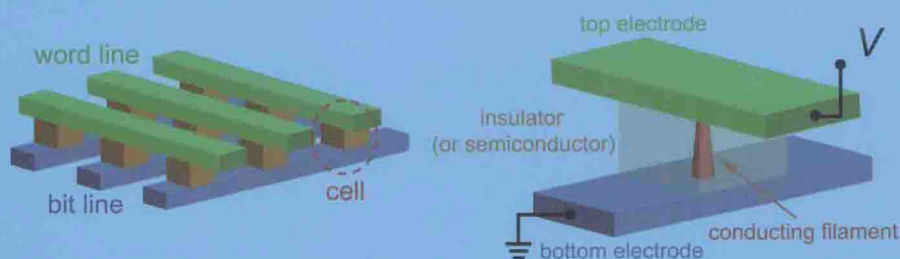


RESISTIVE RANDOM ACCESS MEMORY
MATERIALS AND DEVICES

阻变存储器材料与器件



潘 峰 陈 超◎编著



科学出版社

阻变存储器材料与器件

**RESISTIVE RANDOM ACCESS MEMORY
MATERIALS AND DEVICES**

潘 峰 陈 超 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书对近年来材料、微电子、信息、物理等领域共同关注的非易失性存储器——阻变存储器的材料、结构、性能、集成及应用等方面进行较系统的介绍。全书共7章,第1章为绪论,概述了存储器类型与发展历程;第2章为阻变存储器基础;第3章为阻变存储器的材料体系及制备方法;第4章为阻变存储器的电阻转变机理,重点阐述了金属导电细丝型、氧空位导电细丝型、界面势垒调节型、缺陷俘获释放型、电致热化学转变型等各类阻变存储器的电阻转变特性与机制;第5章为阻变存储器的性能优化,讨论了性能优化的各种途径;第6章为阻变存储器的集成结构,对十字交叉阵列的阻变存储器中串扰电流的抑制方法进行了诠释;第7章为电阻转变效应的其他应用。

本书可供存储器材料与器件及相关行业从事研究和生产的科研人员、技术开发人员和大专院校的师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

阻变存储器材料与器件/潘峰,陈超编著. —北京:科学出版社, 2014.9

ISBN 978-7-03-041905-7

I. ①阻… II. ①潘… ②陈… III. ①存储器 IV. ①TP333

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 218081 号

责任编辑:钱俊 鲁永芳/责任校对:张怡君

责任印制:钱玉芬/封面设计:铭轩堂

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年9月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014年9月第一次印刷 印张:24 1/2

字数:481 000

定价:148.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

在半导体工业向 22nm 技术节点或更小的方向推进的过程中,存储器行业正面临着技术与材料等方面的诸多挑战。随着尺寸的不断减小,基于硅材料的传统非易失性存储器的存储密度已经越来越接近其本征极限。阻变存储器作为一种具有高密度存储潜力的新型非易失性存储器自 20 世纪 90 年代末以来发展十分迅速,并以其结构简单、尺寸可缩小性好、读写速度快、擦写耐受力高、数据保持时间长、具备多维和多值存储能力等优点,成为了存储器行业的研发重点。单个阻变存储器的器件性能正在不断提升,小型测试芯片也不断面市。阻变存储器非易失性和高速随机擦写的特点使其有望成为下一代通用型存储器,把内存和硬盘的优势集成到一起,从而能改变目前计算机的架构并极大地改善计算机的性能,在未来信息领域和国家工业体系中发挥重要作用。

阻变存储器的研发工作涉及微电子、材料学和信息科学等学科领域,属于交叉学科的新兴学科技术,需要多学科的交叉融合。本书凝练作者及合作者多年来在阻变存储器材料与器件领域的研究工作和体会,从介绍阻变存储器的电阻转变机理出发,详细阐述了不同类型阻变存储器的材料选择、性能特点和工艺技术的系统知识,介绍了利用电极工程、界面工程和掺杂等技术对于阻变存储器器件性能的优化,讨论了阻变存储器的集成结构。在本书的撰写过程中,作者力求尽可能全面反映国内外本领域具有代表性的研究成果及最新的研究进展。希望本书对于读者掌握阻变存储器材料与器件的相关知识,从事新型阻变存储器的研究工作提供有益的参考和帮助。

