



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00776

(22) Data de depozit: 28/11/2022

(41) Data publicării cererii:
30/05/2024 BOPI nr. 5/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR, STR.ATOMIȘTILOR,
NR.405A, CP.MG-7, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• BURUIANA ANGEL-THEODOR,
STR.CONȘTANȚEI, BL.H5, SC.B, AP.32,
NĂVODARI, CT, RO;
• BOCIRNEA ELENA AMELIA,
STR.TINERETULUI, NR.25, BL.111B, SC.2,
AP.17, ET.4, CRAIOVA, DJ, RO;

• KUNCSEER ANDREI,
STR. MARGEANULUI, NR.50, BL.M125,
SC.1, ET.8, AP.30, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• TITE TEDDY, STR. ABATAJULUI, NR.18,
ET.1, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• MATEI ELENA, STR.FIZICIENILOR NR.21,
BL.M 1, AP.1, MĂGURELE, IF, RO;
• MIHAI CLAUDIA, STR.ETERNITĂȚII NR.4,
CIOCHINA, IL, RO;
• GALCA AURELIAN CĂTĂLIN,
STR.FLORILOR NR.2-6, AP.P2,
MĂGURELE, IF, RO;
• VELEA ALIN, STR.ȘOLDANULUI, NR.23,
BL.97, SC.2, AP.17, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **MEMRISTOR EFICIENT ENERGETIC BAZAT PE PLACHETE
MICROMETRICE ORTOROMBICE DE SELENIURĂ
DE STANIU ȘI METODĂ DE OBȚINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un memristor bazat pe plachete micrometrice ortorombice de seleniură de staniu și la metoda de obținere a acestuia. Memristorul poate fi implementat în sisteme de calcul neuromorfice întrucât poate să mimeze o sinapsă din rețeaua neuronală a creierului uman. Memristorul conform invenției este constituit dintr-o plachetă micrometrică de seleniură de staniu ortorombică, monocristalină, care este plasată între două contacte metalice. Metoda de obținere, conform invenției, constă în:

-formarea plachetelor ortorombice de seleniură de staniu prin depunerea vaporilor de Sn-Se, sublimarea pulberii precursorare de SnSe, pe un

substrat care poate fi Si/SiO₂, cuarț sau safir, la o temperatură cuprinsă între 300°C...800°C, într-o incintă prin care trece un flux de gaz, cum ar fi N₂, Ar sau un amestec de H₂ și Ar, într-un interval de timp cuprins între 10 și 30 de minute, la presiune atmosferică, și -transferul plachetelor de seleniură de staniu de pe substratul pe care au fost obținute pe niște contacte metalice.

Revendicări: 2
Figuri: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).

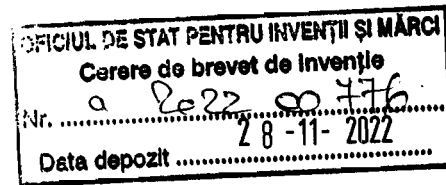


27

Memristor eficient energetic bazat pe plachete micrometrice ortorombice de seleniură de staniu și metoda de obținere

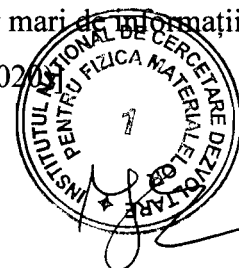
Angel-Theodor Buruiana, Amelia Elena Bocirnea, Andrei Kuncser, Teddy Tite, Elena Matei,
Claudia Mihai, Aurelian Cătălin Gâlcă, Alin Velea

