

На правах рукописи



Кондрашов Владислав Андреевич

Разработка методов синтеза графеновых структур для создания самосовмещенных элементов микро- и нанoeлектроники

Специальность 05.27.01 – твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника,
приборы на квантовых эффектах

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в научно-образовательном центре «Зондовая микроскопия и нанотехнология», кафедре квантовой физики и наноэлектроники Национального исследовательского университета «МИЭТ»

Научный руководитель:

Неволин Владимир Кириллович, доктор физико-математических наук, профессор, руководитель научно-образовательного центра «Зондовая микроскопия и нанотехнологии» Национального исследовательского университета «МИЭТ».

Официальные оппоненты:

Насибулин Альберт Галийевич, доктор технических наук, профессор Сколковского института науки и технологий.

Смагулова Светлана Афанасьева, кандидат физико-математических наук, доцент, зав. лабораторией «Графеновые нанотехнологии» ФТИ "Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова"

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

Защита состоится 24 февраля 2015 года
в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д.212.134.01 при Национальном исследовательском университете «МИЭТ» по адресу:

124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИЭТ и на сайте www.miet.ru

Автореферат разослан 4 декабря 2014 года.

Ученый секретарь диссертационного совета:
доктор технических наук,
профессор



Крупкина Т.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Современная кремниевая технология подходит к своему технологическому пределу в применении в качестве полупроводникового материала, что порождает огромный интерес к поиску материала взамен кремнию, этим материалом может стать графен. Графен – двумерный кристалл, обладающий уникальными свойствами, делаемым его привлекательным в качестве материала, пригодного для внедрения в микроэлектронику, как для активного слоя, так и в качестве электродов.

Однако, в настоящее время довольно остро стоит проблема получения графена большой площади на подложках, пригодных для проведения технологических процессов микро- и нанoeлектроники. Уже довольно давно изучены свойства графена и его выдающиеся характеристики, такие, как подвижность носителей заряда порядка $\sim 200\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [1], что позволяет создавать транзисторы с высокой частотой переключения. Несмотря на то, что графен имеет нулевую запрещенную зону, его использование в качестве канала проводимости транзистора возможно путем открытия запрещенной зоны в графене [2]. Показаны лабораторные эксперименты по созданию терагерцовых источников излучения на основе графена. Высокая теплопроводность $\sim 5\cdot 10^3\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [3] позволяет использовать графен не только как активный слой транзистора, но и в качестве контактов к структурам, хорошо отводящие тепло, что актуально для сильноточной электроники. Модуль упругости порядка $\sim 1\text{ ТПа}$ [4] позволяет создавать гибкие приложения для электроники, а прозрачность на уровне $\sim 97\%$ позволяет создавать прозрачные проводящие покрытия.

На данный момент в лабораторных условиях создаются и изучаются различные методы получения графена, исследуются электронные приложения на его основе, но говорить о промышленном внедрении этого материала в процессы микроэлектроники не представляется возможным. Разработано множество способов получения этого материала: микромеханическое расщепление [1], термическое разложение карбида кремния [5], осаждение из газовой фазы на различные металлы [6]. Однако данные методы имеют множество ограничений, не позволяющих промышленно внедрить графен в производство. Основными проблемами перечисленных выше методов

формирования графена являются: малая площадь микромеханически расщепленного графена, низкое качество поверхности монокристаллического карбида кремния, влияющее на структурное совершенство кристалла графена или необходимость применять дополнительные технологические операции по переносу графена с металла на диэлектрическую пластину, что ухудшает качество графена.

Уникальные свойства графена делают этот материал перспективным в качестве замены кремниевых технологий [7], и, таким образом, становится явной необходимостью создания технологии формирования графена на диэлектрических подложках, совместимых со стандартными технологиями микроэлектроники. Не менее перспективна технология формирования графена в строго заданных областях, что существенно облегчит и дополнит технологии микроэлектроники, чем и обусловлена актуальность данной работы.

Целью диссертации является разработка методов синтеза планарных графеновых покрытий в составе функциональных (интегральных) приборов микро- и нанoeлектроники на заданных подложках.

Для достижения данной цели потребовалось решить следующие задачи:

1. Разработать метод многостадийного отжига карбида кремния с целью достижения атомарно гладкой поверхности.
2. Разработать методы синтеза нанокуглеродных графеновых покрытий на подложках, совместимых с процессами микроэлектроники, без использования технологий переноса.
3. Определить технологические параметры, при которых происходит синтез графеновых покрытий на подложках, совместимых с процессами микроэлектроники.
4. Изучить структурное совершенство производимого графенового материала с целью определения перспектив использования и совместимости с технологиями микроэлектроники.
5. Создать макеты элементов электроники на основе планарных графеновых покрытий.
6. Исследовать свойства созданных элементов электроники на основе планарных графеновых покрытий.

