

Александр Дмитриевич ПИСАРЕВ¹
Александр Николаевич БУСЫГИН²
Андрей Николаевич БОБЫЛЕВ³
Абдулла Хайдар Абдо ИБРАГИМ⁴
Алексей Александрович ГУБИН⁵
Сергей Юрьевич УДОВИЧЕНКО⁶

УДК 621.382; 004.3

ВЫБОР МАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМБИНИРОВАННОГО МЕМРИСТОРНОГО-ДИОДНОГО КРОССБАРА — ОСНОВЫ АППАРАТНОЙ РЕАЛИЗАЦИИ НЕЙРОПРОЦЕССОРА *

- ¹ кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной и технической физики, заведующий лабораторией пучково-плазменных технологий НОЦ «Нанотехнологии», Тюменский государственный университет
sprcb.doc@gmail.com; ORCID: 0000-0002-5602-3880
- ² аспирант кафедры прикладной и технической физики, лаборант-исследователь НОЦ «Нанотехнологии», Тюменский государственный университет
a.n.busygin@utmn.ru
- ³ заведующий лабораторией электронной и зондовой микроскопии НОЦ «Нанотехнологии», Тюменский государственный университет
andreaubobylev@gmail.com
- ⁴ аспирант кафедры прикладной и технической физики, Тюменский государственный университет
abdulla.ybragim@mail.ru
- ⁵ магистрант Института X-ВЮ, инженер НОЦ «Нанотехнологии», Тюменский государственный университет
a.a.gubin@utmn.ru
- ⁶ доктор физико-математических наук, профессор кафедры прикладной и технической физики, руководитель НОЦ «Нанотехнологии», Тюменский государственный университет
udotgu@mail.ru

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта № 19-07-00272.

Цитирование: Писарев А. Д. Выбор материалов и нанотехнология изготовления комбинированного мемристорного-диодного кроссбара — основы аппаратной реализации нейропроцессора / А. Д. Писарев, А. Н. Бусыгин, А. Н. Бобылев, А. Х. Ибрагим, А. А. Губин, С. Ю. Удовиченко // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2019. Том 5. № 4 (20). С. 200-219. DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-4-200-219

Аннотация

Для исследования работы запоминающей и логической матриц нейропроцессора необходимо изготовить лабораторный комбинированный мемристорно-диодный кроссбар, который является основой этих матриц. С этой целью выбраны материалы и нанотехнология изготовления полупроводниковых слоев диода Зенера и мемристорного слоя, обеспечивающие оптимальные характеристики диода и мемристоров.

Показано, что метод магнетронного распыления является оптимальным как для изготовления диодов, так и для мемристоров. Таким образом, все слои комбинированного мемристорно-диодного кроссбара, включая проводящие дорожки, могут быть изготовлены в одном технологическом модуле.

В качестве полупроводника *n*-типа выбран ZnO_x , концентрация носителей в котором регулируется за счет изменения стехиометрии соединения при реактивном магнетронном распылении. Второй слой диода *p*-типа получен магнетронным распылением легированной бором кремниевой мишени. Показано, что для гетероперехода *p*-Si/ ZnO_x существует оптимальная мольная доля цинка, которая обеспечивает наилучшие характеристики диода, а увеличение уровня легирования слоя *p*-Si приводит к росту нелинейности вольт-амперной характеристики и уменьшению напряжения обратимого пробоя.

Наибольшая стабильность электрических параметров — напряжения переключения и сопротивлений в открытом и закрытом состоянии — достигнута в мемристоре с легированным оксидом титана $W/Ti_{0,93}Al_{0,07}O_y/TiN$, что обусловлено не только выбором смешанного оксида, но и выбором технологии его изготовления.

Измеренные вольт-амперные характеристики отдельных ячеек свидетельствуют о работоспособности изготовленного мемристорно-диодного кроссбара. Показано, что большое сопротивление закрытого диода приводит к практически полному исчезновению обратной ветви вольт-амперной характеристики мемристора в ячейке кроссбара, поскольку небольшое сопротивление мемристора теряется на фоне большого сопротивления диода.

Разработанная унифицированная нанотехнология изготовления комбинированного мемристорно-диодного кроссбара позволяет производить сверхбольшие запоминающую и логическую матрицы нейропроцессора на основе одного технологического модуля с реактивным магнетронным распылением.

Ключевые слова

Гетеропереход, диод Зенера, мемристор, смешанный оксид переходных металлов, реактивное магнетронное распыление двух мишеней, комбинированный мемристорно-диодный кроссбар, нанотехнология.

DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-4-200-219

Введение

В работе [5] представлена концепция нейропроцессора на основе нового компонента наноэлектроники — комбинированного мемристорно-диодного кроссбара. Результаты разработки электрической схемы, топологии и технологии изготовления комбинированного кроссбара, необходимого для создания запоминающей матрицы нейропроцессора, содержатся в работе [11]. Проблема энергоэффективности сверхбольшой запоминающей матрицы решается путем использования комплементарной мемристорно-диодной ячейки, которая представляет собой двухслойное соединение комплементарных мемристоров и одного разделяющего диода Зенера. Кроме того, применение диода Зенера позволяет уменьшить деградацию выходного сигнала при суммировании входных импульсов напряжения. В работе [3] построена SPICE-модель разработанной электрической схемы кроссбара и проведено моделирование ее работы. Логическая матрица нейропроцессора [4] построена на основе варианта кроссбара, ячейки которого состоят из одного мемристора и последовательно включенного с ним диода Зенера.

Т. к. предполагается работа матриц в импульсном режиме, необходимо решить проблему возникновения паразитных токов между соседними ячейками. Применение обычного диода для исключения взаимовлияния ячеек возможно только для униполярных мемристоров, поскольку для перевода биполярного мемристора в непроводящее состояние требуется протекание тока в обратном направлении. Использование диода Зенера, имеющего низкое напряжение обратимого пробоя, устраняет эту проблему. При моделировании работы запоминающей матрицы в [3] были использованы: идеализированная модель, состоящая из трех прямых зависимостей, и детальная нелинейная модель диода Зенера. На рис. 1 показаны вольт-амперные характеристики этих моделей.

Детальная модель диода [17] описывает основные параметры вольт-амперной характеристики $p-n$ -перехода с сильным легированием: импеданс, ток насыщения, сопротивление утечки, пробойное напряжение, зависимость пробойного напряжения от температуры перехода. Модель хорошо согласуется с экспериментально измеренной вольт-амперной характеристикой.

Основными характеристиками диода Зенера, используемого в качестве селективного элемента, являются напряжения открытия в прямом смещении и при пробое, электрические сопротивления в закрытом и открытом состояниях, а также при обратимом пробое. Сопротивление диода в закрытом состоянии

должно быть максимально возможным, а в открытом состоянии и при пробое — как можно меньшим. Высокое сопротивление в открытом состоянии приведет к падению напряжения на диоде, что в итоге потребует подачи большего напряжения для программирования мемристора в ячейке матрицы. Напряжение открытия диода при прямом смещении p - n -перехода должно быть минимальным, поскольку допустимая амплитуда информационных импульсов в логической матрице должна быть больше этой величины. Напряжение обратимого пробоя соответственно должно быть больше напряжения информационных импульсов, чтобы исключить изменение состояния мемристоров.

