Вайнштейн Михаил

Электрохимические элементы памяти в компьютерных структурах.

Введение

В последнее время значительно возросло количество публикаций, посвящённых исследованиям и разработкам новых электрохимических элементов памяти. История появления первых компьютеров, использовавших такие элементы насчитывает уже более полувека, но вплоть до настоящего времени электрохимические элементы памяти не получили сколько-нибудь значительного практического применения. Несмотря на это, многие исследователи и разработчики считают, что использование электрохимических элементов памяти является перспективным, так как они позволят создать компьютеры с новыми функциональными возможностями и более плотной компоновкой основных структур. Кроме того, их преимуществами по сравнению с другими аналогичными элементами, являются длительное время неэнергозатратного хранения памяти, а также простота механизма образования и считывания запоминающих уровней.
Целью статьи является сравнительный анализ некоторых из опубликованных разработок электрохимических элементов памяти. Известны несколько типов электрохимических элементов памяти, которые различаются способами образования запоминающих уровней, количеством электродных выводов и другими признаками. Основными из них являются:

1.Элементы, в которых электрическое сопротивление одного из электродов изменяется за счёт электроосаждения и соответственно растворения металлов или же за счёт обратимого электрохимического переноса в резистивный слой проводящих ионов. В этих элементах существуют раздельные цепи управления и считывания, и они имеют три электродных вывода.

2.Элементы , в которых электрическое сопротивление наноразмерого слоя изоляционных полупроводниковых материалов обратимо изменяется за счёт происходящих в этом слое процессов электрохимического окисления и восстановления или же за счёт обратимого переноса в наноразмерный слой проводящих ионов. В этих элементах функции управления и считывания осуществляются в одной и той же цепи, и они имеют два электродных вывода.

3.Гибридные элементы, которые сочетают в себе признаки элементов первого и второго типа. Эти элементы имеют три электродных вывода.

4.Элементы , в которых величина электрохимического потенциала одного из электродов обратимо изменяется за счёт электроосаждения и растворения

металлов или сплавов . Эти элементы имеют два электродных вывода

2.Трёхэлектродные элементы на основе осаждения и растворения металлов в водных растворах электролитов.

Впервые идеи создания адаптивных систем, использующих электрохимические процессы, появились в связи с задачами моделирования нейронных сетей и разработками перцептронов. В 1960 году Бернард Уидроу применил для создания моделей искусственных нейронов (ADALINE circuitry) электрохимические преобразователи информации, названные им мемисторами[1]. Мемистор, разработанный Б. Уидроу и Т. Гоффом, представлял собой герметизированную ячейку из полимерного материала , в которой сопротивление графитового электрода обратимо изменялось в пределах от 1 до 100 ом за счёт электрохимического осаждения меди или её растворения при обратном направлении тока. Величина сопротивления, полученная в результате прохождения разнонаправленных импульсов в управляющей цепи измерялась в считывающей цепи. Ячейка имела три электродных вывода,из которых один был общим для обеих цепей. Согласно описанию автора, мемистор позволял получат до1000 запоминающих уровней.
В середине 60-ых годов прошлого века в связи с популярностью работ по созданию перцептронов были разработаны усовершенствованные образцы мемисторов. Они отличались от мемистора Уидроу тем, что электроосаждение меди производилось на цилиндрическом микроэлектроде, в качестве которого использовалась платиновая проволока диаметром 5мкм[2]. Эти микроэлектроды изготавливались на основе платиновых нитей Волластона в медной оболочке. Теоретическими расчётами и экспериментальными исследованиями было показано, что на таких микроэлектродах вследствие цилиндрической конфигурации диффузионного слоя можно увеличить скорость электроосаждения и растворения меди в 10 раз[3]. Кроме того, это также позволило получить прямолинейную зависимость измеряемого сопротивления меди от количества электричества, формирующего запоминающие уровни. Упомянутые работы проводились в ряде лабораторий при координации Института Электрохимии Академии Наук, в котором научное руководство направлением электрохимических преобразователей информации осуществлял П.Д. Луковцев[4]. В это время повышенное внимание к электрохимическим мемисторам был связано с тем, что они позволяли наиболее эффективно по сравнению с другими схемными

элементами строить искусственные нейронные сети для перцептронов. Однако, позднее появились публикации, показавшие принципиальную ограниченность адаптивных систем на основе перцептронов. Кроме того, было установлено, что мемисторы, в которых резистивный слой образуется посредством электроосаждения и растворения меди, не являются полностью обратимыми, т.к. на электроде в процессе циклирования накапливается металл не участвующий в создании этого слоя[5]. В результате, работы по созданию мемисторов на основе водных растворов электроосажденния меди потеряли свою актуальность. После этого в соответствии с общей концепцией твёрдотельной микроэлектроники разработки мемисторов проводились на основе твёрдых электролитов.

