



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00109**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2023** BOPI nr. **2/2023**

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

(73) Titular:  
• **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.FOCȘANI,  
NR.10, BL.M193, SC.1, ET.6, AP.37,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **CHIRILĂ CRISTINA, DRUMUL TABEREI,  
NR.48, BL.GII3, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 0720172 B1; US 5291436 A;  
US 9219225 B2**

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



# RO 132789 B1

1 Prezenta invenție se referă la o structură de memorie ferroelectrică cu multiple stări  
de memorare, pe bază de straturi ferroelectrice și izolatoare, și la metoda sa de obținere.

3 Structura de memorie ferroelectrică este o structură simetrică de tipul ferroelectric-  
izolator-feroelectric. Materialele ferroelectrice sunt candidate ideale pentru realizarea  
5 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  
7 aceea, straturile subțiri ferroelectrice 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  
9 mari probleme din punct de vedere tehnologic. O cale de creștere a capacității de stocare  
o reprezintă miniaturizarea, dar, în ferroelectrici aceasta poate avea efecte nedorite legate  
11 de dimensiunile reduse care pot conduce la creșterea curenților de scurgere și chiar la dispa-  
riția stării ferroelectrice. Luând în considerare aceste aspecte, în literatura de specialitate au  
13 fost explorate diferite posibile soluții, precum:

- materiale sau structuri antiferoelectrice care prezintă intrinsec 4 stări de memorare  
15 asociate cu cele 4 vârfuri ale curentului care apar la schimbarea polarizării [3]. Dezavantajul  
acestei soluții constă în faptul că faza ferroelectrică este indusă de câmpul aplicat,  
17 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  
19 de energie și pune probleme cu privire la retenția informației scrise în absența tensiunii de  
activare;

21 - materiale multiferice unifază sau structuri multiferice artificiale combinând straturi  
ferroelectrice și feromagnetice. Prin combinarea celor două orientări diferite ale polarizării și  
23 magnetizării se pot obține 4 stări individuale de memorare [4]. De asemenea, joncțiuni de  
tunelare având atât proprietăți electroresistive cât și magnetoresistive pot fi obținute  
25 combinând electrozi cu proprietăți feromagnetice cu filme ferroelectrice ultra-subțiri [5]. Cali-  
tatea interfețelor poate fi însă problematică în cazul structurilor de tip ferroelectric-feromagnetic,  
27 acest fapt putând avea impact asupra performanțelor memoriilor de acest tip;

- efectul de memorie cu stări multiple a fost de asemenea raportat în diferite structuri  
29 precum tranzistoare cu efect de câmp pe bază de materiale organice, condensatori ferroelectrici  
pe bază de materiale organice, structuri de tip ferroelectric-izolator-semiconductor, compo-  
31 zite pe bază de polimeri ferroelectrici și izolatori high-k, condensatori ferroelectrici cu grosime  
diferită, etc. [6-9]. Diferite principii de operare au fost de asemenea propuse, precum  
33 memoristoare multistări, schimbarea parțială a polarizării sau modificarea coeficientului  
magnetoelectric în structuri magnetolectrice [10-12]. Aceste abordări prezintă însă nume-  
35 roase probleme în privința unor performanțe ale memoriilor precum timpul de retenție și  
durata de viață.

37 Alte soluții au fost propuse în diverse brevete. Astfel:

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

45 **US 9219225 B2** descrie o memorie ferroelectrică multi-biț conținând două materiale  
ferroelectrice diferite și având grosimi diferite, separate de un strat conductor, astfel încât să  
47 formeze condensatoare ferroelectrice cu câmpuri coercitive diferite [16]. Se pot obține în acest

