



纳米科学与技术

新型阻变存储技术

刘 明 等 著



科学出版社



纳米科学与技术

新型阻变存储技术

刘 明 等 著



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书针对阻变存储器的潜在应用,重点阐述其基本科学问题和关键技术,系统地介绍了阻变存储器的背景、研发历程与现状、发展趋势、阻变材料、器件结构、电阻转变的机理、载流子输运模型与随机模型、电阻转变统计与模型、器件性能改善方法、集成技术、电路应用等。

本书适合微电子、材料、物理、化学等领域从事半导体存储技术研究和教学的科研人员、工程技术人员、大学教师、研究生、本科生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

新型阻变存储技术/刘明等著. —北京:科学出版社, 2014

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-041829-6

I. 新… II. 刘… III. 存储器 IV. TP333

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 206424 号

丛书策划:杨 震 / 责任编辑:张淑晓 孔晓慧 / 责任校对:张小霞

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 8 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2014 年 8 月第一次印刷 印张: 18 3/4

字数: 380 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明	封松林	傅小锋	顾 宁	汲培文	李述汤
李亚栋	梁 伟	梁文平	刘 明	卢秉恒	强伯勤
任咏华	万立骏	王 琛	王中林	薛其坤	薛增泉
姚建年	张先恩	张幼怡	赵宇亮	郑厚植	郑兰荪
周兆英	朱 星				

《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中，及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著，一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段，是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用，离不开知识的传播：我们从事科学研究，得到了“数据”(论文)，这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析，使之形成体系并付诸实践，才变成“知识”。信息和知识如果不能交流，就没有用处，所以需要“传播”(出版)，这样才能被更多的人“应用”，被更有效地应用，被更准确地应用，知识才能产生更大的社会效益，国家才能在越来越高的水平上发展。所以，数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展，这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中，知识的传播，无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪，我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面，已经大大地落后于科技发达国家，其中的原因有许多，我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同：中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识，将其变成具有系统性的知识结构。所以，很多学科领域的第一本原创性“教科书”，大都来自欧美国家。当然，真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力，更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一，其对经济和社会发展所产生的潜在影响，已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论：“现在的发达国家如果不发展纳米科技，今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此，世界各国，尤其是科技强国，都将发展纳米科技作为国家战略。

兴起于 20 世纪后期的纳米科技，给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前，各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国，纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此，国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》，力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性，全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标，将涵盖纳米科学技术的所有领域，全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识；并长期组织专家撰写、编辑

出版下去，为我国纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等，提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新，也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台，这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一)，而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好，从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会，感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您，尊贵的读者，如获此书，开卷有益！



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

前 言

集成电路是现代信息技术的基石和核心，而存储器是集成电路中最基本、最重要的部件之一，是微电子技术水平的重要指标，有着巨大的市场。作为用量最大的集成电路产品之一，对其高密度、大容量、高速度、低功耗等各方面的性能需求使得存储器的发展成为集成电路设计和制造水平迅速提高的重要推动力。由于核心知识产权的缺乏，存储器技术同时也是制约我国信息产业自主发展的瓶颈之一。自主研发的存储技术可以支撑我国庞大的存储器市场，也符合《国家中长期科学技术发展规划纲要(2006—2020 年)》优先重点发展新一代信息功能材料及器件的要求。

传统多晶硅闪存技术在持续微缩到 20nm 以下技术节点后面临一系列技术限制和理论极限，已难以满足更高密度的存储要求。通过引入和利用新材料、新结构、新原理和新集成方法探索具有更好微缩能力及更高集成密度的新型存储技术成为存储器发展的关键。阻变存储器利用金属-绝缘体-金属结构中介质材料的可逆电致阻变效应来实现存储功能，具有单元尺寸小、器件结构简单、速度快、功耗低、数据保持和耐久力好、微缩性好、与主流半导体技术兼容、易于三维集成等优点，成为重要的下一代存储候选技术，是当前微电子领域的研究热点，得到学术界、国际大公司和研究机构的广泛关注。在 2011 年和 2012 年的国际半导体技术蓝图中，阻变存储被认为是最值得优先发展、加快产业化进程的新型存储技术之一。