3. Трёхэлектродные элементы на основе твёрдых электролитов.

Первое, достаточно подробное сообщение о создании такого элемента, которому авторы дали название твёрдотельный тонкоплёночный мемистор появилось в 1990 году[6]. Согласно описанию авторов регулируемый резистивный слой получался за счёт образования вольфрамовой кислоты из окисла вольфрама посредством обратимого переноса водородных ионов из слоя, состоящего из гидратированного окисла шестивалентного хрома. Этот процесс позволял изменять сопротивление резистивного слоя в пределах от10^5 до 10^9 ом и обеспечивал стабильные параметры мемистора в течение нескольких месяцев. Авторы отмечают также необходимость доработки исследованной ими электрохимической системы с целью исключения газовыделения на электродах. Из приведённого в статье описания эксперимента следует, что газовыделение могло возникнуть вследствие наличия ионов хромовой и вольфрамовой кислот, т.е. выбранная система, несмотря на название, не была достаточно твёрдотельной.

О более успешной разработке твёрдотельного электрохимически управляемого резистивного элемента, что соответствует названию мемистор по терминологии вышеупомянутых работ[1,6], сообщает Л.Д. Юшина[7]. Согласно сведениям, опубликованным автором, твёрдым электролитом служил суперионик $Ag_6I_4WO_4$. Управляющий электрод изготавливался из серебра, а в качестве резистивного электрода считывания использовался композиционный материал, обладающий смешанной электронно-ионной проводимостью и имевший состав (Ag1.7Te)0.85($Ag_4P_2O_7$)0.15, разработанный автором. Токоподводом к резистивному электроду служила платина. При прохождении управляющего тока в процессе зарядки серебряный электрод служил катодом, а электрод из смешанного электронно-ионного проводника – анодом.При этом определенное

количество нестехиометрического серебра, содержащегося в композиционном материале растворяется и осаждается на серебряном электроде. В результате, концентрация носителей тока в композиционном материале падает, что вызывает, соответственно, увеличение сопротивления резистивного электрода.При смене полярности идут обратные процессы и сопротивление резистивного электрода уменьшается. В сообщении отмечается, что зафиксированное значение сопротивления сохранялось длительное время практически без изменений.

4 Трёхэлектродные элементы на основе электрохимического окисления и восстановления электропроводных полимеров.

В 2005году В. Ерохин, Т. Берзина и М. Фонтана опубликовали статью[8] о разработке гибридного электронного устройства на основе соединения тонких слоёв полианилина и полиэтиленоксида. Полианилиновый слой,толщиной~48нм, наносили на изоляционную подложку, который покрывали 5-10 мкм слоем твёрдого электролита, составленного из полиэтиленоксида и хлористого лития. Элемент имел три электродных вывода. Электрическое сопротивление полианилинового слоя изменялось в результате переноса в него ионов лития и последующей окислительно-восстановительной реакции, происходящей при изменениях направления и величины напряжения(и соответственно тока) в управляющей цепи. По данным авторов устройство показало стабильные и хорошо воспроизводимые электрические характеристики. В статье указывается на возможность миниатюризации устройства за счёт применения электронно-лучевой обработки с целью сужения рабочего канала и создания наноразмерной конфигурации. Кроме того, отмечается, что полученная зависимость проводимости от времени воздействия заданного напряжения может стать основанием для реализации адаптивных полимерных структур.

5.Двухэлектродные элементы, функционирующие на основе обратимого окисления -восстановления и переноса ионов в нанослоях изоляторов и полупроводников.

