



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00109

(22) Data de depozit: 27/02/2017

(41) Data publicării cererii:  
30/08/2018 BOPI nr. 8/2018

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA  
MATERIALELOR, STR. ATOMIȘTILOR  
NR. 105 BIS CP. MG 7, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• BONI GEORGIA ANDRA, STR.FOCSANI,  
NR.10, BL.M193, SC.1, ET.6, AP.37,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• CHIRILA CRISTINA, DRUMUL TABEREI,  
NR.48, BL.G113, ET.10, AP.64, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• HRIB LUMINIȚA, BULEVARD TIMIȘOARA,  
NR.29, BL.C, SC.1, AP.12, ETAJ 2,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• PINTILIE IOANA, STR. ALUNIȘ NR. 10,  
MĂGURELE, IF, RO;  
• PINTILIE LUCIAN, STR. ALUNIȘ NR. 10,  
MĂGURELE, IF, RO

Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35  
alin. (20) din HG nr. 547/2008.

(54) STRUCTURĂ DE MEMORIE FEROELECTRICĂ CU MULTIPLE  
STĂRI DE MEMORARE, ȘI METODĂ DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o structură de memorie feroelectrică cu multiple stări de memorare, precum și la un procedeu de obținere a acesteia. Structura, conform invenției, este o structură simetrică, cuprinzând un prim strat feroelectric, de exemplu din  $Pb(Zr, Ti)O_3$ , cu o grosime de aproximativ 50 nm, un strat izolator de  $SrTiO_3$ , cu o grosime de aproximativ 30 nm, urmat de un al doilea strat feroelectric din același material și având aceeași grosime, structura cuprinzând, de asemenea, un electrod inferior și un electrod superior, realizați din  $SrRuO_3$ , straturile menționate fiind depuse, de exemplu, prin ablație laser în fascicul pulsant, structura astfel obținută prezentând 4 stări de polarizare, care pot fi accesate separat, conducând la 4 stări distincte de memorare, care pot fi citite prin aplicarea unei tensiuni electrice cu o valoare bine definită.

Revendicări inițiale: 2  
Revendicări amendate: 2  
Figuri: 5

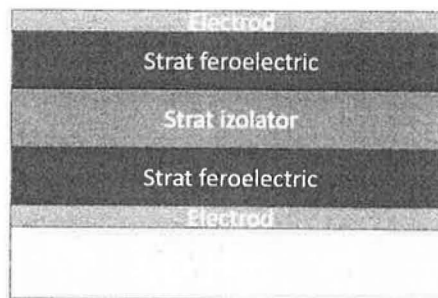
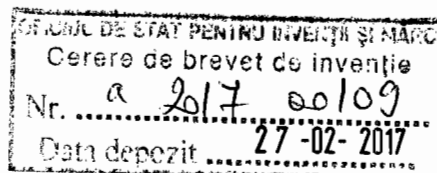


Fig. 1

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).





## Structură de memorie feroelectrică cu multiple stări de memorare și metodă de obținere

### Descrierea invenției:

Prezenta invenție se referă la o structură de memorie feroelectrică cu multiple stări de memorare, pe bază de straturi feroelectrice și izolatoare, și la metoda sa de obținere. Structura de memorie feroelectrică este o structură simetrică de tip feroelectric-izolator-feroelectric.

Materialele feroelectrice sunt candidate ideale pentru realizarea memoriilor RAM (non-volatile random acces memories) datorită prezenței polarizării spontane cu două posibile orientări care pot fi asociate cu doi biți de tip Boolean, 0 și 1. De aceea, straturile subțiri feroelectrice sunt utilizate pentru producerea memoriilor de peste 30 de ani [1,2]. Însă, nevoia de creștere continuă a capacității de stocare a datelor ridică deja mari probleme din punct de vedere tehnologic. O cale de creștere a capacității de stocare o reprezintă miniaturizarea, dar, în feroelectrice aceasta poate avea efecte nedorite legate de dimensiunile reduse care pot conduce la creșterea curenților de scurgere și chiar la dispariția stării feroelectrice. Luând în considerare aceste aspecte, în literatura de specialitate au fost explorate diferite posibile soluții, precum:

