

МЕМРИСТОРЫ – НОВЫЙ ТИП ЭЛЕМЕНТОВ РЕЗИСТИВНОЙ ПАМЯТИ ДЛЯ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

А.Гудков¹ gudkov@niifp.ru, А.Гогин¹, М.Кик¹, А.Козлов¹, А.Самусь²

Одно из важнейших направлений развития современной микро- и нанoeлектроники – разработка новых типов полупроводниковой памяти [1]. В последние годы наряду с традиционными типами запоминающих устройств (динамической, статической и флеш-памяти) большое внимание уделяется резистивной памяти, которая сочетает достоинства быстрой оперативной памяти с энергонезависимостью программируемой памяти. В основе этого типа памяти лежит туннельная структура металл–изолятор–металл (МИМ). Для ее изготовления, учитывая нанометровые размеры слоев, наиболее подходящими технологиями являются атомно-слоевое осаждение (АСО) и магнетронное формирование гетероструктур в едином вакуумном цикле. Эти технологии дополняют процесс создания высокоэффективных СБИС с нанометровыми размерами и позволяют на конечной стадии изготовления кристалла внести в него запоминающее устройство нового типа – мемристивную память [2–5]. Резистивная память с произвольным доступом (RRAM) – новое поколение энергонезависимой памяти, основанной на использовании двух устойчивых состояний двухслойного барьера: с высоким и низким сопротивлениями, переключение между которыми осуществляется путем приложения внешнего напряжения (протекания тока через диэлектрик). Память этого типа может выступать и самостоятельно в виде трехмерных запоминающих устройств (ЗУ) сверхбольшого объема. Рассмотрим мемристор подробнее.

Существование мемристора было теоретически предсказано более 40 лет назад американским исследователем Чуа в 1971 году [6] и подтверждено экспериментально только в 2008 году в лаборатории компании Hewlett Packard [7]. Мемристор можно определить как элемент элект-

рической цепи, сопротивление которого некоторым образом зависит от прошедшего через него заряда. После отключения напряжения в цепи мемристор не изменяет свое состояние, т.е. "запоминает" последнее значение сопротивления. Отсюда и его название (Memristor – memory resistor, резистор с памятью). Мемристор, разработанный в НР группой Уильямса, представлял собой тонкий слой полупроводящего материала на основе TiO_x , размещенный между

¹ ФГУП "НИИФП им. Ф.В.Лукина"

² ЗАО "Компэлст", Москва

двумя металлическими платиновыми контактами (рис.1а) [7]. С одной стороны слоя в области шириной w находится легирующая примесь (положительные ионы). Свойства такого мемристора можно продемонстрировать на простой модели, основанной на механизме дрейфа ионов под действием приложенного напряжения. Полное сопротивление рассматриваемого устройства можно представить как сумму сопротивлений двух переменных резисторов, соединенных последовательно (рис.1б). Один из резисторов (проводящая область – недоокисленный слой Ti) имеет низкое сопротивление R_{ON} , другой (диэлектрик – TiO_2) – намного более высокое сопротивление R_{OFF} . Когда к металлическим контактам прикладывается напряжение, заряженные ионы начинают дрейфовать и граница между двумя областями смещается. Если к мемристору приложено переменное синусоидальное напряжение определенной частоты, его вольтамперная характеристика (ВАХ) принимает вид, напоминающий фигуру Лиссажу с центром в начале координат (рис.1в) [8].

Таким образом, ВАХ мемристора имеет следующие основные особенности:

- при пропускании через мемристор биполярного периодического тока или напряжения ВАХ имеет гистерезисный характер (типа фигуры Лиссажу независимо от любых начальных условий). Важно отметить, что природа гистерезиса – внутреннее свойство мемристора, а не измерительной цепи;
- при увеличении частоты периодического сигнала амплитуда гистерезиса уменьшается и форма ВАХ вырождается в прямую линию, наклон которой зависит от амплитуды питающего сигнала.

