

新型阻变存储器的物理研究与产业化前景*

张颖^{1,2,3} 龙世兵^{1,2,3,†} 刘明^{1,2,3,††}

(1 中国科学院微电子研究所 微电子器件与集成技术重点实验室 北京 100029)

(2 中国科学院大学 北京 100049)

(3 江苏先进生物与化学制造协同创新中心 南京 210023)

2017-08-17 收到

† email: longshibing@ime.ac.cn

†† email: liuming@ime.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20171001

The physics and industrialization prospects of RRAMs

ZHANG Ying^{1,2,3} LONG Shi-Bing^{1,2,3,†} LIU Ming^{1,2,3,††}

(1 Key Laboratory of Microelectronics Devices & Integrated Technology, Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(3 Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM), Nanjing 210023, China)

摘要 阻变存储器具有结构简单、速度快、存储密度高、易于三维集成等诸多优点,是下一代存储器的重要候选之一。文章详细介绍了阻变存储器的工作原理、电阻转变的物理机制、电阻转变过程中的物理效应以及阻变存储器的集成和产业化前景。

关键词 阻变存储器, 电阻转变, 导电细丝, 集成

Abstract With its advantages of simple structure, fast speed, high storage density, ease of integration, good compatibility with CMOS processes, and so forth, the resistive switching random access memory (RRAM) is an important candidate for next-generation memories. This paper introduces in detail the operation principle of RRAMs, their resistive switching mechanism, physical effects in switching, and their integration and industrialization prospects.

Keywords RRAM, resistive switching, conductive filament, integration

1 引言

存储器(Memory)是现代信息技术中用于保存信息的记忆设备,其主要功能是存储各种数据和程序,通常采用具有两种稳定状态(分别表示为“0”和“1”)的物理器件(存储单元)来实现存储

功能。以大量存储单元组成的阵列为核心,加上必要的地址译码、读写控制电路,即为存储集成电路;再加上必要的I/O接口和一些额外的电路如存取策略管理,则形成存储芯片。在集成电路产业中,半导体存储器颇为重要,并广泛应用于信息、安全、国防等领域。大数据、云计算、物联网等技术的发展,使得存储分析信息的需求呈爆炸式增长。不断提高存储器的性能成为信息技术发展的关键之一。

目前主流的非易失半导体存储器是采用浮栅结构的闪存(Flash)存储器^[1, 2]。浮栅闪存的结构在近30年来没有大的变化,其发展主要体现在特征

* 国家自然科学基金(批准号: 61521064, 61322408, 61422407, 61522408, 61574169, 61334007, 61474136, 61574166, 61376112)、国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0201803, 2016YFA0203800, 2017YFB0405603)资助项目;科技北京百名领军人才培养工程项目(批准号: Z151100000315008)、北京市科技计划课题(批准号: Z17110300200000)、中国科学院前沿科学重点研究项目(批准号: QYZDY-SSW-JSC001, QYZDB-SSW-JSC048)、中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室课题基金资助项目

尺寸的缩小。目前闪存器件特征尺寸可缩小至 16 nm, 若继续缩小将出现一些问题, 主要有: 可能会使存储电荷数量少于 100 个器件, 从而影响器件的可靠性; 栅的高度远大于间距时会发生严重的相邻存储单元相互串扰效应; 介质击穿等^[3, 4]。

以电阻转变效应为工作原理的阻变存储器 (Resistive Random Access Memory, RRAM) 是最具应用前景的下一代非易失性存储器之一, 与传统浮栅闪存相比, 在器件结构、速度、可微缩性、三维集成潜力等方面都具有明显的优势^[5-32]。国际半导体技术路线 (ITRS) 认为 RRAM 是应当受到重点关注从而加速实现产业化的两种新型存储器之一。在电场作用下, 金属-介质-金属三明治结构会发生由离子反应和移动导致的介质材料结构和化学组分的可逆变化, 从而使三明治结构的电阻在高电阻态和低电阻态之间可逆地转变, 这就是电阻转变效应。经过十多年的发展, RRAM 在许多应用领域都表现出了可大规模市场化的前景。

本文将详细介绍 RRAM 的工作原理、电阻转

变的物理机制、电阻转变过程中的物理效应、阻变存储器的集成和产业化前景。

2 阻变存储器的基本工作原理

阻变存储器的基本结构为三明治结构, 由上电极、下电极以及电阻转变层三层组成, 其中的电阻转变层为各种介质薄膜材料, 它在外加电压、电流等电信号的作用下会在不同电阻状态之间进行可逆的转变, 电阻状态通常为高、低两种阻态, 在多值存储或忆阻器中则有多种电阻态。图 1 给出了一种双极性导电细丝 (CF) 型 RRAM 器件的直流 (DC) 电压扫描 $I-V$ 曲线示意图以及电阻和细丝的转变过程。大多数情况下, 刚制备得到的 RRAM 器件的材料中缺陷很少, 因而通常表现出具有很高电阻的初始阻态 (IRS), 如图 1(a) 所示, 这时若实施一个电形成 (Forming) 过程, 即给器件施加正电压进行扫描, 当电压增高到 Forming 电压 (V_{Forming}) 时, 器件将转变为低阻态 (LRS)。在此过程中阻变层里产生了缺陷 (金属阳离子或氧阴离子), 导电缺陷连通形成了导电细丝, 进而获得可重复的阻变效应, 如图 1(b) 所示。随后进行负电压扫描, 电压增大至临界值 V_{RESET} 时, 阻变层中导电细丝断裂, 器件从低阻态转变为高阻态 (HRS), 发生 RESET 转变, 如图 1(c) 所示。再次施加正电压扫描, 器件从高阻态转变为低阻态, 导电细丝连通。即为 SET 转变, 如图 1(b) 所示。Forming 过程或 SET 过程通常需要限流 (compliance current, CC) 来防止电流过大造成器件失效, 通常由晶体管、二极管、电阻或测试仪器自带的限流功能来实现。SET 操作又可以称为编程操作, RESET 操作称为擦除操作, SET 的转变电压 V_{SET} 通常低于 Forming 电压 V_{Forming} 。耐受性好的器件, 可多次重复连续执行 SET 和 RESET 转变。通常将电阻转变分为单极性转变和双极性转变两种操作模式, 如图 2 所示。单极性电阻转变是指器件在发生 SET 和 RESET 转变时电压的方向相同, 同为正向电压或者同为负向电压, 只是电压的大小有所不同。通常单极性 RRAM 器件中 SET

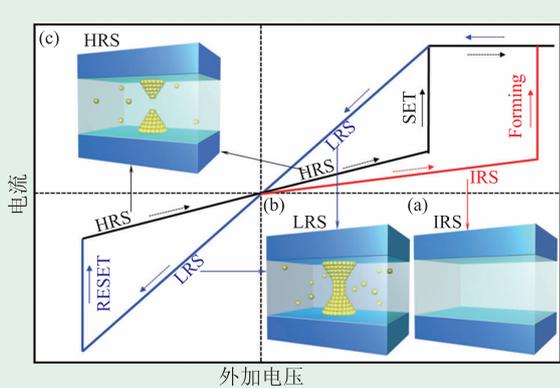


图 1 双极性导电细丝型 RRAM 器件的 $I-V$ 曲线示意图。插图 (a)~(c) 显示了阻变过程中的 3 种不同的电阻状态^[31]

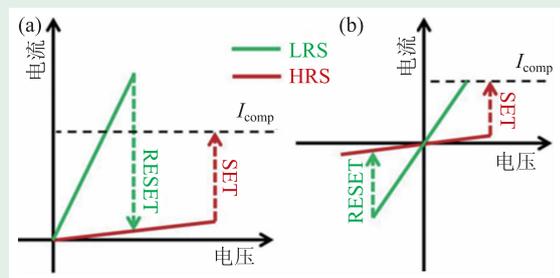


图 2 RRAM 的单极性转变 (a) 和双极性转变 (b)^[32]