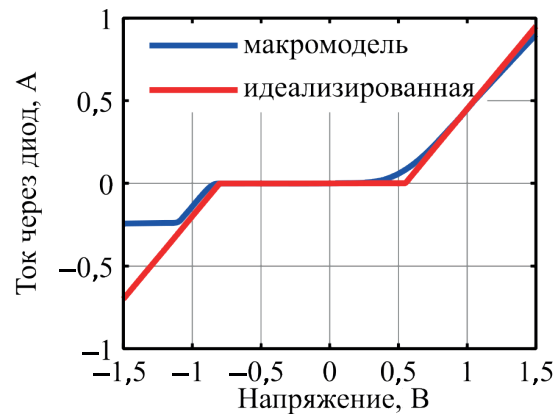


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики идеализированной (красная кривая) и детальной (синяя кривая) моделей диода Зенера

Fig. 1. Current-voltage characteristics of the idealized (red curve) and detailed (blue curve) models of the Zener diode

Для проведения исследований функционирования запоминающей матрицы нейропроцессора требуется изготовить лабораторный фрагмент комбинированного мемристорно-диодного кроссбара. С этой целью необходимо подобрать материалы полупроводниковых слоев диода Зенера, обеспечивающие оптимальные характеристики диода при выполнении указанных требований. Выбор мемристорного материала с оптимальными характеристиками представлен в работе [1].

Выбор технологии изготовления полупроводниковых слоев диода Зенера

Существует несколько технологий изготовления полупроводникового диода, подходящего для использования в качестве селективного элемента комбинированного кроссбара.

Классический процесс термодиффузионного легирования кремния бором (для дырочной проводимости) и фосфором (для электронной проводимости) производится при температурах более 1 000 °С. Легирование таким способом полупроводников селективного диода невозможно, поскольку при температуре выше 400 °С происходит разрушение нижележащих проводников, что показано

в работах по 3D-интеграции германиевых транзисторов [16] и транзисторов на углеродных нанотрубках [15].

Электрохимическое осаждение (ECD) [10] пленки полупроводника *n*-типа — оксида цинка ZnO на легированную кремниевую подложку *p*-типа с удельной проводимостью 0,03-0,05 Ом·см приводит к образованию структуры с выраженными выпрямляющими электрическими свойствами. Однако структура пленки получается существенно неоднородной в виде вертикальных столбиков со средним диаметром 200 нм и расстоянием между столбиками около 400 нм. Помимо этого, в обратной ветви вольт-амперной характеристики через *p-n*-переход на основе такой пленки не наблюдается обратимого электрического пробоя, необходимого для функционирования комбинированного кроссбара с биполярными мемристорами.

Гетеропереход, полученный спеканием под давлением полупроводниковых слоев ZnO:Al₂O₃ и CuO:Li₂CO₃ [6], обеспечивает обратимый электрический пробой при относительно высоком напряжении. При этом пленка оксида меди имеет поры диаметром в среднем 10 мкм, что неприемлемо для микроэлектронных устройств.

Получение морфологически более совершенных пленок обеспечивает метод реактивного магнетронного распыления. В работе [9] изготовлен кроссбар с униполярным мемристором на основе смешанного оксида никеля и титана и диодом *p*-CuO/*n*-ZnO:In. Отсутствие обратимого электрического пробоя в с диоде не сказывается на работе кроссбара с униполярными мемристорами. Однако в биоморфном нейропроцессоре используются биполярные мемристоры, в которых возможны промежуточные резистивные состояния для реализации синаптических связей между нейронами. Поэтому отработка технологии изготовления комбинированного мемристорно-диодного кроссбара с биполярными мемристорами методом реактивного магнетронного распыления является перспективной.

На рис. 2 показана вольт-амперная характеристика диода *p*-Si/ZnO_x (1), полученного на «НаноФаб-100» реактивным магнетронным распылением цинка на подложку легированного кремния марки КДБ с удельным сопротивлением 0,03 Ом·см в чистой аргоновой среде. Площадь *p-n*-перехода равна 1,0 мм², толщина пленки ZnO_x — 100 нм. Для сравнения приведены ВАХ диодов, полученных электрохимическим осаждением нелегированного ZnO на *p*-кремний с таким же удельным сопротивлением [10] и спеканием легированных оксидов металлов [6] (кривые 2 и 3 соответственно).

Видно, что характеристики диодов, полученных магнетронным способом и спеканием, практически совпадают, при этом, как уже отмечалось, второй способ не пригоден для производства микроэлектроники. Диод, полученный электрохимическим осаждением, имеет худшую характеристику, что связано в первую очередь с малой площадью контакта из-за высокой пористости материала.

Изготовление диодных слоев магнетронным распылением с последующим отжигом при 400-600 °С не приводит к разрушению проводников кроссбара.

Таким образом, осаждение слоев диода методом магнетронного распыления является наиболее предпочтительным по сравнению с указанными традиционными методами, используемыми в электронике.

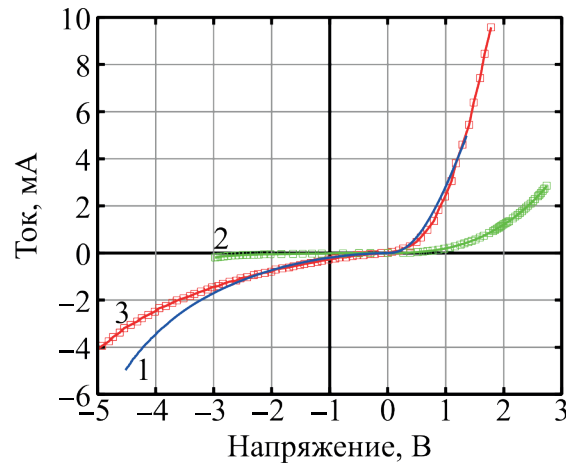


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики диодов: 1 и 3 — магнетронное осаждение p -Si/ZnO и CuO/ZnO соответственно; 2 — электрохимическое осаждение ZnO на p -Si

Fig. 2. Current-voltage characteristics of diodes: 1 and 3 — magnetron sputtered p -Si/ZnO and CuO/ZnO, respectively; 2 — electrochemical deposition of ZnO on p -Si

Выбор материалов полупроводниковых слоев диода с оптимальными характеристиками

Получение нелегированных пленок оксидов металлов с помощью реактивного магнетронного распыления является достаточно простой технологией и заключается в распылении чистого металлического катода в атмосфере аргона и кислорода. Внесение примесей в пленку оксида возможно двумя способами: одновременным распылением двух мишеней и использованием уже легированного катода.

В работе [9] приведена вольт-амперная характеристика диода площадью $1,37 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2$ на основе нелегированных оксидов p -NiO/ n -ZnO в узком диапазоне напряжений, в пределах которого не наблюдается обратимого электрического пробоя. Исследования на магнетронном модуле нанотехнологического комплекса «НаноФаб-100» показали, что вольт-амперная характеристика структуры CuO/ZnO (оба слоя толщиной 45 нм) площадью $1,96 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2$ близка к полученной в работе [9] и не имеет пробоя в широком диапазоне изменения напряжения (рис. 3).