В реальных системах за счет сильных электрических полей и эффектов термического разогрева, присутствующих при наномасштабных размерах прибора, в транспорте ионов проявляются сильные нелинейные эффекты и вид вольтамперной характеристики может изменяться [9]. Проведенные исследования показали, что мемристивный эффект наблюдается в большом классе материалов на основе окислов: MgO , TiO_x , ZrO_x , HfO_x , VO_x , NbO_x , TaO_x , CrO_x , MoO_x , WO_x , MnO_x , FeO_x , CoO_x , NiO_x , CuO_x , ZnO_x , AlO_x , CaO_x , SiO_x , SiO_xN_y , GeO_x , SnO_x , BiO_x , SbO_x ; окислов редкоземельных металлов: Y, Ce, Sm, Gd, Eu, Pr, Er, Dy и Nd; перовскитов: $SrTiO_3$, $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$, $SrZrO_3$, $BiFeO_3$ и в нитридах, например таких как AlN [9].

Поведение мемристора позволяет использовать его в качестве биполярного ключа, элемента памяти или составной части логического элемента: при подаче напряжения противоположной полярности мемристор замыкает или размыкает проходящую через него цепь, т.е. мемристор переходит из состояния "0" в состояние "1" и наоборот. Причем это состояние мемристор "запоминает" и может хранить практически неограниченно долго и для этого ему не требуется источник напряжения. Достигнутое на сегодняшний день время переключения мемристора из одного состояния в другое составляет порядка 120 пс [10].

Простейшая система параметров мемристора (при наличии режима формовки, биполярного управления, позитивного переключения) определяется его гистерезисной ВАХ (рис.2). Режим работы мемристора в схемах определяют его рабочие (управляющие) напряжения:

- U_F – напряжение "формовки";
- U_W – напряжение установки (записи);

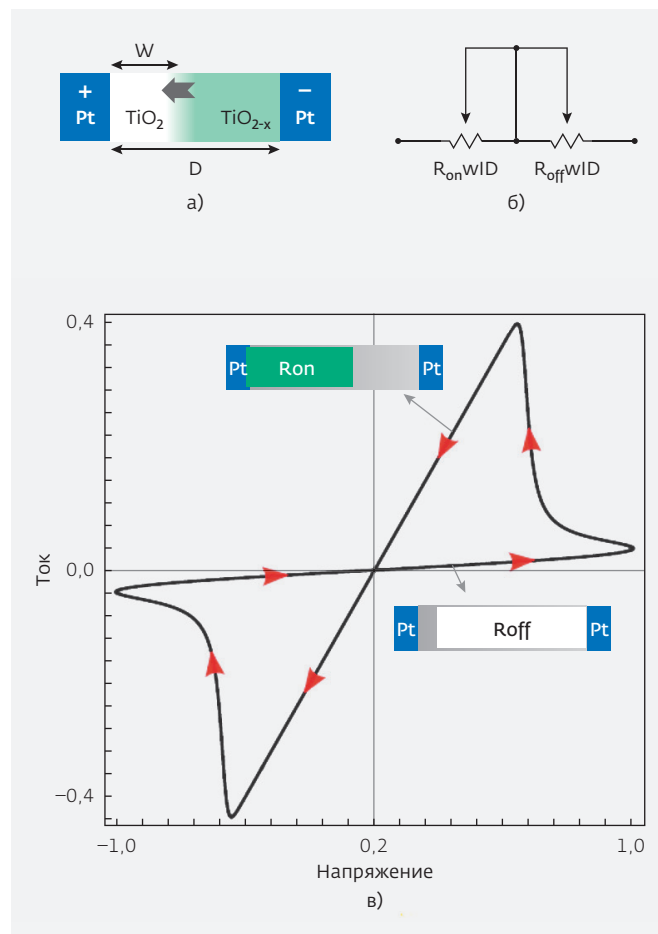


Рис.1. Структура мемристора (а) и эквивалентная схема (б); ВАХ мемристора (в)