Методы исследования.

Полученные структуры углеродных пленок наноразмерной толщины на различных поверхностях исследовались методами атомно-силовой микроскопии на микроскопе ЗАО «NT-MDT» Solver Pro с целью установления шероховатости поверхности. Электронно-микроскопические исследования проводились на приборе Hitachi S4800. Для установления структурного совершенства и изучения химического состава поверхности использовались методы комбинационного рассеяния света на приборе ООО «NST» Centaur U HR, для установления электрофизических параметров пленок использовались измеритель параметров полупроводниковых приборов ИППП – 1/5 производства ОАО «МНИПИ», а также измеритель параметров сенсоров ИПС-16 компании ЗАО «ЭКСИС».

Научная новизна

1. Разработаны теоретическая модель и технология синтеза графена на границе раздела Cu/SiO_2 путем миграции углерода по границам зерен катализатора при температурах $900 \pm 20^\circ\text{C}$ на диэлектрических подложках, обеспечивающих интеграцию в процессы электроники без использования операций переноса графена.

2. Разработана многопроходная методика высокотемпературного отжига поверхности карбида кремния в восстановительной среде для восстановления атомарно гладкой поверхности для использования в последующих процессах эпитаксии.

3. Предложена концепция макета элемента на основе графеновых пленок, обладающего свойствами мемристивности, выявлены различие сопротивлений во включенном и выключенном состояниях, составляющее два порядка, а также временная стабильность сопротивления структур во включенном и выключенном состоянии не менее трех часов, показано преимущество графена по сравнению со стандартными материалами типа платины.

Достоверность новых научных результатов.

Полученные соискателем экспериментальные результаты и выводы на их основе подтверждают ряд гипотез и теоретических моделей, описанных как в отечественной, так и в зарубежной периодической

печати, и значительно их дополняют. Кроме того, имеется ряд зарубежных экспериментальных результатов, так или иначе согласующихся с некоторыми результатами, опубликованными соискателем. Это свидетельствует о высокой степени обоснованности предложений и выводов, а также достаточной достоверности исходных данных и численных оценок, сделанных соискателем.

Практическая ценность работы

1. Разработана компактная лабораторная установка для проведения высокотемпературных процессов на подложках диаметром до 52 мм.

2. Предложены и реализованы методы:

- Роста графеновых слоев под тонким металлическим катализатором на диэлектрических подложках.
- Планаризации поверхности коммерчески доступного карбида кремния до уровня 5Å.
- Роста графеновых слоев на карбиде кремния.
- Роста графеновых слоев на металлическом катализаторе.

3. Предложен метод интеграции графена в технологические процессы микро- и нанoeлектроники на примере мемристорных структур, сенсоров газа, транзисторных структур.

4. Разработана методика бесшаблонной лазерной оптической литографии с разрешением 1,45 мкм.

5. Расширено понимание процессов, связанных с локальным анодным окислением.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Синтез графеновых слоев на тонком медном катализаторе происходит на границе раздела металл/оксид кремния при температуре 900°C, конечный размер зерен и качество металлической пленки определяют возможность проникновения углерода на границу раздела металл/оксид кремния, а также возможность использования металла в последующих операциях технологии микроэлектроники.

2. Качество планаризации коммерчески доступного монокристаллического карбида кремния 6H-SiC по технологии высокотемпературного отжига при 1650°C в присутствии водорода достигает атомарно гладкого состояния при скорости охлаждения поверхности подложки менее 8°C/мин за одну итерацию и количестве итераций нагрева и охлаждения более двух при температуре охлаждения 15°C/мин.

3. Осаждение углерода на поверхность кремния ориентации (111) при температурах 1350 – 1400°C в присутствии водорода позволяет синтезировать островковую пленку карбида кремния на кремнии и тонкие слои наноструктурированного углерода, обладающие сенсорными свойствами.

Апробация работы и публикации. Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях:

1. 18-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция «Микроэлектроника и информатика -2011». МИЭТ, апрель 2011 г.
2. 19-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция «Микроэлектроника и информатика -2012». МИЭТ, апрель 2012 г.
3. 20-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция «Микроэлектроника и информатика -2013». МИЭТ, апрель 2013 г.
4. International Conference Advanced Carbon Nanostructures «ACNS'2013» Санкт-Петербург июль 2013 г.
5. X Международная научно-практическая конференция «Электронные средства и системы управления», Томск, ноябрь 2014 г.
6. Первая международная научная конференция «Наука будущего». Санкт-Петербург, СПбГУ, сентябрь 2014 г.