Работы, в которых сообщалось о результатах исследований обратимого изменения электрического сопротивления при воздействии переменного напряжения на тонкие(20-300нм) слои оксидов алюминия, кремния, титана, а также других аморфных и мелкокристаллических изоляторов появились ещё в 60-ых годах прошлого века [9,10,11], т. е. почти одновременно с первыми сведениями о мемисторах. В них сообщалось об исследованиях

различных систем “металл-изолятор-металл”. Изменение электрического сопротивления изолятора происходило в результате инжекции или экстракции ионов из прилегающих металлов, например, золота. Авторы отмечали получение обратимого, независимого от температуры эффекта памяти.

В 1971 году Леон Чуа опубликовал статью, в которой, исходя из принципа симметрии, теоретически показал, что устройство, выражающее зависимость между зарядом и магнитным потоком, наряду с резистором, конденсатором и индуктивностью, является 4-м основным элементом электрических цепей, необходимым для полной характеристики их свойств[12]. Он назвал его мемристором в результате сокращения английских слов “memory+resistor”. В последующих статьях он ввёл также понятие мемристивность, означающее свойство электронного компонента запоминать своё последнее сопротивление перед тем, как его выключили. По сведениям, имеющимся в литературе , Л. Чуа во время публикации своих теоретических выводов не знал о предшествующих ему практических разработках Б. Уидроу, и о весьма похожем названии предложенного им ранее элемента памяти. Мемистор и мемристор являются подобными, но не эквивалентными по их схемотехническим характеристикам элементами[13]. В упомянутой статье Л.Чуа отметил, что создание мемристора позволит реализовать ряд уникальных свойств, которые не могут быть достигнуты в цепях, состоящих только из резисторов, конденсаторов и индуктивностей. Однако, при всей теоретической привлекательности мемристора, последующие практические разработки этого элемента столкнулись с серьёзными технологическими проблемами,которые на протяжении длительного времени не позволяли создать даже опытные образцы,пригодные для использования в компьютерных структурах(в отличие от того, как это произошло в своё время с мемисторами).

Во всех рассмотренных нами ранее трёхэлектродных элементах (мемисторах и гибридном устройстве) запоминание происходило по электрохимическому механизму. В разрабатываемых в настоящее время мемристорах процесс запоминания может осуществляться по нескольким совершенно различными по своей природе механизмам. Согласно классификации Р.Васера[14] это может происходить с использованием следующих эффектов: ферроэлектрического, электростатического, фазового перехода, термохимического, внутримолекулярной перестройки, магниторезистивного, наномеханического, изменения валентности и электрохимической металлизации. Таким образом, только два последних эффекта могут рассматриваться в рамках электрохимического механизма, но именно они, судя по последним публикациям, привлекают наибольшее

внимание исследователей и разработчиков новых компьютерных структур памяти. В 2008 году опубликована статья Д. Струкова, С. Снайдера, Д. Стюарта и С. Вильямса[15], в которой авторы, работающие в авторитетной компьютерной фирме “Hewlett-Packard “ сообщают о разработке макетного образца мемристора на основе системы Pt- TiO_2/TiO_{2-X}–Pt. Они также предложили более точную, по сравнению с представленной ранее в работах Л.Чуа, математическую модель разработанного мемристора, согласующуюся с полученными ими экспериментальными результатами. При создании своей модели авторы исходили из того , что мемристивный эффект возникает в твёрдотельных, наноразмерных системах, в результате переноса ионов и электронов под воздействием смещающего напряжения. Они отмечают,что в результате приложения переменного по знаку напряжения в системе происходит гистерезисное изменение сопротивления и соответствующее изменение проходящего через неё тока. Суммарное сопротивление мемристора состоит из двух составляющих: одного слоя (называемого авторами полупроводниковым) с высокой концентрацией примесных положительных ионов, который обладает низким сопротивлением(Ron) и другого слоя (называемого авторами запоминающим) с ничтожно малой концентрацией этих же ионов, который обладает высоким сопротивлением(Roff). Приложение внешнего напряжения приводит к перемещению границы между слоями. На основании принятого механизма авторами выведено уравнение, определяющее зависимость мемрестивности(Mq) от суммарной толщины обоих слоёв (D), средней подвижности примесей(μ_v) и заряда в функции от времени(q_t). Из уравнения следует, что мемрестивность, т.е. свойство элемента запоминать последнее сопротивление перед выключением, существенно возрастает с уменьшением фактора $1/D^2$. По утверждению авторов, мемрестивность приобретает более существенное значение для понимания электронных характеристик любого устройства по мере того, как его критические размеры уменьшаются до нанометровых значений. В статье[16] другой, группы разработчиков этого же мемристора, поясняется, что роль примесей выполняют положительно заряженные кислородные вакансии. В последующих публикациях результатов данной разработки[17] отмечается, что перспективным качеством рассматриваемых мемристоров является экспоненциальное уменьшение энергии, затрачиваемой на переход от высокого сопротивления к низкому по мере увеличения тока.
Известны также другие сообщения об исследованиях мемристоров, использующих в качестве нанометрового слоя окислы переходных металлов(VO, Ta_2O_5, Nb_2O_5, $SrTiO_3$, и основанных на механизме переноса зарядов, включающим миграцию, диффузию и изменение валентности