Даже при использовании легированных оксидов металлов p -CuO/ n -ZnO:In [9] концентрации собственных носителей заряда недостаточно для достижения обратимого электрического пробоя при низких напряжениях (кривая 3 на рис. 3). Для решения этой проблемы необходимо один из слоев оксидов металлов заменить на материал с высокой концентрацией носителей заряда, например легированный кремний.

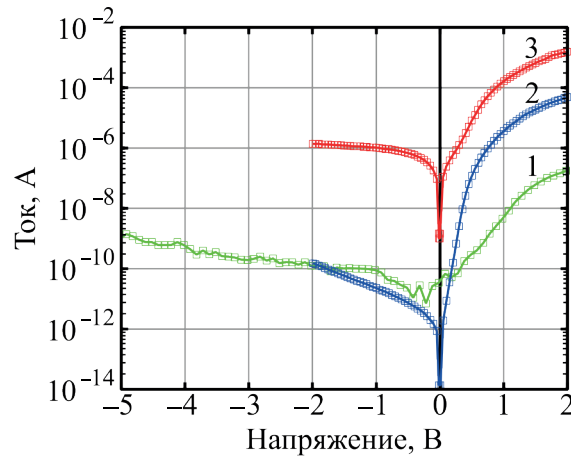


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики диодов из нелегированных оксидов: 1 — $p\text{-CuO}/n\text{-ZnO}$; 2 — $p\text{-NiO}/n\text{-ZnO}$; 3 — $p\text{-CuO}/n\text{-ZnO}:\text{In}$

Fig. 3. Current-voltage characteristics of diodes from undoped oxides: 1 — $p\text{-CuO}/n\text{-ZnO}$; 2 — $p\text{-NiO}/n\text{-ZnO}$; 3 — $p\text{-CuO}/n\text{-ZnO}:\text{In}$

Для оценки концентрации легированных примесей, обеспечивающей нужное пробойное напряжение, можно воспользоваться формулой [7]:

$$N_d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 E_{\text{проб}}^2}{2eV_{\text{проб}}},$$

где $E_{\text{проб}}(N_d)$ — пробойная напряженность электрического поля в кремнии. Пробойное напряжение диода $V_{\text{проб}} = 2$ В при наличии сильного легирования в одном слое (третья группа: В, Al, Ga) во втором слое соответствует концентрации примесей (пятая группа: N, P, As) $N_d = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что составляет 0,3% от концентрации атомов кремния. Из элементов пятой группы фосфор и мышьяк невозможно распылять магнетронным способом, а распыление кремниевой мишени в азотной среде не позволяет получить требуемую концентрацию примесей $\text{Si}_{99,997}\text{N}_{0,003}$ при минимально возможном уровне натекания азота в магнетроне «НаноФаб-100», равном 0,1 ссм³/мин. Альтернативным полупроводником n -типа может быть ZnO_x , стехиометрию которого можно легко контролировать во время магнетронного распыления. Второй слой диода p -типа можно получить распылением легированной бором кремниевой мишени Si:B, поскольку промышленная технология получения кремния разной степени легирования хорошо отработана.

На рис. 4 показана зависимость мольной доли цинка в пленке ZnO_x от объемной доли кислорода в общем расходе кислорода и аргона.

Образцы ZnO_x изготовлены с помощью реактивного магнетронного распыления при разных значениях объемной доли O_2 в смеси реактивного и рабочего газов O_2 и Ar. Измерение мольных долей Zn и O выполнены на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 с энергодисперсионным детектором Oxford Instruments Ultim Max и низкой относительной погрешностью (до 2%).

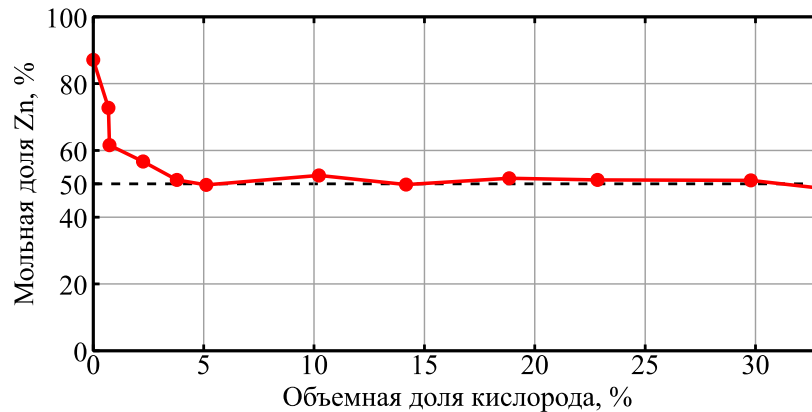


Рис. 4. Мольная доля цинка в пленке ZnO_x в зависимости от объемной доли кислорода в реактивной газовой смеси

Fig. 4. The molar fraction of zinc in the ZnO_x film, depending on the volume fraction of oxygen in the reactive gas mixture

Видно, что в широком диапазоне изменения доли кислорода (от 5% и выше) состав осаждаемой пленки соответствует чистому оксиду ZnO . Оксид цинка является полупроводником *n*-типа и используется как слой диода (например, [9]). Очевидно, что при увеличении содержания Zn в пленке число электронов проводимости будет увеличиваться, что приводит к уменьшению пробойного напряжения и сопротивления в открытом состоянии.

В таблице 1 приведены параметры, а на рис. 5 показаны вольт-амперные характеристики диодов, полученные путем напыления пленки оксида цинка толщиной 100 нм на легированную бором кремниевую подложку с удельным сопротивлением 0,03 Ом·см при разном расходе кислорода и, соответственно, разных мольных долях цинка и кислорода (рис. 4).

В таблице 1 приведены образцы с наилучшими вольт-амперными характеристиками с точки зрения применения в качестве селективного элемента для мемристоров в кроссбаре.

Из рис. 5 видно, что при прямом включении гетероперехода ток возрастает экспоненциально, а при обратном включении происходит обратимый пробой при малом напряжении. Если отразить вольт-амперные характеристики относительно начала координат (включить диод в обратном направлении), то ход кривых будет повторять ход модельных вольт-амперных характеристик (рис. 1). Кроме этого, с увеличением мольной доли цинка нелинейность ВАХ растет, достигает максимума при 61,75% ат., а затем падает. Увеличение доли цинка приводит к росту числа основных носителей заряда (электронов), что увеличивает нелинейность. Однако слишком большая концентрация цинка приводит к шунтированию *p-n*-перехода, что в свою очередь приводит к выравниванию вольт-амперной характеристики. Таким образом, существует оптимальная мольная доля Zn, которая дает наилучшие характеристики диода *p-Si/ZnO*.