全书共分 7 章,从存储器的背景介绍开始,重点阐述了阻变存储器的材料、机理、性能、集成等方面的基础知识和实验研究工作。各章内容如下:第 1 章为绪论,对存储器的发展历程做了概述,介绍了各类商用存储器和新兴非易失性存储器;第 2 章为阻变存储器基础,从电阻转变效应出发,介绍了电阻转变效应的相关应用领域,阻变存储器的基本结构、性能参数、发展历程;第 3 章为阻变存储器的材料体系及制备方法,包括组成阻变存储器的介质材料和电极材料及其各自的制备方法;第 4 章为阻变存储器的电阻转变机理,系统阐述了金属导电细丝型、氧空位导电细丝型、界面势垒调节型、缺陷俘获释放型、电致热化学转变等各种类型阻变存储器的电阻转变特性及其内在的物理机制;第 5 章为阻变存储器的性能优化,讨论了掺

杂、电极工程、界面工程、多值存储、器件结构设计等方法对于阻变存储器性能的优化；第6章为阻变存储器的集成结构，详细介绍了二极管-电阻器(1D1R)结构、选通管-电阻器(1S1R)结构、互补型阻变存储器(CRS)结构、自整流阻变存储器结构等集成结构对于十字交叉阵列的阻变存储器中串扰电流的抑制作用及其应用实例；第7章为电阻转变效应的其他应用，介绍了电阻转变效应在存储器以外的人工神经突触模拟、新型逻辑电路等领域的应用。

本书介绍的部分研究成果是作者及合作者(宋成、曾飞、杨玉超、高双、唐光盛、王之顺、杨晶等)在973计划、863计划、国家自然科学基金的大力支持下完成的。作者在此谨向所有给予支持的学者、朋友致以诚挚的感谢。

此书稿之初衷，意欲究电阻转变之理，通阻变存储器之用，成一家之言。然阻变存储器发展之快，个人见解之浅，不妥之处在所难免，恳请读者指正和谅解，以便他日再版时修订。

潘峰 陈超

2014年5月8日

于清华园

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 存储器概述	3
1.1.1 易失性存储器	3
1.1.2 非易失性存储器	4
1.2 新型非易失性存储器的研究进展	6
1.2.1 铁电随机存储器	6
1.2.2 磁阻随机存储器	7
1.2.3 相变存储器	8
1.2.4 阻变存储器	9
参考文献	9
第 2 章 阻变存储器基础	12
2.1 电阻转变效应简介	12
2.2 电阻转变效应的应用领域	14
2.2.1 阻变随机存储器	14
2.2.2 可编程逻辑电路	14
2.2.3 人工神经网络模拟	15
2.3 阻变存储器的基本结构	15
2.4 阻变存储器的性能参数	16
2.5 阻变存储器的发展历程与研究现状	18
参考文献	21
第 3 章 阻变存储器的材料体系及制备方法	23
3.1 阻变介质材料	23
3.1.1 介质材料概述	23
3.1.2 二元氧化物	25
3.1.3 三元及多元氧化物	29
3.1.4 硫族固态电解质	30
3.1.5 其他无机材料	31
3.1.6 有机介质材料	32

3.2 电极材料	34
参考文献	35
第4章 阻变存储器的电阻转变机理	40
4.1 金属导电细丝型阻变存储器	40
4.1.1 基本特征	40
4.1.2 金属导电细丝型阻变存储器的材料体系	42
4.1.3 金属导电细丝的表征	82
4.1.4 导电细丝的形状和生长方向	93
4.1.5 导电细丝型阻变存储器的小型化潜力	102
4.2 氧空位导电细丝型阻变存储器	103
4.2.1 基本特征	103
4.2.2 典型的氧空位导电细丝型阻变存储器	105
4.2.3 电初始化过程	138
4.2.4 电极与界面的影响	146
4.3 界面势垒调节型阻变存储器	148
4.3.1 基本特征	148
4.3.2 接触电阻的本质	149
4.3.3 耗尽层宽度的变化	151
4.3.4 电阻转变区域	151
4.3.5 氧空位的作用	153
4.4 电荷俘获释放型阻变存储器	155
4.4.1 基本特征	155
4.4.2 界面陷阱型	156
4.4.3 纳米插入层陷阱型	157
4.4.4 均匀分布陷阱型	164
4.5 电致热化学转变型阻变存储器	166
4.5.1 氧化物中的热化学转变	167
4.5.2 有机物中的热化学转变	170
4.6 其他类型的阻变存储器	171
4.6.1 无机物中独特的电阻转变类型	171
4.6.2 有机物中独特的电阻转变类型	174
参考文献	176
第5章 阻变存储器的性能优化	188
5.1 介质材料的掺杂改性	188
5.1.1 氧化物阻变存储器的掺杂改性	189
5.1.2 氮化物阻变存储器的掺杂改性	202

