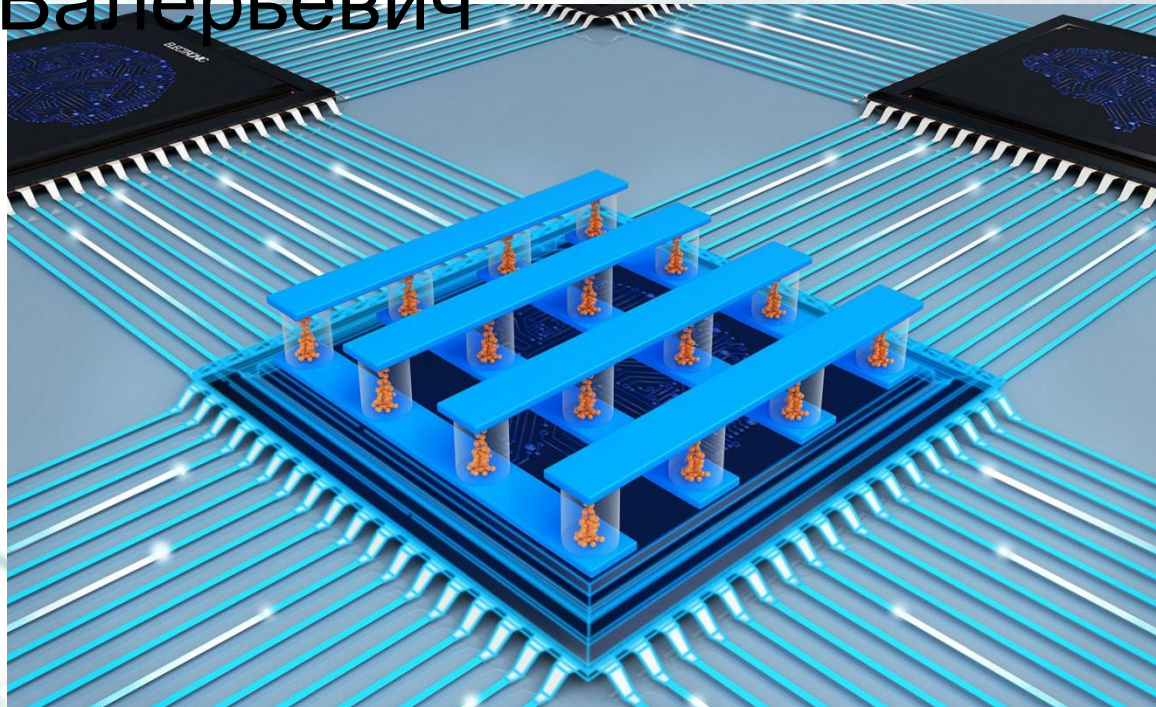
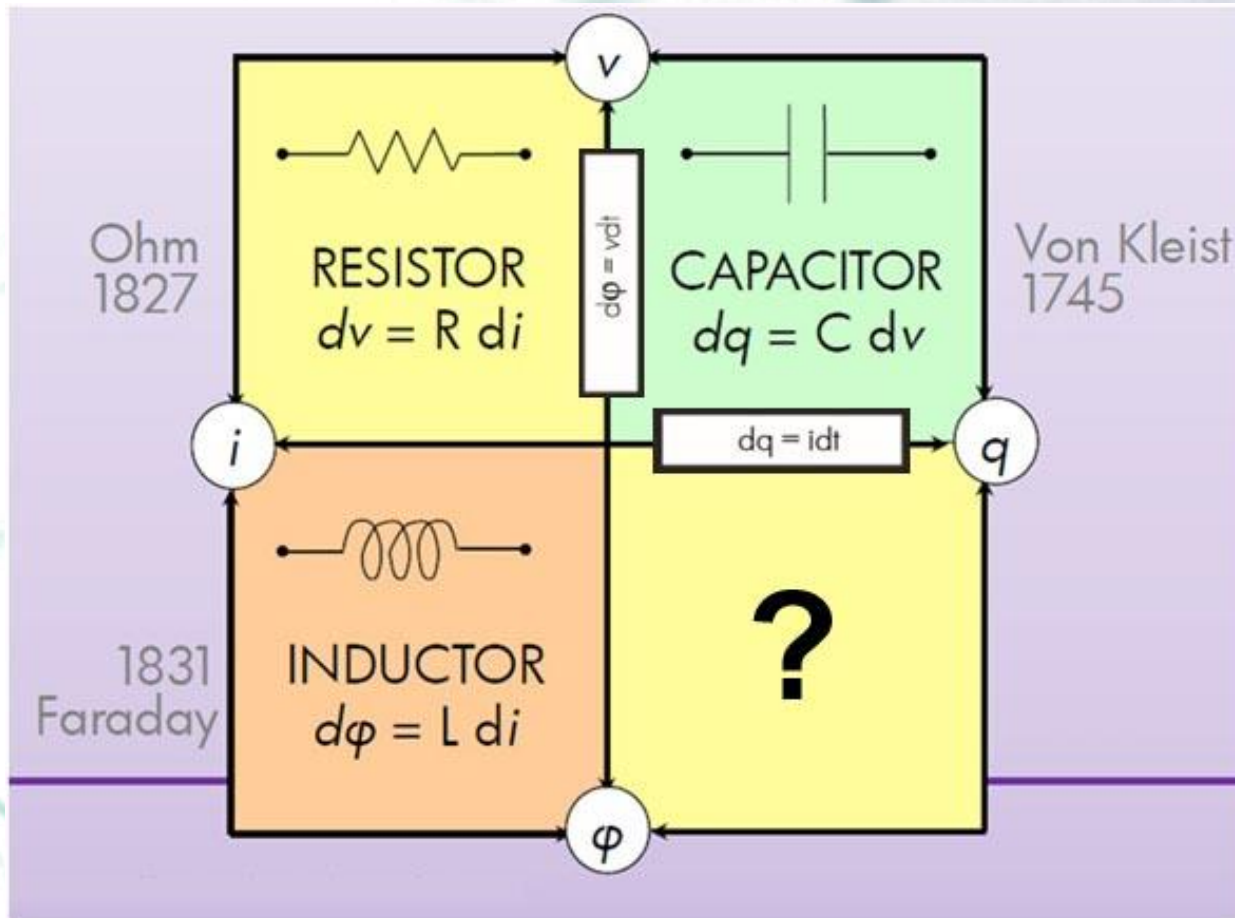