# RO 132789 B1

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, feroelectrice și conductoare și procesarea lor prin tehnici fotolitografice însoțite de corodare.	1 3
<b>EP 1403876B1</b> propune o memorie feroelectrică 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].	5 7
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în creșterea densității de memorie în structuri de tip capacitor feroelectric.	9
Prezenta invenție propune o nouă variantă de memorie feroelectrică în care 4 stări de memorare sunt obținute într-o structură epitaxială simetrică de tipul feroelectric-izolator-feroelectric (FIF).	11
În urma experimentelor efectuate s-a demonstrat că acest tip de structură simetrică de tipul feroelectric-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.	13 15
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.	17 19
Structura simetrică de memorie feroelectrică este bazată pe o structură capacitivă cu electrozi, iar între electrozii inferiori și superiori se află un strat triplu feroelectric-izolator-feroelectric care prezintă 4 stări de memorare caracterizate prin 4 stări distincte de polarizare accesibile direct și separat prin succesiunea de pulsuri de tensiune și de semnale electrice, primul strat feroelectric fiind constituit din $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ cu o grosime între 20 și 100 nm, stratul izolator fiind constituit din $\text{SrTiO}_3$ cu o grosime între 10 și 50 nm, iar al doilea strat feroelectric fiind constituit tot din $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ și având aceeași grosime.	21 23 25
Metoda de obținere a structurii simetrice de memorie feroelectrică constă în depuneri efectuate prin ablație laser în fascicul pulsant în domeniul de temperaturi $550\text{-}700^\circ\text{C}$ , fluențe laser de $1\text{-}2\text{ J/cm}^2$ , și presiune de oxigen în domeniul $10\text{-}30\text{ Pa}$ și constă în:	27 29
- depunerea laser în fascicul pulsant a unui electrod inferior din $\text{SrRuO}_3$ cu grosime între 10 și 40 nm, pe un suport monocristalin de $\text{SrTiO}_3$ sau orice alt material care are un strat buffer de $\text{SrTiO}_3$ epitaxial;	31
- depunerea unui prim strat feroelectric constituit din $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ cu grosime între 20 și 100 nm,;	33
- depunerea unui strat izolator de $\text{SrTiO}_3$ cu grosime între 10 și 50 nm;	35
- depunerea unui al doilea strat feroelectric din același material $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ și aceeași grosime cu a primului strat feroelectric;	37
- depunerea unui electrod superior din $\text{SrRuO}_3$ cu grosime egală cu cea a electrodului inferior, cu arie de maxim $100\times 100\text{ }\mu\text{m}^2$ , pentru obținerea structurii finale de capacitor.	39
Prezenta invenție este descrisă în continuare și în legătură cu fig. 1...5 ce reprezintă:	
- fig. 1, descrie o reprezentare schematică a structurii de memorie feroelectrică propusă;	41
- fig. 2, prezintă rezultatul măsurătorii de histerezis electric în polarizare și curent, în funcție de tensiunea aplicată, realizate pe o structură PZT/STO/PZT;	43
- fig. 3a, reprezintă o secvență de pulsuri electrice utilizată pentru a accesa individual fiecare stare de polarizare;	45
- fig. 3b, reprezintă curentul înregistrat și curba respectivă de polarizare pentru fiecare dintre pulsurile P1-P4 prezentate în fig 3a;	47

# RO 132789 B1

1 - fig. 4, prezintă rezultatul măsurătorilor timpului de retenție al celor 4 stări de  
memorare pentru o structură PZT/STO/PZT;

3 - 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  $3 \times 10^6$  cicluri de  
5 reversare a polarizării.

Așa cum se poate vedea din fig. 2, structura de acest tip prezintă 4 vârfuri ale  
7 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  
9 diferite prin realizarea unei structuri simetrice formate din straturi feroelectrice separate de  
un strat izolator.

11 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.

13 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  
15 după mai mult de  $10^6$  cicluri de reversare a polarizării, așa cum este demonstrat în fig. 5.

O astfel de structură de memorie feroelectrică poate fi realizată combinând straturi  
17 feroelectrice și izolatoare.