5.2 电极工程	210
5.2.1 氧离子迁移型器件的电极优化	210
5.2.2 电极的合金化	223
5.2.3 电极界面形貌的修饰	226
5.3 界面工程	228
5.3.1 金属插入层对界面的调控	228
5.3.2 氧化物插入层对界面的调控	230
5.3.3 其他功能层对界面的调控	232
5.4 多值存储与量子导电	234
5.4.1 不同电阻转变机制耦合导致的多值存储	235
5.4.2 调控导电细丝形态获得的多值存储	241
5.4.3 量子导电行为	244
5.5 器件结构和外围电路优化	253
5.5.1 十字交叉阵列的边缘效应	253
5.5.2 三维存储	255
5.5.3 外围电路优化	259
参考文献	260
第 6 章 阻变存储器的集成结构	266
6.1 二极管-电阻器(1D1R)结构	268
6.2 自整流阻变存储器结构	271
6.2.1 自整流阻变存储器概述	271
6.2.2 SiO_x 基自整流阻变存储器	273
6.2.3 ZnO 基自整流阻变存储器	277
6.2.4 自整流阻变器件在十字交叉阵列中的验证	285
6.3 互补型阻变存储器结构	286
6.3.1 互补型阻变存储器概述	286
6.3.2 电极材料对互补型电阻转变特性的影响	290
6.3.3 互补型阻变存储器的结构简化	298
6.3.4 三明治结构中的互补型电阻转变	312
6.4 选通管-电阻器(1S1R)结构	313
6.4.1 双向选通管器件概述	313
6.4.2 1S1R 集成结构的应用实例	315
参考文献	319
第 7 章 电阻转变效应的其他应用	323
7.1 神经突触模拟与仿生	323

7.1.1	神经突触简介	324
7.1.2	电阻转变器件模拟神经突触	325
7.1.3	基于 InGaZnO 材料的神经突触模拟	329
7.1.4	PEDOT:PSS 导电行为的调控与神经突触模拟	338
7.2	电阻转变行为与其他物理现象的耦合	349
7.2.1	电阻转变效应对磁性的调制	350
7.2.2	电阻转变效应与光电效应的耦合	365
7.2.3	电阻转变器件的超导特性	368
7.3	逻辑电路应用	370
7.3.1	FPGA 中的可重构开关	371
7.3.2	基于阻变器件的逻辑门	372
7.3.3	实质蕴涵逻辑门	374
	参考文献	377

第 1 章 绪 论

自 20 世纪 40 年代第一台计算机诞生以来,现代计算机系统的结构依然基于冯·诺依曼原理,即由存储器、运算器、控制器、输入设备和输出设备等五部分组成。其中,存储器(memory)是计算机的记忆单元,用来存储各种程序和数据,是计算机中不可或缺的组成部分。计算机系统中的所有信息,包括原始数据、运算程序、中间运行过程和最终结果都存放在存储器中。有了存储器,计算机才具有记忆功能,才能保证正常的工作。存储器采用具有两种稳定状态的物理器件来存储信息,这两种稳定状态就可以分别用来表示计算机二进制运算中的“1”和“0”。