Мемристор – недостающий элемент электроники

Круглов Александр
Валерьевич

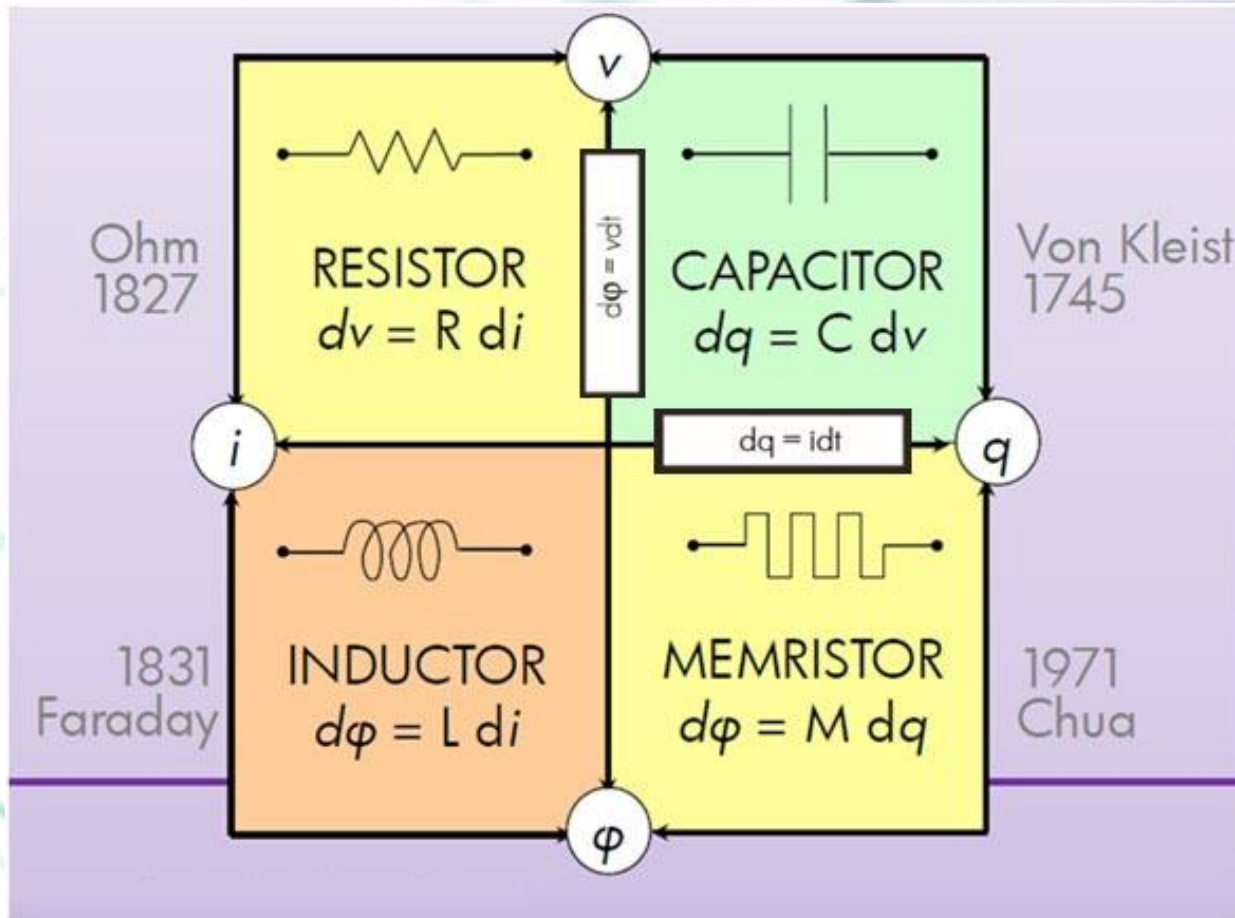


Четыре базовых элемента электрических цепей



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

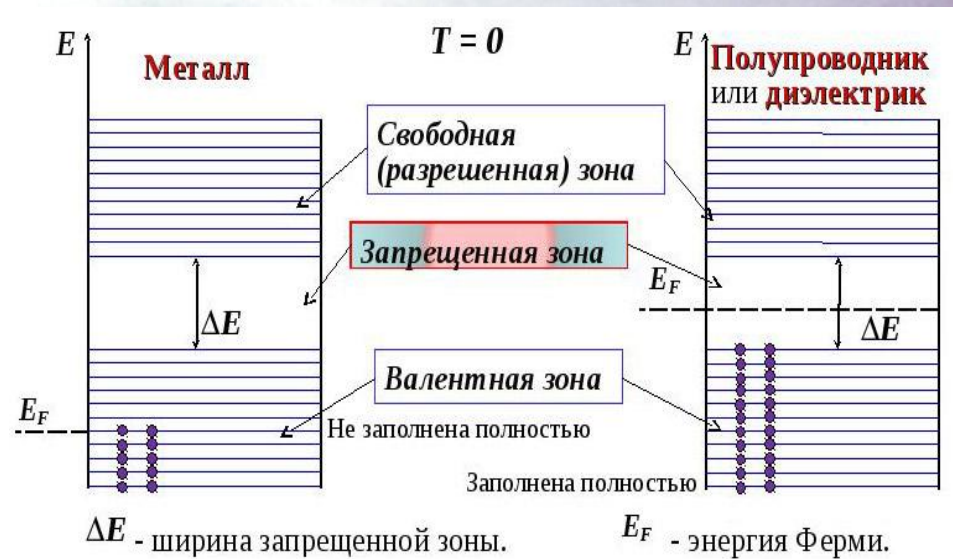
Четыре базовых элемента электрических цепей



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

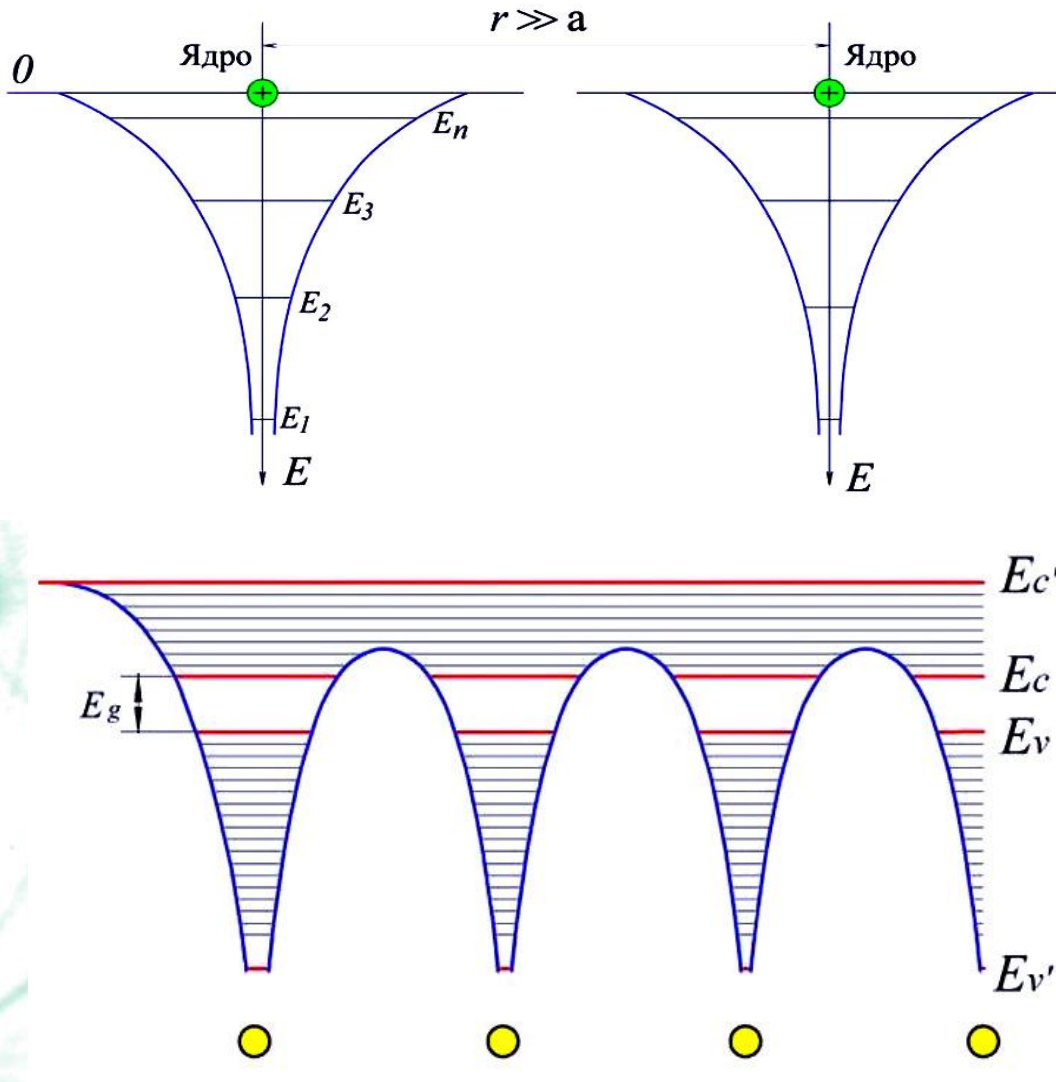
Основы физики твердых тел

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

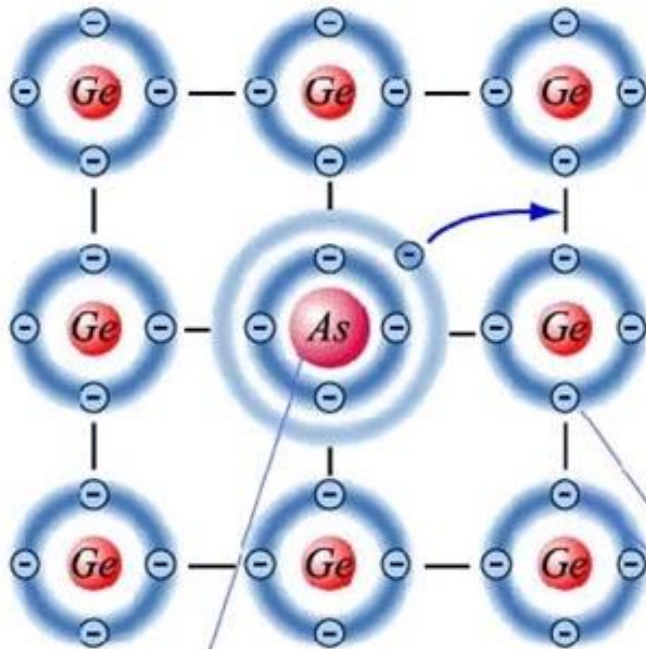


Энергетический спектр электрона в изолированном атоме представляет собой ряд узких линий, разделенных запрещенными промежутками.