Таблица 1

Параметры диодов

Образец	Мольная доля Zn, %	Площадь электрода, мкм ²
1	56,68	9 675
2	61,75	
3	72,75	

Table 1

Parameters of the diodes

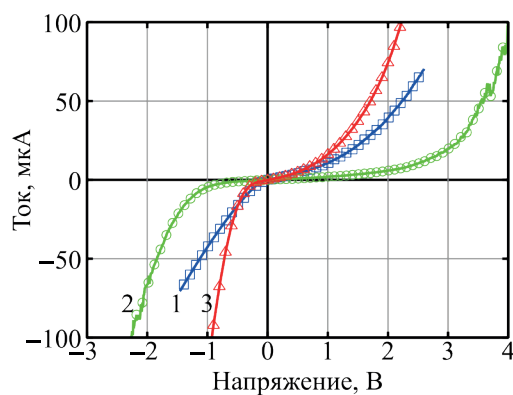


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики диодов на основе гетероперехода $p\text{-Si}/\text{ZnO}_x$ при разных мольных долях Zn и O согласно таблице 1

Fig. 5. The current-voltage characteristics of diodes based on the $p\text{-Si}/\text{ZnO}_x$ heterojunction at different molar fractions of Zn and O according to table 1

Вольт-амперные характеристики, представленные на рис. 5, имеют слабую нелинейность по сравнению с высокими характеристиками кремниевых диодов на переходе $p\text{-Si}/n\text{-Si}$, промышленно изготавливаемом термодиффузионным легированием. Улучшить полученные вольт-амперные характеристики диода можно изготовлением перехода $p\text{-Si}/n\text{-Si}$ магнетронным методом. Дальнейшее улучшение вольт-амперных характеристик достигается за счет увеличения уровня легирования $p\text{-Si}$ слоя.

На рис. 6 показаны вольт-амперные характеристики диодов, предназначенные для использования в качестве селективных элементов кроссбара и изготовленные на основе гетероперехода $p\text{-Si}/\text{ZnO}_x$ с площадью 1 мкм². Слои $p\text{-Si}$ с различным уровнем легирования (разным удельным сопротивлением) и слой ZnO_x получены в магнетронном модуле.

Из рис. 6 следует, что с увеличением уровня легирования слоя $p\text{-Si}$ происходит рост нелинейности вольт-амперной характеристики и увеличение напряжения обратимого пробоя. Поскольку напряжение обратимого пробоя меньше напряжения открытия диода при прямом включении гетероперехода, полученный диод в электрической схеме ячейки кроссбара должен быть включен в обратном

направлении. Меньший уровень легирования приводит к более широкому интервалу напряжений, при котором диод остается закрытым. При этом кривая 2 отражает большее напряжение открытия при прямом включении и меньшее пробойное напряжение ($-0,2$ В против $-0,6$ В на кривой 1), что ближе к сформулированным требованиям для селективного элемента кроссбара.

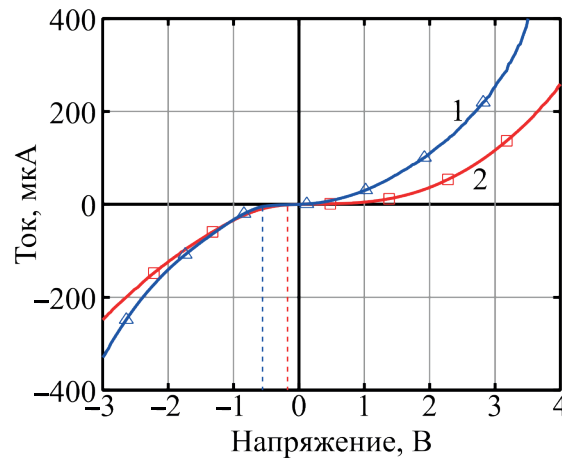


Рис. 6. Сравнение ВАХ диодов с разным удельным сопротивлением p -Si: 1 — $0,066 \text{ Ом}\cdot\text{см}$; 2 — $0,275 \text{ Ом}\cdot\text{см}$

Fig. 6. Comparison of the I-V characteristics of diodes with different p -Si specific resistivities: 1 — $0.066 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$; 2 — $0.275 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$

Выбор материалов и технологии изготовления мемристора на основе смешанного оксида металлов

Известно, что в мемристорах с пленками оксидов переходных металлов Zr, Zn, Hf отношение сопротивлений в закрытом и открытом состояниях $R = R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ достигает величины 100 и более раз. Однако такие мемристоры обладают нестабильностью напряжений переключения и предельных сопротивлений. Так, в работе [12] структура Pt/HfO₂/TiN площадью $1,6 \cdot 10^3 \text{ нм}^2$ и толщиной активного слоя 3 нм имеет максимальное отношение $R = 15$ при максимальных отклонениях $\Delta R_{\text{on}} = 85\%$ и $\Delta R_{\text{off}} = 88\%$; в работе [8] структура Ti/ZnO/TiN с активным слоем толщиной 23 нм и площадью $10,4 \cdot 10^3 \text{ нм}^2$ — $\Delta R_{\text{on}} = 30\%$, $\Delta R_{\text{off}} = 17\%$; в работе [18] структура Pt/ZrO₂/TiN с толщиной активного слоя 20 нм — $\Delta R_{\text{on}} = 50,4\%$, $\Delta R_{\text{off}} = 68,5\%$. Такая нестабильность сопротивлений в указанных оксидах не дает возможности использовать их для построения больших мемристорных кроссбаров.

Проблему высокого разброса значений сопротивлений можно решить путем легирования оксида переходного металла. Добавка Al в среднем 50% от концентрации Hf по толщине пленки HfO₂ [13] приводит к уменьшению ΔR_{on} до 66% и ΔR_{off} до 49%. В работе [18] теоретически и экспериментально показано, что замещение 3% атомов циркония в ZrO₂ атомами алюминия Al приводит к снижению

ΔR_{on} с 50,4 до 26,5% и ΔR_{off} с 68,5 до 18,3%. Наибольшая стабильность была достигнута в структуре $\text{TiN}/\text{Ti}_{0,92}\text{Al}_{0,08}\text{O}_y/\text{TiN}$ [2] с толщиной активного слоя 20 нм при $\Delta R_{\text{on}} = 3,3\%$ и $\Delta R_{\text{off}} = 15,7\%$.

Кроме этого, в мемристорных материалах на основе смешанных оксидов переходных металлов можно добиться увеличения диапазона переключения сопротивлений мемристоров по сравнению с мемристорами на чистых оксидах. При добавлении примеси атомов алюминия в оксиды четырехвалентных переходных металлов ($\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y$, $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$) энергия связи ионов кислорода и основного металла уменьшается, что приводит к уменьшению порогового напряжения переключения и активизации процесса обеднения слоя ионами кислорода за счет их миграции в электрическом поле. Повышенная мобильность ионов кислорода приводит к увеличению отношения максимального сопротивления к минимальному.

Наибольшая стабильность электрических параметров — напряжения переключения и сопротивлений в открытом и закрытом состоянии — была достигнута в мемристоре с легированным оксидом титана, которая обусловлена не только смешанным оксидом, но и выбором технологии его изготовления.

В отличие от метода атомно-слоевого осаждения [12, 13], с помощью которого была изготовлена структура $\text{Pt}/\text{Hf}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y/\text{TiN}$, метод одновременного реактивного магнетронного распыления двух катодов дает возможность исключить примеси и получить высокую равномерность распределения элементов и, соответственно, распределения электрического поля по толщине активного слоя в структуре $\text{W}/\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y/\text{TiN}$, что приводит к большей стабильности электрических параметров мемристора. Выбор в пользу магнетронной технологии изготовления мемристора на основе смешанного оксида металлов сделан и потому, что полупроводниковые слои диода также выполняются по этой технологии.