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

Ca strat izolator poate fi folosit, de exemplu, și fără a se limita la acesta,  
21  $\text{SrTiO}_3$ (STO), Straturile pot fi depuse prin ablație laser în fascicul pulsant (pulsed laser  
deposition, sau PLD), dar se poate utiliza orice metodă de depunere care duce la o creștere  
23 epitaxială.

Suportul poate fi  $\text{SrTiO}_3$  monocristalin sau orice alt material care are un strat buffer  
25 de  $\text{SrTiO}_3$  epitaxial.

Mai întâi se crește un strat de  $\text{SrRuO}_3$  care are rol de electrod inferior, cu o grosime  
27 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  $\text{SrTiO}_3$  (izolatorul) cu grosime între 10 și 50 nm,  
29 preferabil în jur de 30 nm. Urmează al doilea strat de PZT, care trebuie să aibă grosime  
egală cu primul.

31 Condițiile de depunere sunt: temperatura suportului de la 550 la 700 grade Celsius;  
fluența laser între 1 și 2  $\text{J}/\text{cm}^2$ ; presiunea de oxigen între 10 și 30 Pa.

33 La final se depune electrodul superior de  $\text{SrRuO}_3$ , prin PLD, utilizând o mască  
mecanică. Dimensiunea electrodului superior poate fi oricât de mică, dar nu mai mare de  
35  $0,1 \text{ mm}^2$ .

## 37 Bibliografie

39 [1] J. F. Scott, "Applications of Modern Ferroelectrics", Science, vol. 315, no. 5814,  
pp. 954-959, Feb. 2007.

41 [2] J. F. Scott, Ferroelectric Memories, vol. 3., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin  
Heidelberg, 2000.

43 [3] M. M. Vopson, G. Caruntub, X. Tan, *Polarization reversal and memory effect in  
anti-ferroelectric materials*, Scripta Materialia, 128, 61-64, (2017).

45 [4] J. F. Scott, *Multiferroic memories*, Nature Materials 6, 256, (2007).

47 [5] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, A.  
Fert, *Tunnel junctions with multiferroic barriers*, Nature Materials 6, 296, (2007).

# RO 132789 B1

- [6] S. Horie, K. Noda, H. Yamada, K. Matsushige, K. Ishida, S. Kuwajima, *Flexible programmable logic gate using organic ferroelectric multilayer*, Applied Physics Letters 91, 193506, (2007). 1  
3
- [7] V. Khikhlovskiy, A. V. Gorbunov, A. J.J.M. van Breemen, R. A.J. Janssen, G. H. Gelinck, M. Kemerink, *Multi-bit organic ferroelectric memory*, Organic Electronics, 14 3399-3405, (2013). 5
- [8] M. H. Park, H. J. Lee, G. H. Kim, Y. J. Kim, J. H. Kim, J. H. Lee, C. S. Hwang, *Tristate Memory Using Ferroelectric-Insulator-Semiconductor Heterojunctions for 50% Increased Data Storage*, Adv. Funct. Mater. 21, 4305-1313, (2011). 7  
9
- [9] W. Y. Kim, H. C. Lee, *Proposal of a ferroelectric multi-bit memory structure for reliable operation at sub-100 nm scale*, Micro & Nano Letters 10, 700-702, (2015). 11
- [10] A. B. K. Chen, B. J. Choi, X. Yang, I.-Wei Chen, *A Parallel Circuit Model for Multi-State Resistive-Switching Random Access Memory*, Adv. Funct. Mater. 22, 546-554, (2012). 13
- [11] J. Shen, J. Cong, D. Shang, Y. Chai, S. Shen, K. Zhai, Y. Sun, *A multilevel nonvolatile magnetoelectric memory*, Scientific Reports 6, 34473 (2016). 15
- [12] A. Quindeau, I. Fina, X. Marti, G. Apachitei, P. Ferrer, C. Nicklin, E. Pippel, D. Hesse, M. Alexe, *Four-state ferroelectric spin-valve*, Scientific Reports 5, 09749 (2015). 17
- [13] D. Ricinski, D. Nicastro, C. Harnagea, M. Okuyama, *Pulse-controlled generation and characterization of partially-switched multiple-value polarization states in PZT ceramics*, Current Applied Physics, 12, (2012), 616e622. 19
- [14] Yamashita, A. "Ferroelectric memory cell and reading/writing thereof", EP0720172B1. 21
- [15] Akira Kamisawa, "Ferroelectric memory with multiple-value storage states", US5291436. 23
- [16] Karda et al, "Multi-bit ferroelectric memory device and method of forming the same", US9219225 B2. 25
- [17] Rodriguez, John A. And Udayakumar, K.R. "Ferroelectric memory with wide operating voltage and multi-bit storage per cell", EP1403876B1. 27  
29