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



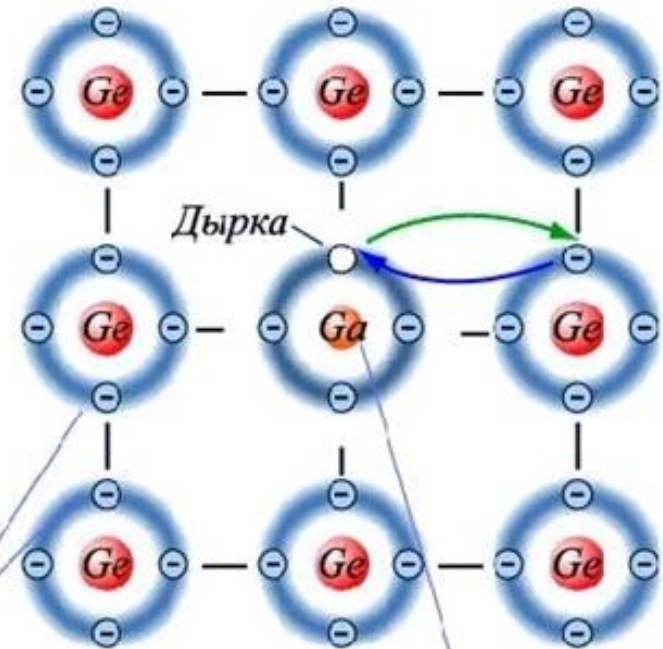
Донорная примесь

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

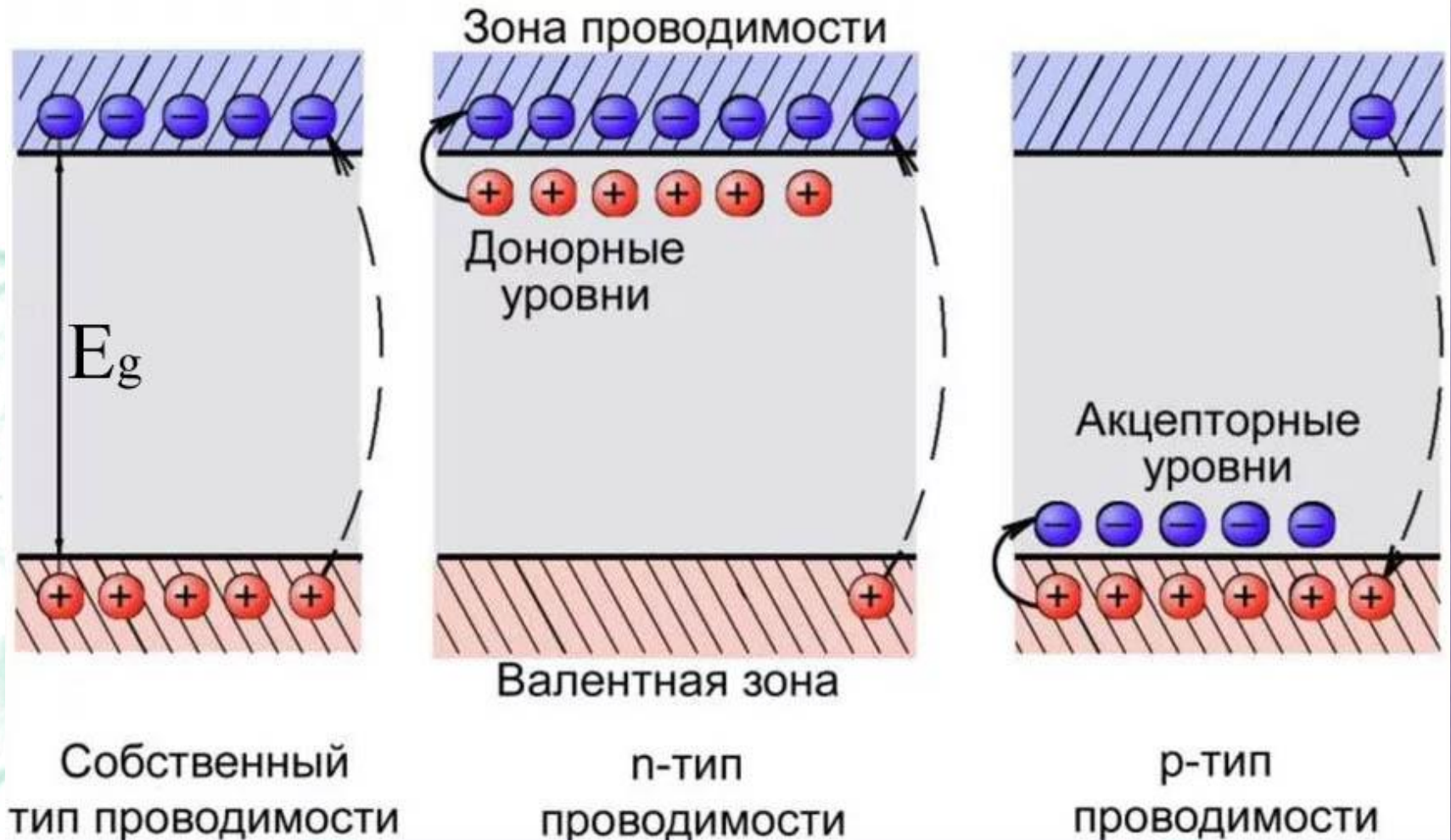


Дырка

Акцепторная примесь

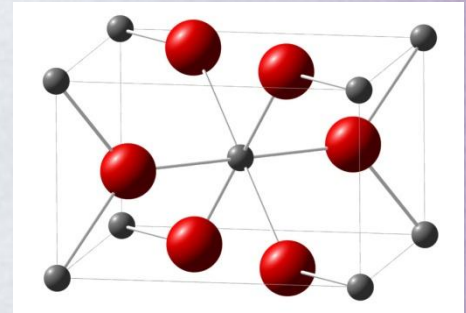
галлий

Основы физики твердых тел



Практическая реализация мемристора

2008 год, компания Hewlett Packard, Стэнли Уильямс



Структура
рутила

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

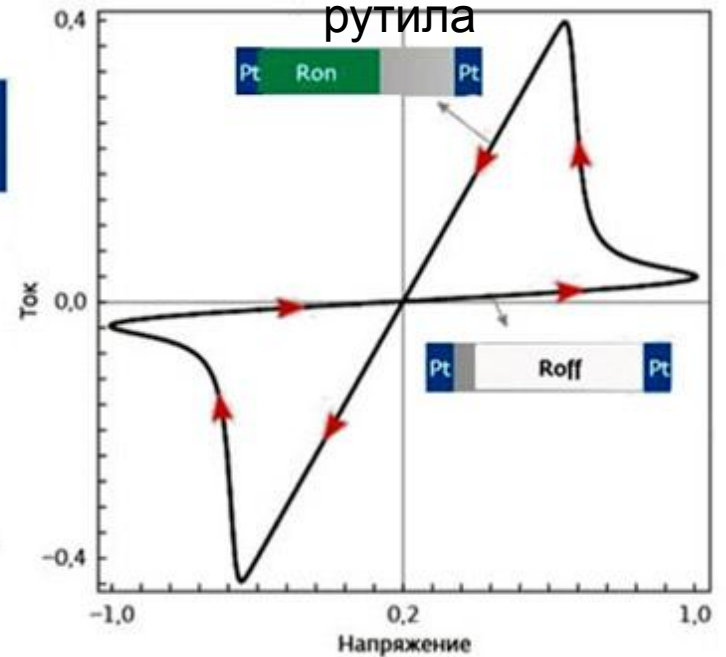
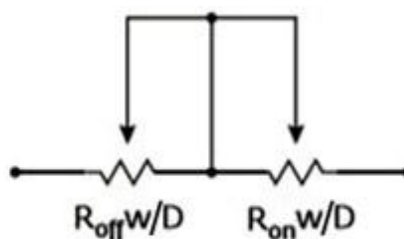
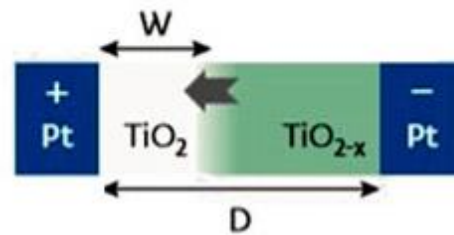
$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_v \frac{R_{ON}}{D} i(t)$$

μ_v - средняя подвижность ионов

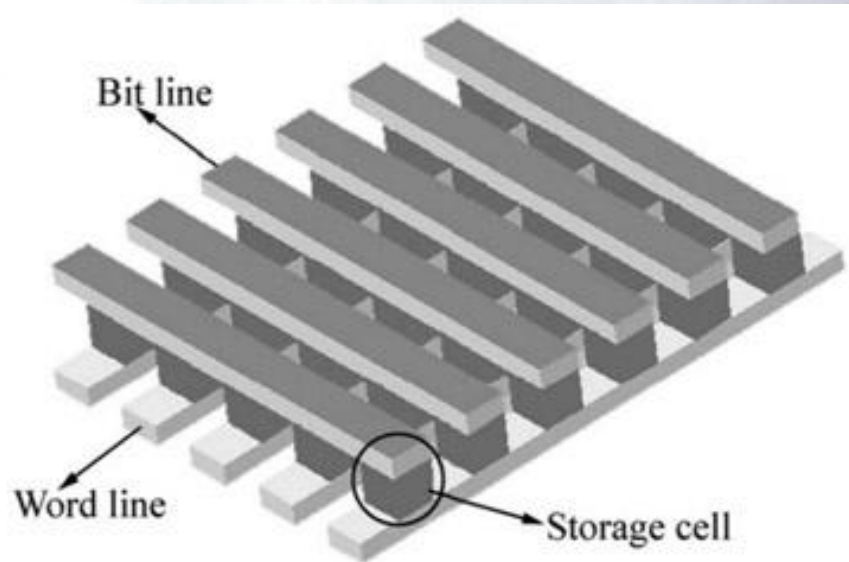
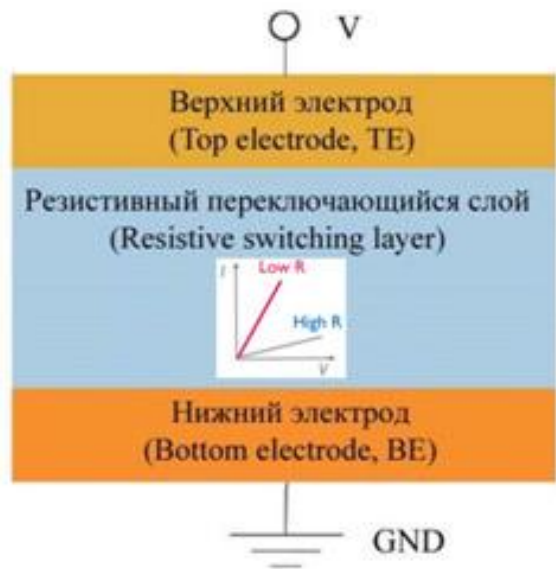
$$w(t) = \mu_v \frac{R_{ON}}{D} q(t)$$

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.