7. FAU Physics Academy, Cutting-Edge Research on Graphene
Германия, Эрланген, апрель 2013

По теме диссертации опубликовано 8 научных работ, из них 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Также соискатель является соавтором 12 работ, косвенно относящихся к тематике вынесенных на защиту положений.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемых литературных источников и приложений. Диссертация изложена на 122 страницах, включает 63 рисунка и 4 таблицы, 3 приложения. Список литературы содержит 139 источников.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и научная новизна работы, сформулированы цель и задачи исследования, основные научные положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость диссертации.

В первой главе обзорного характера проведен анализ современного состояния проблемы получения графеновых покрытий, пригодных для использования в процессах микро- и наноэлектроники.

Проведенный анализ показал, что в настоящее время не созданы методы прямого синтеза графеновых покрытий большой площади без применения процедур переноса графена на диэлектрические подложки, пригодные для проведения литографических процессов, за исключением роста графена на карбиде кремния. Однако данный способ является дорогостоящим ввиду отсутствия высококачественных пластин карбида кремния отечественного производства, а технология восстановления атомарно-гладкой поверхности карбида кремния является многопараметрической и в литературе описана только в виде разрозненных идей, не всегда находящих качественное подтверждение.

В ходе проведенного в первой главе анализа сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, направленные на разработку основ технологии создания наноразмерных углеродных покрытий

большой площади на основе графена, позволяющей интегрировать данные структуры в технологические процессы микро- и нанoeлектроники в составе проводящих покрытий и каналов транзисторов и сенсоров газа, при этом повышая отказоустойчивость и время наработки на отказ.

Во второй главе описана созданная лабораторная установка, ее технические параметры, на основе которых, исходя из проанализированной литературы, предложены и дополнены подходы и методики создания наноразмерных графеновых покрытий и реализованы основные технологические процессы по:

1. Восстановлению поверхности карбида кремния до атомарно-гладкого состояния.
2. Синтезу графена на карбиде кремния путем термического разложения последнего.
3. Синтезу графена на сплошном медном катализаторе.
4. Синтезу графена на границе раздела медь / оксид кремния.
5. Синтезу углеродной пленки при синтезе карбида кремния на кремнии.

Рассчитаны основные технологические зависимости параметров установки, такие, как распределение потока газа в камере, распределение температуры по поверхности нагревательного столика и самой камеры с учетом газовых потоков. Найдена эмпирическая зависимость температуры в камере от давления и потока газа. Данные расчеты проведены для различных конфигураций подачи газа в камеру стандартными программными пакетами.

Измерена зависимость теплопередачи от столика к образцу, зависимость скорости нагрева столика от температуры при определенных давлениях в камере. Определен критерий Рейнольдса методом конечных объемов $\sim 4 \cdot 10^{-4}$, для максимального потока газа в цилиндрической камере, что соответствует ламинарному течению газа.

Описаны основные этапы пробоподготовки и проведения процессов. Результаты, представленные в данной главе, являются прочной базой для создания технологии формирования наноразмерных углеродных структур на основе технологии химического осаждения из газовой фазы, причём как в общем случае, так и в приложении к процессам электронной технологии. Структура установки позволяет обеспечить рост планарных структур, как при низких давлениях, так и

повышенных, в широком диапазоне температур, с использованием различных технологических газов и твердых источников углерода, покрывая тем самым весь технологический диапазон по ресурсам синтеза планарных углеродных структур на основе графена.

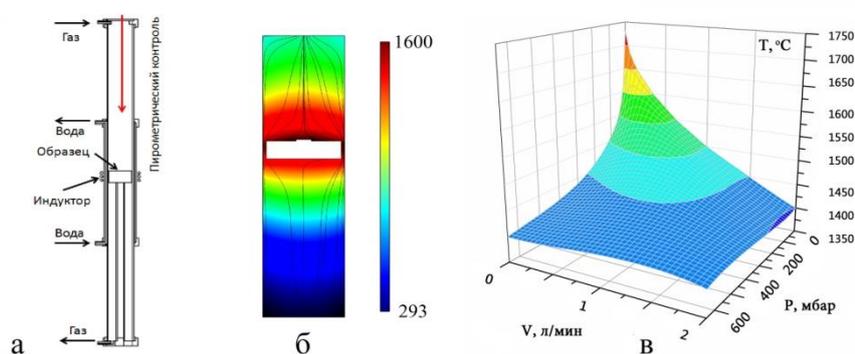


Рисунок 1 – Принципиальная схема реактора лабораторной установки высокотемпературного отжига (а), моделирование распределения температуры и потока газа в камере (б), зависимость температуры от давления и потока газа в камере (в).

