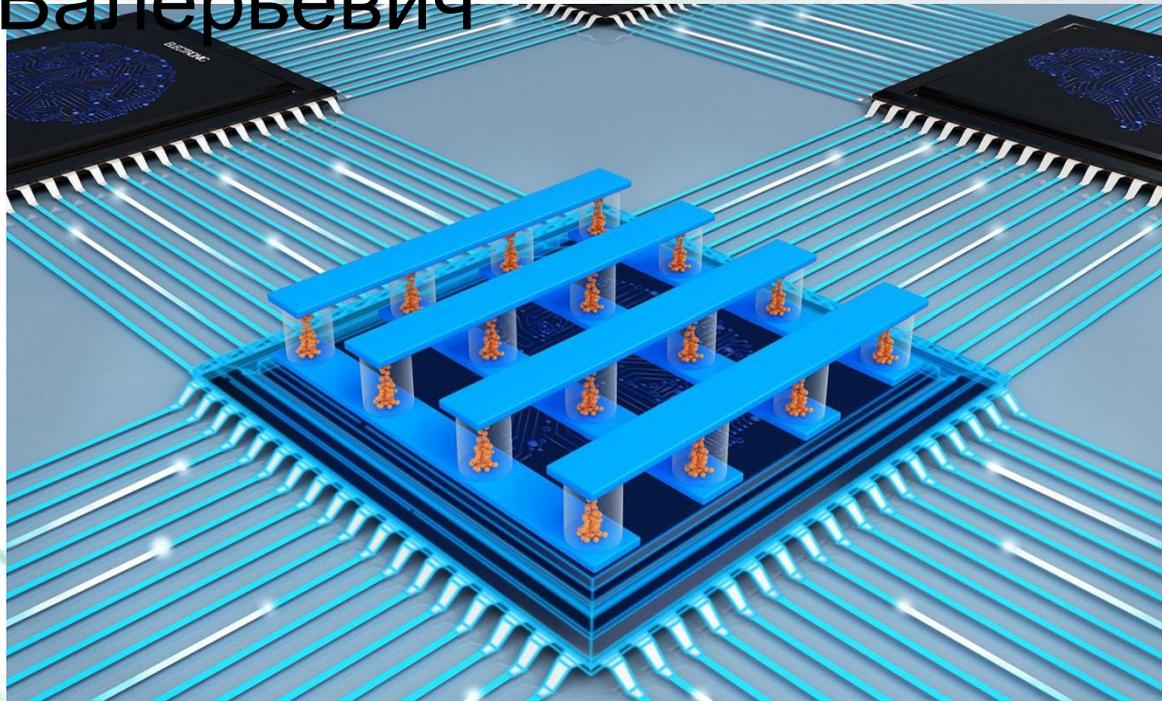
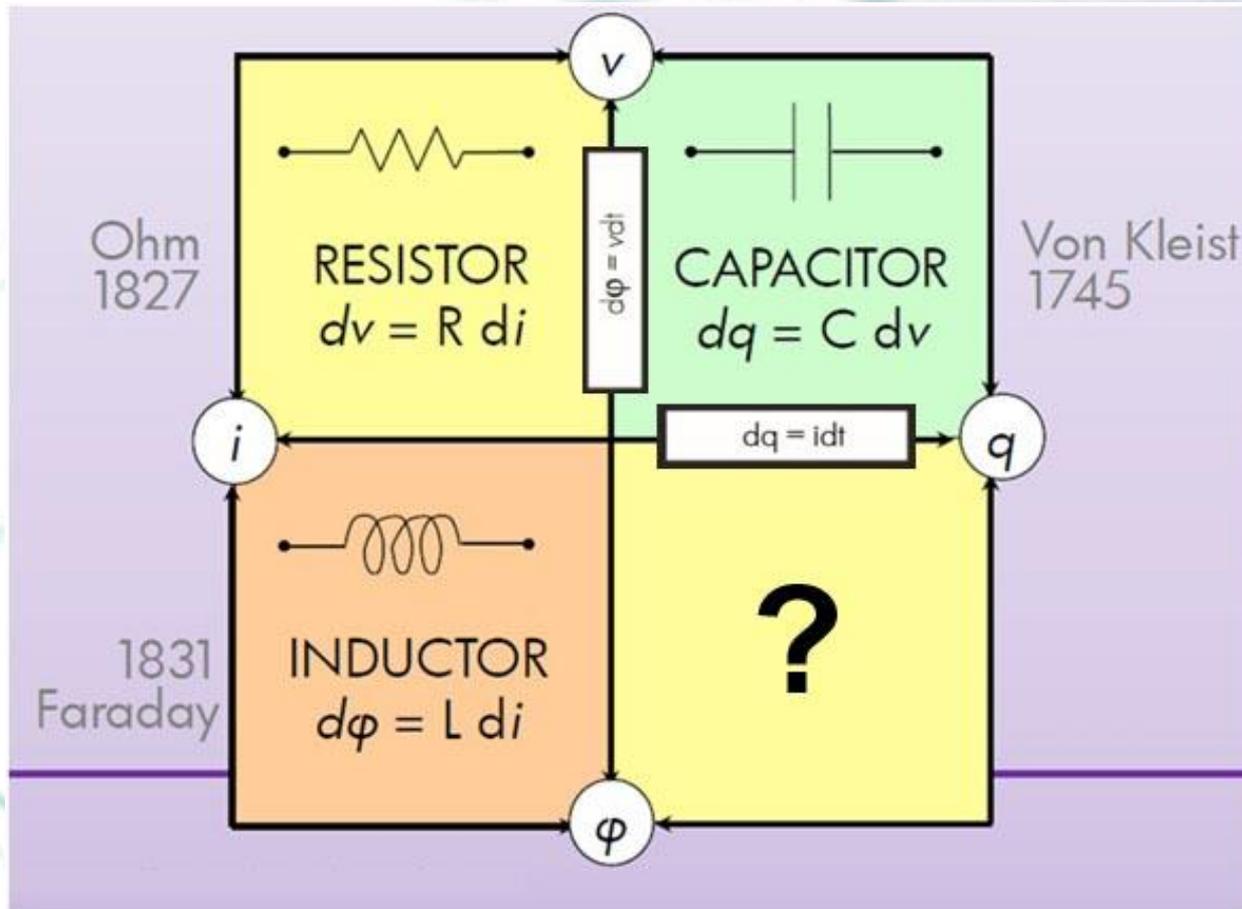


Мемристор – недостающий элемент электроники

Круглов Александр
Валерьевич

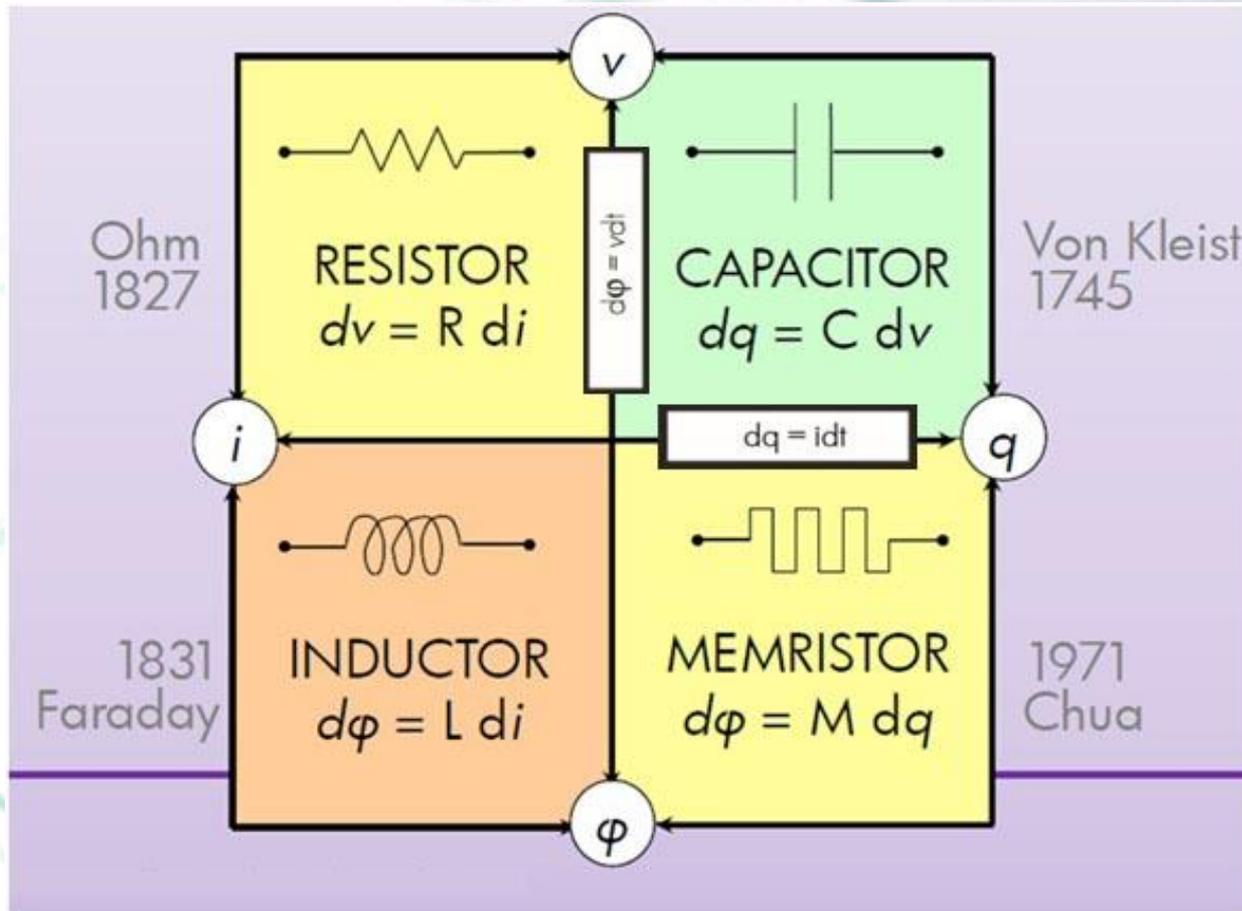


Четыре базовых элемента электрических цепей



Четыре основные переменные электрических цепей: ток i , напряжение V , заряд q и магнитный поток ϕ