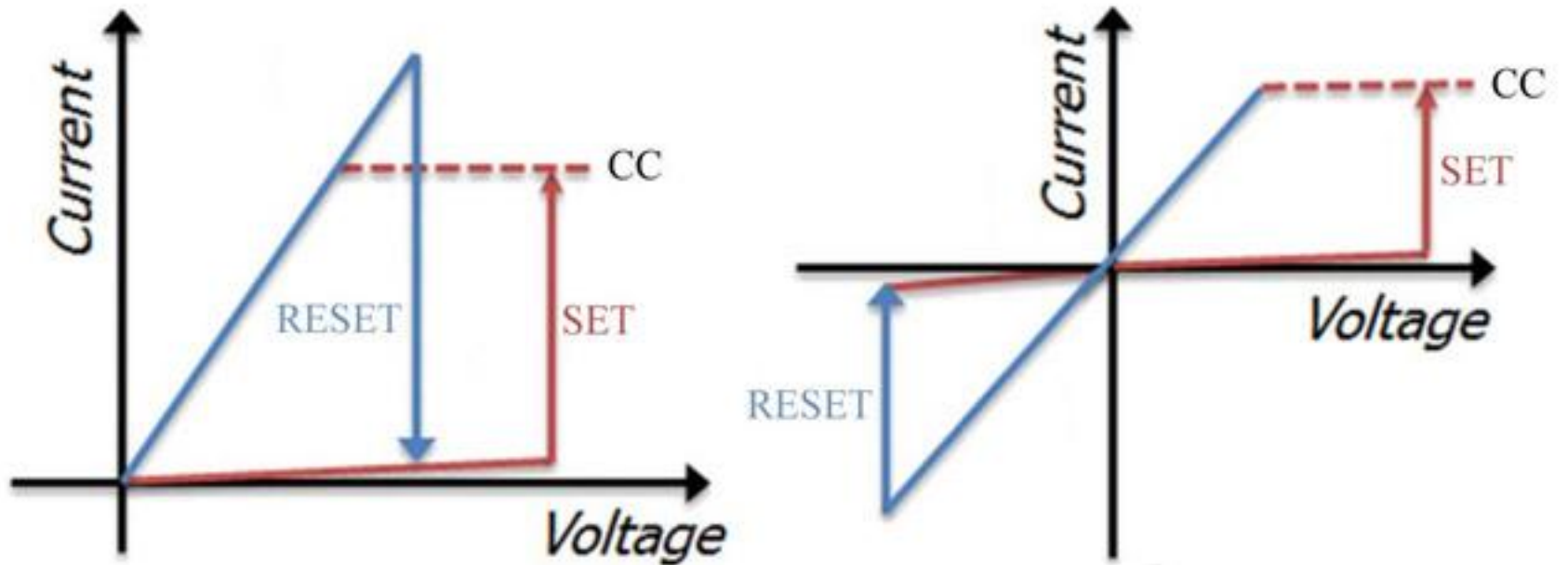
Состояния сопротивления:

- 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

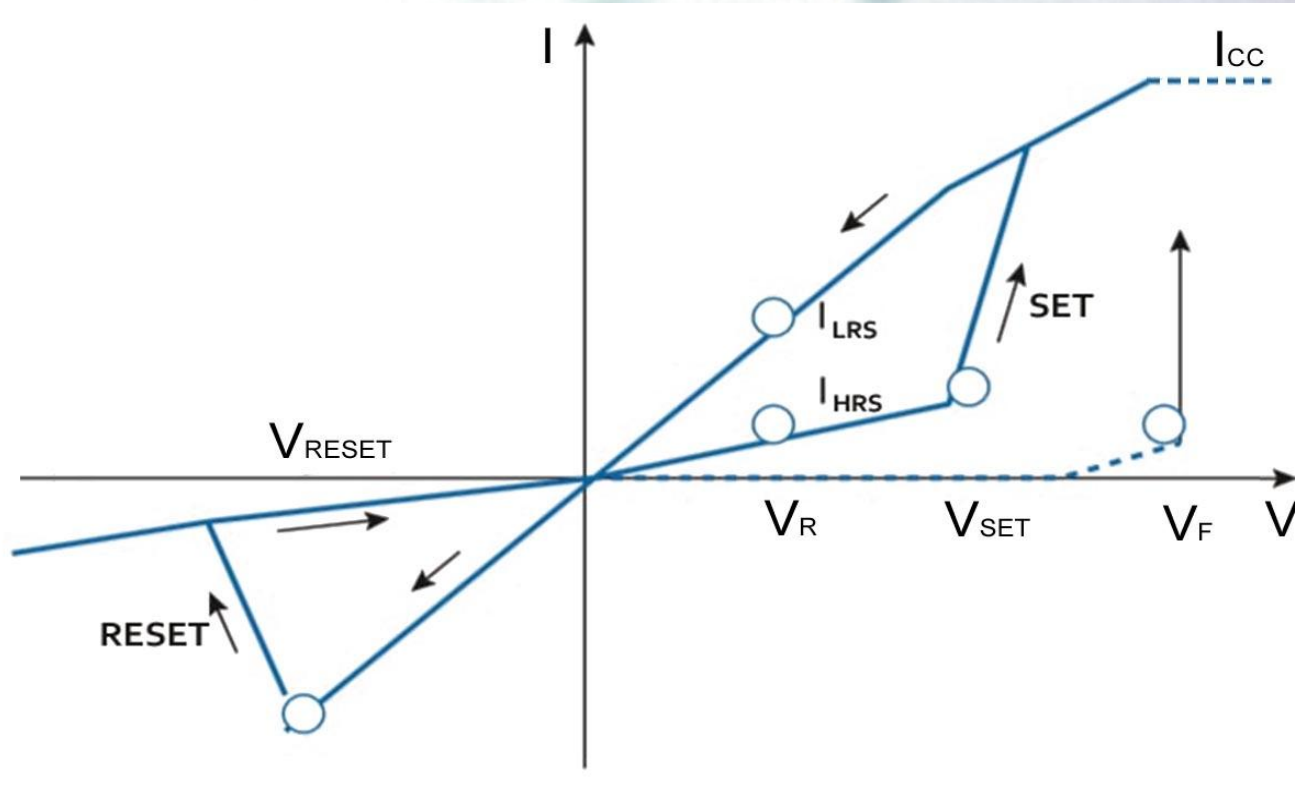
Процессы резистивного переключения:

- 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

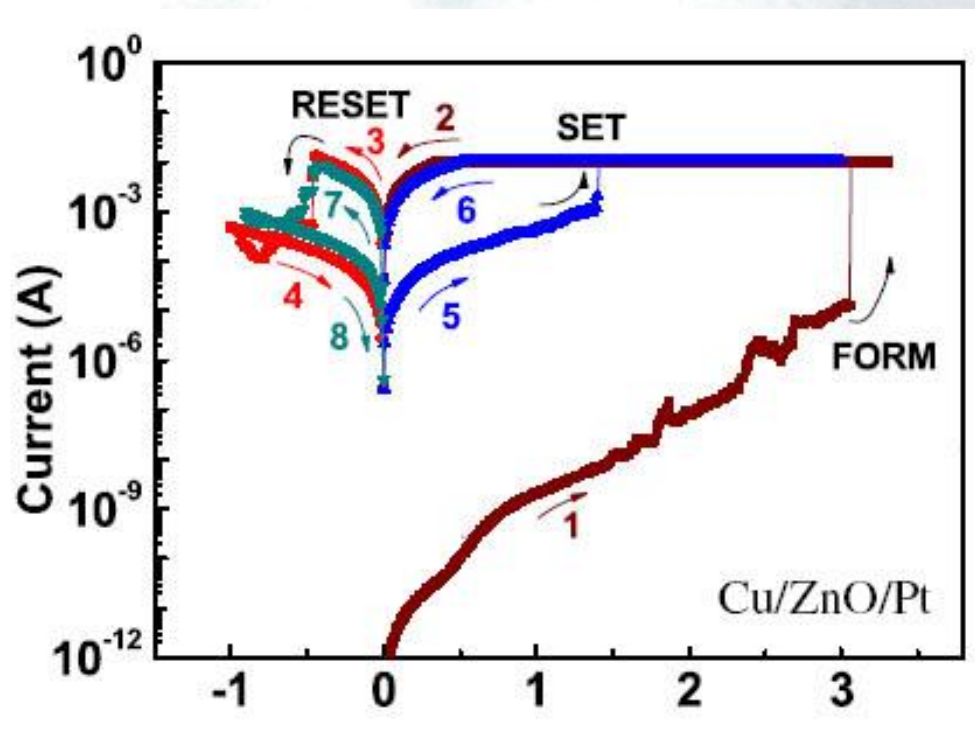
Параметр	Условное обозначение	Требуемый для RRAM
Напряжение формовки	V_F	–
Напряжение переключения SET (напряжение записи), В	$V_{SET} (V_{ON})$	1–1,5
Напряжение переключения RESET (напряжение стирания), В	$V_{RESET} (V_{OFF})$	1–1,5
Ток в состоянии ON при амплитуде напряжения чуть выше V_{SET} , А	$I_{LRS} (I_{ON})$	$< 10^{-5}$
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