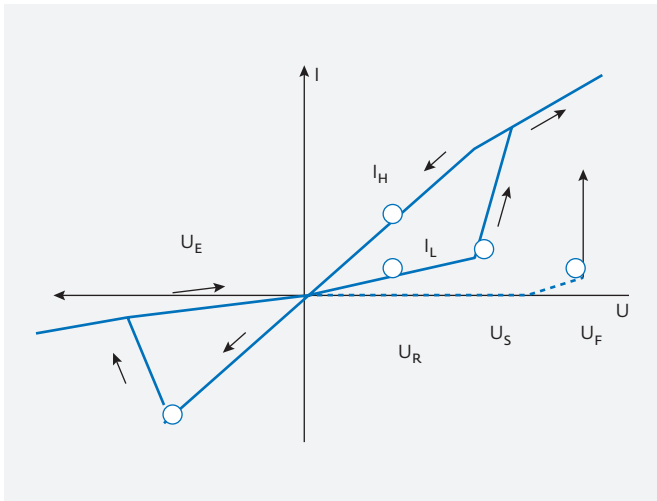


Рис.2. Упрощенная ВАХ мемристора с указанием определяющих точек

U_E – напряжение восстановления (стирания);
 U_R – напряжение считывания.

Управляющим напряжениям соответствуют протекающие через прибор токи, причем при напряжении считывания U_R необходимо измерять два тока: ток в состоянии с низкой проводимостью (I_L) и ток в состоянии с высокой проводимостью (I_H). Их отношение (равное отношению проводимостей) определяет гистерезисные свойства прибора (различие состояний). Для перспективных мемристоров напряжение формовки желательно исключить, а на начальном этапе развития потребовать, чтобы оно было меньше удвоенного напряжения питания. Напряжение

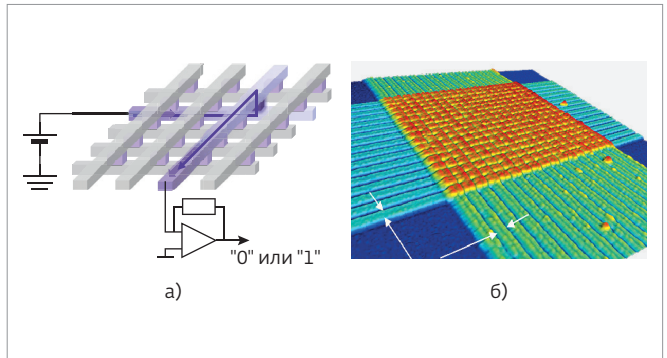


Рис.3. Схематическое изображение матрицы мемристорных элементов памяти (а); изображение матрицы мемристоров на основе структуры Pt/TaOx/Ta [11], полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Размер мемристоров 50×50 нм

записи/стирания не должно превышать напряжение питания, а напряжение считывания должно быть порядка половины напряжения питания.

Принято характеризовать гистерезис мемристоров отношением сопротивлений R_H/R_L , где $R = U_R/I_R$. Другой (классической) характеристикой является гистерезисность, равная отношению площади петли гистерезиса к площади описанного вокруг нее прямоугольника. При идеальном гистерезисе гистерезисность стремится к единице (а отношение сопротивлений очень велико). Общий список требуемых электрических параметров мемристоров как элементов RRAM приведен в таблице. Для применения мемристоров

Параметры мемристоров для RRAM

Параметр	Условное обозначение	Требуемый для RRAM
Размеры (площадь), нм	S	<50 × 50
Напряжение формовки	U_F	–
Напряжение записи, В	U_W	1–5
Напряжение стирания, В	U_E	1–5
Напряжение считывания, В	U_R	0,1–0,5
Добротность (отношение сопротивлений)	R_H/R_L	>1000
Время запись (чтение), нс	t	<5
Число циклов запись/чтение	N	>10 ¹²
Время хранения, лет	T	>10