Четыре базовых элемента электрических цепей

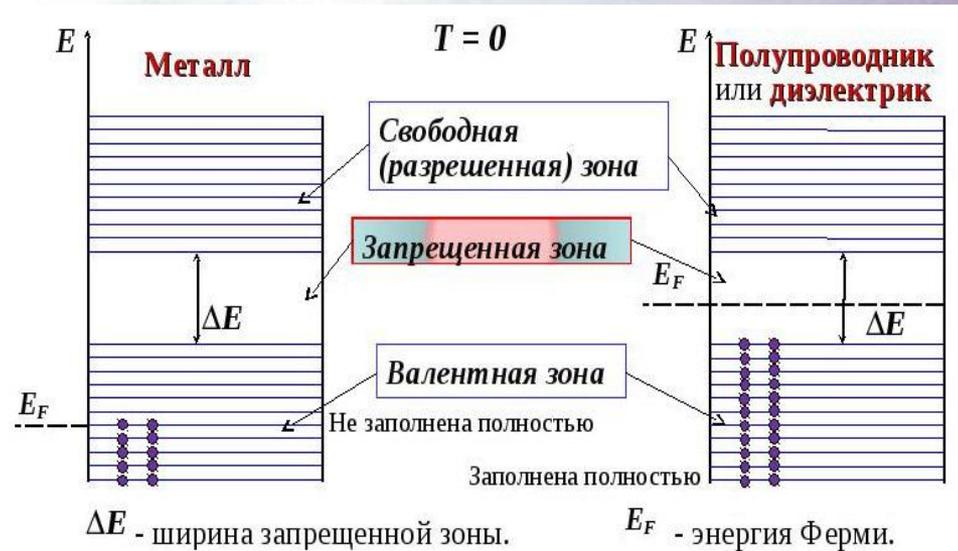


$$d\phi = M \cdot dq$$
$$d\phi = V \cdot dt$$
$$dq = I \cdot dt$$
$$V = M(q) \cdot I$$

Более четверти века мемристор оставался гипотетическим элементом цепи, не имеющим материальной реализации.

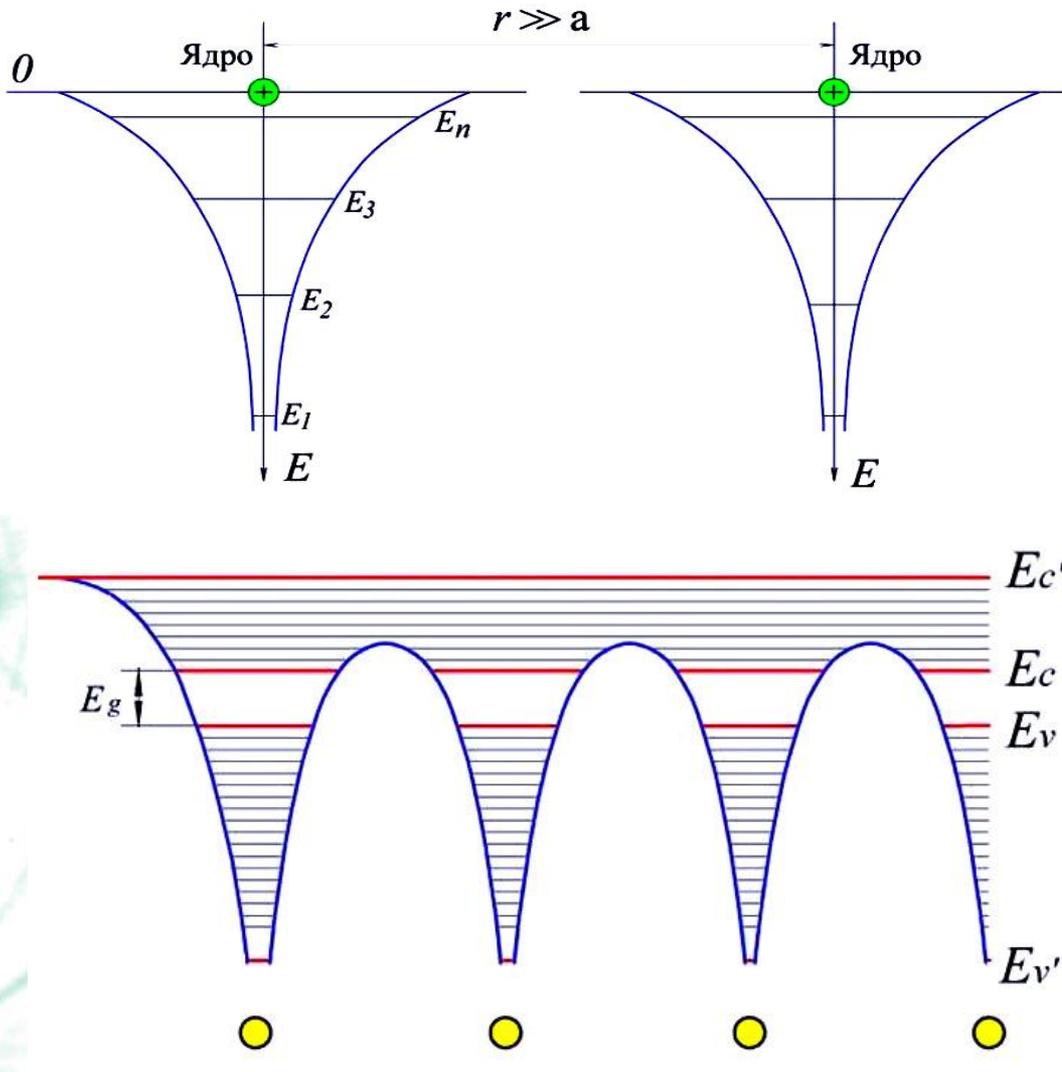
Основы физики твердых тел

По величине удельной электропроводности все твердые тела можно разделить на три большие группы: *металлы, диэлектрики и полупроводники.*



Уровень Ферми – наибольшая энергия, которую имеет электрон в твердом теле при температуре абсолютного нуля.

Основы физики твердых тел

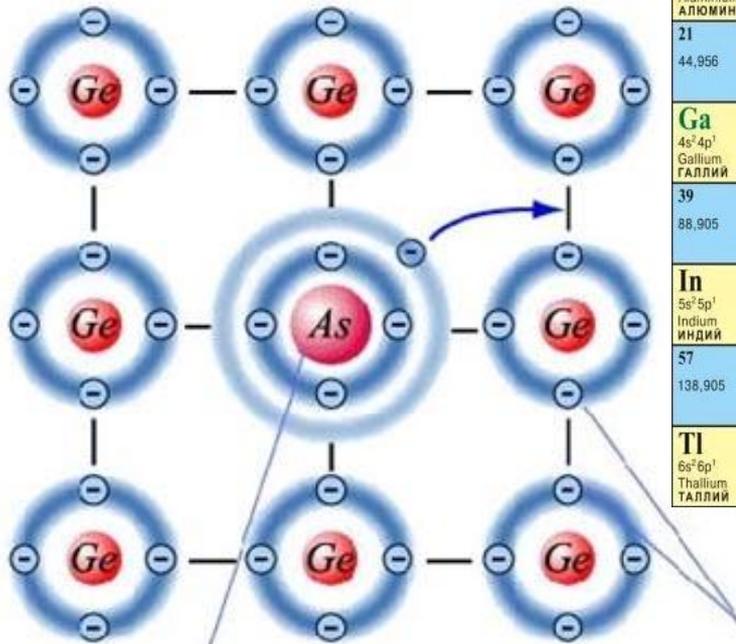


Энергетический спектр электрона в изолированном атоме представляет собой ряд узких линий, разделенных запрещенными промежутками.

При объединении атомов в кристалл энергетические уровни «расщепляется» на зоны. Промежутки между энергетическими зонами называются запрещенными зонами, поскольку электрон не может иметь соответствующую энергию.

Основы физики твердых тел

n - типа



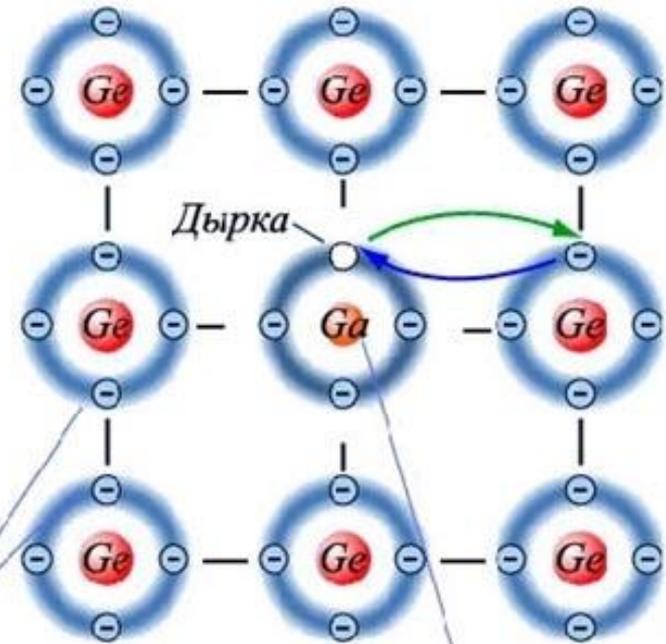
Донорная примесь

мышьяк

B 2s ² 2p ¹ Borium БОР	5 10,811	C 2s ² 2p ² Carbonium УГЛЕРОД	6 12,011	N 2s ² 2p ³ Nitrogenium АЗОТ	7 14,0067
Al 3s ² 3p ¹ Aluminium АЛЮМИНИЙ	13 26,9815	Si 3s ² 3p ² Silicium КРЕМНИЙ	14 28,0855	P 3s ² 3p ³ Phosphorum ФОСФОР	15 30,974
21 44,956	Sc 3d ¹ 4s ² Scandium СКАНДИЙ	22 47,88	Ti 3d ² 4s ² Titanium ТИТАН	23 50,9415	V 3d ³ 4s ² Vanadium ВАНАДИЙ
Ga 4s ² 4p ¹ Gallium ГАЛЛИЙ	31 69,723	Ge 4s ² 4p ² Germanium ГЕРМАНИЙ	32 72,59	As 4s ² 4p ³ Arsenicum МЫШЬЯК	33 74,9216
39 88,905	Y 4d ¹ 5s ² Yttrium ИТТРИЙ	40 91,224	Zr 4d ² 5s ² Zirconium ЦИРКОНИЙ	41 92,9064	Nb 4d ⁴ 5s ¹ Niobium НИОБИЙ
In 5s ² 5p ¹ Indium ИНДИЙ	49 114,82	Sn 5s ² 5p ² Stannum ОЛОВО	50 118,710	Sb 5s ² 5p ³ Stibium СУРЬМА	51 121,75
57 138,905	La* 5d ¹ 6s ² Lanthanum ЛАНТАН	72 178,49	Hf Hafnium ГАФНИЙ	73 180,948	Ta 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² Tantalum ТАНТАЛ
Tl 6s ² 6p ¹ Thallium ТАЛЛИЙ	81 204,383	Pb 6s ² 6p ² Plumbum СВИНЕЦ	82 207,2	Bi 6s ² 6p ³ Bismuthum ВИСМУТ	83 208,980