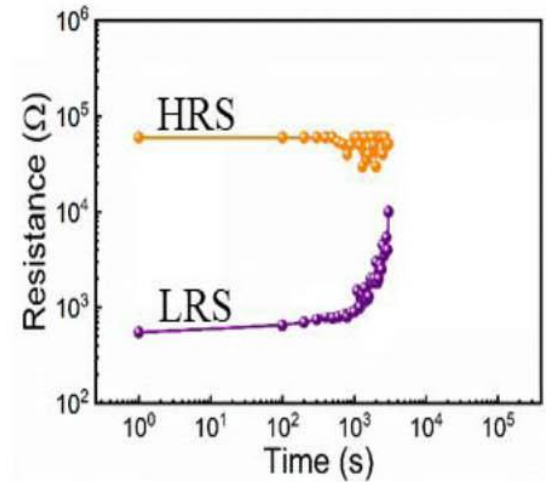
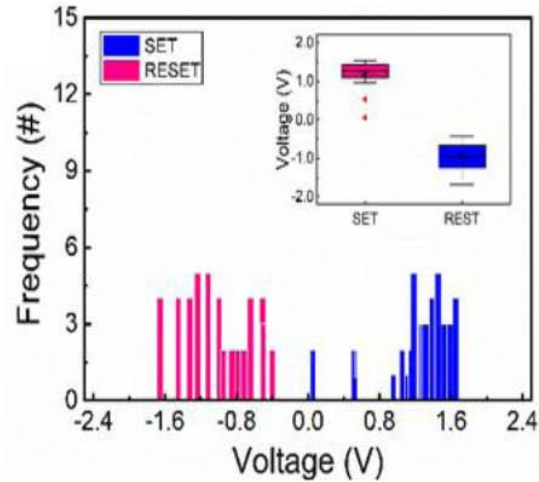
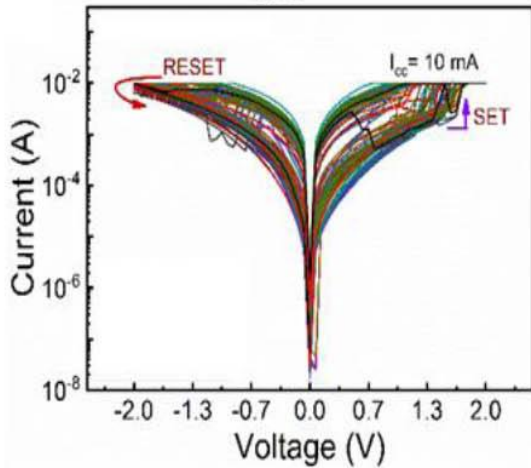
Электроформинг – процесс первоначального перевода структуры из исходного состояния с высоким сопротивлением (IHRS) в состояние с низким сопротивлением (LRS).



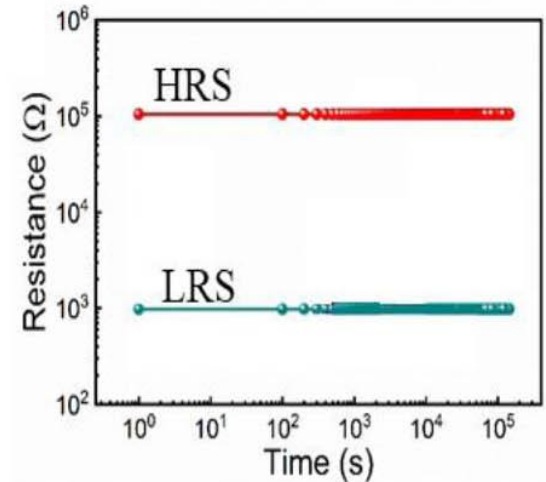
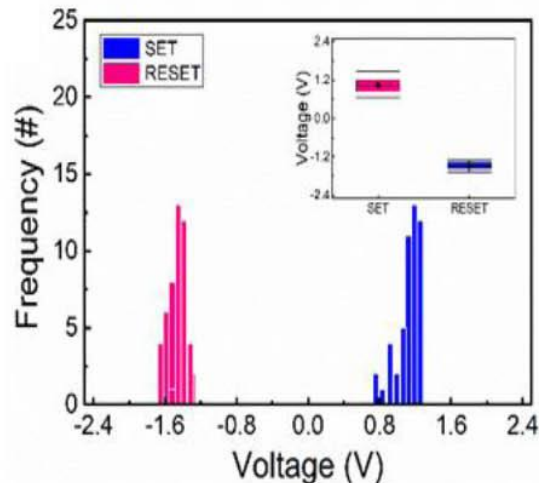
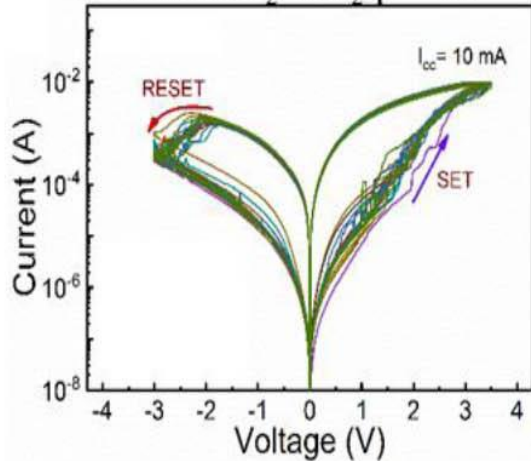
При проведении электроформинга, а также впоследствии в процессе SET обычно используется ограничение тока (англ. current compliance, CC), чтобы избежать мгновенного разрушения резистивного слоя.

Характеристики мемристов

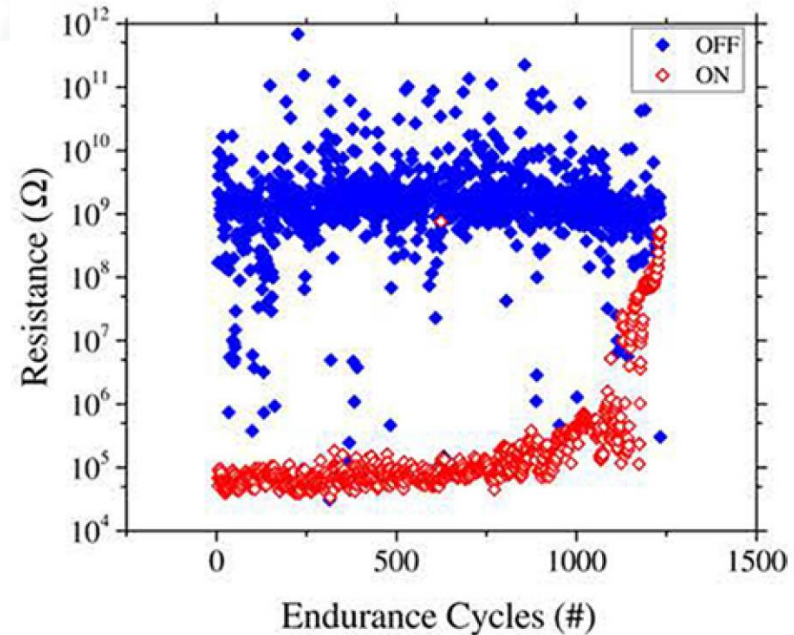
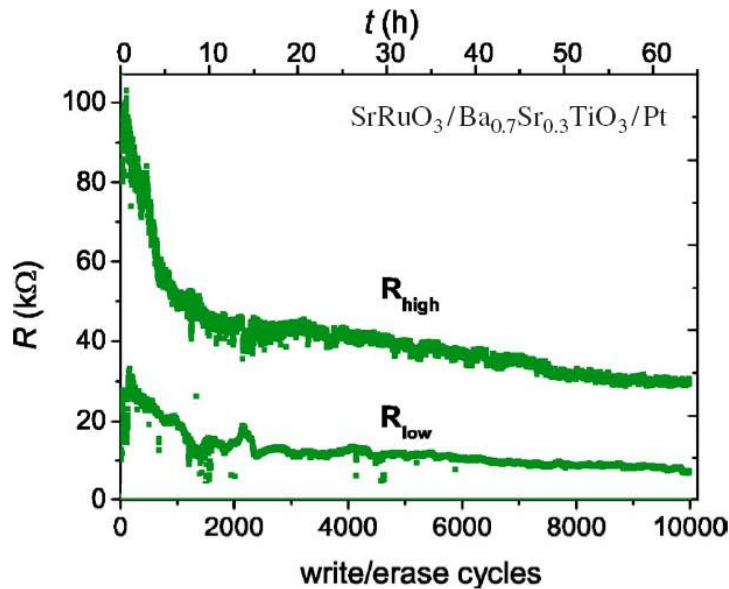
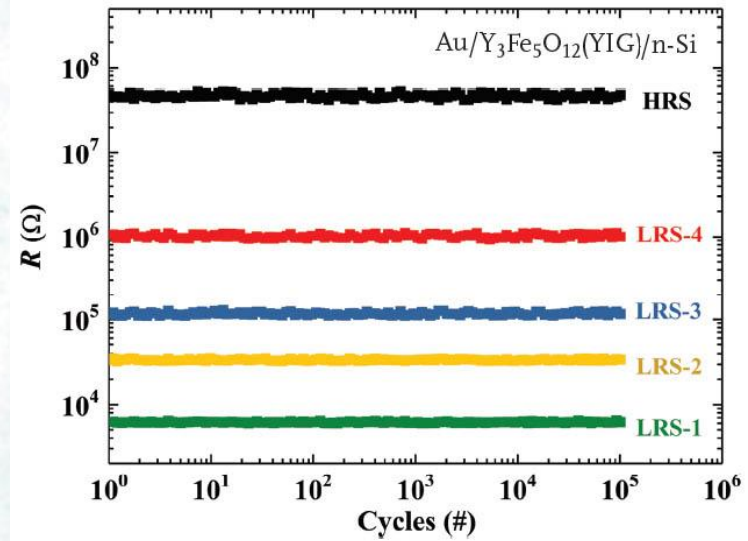
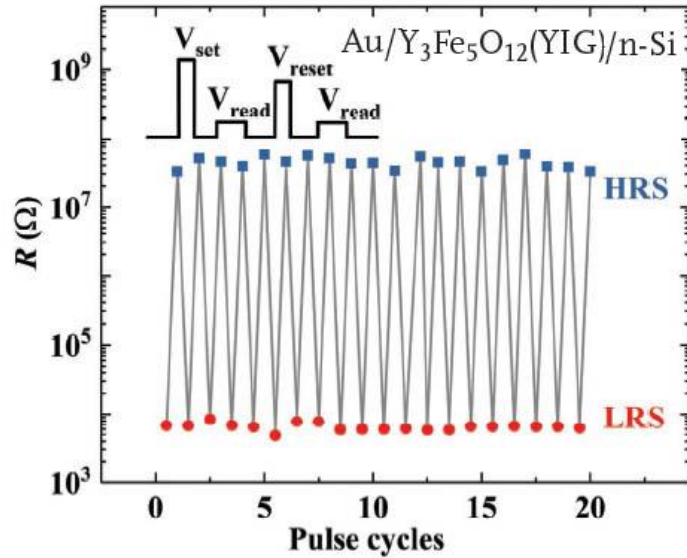
Ru/Ru:SiO₂/p⁺⁺-Si