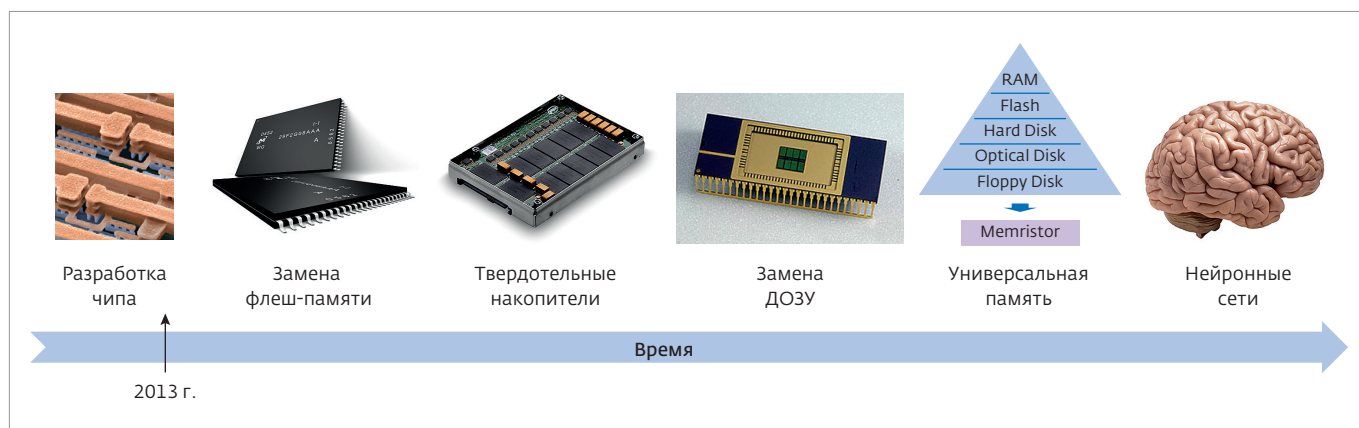


Рис.4. Потенциал применений мемристоров

в качестве элементов памяти используют простую структуру параллельных проводников шириной около 50 нм, которые пересекаются с другим набором нанопроводников. Между ними находится прослойка из материала, обладающего мемристоривными свойствами (рис.3). Под действием приложенного напряжения прослойка может изменять свою проводимость [8, 11]. Благодаря регулярной структуре из пересекающихся нанопроводников изготовление мемристора достаточно простое, особенно в сравнении со сложной структурой современных процессоров на основе КМОП-технологии.

Память на основе мемристоров может заменить широко используемую сегодня флеш-память. В Hewlett Packard рассчитывают довести плотность "мемристорной" памяти до 20 Гбайт/см², что будет в два раза больше, чем ожидаемая плотность флеш-памяти. А поскольку жесткие диски в компьютерах уже сейчас активно заменяют носители на основе твердотельной флеш-памяти (SSD), то можно ожидать, что память на мемристорах станет единственным типом компьютерной памяти (рис.4)[12].

Основные проблемы, затрудняющие сегодня практическое использование мемристоров, заключаются в поиске материалов и разработке технологии изготовления мемристоров нанометровых размеров (менее 30–50 нм), которая обеспечивала бы стабильность и воспроизводимость их параметров при требуемом числе циклов перезаписи порядка 10¹⁴. Существенный прогресс в этом направлении достигнут исследователями лаборатории HP, которые продемонстрировали возможность изготовления мемристоров на основе перспективных структур Pt/TaO₂/Ta₂O_{5-x}/Pt и TiN/Ti₄O₇/TiO₂/TiN на пластине

диаметром 300 мм (рис.5) [12]. Отличительная особенность этих структур – отсутствие необходимости предварительной "формовки" для получения эффекта мемристоривности, как это требовалось на структурах типа Pt/TiO₂/TiO_x/Pt. Главная причина качества таких мемристоров заключается в том, что число фазовых состояний соединений тантала и кислорода намного меньше, чем у соединений титана и кислорода. Изменение фазового состояния барьера мемристора Pt/TaO₂/Ta₂O_{5-x}/Pt под действием импульса напряжения происходит более однозначно и воспроизводимо.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ

В ФГУП "НИИФП им. Ф.В.Лукина" начаты работы по разработке технологических процессов атомно-слоевого осаждения и магнетронного распыления с целью формирования мемристоров для