过程所需要的电压大于 RESET 过程所需要的电压。双极性电阻转变是指在 SET 和 RESET 转变过程中, 施加的电压的极性是相反的, 即一正一负。此外, 少部分 RRAM 器件也表现出无极性电阻转变, 即器件的 SET 和 RESET 转变过程在任何极性下都可以发生。

电阻转变的机制有很多种, 在第 4 节会详细介绍, 其中最重要的一种就是导电细丝形成和断裂机制。下面介绍细丝阻变机制中的 SET 和 RESET 转变详细过程。

2.1 SET 转变过程

由各种材料构建的各种机制的导电细丝 RRAM 器件, 其 SET 过程在 $I-V$ 曲线、参数统计分布规律^[33-37]等方面都表现出相似的宏观特征。这里用一个具体实例来显示典型的 SET 转变过程。图 3 为 Pt/HfO₂/Pt 结构的 RRAM 器件的直流电压扫描 SET 过程的 $I-V$ 曲线及其对应的不同转变阶段的器件细丝结构示意图。在低电压区 ($I-V$ 曲线 b 点之前的部分), 电流缓慢增长并有一定的波动, 对应于高阻态, 此时在残余细丝(残余细丝由 SET 之前的 RESET 操作所形成)之间存在一个打开的间隙, 间隙中没有导电缺陷(即金属阳离子、氧空位)存在。在曲线的 c—e 点之间, 器件处于中间态, 间隙中逐渐产生导电缺陷, 且存在局部的导电转变和绝缘转变之间的竞争从而使 $I-V$ 曲线产生比较显著的波动, 此时间隙开始逐渐闭合, 细丝开始生长。在曲线的 e 点, 电流突然急剧增大, 这一点通常被标注为 SET 转变点, 对应于间隙的瞬间闭合。最终电流增大到限流值, 并且细丝逐步长粗, 器件到达最终的低阻态。

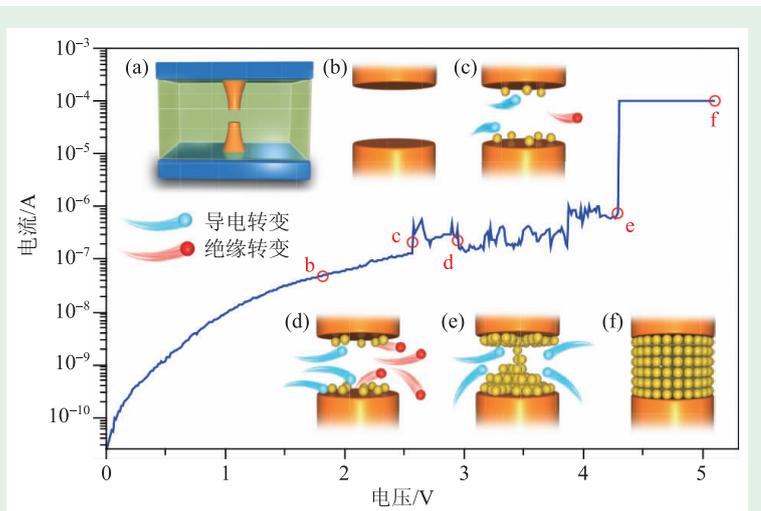


图 3 具有突变型 SET 转变的实验 $I-V$ 曲线及导电细丝生长的不同阶段的细丝结构示意图。(a)为阻变层中具有残余细丝的 RRAM 器件的结构示意图。(b)–(f)为 SET 过程中细丝间隙区在不同阶段的放大结构示意图, 其中(b)为初始高阻态中的间隙的结构; (c)表示细丝生长过程中间隙中的导电单元(比如金属原子或氧空位)逐步增加; (d)表示在细丝形成过程中也会伴随一定的竞争性的导电单元减少, 导电单元的增加和减少会引起电流的波动; (e)表示刚刚形成的只有一个导电单元粗细的导电细丝, 相当于一根量子线; (f)表示在达到稳定限流(I_{cc})后最终形成的完整的导电细丝。值得注意的是, 高阻态下的残余细丝可以看成是保持稳定不变的, 而其间隙的大小会决定 SET 转变的参数, 包括 SET 电压和电流等^[38]

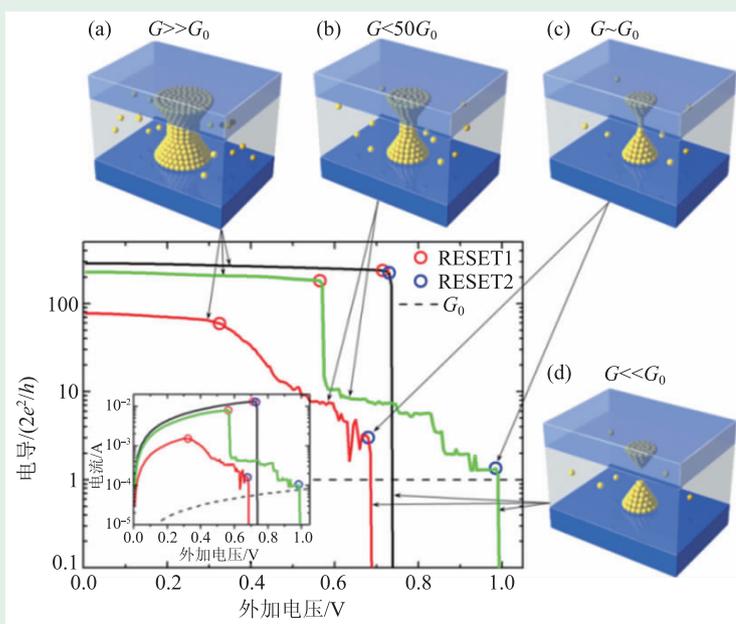


图 4 Pt/HfO₂/Pt 单极性氧空位细丝器件的细丝断裂机制^[39]

2.2 RESET 转变过程

下面接着以上述 Pt/HfO₂/Pt 结构的 RRAM 器件为例来阐述 RESET 的具体转变过程。该器件的

RESET 转变 $I-V$ 曲线具有突变、缓变、台阶跳变 3 类变化(图 4), 相应地, 细丝的断裂过程也有 3 个不同的阶段: 明显变细(图 4(b))、逐渐变细至量子线(图 4(c))、完全断裂(图 4(d))。并且在 RESET 后期, 细丝电导的分布存在一定的以 $G_0=2e^2/h$ 为单位的峰值, 这些电导量子化现象, 表明导电细丝在断裂前具有量子线性性质^[39, 40], 这些现象和规律都可以用热溶解模型统一解释。