ионов[18]. В то же время значительное количество исследований и разработок мемристоров связано с системами металл-изолятор- металл (или MIM в англ. аббревиатуре), в которых механизм запоминания обусловлен образованием тончайших металлических нитей при электрохимическом разряде катионов и последующем их растворении во время изменения полярности[19]. Вместо изоляторов(например, SiO_2 илиAl_2O_3) в качестве промежуточного слоя могут применяться некоторые твёрдые электролиты(Ag_2S, Ag с примесями GeSe2). Материалом активного электрода(AE) служит металл, образующий катионы с высокой проводимостью(Ag - для исследовательских целей или Cu - с целью последующего применения в широком потреблении). Противоположным электродом(обозначаемым CE), который не должен образовывать растворимые ионы при прохождении через него тока обычно является инертный металл (Pt - для исследований или W - для широкого потребления). Таким мемристорам требуется предварительная операция формования, во время которой в изоляторе, образуются пористые каналы. Наличие заранее заданной структуры пор обеспечивает в дальнейшем воспроизводимость процессов образования и растворения металлических нитей . Скорость этих процессов зависит от того, какой тип материалов(изолятор или твёрдый электролит) используется для создания промежуточного слоя. В некоторых случаях подвижности ионов могут вносить более существенный вклад по сравнению со скоростью разряда на электродах. Различные авторы сообщают о стабильности и соответствии рабочих параметров исследованных образцов требованиям эксплуатации. Так, например, достигнуты скорости переключения, соответствующие наносекундному диапазону , в то время как в применяемых в настоящее время устройствах памяти эти скорости на два порядка ниже. Проектное время сохранения запомненного состояния, полученное на основе имитирующих испытаний при температурах 70-130^{0}с, составляет 10 лет.

6.Двухэлектродные элементы на основе осаждения и растворения металлов в водных растворах, функционирующие в результате обратимого изменения величины электрохимического потенциала одного из электродов

Современные компьютеры созданы на основе материалов, свойства которых описываются физикой твёрдого тела. Эти материалы обладают стабильностью электрических свойств в сравнительно широком диапазоне температур и хорошей воспроизводимостью функциональных параметров. В отличие от них информационные системы живой природы построены на

основе жидких электролитов(водных и физиологических растворов). Электрические свойства их элементов более значительно, чем у твёрдых тел, зависят от температуры. Кроме того, изменения их электрических параметров, происходящие в процессе функционирования живых информационных систем, обладают существенно худшей воспроизводимостью, чем у твёрдых тел. Несмотря на это, многие исследователи считают, что использование химических и биологических носителей информации , основанных на водных растворах и других жидких средах, является перспективным, т. к. они позволяют создавать информационные системы с новыми функциональными возможностями(такими, например, как молекулярные и биологические компьютеры). В связи с этим продолжают появляться публикации об исследованиях и разработках новых электрохимических элементов памяти, основанных на водных растворах электролитов.

В 2000 году в статье В.Н. Урьева, Б.М. Графова, А. В. Дрибинского и В.П. Луковцева[20] показана возможность реализации многобитовой ячейки с жидким электролитом, в которой запись информации осуществляется путём катодного осаждения чередующихся металлических слоёв, имеющих различные электрохимические свойства и разную толщину. Считывание информации возможно производить двумя методами: посредством регистрации разности потенциалов между электродами каждой ячейки или посредством последовательно контролируемого анодного растворения многослойных структур.