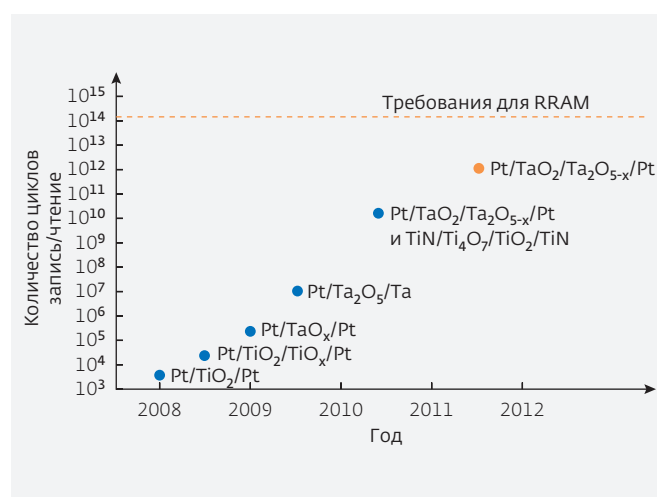


Рис.5. Развитие технологии изготовления мемристоров в лаборатории Hewlett Packard

СБИС технологического уровня 32 нм. Основной топологический вариант изготовления мемристоров – пересечение взаимно перпендикулярных шин нижнего (первого) и верхнего (второго) слоев металла. Именно мемристор с такой структурой (простейший мемристор) обладает главными достоинствами резистивной памяти: минимальной площадью, топологической инвариантностью, планарностью. Поэтому именно он был выбран как основной вариант экспериментальных образцов.

Для создания технологического маршрута и конструкции элементов мемристора были разработаны следующие технологические процессы:

- нанесение пленок платины нижнего электрода толщиной 10–30 нм;
- травление ионно-лучевым методом пленок платины нижнего электрода;
- нанесение нанослоев TiO_x и TiO_2 ;
- нанесение пленок платины верхнего электрода;
- травление ионно-лучевым методом пленок платины верхнего электрода.

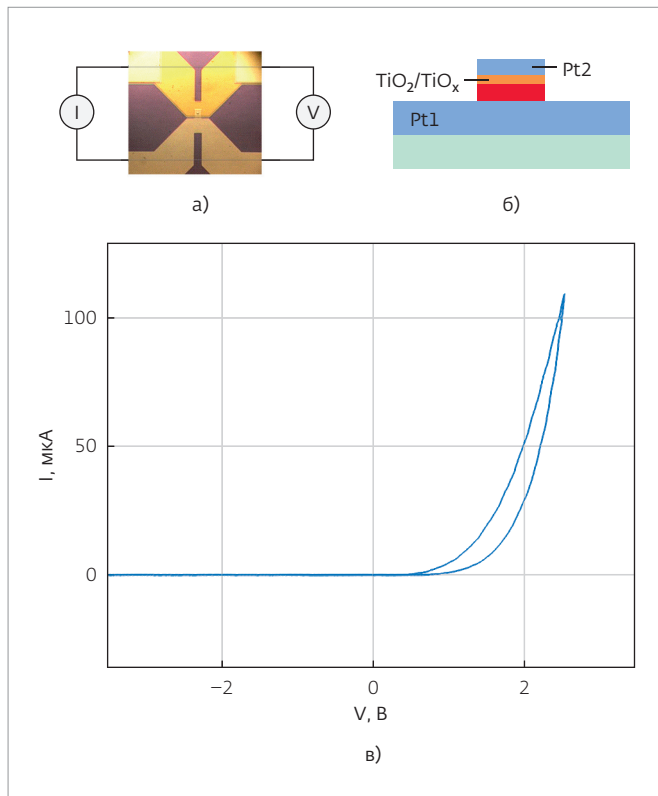


Рис.6. Экспериментальный образец мемристора (а) на основе структуры Pt (30 нм) – TiO_2/TiO_x (30–50 нм) – Pt (20 нм) (б); типичная ВАХ структуры Pt/ TiO_2/TiO_x /Pt, измеренная в режиме ограничения тока (в)

Напыление пленок платины проводилось на модернизированной вакуумной установке "Вершина" методом магнетронного распыления. При обработке задавались следующие режимы: предварительный вакуум – $2,7 \cdot 10^{-3}$ Па; рабочее давление $4 \cdot 10^{-1}$ Па; отпыл мишени в течение 10 мин. Напыление платины проводилось на подложку в течение 1,8 мин при токе на мишень 0,8 А и напряжении 470 В. Травление пленок платины проводилось с помощью ионного источника в среде аргона на установке микроионного травления TLA-20K (США) методом физического распыления.