阻变存储技术涉及微电子、材料、物理、化学等学科领域，是一门交叉性很强的新型存储技术。本书作者针对阻变存储器的未来实际应用，开展了大量深入的研究，取得了很好的研究基础和成果，对阻变存储器的基础科学问题和关键技术具有比较深入的认识和体会。本书基于作者的研究结果，对这些关键问题和技术进行了凝练和总结，通过系统的介绍，期望对读者掌握阻变存储器的基础理论知识、关键科学技术问题以及从事相关的研究等有所帮助。

全书共 9 章。第 1 章为绪论，介绍非易失性存储器的发展历程、面临的挑战、发展趋势及几种重要的新型存储器，分析阻变存储器的优势与国内外研发进展等，该章由刘明和王艳撰写。第 2 章介绍阻变材料，包括无机、有机和纳米阻变材料，总结各类材料的研究概况、制备方法、基本的阻变特性、材料改性方法、材料表征方法等，该章由闫小兵和姬濯宇撰写。第 3 章为阻变存储器器件结构，包括两端结构、与晶体管类似的三端结构、平面四端结构，两端结构中具体

介绍垂直“三明治”结构、交叉结构、通孔结构、原子开关结构、平面结构、侧边接触结构,分析各种结构在性能、集成、机理分析、用途等方面的特点,该章由孙海涛撰写。第4章为电阻转变的物理机制,重点介绍电化学金属化机制、化学价变化机制、热化学机制、静电/电子机制等电阻转变机制,详细介绍每一种机制对应的阻变理论、材料体系和典型的实验观测结果,该章由刘琦撰写。第5章介绍阻变存储器的物理模型,主要内容包括连续介质模型、阻变过程的随机模型与蒙特卡罗模拟、氧空位形成能和掺杂效应及导电细丝结构的第一性原理计算,该章由卢年端和孙鹏霄撰写。第6章针对阻变存储器性能参数的离散性介绍电阻转变的统计研究,介绍阻变统计的物理模型,并分析阻变过程中导电细丝的演化过程和电导量子化效应,该章由龙世兵和张美芸撰写。第7章介绍器件性能改善方法,总结材料体系优化方法、器件结构优化方法和器件操作方式优化方法,该章由谢宏伟和王明撰写。第8章介绍阻变存储器的集成技术,分析两种代表性的集成阵列结构即无源阵列结构和有源阵列结构及其关键问题,介绍无源交叉阵列的读写操作方法,最后介绍一些典型的三维集成结构,该章由李颖弢撰写。第9章为阻变存储器的电路应用,分析阻变存储器的紧凑模型及其在FPGA、CMOL、人工神经网络中的应用,该章由吕杭炳撰写。

本书涉及的部分研究成果是作者在国家自然科学基金、国家重点基础研究发展计划(973计划)、国家高技术研究发展计划(863计划)、国家科技重大专项等项目的支持下完成的,是中国科学院微电子研究所、东南大学、清华大学、西班牙巴塞罗那自治大学、中芯国际集成电路制造有限公司、Varian公司等单位共同合作的结晶。本书的出版得到了国家出版基金的资助,特此致谢。

刘 明

2014年5月

目 录

《纳米科学与技术》丛书序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 非易失性存储器发展历程	1
1.2 存储器发展趋势	6
1.2.1 分立电荷存储器	6
1.2.2 铁电存储器	7
1.2.3 磁性存储器	7
1.2.4 相变存储器	8
1.2.5 阻变存储器	9
1.3 阻变存储器发展历程	9
参考文献	11
第 2 章 阻变材料	14
2.1 无机阻变材料	14
2.1.1 二元氧化物阻变材料	14
2.1.2 复杂氧化物阻变材料	19
2.1.3 固态电解质材料	22
2.2 有机阻变材料	26
2.2.1 小分子功能层材料	27
2.2.2 聚合物功能层材料	29
2.2.3 施主受主复合型功能层材料	31
2.2.4 纳米颗粒混合体功能层材料	33
2.3 纳米阻变材料	37
2.3.1 阻变纳米线	37
2.3.2 其他纳米阻变材料	44
参考文献	49
第 3 章 阻变存储器器件结构	61
3.1 两端 RRAM	61
3.1.1 “三明治”结构	61
3.1.2 crossbar 结构	63