根据数据在存储器中保存时间的长短可以把存储器分为易失性存储器(volatile memory)和非易失性存储器(nonvolatile memory)两大类。易失性存储器断电之后信息就会丢失,故主要用于存储短时间使用的程序,例如动态随机存储器(dynamic random access memory, DRAM)。而非易失性存储器在断电后仍然能保持存储的信息,如闪存(flash)。随着手机、数码相机等便携式电子设备的不断普及,非易失性存储器在现代人的日常生活中正扮演着越来越重要的角色。随着科学技术的进步,存储器从最原始的打孔卡到现在已经发展出了数十种不同的形式,现今的技术手段已可以利用电、磁或光等不同类型的媒介来存储信息。在众多存储器中占据绝对主导地位的是 DRAM,它自 1967 年注册专利以来,以其存储单元设计简单、结构小巧、处理速度快($<10\text{ns}$)等优点统领着存储器市场,并作为计算机的主存储器使用。但是 DRAM 存在着易失性的劣势,需要保持一定的电压才能保存其中存储的信息。为了保存 DRAM 中的数据,实际使用过程中必须设置专门的刷新电路,对其进行持续不断的刷新,这既增加了能耗又给电路结构增加了额外的负担。闪存等传统存储器满足非易失性的要求,但其响应速度慢($>1\mu\text{s}$),可重复擦写次数有限($<10^6$)。因此,半导体行业一直在寻求一种响应速度类似 DRAM 并且具有非易失性特征的新型存储器^[1]。这种新型存储器必须整合现有存储技术的优点,例如高速、高密度、低功耗、大容量、非易失性等,从而以一种通用存储器的形式占领绝大部分的存储器市场,届时,计算机的存储器将不再分为主存储器和外部存储设备,计算机操作者也不再需要经历漫长的开机过程和保存等操作,即使工作过程中断电也不影响下次开机时继续断电前的工作。新型非易失性存储器的应用将给计算机的性能和人们

的操作习惯带来质的改变。

2013 年发布的国际半导体路线图(International Technology Roadmap for Semiconductor, ITRS)经过对目前在研的新型存储器分类(图 1.1)和评估后重点推荐了阻变存储器(resistive switching RAM, RRAM), 建议各科研机构加紧研发, 资助机构加大支持力度, 加速其商业化进程^[1]。

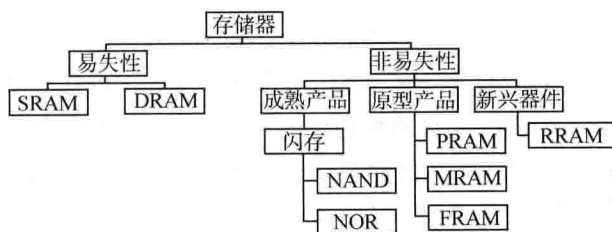


图 1.1 新型存储器分类

阻变存储器具有非易失性、可重复擦写、速度快等众多优点^[2], 其基本结构为非常简单的“金属/介质层/金属”二端口结构, 介质层选材范围广阔, 可以是传统半导体、过渡族氧化物、电解质和有机半导体等。并且阻变存储器的这种二端口结构很容易做成十字交叉阵列, 理论上单个器件的最小面积可以达到 $4F^2$ (F 是制备工艺中的特征尺寸), 还可方便实现三维堆垛 ($4F^2$ /层数), 因此理论存储密度远高于现有各类存储器的密度^[1, 2]。表 1.1 统计了各种类型存储器的最优技术指标, 由表中可见阻变存储器的各项指标基本都处于领先的位置, 例如擦写速度 ($<1\text{ns}$) 堪比 DRAM, 循环擦写次数高达 10^{12} 次^[3], 并且能进行多维和多值存储。虽然目前还没有哪个阻变体系的综合性能完全达到下一代存储器的严格要求^[1, 2], 但是阻变存储器被认为是最有希望实现商业化应用的新型非易失性存储器。

表 1.1 几种代表性的传统存储器与新型半导体存储器的性能比较^[1, 4, 5]

类型	DRAM	NOR- flash	NAND- flash	MRAM	PRAM	FRAM	RRAM
研发水平		成熟产品			原型产品		研发阶段
器件最小尺寸	$6F^2$	$10F^2$	$4F^2$	$20F^2$	$4F^2$	$22F^2$	$4F^2$
写入/擦除电压	2.5V	8~10V	15~20V	1.8V	3V	1.3~3.3V	$<0.5\text{V}$
写入/擦除时间	$<10\text{ns}$	$1\mu\text{s} / 10\text{ms}$	$1\text{ms} / 0.1\text{ms}$	35ns	100ns	65ns	$<1\text{ns}$
循环次数	$>10^{16}$	10^5	10^5	$>10^{12}$	10^9	10^{14}	$>10^{12}$
保持时间	64ms	10 年	10 年	10 年	10 年	10 年	10 年
写入能量/bit	4fJ	100pJ	0.4fJ	2.5pJ	6pJ	30fJ	0.1fJ
多值存储潜力	无	有	有	无	有	困难	有
三维存储潜力	无	无	无	无	有	困难	有