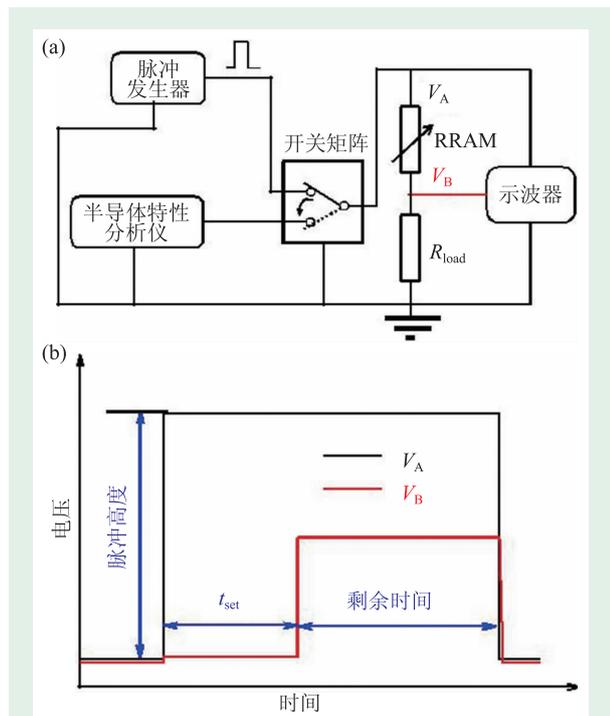


图 5 阻变存储器擦写速度的脉冲测试原理 (a)脉冲测试电路; (b)输入输出脉冲波形示意图

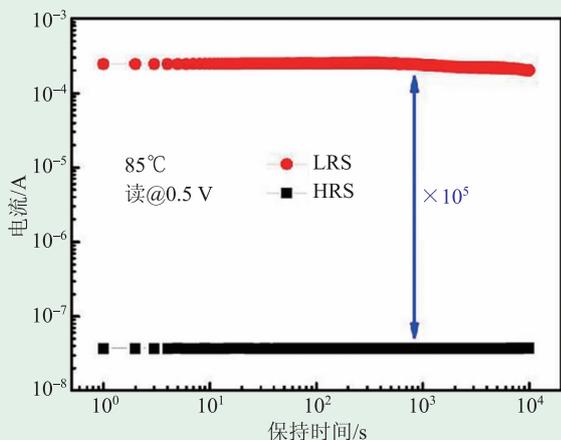


图 6 阻变存储器保持时间

3 阻变存储器的性能参数

(1)转变电压: RRAM 器件电阻状态发生变化的阈值电压, 从高阻态转变到低阻态的电压为 SET 电压(V_{SET}), 从低阻态转变到高阻态的电压为 RESET 电压(V_{RESET})。

(2)转变电流: I_{SET} 为器件由高阻态变为低阻态对应的转变电流, 在 SET 过程中, 通常会设置一个限制电流。对于 RESET 过程来说 I_{RESET} 则是指使器件从低阻态转变到高阻态所需的电流。

(3)电阻状态: 器件在读电压下的电阻值, 分为高阻和低阻两个状态, 分别称为高阻态(HRS)和低阻态(LRS), 也可以称高阻态为关(OFF)态, 低阻态为开(ON)态。

(4)存储窗口: 对于阻变存储器, 存储窗口指器件高低阻态下的电阻比, 即 R_{HRS}/R_{LRS} 。

(5)读写速度: 器件编程/擦除/读操作时所需的最短时间。通常采用脉冲的方式进行擦写速度的测试, 如图 5 所示。目前 RRAM 编程速度基本上在数十到百纳秒之间, 已报道的最快编程速度可达 0.3 ns, 远远超过了 Flash 存储器的擦写速度 (μs 或者 ms)^[41, 42]。

(6)数据保持特性(retention): RRAM 器件在断电后其存储的高、低阻态能够保持的时间。通常非易失存储器的标准为 85 °C 下保持 10 年。图 6 为一个 RRAM 器件数据保持特性的测试结果^[43, 44]。

(7)耐受性(endurance): 耐受性用于表征存储器耐反复擦写的的能力。Flash 存储器能够承受的擦写周期为 10^3-10^7 次。作为新型的存储器, RRAM 的耐受性至少要能够达到与 Flash 相同的数量级甚至更高。图 7 所示为 RRAM 耐受性测试结果, 可以看到 RRAM 的耐受性可达 10^{12} 次, 这远远大于 Flash 存储器的结果^[43]。

(8)均一性: 均一性是指 RRAM 器件在重复擦写时转变参数的波动大小, 这与器件制备的工艺稳定性和可控性有关^[33-37, 45-49]。

(9)微缩性: 微缩性是满足原有 RRAM 器件性

能不退化的情况下尽量缩小器件尺寸以提高存储密度^[50-52]。

4 电阻转变物理机制

从发生电阻转变的空间区域来考虑, 可将电阻转变机制分为整体阻变效应和局域阻变效应两大类^[8]。整体阻变效应是指发生阻变的区域在材料中均匀分布, 产生的原因可能是材料体内的缺陷对电荷的捕获和释放^[53-55], 或是电极与阻变材料界面势垒的变化^[56]。这类RRAM器件的高、低阻态电阻都与器件的面积有关。相应地局域阻变效应是指材料中部分区域发生阻变的现象, 材料中有导电能力较强的导电细丝形成, 这类RRAM器件的低阻态电阻几乎与器件面积无关, 因此具有更好的可微缩性, 目前观测到的导电细丝尺寸最小可至几纳米^[57], 并且大部分RRAM器件都表现出细丝阻变机制, 因此本文主要介绍和分析细丝阻变机制。

导电细丝电阻转变机制得到了RRAM研究领域的广泛认可。R. Waser^[6]将其分成三大类: (1)金属阳离子的氧化还原反应主导的电化学金属化机制(electrochemical metallization, ECM); (2)氧离子的氧化还原反应主导的化合价变化机制(valence change mechanism, VCM); (3)热化学机制(thermochemical mechanism, TCM)。

4.1 电化学金属化机制(ECM)

电化学金属化机制主要存在于固态电解质类型的RRAM中, 这类存储器的电极材料, 通常一端为易氧化金属电极(如Ag、Cu、Ni等), 另一端为惰性金属电极(Pt、Pd、W、IrO等)。其电阻转变机制为: 在电激励下固态电解质薄膜中会形成或破灭金属性的导电细丝, 导电细丝主要成分是易氧化电极(Ag或Cu)材料。如图8所示, 导电细丝的生长过程可以分为三步^[6]: (1)在器件的易氧化电极上(如Ag、Cu等)施加正电压时, 电极中的金属原子(M)被氧化, 发生氧化反应($M - ze \rightarrow M^{z+}$), 产生带 z 个正电荷的金属离子(M^{z+}); (2)在

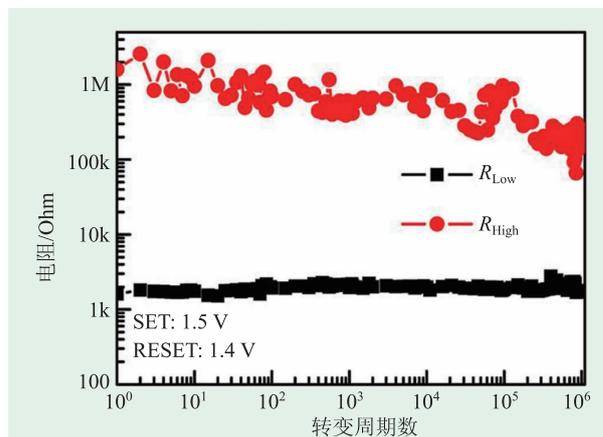


图7 阻变存储器的耐受性测试

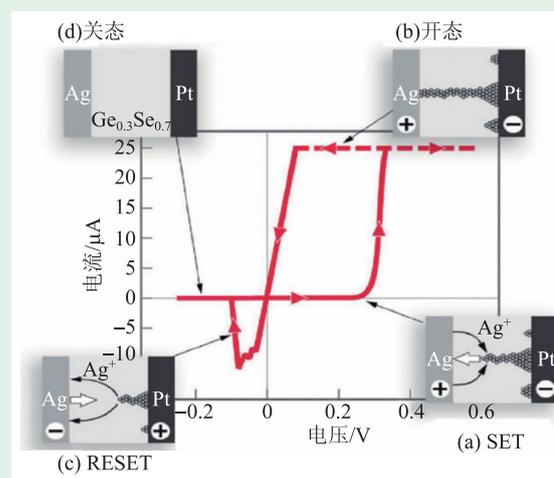


图8 Ag/Ag—Ge—Se/Pt结构电化学金属化器件的典型 $I-V$ 特性, 开态电导由一个25 mA的限流所限制, 插图(a)—(d)为转变过程中细丝的不同阶段^[6]

