и удержания заряда. Кроме того, из-за низкой проводимости по вертикальному направлению удаётся избежать вредных токов в плавающем затворе. Сверху плавающий затвор покрыт 30 нм изолирующего оксида. Проводимость канала монослоя MoS₂ зависит от величины заряда на плавающем затворе и управляется напряжением, приложенным к управляющему затвору. Напряжением, приложенным к управляющему затвору, также можно менять величину хранимого заряда на плавающем затворе. Управляющий затвор (слой золота с подслоем хрома) расположен на оксиде гафния. Схема рассматриваемого устройства показана на рисунке 1 [1].

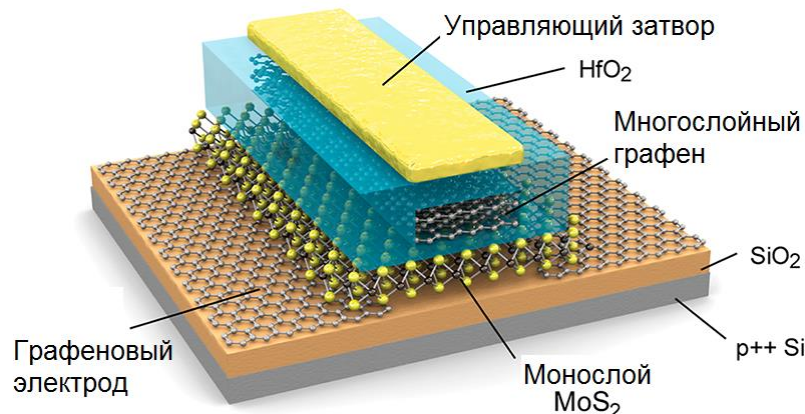


Рис.1 Схема расположения слоёв в ячейке памяти

Процесс формирования прибора реализуется в три этапа. Во-первых, методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) выращивается слой графена и переносится на кремниевую подложку. Сверху термически выращен слой диоксида кремния (2-3 мкм толщиной). Графен разделяется на две ленты и подключается к двум металлическим проводникам. Дисульфид молибдена расщеплён на поверхность другой кремниевой подложки, покрытой полимерной плёнкой. Монослои этого материала обнаруживаются с помощью оптической микроскопии и переносятся на поверхность двух графеновых лент, образующих электроды стока и истока после установления контакта с монослоем дисульфида. После этого поверхность единичного слоя MoS_2 и графеновых лент методом атомно-слоевого осаждения (ALD) наносится слой HfO_2 толщиной в 6 нм. Методом ALD позволяет выдержать необходимую точность при получении этого изолирующего слоя. Для повышения качества слоя HfO_2 , предварительно формируется плёнка диоксида алюминия Al_2O_3 . Плёнка толщиной в 1,5 нм из нескольких слоёв графена переносится на диоксид гафния так, чтобы она находилась на поверхности над плёнкой дисульфида. Плавающий затвор закрывается тем же диоксидом гафния ALD-методом. На заключительном этапе формируется управляющий затвор путем нанесения золотого проводника с подслоем хрома (толщина 50 и 10 нм соответственно). Он так же подключается к внешней электрической схеме, как и электроды. Подслой хрома необходим для повышения адгезии золота к HfO_2 . Этапы процесса показаны на рисунке 2 [1].