Была поведена разработка технологических процессов получения пленок TiO_x/TiO_2 методом реактивного магнетронного распыления. Напыление пленок проводилось на установке SCR-650 (Alkatel). Титановая мишень распылялась путем магнетронного ВЧ распыления при мощности источника питания 500 Вт в газовой смеси аргон/кислород с разным содержанием кислорода и общим давлением 0,3 Па. Смесь получали в рабочей камере путем смешивания двух газовых потоков – чистого аргона и аргон-кислородной смеси с содержанием кислорода 20% по объему. Газовые потоки регулировались прецизионными регуляторами расхода газа.

Для отработки технологии нанесения была проведена серия тестовых процессов и получены зависимости проводимости и скорости напыления пленок TiO_x от процентного содержания кислорода в рабочей смеси. В процессе работы была исследована зависимость остаточной проводимости пленки от времени окисления в установке. В результате было установлено, что данным методом можно окислять пленку TiO_x толщиной до 4 нм. При этом толщина оксида достигала 8–10 нм, что достаточно для получения рабочих приборов.

Была также исследована проводимость пленок и получена зависимость проводимости от содержания кислорода в смеси. Переход напыляемых пленок из проводящего в диэлектрическое состояние происходит в сравнительно узком диапазоне парциальных давлений (2,5–3,3% O_2). Установлено, что на проводимость пленок в этом диапазоне сильное влияние оказывает скорость напыления и температура подложки. Чтобы улучшить воспроизводимость проводящих свойств пленки, для дальнейших исследований TiO_x -пленки формировались при объемном содержании кислорода в смеси, равном 2%. Для пленок TiO_2 была выбрана смесь с содержанием кислорода 5,3%.

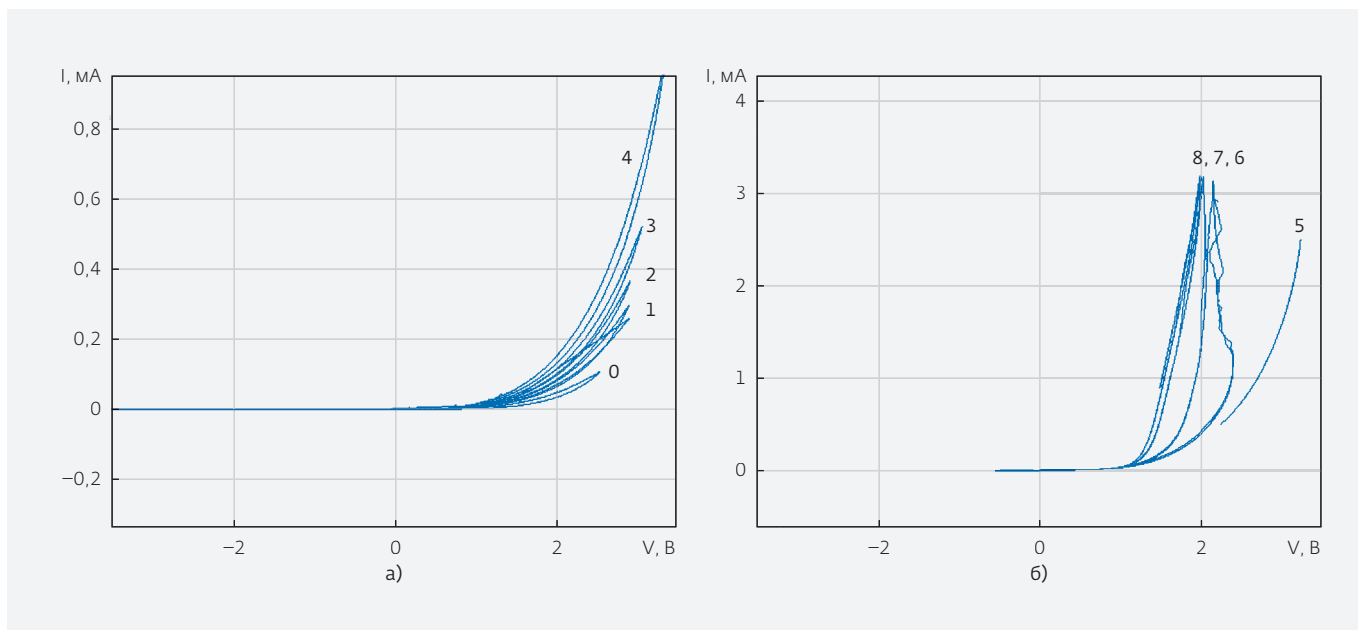


Рис.7. Динамика изменения ВАХ экспериментальной структуры Pt/TiO₂/TiO_x/Pt в результате процесса “формовки” при увеличении положительного тока развертки: исходная ВАХ от №0 до №4 (а) и от №5 до №8 (б)