电场的作用下 M^{z+} 离子向阴极(如Pt、W等)移动; (3)到达阴极后, M^{z+} 离子得到电子发生还原反应 $M^{z+} + ze \rightarrow M$, 还原得到的 M 原子在阴极处沉积, 构成沉淀体, 该过程与电镀过程相似, 故被称为电镀效应。随着电镀效应的持续进行, 金属性的沉淀体将最终到达阳极, 形成导电通道, 从而使器件由高阻态转变成低阻态(SET过程)。而若在易氧化电极上加负偏压, 相同的氧化还原过程会发生在金属性的导电细丝上, 进而使导电细丝溶解并断裂, 器件由低阻态转变为高阻态(RESET过程)。此类阻变存储器的电阻转变现象常与所加电压的极性有关, 即在相反的电极电压下才能实现SET和RESET过程^[6]。图9显示了Cu/ZrO₂/Pt器件的细丝生长的动态过程。

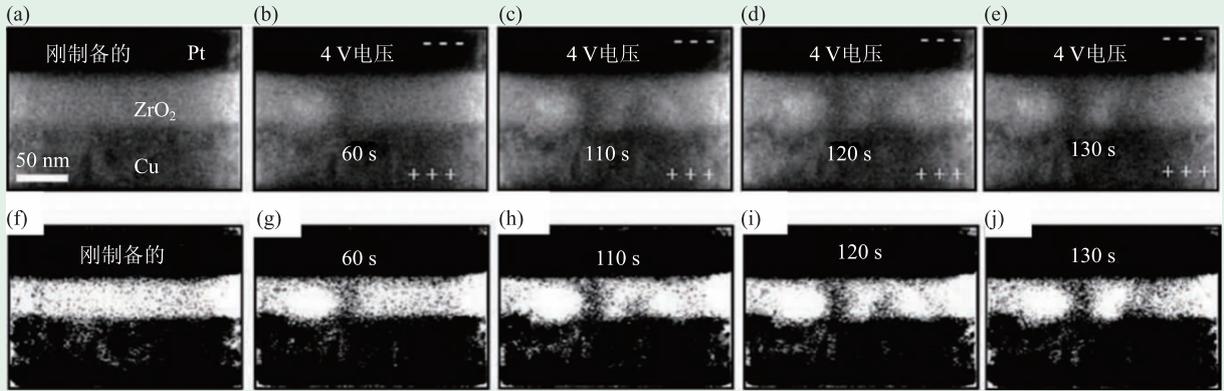


图9 细丝生长的动态过程 (a)–(e)Cu/ZrO₂/Pt 器件的细丝生长动态过程的TEM照片；(f)–(j)从图(a)–(e)的原始TEM图片转换得到的黑白图片^[58]

4.2 化合价变化机制(VCM)

与ECM模型类似，VCM模型也与离子的电化学反应和电迁移过程有关，区别在于，ECM模型是易氧化金属离子(Cu或Ag)发生电化学反应，而VCM模型则是过渡族金属氧化物自身存在的与氧相关的缺陷(如氧离子或氧空位)发生电化学反应^[6]。过渡族金属氧化物中的金属离子常以多种价态存在，以TiO₂为例，在TiO₂晶格结构中可能会由于Ti⁴⁺和Ti³⁺离子的存在，使得TiO₂薄膜中

出现非化学计量配比的Ti_nO_{2n-1}(一般n为4或5)相，即Magnéli相^[59]。含有大量氧空位的Ti_nO_{2n-1}薄膜的导电能力远高于TiO₂薄膜^[59]。此类RRAM器件的电阻转变机理也被归为导电细丝的形成和破灭，其导电细丝的主要成分是富含氧空位的非化学配比的过渡族金属氧化物薄膜。

以Pt/TiO₂/Pt结构为例(图10)。在器件的上电极加正偏压时，过渡族金属氧化物在强电场激励下会产生一些带正电的氧空位(V_o⁺)，这种氧空位会在电场的作用下向阴极迁移，到达阴极后与电子结合，形成不带电的氧空位(V_o)，最终形成由氧空位组成的导电通道。当加相反的偏压时，靠近阴极的V_o能够从电极中捕获到一个O²⁻，从而使得导电细丝溶解并断裂。

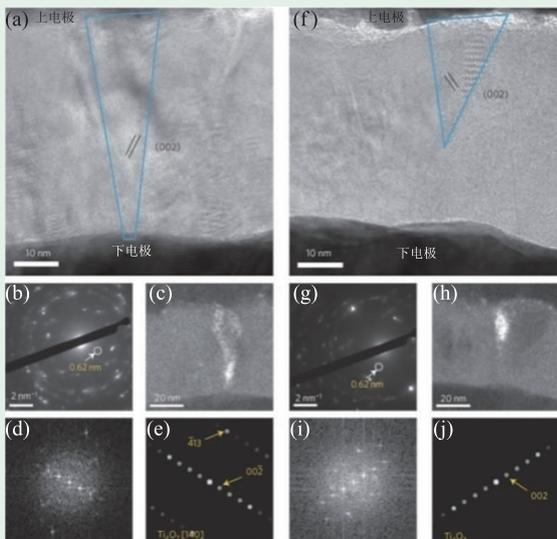


图10 Pt/TiO₂/Pt 器件中的Magnéli相(Ti_nO_{2n-1})导电细丝HRTEM照片 (a)–(e)完全连通的导电细丝的高分辨形貌、选区电子衍射花样、暗场照片、TiO₂高分辨照片的快速傅里叶变换衍射花样、布洛赫波方法模拟得到的衍射花样；(f)–(j)未完全连通导电细丝的对应结果^[59]

4.3 热化学机制(TCM)

热化学机制主要针对单极电阻转变现象提出，这种现象经常出现在一些过渡族金属氧化物中，如NiO、CoO、TiO_x、MnO_x等。这类氧化物的初始状态通常为高阻态，其Forming过程是：氧化物薄膜在强电场的作用下产生一些晶格缺陷以及由氧化物分解后得到的氧空位或者金属空位缺陷，在强电场的作用下这些缺陷会在氧化物薄膜中渗透并形成一些由缺陷组成的连接上下电极的局域性导电通道，使器件由高阻态转变为低阻态。在Forming过程中需要设置限制电流来防止氧化物薄膜被永久性的击穿。随后，重新使用同

方向的电压对器件进行扫描(不限流),这时由于薄膜中的电流主要通过尺寸很小的局域性导电通道进行传输,并且由于没有进行限流,将产生大量的焦耳热,使得导电通道附近的氧化物的温度急剧上升,并最终导致导电细丝熔断,使得器件重新回到高阻状态(图4)。当再加一个限流的同方向电压扫描时,熔断的细丝将在电场作用下重新连接,使得器件重新由高阻态变成到低阻态,这就是RESET和SET过程。由于SET和RESET过程类似于电路中保险丝的连接和熔断的过程,因此这种机制又被称为熔丝与反熔丝机制。

5 阻变过程中的物理效应

纳米尺度下材料的微观结构和能带结构会发生变化,因此,阻变存储器在电阻转变过程中会表现出一些新奇的物理现象,例如,可动离子会形成内嵌的纳米结构(纳米团簇、纳米异质结、纳米磁畴等),进而产生一些物理效应,如量子效应、光电效应、磁电效应等。

5.1 量子效应

氧空位细丝和金属细丝机制,本质上都是原子的局域移动和再分布,因此,通过特定的操作方式可以将ECM、TCM、VCM器件在阻变过程中形成的导电细丝调控至原子尺度,令器件表现出量子尺寸效应。下面介绍3种器件中的电导量子化效应。