Сформулированы требования к технологическим параметрам (температура, давление, скорости нагрева и охлаждения, скорости потока газа) по каждому из предложенных процессов, что позволяет четко определить и охватить весь спектр возможных применений установки. Теоретические описания термодинамики и газодинамики в реакторе дают существенную базу для выявления возможных случайных аномалий и систематических ошибок.

В третьей главе исследованы различные методики синтеза графена с целью обнаружения технологии, пригодной для интеграции в технологические процессы микро- и нанoeлектроники. Для этого вначале изучалась уже известная технология роста графена на карбиде кремния путем термического разложения последнего, однако, качество поверхности карбида кремния напрямую влияет на качество графена, а также на его структурное совершенство, по всей площади подложки. В то время как процесс получения графена на карбиде кремния детально

изучен и хорошо документирован в большом количестве зарубежных статей, в отечественной литературе ему стали уделять внимание недавно. Это вскрыло еще одну проблему, такую, как поиск необходимой технологии по восстановлению атомарно-гладкой поверхности карбида кремния, ввиду того, что отечественный коммерчески доступный монокристаллический карбид кремния политипа 6H-SiC поставляется после механической полировки со средней шероховатостью поверхности ~ 5 нм, а также присутствием отдельных царапин глубиной в десятки микрон, что не приемлемо ни для роста графена, ни тем более для эпитаксиального роста гетероструктур.

Данная технология встречается в зарубежных публикациях, однако получить адекватные данные при воспроизведении этих методик по восстановлению поверхности карбида кремния не удалось. Как выяснилось, ключевыми параметрами для восстановления атомарно-гладкой поверхности карбида кремния являются скорость охлаждения подложки и количество итераций нагрева и охлаждения, выполненные для каждого образца. Таким образом, была выявлена зависимость шероховатости поверхности карбида кремния от скорости охлаждения образца и количества итераций для одной из температур отжига. Данная зависимость представлена на рисунке 2.

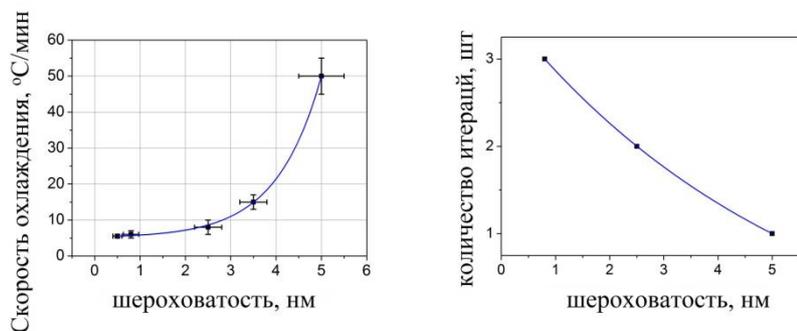


Рисунок 2 – Зависимость шероховатости поверхности карбида кремния от скорости охлаждения (а) и количества итераций отжига (б)

Из графика видно, что при увеличении количества итераций уменьшается шероховатость поверхности, однако следует отметить, что это происходит только для скоростей охлаждения менее 15 °C/мин. Это

связно с тем, что при превышении данной скорости на поверхности карбида кремния появляются островки кремния, сконденсировавшиеся после испарения с подложки. Также следует отметить, что для качественного восстановления поверхности карбида кремния до шероховатости 0,5-0,8 нм и проявления кристаллографических граней на поверхности использовалась многостадийная технология отжига при давлении 200 мбар, температуре 1585 °С, продолжительностью 2 часа и при потоке водорода 2 литра в минуту. Результаты восстановления до и после обработки представлены на рисунке 3.

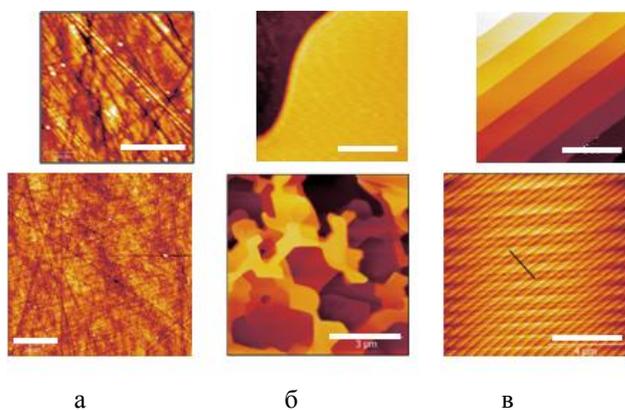


Рисунок 3 – Изображения поверхности карбида кремния, полученные в атомно-силовом микроскопе (АСМ) (шкала 4 мкм), и их увеличенные области (шкала 1 мкм): а – до обработки (образец 1), б – после 3 итераций отжига при скорости охлаждения 15 °С/мин (образец 2), в – после 2 итераций отжига при скорости охлаждения 8 °С/мин (образец 3).