- Materiale sau structuri antiferoelectrice care prezintă intrinsec 4 stări de memorare asociate cu cele 4 vârfuri ale curentului care apar la schimbarea polarizării [3]. Dezavantajul acestei soluții constă în faptul că faza feroelectrică este indusă de câmpul aplicat, polarizarea la câmp 0 fiind la rândul ei 0. De aceea, stările de memorare trebuie să fie "activate" prin aplicarea unei tensiuni electrice externe. Aceasta conduce la un consum sporit de energie și pune probleme cu privire la retenția informației scrise în absența tensiunii de activare.
- Materiale multiferoice unifază sau structuri multiferoice artificiale combinând straturi feroelectrice și feromagnetice. Prin combinarea celor două orientări diferite ale polarizării

Dr. Ionuț ENCULESCU

Dr. Lucian RINTILIE

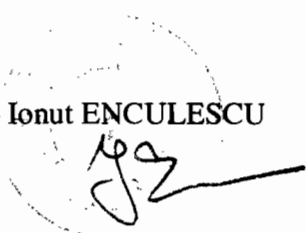
și magnetizării se pot obține 4 stări individuale de memorare [4]. Deasemeni, joncțiuni de tunelare având atât proprietăți electroresistive cât și magnetoresistive pot fi obținute combinând electrozi cu proprietăți feromagnetice cu filme feroelectrice ultra-subțiri [5]. Calitatea interfețelor poate fi însă problematică în cazul structurilor de tip feroelectric-feromagnetic, acest fapt putând avea impact asupra performanțelor memoriilor de acest tip.

- Efectul de memorie cu stări multiple a fost de asemeni raportat în diferite structuri precum tranzistoare cu efect de câmp pe bază de materiale organice, condensatori feroelectrici pe bază de materiale organice, structuri de tip feroelectric-izolator-semiconductor, compozite pe baza de polimeri feroelectrici și izolatori high-k, condensatori feroelectrici cu grosime diferită, etc. [6-9]. Diferite principii de operare au fost deasemeni propuse, precum memoristoare multi-stari, schimbarea parțială a polarizării sau modificarea coeficientului magnetoelectric în structuri magnetoelectrice [10-12]. Aceste abordări prezintă însă numeroase probleme în privința unor performanțe ale memoriilor precum timpul de retenție și durata de viață.

Alte soluții au fost propuse în diverse brevete. Astfel:

- O soluție propusă în EP 0720172 B1 constă în obținerea unei memorii feroelectrice multi-bit construită cu mai mulți condensatori feroelectrici conectați în paralel [14]. Pe de altă parte, US 5291436 descrie o memorie feroelectrică cu multiple stări de memorie realizată cu condensatori feroelectrici având depuși mai mulți electrozi pe fiecare față a materialului feroelectric [15]. Aceste abordări nu prezintă posibilități de miniaturizare care să ducă la o creștere semnificativă a densității de stacare a datelor întrucât arhitectura celulei de memorie rămâne aceeași.

Dr. Ionut ENCULESCU



Dr. Lucian PINTILIE



- US 9219225 B2 descrie o memorie ferroelectrică multi-bit conținând două materiale ferroelectrice diferite și având grosimi diferite, separate de un strat conductor, astfel încât să formeze capacitore ferroelectrice cu câmpuri coercitive diferite [16]. Se pot obține în acest fel 4 stări de memorie adresabile separat. Această abordare este însă complicat de realizat din punct de vedere tehnologic, implicând depunerea mai multor straturi dielectrice, ferroelectrice și conductoare și procesarea lor prin tehnici fotolitografice însoțite de corodare.
- EP 1403876B1 propune o memorie ferroelectrică cu mai multe stări în care scrierea și citirea se fac și la tensiuni mai mici decât cea de saturație, cu dezavantajul că timpul de retenție se scurtează mult, ceea ce necesită reîmprospătarea memoriei la interval mic de timp [17].