Исследование мемристорной структуры $\text{W}/\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y/\text{TiN}$ [1] показало существование оптимальной мольной доли примеси Al, равной 7% ат., при которой достигается максимальное отношение сопротивлений мемристора в высокоомном и низкоомном состояниях, равное 7,2. Площадь мемристора составила 1 мкм², толщина активного слоя — 30 нм.

Структура $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$ получена аналогичным образом в результате одновременного распыления двух катодов Ti и Zr в атмосфере аргона и кислорода. Толщина активного слоя также составила 30 нм, а площадь — 1 мкм².

На рис. 7 приведены вольт-амперные характеристики полученных структур: а — при разной доле Al [1], б — при разной доле Zr в активном слое оксида титана.

Из рис. 7б следует, что в структуре $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$ также существует оптимальная мольная доля примеси Al, близкая к 7% ат., при которой достигается максимальное отношение сопротивлений мемристора в высокоомном и низкоомном состояниях, равное 1,6 на –2 В.

Таким образом, из сравнения вольт-амперных характеристик следует, что предпочтительным материалом активного слоя мемристора является $\text{Ti}_{0,93}\text{Al}_{0,07}\text{O}_y$. Отношение сопротивлений R в этом мемристоре можно повысить, уменьшив

долю кислорода. В [14] показано, что обедненный кислородом TiO_x обладает значением $R = 100$, соизмеримым с чистыми оксидами Zn, Zr и Hf.

Для уменьшения энергопотребления и паразитных токов в электрических схемах с мемристорными кроссбарами необходимо смещение значений сопротивлений в область нескольких МОм, что достигнуто в [14] путем добавления в ячейку кроссбара 4 нм подслоя Al_2O_3 , выступающего в качестве дополнительного резистора.

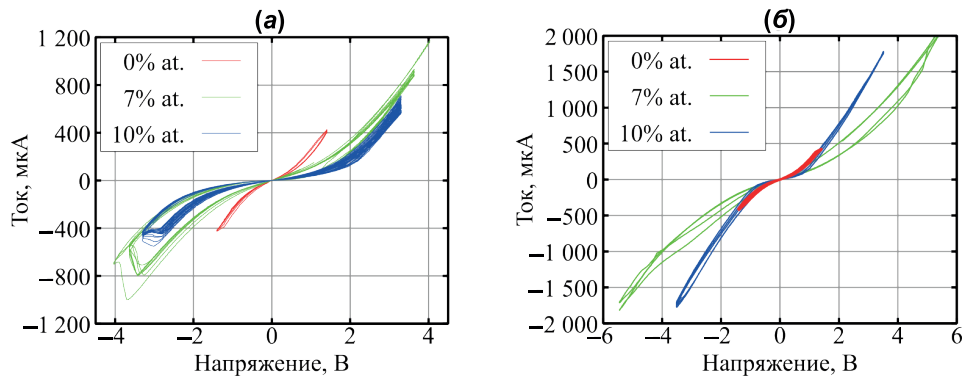


Рис. 7. ВАХ структур:

а — $\text{W}/\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y/\text{TiN}$ [1];

б — $\text{W}/\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y/\text{TiN}$

при разной мольной доли примеси

Fig. 7. The I-V characteristics

of structures: а — $\text{W}/\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y/\text{TiN}$ [1];

б — $\text{W}/\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y/\text{TiN}$ at different mole

fractions of the impurity

Изготовление комбинированного мемристорно-диодного кроссбара

Изготовление комбинированного кроссбара проводилось путем последовательного напыления диодных и мемристорного активных слоев через маски электронного резиста (РММА) в магнетронном модуле, входящем в нанотехнологический комплекс NT-MDT «НаноФаб-100». Мемристоры изготовлены по технологии «кроссбар», отработанной в [1]. Экспонирование резиста производилось на электронном микроскопе JSM-6510LV-EDS. Электромагнитные клапаны на газовых магистралях установки позволяют регулировать расход газов с точностью до $0,1 \text{ см}^3/\text{мин}$. Диаметр распыляемых мишеней — 78 мм. Вакуумная подготовка реакторной камеры осуществлялась при давлении $5 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$.

Топология изготовленного комбинированного мемристорно-диодного кроссбара из 6×2 ячеек представлена на рис. 8.

На рис. 8 хорошо видны взаимно перпендикулярные проводники кроссбара. Пленка мемристорного слоя $\text{Ti}_{0,93}\text{Al}_{0,07}\text{O}_x$ имеет фиолетовый цвет, а верхний слой диода ZnO_x — голубой цвет.

Сначала на подложку через маску наносились нижние проводники из вольфрама W шириной 1 мкм и толщиной 30 нм с адгезивным 5 нм подслоем Ti. Далее через две другие маски последовательно формировались два полупроводниковых слоя диодов Зенера в результате распыления в магнетроне катода легированного кремния и реактивного распыления цинка Zn в атмосфере кислорода. Толщины

слоев p -Si и ZnO_x равны 90 нм. Затем реактивным магнетронным распылением двух катодов через маски наносилась пленка активного слоя мемристоров толщиной 30 нм на основе смешанного оксида металлов $Ti_{0,93}Al_{0,07}O_x$. Далее на эту пленку через маску наносились верхние проводники кроссбара из нитрида титана TiN толщиной 95 нм и шириной 1 мкм ортогонально нижним проводникам так, чтобы над каждым диодом проходило два проводника. Таким образом, на кристалле образован один функциональный пласт запоминающей матрицы, состоящий из диодного и мемристорного слоев. Площади мемристоров составили 1 мкм^2 , а диодов — 15 мкм^2 .

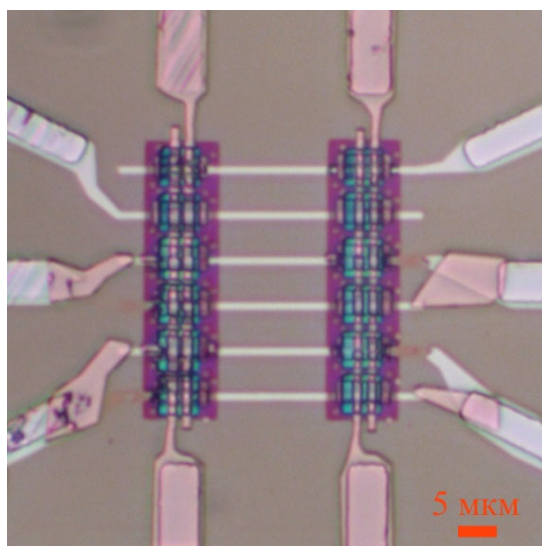


Рис. 8. Микрофотография изготовленного кроссбара

Fig. 8. The microphotograph of the fabricated crossbar

Вольт-амперная характеристика ячейки комбинированного кроссбара представлена на рис. 9.