国际跨国公司如惠普、三星等都以阻变存储器为研发重点,它们报道的器件综合性能正在大幅提高,各项技术指标逼近应用标准,并申请了相关专利。国内众多高校及研究院所也在加紧进行阻变存储器的相关研究工作,参与国际竞争。近几年的技术发展表明对阻变存储器的基础研究正加速接近实际应用^[2, 6],阻变存储器已经成为了当前国内外电子信息与存储领域的研究热点,有望成为下一代商用非易失性存储器。

1.1 存储器概述

存储器的种类非常多(图 1.1),各类存储器在不同的时期不同的领域发挥着信息存储的重要作用。阻变存储器就被认为是潜在的下一代通用型存储器。在对阻变存储器的结构、性能和工作机理进行详细讨论之前,本章首先简要介绍一下存储器的分类和几种代表性存储器的性能特点,以便读者对于存储器的发展方向以及阻变存储器相对于其他存储器的优缺点有一个完整的了解。

存储器按读写功能的不同可以分为只读存储器(read only memory, ROM)和随机读写存储器(random access memory, RAM)两大类。ROM 是一类存储内容固定不变,只能读出而不能写入的存储器;而 RAM 是一类可以随意读出和写入,且存取的速度与存储单元的位置无关的半导体存储器。如前所述,如果按数据保存时间的长短又可以分为易失性存储器和非易失性存储器。易失性存储器的典型代表是内存,而非易失性存储器则主要作为计算机系统的外部存储设备。目前计算机市场上占主流地位的商用存储器包括内存、硬盘和闪存(图 1.2),其中内存属于易失性的 RAM,硬盘属于非易失性的 ROM,而闪存则兼具非易失性和 RAM 的优点。

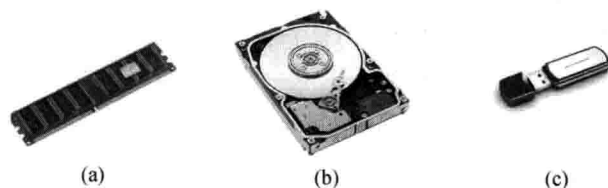


图 1.2 主流的商用存储器
(a)内存(DRAM);(b)硬盘;(c)U 盘(闪存)

1.1.1 易失性存储器

易失性存储器在断电时存储的数据会自动消失,如果需要保存数据,就必须把它们写入一个非易失性存储设备中(例如闪存或硬盘)。但是易失性存储器具有随机存取的特点,而随机存取存储器是几乎所有存储器中写入和读取速度最快的存储

器,故通常作为操作系统或其他正在运行中的程序的临时数据存储媒介。常见的随机存储器包括静态随机存储器(static RAM, SRAM)和动态随机存储器(DRAM)两大类。

SRAM 是在静态触发器的基础上附加门控管而构成的,它靠触发器的自保功能存储数据。SRAM 是一种具有静止存取功能的内存,不需要刷新电路即能保存它内部存储的数据,因而它的速度非常快,通常作为计算机中的高速缓存。但是,SRAM 的集成度较低,掉电不能保存数据,相同的容量体积较大,功耗较大,而且价格较高,故 SRAM 只是少量用于关键性系统中以提高效率。

DRAM 在众多类型的存储器中占据着绝对主导地位,它是我们如今正在使用的计算机的主存储器,是与中央处理器(central processing unit, CPU)进行沟通的桥梁。DRAM 在 1966 至 1967 年由 IBM 公司的 R. Dennard 发明,以其存储单元结构简单、容量大、速度快(<10ns)等特点统领着计算机的主存储器市场。但是 DRAM 也有其自身的缺陷,即它是一种易失性存储器,并且这种缺陷随着对计算机性能要求的提高而更加明显。DRAM 利用电容存储的电荷来存储信息,而电容不可避免地存在漏电现象,因此 DRAM 需要不断被刷新,通过刷新过程对漏电的电容进行充电操作。刷新过程限制了 DRAM 的擦写速度,因为电容的充电需要时间,所以刷新的速度不能超过电容充电的速度,这就导致 DRAM 的频率很容易达到上限,限制了其擦写速度。