Prezenta invenție propune o nouă variantă de memorie ferroelectrică în care 4 stări de memorare sunt obținute într-o structură epitaxială simetrică de tipul ferroelectric-izolator-feroelectric (FIF).

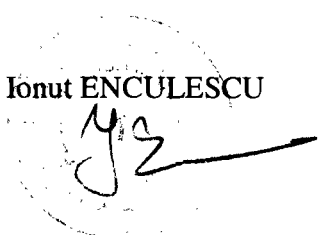
În urma experimentelor efectuate s-a demonstrat că acest tip de structură simetrică de tipul ferroelectric-izolator-feroelectric (FIF) prezintă 4 stări de polarizare care pot fi accesate separat, conducând astfel la 4 stări distincte de memorare care pot fi citite prin aplicarea unei tensiuni electrice cu o valoare bine definită.

De asemenea, s-a demonstrat că informația înregistrată are un timp de retenție suficient de lung, de aproximativ  $10^6$  secunde și că cele 4 stări de memorare sunt încă vizibile după mai mult de  $10^6$  cicluri de reversare a polarizării.

Practic, o astfel de structură de memorie ferroelectrică poate fi realizată combinând straturi ferroelectrice și izolatoare.

Ca strat ferroelectric poate fi folosit, de exemplu, și fără a se limita la acesta,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , prescurtat PZT, cu raport Zr/Ti de 20/80.

Dr. Ionut ENCULESCU



Dr. Lucian PINTILIE



Ca strat izolator poate fi folosit, de exemplu, și fără a se limita la acesta, SrTiO<sub>3</sub> (STO),  
Straturile pot fi depuse prin ablație laser în fascicol pulsant (pulsed laser deposition, sau PLD),  
dar se poate utiliza orice metodă de depunere care duce la o creștere epitaxială.

Suportul poate fi SrTiO<sub>3</sub> monocristalin sau orice alt material care are un strat buffer de SrTiO<sub>3</sub> epitaxial.

Mai întâi se crește un strat de SrRuO<sub>3</sub> care are rol de electrod inferior, cu o grosime de 10-40 nm. Apoi se crește primul strat de PZT, cu o grosime între 20 și 100 nm, preferabil în jur de 50 nm. Următorul strat este SrTiO<sub>3</sub> (izolatorul) cu grosime între 10 și 50 nm, preferabil în jur de 30 nm. Urmează al doilea strat de PZT, care trebuie să aibă grosime egală cu primul.

Condițiile de depunere sunt: temperatura suportului de la 550 la 700 grade Celsius; fluența laser între 1 și 2 J/cm<sup>2</sup>; presiunea de oxigen între 10 și 30 Pa.

La final se depune electrodul superior de SrRuO<sub>3</sub>, prin PLD, utilizând o mască mecanică. Dimensiunea electrodului superior poate fi oricât de mică, dar nu mai mare de 0.1 mm<sup>2</sup>.

Prezenta invenție este descrisă în continuare și în legătură cu figurile ce reprezintă:

Fig 1 descrie o reprezentare schematică a structurii de memorie feroelectrică propusă;

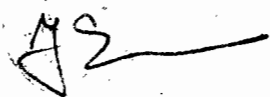
Fig 2 prezintă rezultatul măsurătorii de histerezis electric în polarizare și curent, în funcție de tensiunea aplicată, realizate pe o structură PZT/STO/PZT

Fig 3a reprezintă o secvență de pulsuri electrice utilizată pentru a accesa individual fiecare stare de polarizare

Fig 3b reprezintă curentul înregistrat și curba respectivă de polarizare pentru fiecare dintre pulsurile P1-P4 prezentate în fig 3a

Fig 4 prezintă rezultatul măsurătorilor timpului de retenție al celor 4 stări de memorare pentru o structură PZT/STO/PZT