中国科学院微电子研究所刘明、龙世兵等人揭示了单极性氧空位细丝器件(TCM器件)中导电细丝热熔解断裂机制及量子化效应^[39, 40],观测到Pt/HfO₂/Pt器件在RESET后期呈现一系列以量子电导 $G_0=2e^2/h$ 为单位的量子化电导行为(图11)。通过参数统计分析、低温输运特性测试、第一性原理计算等,进一步揭示了器件的室温量子化电导效应的机理。

中国科学院微电子研究所刘明院士课题组在1R器件电流扫描操作模式^[60, 61]的基础上,进一步

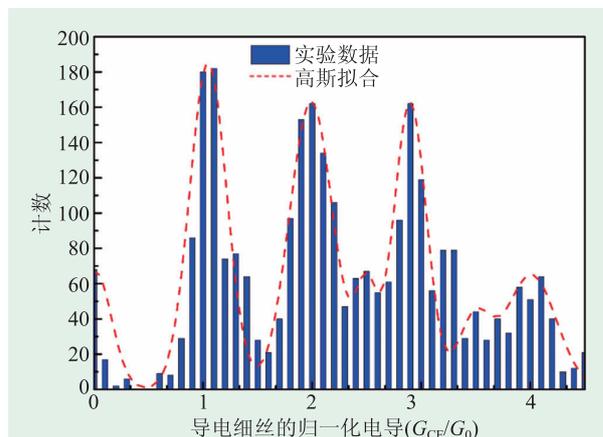


图11 Pt/HfO₂/Pt RRAM器件在100次RESET操作中的归一化电导的柱状分布图,红虚线为柱状图的高斯拟合线,显示了电导峰位于量子电导($G_0=2e^2/h$)的整数和半整数倍位置^[38]

发展了1T1R结构的晶体管栅压扫描操作模式^[62],在1T1R结构的Cu/HfO₂/Pt器件中观测到了Cu金属导电细丝的分立式生长、量子电导形成、形成完整导电通道的整个过程,从而在原子尺度揭示了导电通道生长的精细动力学过程^[63]。通过HRTEM直接观察到器件中形成的导电细丝,细丝中的Cu浓度从中心向边缘逐渐降低。这些实验观测和分析结果为金属细丝RRAM器件的阻变机制提供了一个清晰完整的物理图像。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所通过对Nb/ZnO/Pt器件进行适当的SET和RESET操作,即采用不同的限流和不同的电压扫描范围,观测到电导的分布在量子电导 $G_0=2e^2/h$ 的整数倍或半整数倍位置存在显著的峰值,呈现一系列电导量子化行为(图12)^[64]。结合导电原子力显微镜(C-AFM)纳米尺度局域导电图像、低阻态器件的低温输运特性以及宏观电学参数的统计分析,证明室温量子电导效应与离散的量子化导电通道有关。通过对阻变功能层中电场分布的模拟,发现减小顶电极面积可以极大地增强固体介质中的电场强度,从而达到使金属离子加速向顶电极定向移动的目的。相应地,在制备金属/氧化钨/金属三明治结构器件时预先施加局域电场,控制金属离子向电场增强的区域移动,诱导导电细丝优先在该位置处形核、生长并构建单个金属纳米点接触结构,最终精确、连续地获得了 $G_0\sim 10G_0$ 的绝

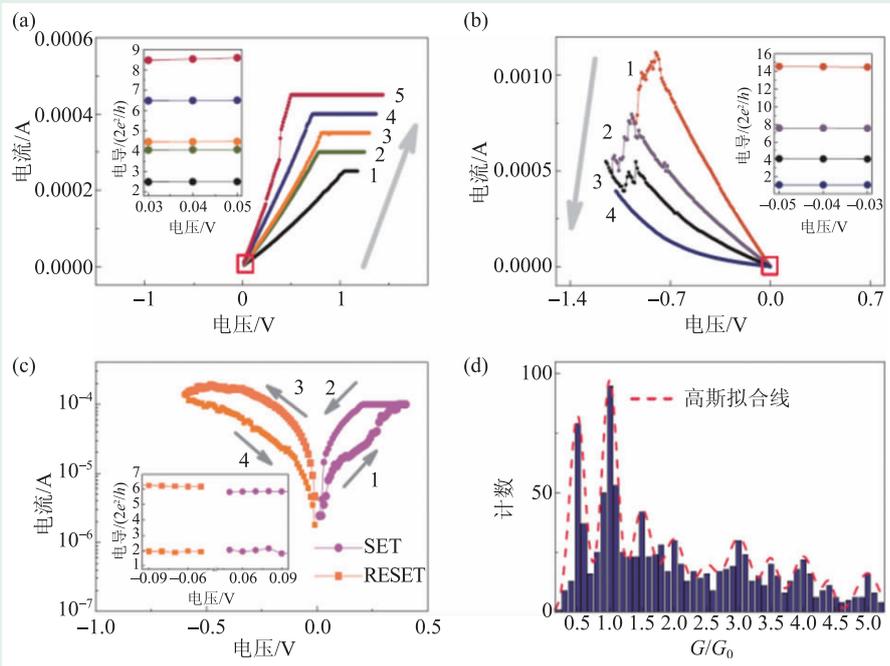


图12 Nb/ZnO/Pt 器件中的电导量子化效应 (a)SET 过程中采用不同限流得到的 $I-V$ 曲线; (b)RESET 过程中采用不同电压扫描范围测量得到的 $I-V$ 曲线((a)和(b)的插图为 0.03 V、0.04 V、0.05 V 读电压下测得的相应电导值); (c)两个分立量子电导态之间的双极性电阻转变, 插图为低电压下读出的相应电导值; (d)大量 SET 和 RESET 操作后在 0.03 V 读电压下记录的电导值的柱状分布图, 虚线为相应的高斯拟合线^[64]

大部分量子化电导, 解决了金属导电细丝的生长与通断过程中存在的随机性、器件阻态离散度大的问题, 进一步推进了阻变存储器的发展。

在 VCM 器件的电阻转变过程中也发现了电导量子化现象。清华大学在 (Ti, Ta, W)/Ta₂O₅/Pt 器件中通过直流电压扫描和脉冲操作方法在 SET 和 RESET 过程中都观测到了氧空位细丝的电导量子化效应^[65]。

上述研究表明, 通过电学操作等手段可以控制导电细丝的直径, 并使其降低至原子尺寸, 使器件的电导值表现为单原子接触时的电导值 G_0 的整数倍。三种电学操作方法为: (1)直流电压扫描, 控制 SET 过程中的限流、RESET 过程中的停止电压; (2)直流电流扫描, 适于 SET 过程中细丝生长的精细控制; (3)脉冲操作, 调控电压脉冲的幅值、脉冲的宽度以及相邻电压脉冲间的时间间隔。通过这些操作方法, 可以实现电导量子化台阶的精确控制。RRAM 器件的 SET 和 RESET

连续性转变表现出的独特电阻记忆特性也可以模拟人类大脑中神经突触的权重变化行为, 在类神经网络智能计算等方面具有巨大的应用潜力。

5.2 磁电效应

磁阻随机存储器 (MRAM) 也是一类新兴的非易失性阻变存储技术, 因其具有读写速度快、耐受性和集成度高等优点受到了学术界和产业界的广泛关注。若能同时操控电子的电荷和自旋两种属性, 构造新型存储器, 将大大提高信息存储器件的效率, 于是人们考虑将磁效应引入到 RRAM 中

来, 在 RRAM 中获得磁电耦合效应。RRAM 中的磁电耦合效应具体包括以下几种类型:

(1)阻变效应与磁调制效应通过氧空位进行耦合或通过磁性导电细丝进行耦合。这种耦合能够在同一个器件中实现阻态和铁磁性的可控调制, 获得新型多功能存储器件。具体包括两种耦合方式: 以磁性金属细丝为载体, 细丝的形成和断裂分别对应于不同的阻态和磁性^[66]; 以氧空位为载体, 氧空位含量的高低对应低/高阻态和强/弱磁性^[67-74]。南京大学开展了 Au/NiO/Pt 单极性阻变器件的磁性研究, 发现金属 Ni 细丝导致高低阻态和磁性的变化^[66]。清华大学报道了双极性 Pt/Co: ZnO/Pt 阻变器件中氧空位细丝导致高低阻态和磁性的变化, 并定性地分析了磁性变化的机制^[73]。

(2)铁磁性导电细丝与反铁磁性氧化物阻变材料的交换耦合^[75]。韩国浦项科技大学的研究人员研究了 Pt/NiO/Pt 单极性阻变器件的高低阻态

和磁性变化及其联系,器件在高阻态具有反铁磁性,在低阻态则转变为铁磁性,表明铁磁性Ni细丝和反铁磁性NiO阻变材料之间存在交换偏置效应^[75]。

(3)阻变效应与隧道磁电阻效应(TMR)^[76-78]或巨磁电阻效应(GMR)^[79]的耦合。山东大学的研究人员利用CoO—ZnO纳米组分薄膜作为势垒层,在Co/CoO—ZnO/Co双极性阻变器件结构中同时获得了大的阻变/忆阻效应和隧道磁电阻效应^[76]。高阻态器件在室温下的TMR达到8%;低阻态下则没有TMR现象。他们认为氧离子迁移导致CoO_{1-x}层的金属绝缘体发生转变从而导致阻态的转变,并提出了自旋忆阻器的概念。另外,美国Nebraska大学的研究人员生长了具有磁性隧道结的纳米线,并证实了电致阻变和磁致阻变的共存^[78]。

(4)阻变效应与各向异性磁电阻效应(AMR)的耦合^[80]。AMR效应是指磁性材料中电阻随电流方向和磁化方向之间的夹角变化而改变的现象,广泛存在于各种磁性材料中,与其他自旋相关的磁电阻效应(如TMR、GMR等)不同,其微观根源是自旋轨道耦合作用诱导的电子态密度及自旋相关散射的各向异性。日本学者在Ni/TiO₂/Pt器件中观测到了低阻态导电细丝的AMR效应,结合电阻温度系数测量和透射电镜能谱测量,证实了Ni细丝的反铁磁性^[80]。中国科学院微电子研究所也在磁性金属细丝器件中观测到了类似的AMR效应。

(5)通过电场诱导离子输运以调控阻变介质磁化方向。中国科学院宁波材料技术与工程研究所李润伟等人提出了在纳米尺度下通过电场诱导离子输运^[81]来调控铁氧体材料磁化方向的方法。第一性原理计算结果表明,具有Fe缺陷的CoFe_{2-x}O₄材料中的Co离子可以在电场作用下发生迁移与重排,从而诱导单向磁各向异性。在实验上,利用扫描探针技术在纳米尺度上对CoFe_{2-x}O₄薄膜材料施加电压,并原位观测其微区磁畴的演变规律,证实了外加电场能够使CoFe_{2-x}O₄的磁化方向发生非易失性的可逆翻转,且功耗仅为0.1 pJ/bit,从而在

纳米尺度下实现了电场对磁学性能的调控^[82, 83]。这种电控磁的方法无需低温环境以及磁场的辅助,具有可局域化和低功耗的特点,为高效自旋电子器件(如高密度、低能耗电写磁读存储器)的研究提供了一种新途径。

5.3 光电效应

李润伟等人发现阻变前后功能层的荧光光谱发生显著变化,证实电场作用下的氧化还原反应改变了材料体系的能带结构和电荷传输模式,从而影响体系的阻变行为。他们进一步提出了利用光照和电场协同作用对金属—氧化物半导体肖特基结的能带结构和电阻状态进行精准调控从而研发多功能阻变器件的方法。实验发现,光照和电场能够连续可逆地改变CeO_{2-x}/AlO_y/Al界面缺陷的电荷俘获状态,从而有效改变器件能级结构并获得电场可擦除的可持续光电导效应。该效应对于光照时间、强度以及频谱范围的响应均具有较高的灵敏度。在此基础上,设计了一种新型信息处理与存储器件^[84, 85],利用其对光束强度和颜色双重响应的特性实现了光—电二位数字信号的解码;利用器件阻态对所施加的光脉冲个数的线性响应特性,实现了光电信号的计数和数值运算;利用阻变效应和光电导效应协同调控器件阻态,根据光/电输入信号和电阻输出信号之间的对应关系,实现了与、或、非三种逻辑门之间的可重构操作。另外,由于该光电导效应具有可持续性,上述解码及运算结果能够直接存储在同一器件中。

6 阻变存储器的集成和产业化前景

全球知名咨询公司麦肯锡最早提出“大数据(big data)”时代到来,称:“数据,已经渗透到当今每一个行业和业务职能领域,成为重要的生产因素。人们对于海量数据的挖掘和运用,预示着新一波生产率增长和消费者盈余浪潮的到来。”大数据在物理学、生物学、环境生态学等领域以

及军事、金融、通讯等行业存在已有时日，近年来因为互联网和信息行业的发展而引起人们更广泛的关注。进入2012年，大数据一词越来越多地被提及，人们用它来描述和定义信息爆炸时代产生的海量数据，并命名与之相关的技术发展与创新。数据正在迅速膨胀并变大，它决定着企业的未来发展，虽然很多企业可能并没有意识到数据爆炸性增长带来的隐患，但是随着时间的推移，人们将越来越多地意识到数据的重要性。截止到2012年，数据量已经从TB(1024 GB=1 TB)级别跃升到PB(1024 TB=1 PB)、EB(1024 PB=1 EB)乃至ZB(1024 EB=1 ZB)级别。国际数据公司(IDC)的研究结果表明，2008年全球产生的数据量为0.49 ZB，2009年的数据量为0.8 ZB，2010年增长为1.2 ZB，2011年的数量更是高达1.82 ZB，相当于全球每人产生200 GB以上的数据。而到2012年为止，人类生产的所有印刷材料的数据量是200 PB，全人类历史上说过的所有话的数据量大约是5 EB。而到了2020年，全世界所产生的数据规模将达到今天的44倍。

大数据时代的到来，无疑又是一次历史性的变革。每一次重大的变革既会给社会带来难得的机遇，同时也对某些领域产生巨大的冲击。而对于存储器行业而言，正面临着前所未有的挑战，大量的数据的存储与计算都依赖于高性能高密度的存储器作为保障。传统的存储器(包括闪存)正在为此做出改变，而新型存储器也正悄然崛起。以阻变存储器为代表的新型存储器的发展趋势为：超大容量、超高密度的信息存储和超快信息传输速度及超高可靠性与环境适应性。未来，存储器行业会呈现一个百花齐放的景象，新型存储器会不断地崛起。

RRAM技术因为简单的两端器件的特点近年来得到了产业界的大力关注，特别是过渡金属氧化物RRAM在近两年内得到包括三星、夏普等国际重要大公司同时力推。从2005年起，在日本新能源产业技术综合开发机构(NEDO)资助下，夏普、ULVAC、大阪大学、产业技术综合研究所4家开始合作开发RRAM。欧洲的IMEC和STMi-

croelectronics等机构合作进入了这个方向的研究。三星公司2007年报道了采用Ti掺杂NiO组成的双层1D1R型结构 8×8 阵列来演示RRAM高密度集成。台湾工研院在2009年的IEDM会议上报道了采用台积电(TSMC)0.18 μm 标准工艺成功制备的存储密度为1 kb的RRAM阵列电路^[86]。2010年国际固态电路会议(ISSCC)上美国的Unity Semiconductor报道了90 nm工艺制造的64 Mb测试芯片^[87]。在2013年的ISSCC会议上美国闪迪(Sandisk)公司和日本东芝公司联合报道了24 nm工艺制造的32 Gb RRAM测试芯片^[88]。2014年美光公布了27 nm基于CMOS工艺制造的单颗容量16 Gb阻变存储器原型，但目前距离量产仍有较大距离。2015年初美国Crossbar公司宣布其阻变存储器开始进入商业化阶段，加速进行容量更大的下一代阻变存储器研发。美国美光和日本索尼也在开展阻变存储器的联合研发。现在正在研发中的三维阻变存储器瞄准的是混合存储架构中的存储级内存(SCM)应用，用于弥补固态硬盘(SSD)和DRAM之间读取速度巨大的差距，进一步发展目标是取代SSD和硬盘。这些研究成果正促进着RRAM技术的成熟和商用化。