Валентные
электроны

p - типа

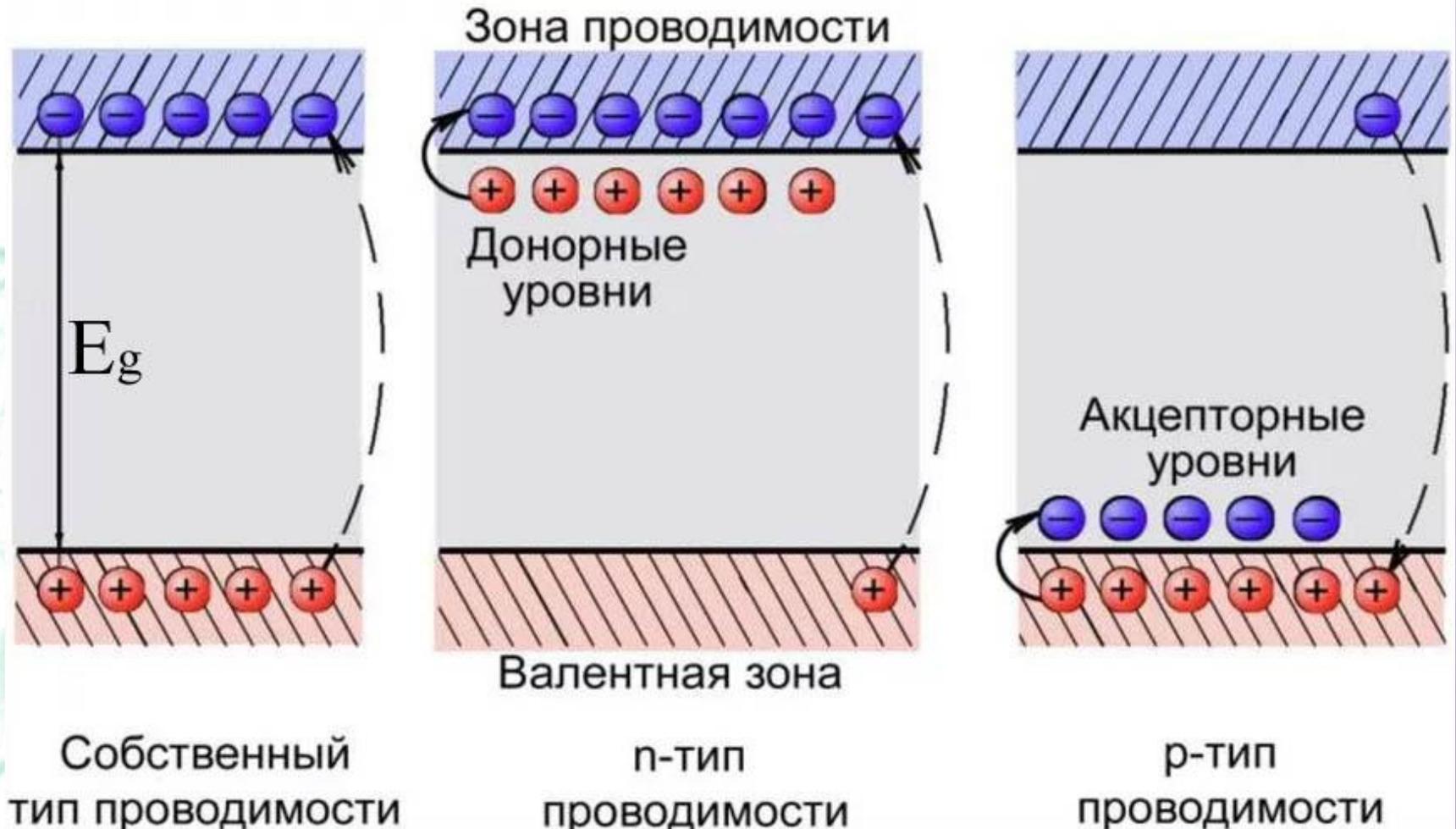


Дырка

Акцепторная примесь

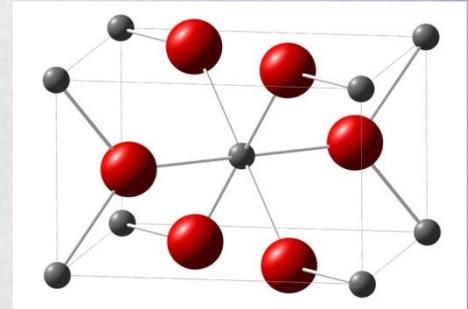
галлий

Основы физики твердых тел



Практическая реализация мемристора

2008 год, компания Hewlett Packard, Стэнли Уильямс



Структура
рутила

$$v(t) = \left(R_{ON} \frac{w(t)}{D} + R_{OFF} \left(1 - \frac{w(t)}{D} \right) \right) i(t)$$

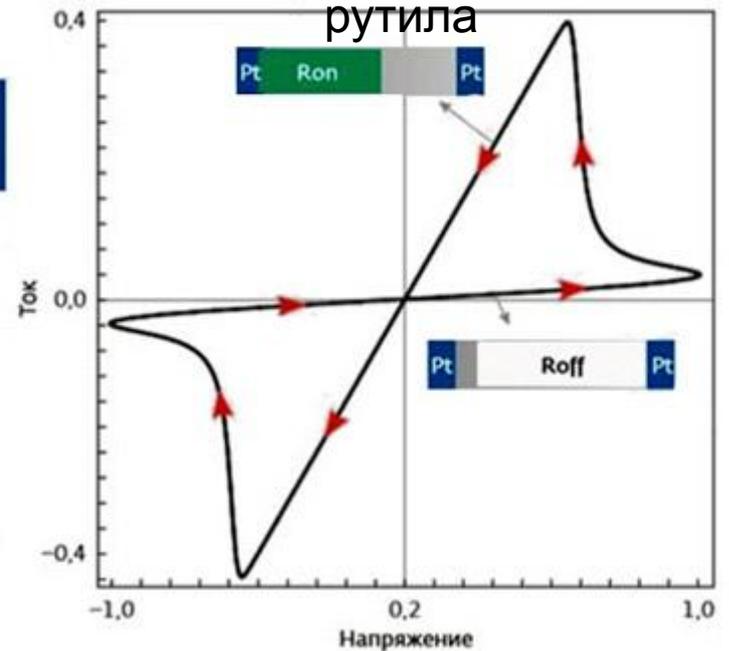
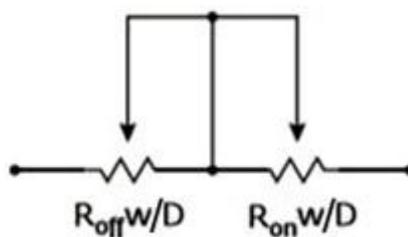
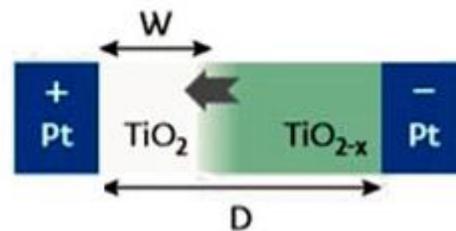
$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_v \frac{R_{ON}}{D} i(t)$$

μ_v - средняя подвижность ионов

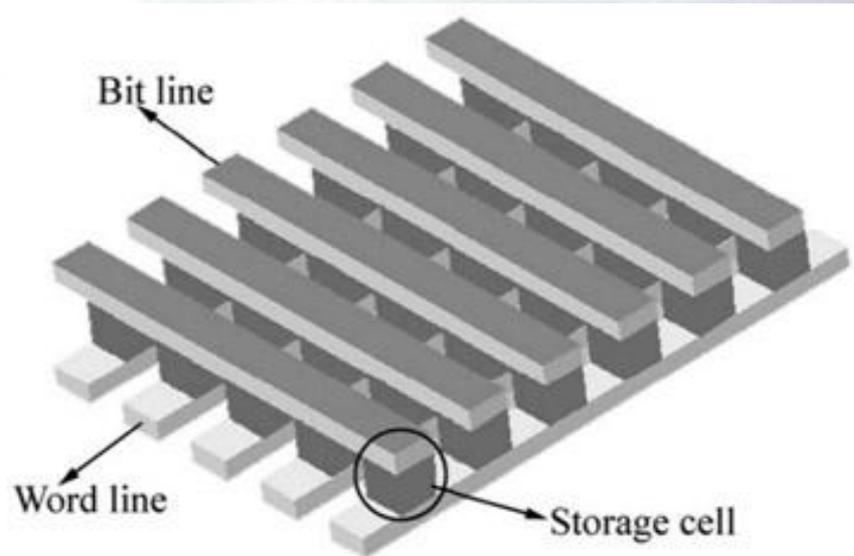
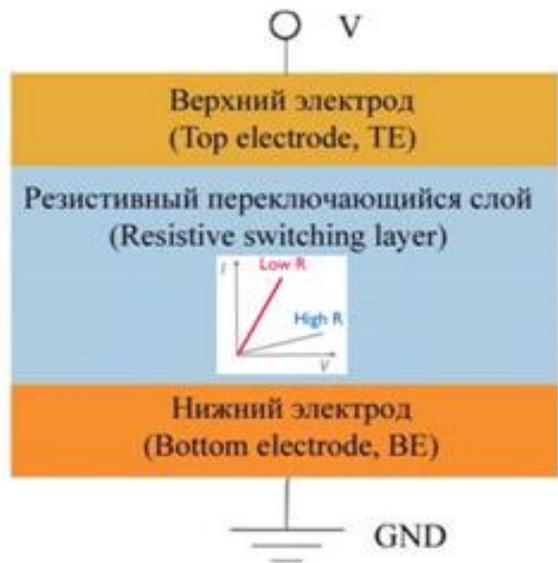
$$w(t) = \mu_v \frac{R_{ON}}{D} q(t)$$

Учитывая $R_{ON} \ll R_{OFF}$

$$M(q) = R_{OFF} \left(1 - \frac{\mu_v R_{ON}}{D^2} q(t) \right)$$



Структура мемристора



Мемристор – тонкопленочный конденсатор, способный изменять проводимость функционального изолирующего слоя (диэлектрика, полупроводника) под действием приложенного напряжения и сохранять это состояние длительное время при отключении напряжения.

Резистивное переключение – обратимое бистабильное (мультистабильное) изменение электропроводности изолирующего переключающегося слоя под действием внешнего электрического поля.