Dr. Ionuț ENCULESCU



Dr. Lucian PINTILIE



Fig 5 prezintă rezultatul măsurătorii de histerezis electric în polarizare și curent în funcție de tensiunea aplicată, realizată pe o structură PZT/STO/PZT după  $3 \cdot 10^6$  cicluri de reversare a polarizării

Așa cum se poate vedea din fig 2, structura de acest tip prezintă 4 vârfuri ale curentului spre deosebire de un capacitor feroelectric obișnuit a cărui buclă de histerezis prezintă doar 2 vârfuri ale curentului. Aceasta este o dovadă a obținerii a 4 stări de polarizare diferite prin realizarea unei structuri simetrice formate din straturi feroelectrice separate de un strat izolator.

Cele 4 stări de polarizare pot fi accesate separat așa cum se arată în fig 3 a, b, aceasta conducând astfel la 4 stări distincte de memorare.

Informația înregistrată are un timp de retenție suficient de lung, de aproximativ  $10^6$  secunde, așa cum se poate vedea din fig 4, iar cele 4 stări de memorare sunt încă vizibile după mai mult de  $10^6$  cicluri de reversare a polarizării, așa cum este demonstrat în fig 5.

Dr. Ionut ENCULESCU



Dr. Lucian PINTILIE



**Revendicări:**

1. Structură simetrică de memorie feroelectrică de tipul feroelectric-izolator-feroelectric având 4 stări de memorare
2. Metoda de obținere a structurii descrise în revendicarea 1, în care materialele feroelectrice și izolatoare sunt depuse sub formă de straturi subțiri în succesiunea strat feroelectric/strat izolator/strat feroelectric

Dr. Ionuț ENCULESCU



Dr. Lucian PINTILIE



Figuri:

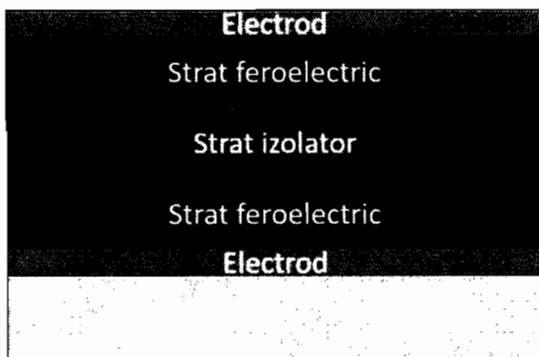


Figura 1

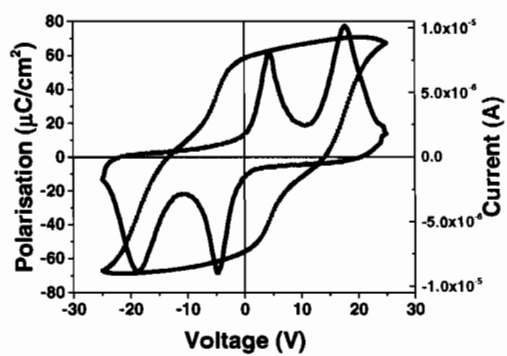


Figura 2

Dr. Ionut ENCULESCU

Dr. Lucian PINTILIE



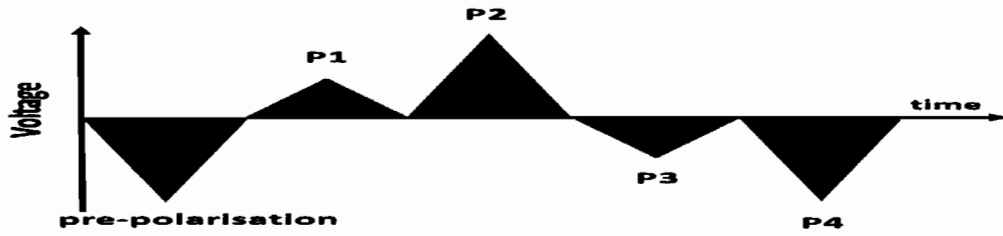


Figura 3a

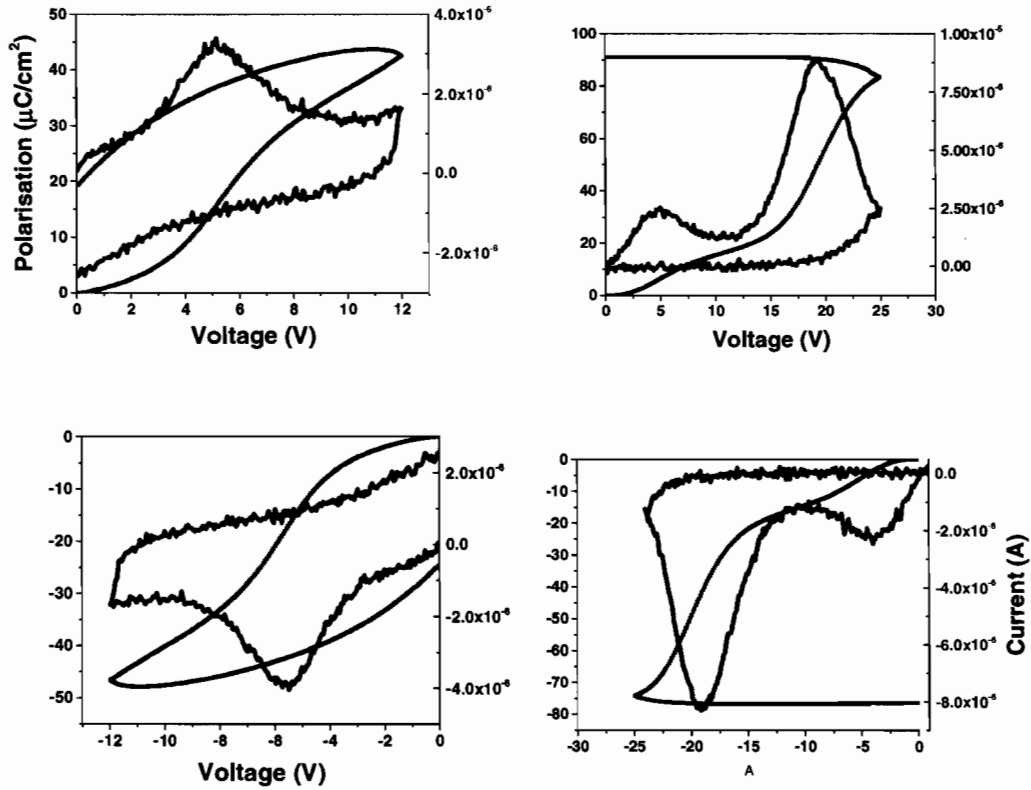


Figura 3b

Dr. Ionut ENCULESCU

Dr. Lucian PINTILIE

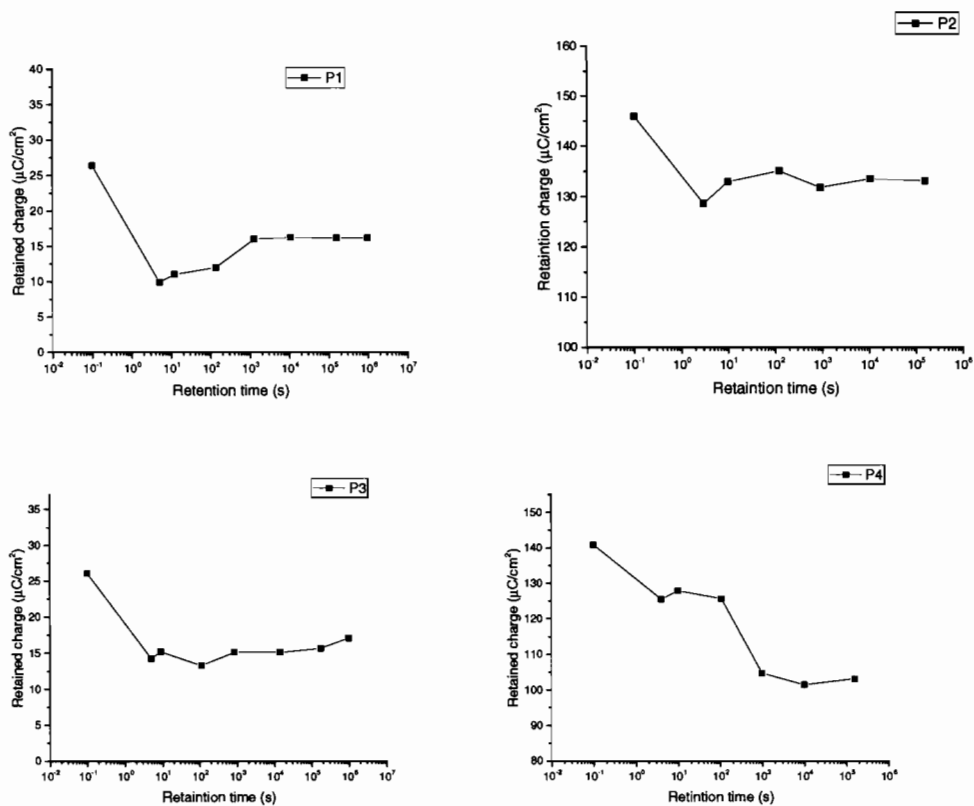


Figura 4

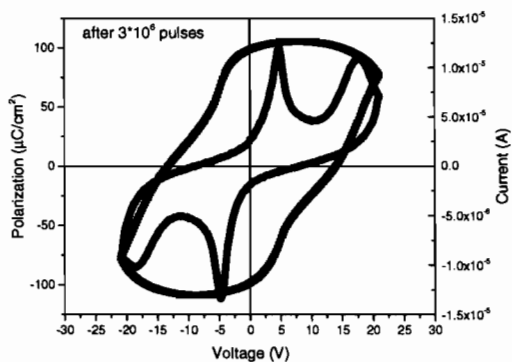


Figura 5

Dr. Ionut ENCULESCU

Dr. Lucian PINTILIE

1. Structura simetrica de memorie feroelectrică bazată pe o structură capacitivă, cu electrozi din  $\text{SrRuO}_3$  (SRO) spre exemplu, și continuând un tri-strat feroelectric-izolator-feroelectric care prezintă 4 stări de memorare caracterizate prin 4 stări distincte de polarizare accesibile distinct și separat prin succesiunea de pulsuri de tensiune și de semnale electrice prezentate în Figurile 3a și 3b, structură în care stratul izolator poate fi, printre altele, din  $\text{SrTiO}_3$  (STO) iar straturile feroelectrice pot fi, printre altele, din  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , fără a se limita însă la acestea.
2. Metoda de obținere a structurii descrise în revendicarea 1, în care se depune mai întâi prin depunere laser în fascicol pulsant, pe un suport monocristalin de  $\text{SrTiO}_3$ , un electrod inferior de SRO cu grosime între 10 și 40 nm, apoi se depune un prim strat feroelectric cu grosime între 20 și 100 nm, preferabil în jur de 50 nm, după care se depune stratul izolator de STO cu o grosime nu mai mare de 50 nm și nu mai mică de 10 nm, apoi se depune al doilea strat feroelectric cu grosime egală cu a primului strat feroelectric, iar structura finală de capacitor se obține prin depunerea unui electrod superior de SRO cu grosime egală cu cea a electrodului inferior și cu arie nu mai mare de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , toate depunerile fiind efectuate în domeniul de temperaturi  $550\text{-}700^\circ\text{C}$ , fluente de  $1\text{-}2 \text{ J/cm}^2$  și presiune de oxigen în domeniul  $10\text{-}30 \text{ Pa}$ .