Introducere



În ultimele decenii, modul în care muncim, trăim și interacționăm a fost schimbat fundamental datorită creșterii exponențiale a electronicii și capacității de procesare a informației. Eficiența procesării informației este considerată un nou punct de referință în plus față de capacitatea de procesare, care are o foarte mare importanță în domeniile cu un volum mare de date cum ar fi internetul dispozitivelor electronice (eng. „*Internet of Things*”) și al vehiculelor autonome. Pentru a îmbunătăți și mai mult eficiența procesării informațiilor dispozitivele electronice trebuie să aibă un cost redus de fabricare, să prezinte o scalabilitate în termeni de viteză și eficiență de procesare și să aibă un consum energetic redus. Din cauza limitărilor fizice și a costurilor de fabricare foarte mari, nodurile tehnologice de sub 10 nanometri a tranzistoarelor tradiționale (aflate la limita Legii lui Moore) nu își pot permite scalarea rentabilă și durabilă, ceea ce necesită, prin urmare, noi dispozitive electronice cu eficiență de procesare superioară pentru a satisface cerințele piețelor în continuă creștere ale tehnologiei informației [Y. Li *et al.* J.Phys D:Appl. Phys. 51(2018)].

Rețelele neuronale artificiale, o tehnologie de procesare a informațiilor inspirată din modelul biologic, a avut o influență imensă în știință, tehnologie și a modului nostru de viață. Însă, chiar și cele mai avansate rețele neuronale artificiale funcționează pe calculatoare construite folosind arhitectura von Neumann ceea ce rezultă într-un timp de procesare lung și consum energetic ridicat. Spre deosebire de arhitectura von Neumann care folosește o unitate de procesare a informațiilor și o unitate de stocare a lor, sistemele de calcul neuromorfice implementează direct memoria și procesarea informațiilor într-un mod asemănător creierului. Depășind limitarea arhitecturii von Neumann, rețelele neuromorfice sunt promițătoare în special pentru procesarea volumelor mari de informații și antrenarea rețelelor neuronale [L. Sun *et al.* Advanced Intelligent Systems 2 (2020)].



Un memristor este un dispozitiv cu două terminale care poate stoca informații în diferite niveluri ale rezistenței electrice (având două sau mai multe stări) care pot fi obținute prin memorarea tensiunilor electrice aplicate anterior, permițându-i să mimeze o sinapsă biologică în rețeaua neuronală a creierului uman.

Monocalcogenurile elementelor din grupa a IV-a (eng. group-IV monochalcogenides) sunt materialele bidimensionale (2D) stratificate cu stări metastabile multiple ce pot avea proprietăți de comutare. Aceste materiale au o structură asemănătoare cu cea a fosforenei, dar spre deosebire de aceasta sunt formate din două elemente cu electronegativități diferite care rup simetria de inversie a monostraturilor. Această proprietate este de așteptat să conducă la proprietăți exotice și fenomene fizice noi. Monocalcogenurile elementelor din grupa a IV-a au o bandă interzisă reglabilă, precum și proprietăți optoelectronice și mecanice anizotrope, fiind în același timp mai stabile împotriva oxidării decât fosforena [L. Yang *et al.* Nanotechnology 29, 215703 (2018)].

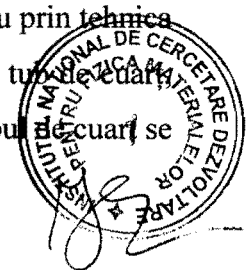
Problema pe care își propune să o rezolve invenția revendicată este obținerea de memristori eficienți energetic formați din plachete ortorombice de seleniură de staniu cu o tensiune de prag mică (de ordinul volților) pentru un curent de operare de ordinul zecilor până la sute de microamperi, scopul final fiind implementarea sistemelor de calcul neuromorfe. Metoda de obținere a plachetelor de seleniură de staniu, conform invenției, este ușor de implementat în industrie deoarece nu necesită procese complexe și temperaturi foarte ridicate. Mai mult decât atât, construcția memristorului nu necesită procese avansate de litografie cu electroni sau folosirea de materiale fotorezistente care să impurifice materialul.