Отмечено, что на процесс восстановления влияет скорость охлаждения в большей степени, чем максимальная температура отжига в диапазоне температур 1450-1650 °С и времени от 30 секунд до 8 часов.

Также в процессе поиска технологии восстановления атомарно-гладкого состояния поверхности карбида кремния было выявлено формирование кристаллов предположительно силицидов молибдена и силицидов вольфрама, а также спиралевидных прозрачных упругих нитей карбида кремния.

На восстановленных атомарно гладких подложках был выращен графен, по стандартной технологии, однако было выявлено заметное влияние качества поверхности на качество графена.

На рисунке 4 представлены АСМ-изображения и спектры комбинационного рассеяния (КР) с образцов 1-3 после синтеза графена на них. Как видно из КР спектров, по соотношению интенсивности пиков G и 2D и ширине пика 2D на полувысоте, образец 1 соответствует однослойному графену, обладающему очень высоким структурным совершенством, однако следует отметить наличие высокого пика D, указывающего на наличие граней у данного графена. Это связано с механизмом роста графена на карбиде кремния. Следует отметить однородность данного образца по площади. На двух других спектрах с худшим соотношением пиков G и 2D явно видно наличие несовершенной поверхности образца.

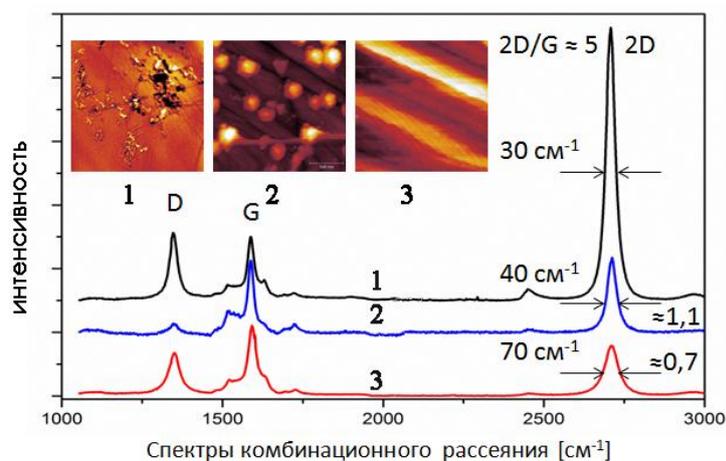


Рисунок 4 – АСМ изображения образцов 1-3 и их КР спектры.

Это сказывается на качестве полученного графена. Достигнутые результаты соответствуют мировому уровню. А полученные восстановленные пластины карбида кремния пригодны для проведения процессов эпитаксии.

Был изучен и апробирован стандартный синтез графена на медной фольге, также следует отметить, что результаты сравнимы с мировыми.

В результате изучения роста графена на поверхности меди был обнаружен новый эффект роста графена на границе раздела медь / оксид кремния (графен под медью).

Для образцов с медной пленкой, осажденной гальваническим способом на толстый оксид кремния на кремнии с толщиной слоя меди до отжига порядка 600 нм было выявлено наличие графеновой пленки толщиной менее 3 нм на всей площади, покрытой медью (рисунок 5), что является нетривиальным результатом.

Однако для меди, нанесенной магнетронным напылением, не было получено идентичных результатов, что может быть связано с размерами зерен меди. Также была предложена модель диффузионного проникновения углерода по границам зерен меди при температурах, близких к точке плавления тонкой пленки меди.

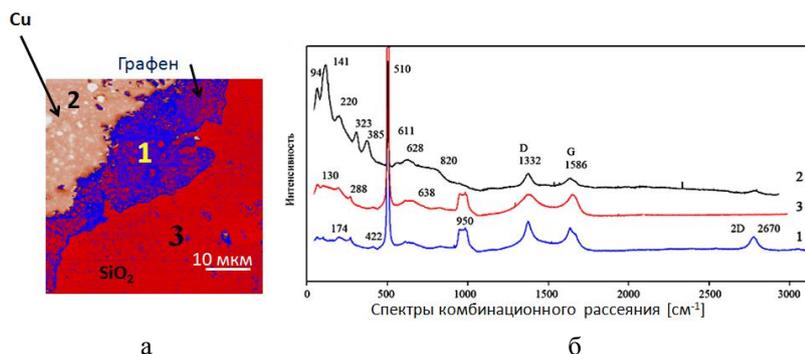


Рисунок 5 – АСМ-изображение графена под медью на оксиде кремния и КР спектры графена (1), меди (2) и оксида кремния (3).