# RO 132789 B1

## Revendicări

1

3

1. Structură simetrică de memorie feroelectrică bazată pe o structură capacitivă cu electrozi, **caracterizată prin aceea că**, între electrozii inferiori și superiori se află un strat triplu feroelectric-izolator-feroelectric care prezintă 4 stări de memorare caracterizate prin 4 stări distincte de polarizare accesibile direct și separat prin succesiunea de pulsuri de tensiune și de semnale electrice, primul strat feroelectric fiind constituit din  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  cu o grosime între 20 și 100 nm, stratul izolator fiind constituit din  $\text{SrTiO}_3$  cu o grosime între 10 și 50 nm, iar al doilea strat feroelectric fiind constituit tot din  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  și având aceeași grosime.

5

7

9

11

2. Metodă de obținere a structurii simetrice de memorie feroelectrică, **caracterizată prin aceea că**, aceasta constă în:

13

- depunerea unui electrod inferior din  $\text{SrRuO}_3$  cu grosime între 10 și 40 nm pe un suport monocristalin de  $\text{SrTiO}_3$ ;

15

- depunerea unui prim strat feroelectric constituit din  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  cu grosime între 20 și 100 nm, preferabil în jur de 50 nm;

17

- depunerea unui strat izolator de  $\text{SrTiO}_3$  cu grosime între 10 și 50 nm, preferabil în jur de 30 nm;

19

- depunerea unui al doilea strat feroelectric din același material și aceeași grosime cu a primului strat feroelectric;

21

- depunerea unui electrod superior din  $\text{SrRuO}_3$  cu grosime egală cu cea a electrodului inferior, cu arie de maxim  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , pentru obținerea structurii finale de capacitor;

23

- toate depunerile fiind efectuate prin ablație laser în fascicol pulsat în domeniul de temperaturi  $550\text{-}700^\circ\text{C}$ , fluențe laser de  $1\text{-}2 \text{ J/cm}^2$ , și presiune de oxigen în domeniul

25

10-30 Pa.