Слабый гистерезис обратной петли ВАХ ячейки (рис. 9б) объясняется несоответствием электродов мемристора и диода в составе ячейки и по отдельности. В экспериментах с отдельными мемристорами использовались вольфрамовый нижний электрод и верхний электрод из нитрида титана, когда в составе ячейки в роли нижнего электрода мемристора выступает слой n - ZnO_x . Отдельные диоды с обеих сторон были окружены вольфрамовыми электродами, а в составе ячейки получили верхний электрод из активного слоя мемристора ($Ti_{0,93}Al_{0,07}O_x$). Это повлияло на выпрямляющие свойства диода, уменьшив обратимый пробой в обратной ветви ВАХ. Большое сопротивление закрытого диода приводит к стягиванию гистерезиса в обратной ветви вольт-амперной характеристики ячейки, поскольку вклад большого сопротивления диода преобладает над вкладом малого сопротивления мемристора в их общей ВАХ. Такой же эффект наблюдается в кроссбаре [9] (рис. 9а) с униполярным мемристором.

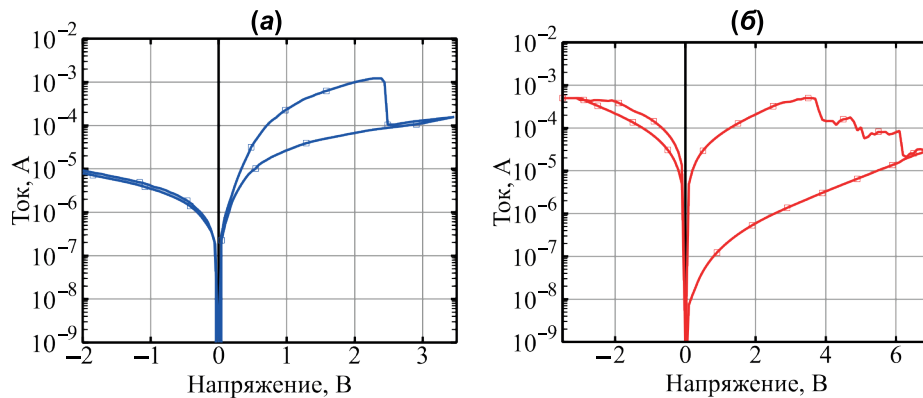


Рис. 9. Вольт-амперные характеристики:
а — ячейки из работы [9]; б — ячейки
изготовленного кроссбара

Fig. 9. Current-voltage characteristics
of: a — cell from [9]; б — cell
of the manufactured crossbar

Заключение

Сделан выбор материалов и нанотехнологии изготовления комбинированного мемристорно-диодного кроссбара, которые позволили получить оптимальные характеристики как отдельных его компонент — полупроводниковых слоев диода Зенера и активного слоя мемристоров из смешанного оксида металлов, так и требуемые характеристики кроссбара в целом.

Показано, что метод магнетронного распыления является оптимальным как для изготовления диодов, так и для мемристоров. Таким образом, все слои комбинированного мемристорно-диодного кроссбара, включая проводящие дорожки, могут быть изготовлены в одном технологическом модуле.

Распыление кремниевой мишени в азотной среде магнетрона не позволяет получить требуемую концентрацию примесей $\text{Si}_{99,997}\text{N}_{0,003}$ при минимальном уровне натекания азота. Альтернативным полупроводником n -типа выбран ZnO_x , количественный состав которого можно легко контролировать в магнетроне. Второй слой диода p -типа получен магнетронным распылением легированного бором кремниевого катода Si:B марки КДБ, при этом с увеличением уровня легирования слоя p -Si происходит рост нелинейности вольт-амперной характеристики и уменьшение напряжения обратимого пробоя.

Показано, что добавление в мемристорный слой TiO_x примеси Al приводит к большему отношению электрических сопротивлений в предельных состояниях мемристора, чем добавление примеси Zr. Предпочтительным материалом активного слоя мемристора является $\text{Ti}_{0,93}\text{Al}_{0,07}\text{O}_y$.

Измеренные вольт-амперные характеристики отдельных ячеек свидетельствуют о работоспособности кроссбара. Большое сопротивление закрытого диода приводит к практически полному исчезновению обратной ветви вольт-амперной характеристики мемристора в ячейке кроссбара, поскольку небольшое сопротивление мемристора теряется на фоне большого сопротивления закрытого диода.

Изготовленный кроссбар из 6×2 мемристорно-диодных ячеек по существу является фрагментом запоминающей и логической матриц, размер которого дает возможность провести с помощью многоканального генератора сигналов произвольной формы, зондовой станции и многоканального осциллографа радиотехнические исследования основных функций нейропроцессора при обработке сигналов: сложения выходных импульсов нейронов и их маршрутизации на синапсы других нейронов, а также умножения матрицы на вектор, которое применяется во входном блоке нейропроцессора при обработке видео и звуковых сигналов.

Разработанная унифицированная нанотехнология изготовления комбинированного мемристорно-диодного кроссбара позволяет изготавливать сверхбольшие запоминающую и логическую матрицы нейропроцессора на основе одного технологического модуля с реактивным магнетронным распылением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобылев А. Н. Увеличение диапазона резистивного переключения мемристора для реализации большего числа синаптических состояний в нейропроцессоре / А. Н. Бобылев, С. Ю. Удовиченко, А. Н. Бусыгин, А. Х. Ибрагим // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2019. Том 5. № 2. С. 124-136. DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-2-124-136
2. Бобылев А. Н. Электрические свойства мемристорного устройства $\text{TiN/Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_y/\text{TiN}$, изготовленного методом магнетронного распыления / А. Н. Бобылев, С. Ю. Удовиченко // Микроэлектроника. 2016. Том 45. № 6. С. 434-439. DOI: 10.7868/S0544126916060028
3. Писарев А. Д. Комбинированный мемристорно-диодный кроссбар как основа запоминающего устройства / А. Д. Писарев, А. Н. Бусыгин, А. Н. Бобылев, С. Ю. Удовиченко // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2017. Том 3. № 4. С. 142-149. DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-4-142-149
4. Удовиченко С. Ю. 3D КМОП-мемристорная нанотехнология создания логической и запоминающей матриц нейропроцессора / С. Ю. Удовиченко, А. Д. Писарев, А. Н. Бусыгин, О. В. Маевский // Наноиндустрия. 2017. № 5 (76). С. 26-34. DOI: 10.22184/1993-8578.2017.76.5.26.34
5. Удовиченко С. Ю. Нейропроцессор на основе комбинированного мемристорно-диодного кроссбара / С. Ю. Удовиченко, А. Д. Писарев, А. Н. Бусыгин, О. В. Маевский // Наноиндустрия. 2018. Том 11. № 5 (84). С. 344-355. DOI: 10.22184/1993-8578.2018.84.5.344.355
6. Abe H. Heterojunction characteristics of ZnO and CuO substrates formed by direct bonding / H. Abe, M. Fujishima, T. Komiyama, Y. Chonan, H. Yamaguchi, T. Aoyama // Physica Status Solidi C. 2012. Vol. 9. № 6. Pp. 1396-1399. DOI: 10.1002/pssc.201100666
7. Kasap S. O. Principles of Electronic Materials and Devices / S. O. Kasap. 4th edition. New York: McGraw-Hill, 2018. 978 p.