3.1.3	via-hole 结构	66
3.1.4	原子开关结构	68
3.1.5	平面两端结构	69
3.1.6	侧边接触结构	73
3.2	三端 RRAM	74
3.3	四端 RRAM	76
	参考文献	79
第 4 章	电阻转变机制	82
4.1	电化学金属化机制	83
4.1.1	电化学金属化理论	83
4.1.2	导电细丝生长和破灭的动态过程	84
4.2	化学价变化机制	91
4.2.1	化学价变化机制引起的界面势垒调制	92
4.2.2	化学价变化机制引起的导电细丝生长和破灭	93
4.2.3	导电细丝生长和破灭的动态过程	96
4.3	热化学机制	97
4.3.1	熔丝与反熔丝模型	98
4.3.2	焦耳热 RESET 模型	100
4.3.3	焦耳热引起的阈值转变现象	101
4.4	静电/电子机制	102
4.4.1	空间电荷限制模型	102
4.4.2	Frenkel-Poole 发射模型	104
4.4.3	SV 模型	105
	参考文献	108
第 5 章	阻变存储器物理模型	111
5.1	阻变存储器阻变模型	111
5.1.1	模型的发展状况与分类	111
5.1.2	连续介质模型	113
5.1.3	随机模型	120
5.2	第一性原理计算	127
5.2.1	单个氧空位的计算	128
5.2.2	氧空位的形成能	129
5.2.3	掺杂效应	133
5.2.4	导电细丝的结构预测	135
	参考文献	136

第 6 章 电阻转变统计研究	140
6.1 电阻转变统计的渗流解析模型	140
6.1.1 导电细丝形成和断裂的本质	141
6.1.2 SET/RESET 转变的 cell 几何模型	141
6.1.3 SET/RESET 转变动力学模型	143
6.1.4 SET/RESET 电压和电流统计实验	145
6.2 转变速度统计解析模型及转变速度-干扰困境的快速预测	151
6.2.1 RRAM 中的转变速度-干扰困境问题	151
6.2.2 SET 速度的统计与模型	151
6.2.3 恒压模式预测速度-干扰困境的方法	152
6.2.4 电压扫描模式快速预测速度-干扰困境的方法	153
6.2.5 电压扫描模式下的速度-干扰问题设计空间	153
6.3 电阻转变过程中导电细丝演化的统计分析	154
6.3.1 单极性 VCM 器件的 RESET 转变的类型与细丝演化过程	155
6.3.2 RESET 过程中细丝电导演化的统计分析	156
6.3.3 连续电压扫描 RESET 转变中的电导演化的统计分析	158
6.3.4 RESET 转变参数的分布规律	159
6.3.5 RESET 统计的蒙特卡罗模拟	163
6.4 电阻转变中的量子化效应	166
6.4.1 VCM 器件电阻转变中的量子化效应	167
6.4.2 ECM 器件电阻转变中的量子化效应	171
参考文献	174
第 7 章 阻变存储器性能改善	179
7.1 材料优化	179
7.1.1 电极材料优化	179
7.1.2 阻变功能层材料优化	183
7.2 RRAM 器件的结构优化	191
7.2.1 插层结构	191
7.2.2 增强电极的局部电场	195
7.2.3 器件尺寸微缩	197
7.3 RRAM 器件操作方法优化	198
7.3.1 直流电流扫描的优化方式	198
7.3.2 恒定应力预处理的优化方式	201
7.3.3 栅端电压扫描的优化方式	203
7.3.4 脉冲测试的优化	205