中国科学院微电子研究所刘明院士课题组在前期解决了材料和结构对器件性能的影响规律、电阻转变的物理机理等关键科学问题的基础上，与企业合作长期开展存储器集成技术的开发。在中国内地规模最大、技术最先进的集成电路晶圆制造企业中国芯国际集成电路制造有限公司(SMIC)生产线上完成RRAM外围电路的研制，在实验室环境中成功开发了RRAM阵列与外围电路的混合集成的工艺，实现了RRAM集成关键技术突破，研制成功基于 HfO_2 材料的1 kb RRAM电路。这种集成工艺方案一方面为企业生产提供了前期技术储备，另一方面也建立了可供多种新材料、新结构器件与大生产CMOS集成的验证实验平台。基于研制的1 kb RRAM电路，系统开展了RRAM可靠性的研究。该课题组近年来针对RRAM的三维集成技术也开展了大量的研究工作^[89-96]。从2016年开始，与中芯国际针对28 nm嵌入式阻变式存储

器技术进行了联合开发,并取得显著进展,验证了RRAM技术在嵌入式应用场景的可行性与先进性,后续将进一步深入合作,推进RRAM技术的嵌入式应用。

7 结论

本文介绍了RRAM的基本工作原理和物理机制,以及RRAM中的一些物理效应,并回顾和分析了RRAM技术在大数据时代的产业研发进展和前景。RRAM作为一个新兴的研究方向和存储候

选技术,已在独立式和嵌入式存储领域展现了显著的应用价值。另外,RRAM也在基于存储技术的新功能电路(包括非易失逻辑、可重构编程、内容可寻址存储器、代码存储、逻辑运算)领域具有很好的应用潜力。此外,阻态连续可调的阻变存储器(也称为忆阻器)也具有类似神经突触的可塑性,因此忆阻器及其集成阵列在并行处理、类脑计算等方面也初步表现出很好的应用前景。

致谢 特别感谢罗庆博士在产业化前景部分的撰写中提供的帮助。

参考文献

- [1] Kahng D, Sze S M. Bell System Technical Journal, 1967, 46:1288
- [2] Sze S M. Non-volatile semiconductor memory in retrospect and prospect. Proceeding of the International Symposium on Nonvolatile Memory, 2012
- [3] Bez R, Camerlenghi E, Modelli A *et al.* Proceedings of the IEEE, 2003, 91(4):489
- [4] Pavan P, Bez R, Olivo P *et al.* Proceedings of the IEEE, 1997, 85(8):1248
- [5] Li Y, Long S B, Liu Q *et al.* Small, 2017, 1604306
- [6] Waser R, Dittmann R, Staikov G *et al.* Advanced Materials, 2009, 21(25-26):2632
- [7] Waser R, Aono M. Nat. Mater., 2007, 6(11):833
- [8] Sawa A. Materials Today, 2008, 11(6):28
- [9] Yang Y, Lu W. Nanoscale, 2013, 5(21):10076
- [10] Hui F, Grustan-Gutierrez E, Long S *et al.* Advanced Electronic Materials, 2017, 3:1600195
- [11] Valov I, Waser R, Jameson J R *et al.* Nanotechnology, 2011, 22(25):254003
- [12] Valov I. Chem. Electro. Chem., 2014, 1(1):26
- [13] Wong S P H, Lee H Y, Yu S *et al.* Proceedings of the IEEE, 2012, 100(6):1951
- [14] Burr G W, Kurdi B N, Scott J C *et al.* IBM Journal of Research and Development, 2008, 52(4/5):449
- [15] Yang J J, Inoue I H, Mikolajick T *et al.* MRS Bulletin, 2012, 37(02):131
- [16] Tian X, Wang L, Li X *et al.* Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 2013, 56(12):2361
- [17] Szot K, Rogala M, Speier W *et al.* Nanotechnology, 2011, 22(25):254001
- [18] Pan F, Chen C, Wang Z S *et al.* Progress in Natural Science: Materials International, 2010, 20:1
- [19] Shang D S, Sun J R, Shen B G *et al.* Chinese Physics B, 2013, 22(6):067202
- [20] Lin W P, Liu S J, Gong T *et al.* Advanced Materials, 2014, 26(4):570
- [21] Li Y, Long S, Liu Q *et al.* Chinese Science Bulletin, 2011, 56(28-29):3072
- [22] Lanza M. Materials, 2014, 7(3):2155
- [23] Jeong D S, Thomas R, Katiyar R S *et al.* Reports on Progress in Physics, 2012, 75(7):076502
- [24] Kim K M, Jeong D S, Hwang C S. Nanotechnology, 2011, 22(25):254002
- [25] Aono M, Hasegawa T. Proceedings of the IEEE, 2010, 98(12):2228
- [26] Hino T, Hasegawa T, Terabe K *et al.* Science and Technology of Advanced Materials, 2011, 12(1):013003
- [27] Hasegawa T, Terabe K, Tsuruoka T *et al.* Advanced Materials, 2012, 24(2):252
- [28] Akinaga H, Shima H. Proceedings of the IEEE, 2010, 98(12):2237
- [29] Hu S G, Wu S Y, Jia W W *et al.* Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2014, 6(9):729
- [30] Zhu X J, Shang J, Li R W. Frontiers of Materials Science, 2012, 6(3):183
- [31] Li Y, Long S, Liu Y *et al.* Nanoscale Research Letters, 2015, 10(1):420
- [32] Pan F, Gao S, Chen C *et al.* Materials Science and Engineering: R: Reports, 2014, 83:1
- [33] Long S B, Cagli C, Ielmini D *et al.* IEEE Electron Device Letter, 2011, 32(11):1570