В первом методе каждая ячейка (элемент) служит для записи одного бита информации: например, ноль-чистый электрод, единица- электрод с информативным слоем. Все ячейки соединяются с управляющим устройством, которое задаёт адрес записи. Записанная информация не разрушается при считывании и может сохраняться в течение длительного времени. Второй метод , по утверждению авторов, может применяться, когда необходима быстрая и многократная перезапись информации. Скорость записи/считывания на электроде диаметром 20мкм и электролитом на основе сульфата меди была 10Кбит/сек. При уменьшении диаметра электрода эта скорость может увеличиться на несколько порядков.

7. Заключение

Стремление к созданию многофункциональных и более уплотнённых компьютерных структур привело к повышению интенсивности работ в области электрохимическихэлементов памяти. Основные результаты исследований и разработок, полученные на этом направлении, связаны, с

электрическими свойствами известных диэлектриков, изменяющимися по мере перехода к тонким слоям, получаемым в результате развития нанотехнологий, и с новыми электропроводными полимерами, созданными на основе достижений супермолекулярной химии. Перспективы эффективного применения электрохимическихэлементов памяти в компьютерах будут определяться совместимостью способов их изготовления с существующей технологией создания твёрдотельных интегральных структур.

Список литературы.

1. B. Widrow. An adaptive ADALINE Neuron Using Chemical Memistors, ERL Technical Report No. 1553-2 Electronics Research Laboratory, Stanford University, Okt. 17, 1960

2. Боровков В. С., Графов Б. М., Новиков А. А., и др. Электрохимические преобразователи информации. -М. Наука, 1966

3. Электрохимические процессы при электроосаждении и анодном растворении металлов,стр.22 и 82. Под ред. А. Н. Фрумкина.-М. Наука, 1969

4. Электрохимические преобразователи первичной информации . Под ред. Добрынина Е. М., Луковцева П. Д.- М. Машиностроение, 1969

5. М.З.Вайнштейн. К вопросу обратимости электродных процессов в электрохимическом управляемом сопротивлении. Электрохимия. 1971. Т.7.С.1148-1152

6. S. Thakoor, A. Moopenn, T. Daud, and A. P. Thakoor. Solid-state thin-film memistor for electronic neural networks. J. Appl. Phys. **67**, 3132 (1990)

7.Юшина Л.Д. Твёрдотельные электрохимически управляемые резистивные элементы. Успехи современного естествознания. №6,стр.59,2006

8.Victor Erokhin, Tatiana Berzina, and Marco P. Fontana. Hybrid electronic device based on polyaniline-polyethyleneoxide junction J. Appl. Phys. **97**, , 064501, 2005

9. G. Simmons, R.R. Verderber. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films.*Proc. R. Soc. Lond. A3 Oktober 3,* ***301****, 77-102(1967)*

10. F.Argall. Switching phenomena in titanium oxide thin films. Solid-State Electronics. **11**, 535–541(1968)

11.G. Dearnaley A. M. Stoneham and D.V. Morgan. A Model for Filament Growth and Switching in Thin Insulating Films. 1969 J. Non Cryst. Sol. **4**, 593-612, (1969)

12. Chua, L. O. Memristor - the missing circuit element. IEEE Trans. Circuit Theory. **18**, 507–519, (1971).

13. H. Kim, Adhikari, S.P. Memistor Is Not Memristor. Circuits and Systems Magazine IEEE.**12**, 75 – 78,(2012)

14.R. Waser. Resistive non-volatile memory devices. Microelectronic Engineering. **86**, 1925–1928,(2009)

15. D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams. The missing memristor found. Nature.453, 80 ,(2008)

16.J. J.Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D.A.Ohlberg, D.R. Stewart, C. N. Lau and R. S. Williams. The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches. *Nanotechnology.* 20, 215201,(2009)

17. M. Pickett, D.B. Strukov, J. Borghetti, J. Yang, G. Snider, D. Stewart, and R.S. Williams. Switching dynamics in a titanium dioxide memristive device. J. Appl. Phys. **106**, 074508,(2009)

18. I. Valov, R. Waser, J. Jameson and M.N. Kozicki._Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology.* 22 254003,(2011)

19.Christina Schindler. Resistive switching in electrochemical metallization memory cells.Dissertation.Technischen Hochschule Aachen.2009

20. В.Н. Урьев , Б.М. Графов, А. В. Дрибинский и В.П. Луковцев. Электрохимические элементы памяти.Электрохимия. 2000. Т.36. №12. С.1429-1432