参考文献	207
第 8 章 阻变存储器集成	212
8.1 有源阵列结构	212
8.2 无源阵列结构	222
8.2.1 无源交叉阵列中的串扰现象	222
8.2.2 1D1R 结构	224
8.2.3 1S1R 结构	231
8.2.4 自整流 RRAM 结构	234
8.3 无源交叉阵列的读写操作	240
8.3.1 “写”操作	240
8.3.2 “读”操作	241
8.4 三维集成结构	243
8.4.1 堆叠交叉阵列结构	244
8.4.2 垂直交叉阵列结构	245
参考文献	248
第 9 章 阻变存储器的电路应用	252
9.1 紧凑模型	252
9.1.1 基于金属离子迁移动态机制的紧凑模型	252
9.1.2 基于忆阻器理论的紧凑模型	253
9.1.3 考虑正态分布偏差的 RRAM 紧凑模型	255
9.2 RRAM 在 FPGA 领域中的应用	257
9.2.1 FPGA 技术简介	257
9.2.2 传统 FPGA 器件的结构	258
9.2.3 基于 RRAM 的 FPGA 技术	260
9.3 CMOL 电路技术	265
9.3.1 CMOL 电路介绍	265
9.3.2 CMOL 电路结构	265
9.3.3 CMOL FPGA 结构	267
9.3.4 CMOL 电路的逻辑功能	268
9.4 忆阻器在神经网络中的应用	270
9.4.1 忆阻器介绍	270
9.4.2 忆阻器的模型与机理	271
9.4.3 忆阻器在神经网络中的应用	273
参考文献	276
索引	280

第 1 章 绪 论

半导体存储器是电子设备最基本的元器件之一，是现代信息技术的重要组成部分。随着现代信息技术的快速发展，数据的处理能力不断增强，数据量急剧增长，同时，人们希望可以获得性能优良、价格低廉的存储芯片来存储海量数据。经过三十多年的快速发展，基于浮栅结构的闪存器件取得了巨大的成功。但随着技术节点的不断推进，闪存器件面临的挑战更加严峻。闪存器件到达物理极限之后半导体存储器的发展方向是目前存储领域的热点问题。

1.1 非易失性存储器发展历程

半导体的分类如图 1-1 所示。根据数据的保存条件，半导体存储器可分为易失性(volatile) 和非易失性(nonvolatile)两类。易失性存储器需要有电源供应来维持存储的数据，电源关闭后数据就会丢失。主要的易失性存储器包括动态随机存储器(dynamic random access memory, DRAM)和静态随机存储器(static random access memory, SRAM)。非易失性存储器中的数据在掉电状态下也可以保持。主要的非易失性存储器包括只读存储器(read only memory, ROM)、可编程只读存储器(programmable read only memory, PROM)以及基于浮栅结构的可编

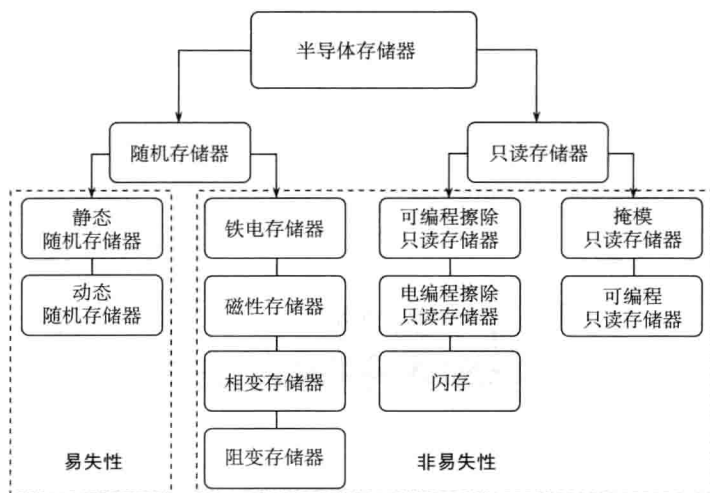


图 1-1 半导体存储器的分类

程擦除只读存储器(erasable programmable ROM, EPROM)、电编程擦除只读存储器(electrically erasable programmable read only memory, EEPROM, 也写为 E²PROM)和闪存(flash)。