1.1.2 非易失性存储器

非易失性存储器是指在断电时所存储的数据也不会消失的一类存储器。在非易失性存储器中,信息的存储状态不依赖于外界的电源供应,这对于降低系统的能耗以及保证信息存储的可靠性和安全性方面无疑是非常重要的。在商用化的传统非易失性存储器中,依存储器内的数据是否能在使用电脑时随时改写为标准,可分为二大类产品,即 ROM 和闪存。ROM 的特性是一旦储存数据就无法再将之改变或删除,且内容不会因为电源关闭而消失。在电子或电脑系统中,通常用来储存不需要经常变更的程序或资料,例如早期的计算机启动用的基本输入输出系统(basic input output system, BIOS)芯片。传统的 ROM 存取速度很低,并且由于不能改写信息,不能升级,现已很少使用。为了实现编程和擦除操作,ROM 发展出了多种多样的类型,包括可编程只读存储器(programmable ROM, PROM),一次性可编程只读存储器(one time programmable ROM, OTPROM),可抹除可编程只读存储器(erasable programmable ROM, EPROM)。EPROM 具有可擦除功能,并且擦除后还可进行再编程,解决了传统 ROM 只能写入一次的弊端。根据擦除方式的不同,又可以把 EPROM 分为紫外线可抹除可编程只读存储器(ultraviolet EPROM, UVEPROM)和电

子式可抹除可编程只读存储器(electrically EPROM, EEPROM)。但是这些不同种类的 ROM 都具有擦写不便,集成度低等特点。

另一种类型的非易失性存储器就是闪存,它具有密度大、功耗低、体积小等特点,又能在线快速擦除,因而获得了飞速发展。随着智能手机、数码相机等便携式电子产品的大量普及,市场上对于体积小,携带方便,抗震性好的非易失性存储器的需求越来越大,使得闪存存在便携式存储器这一市场独占鳌头,销售额增长越来越迅猛。根据 IC Insights 的研究报告显示,闪存的销售额在 2012 年已经达到 304 亿美元,甚至已经超过了 DRAM 的销售额(280 亿美元)^[7],预计闪存的市场在未来还将进一步扩大。

闪存其实是 EEPROM 的一个变种,其存储单元结构同 EEPROM 相似。不过 EEPROM 只能对整个芯片进行擦写,而闪存能在字节水平上进行擦除和写入操作,另外闪存的擦写电压也比 EEPROM 小得多。闪存的结构如图 1.3(a)所示,它由衬底、控制栅、隧穿氧化层、阻挡介质层等组成。闪存存储数据的原理是通过在控制栅上面施加强电场,把电子注入或者拉出浮栅来实现写入和擦除操作。如图 1.3(b)所示,在控制栅上面施加适当的电压把沟道中的电子拉入浮栅中并储存起来,浮栅中的电子使得器件的阈值电压升高($>V_{ref}$),此时器件存储的信息为“0”;在控制栅上面施加相反的电压时能够把浮栅中的电子拉出来,使得器件的阈值电压降低($<V_{ref}$),这时器件存储的信息为“1”^[8]。在 1984 年,东芝公司的发明人 F. Masuoka 首先提出了闪存的概念。而英特尔公司则是第一个生产闪存的公司,它们于 1988 年推出了容量为 256kb 的闪存芯片^[9]。英特尔发明的这类闪存被统称为 NOR 型闪存。NOR 型闪存采用热电子注入的方式写入数据,而基于隧穿效应来擦除数据。第二种闪存称为 NAND 型闪存,它由日立公司于 1989 年研制。NAND 型闪存的写入和擦除操作都是基于隧穿效应。NOR 型闪存有独立的地址线 and 数据线,允许随机存取操作,所以 NOR 型闪存比较适合需要频繁地随机读写的场合,例如手机就是使用 NOR 型闪存的大户。而 NAND 型闪存的写周期比 NOR 型闪存短 90%,它的删除操作的速度也相对较快。并且 NAND 型闪存的存储单元只有 NOR 型闪存的一半^[9],所以 NAND 型闪存非常适合于储存卡之类的大容量存储设备,主要用来存储资料而作为外部存储设备,如闪存盘与多数数码储存卡都是采用 NAND 型闪存。

尽管闪存获得了巨大的成功并占据了存储器市场上最大的份额,闪存本身仍面临着很多缺陷和难题。首先,闪存的擦写速度太慢(0.1ms),相比 DRAM(<10ns)要慢的多(表 1.1),因此闪存只能作为辅助的存储器或者外部存储设备,不能作为计算机的主存储器。闪存的第二个严重缺陷就是其擦写电压过高(5V)。全球的微电子行业已经取得了共识:标准 Si 逻辑电路的操作电压正从 5V 降低到 3.3V 再降低到