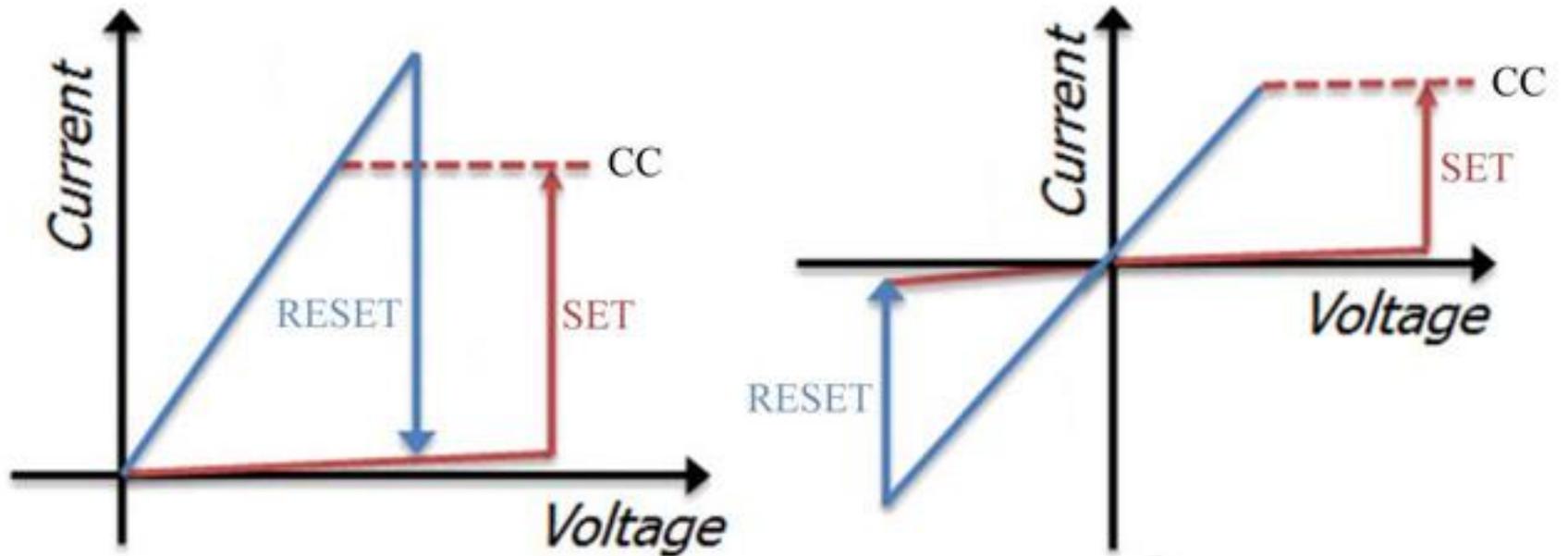
Состояния сопротивления:

- состояние с высоким сопротивлением (CBC, англ. High Resistance State, HRS или состояние OFF)
- состояние с низким сопротивлением (CHC, англ. Low Resistance State, LRS или состояние ON)
- набор промежуточных резистивных состояний (англ. Intermediate Resistance States, IRSs).

Вольт-амперная характеристика мемристора

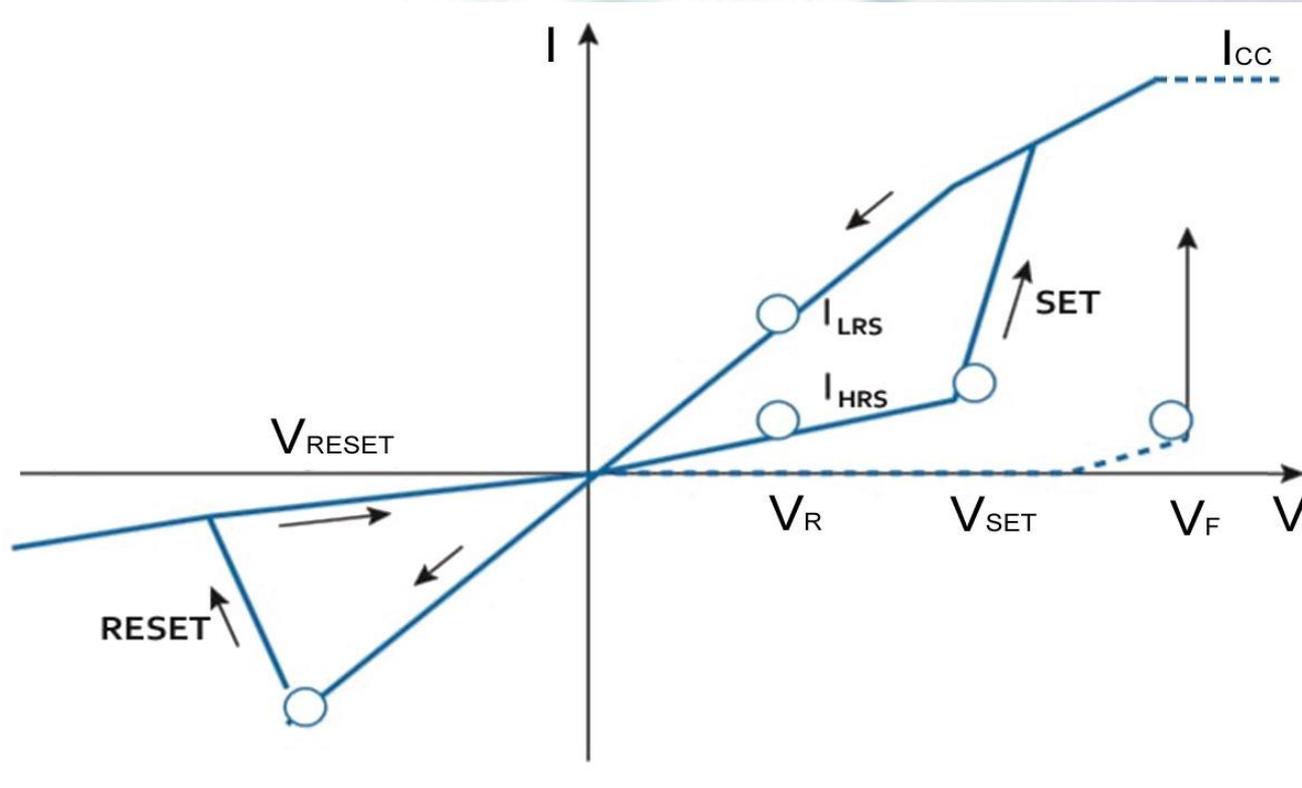
Процессы резистивного переключения:

- процесс SET (включение): изменения сопротивление устройства с HRS на LRS
- процесс RESET (выключение): изменение сопротивления с LRS на HRS



Униполярная и биполярная ВАХ мемристора

Параметры мемристов как элементов памяти



Рабочие (управляющие) напряжения:

V_F – напряжение электроформинга;

V_{SET} (V_{ON}) – напряжение записи;

V_{RESET} (V_{OFF}) – напряжение стирания;

V_R – напряжение считывания.

Параметры мемристов как элементов памяти

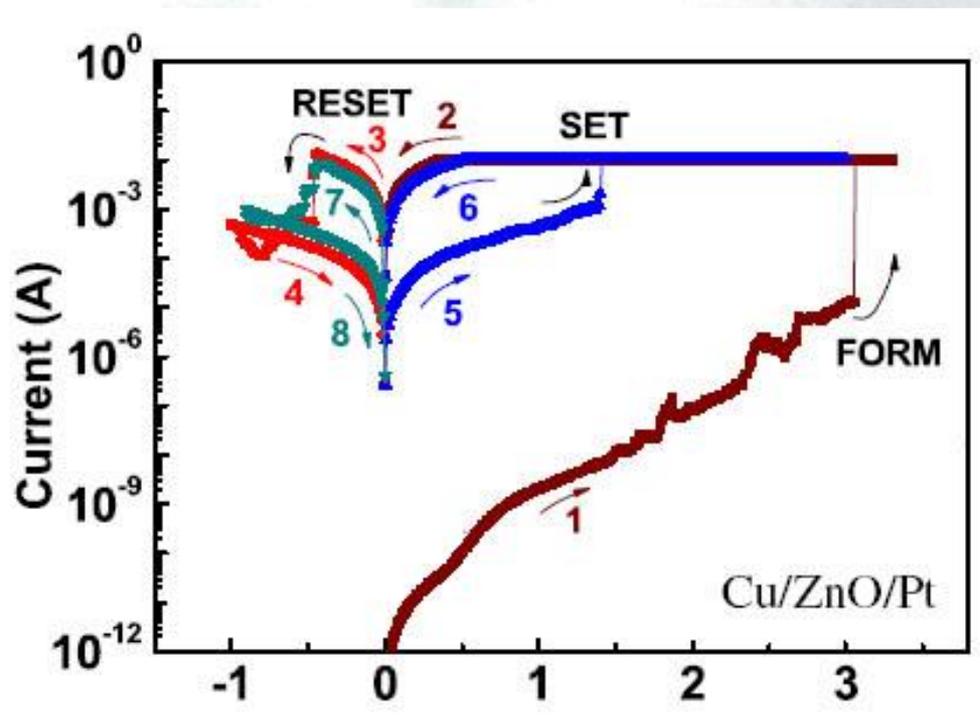
Параметр	Условное обозначение	Требуемый для RRAM
Напряжение формовки	V_F	–
Напряжение переключения SET (напряжение записи), В	$V_{SET} (V_{ON})$	1–1,5
Напряжение переключения RESET (напряжение стирания), В	$V_{RESET} (V_{OFF})$	1–1,5
Ток в состоянии ON при амплитуде напряжения чуть выше V_{SET} , А	$I_{LRS} (I_{ON})$	$< 10^{-5}$
Напряжение считывания, В	V_R	0,1–0,5
Добротность (отношение сопротивлений)	R_{HRS}/R_{LRS} (R_{OFF}/R_{ON})	>1000
Время записи (длительность самого короткого электрического импульса, способного изменить резистивное состояние), нс (англ. Write Speed)	t	<10
Выносливость (количество циклов переключения до того момента, пока уменьшение добротности позволяет различать состояния сопротивления) (англ. Endurance)	N	$>10^{12}$

Параметры мемристов как элементов памяти

Параметр	Условное обозначение	Требуемый для RRAM
Время хранения (длительность времени, в течение которого поддерживается резистивное состояние без подачи напряжения на ячейку памяти), лет (англ. Retention Time)	T	>10
Мощность переключения (мощность, необходимая для изменения резистивного состояния ячейки памяти), Вт (англ. Operation Energy per Bit)	W	<10 ⁻⁹
Масштабируемость (размер, до которого ячейка может быть уменьшена до того, как она столкнется физическими ограничениями), нм (англ. Scalability)	S	<10
Штабелируемость (возможность наложения несколько слоев ячеек памяти друг на друга с помощью технологии изготовления) (англ. Stackability)		+
Многоуровневое хранилище (возможность хранить более одного бита информации в одной ячейке) (англ. Multilevel Storage)		+