只读存储器(ROM)中的存储单元为二极管、双极型晶体管或金属-氧化物-半导体(metal-oxide-semiconductor, MOS)型晶体管等半导体器件。它位于字线和位线交叉处,以字线和位线交叉点是否连有器件来决定该单元存储的数据是“0”还是“1”。其中的信息由芯片制造过程中所用掩模决定,用户无法修改,因而 ROM 一般用来存储固定程序。由于掩模模具价格昂贵,成本较高,所以适用于批量生产的产品。

可编程只读存储器(PROM)的存储方式与 ROM 类似。芯片出厂时,半导体器件与数据线之间以熔丝相连。用户可根据自己的需要,用电或光照的方法写入所需要的信息。以熔断或保留熔丝区分“0”和“1”。但熔丝熔断后不能再连通,所以一经写入就只能读出,无法更改。因而 PROM 只能进行一次编程写入,这类器件又称为 OTP(one-time programmable)器件。

1967 年贝尔实验室的 Kahng(姜大元)和 Sze(施敏)^[1,2]提出了具有浮栅(floating gate)结构的非易失性半导体存储器的构想。浮栅型存储器基于 MOS 结构,由硅衬底、源端、漏端、隧穿氧化层、浮栅、阻挡氧化层、控制栅构成。如图 1-2 所示。浮栅位于隧穿氧化层和阻挡氧化层之间,不外接电源,电位是浮动的,因而称之为“浮栅”。器件操作包括写入、存储和擦除三部分。图 1-3 为三种操作状态时浮栅结构的能带图^[2]。写入时控制栅上加正电压,衬底中的电子通过 Fowler-Nordheim 隧穿进入浮栅,如图 1-3(a)所示。由于浮栅包围在绝缘层中,电子可被存储在浮栅中,如图 1-3(b)所示。当控制栅上加负电压时,电子会穿过隧穿氧化层回到衬底,完成擦除,如图 1-3(c)所示。浮栅中存储的电子会改变器件的阈值电压,通过阈值电压的差别来识别所存储的信息,如图 1-4 所示。

1971 年,英特尔的 Frohman-Bentchkowsky^[3]发明了浮栅雪崩注入 MOS(floating gate avalanche-injection MOS, FAMOS),结构如图 1-5(a)所示。FA-

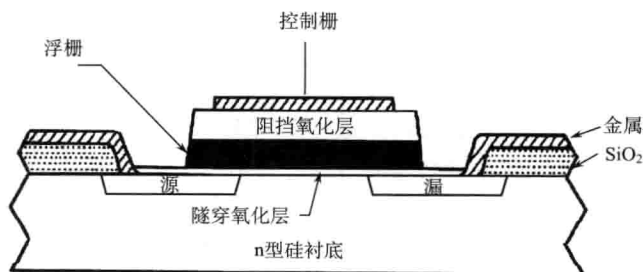
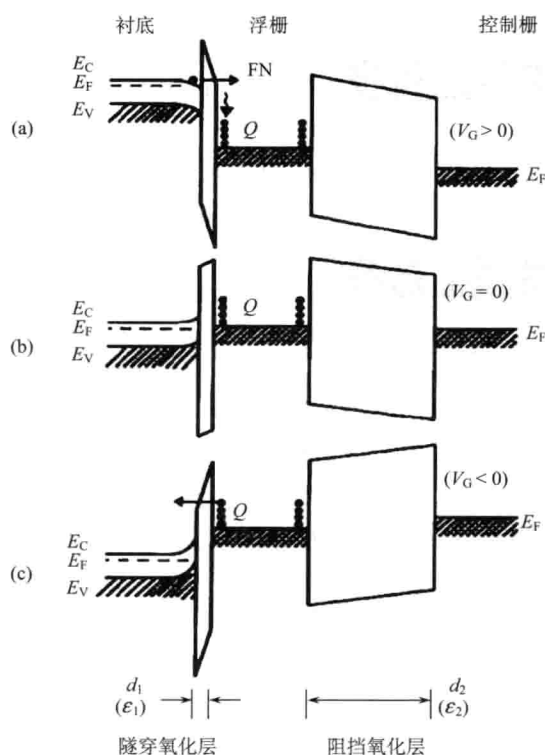