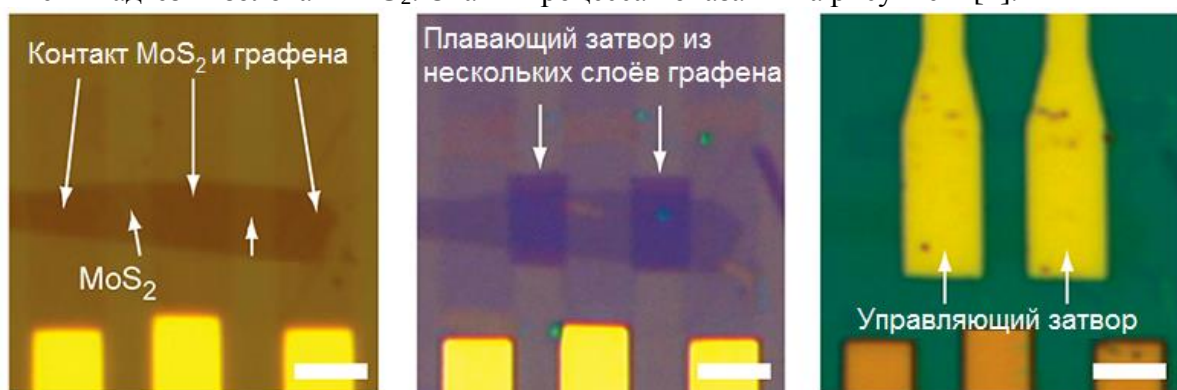


Рис.2 Изображения двух транзисторов с гетероструктурой дисульфид молибдена/графен, полученные с оптического микроскопа. Слева: до покрытия туннелируемого диоксида гафния. По центру: после нанесения многослойной плёнки из графена. Справа: готовый компонент после формирования управляющего затвора. Ширина размерных полосок – 3 мкм.

Представленное устройство работает как энергонезависимая ячейка памяти. На основе 2D структур из различных материалов возможно создание запоминающего устройства с полностью двумерной архитектурой. Такие устройства являются энергонезависимыми, размеры

позволяют значительно уменьшить размеры изделий и/или повысить ёмкость их памяти. Благодаря двумерной структуре возможно создание нанoeлектронных устройств на гибких подложках в связи с подходящими механическими свойствами двумерных материалов. В случае создания технологии формирования двумерных материалов для массового производства, затраты на изготовление таких нанoeлектронных устройств станут экономически оправданными.

Биосенсоры

При получении двумерного дисульфида молибдена, для обнаружения пластинок дисульфида толщиной в один или несколько молекулярных слоёв используется метод фотolumинесцентной спектроскопии. Объединенная группа ученых из австралийского университета RMIT и MIT воспользовалась фотolumинесцентными свойствами 2D MoS₂, чтобы создать новый тип биосенсоров.

Ионы малых размеров (таких элементов, как калий и водород) имеют свойство внедряться (интеркалировать) между отдельными слоями MoS₂. Дисульфид молибдена с внедренными в него атомами меняет свои фотolumинесцентные свойства, т.е. перестаёт в результате оптического возбуждения испускать свет.

В результате проведенных авторами исследований была выявлена следующая зависимость – при повышении концентрации молекул глюкозы вокруг биосенсора на основе MoS₂, величина фотolumинесценции снижается.

Для множества биологических процессов ионы калия, лития и натрия имеют огромное значение. Среди таких процессов: регулирование объема жидкости в организме и работы сердечной мышцы, управление метаболизмом, передачи нервных импульсов и т.д. Биосенсоры позволяют изучить эти процессы подробнее [3].

Секвенирование ДНК

Установление генома человека проводится с помощью секвенирования ДНК – трудоёмкого и дорого, на настоящий момент, процесса.

Секвенирование – это процесс считывания ДНК, то есть, установления последовательности четырех генов, кодированных четырьмя буквами алфавита – А, С, G и Т. При использовании монослойной пленки дисульфида молибдена возможно секвенирование молекулы ДНК путем ее прохода через нанопору, которая представляет собой малое отверстие в листе материала. Диаметр этой нанопоры выбирается таким образом, чтобы пропустить через неё молекулы ДНК и задержать частицы больших размеров.

Процесс секвенирования реализуется следующим образом: молекула ДНК проталкивается через нанопору электрическим током и при прохождении молекулы через нанопору электрический ток меняется в зависимости от формы сегмента цепочки ДНК. Регистрируя эти изменения можно воспроизвести всю нуклеотидную последовательность цепочки ДНК. Рисунок 3 иллюстрирует процесс секвенирования ДНК [4].

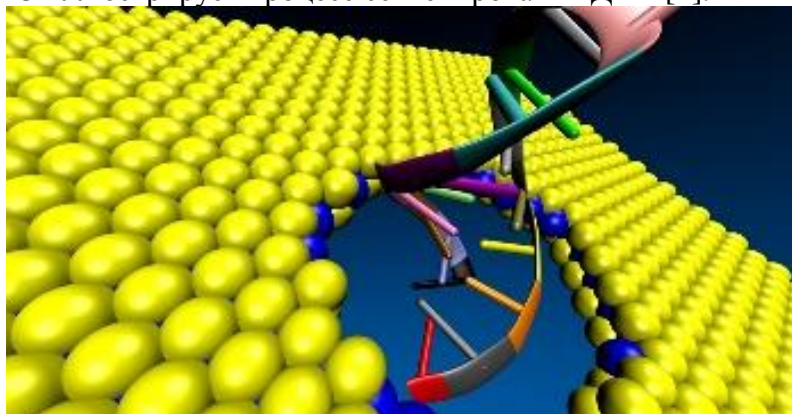


Рис. 3 Схема основной части биосенсора

Большинство материалов малоприспособлены для выполнения процесса, поскольку самые тонкие пластины, которые удаётся получить, имеют толщину в несколько звеньев нуклеотидной цепи, что снижает точность определения последовательности звеньев цепи ДНК.