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для отработки технологических процессов изготовления элементов мемристоров на начальном этапе была разработана конструкция на основе структуры Pt/TiO₂/TiO_x/Pt с размерами элементов от 10×10 мкм до 2×2 мкм, позволяющая изготавливать мемристор методами обычной фотолитографии (рис.6а).

Для изучения характера проводимости прокладки вначале были изготовлены тестовые структуры Pt/TiO₂/Pt и Pt/TiO_x/Pt. Показано, что для структуры Pt/TiO₂/Pt вольтамперная характеристика имеет диодный характер, а для структуры Pt/TiO_x/Pt – резистивный. ВАХ экспериментальных образцов полной Pt/TiO₂/TiO_x/Pt-структуры имеет хорошо выраженный диодный характер (рис.6в), причем токи утечки не превышают 1 мкА, что говорит о высоком качестве барьера TiO₂/TiO_x. Несимметричность ВАХ объясняется несимметричностью самого барьера, что является типичным для несимметричных МИМ-структур. Видно, что ВАХ изначально уже обладает некоторым гистерезисом при положительной развертке по току.

Далее выполнялась процедура так называемой формовки, которая необходима для получения у данной структуры выраженного мемристивного эффекта [12]. Для этого выполнялась однополярная (положительная) развертка по току. Амплитуда тока постепенно

увеличивалась, и каждый раз регистрировались изменения ВАХ мемристора на основе структуры Pt/TiO₂/TiO_x/Pt (рис.7а,б). Как видно из рисунка, в диапазоне малых токов развертки (ВАХ №0–№4) изменения вольтамперной характеристики носят обратимый характер. При дальнейшем увеличении тока развертки

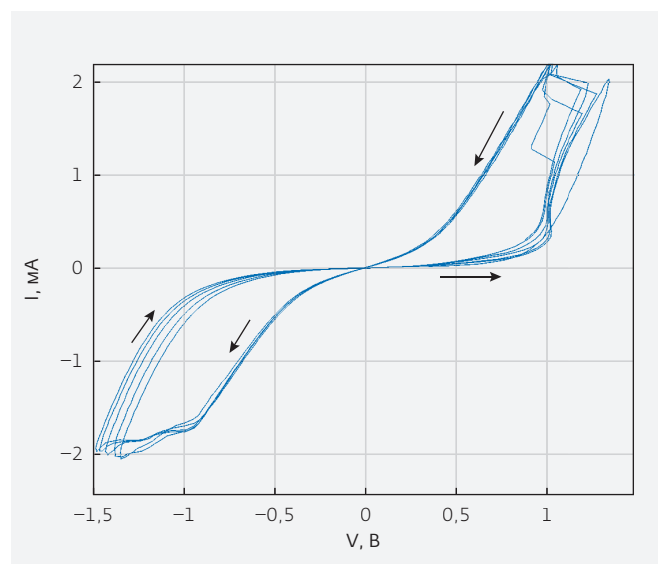


Рис.8. Вольтамперная характеристика экспериментального образца мемристора на основе структуры Pt/TiO₂/TiO_x/Pt, полученная в результате процесса “формовки”

(ВАХ №5–№7) ВАХ монотонно и необратимо переходит в почти идеальную безгистерезисную ВАХ диодного типа №8. Далее однополярная развертка выключалась и включалась двухполярная развертка при постепенном увеличении амплитуды тока развертки. Вольтамперная характеристика экспериментального образца мемристора на основе структуры Pt/TiO₂/TiO_x/Pt приобретает типичный гистерезисный вид (рис.8).