图 1-2 浮栅结构剖面图^[1]

图 1-3 浮栅结构的能带图^[2]

(a)写入模式；(b)存储模式；(c)擦除模式

MOS 有浮栅但没有控制栅，编程时通过电压偏置使漏极附近的热电子穿过氧化层注入到浮栅。器件上方有石英窗口，擦除时使用紫外线透过窗口照射器件，浮栅中的电子获得足够能量穿过氧化层回到衬底完成擦除。FAMOS 是一种可编程擦除只读存储器 (EPROM)。EPROM 比 PROM 在重复使用性上有了很大的进步，但当数据需要改动时，EPROM 仍需使用专用设备，还要经过繁琐的操作程序才能移除原有数据并写入新数据。并且 EPROM 不能局部地修改数据，必须擦除芯片保存的全部数据。

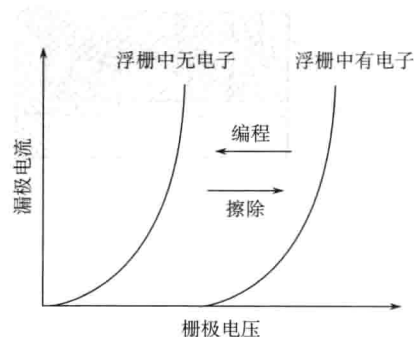


图 1-4 浮栅型存储器工作原理示意图

1976 年，东芝的 Iizuka 等^[4]推出了堆叠栅雪崩注入型 MOS (stacked gate

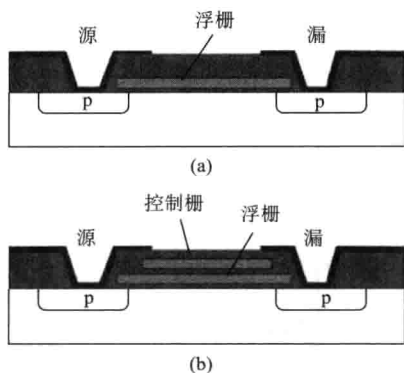


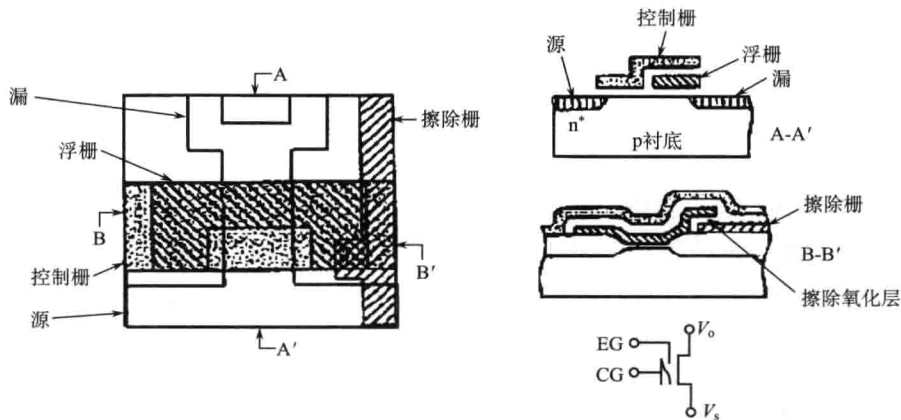
图 1-5 两种早期的浮栅存储器

(a) FAMOS^[3]; (b) SAMOS^[4]