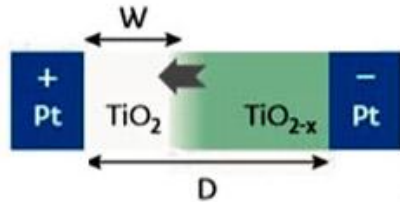
Ru/Ru:SiO₂/TiO₂/p⁺⁺-Si



Характеристики мемристов



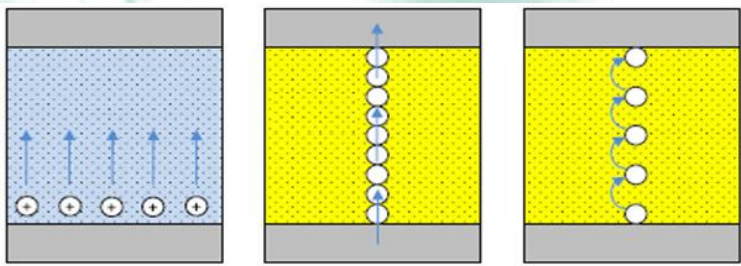
Эффект масштабирования



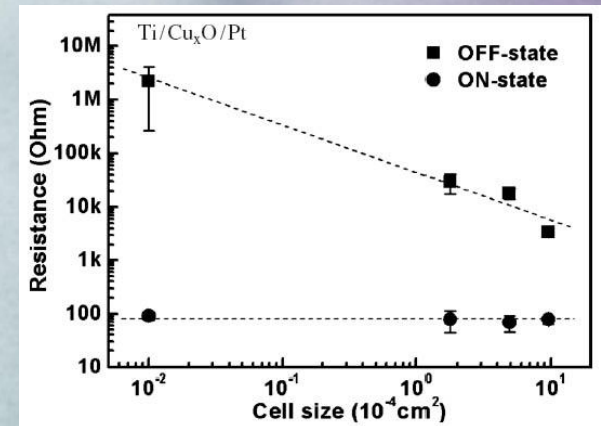
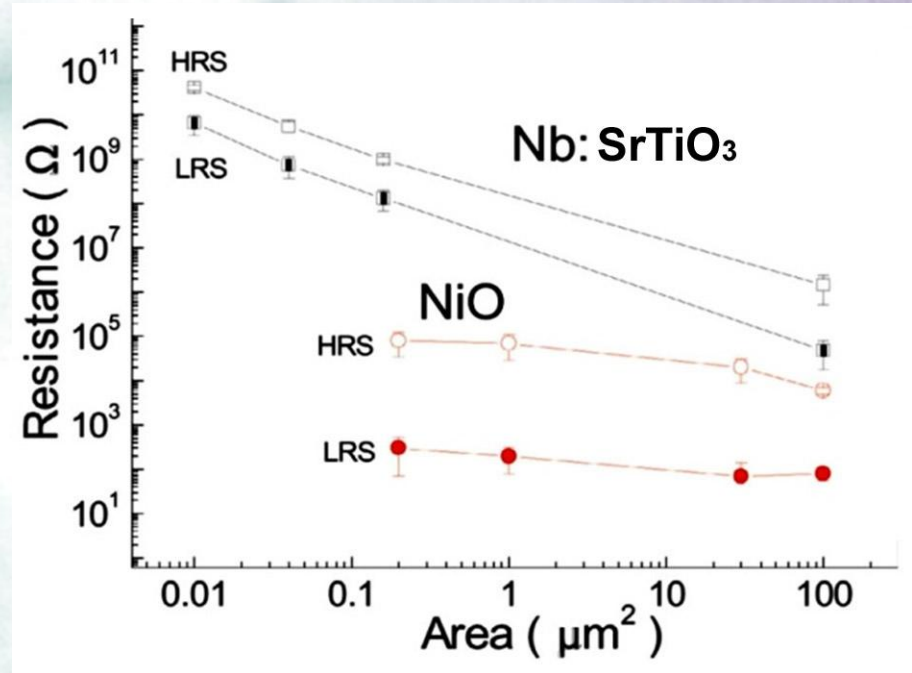
Механизмы протекания тока в ReRAM

Интерфейсный
(Зависит от площади)

Филаментарный

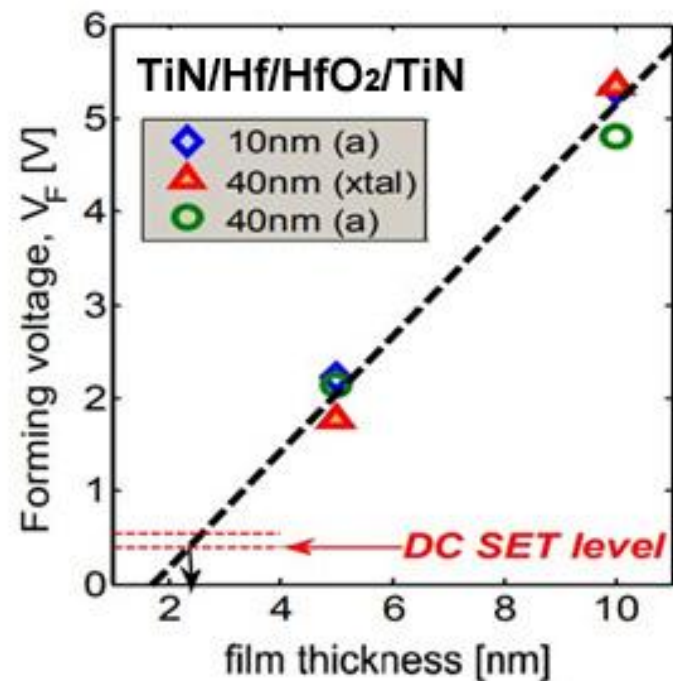
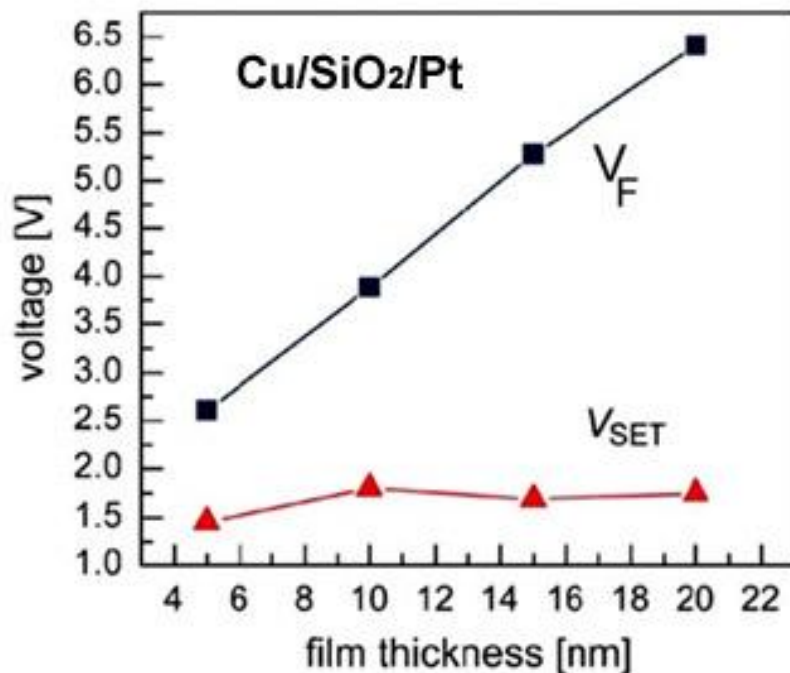


- изменение интерфейсного сопротивления на границе раздела контакт – матрица
- непрерывная проводящая нить в матрице между контактами
- дискретный канал с прыжковой проводимостью



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)).