Процесс электроформинга

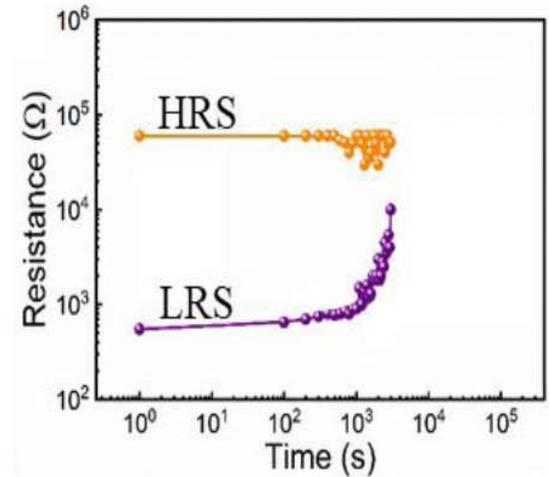
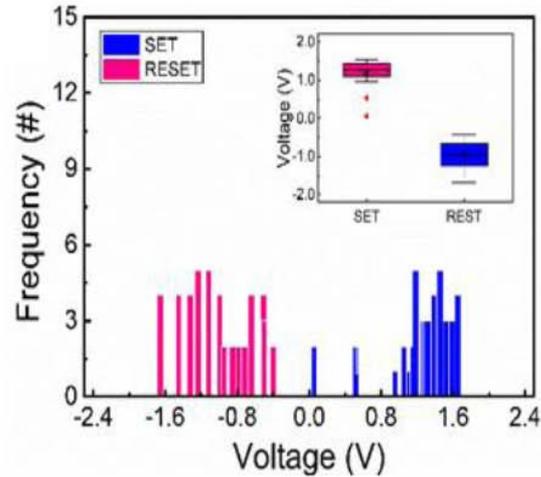
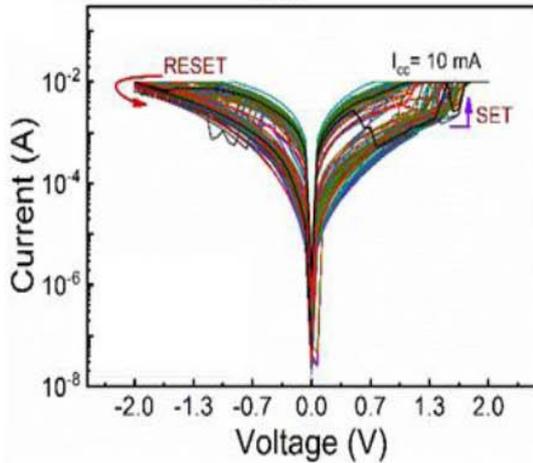
Электроформинг – процесс первоначального перевода структуры из исходного состояния с высоким сопротивлением (HRS) в состояние с низким сопротивлением (LRS).



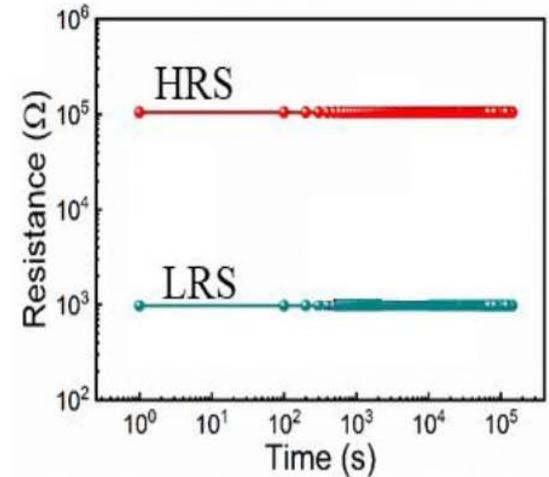
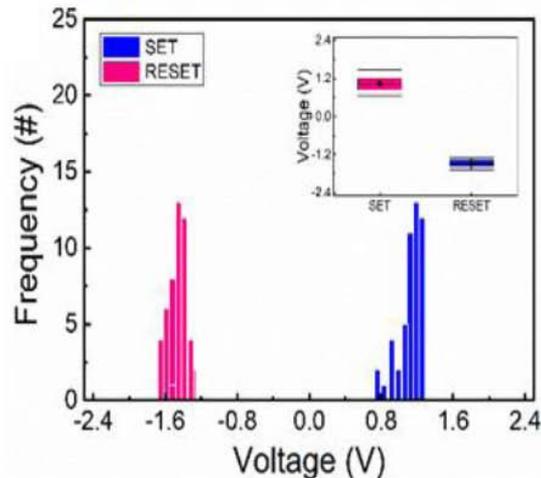
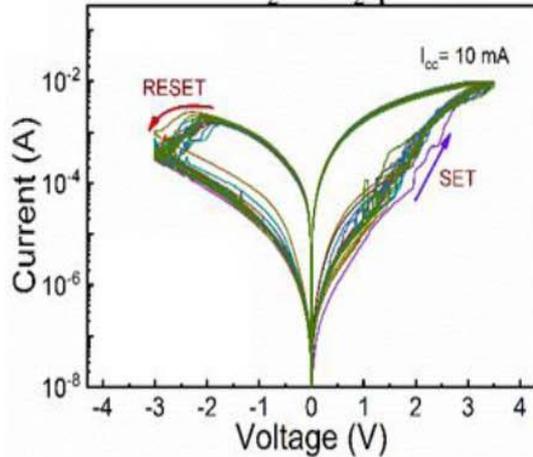
При проведении электроформинга, а также впоследствии в процессе SET обычно используется ограничение тока (англ. current compliance, CC), чтобы избежать мгновенного разрушения резистивного слоя.

Характеристики мемристов

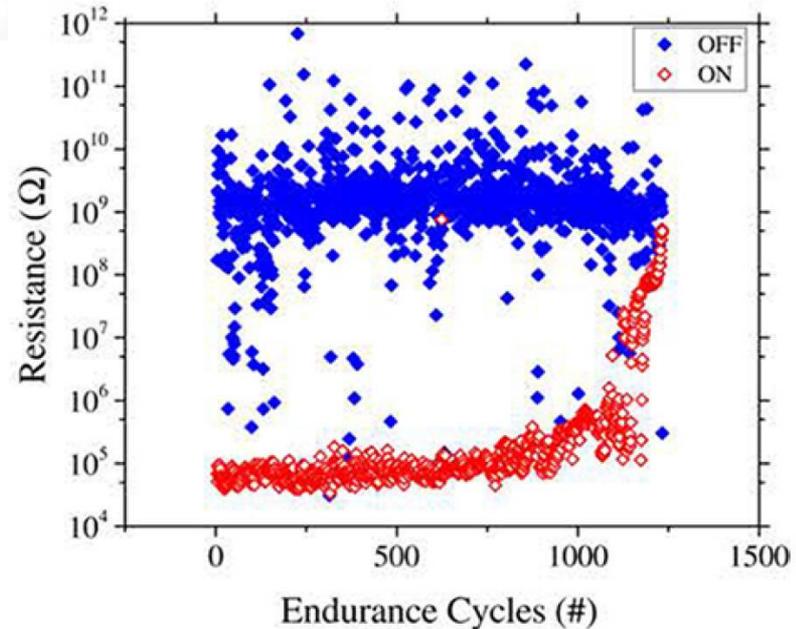
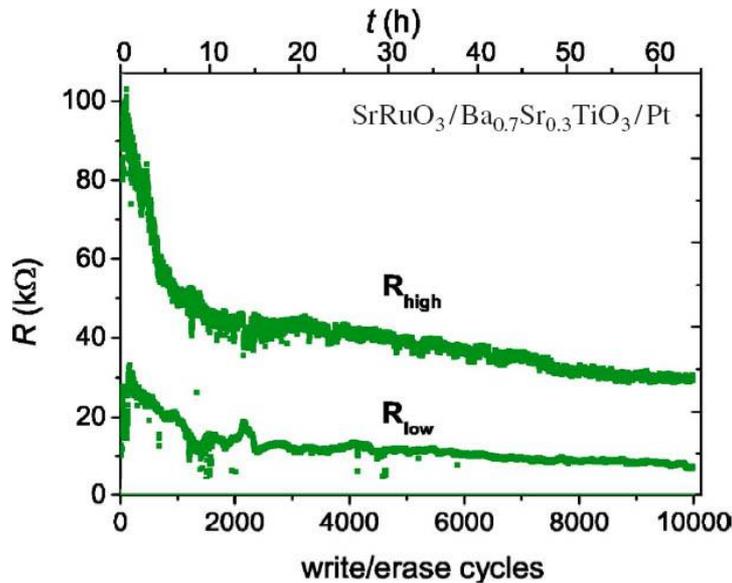
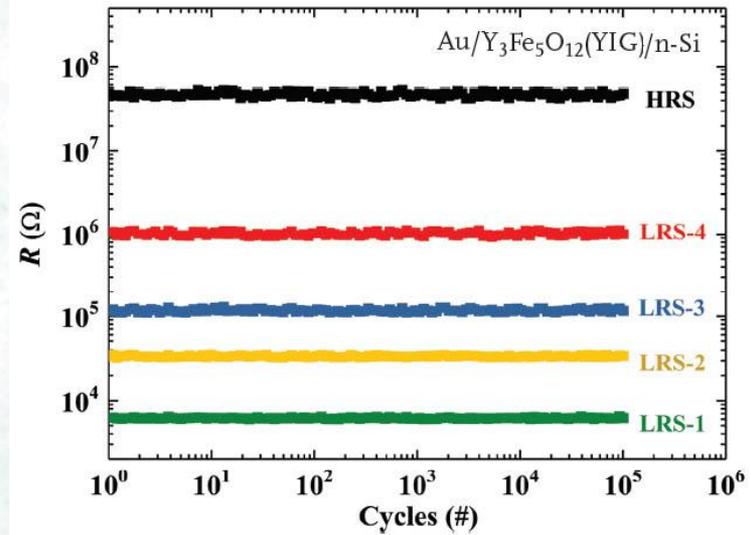
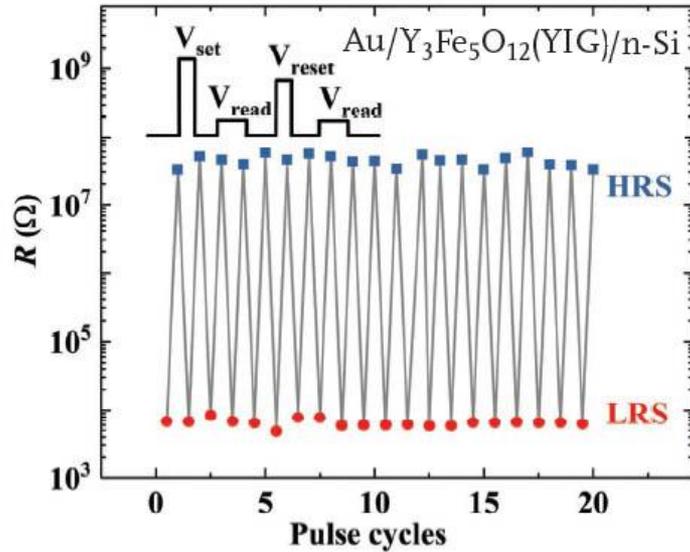
Ru/Ru:SiO₂/p⁺⁺-Si