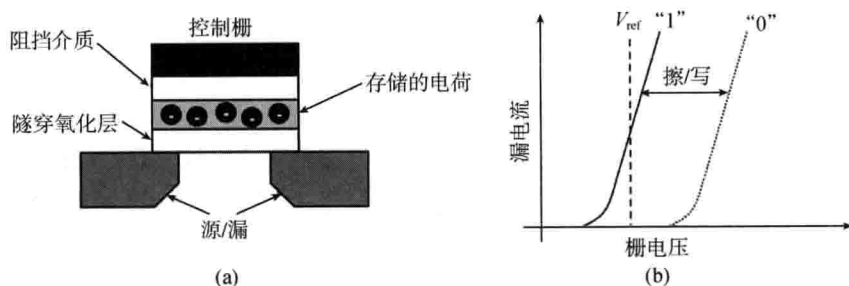


图 1.3 (a)浮栅结构闪存的结构示意图及其(b)工作原理^[10]

1.1V, 并在不久的将来将进一步降低到 0.5V^[5]。闪存在此如此低的电压下无法完成擦写操作, 而采用特殊的电压提升结构又会加大电路设计的难度, 所以闪存未来将会成为与其他微电子器件兼容性差的存储设备。闪存更严重的瓶颈在于尺寸缩减的极限。随着闪存存储的密度越来越高, 存储单元的特征尺寸(F)也在不断减小。尺寸的不断减小导致单个存储单元内部存储的电子数目越来越少, 而相邻存储单元由于相距越来越近发生电子隧穿的概率也会越来越高, 这使得存储信息的可靠性大大降低, 因此闪存的存储密度已经接近其物理极限。业界普遍认为闪存存在 21nm 技术节点处将达到其尺寸极限^[1]。

由于闪存的这些固有的缺陷和尺寸极限, 发展新的性能优异的非易失性存储器就成为了半导体行业的研究焦点。目前已经有多种有潜力的新型存储器模型进入了人们的视野, 这些新型存储器可望在不久的将来取代闪存, 甚至取代 DRAM。

1.2 新型非易失性存储器的研究进展

为了突破传统非易失性存储器的尺寸极限, 开发出高速、高密度、低功耗的非易失性存储器, 近年来研究者们将目光聚焦于一些具有特殊性能的材料, 并依据这些材料提出了一些存储器模型。其中最引人注目的是以下几种存储器: 铁电随机存储器(ferroelectric RAM, FRAM)、相变存储器(phase-change RAM, PRAM)、磁阻随机存储器(magnetoresistive RAM, MRAM)和阻变存储器(RRAM)。下面将对这四种新型存储器的存储机理、优缺点以及发展水平等做简要介绍。

1.2.1 铁电随机存储器

FRAM 采用铁电材料作为存储介质, 利用铁电材料的不同极化方向来存储数据^[6, 11-13], 如图 1.4 所示。在铁电材料上施加一定大小的电场时, 晶体中的原子在电场的作用下发生位移, 使得晶体中的正负电荷中心不重合并处于一种稳定状态(极化向上);

当施加反向电场时,晶体的中心原子向反方向发生位移,达到另一种稳定状态(极化向下)。极化向上或者向下代表着两个双稳态,就可以用来存储二进制的信息“1”和“0”^[12]。即使当电场撤销后,极化后晶体中的原子在没有获得足够的能量之前都会保持在原来的位置,因此,FRAM的数据保持不需要电压来维持,是一种非易失性存储器。FRAM表现出高速度、低功耗和循环性能好等特点,如表1.1所示为FRAM与传统存储器及各种新型存储器的性能的差异。其实,FRAM的概念早在20世纪60年代初就已提出,但是由于当时铁电薄膜制备技术的限制,直到20世纪80年代末才出现在存储器市场上。现今的FRAM常用的铁电材料一般为复杂氧化物,例如 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT)和 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)^[5, 12]。虽然FRAM被认为是有潜力的下一代非易失性存储器,但是还没有容量超过1GB级别的FRAM出现。FRAM所面临的难题在于其破坏性的数据读取方式,每次数据的读取都需要重新写入,所以在FRAM的读取过程中就伴随着大量的擦写操作,这对FRAM的擦写循环特性提出了更高的要求。由于目前FRAM的存储单元是1T1C结构,即由1个晶体管搭配一个电容组成,因此FRAM面临的第二个问题就是其单个存储单元的特征面积太大($12F^2$ 至 $80F^2$)。在同样的线宽下,FRAM的密度将比DRAM和闪存还要低。此外,FRAM的结构中因为电容的存在也使其很难实现三维存储。因此,存储密度和铁电薄膜的质量控制等难题是FRAM作为下一代非易失性存储器时仍需面临的问题。