Fig. 1

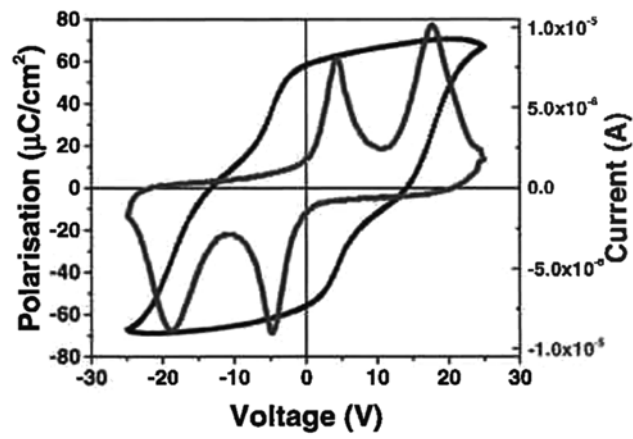
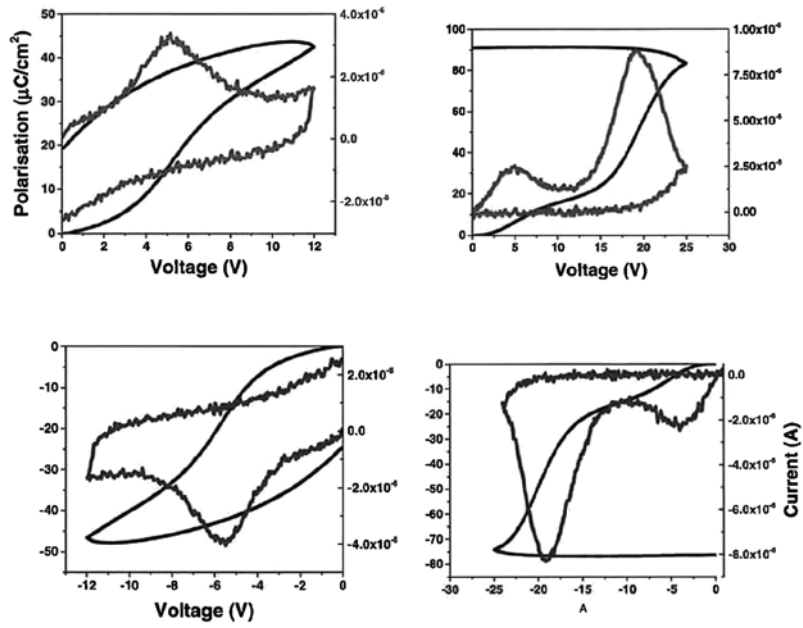


Fig. 2



a)



b)

Fig. 3



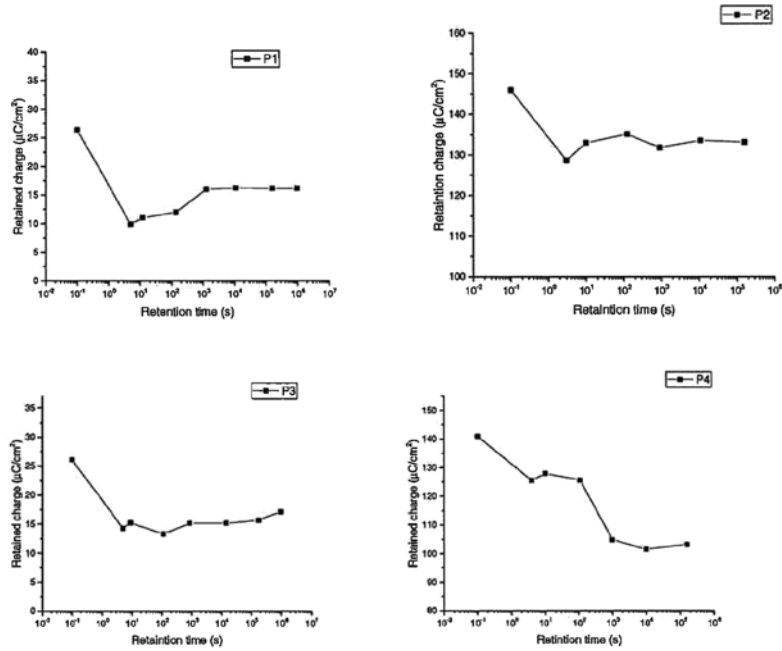


Fig. 4

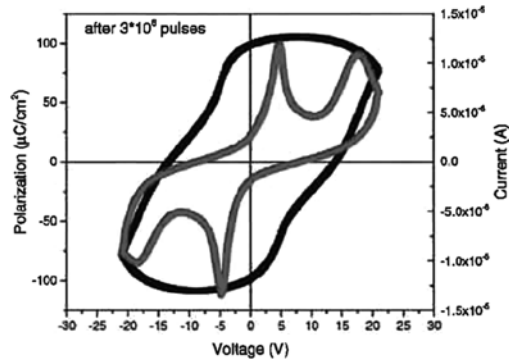


Fig. 5