Исключением из такого общего для традиционных материалов недостатка является графен – он имеет толщину всего лишь в один атомный слой углерода, чего вполне достаточно для секвенирования – одновременно через нанотверстие может проходить не более одного генного основания. Но, увы, у графена есть ряд других, возможно не менее сложных проблем. Самая серьёзная из них – это прилипание к графену биополимерной молекулы. Такое взаимодействие между графеном и цепочкой ДНК вносит серьёзные шумы в колебательный процесс, что значительно затрудняет точное считывание тока.

MoS₂ в свою очередь имеет те же преимущества что и графен, но не имеет его недостатков: молекула ДНК не прилипает к дисульфиду и свободно проходит через пору.

Компьютерное моделирование секвенирования на основе MoS₂ даёт четыре различных сигнала, по числу оснований ДНК. Системы, основанные на других материалах, дают в лучшем случае два определённых результата: A/T и C/G, – которые затем требуют сложного вычислительного анализа, чтобы отличить A от T и C от G.

Перспективы персональной медицины связывают с определением ДНК пациента и подбором лечения в строгом соответствии с генотипом. Такой подход в сочетании с адресной терапией открывает широкие перспективы в лечении и диагностике. В скором будущем можно будет создать персональное устройство для секвенирования ДНК. Карта ДНК может помочь предотвратить или обнаружить ряд заболеваний связанных с генами на самых ранних стадиях развития. Важным замечанием является то, что технология секвенирования и необходимое оснащение для этого с использованием дисульфида молибдена сходна с той, что используется для графена, а значит, переход на новый материал можно осуществить с относительно малыми затратами [4].

Пьезоэлектрогенератор

Пьезоэлектрический эффект широко применяется в области генерирования энергии, датчиках, акустических излучателях, точных системах механического перемещения, пьезоэлектрических двигателях и многих других.

В настоящее время теоретически описан пьезоэффект и для двумерных материалов, а последние исследования подтвердили теорию такой эффект действительно наблюдается.

Сверхтонкий дисульфида молибдена может проявлять пьезоэлектрические свойства с учётом некоторых условий:

- необходимо использовать нечётное число слоёв материала;
- деформировать лист нужно в строго определённом направлении.

Кристаллическая структура высокополярного материала позволяет появиться пьезоэлектрическому эффекту только при определённой конфигурации. Из-за высокой полярности чётное количество слоёв приводит к исчезновению пьезоэлектрического эффекта. Кроме того, необходимо, чтобы у материала отсутствовала центральная симметрия. Монослой MoS₂ обладает необходимой структурой, но у трёхмерного материала множественные слои ориентированы в случайных и зачастую противоположных направлениях и генерируют положительные и отрицательные напряжения, которые компенсируют друг друга, и дают нулевой пьезоэлектрический эффект. Эта ситуация схожа с тем, как ведут себя магнитные материалы – в изначальном состоянии все магнитные домены разориентированы поэтому суммарный вектор нулевой.

На рисунке 4 приведена схема, поясняющая пьезоэффект [5].