Параметры ВАХ мемристора на основе структуры Pt/TiO₂/TiO_x/Pt, показанной на рис.8, примерно соответствуют требованиям, приведенным в таблице. Напряжение формовки $U_F=3-4$ В (при токах формовки не менее 2,5–3 мА); напряжение записи $U_W=1-1,5$ В; напряжение стирания $U_E=-(1-1,5)$ В; напряжение считывания $U_R=0,5-0,7$ В. Добротность (отношение сопротивлений) для разных образцов составляло $R_{OFF}/R_{ON}=25-30$ (~7,5 кОм/300 Ом). Следует также обратить внимание на недостаточное значение такого важного параметра, как число циклов перезаписи, полученное для данных образцов мемристоров – $N < 10^2$. По-видимому, это связано с несовершенством барьера и с неоптимальным выбором значений толщины нанослоев.

* * *

Полученные предварительные результаты исследований мемристоров на основе структуры Pt/TiO₂/TiO_x/Pt показали необходимость проведения дальнейших работ как по оптимизации выбора используемых материалов, например окислов тантала, и применения нитрида TiN вместо дорогостоящей платины, так и совершенствования технологических процессов – применение перспективных методов атомно-слоевого осаждения (АСО). Для этого разработана конструкция экспериментального кристалла, содержащая структуры мемристор с размерами от 0,2×0,2 мкм до 32×32 нм. Разработанная конструкция содержит также прототип матрицы 8×8=64 мемристоров размером 32×32 нм каждый.

Использование АСО в составе кластерных технологических систем позволит получать сверхтонкие конформные проводящие и изолирующие пленки на подложках из различных материалов, предоставляя широкие возможности для прецизионного контроля процесса осаждения ультратонких слоев. Для решения поставленных задач планируется реализовать технологию изготовления мемристивных структур на базе роботизированного кластерного технологического комплекса в едином вакуумном цикле с применением АСО

в плане перехода к новому поколению полупроводниковой нанотехнологии, обеспечивающей достижение минимальных топологических размеров вплоть до 22 нм.

Работа проводилась при поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы "Развитие электронной компонентной базы и радиоэлектроники" на 2008–2015 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Niwa M.** Development of 32nm CMOS and Recent Trend for Beyond 32nm. – 110622 SMT Symp. (2011).
2. **Mazumder P. et al** Memristors: Devices, Models and Applications. – Proceedings of the IEEE, 2012, v. 100, №6, p.1911–1916.
3. **Waser R., Dittmann R., Staikov G., Szot K.** Redox-based resistive switching memories – nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. – Advanced Materials, 2009, v.21(25–26), p.2632–2663.
4. **Hutchby J. et al.** Assessment of the Potential & Maturity of Selected Emerging Research Memory Technologies. – Workshop & ERD/ERM Working Group Meeting (itrs), 2010.
5. **Yang J. et al.** Metal oxide memories based on thermochemical and valence change mechanisms. – MRS BULLETIN, 2012, v.37, №2, p.131.
6. **Chua L.O.** Memristor – the missing circuit element. – IEEE Trans. Circuit Theory, 1971, v.18, p.507–519.
7. **Strukov D.B., Snider G.S., Stewart D.R., Williams R.S.** The missing memristor found. – Nature letters, 2008, v.453, p.80–83.
8. **Елисеев Н.** Мемристоры и кроссбары: нанотехнологии для процессоров. – Электроника: Наука, Технология, Бизнес, 2010, №8, с.84–89.
9. **Yang J., Strukov D.B. and Stewart D.R.** Memristive devices for computing. – Nature Nanotechnology, 2013, v.8, p.13–24.
10. **Torrezan A.C. et al.** Measuring inherent switching speeds of memristor. – Nanotechnology, 2011, v.22, (48), p.485203.
11. **Joshua Y.J., Byung J.Ch., Min-Xian Z., Torrezan Antonio C., Strachan J.P., Williams St.R.** Memristive Devices for Computing: Mechanisms. – Applications and Challenges. – HP Laboratories, HPL-2013-48.
12. **Nickel J.** Memristor Materials Engineering: From Flash Replacment Towards a Universal Memory. – HP Lab. IEDM Advansed Memory Technology Workshop. 2011, 4 December.