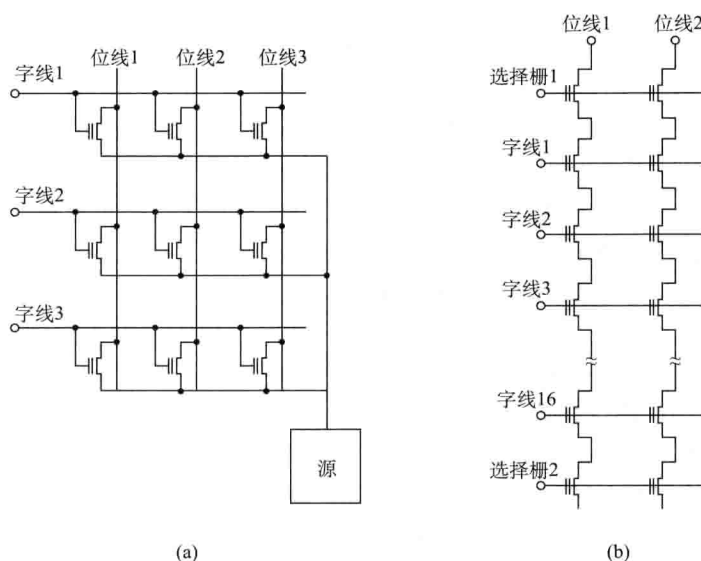
avalanche-injection MOS, SAMOS), 如图 1-5(b) 所示。此结构属于电编程擦除只读存储器 (EEPROM), 结构与图 1-2 相同, 但是注入机制是雪崩击穿而非 Fowler-Nordheim 隧穿。由于采用了较厚的隧穿层, 存储时间得到很大提高。每个存储单元包含一个 EEPROM 和一个选择晶体管, 器件尺寸较大。

1984 年东芝公司的 Masuoka 等^[5]提出了闪存 (flash) 的概念。在存储机理上它仍然是基于 EEPROM 使用电学方法来存储电荷的器件, 但在操作方法上使用了逐位编程、按块擦除的操作模式。图 1-6 所示

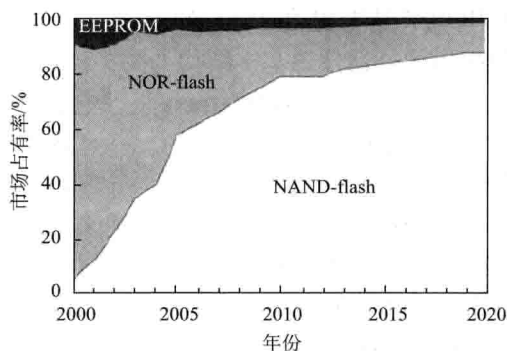
为 flash 结构图^[5]。沿着 A-A' 的剖面为基本的浮栅结构, 沿着 B-B' 剖面则有一擦除栅, 此栅串联多个存储器件, 当施加擦除电压时, 整个区域的存储器件将同时被擦除。由于每个存储单元只有一个器件, 所以相对于 EEPROM, flash 具备密度高、成本低、可缩小性好的优点。

图 1-6 flash 结构示意图^[5]

1985~1987 年, Masuoka 及同事分别提出 NOR-flash^[6]与 NAND-flash^[7]的结构, 如图 1-7 所示。在 NOR-flash 结构中, 每一个存储器件直接与存储阵列的字线和位线相连接。而在 NAND-flash 存储阵列中, 存储器件串联排列 (图 1-7 (b) 中为 16 个存储单元)。NOR-flash 中随机存储速度较快, 而 NAND-flash 中的元件密度较高。

图 1-7 NOR-flash 结构(a)^[6] 和 NAND-flash 结构(b)^[7]

现在主要的浮栅存储器产品为 EEPROM、NOR-flash 和 NAND-flash。EEPROM 可用于需要每位灵活存储的情况，NOR-flash 主要用于存储程序和代码，NAND-flash 用于存储大量资料。图 1-8 所示为三种浮栅器件产品 2000~2010 年间以及预测到 2020 年的市场占有率^[8]。近年来，随着个人便携式电子产品对大容量存储的需求，NAND-flash 的市场占有率大幅攀升。

图 1-8 三种浮栅器件产品从 2000 年到 2010 年间以及预测到 2020 年的市场占有率^[8]