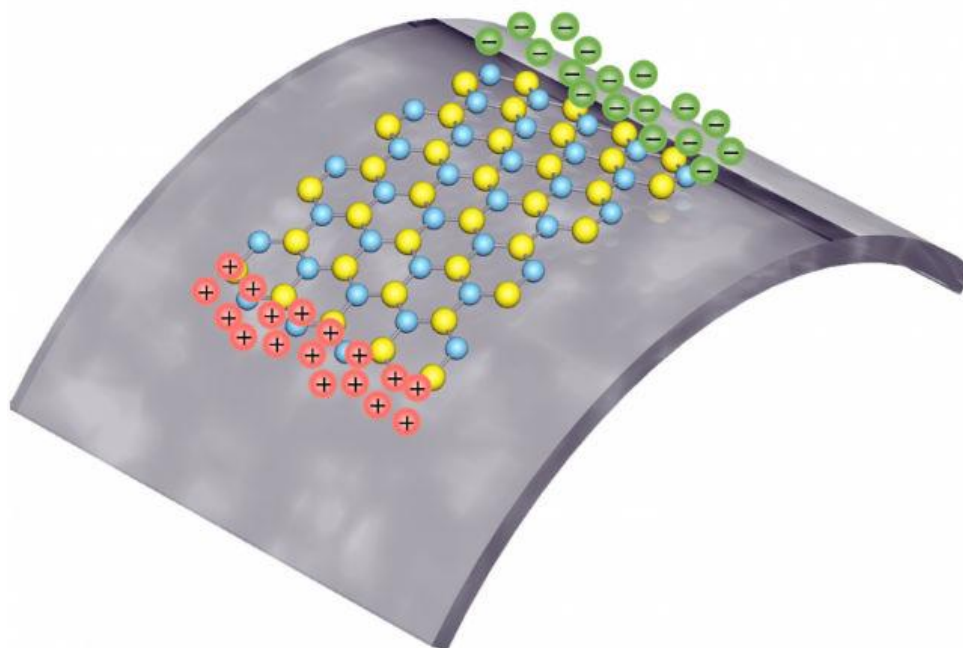


Рис. 4 Изогнутая подложка с нанесенным слоем MoS_2 : положительные и отрицательные заряды появились при растяжении слоя MoS_2

При практическом использовании пьезоэффекта в устройствах на основе тонких пленок MoS_2 , возможно создание переносных устройств, которые преобразуют энергию движения человека или какого-либо механизма (машины) в электроэнергию питающую датчики, заряжающие батареи и т.д. Применительно к человеку это могут быть медицинские устройства, смартфоны и т.д. [5]

ВЫВОДЫ

Применение дисульфидов тугоплавких металлов в электронике открывает широкие возможности для создания более совершенных, чем современные, устройств, обладающих такими свойствами как полная или почти полная энергонезависимость, гибкость (гибкие дисплеи), и другие. Использование этих материалов в электронике окажет благоприятное влияние и на другие области науки и техники, как непосредственно, например, путем создания новых специальных устройств (биосенсоры для секвенирования), так и косвенно благодаря общему повышению уровня электроники (например, общая для всей электроники миниатюризация).

Важным при разработке нанoeлектронных устройств является тот факт, что наибольшие выгоды сулит использование дисульфидов тугоплавких металлов вместе с другими двумерными материалами, такими как графен и нитрид бора.

Наиболее серьёзным препятствием к массовому производству таких устройств является низкая воспроизводимость, а главное дороговизна методов получения двумерных материалов. Массовое производство нанoeлектронных устройств на основе 2D материалов остаётся экономически нецелесообразным. В то же время современная микроэлектроника имеет, как правило, ярко выраженный характер массового производства.

Вышеизложенное подтверждает актуальность или даже необходимость изучения двумерных материалов, и, в частности, одной из наиболее перспективных её групп — дисульфидов тугоплавких металлов. Потенциал этих материалов ещё только начал раскрываться, а проблемы связанные с их получением ещё ожидают решения.

Литература

1. *Simone Bertolazzi , Daria Krasnozhan , and Andras Kis*
Nonvolatile Memory Cells Based on MoS₂/Graphene Heterostructures
ACS Nano, 2013, 7 (4), pp 3246–3252
2. *Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A.*
Single-Layer MoS₂ Transistors.
Nat. Nanotechnol. 2011, 1. 6, 147–150.
3. *Jian Zhen Ou, Adam F. Chrimes, Yichao Wang, Shi-yang Tang, Michael S. Strano, Kourosh Kalantar-zadeh*
Ion-Driven Photoluminescence Modulation of Quasi-Two-Dimensional MoS₂ Nanoflakes for Applications in Biological Systems
Nano Lett., 2014, 14 (2), pp 857–863
4. *Amir Barati Farimani , Kyoungmin Min , and Narayana R. Aluru*
DNA Base Detection Using a Single-Layer MoS₂
ACS Nano, 2014, 8 (8), pp 7914–7922
5. *Wenzhuo Wu, Lei Wang, Yilei Li, Fan Zhang, Long Lin, Simiao Niu, Daniel Chenet, Xian Zhang, Yufeng Hao, Tony F. Heinz, James Hone & Zhong Lin Wang*
Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics
Nature 514, 470–474, 23 October 2014