Произведена оценка времени формирования Δt пленки графена в рамках данной модели:

$$\Delta t \geq \frac{d_{Cu}^2}{4} \left(\frac{1}{D_{Cu}} - \frac{1}{D_O} \right),$$

где d_{Cu} – толщина медной пленки, D_{Cu} – коэффициент диффузии пропана в медной пленке, D_O – коэффициент диффузии кислорода в медной пленке. Таким образом, удалось создать необходимую

технологии роста графена на границе раздела Cu/SiO₂. Данная технология позволяет синтезировать графен на диэлектрических подложках сплошной пленкой или, выполняя паттернирование меди, возможно создавать отдельные графеновые проводники. Ключевым моментом данной технологии является создание правильного распределения температуры в структуре, за счет подбора необходимого потока углеродсодержащего газа, смеси аргона с водородом, с целью удаления излишков углерода с поверхности образца, восстановления оксида меди и охлаждения верхней поверхности меди. Данная технология также позволяет использовать медь в качестве самосовмещенных контактных площадок для графена, что упрощает на одну итерацию литографический процесс.

Также была изучена возможность создания карбида кремния на кремнии с целью удешевления подложек для производства высококачественного графена. Однако качественно повторить давно известную технологию оказалось непросто, поверхность выращенного карбида кремния на кремнии покрывает слой углерода, и не удалится снять углерод без повреждения карбида кремния. Полученные пленки были исследованы методами КР спектроскопии и малоугловой рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии, что позволило обнаружить и подтвердить наличие пленки карбида кремния, ее шероховатость на верхней и нижней гранях и охарактеризовать её как гексагональный политип 2H-SiC.

Так, с помощью различных методов были исследованы результаты работы установки в различных режимах. Была показана возможность восстановления поверхности карбида кремния до атомарно гладкого состояния для последующего синтеза графена на карбиде кремния. Продемонстрированы рост графена на сплошном металле, рост графена под тонкими пленками катализатора и карбидизация поверхности кремния для последующего эпитаксиального роста. Определены основные технологические параметры синтеза необходимых структур.

Полученные структуры, пригодные для использования в процессах микро- и нанoeлектроники, в следующей главе будут изучены на предмет использования их в качестве простейших элементов электроники.

В четвертой главе изучается возможность применения полученных структур на основе графена на предмет пригодности использования данного материала в стандартных технологических процессах микро- и

нанoeлектроники. Также изучались электрические свойства с целью использования в качестве различных элементов электроники.

Так, посредством лазерной бесшаблонной литографии, разработанной соискателем, и локального анодного окисления углеродных структур зондовым микроскопом были созданы различные элементы на основе графена, такие, как макеты сенсора влажности, транзистор, мемристор и диод. Для лазерной бесшаблонной технологии был отработан весь технологический маршрут от отмывки пластин, нанесения фоторезиста и проявления до формирования сложных трехшаблонных структур.

Методами локального анодного окисления выполнялось утонение структур с целью улучшения их геометрических характеристик.

Таким образом, на структуре «углерод на карбиде кремния на кремнии» была создана двухэлектродная сенсорная структура, показавшая чувствительность к изменению влажности воздуха при постоянной температуре.

Было проведено исследование зависимости сопротивления от относительной влажности воздуха в испытательной камере. А также скорость срабатывания (порядка 1-3 сек с момента экспонирования влажным воздухом). Данные зависимости представлены на рисунке 6.

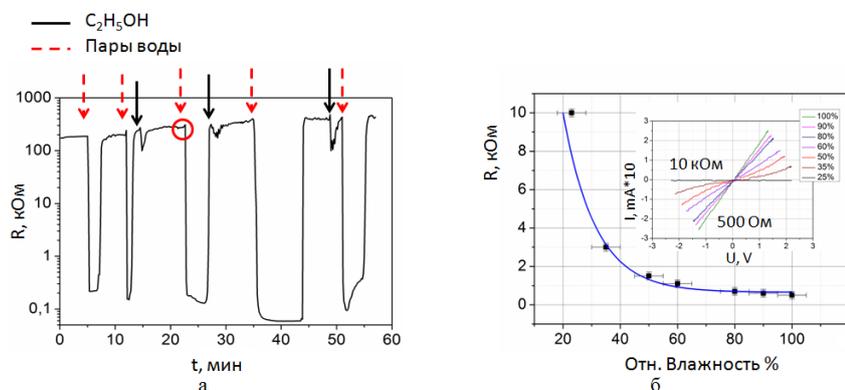


Рисунок 6 – Временная зависимость отклика сенсора в течение часа при экспонировании парами воды и этанола (а) и зависимость сопротивления структуры от относительной влажности (б).

Было замечено, что при увеличении влажности более 70 % показания сопротивления сенсора слабо изменяются. В момент непосредственно после экспонирования сенсора его сопротивление незначительно увеличивается, после чего резко падает. Также было выявлено постепенное повышение сопротивления структуры во времени, связанное с влиянием саморазогрева.