Invenția este prezentată pe larg în continuare:

FIG. 1(A) arată schema instalației folosită în tehnica de depunere PVT utilizată în sinteza plachetelor de seleniură de staniu. FIG. 1(B) prezintă imagine optică a unei plachete de seleniură de staniu depusă pe un substrat de Si/SiO_2 (300 nm) în concordanță cu cel puțin un exemplu. Plachetele au o formă trapezoidală, a căror latură poate avea o dimensiune cuprinsă între 20 - 100 μm și o grosime mai mică de 100 nm. Grosimea plachetelor măsurată cu ajutorul microscopului de forță atomică este arată în FIG. 1(C). În seleniura de staniu cu structură ortorombică, atomii sunt aranjați în straturi duble adiacente de Sn și Se care sunt ținute împreună prin interacții slabe van der Waals [W.J. Baumgardner *et al.* J. Am. Chem. Soc. 132 (2010)]. FIG. 1(D) arată o imagine de înaltă rezoluție a plachetei obținută prin tehnica microscopiei electronice prin transmisie. Difracția de electroni în această zonă este prezentată în FIG. 1(E) și este realizată pe direcția axei [1 0 0] și confirmă structura ortorombică monocristalină. Imaginile de cartografiere elementală sunt prezentate în FIG. 1(F). Se observă că, atomii de Sn și Se sunt distribuiți uniform pe întreaga plachetă, în timp ce cuantificarea EDX demonstrează că procentele atomice de Sn sunt cuprinse între 45 - 55 % și cele de Se între 45 - 55 %. Morfologia prezentată și structura generală a sistemelor de seleniură de staniu indică o structură cristalină de tip ortorombic, în timp ce procentul atomic raportat sugerează o compoziție echiatomă cu posibile configurații locale ușor diferite.

FIG. 2 ilustrează comutarea non-volatilă a memristorului în urma aplicării unei tensiuni electrice. Inițial, memristorul se află într-o stare cu rezistență electrică ridicată. Aplicând o tensiune electrică pozitivă (ciclul este prezentat în grafic cu (i)) curentul crește încet până când este atinsă tensiunea de prag (tensiune SET), ce are ca efect creșterea extrem de rapidă a curentului. Acum memristorul se află într-o stare de rezistență electrică joasă și rămâne în aceasta stare după micșorarea tensiunii la 0 V (ii). Aplicând o tensiune electrică negativă (iii), după depășirea tensiunii de prag (tensiune RESET), memristorul își schimbă starea într-o stare de rezistență electrică ridicată în care rămâne și după micșorarea tensiunii electrice la 0 V (iv). Vacanțele atomice ce acționează ca dopanți migrează către marginile plachetei la aplicarea unui câmp electric. Aceasta migrație modifică energia barierei Schottky aflate la contactul dintre nanoplacheta de seleniură de staniu și electrozii de metal și este cauza modificării rezistivității memristorului.

Pentru realizarea memristorilor eficienți energetic din seleniură de staniu se folosește o metodă în două etape. Prima etapă constă în obținerea plachetelor de seleniură de staniu prin tehnica de depunere chimică în stare de vapori. Astfel, se introduce într-un cuptor tubular un tub de cuarț care poate avea diametrul de 2,5 cm sau 5 cm care la capete poate fi închis etanș. În tubul de cuarț se



plasează o bărcuță, care poate fi din cuarț sau din alumina, în care se află pulberea precursoră de SnSe de mare puritate. Bărcuța este lăsată în această etapă în aval față de zona de încălzire, la mică distanță. Un substrat, care poate fi de Si/SiO₂, cuarț sau safir, este poziționat cu fața în jos sau în sus pe bărcuță, deasupra pulberii la mică distanță. Are loc apoi de 3 ori succesiunea de vidare și purjare a tubului de cuarț cu un debit mare de gaz inert pentru a reduce drastic concentrația de oxigen în tub. Gazul poate fi Ar, N₂ sau un amestec de Ar și H₂. După a treia purjare, debitul fluxului de gaz se reduce la o valoare care poate fi între 30 și 100 sccm și este menținut constant în timpul încălzirii cuptorului. Atunci când cuptorul atinge temperatura necesară sublimării pulberii de SnSe care poate fi între 600 - 800 °C, pulberea preîncălzită, la o temperatură care poate fi între 400 - 500 °C, este mutată rapid în centrul zonei de încălzire prin deplasarea cuptorului. Are loc sublimarea pulberii de SnSe iar fluxul de gaz depune vaporii SnSe pe substrat într-un mod care favorizează formarea monocristalelor de SnSe. Se așteaptă un timp, care poate fi între 10 și 30 de minute. Pentru terminarea procesului de depunere, cuptorul este oprit și se mărește fluxul de gaz prin tubul de cuarț pentru o răcire rapidă și eliminarea vaporilor din zona suprafeței substratului. Se mută apoi cuptorul înapoi în poziția inițială, iar bărcuța este în afara zonei de încălzire. Metoda de depunere chimică în stare de vapori are avantajele unui proces rapid și permite obținerea unor plachete de înaltă calitate, dacă parametrii de depunere sunt reglați în mod optim.