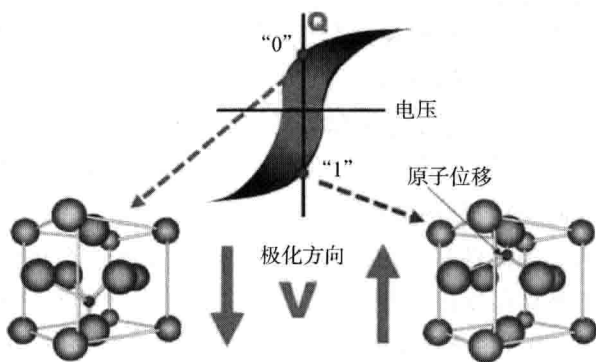


图 1.4 FRAM 的工作机理示意图

1.2.2 磁阻随机存储器

MRAM 是一种利用磁阻效应的非易失性存储器。如图 1.5 所示,MRAM 的结构中包括固定磁层、隧穿层和自由磁层。固定磁层通过与之相邻的一层反铁磁材料进行钉扎,其磁矩的方向固定不变。而自由磁层的磁矩方向可以在外磁场的左右下

发生翻转。当自由磁层的磁矩方向与固定磁层的磁矩平行时,通过隧穿层的电子受到的散射作用弱,器件在垂直方向上表现出低电阻,相当于存储态“1”;当自由磁层的磁矩与固定磁层的磁矩反平行时,通过隧穿层的电子受到的散射作用大,器件在垂直方向上表现出高电阻,相当于存储态“0”。MRAM 擦写速度快,反复擦写次数高,被认为有潜力替代现行的多种存储器^[14-16]。尤其是最近开发的自旋转移力矩(spin-transfer torque, STT)MRAM,利用放大的隧道效应,使得磁阻的变化更加明显。STT 利用自旋电流的特征有望使其集合 DRAM 和闪存共同优点,成为非常有潜力的下一代非易失性存储器之一^[17-19]。尽管如此,MRAM 的高低阻态之比还是太小,尤其是当读取电压降低时更加明显。另外,由于磁性材料的原因,MRAM 在进行写入和擦除操作时不同存储单元之间存在磁场干扰问题,器件小型化后这一问题将更加突出。

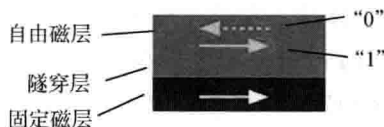


图 1.5 MRAM 的工作机理示意图

1.2.3 相变存储器

PRAM 是一种基于相变材料(一种或多种硫族化物)的非易失性存储器,其主要是利用电流的焦耳热作用下材料在晶态和非晶态之间的转变来实现存储^[20-22]。相变材料在晶态和非晶态之间的转变必然导致电阻和反射率等性质的变化。通常在非晶态,相变材料具有短距离的原子能级和较低的自由电子密度,使得其具有较高的电阻率,此状态相当于“0”;而在晶态时,相变材料具有长距离的原子能级和较高的自由电子密度,从而具有较低的电阻率,此时相当于是“1”,如图 1.6 所示。在 PRAM 的擦写过程中,为了把器件写入到状态“1”,通过施加一个相对较宽的脉冲电流使材料的温度处于晶化温度和熔点之间,这一过程相当于退火,使材料晶化。为了把器件擦除到状态“0”,则需要施加一个极短的大电流脉冲使材料的温度处于熔点以上并马上淬火冷却下来,材料部分区域就变到了非晶态。PRAM 中信息的读取则是通过施加一个足够小的脉冲电压来进行,读取过程不会对材料的状态产生影响^[20]。如表 1.1 所示,PRAM 具有重复擦写次数高、存储密度高、具备多值存储潜力等一系列优点。目前已有利用 40nm 技术制备的 512MB 的 PRAM 产品面市。基于上述优点,PRAM 被认为是取代 NOR 型闪存的候选产品,并且随着微电子加工工艺的发展,PRAM 在更小的线宽下有望获得更高的存储密度^[23]。然而,高质量相变材