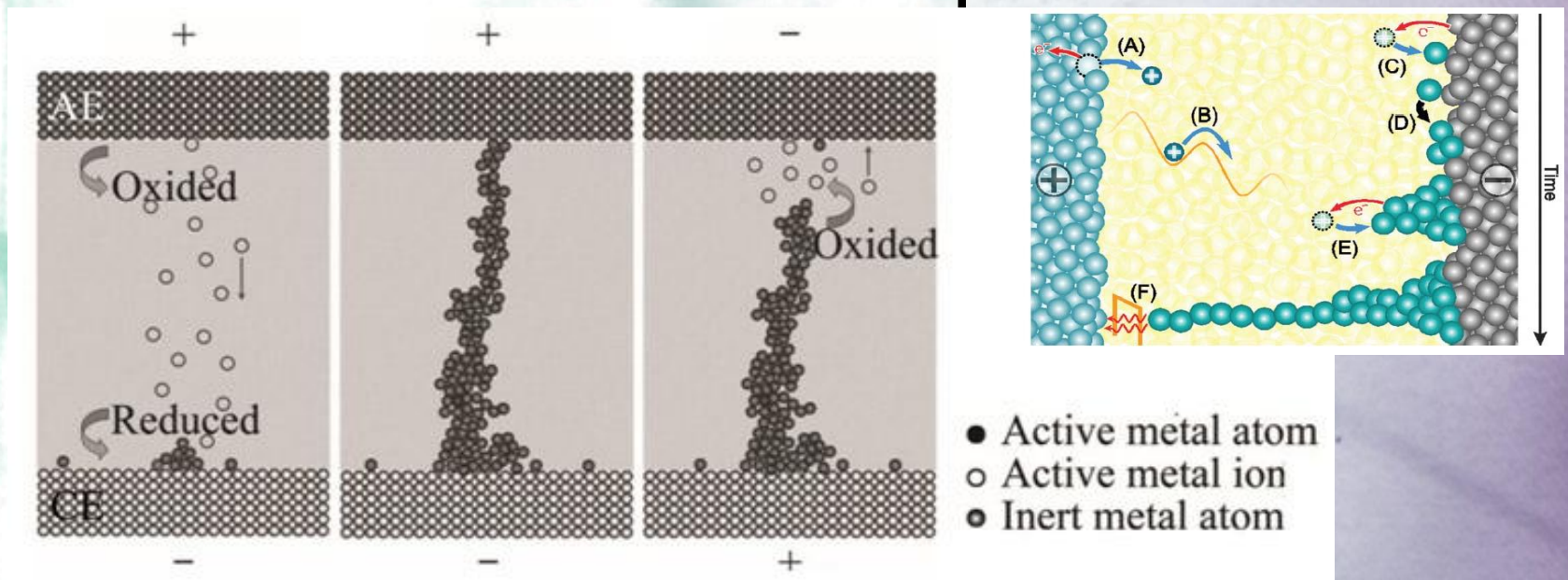
Изолирующие материалы:

(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 также некоторые полупроводники, такие как легированный кремний и ITO .

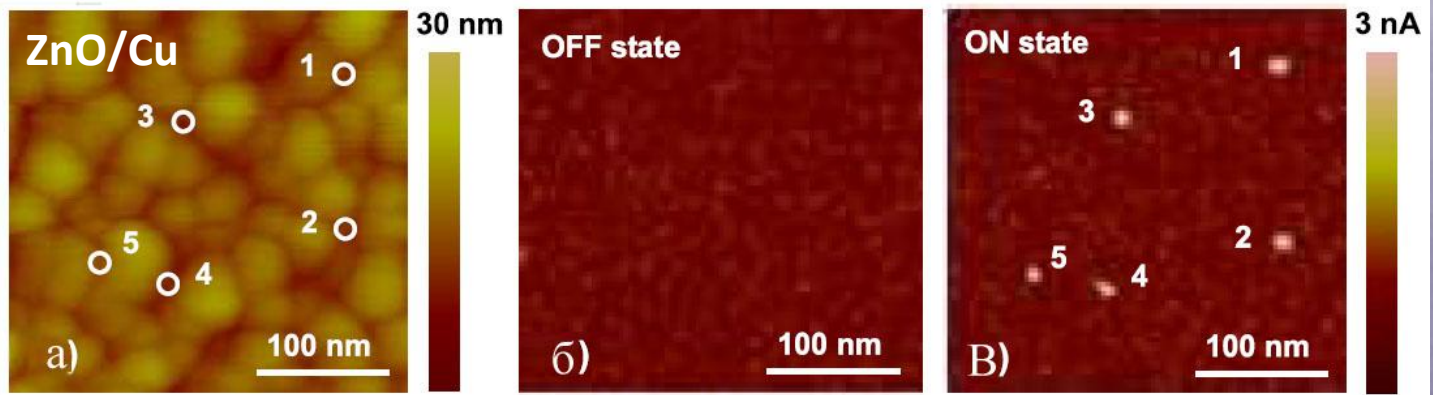
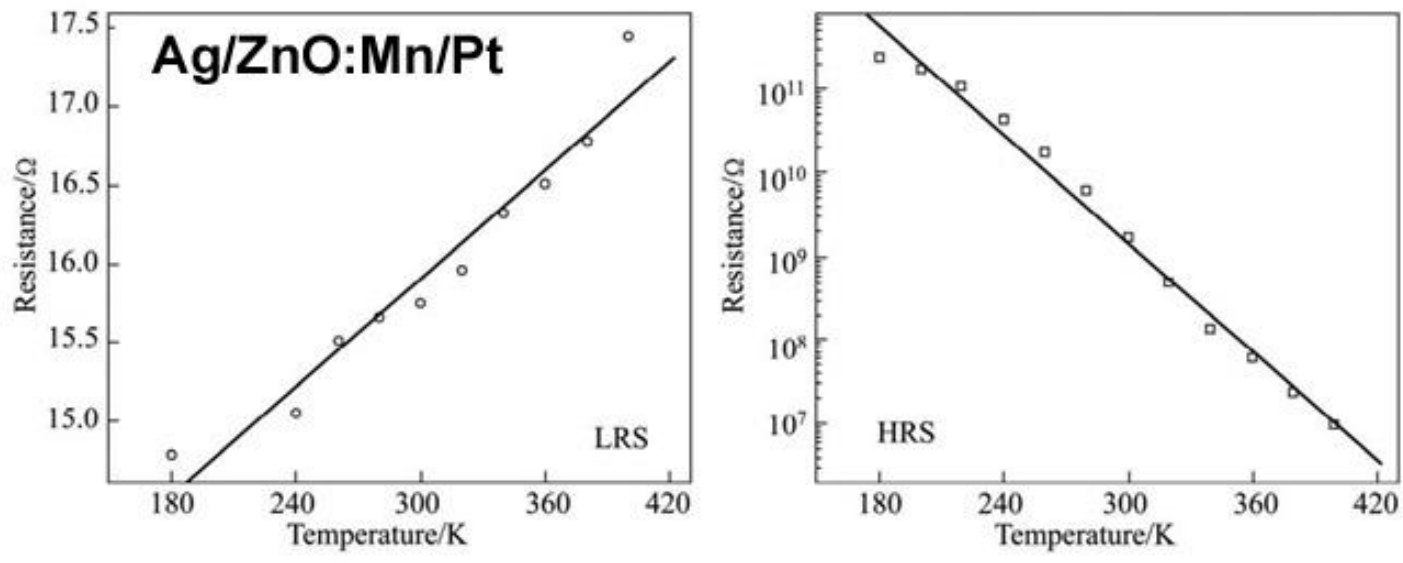
Механизм электрохимической металлизации



Электроформинг (или процесс SET):

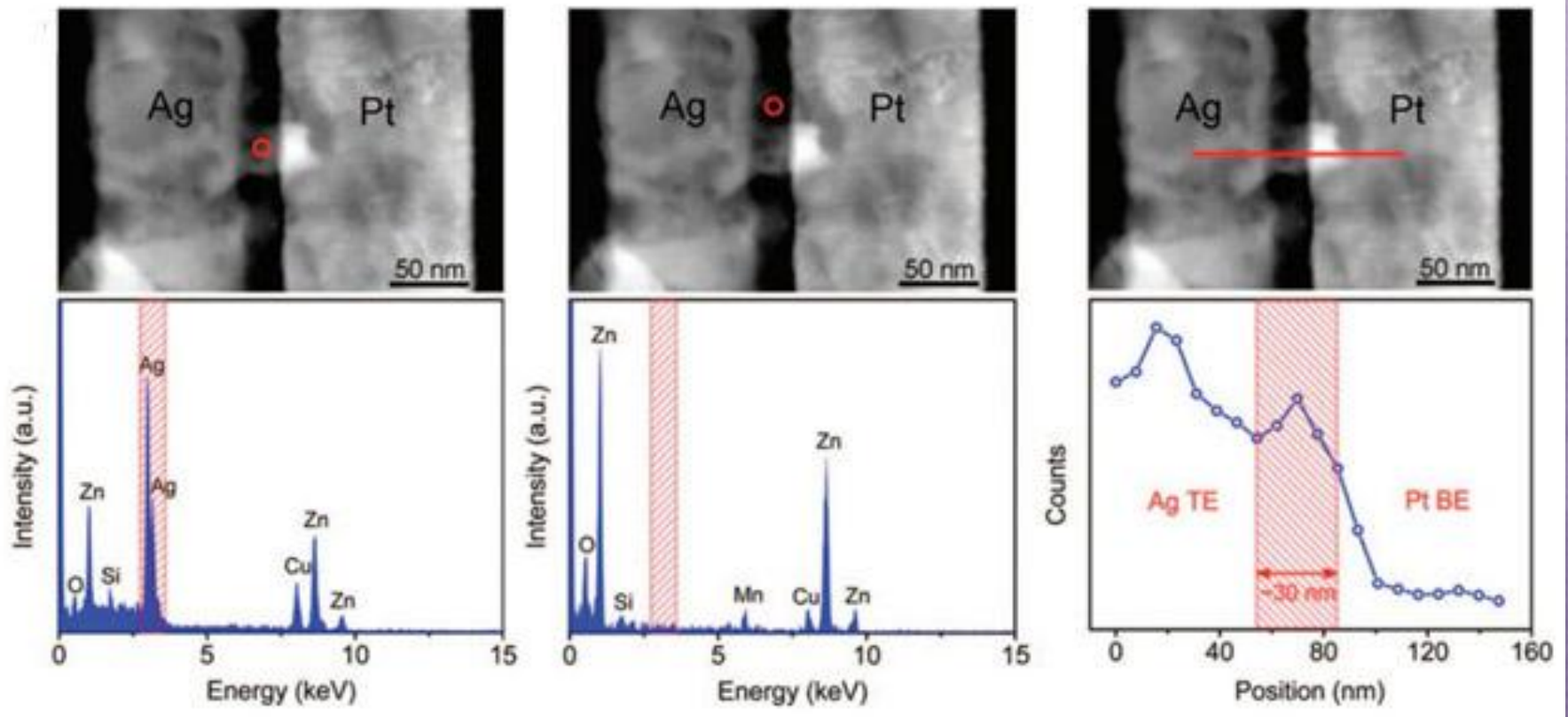
- реакция окисления активного электрода $Me \rightarrow Me^{z+} + ze^{-}$
- миграция катионов Me^{z+} в сторону инертного электрода под действием приложенного электрического поля
- реакция восстановления катионов на границе раздела инертный электрод/ твердый электролит $Me^{z+} + ze^{-} \rightarrow Me$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