При экспонировании этиловым спиртом при той же концентрации паров чувствительность сенсора на два порядка ниже.

Также были исследованы структуры графена под медью на оксиде кремния применительно к созданию транзисторных структур (рисунок 7).

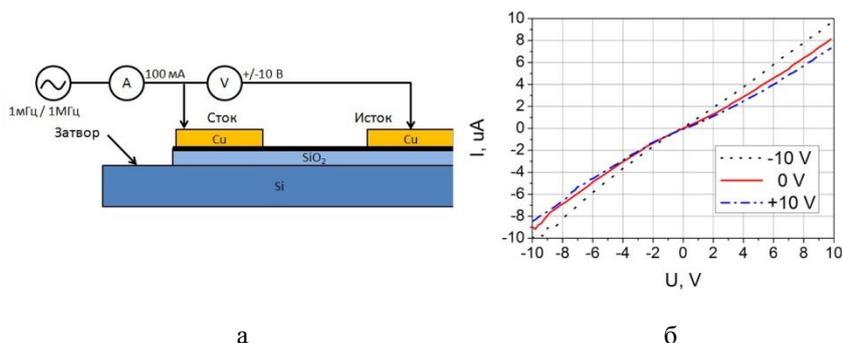


Рисунок 7 – Схематичное изображение полевого транзистора на основе графена (а) и его ВАХ от напряжения на затворе (б).

В качестве контактных площадок использовалась медь, участвующая в синтезе графена, что позволяет упростить процесс литографии, а изначальное паттернирование меди позволяет создавать графеновые структуры с заданной геометрией в заданных местах. На данных структурах не удалось снять серии проходных ВАХ, так как подача высоких напряжений на сток/исток и наличие естественного слоя адсорбата на поверхности структуры приводит к прохождению локального анодного окисления структуры, приводящему к ее разрушению. Требуется удаление влажности и корпусирование прибора.

Однако удалось создать другую структуру на основе графена под медью – мемристор, где графен выступает в роли проводящего электрода.

Данная структура обладает лучшими характеристиками (рисунок 8), такими, как скорость переключения во включенное и выключенное состояние с частотой до 30 кГц, а единичные структуры – до 100 кГц.

Были достигнуты временная стабильность в течение не менее 3 часов для выключенного и включенного состояний, разница в сопротивлении включенного и выключенного состояний в два порядка. Использование графенового электрода в мемристорной структуре позволило увеличить наполовину количество переключений до отказа структуры, и теперь оно сопоставимо или превосходит наработку на отказ флэш-памяти ($3 \cdot 10^6$), что связано с отсутствием миграции атомов электрода вглубь мемристора.

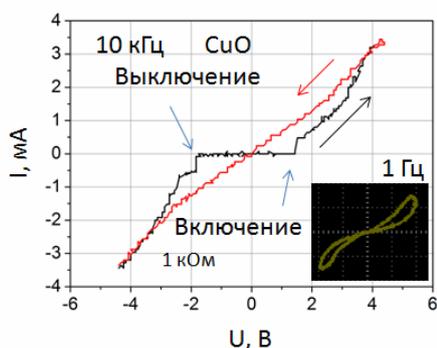


Рисунок 8 - ВАХ одного цикла включения-выключения структуры.

Таблица – Сравнительная таблица параметров для мемристоров на CuO и CuCl с платиновым и графеновыми нижними электродами

	CuO + Pt	CuO + Графен	CuCl + Графен
Высокоомное состояние, кОм	1	1	2
Низкоомное состояние, кОм	100	100	100
Предельная частота, кГц	1	1	30
Напряжение включения, В	1,5	1,5	2,4
Напряжение выключения, В	-2	-2	-4
Наработка на отказ, циклов	$\approx 4 \cdot 10^6$	$\approx 6 \cdot 10^6$	$\approx 3 \cdot 10^6$

Тем самым показано, что применение мемристоров в качестве ячеек памяти проще, т.к. это двухполюсный прибор, а использование графена в качестве электрода увеличивает срок жизни такой структуры (рисунок 8).

Таким образом, на одной структуре возможно реализовать несколько элементов, таких, как мемристорная ячейка памяти, а также транзисторные структуры.

Исследование электрических свойств графена на карбиде кремния показало наличие диодной вольтамперной характеристики между графеном и буферным слоем карбида кремния на поверхности, что соответствует зарубежным результатам.

В приложениях представлены документы, подтверждающие внедрение полученной научно-технической продукции, и результаты проведенных серий экспериментов, а также программа для управления разработанным лазерным литографом.

В заключении отражены основные выводы и результаты диссертации.