A doua etapă constă în transferul unei plachete ortorombice de seleniură de staniu, de pe substratul pe care a fost formată, pe contactele metalice, obținute prin fotolitografie, ale senzorului. Contactele au o grosime cuprinsă între 2 μm și 5 μm și o distanță între ele cuprinsă între 2 μm și 5 μm. În primul rând, locația plachetei care urmează să fie transferată este identificată pe substrat sub microscopul optic. Pentru desprinderea plachetelor selectate este folosit un material aderent. Acesta poate fi PDMS sau GelPak. Materialul aderent se aplică pe substrat în zona plachetei și apoi se desprinde ușor, placheta rămânând lipită de acesta. Sub microscop, se poziționează PDMS-ul sau GelPak-ul astfel încât placheta să fie deasupra electrozilor, se aduc în contact și se desprinde materialul aderent, placheta rămânând pe electrozi.



Descriere figuri:

FIG. 1 ilustrează schema instalației de depunere și caracterizarea plachetelor orotorombice de seleniură de staniu ce pot fi utilizate pentru obținerea unui memristor eficient energetic în conformitate cu un exemplu.

FIG. 2 ilustrează comutarea nevolatilă a memristorului bazat pe nanoplăchete de seleniură de staniu și o imagine optică a acestuia în conformitate cu un exemplu.

Descriere tabele:

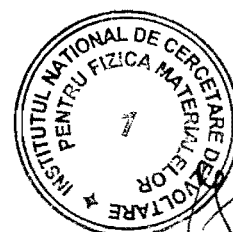
TABEL 1 ilustrează în conformitate cu cel puțin un exemplu comparația între parametrii de funcționare ai memristorului pe baza de nanoplăchete de seleniură de staniu și parametrii de funcționare ai memristorilor bazați pe alte materiale.



Revendicări

1. Memristor eficient energetic bazat pe plachete micrometrice ortorombice de seleniură de staniu **caracterizat prin aceea că:**
 - este constituit dintr-o plachetă micrometrică de seleniură de staniu ortorombică, monocristalină, care are dimensiunea laturii cuprinsă între 20 μm și 100 μm , o grosime mai mică de 100 nm și concentrația de Se cuprinsă între 45 % și 55 %, iar concentrația de Sn cuprinsă între 45 % și 55 %, placheta fiind plasată între două contacte metalice;
 - tensiunea de setare a memristorului este de 3 V cu un curent operațional de 10^{-4} A
 - mecanismul de comutare între stările de memorie cu rezistență electrică diferită este migrarea defectelor către marginile nanoplachetei.