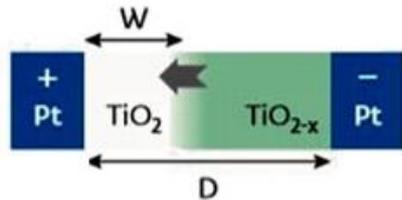
Ru/Ru:SiO₂/TiO₂/p⁺⁺-Si



Характеристики мемристов



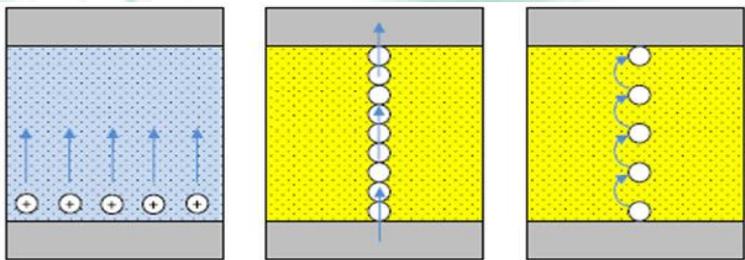
Эффект масштабирования



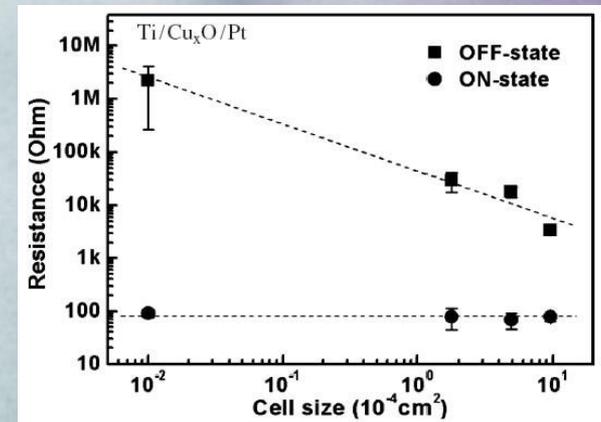
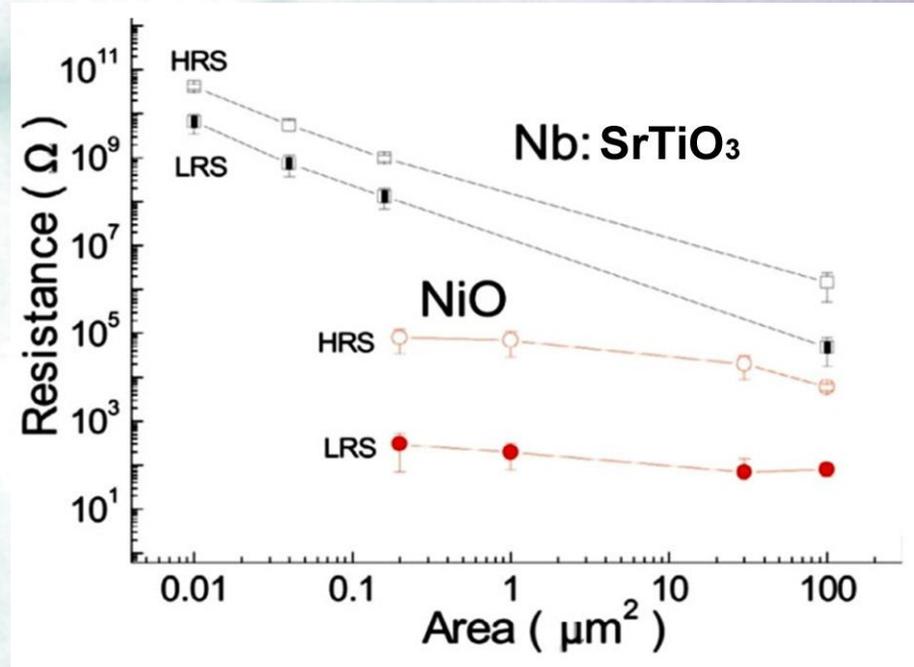
Механизмы протекания тока в ReRAM

Интерфейсный
(Зависит от площади)

Филаментарный

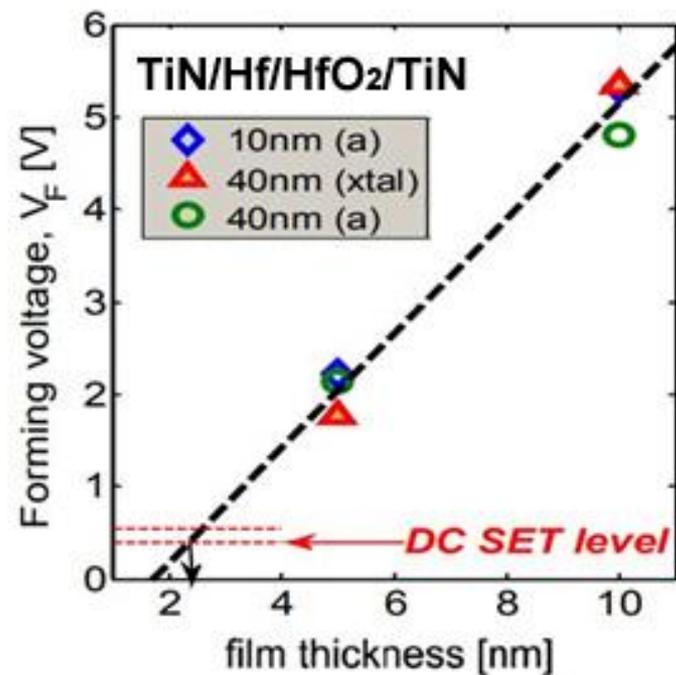
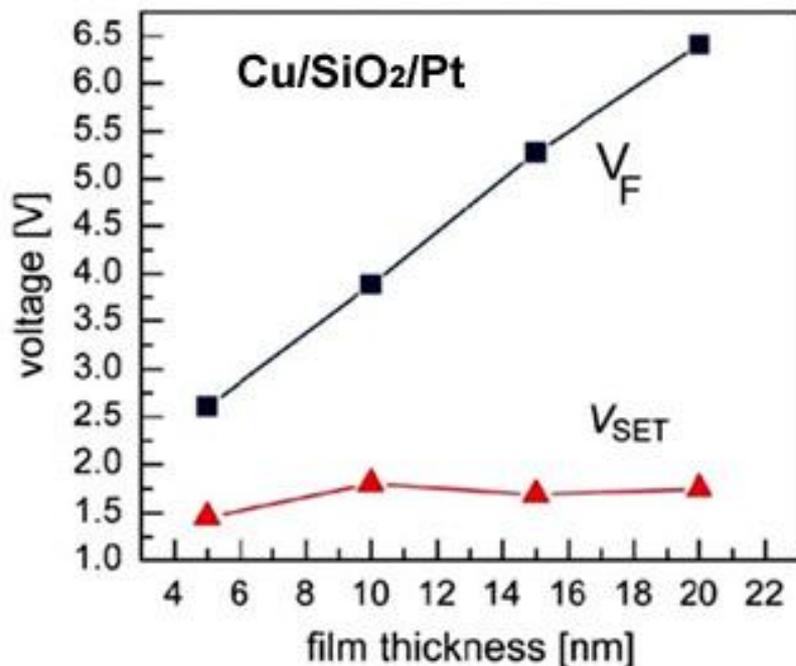


- изменение интерфейсного сопротивления на границе раздела контакт – матрица
- непрерывная проводящая нить в матрице между контактами
- дискретный канал с прыжковой проводимостью



Электроформинг

Электроформинг – процесс прорастания проводящей нити (филамента) через изолирующий слой мемристорной структуры.



Напряжение электроформинга V_F зависит от толщины изолирующего слоя: это показывает, что во время электроформинга скорость образования проводящего филамента определяется миграцией дефектов в электрическом поле через всю толщину изолирующего слоя.

Филаментарные механизмы резистивного переключения

- **Механизм электрохимической металлизации** (conductive bridge random access memory, CBRAM).

Изолирующие материалы:

(1) твердые электролиты, в том числе халькогениды Ag_2S , Cu_2S , $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$, GeS , GeSe , GeTe , галогениды AgI , RbAg_4I_5 и др.;

(2) оксиды, действующие как твердые электролиты, например, Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , WO_3 , MoO_x , ZrO_x , SrTiO_3 , TiO_2 , CuO_x , ZnO , AlO_x , NiO_x , CoO_x , GeO_x и др.;

Активный электрод: Cu , Ag . Сообщалось также об использовании других металлов, таких как Ni , Co , Al , Ti , Zn , Nb , Au , Ta и V .

Инертный электрод: Pt , Au , W или Ir .

- **Механизм изменения валентности** (Valence Change Random Access Memory, VCRAM, Oxide-based Resistive Random Access Memory (OxRRAM)).