8. Klimin V. S. Nanoscale profiling and memristor effect of ZnO thin films for RRAM and neuromorphic devices application / V. S. Klimin, R. V. Tominov, V. I. Avilov, D. D. Dukhan., A. A. Rezvan, E. G. Zamburg, V. A. Smirnov, O. A. Ageev // International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2018. 2019. Vol. 11022. Article № 110220E. DOI: 10.1117/12.2522322
9. Lee M.-J. 2-stack 1D-1R cross-point structure with oxide diodes as switch elements for high density resistance RAM applications / M.-J. Lee, Y. Park, B.-S. Kang, S.-E. Ahn, C. Lee, K. Kim, W. Xianyu, G. Stefanovich, J.-H. Lee, S.-J. Chung, Y.-H. Kim, C.-S. Lee, J.-B. Park, I.-G. Baek, I.-K. Yoo // 2007 IEEE International Electron Devices Meeting. Washington, 2007. Pp. 771-774. DOI: 10.1109/IEDM.2007.4419061
10. Lupan O. Optical properties of ZnO nanowire arrays electrodeposited on *n*- and *p*-type Si(1 1 1): effects of thermal annealing / O. Lupan, Th. Pauporté, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, H. Heinrich, L. Chow // Materials Science and Engineering. B, Solid-State Materials for Advanced Technology. 2011. Vol. 176. № 16. Pp. 1277-1284. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.07.017
11. Maevsky O. V. Complementary memristive diode cells for the memory matrix of a neuromorphic processor / O. V. Maevsky, A. D. Pisarev, A. N. Busygin, S. Yu. Udovichenko // International Journal of Nanotechnology. 2018. Vol. 15. № 4/5. Pp. 388-393. DOI: 10.1504/IJNT.2018.094795
12. Matveyev Yu. Crossbar nanoscale HfO₂-based electronic synapses / Yu. Matveyev, R. Kirtaev, A. Fetisova, S. Zakharchenko, D. Negrov, A. Zenkevich // Nanoscale Research Letters. 2016. Vol. 11. Article № 147. DOI: 10.1186/s11671-016-1360-6
13. Orlov O. M. Nonvolatile memory cells based on the effect of resistive switching in depth-graded ternary Hf_xAl_{1-x}O_y oxide films / O. M. Orlov, A. A. Chuprik, A. S. Baturin, E. S. Gornev, K. V. Bulakh, K. V. Egorov, A. A. Kuzin, D. V. Negrov, S. A. Zaitsev, A. M. Markeev, Yu. Yu. Lebedinskii, A. V. Zablotskii // Russian Microelectronics. 2014. Vol. 43. № 4. Pp. 239-245. DOI: 10.1134/S1063739714040088
14. Prezioso M. Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors / M. Prezioso, F. Merrih-Bayat, B. D. Hoskins, G. C. Adam, K. K. Likharev, D. B. Strukov // Nature. 2015. Vol. 521. Pp. 61-64. DOI: 10.1038/nature14441
15. Shulaker M. M. Three-dimensional integration of nanotechnologies for computing and data storage on a single chip / M. M. Shulaker, G. Hills, R. S. Park, R. T. Howe, K. Saraswat, H.-S. P. Wong, S. Mitra // Nature. 2017. Vol. 547. Pp. 74-78. DOI: 10.1038/nature22994
16. Vinet M. 3D monolithic integration: technological challenges and electrical results / M. Vinet, P. Batude, C. Tabone, B. Previtali, C. LeRoyer, A. Pouydebasque, L. Clavelier, A. Valentian, O. Thomas, S. Michaud, L. Sanchez, L. Baud, A. Roman, V. Carron, F. Nemouchi, V. Mazzocchi, H. Grampeix, A. Amara, S. Deleonibus, O. Faynot // Microelectronic Engineering. 2011. Vol. 88. № 4. Pp. 331-335. DOI: 10.1016/j.mee.2010.10.022
17. Wong S. SPICE macro model for the simulation of zener diode I-V characteristics / S. Wong, C.-M. Hu // IEEE Circuits and Devices Magazine. 1991. Vol. 7. № 4. Pp. 9-12. DOI: 10.1109/101.134564
18. Zhang H. Ionic doping effect in ZrO₂ resistive switching memory / H. Zhang, B. Gao, B. Sun, G. Chen, L. Zeng, L. Liu, X. Liu, J. Lu, R. Han, J. Kang, B. Yu // Applied Physics Letters. 2010. Vol. 96. Article № 123502. DOI: 10.1063/1.3364130

Alexander D. PISAREV¹
Alexander N. BUSYGIN²
Andrey N. BOBYLEV³
Abdulla H. EBRAHIM⁴
Alexey A. GUBIN⁵
Sergey Yu. UDOVICHENKO⁶

UDC 621.382; 004.3

**MATERIALS SELECTION AND FABRICATION NANOTECHNOLOGY
OF THE COMPOSITE MEMRISTOR-DIODE CROSSBAR — THE BASIS
OF NEUROPROCESSOR HARDWARE IMPLEMENTATION***

¹ Cand. Sci. (Tech.), Associate Professor, Department of Applied and Technical Physics,
Head of Laboratory of Beam-Plasma Technologies,
REC “Nanotechnology”, University of Tyumen
spcb.doc@gmail.com; ORCID: 0000-0002-5602-3880

² Postgraduate Student, Department of Applied and Technical Physics,
Researcher Laboratory Assistant, REC “Nanotechnology”
University of Tyumen
a.n.busygin@utmn.ru

³ Head of the Laboratory of Electronic and Probe Microscopy. REC “Nanotechnology”,
University of Tyumen
andreaubobylev@gmail.com

⁴ Postgraduate Student, Department of Applied and Technical Physics,
University of Tyumen
abdulla.ybragim@mail.ru

⁵ Master Student, Institute of Environmental and Agricultural Biology, Engineer,
REC “Nanotechnology”, University of Tyumen
a.a.gubin@utmn.ru

⁶ Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Applied and Technical Physics,
Head of REC “Nanotechnology”, University of Tyumen
udotgu@mail.ru

* The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (the project no 19-07-00272).

Citation: Pisarev A. D., Busygin A. N., Bobilev A. N., Ebrahim A. H., Gubin A. A., Udovichenko S. Yu. 2019. "Materials selection and fabrication nanotechnology of the composite memristor-diode crossbar — the basis of neuroprocessor hardware implementation". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 5, no 4 (20), pp. 200-219.

DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-4-200-219

Abstract

To examine the operation of the memory and logic matrices of the neuroprocessor, it is necessary to produce a laboratory composite memristor-diode crossbar, which is the basis of these matrices. For this purpose, the authors of this article have chosen materials and fabrication nanotechnology of Zener diode semiconductor layers and a memristor layer that provide optimal characteristics of the diode and memristors.

This article shows that magnetron-sputtering method is optimal for fabrication of both diodes and memristors. Thus, all of composite memristor-diode crossbar layers, including conducting paths, can be fabricated in single technological module.

ZnO_x was chosen as the *n*-type semiconductor, the carrier concentration in which is controlled by changing the stoichiometry of the compound during reactive magnetron sputtering. The second *p*-type layer of the diode was obtained by magnetron sputtering of a silicon target doped with boron. The results show that for the *p*-Si/ZnO_x heterojunction, there is an optimal molar fraction of zinc, which provides the best characteristics of the diode, and an increase in the doping level of the *p*-Si layer leads to an increase in the nonlinearity of the current-voltage characteristic and a decrease in the voltage of the reversible breakdown.