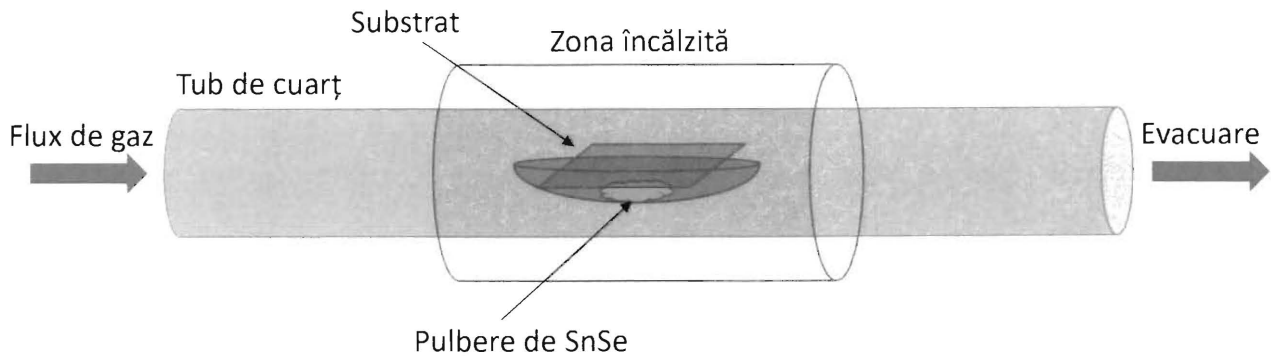
2. Metodă pentru obținerea memristorilor din seleniură de staniu **caracterizată prin aceea că este constituită din următoarele etape:**
 - formarea plachetelor ortorombice de seleniură de staniu prin depunerea vaporilor de Sn-Se, sublimarea pulberii precursorare de SnSe, pe substrat, care poate fi Si/SiO₂, cuarț sau safir, la o temperatură cuprinsă între 600 și 800 °C, într-o încălțăminte prin care trece un flux de gaz, care poate fi N₂, Ar sau un amestec de H₂ și Ar, cuprins între 30 și 100 sccm într-un interval de timp cuprins între 10 minute și 30 minute, la presiune atmosferică;
 - transferul plachetelor de seleniură de staniu de pe substratul pe care au fost obținute pe contactele metalice, utilizând microscopul optic și folosind un material aderent care poate fi PDMS sau GelPak.



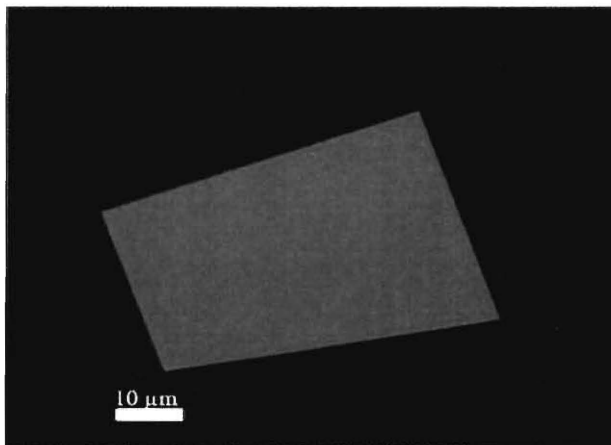
Handwritten signature or initials.

A horizontal line.

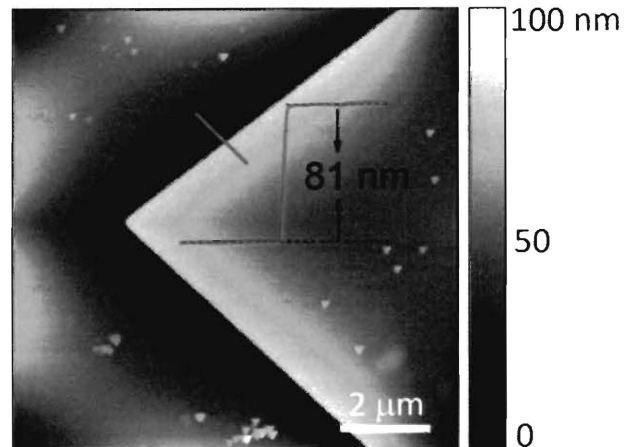
Figuri:



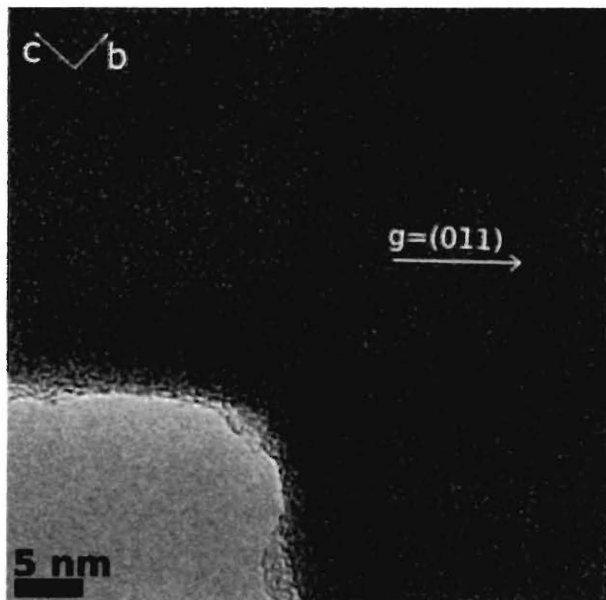
(A)