Механизм электрохимической метапизации

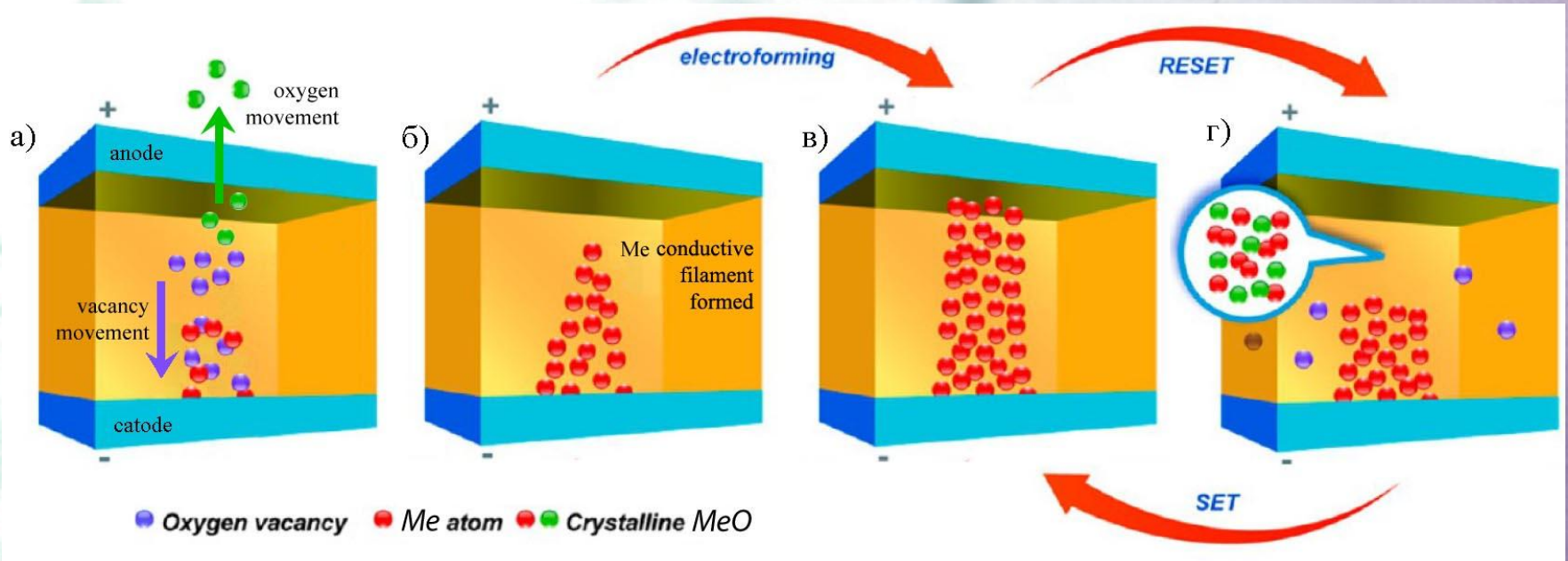


Механизм электрохимической металлизации

Ag/ZnO:Mn/Pt



Механизм изменения валентности



Электроформинг (или процесс SET):

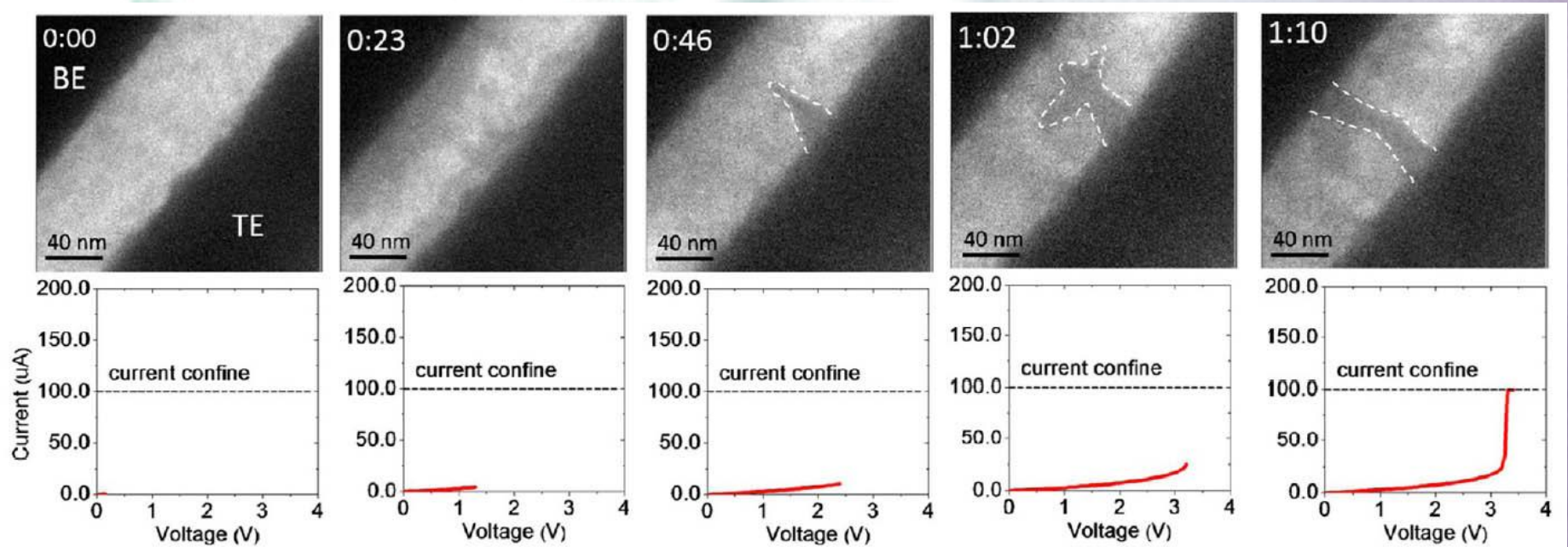
- образование пары ион кислорода – вакансия кислорода внутри изоли $O_o \rightarrow V_o^{2+} + O^{2-}$ -я:

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

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

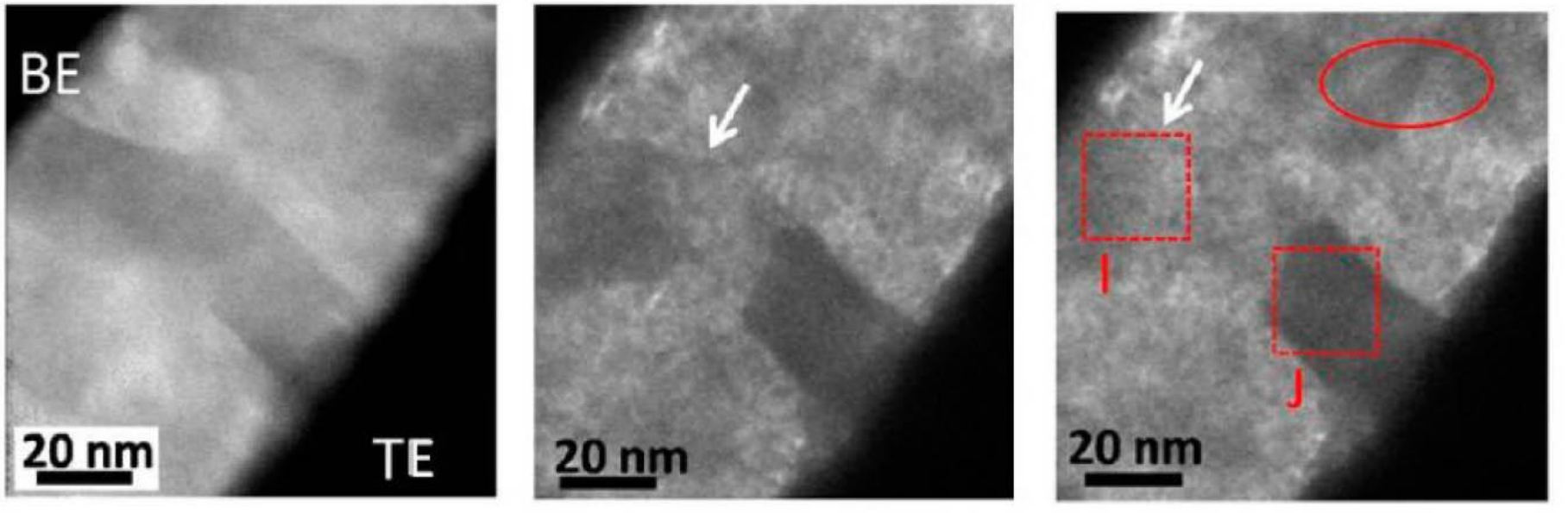
- рост филамента из вакансий кислорода от катода к аноду

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.