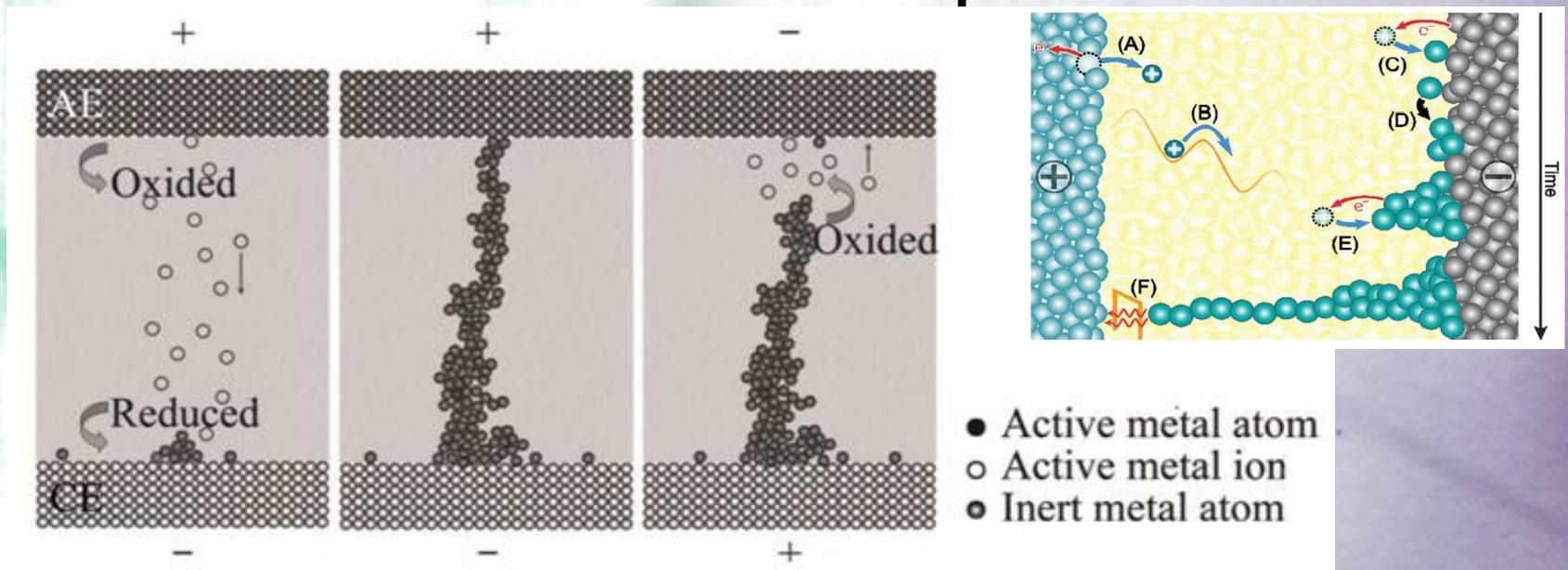
Изолирующие материалы:

(1) большинство бинарных оксидов металлов (MeO_x), в том числе AgO_x , MgO , TiO_x , ZrO_x , HfO_x , VO_x , NbO_x , CeO_x , TaO_x , CrO_x , WO_x , MnO_x , FeO_x , CoO_x , NiO_x , AlO_x , CuO_x , ZnO_x , GeO_x , SnO_x , BiO_x , SbO_x , DyO_x , NdO_x , ErO_x , InO_x , GdO_x , TbO_x , HoO_x , IrO_x , TmO_x , LuO_x , YbO_x , YO_x , ReO_x ;

(2) некоторые сложные оксиды металлов, включая SrTiO_3 , $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, NbAlO , ZnLaO , InGaZnO , $\text{Cu}_x\text{Si}_y\text{O}$, HfAlO , GaZnO , FeZnO , ZrTiO_x , ZnFe_2O_4 , Zn_2SnO_4 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_5$;

Электроды: Au , Pt , W , Al , Ti , Ni , Cr , Mo , Co , Ru , Ir и их сплавы, включая ZrN_x , WN_x и TiN , а так же некоторые полупроводники, такие как легированный кремний и ITO .

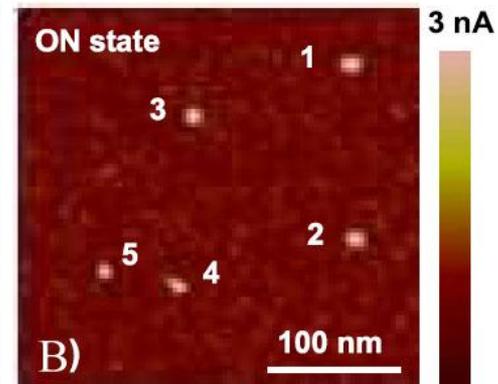
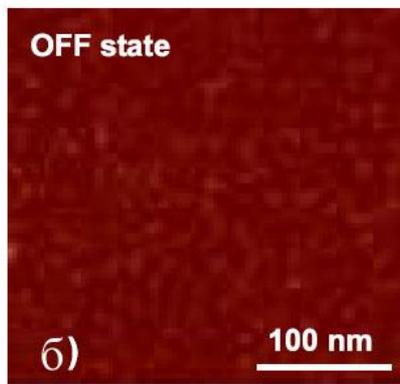
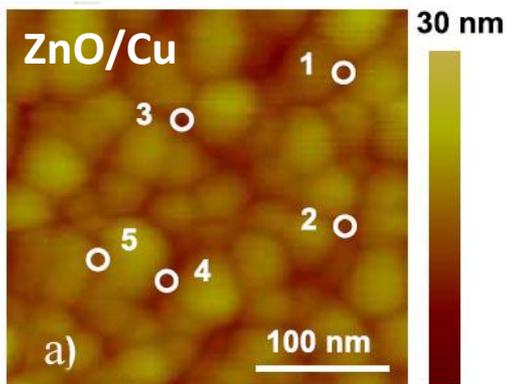
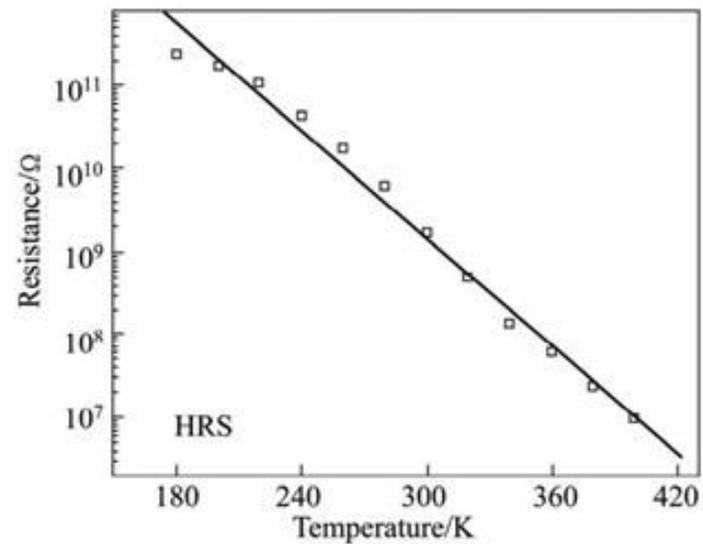
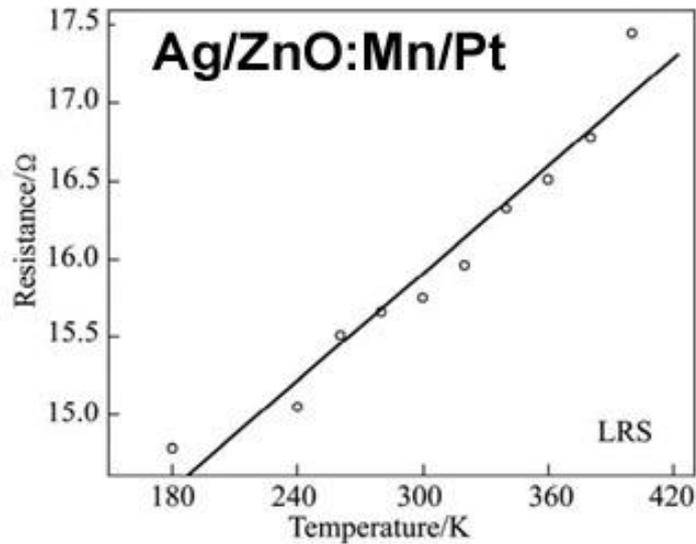
Механизм электрохимической металлизации



Электроформинг (или процесс SET):

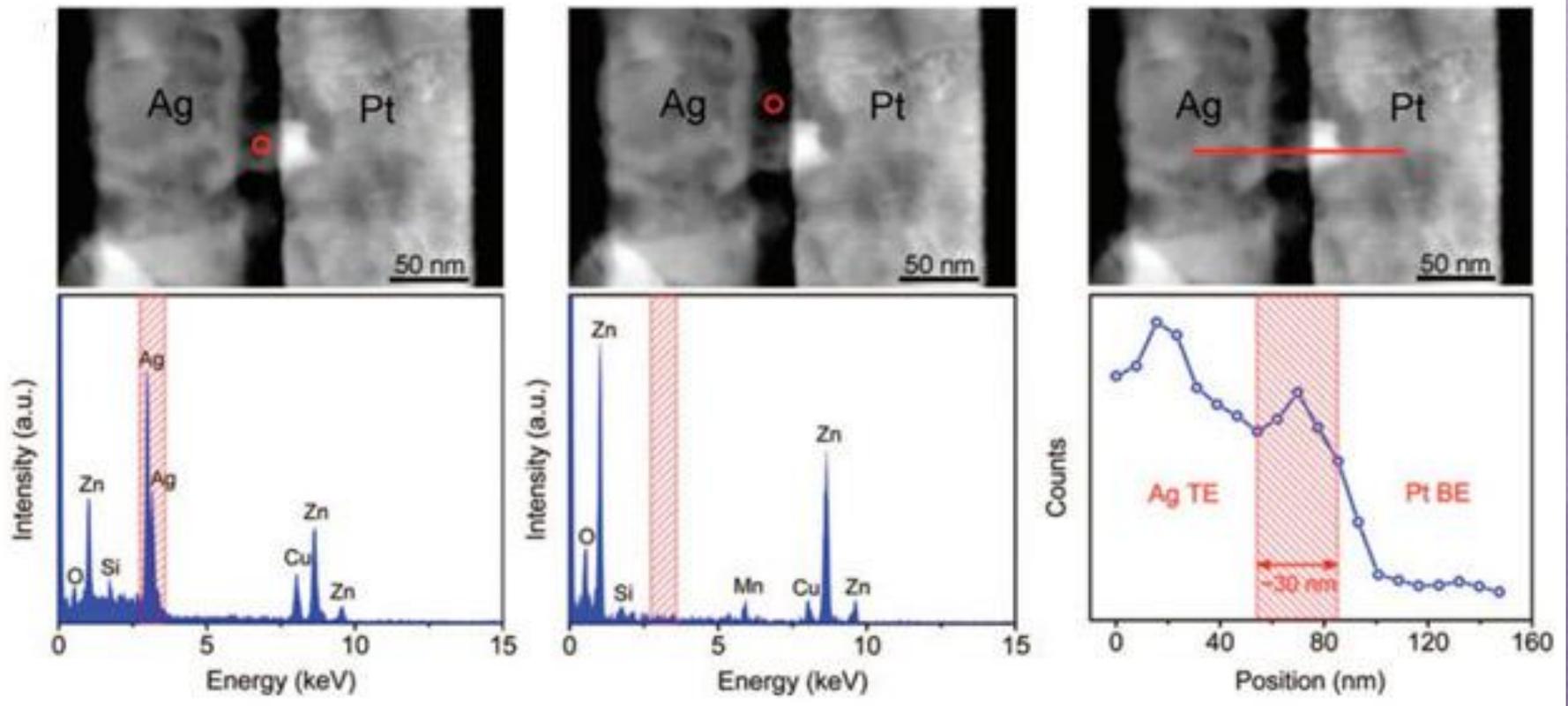
- реакция окисления активного электрода $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^{-}$
- миграция катионов Me^{z+} в сторону инертного электрода под действием приложенного электрического поля
- реакция восстановления катионов на границе раздела инертный электрод/ твердый электролит $Me^{z+} + ze^{-} \rightarrow Me$
- процесс нуклеации (зарождения) и роста нитевидного филамента