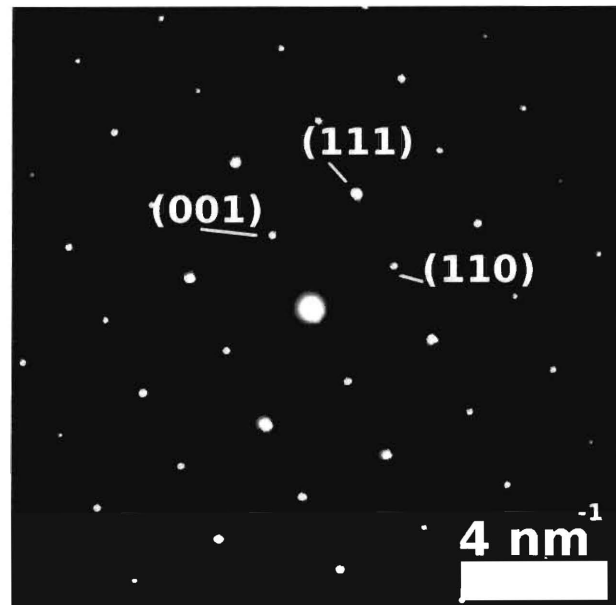
(B)



(C)

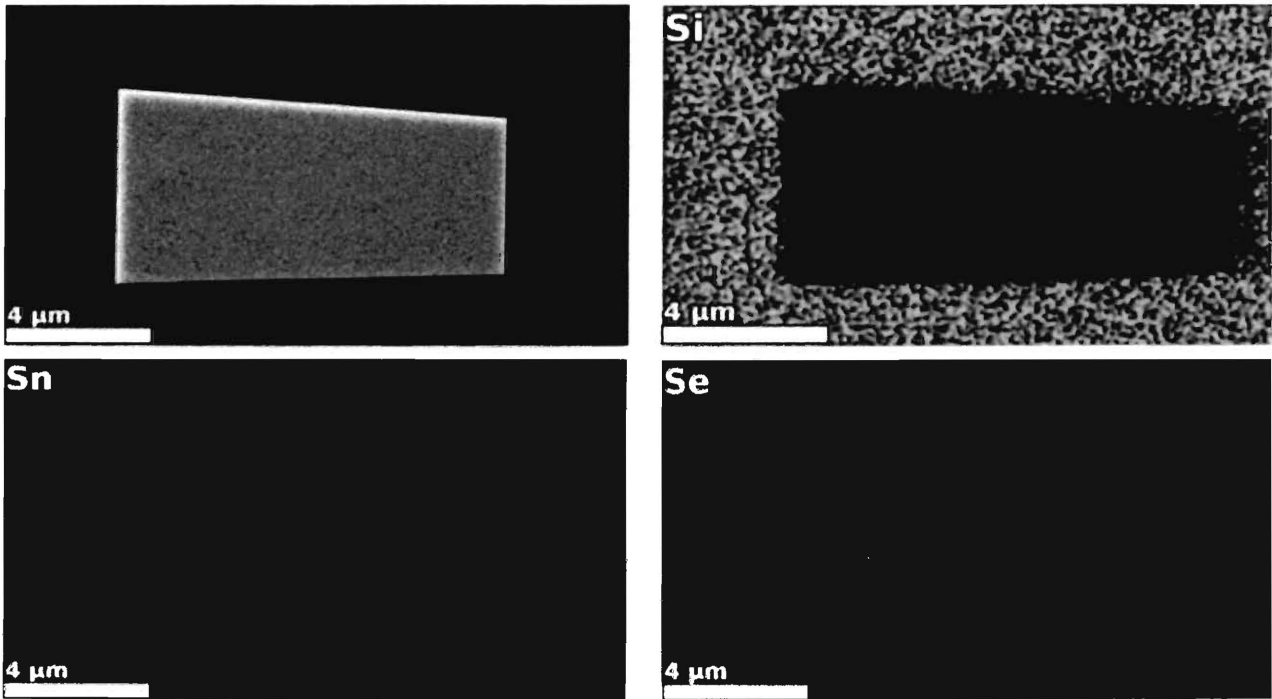


(D)



(E)





(F)

FIG. 1

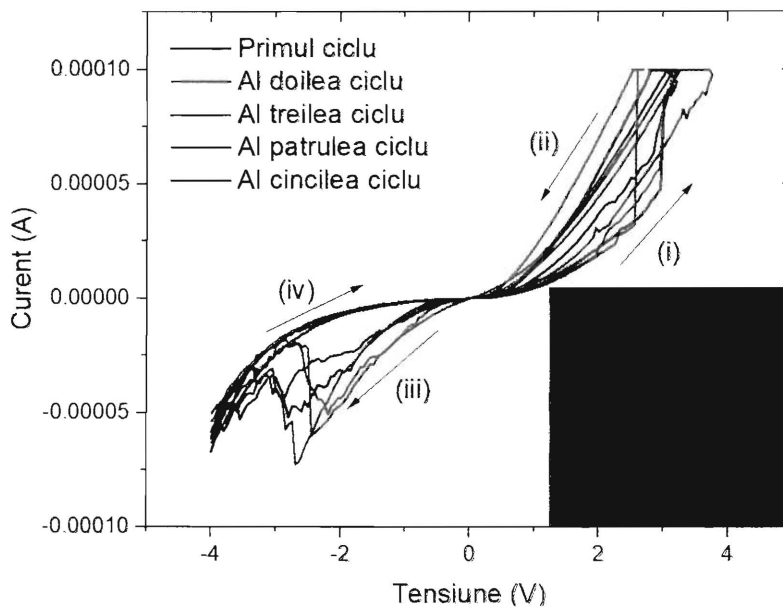


FIG. 2



Tabele:

| Memristor | Referință | Mecanism de schimbare | Tensiune SET [V] | Curent operațional [A] | Anduranță [Cicluri] | Reținerea informației [s] |
|--|---|-----------------------|------------------|------------------------|---------------------|---------------------------|
| Au-MoS ₂ -Au | Vinod K. Sangwan <i>et al.</i> Nature 554 (2018) | Migrarea defectelor | 80 | 10 ⁻⁴ | 475 | 9 × 10 ⁴ |
| Ti/Au-MoS ₂ -Ti/Au | Da Li <i>et al.</i> ACS Nano 12 (2018) | Migrarea defectelor | 50 | 10 ⁻⁴ | N/A | N/A |
| Au-MoS ₂ -Au | Xiaojian Zhu <i>et al.</i> Nature Mater 18 (2019) | Schimbare de fază | 3.0 | 10 ⁻⁵ | 1000 | 7 × 10 ³ |
| Ti-TaS ₂ -Ti | Masaro Yoshida <i>et al.</i> Sci. Adv. 1 (2015) | Schimbare de fază | 3.0 | 10 ⁻³ | N/A | N/A |
| Ag-MoS ₂ -Pt | Siqi Yin <i>et al.</i> Phys. Status Solidi A 216 (2019) | Formare de filament | 2.0 | 10 ⁻⁵ | N/A | N/A |
| Ag-SnO _x /SnSe-Ni/Au | Jian Guo <i>et al.</i> Matter 2 (2020) | Formare de filament | 0.4 | 10 ⁻⁵ | 4000 | 10 |
| Cr/Au-NbO _x /NbSe ₂ -Cr/Au | Ji Eun Kim <i>et al.</i> Appl. Sci 10 (2020) | Formare de filament | 1.0 | 10 ⁻⁴ | 20 | 3000 |

TABEL 1