- [34] Long S B, Lian X J, Cagli C *et al.* IEEE Electron Device Letter, 2013, 34(8):999
- [35] Long S B, Lian X J, Ye T C *et al.* IEEE Electron Device Letter, 2013, 34(5):623
- [36] Zhang M Y, Wang M, Wang G M *et al.* IEEE Electron Device Letter, 2015, 36(12):1303
- [37] Zhang M Y, Long S B, Wang G M *et al.* Applied Physics Letters, 2014, 105(19):193501
- [38] Li Y, Zhang M Y, Long S B *et al.* Scientific Reports, 2017. DOI:10.1038/s41598-017-11165-5, 于9月11日在线出版
- [39] Long S, Perniola L, Cagli C *et al.* Scientific Reports, 2013, 3:2929
- [40] Long S, Lian X, Cagli C *et al.* Applied Physics Letters, 2013, 102(18):183505
- [41] Hosoi Y, Tamai Y, Ohnishi T *et al.* High speed unipolar switching resistance RAM (RRAM) technology. Electron Devices Meeting, 2006. IEDM'06. International. IEEE, 2006:1-4
- [42] Park J, Jo M, Lee J *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2011, 32(1):63
- [43] Chen Y Y, Goux L, Clima S *et al.* IEEE Transactions on Electron Devices, 2013, 60(3):1114
- [44] Cheng C H, Tsai C Y, Chin A *et al.* Electron Devices Meeting (IEDM), 2010 IEEE International, IEEE, 2010:19.4.1
- [45] Gao B, Zhang H W, Yu S *et al.* Oxide-based RRAM: Uniformity improvement using a new material-oriented methodology. IEEE Symposium on VLSI Technology, 2009:30
- [46] Shin J, Park J, Lee J *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2011, 32(7):958
- [47] Long S B, Cagli C, Ielmini D *et al.* Journal of Applied Physics, 2012, 111:074508
- [48] Wang G M, Long S B, Yu Z A *et al.* Applied Physics Letters, 2015, 106(9):092103
- [49] Wang G M, Long S B, Yu Z A *et al.* Nanoscale Research Letters, 2015, 10:39
- [50] Lee M J, Lee C B, Lee D *et al.* Nature Materials, 2011, 10(8):625
- [51] Long S B, Liu Q, Lv H B *et al.* Applied Physics A, 2011, 102:915
- [52] Niu J, Zhang M, Li Y *et al.* Journal of Vacuum Science & Technology B, 2016, 34(2):02G105
- [53] Liu Q, Guan W, Long S *et al.* Applied Physics Letters, 2008, 92(1):012117
- [54] Kim S, Jeong H Y, Choi S Y *et al.* Applied Physics Letters, 2010, 97:033508
- [55] Liu C Y, Wu P H, Wang A *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2005, 26(6):351
- [56] Tsui S, Baikalov A, Cmaidalka J *et al.* Applied Physics Letters, 2004, 85(2):317
- [57] Lee M J, Han S, Jeon S H *et al.* Nano Letters, 2009, 9(4):1476
- [58] Liu Q, Sun J, Lv H *et al.* Advanced Materials, 2012, 24(14):1844
- [59] Kwon D H, Kim K M, Jang J H *et al.* Nature Nanotechnology, 2010, 5(2):148
- [60] Lv H B, Liu Q, Li Y T *et al.* Self-rectifying bistable resistor for advanced memory application. International Memory Workshop (IMW), 2013. p.182-183
- [61] Lian W, Lv H, Liu Q *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2011, 32(8):1053
- [62] Liu H, Lv H, Yang B *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2014, 35(12):1224
- [63] Lv H, Xu X, Sun P *et al.* Scientific Reports, 2015, 5:13311
- [64] Zhu X, Su W, Liu Y *et al.* Advanced Materials, 2012, 24(29):3941
- [65] Chen C, Gao S, Zeng F *et al.* Applied Physics Letters, 2013, 103(4):043510
- [66] Xiong Y Q, Zhou W P, Li Q *et al.* Applied Physics Letters, 2014, 105(3):032410
- [67] Xu Z, Gao M, Yu L *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(20):17823
- [68] Ren S X, Sun G W, Zhao J *et al.* Applied Physics Letters, 2014, 104(23):232406
- [69] Wang X L, Ku P S, Shao Q *et al.* Applied Physics Letters, 2013, 103(22):223508
- [70] Chen G, Peng J J, Song C *et al.* Journal of Applied Physics, 2013, 113(10):104503
- [71] Thakare V, Xing G, Peng H *et al.* Applied Physics Letters, 2012, 100(17):172412
- [72] Rubi D, Marlasca F G, Reinoso M *et al.* Materials Science and Engineering: B, 2012, 177(6):471
- [73] Chen G, Song C, Chen C *et al.* Advanced Materials, 2012, 24(26):3515
- [74] Chen Y, Lian G, Xiong G *et al.* Applied Physics Letters, 2011, 98(23):232513
- [75] Son J Y, Kim C H, Cho J H *et al.* ACS Nano, 2010, 4(6):3288
- [76] Li Q, Shen T T, Cao Y L *et al.* Scientific Reports, 2014, 4:3835
- [77] Teixeira J M, Ventura J, Fermento R *et al.* Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(10):105407
- [78] Sokolov A, Sabirianov R, Sabirianov I *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(48):485303
- [79] Pertsev N A, Kohlstedt H. Nanotechnology, 2010, 21(47):475202
- [80] Otsuka S, Hamada Y, Shimizu T *et al.* Applied Physics A, 2014,

118(2):613

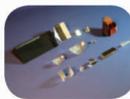
- [81] Zhu X, Ong C S, Xu X *et al.* Scientific Reports, 2013, 3: 1084
- [82] Zhu X, Zhou J, Chen L *et al.* Advanced Materials, 2016, 28(35): 7658
- [83] Chen X, Zhu X, Xiao W *et al.* ACS Nano, 2015, 9(4): 4210
- [84] Tan H, Liu G, Zhu X *et al.* Advanced Materials, 2015, 27(17): 2812
- [85] Tan H, Liu G, Zhu X *et al.* Advanced Materials, 2015, 27(17): 2797
- [86] Chen Y S, Lee H Y, Chen P S *et al.* Highly scalable hafnium oxide memory with improvements of resistive distribution and read disturb immunity. IEEE International Electron Devices Meeting, 2009. 95-98
- [87] Christophe C J, Siau C H, Lim S F *et al.* A 0.13 μm 64Mb multi-layered conductive metal-oxide memory. IEEE International Solid State Circuits Conference, 2010. 259-261
- [88] Liu T, Yan T H, Scheuerlein R *et al.* IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2014, 49(1): 140
- [89] Luo Q, Xu X, Liu H *et al.* Demonstration of 3D vertical RRAM with ultra low-leakage, high-selectivity and self-compliance memory cells. IEEE International Electron Devices Meeting, 2015. 10.12.11—10.12.14
- [90] Luo Q, Xu X, Liu H *et al.* Cu BEOL compatible selector with high selectivity ($>10^7$), extremely low off-current ($\sim\text{pA}$) and high endurance ($>10^{10}$). IEEE International Electron Devices Meeting, 2015. 10.14.11—10.14.14
- [91] Xu X, Luo Q, Gong T *et al.* Fully CMOS compatible 3D vertical RRAM with self-aligned self-selective cellenabling sub-5nm scaling. IEEE Symposium on VL-SI Technology, 2016: 81
- [92] Li Y, Lv H, Liu Q *et al.* Nanoscale, 2013, 5(11): 4785
- [93] Zhang K, Long S, Liu Q *et al.* Science China Technological Sciences, 2011, 54(4): 811
- [94] Zuo Q, Long S, Liu Q *et al.* Journal of Applied Physics, 2009, 106(7): 073724
- [95] Zuo Q, Long S, Yang S *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2010, 31(4): 344
- [96] Lv H, Li Y, Liu Q *et al.* IEEE Electron Device Letters, 2013, 34(2): 229

标准光学元件库存---供您随时选用

总量多达10万片，
超过700个品种规格的透镜，
棱镜，反射镜，窗口，
滤光片等常用光学器件；
涵盖紫外，可见，
近红外，
红外等光学应用领域。



光学透镜



光学棱镜



可见光学元件



红外元件



颜色滤光片



窄带干涉滤光片



北京欧普特科技有限公司
Beijing Golden Way Scientific Co., Ltd

地址：北京市朝阳区酒仙桥东路1号M7栋5层东段
电话：010-88096218/88096099 传真：010-88096216
邮箱：optics@goldway.com.cn



微弱信号检测

半个世纪的骄傲

Model 7280

宽频数字锁相放大器

测试精确

用户信赖



Model 5113

低噪声前置放大器



生产商：阿美特克商贸(上海)有限公司北京分公司
电话：010-85262111-10 传真：010-85262141-10
Email: info@ametech.cn
网址: www.signalrecovery.com.cn

中国代理商：北京三尼阳光科技发展有限公司
电话：010-65202180/81 传真：010-65202182
Email: sales@sunnytek.net
网址: www.sunnytek.net