Механизм электрохимической метапизации

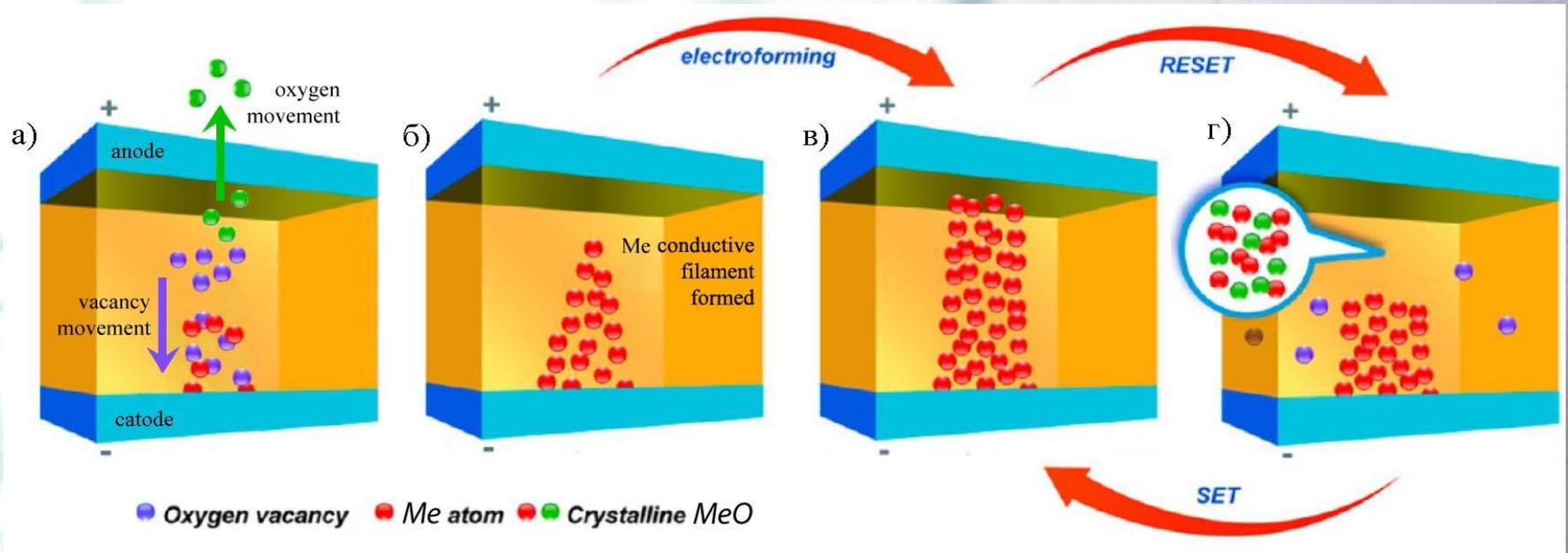


Механизм электрохимической металлизации

Ag/ZnO:Mn/Pt



Механизм изменения валентности



Электроформинг (или процесс SET):

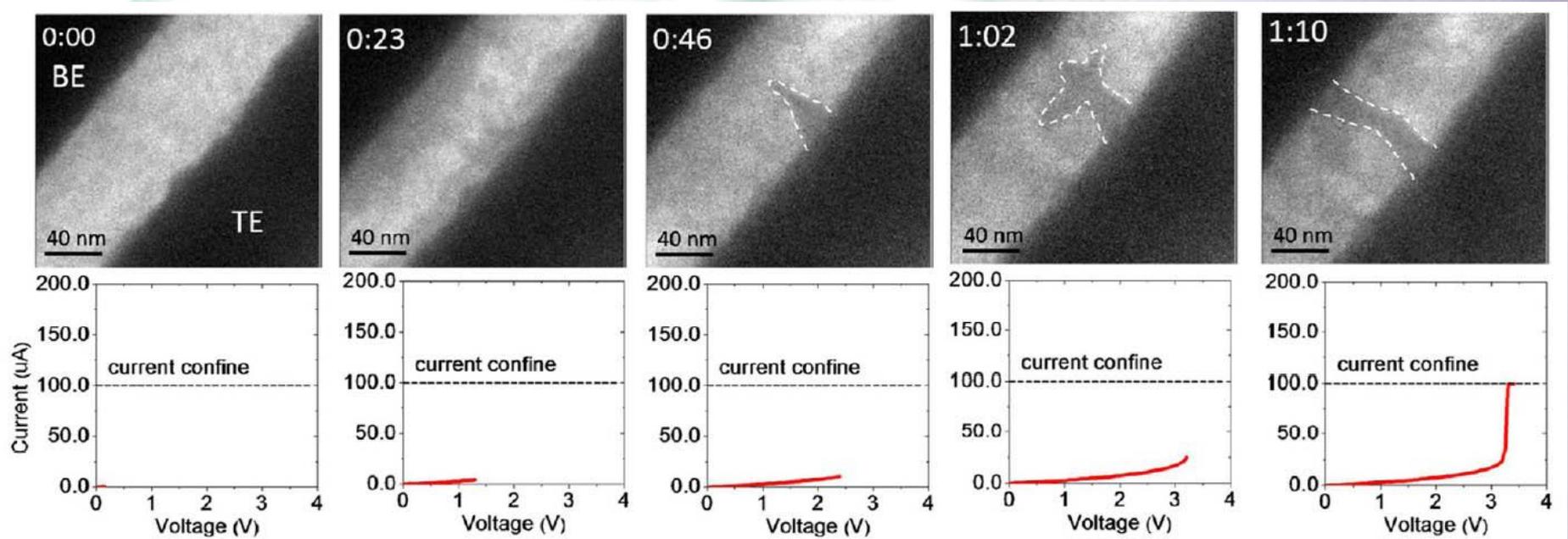
- образование пары ион кислорода – вакансия кислорода внутри изоли $O_o \rightarrow V_o^{2+} + O^{2-}$ -я:

- миграция ионов кислорода к аноду, а кислородных вакансий – к катоду

- реакция окисления ионов кислорода на аноде $O^{2-} \rightarrow 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$

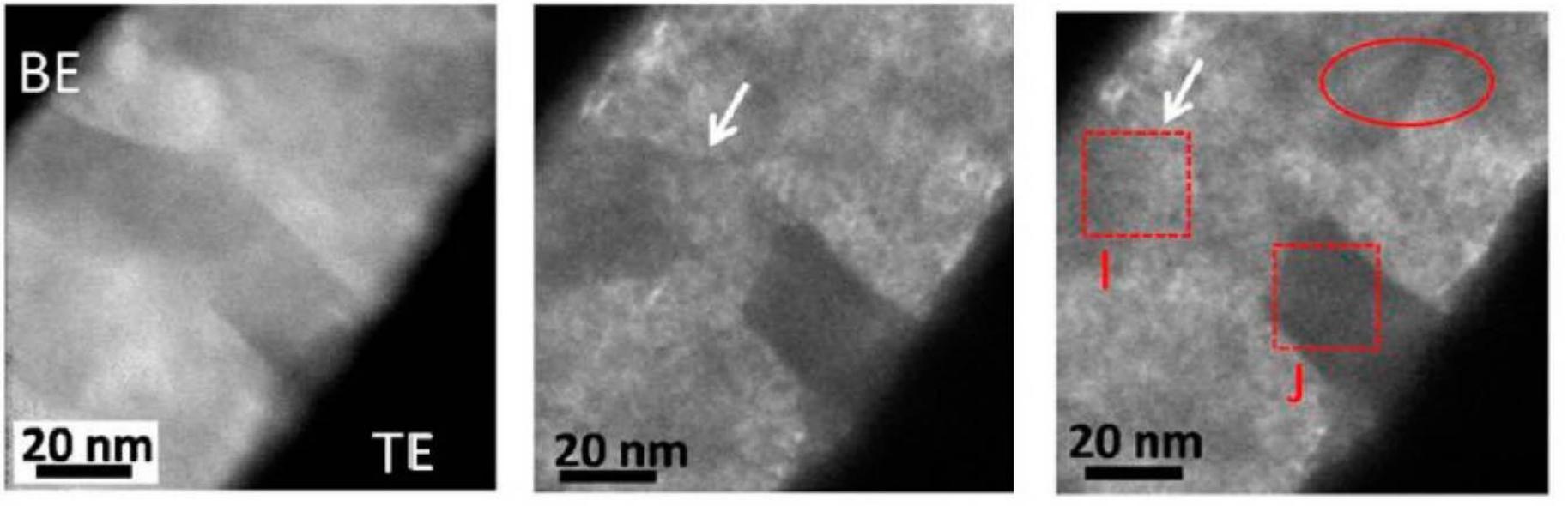
- рост филамента из вакансий кислорода от катода к аноду

Механизм изменения валентности



Серия in-situ ПЭМ изображений, показывающая динамику образования филамента в структуре Pt/ZnO/Pt. (а) ZnO в исходном состоянии. (б) При подаче напряжения контраст ZnO усиливался вблизи обоих электродов. (в) Филамент конической формы образуется вблизи верхнего электрода (ТЕ). (г) Филамент трансформируется в дендритную форму, но он все еще не соединен с нижним электродом (ВЕ). (д) Столбчатый филамент проходит через пленку ZnO, соединяя верхний и нижний электроды. В этот момент ток через структуру резко возрастает, образец переходит в состояние с низким сопротивлением.

Механизм изменения валентности



Серия in-situ ПЭМ изображений, показывающая динамику разрыва филамента в структуре Pt/ZnO/Pt. (а) ZnO в исходном состоянии. (а) Начало разрыва филамента. (б) Промежуточная стадия. (в) Конечное состояние разорвавшегося филамента после процесса RESET.