Основные результаты и выводы

1. Разработана теоретическая модель и методика синтеза графена на границе раздела Cu/SiO₂ путем миграции углерода по границам зерен катализатора при температурах 900 +/- 20°C на диэлектрических подложках, пригодных для дальнейшей интеграции в процессы электроники без использования операций переноса графена.

2. Разработана методика многостадийного высокотемпературного отжига поверхности карбида кремния в присутствии водорода для восстановления атомарно-гладкой поверхности коммерчески доступного карбида кремния для использования в последующих процессах эпитаксии, включающая не менее трех итераций отжига.

3. Предложен технологический маршрут формирования структур микро- и нанoeлектроники на основе графена методами лазерной литографии и локального анодного окисления.

4. Создан элемент на основе графеновых пленок, обладающий свойствами мемристивности и демонстрирующий преимущество во времени наработки на отказ (~6•10⁶ циклов перезаписи) по сравнению с

классическими структурами, включая различие сопротивления во включенном и выключенном состояниях на два порядка, а также временную стабильность сопротивления структур во включенном и выключенном состояниях не менее трех часов.

5. Показана возможность создания малых интегральных схем, включая транзисторные и мемристорные структуры на одной подложке.

6. Создан лабораторный макет резистивного датчика влажности, и определены сенсорные свойства полученной структуры, а также время отклика (порядка 1-3 секунд), включая определенные уровни сопротивления для различной относительной влажности, различающиеся на два порядка, а также качественно показана существенная чувствительность к парам воды и незначительная чувствительность к парам спирта идентичной концентрации, разница в выходных сигналах сенсора различается на два порядка.

Основные результаты диссертационной работы представлены в следующих публикациях

1. Кондрашов В.А., Неволин В.К., Царик К.А., Создание графеновых слоев под тонкой медной пленкой в структуре Cu/SiO₂ методом газозащитного осаждения. Наноинженерия 2014. №10 (40) С. 18-21.

2. Кондрашов В.А., Розанов Р.Ю., Неволин В.К., Царик К.А. Исследование поверхности карбида кремния 6H-SiC после высокотемпературного травления в восстановительной среде // Известия вуза. Электроника 2014. №5 (109) С. 24-32.

3. Кондрашов В.А. Неволин В.К. Розанов Р.Ю. Наноразмерные мемристорные структуры на основе хлорида меди с подслоем графена. // X Международная научно-практическая конференция «Электронные средства и системы управления». Томск ноябрь 2014. С. 243-244.

4. Кондрашов В.А., Неволин В.К., Влияние материала зонда на локальное анодное окисление подложек. // Известия вуза. Электроника №6 (98) 2012 Стр. 80-82.

5. Розанов Р.Ю., Кондрашов В.А., Неволин В.К., Чаплыгин Ю.А. Разработка и исследование мемристоров на основе металлических

пленок наноразмерной толщины.// Наноинженерия 2014. №2 (32) Стр. 22-28.

6. Кондрашов В.А. Исследование процессов локального анодного окисления высокоориентированного пиролитического графита. // МИЭТ «МЭИНФО – 2013» Москва. Стр. 11.

7. Bobrinetskiy I.I., Kondrashov V.A., Nevolin V.K., Rozanov R.Y., Formation of a memristor-based structures of metal oxides with carbon nanotube electrode pads. // International Conference Advanced Carbon Nanostructures «ACNS'2013» , Санкт-Петербург. июль 2013 г. ACNS'2013 book of abstracts P. 124.

8. Кондрашов В.А. Царик А.К. Формирование карбида кремния на кремнии // Первая международная научная конференция «Наука будущего». Санкт-Петербург, СПбГУ. сентябрь 2014. стр. 47.

Список используемой литературы:

1. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science. 2004. V. 306. P. 666-669.

2. Schwierz F. Graphene transistors // Nat. Nanotech. 2010. V. 5. P. 487.

3. Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Experimental Study / Balandin et al. // Электрон. дан. <http://arxiv.org/abs/0802.1367> (дата обращения 28.10.2014)

4. Bunch J. S. et. al. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets Science 2007. V. 315. P. 490.

5. Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate / Rollings E. et. al // J. Phys. Chem. Solids 2006. V. 67 P. 2172.

6. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils / Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S. K., Colombo L., Ruoff R. S. // Science. 2009. V. 324. P. 1312 – 1314.

7. Chen Zh. et. al. Graphene Nano-Ribbon Electronics // Physica E. 2007. V. 40. P. 228.

Подписано в печать:

Формат 80х64 1/16. Уч.-изд.л.

Тираж 100 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии ИПК МИЭТ.

124498, г. Москва, г. Зеленоград, проезд 4806, д. 5, МИЭТ