The greatest stability of electrical parameters — switching voltages and resistances in high-conductive and low-conductive states — was achieved in a memristor with doped titanium oxide W/Ti_{0.93}Al_{0.07}O_y/TiN, which is due not only to the choice of mixed oxide, but also to the choice of its fabrication technology.

The measured current-voltage characteristics of separate cells prove the operability of fabricated memristor-diode crossbar. The authors show that the high resistance of the closed diode leads to the almost complete disappearance of the reverse branch of the memristor current — voltage characteristic, since the small resistance of the memristor is lost against the background high resistance of the diode.

The developed unified nanotechnology for fabricating a combined memristor-diode crossbar allows the production of ultra-large memory and logic matrices of a neuroprocessor based on one technological module with reactive magnetron sputtering.

Keywords

Heterojunction, Zener diode, mixed oxide of transition metals, reactive magnetron sputtering of two cathodes, composite memristor-diode crossbar, nanotechnology.

DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-4-200-219

REFERENCES

1. Bobylev A. N., Udovichenko S. Yu., Busygin A. N., Ebrahim A. H. 2019. "Increase of switching range of resistive memristor for realization of a greater number of synaptic states in a neuroprocessor". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 5, no 2, pp. 124-136. DOI: 10.21684/2411-7978-2019-5-2-124-136 [In Russian]
2. Bobylev A. N., Udovichenko S. Yu. 2016. "Electrical properties of a TiN/Ti_xAl_{1-x}O_y/TiN memristor device manufactured by magnetron sputtering". Russian Microelectronics, vol. 45, no 6, pp. 396-401. DOI: 10.7868/S0544126916060028 [In Russian]
3. Pisarev A. D., Busygin A. N., Bobylev A. N., Udovichenko S. Yu. 2017. "Combined memristor-diode crossbar as a memory storage base". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 3, no 4, pp. 142-149. DOI: 10.21684/2411-7978-2017-3-4-142-149 [In Russian]
4. Udovichenko S. Yu., Pisarev A. D., Busygin A. N., Maevsky O. V. 2017. "3D CMOS memristor nanotechnology for creating logical and memory matrices of neuroprocessor". Nanoindustry, no 5 (76), Pp. 26-34. DOI: 10.22184/1993-8578.2017.76.5.26.34 [In Russian]
5. Udovichenko S. Yu., Pisarev A. D., Busygin A. N., Maevsky O. V. 2018. "Neuroprocessor based on combined memristor-diode crossbar". Nanoindustry, vol. 11, no 5 (84), pp. 344-355. DOI: 10.22184/1993-8578.2018.84.5.344.355 [In Russian]
6. Abe H., Fujishima M., Komiyama T., Chonan Y., Yamaguchi H., Aoyama T. 2012. "Heterojunction characteristics of ZnO and CuO substrates formed by direct bonding". Physica Status Solidi C, vol. 9, no 6, pp. 1396-1399. DOI: 10.1002/pssc.201100666
7. Kasap S.O. 2018. Principles of Electronic Materials and Devices. 4th edition. New York: McGraw-Hill.
8. Klimin V. S., Tominov R. V., Avilov V. I., Dukhan D. D., Rezvan A. A., Zamburg E. G., Smirnov V. A., Ageev O. A. 2019. "Nanoscale profiling and memristor effect of ZnO thin films for RRAM and neuromorphic devices application". International Conference on Micro- and Nano-Electronics 2018, vol. 11022, art. 110220E. DOI: 10.1117/12.2522322
9. Lee M.-J., Park Y., Kang B.-S., Ahn S.-E., Lee C., Kim K., Xianyu W., Stefanovich G., Lee J.-H., Chung S.-J., Kim Y.-H., Lee C.-S., Park J.-B., Baek I.-G., Yoo I.-K. 2007. "2-stack 1D-1R cross-point structure with oxide diodes as switch elements for high density resistance RAM applications". IEEE International Electron Devices Meeting, pp. 771-774. Washington. DOI: 10.1109/IEDM.2007.4419061
10. Lupan O., Pauporté Th., Tiginyanu I. M., Ursaki V. V., Heinrich H., Chow L. 2011. "Optical properties of ZnO nanowire arrays electrodeposited on *n*- and *p*-type Si(1 1 1): effects of thermal annealing". Materials Science and Engineering, B, Solid-State Materials for Advanced Technology, vol. 176, no 16, pp. 1277-1284. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.07.017
11. Maevsky O. V., Pisarev A. D., Busygin A. N., Udovichenko S. Yu. 2018. "Complementary memristive diode cells for the memory matrix of a neuromorphic processor". International Journal of nanotechnology, vol. 15, no 4/5, pp. 388-393. DOI: 10.1504/IJNT.2018.094795

12. Matveyev Yu., Kirtaev R., Fetisova A., Zakharchenko S., Negrov D., Zenkevich A. 2016. "Crossbar nanoscale HfO₂-based electronic synapses" *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, art. 147. DOI: 10.1186/s11671-016-1360-6
13. Orlov O. M., Chuprik A. A., Baturin A. S., Gornev E. S, Bulakh K. V., Egorov K. V., Kuzin A. A., Negrov D. V., Zaitsev S. A., Markeev A. M., Lebedinskii Yu. Yu., Zablotskii A. V. 2014. "Nonvolatile memory cells based on the effect of resistive switching in depth-graded ternary Hf_xAl_{1-x}O_y oxide films". *Russian Microelectronics*, vol. 43, no 4, pp. 239-245. DOI: 10.1134/S1063739714040088
14. Prezioso M., Merrih-Bayat F., Hoskins B. D., Adam G. C., Likharev K. K., Strukov D. B. 2015. "Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors". *Nature*, vol. 521. pp. 61-64. DOI: 10.1038/nature14441
15. Shulaker M. M., Hills G, Park R. S., Howe R. T., Saraswat K., Wong H.-S. P., Mitra S. 2017. "Three-dimensional integration of nanotechnologies for computing and data storage on a single chip". *Nature*, vol. 547, pp. 74-78. DOI: 10.1038/nature22994
16. Vinet M., Batude P., Tabone C., Previtali B., LeRoyer C., Pouydebasque A., Clavelier L., Valentian A., Thomas O., Michaud S., Sanchez L., Baud L., Roman A., Carron V., Nemouchi F., Mazzocchi V., Grampeix H., Amara A., Deleonibus S., Faynot O. 2011. "3D monolithic integration: technological challenges and electrical results". *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no 4, pp. 331-335. DOI: 10.1016/j.mee.2010.10.022
17. Wong S., Hu C.-M. 1991. "SPICE macro model for the simulation of zener diode I-V characteristics". *IEEE Circuits and Devices Magazine*, vol. 7, no 4, pp. 9-12. DOI: 10.1109/101.134564
18. Zhang H., Gao B., Sun B., Chen G., Zeng L., Liu L., Liu X., Lu J., Han R., Kang J., Yu B. 2010 "Ionic doping effect in ZrO₂ resistive switching memory". *Applied Physics Letters*, vol. 96, art. 123502. DOI: 10.1063/1.3364130