

铁电存储器

许多国家在第二次世界大战期间就已经广泛地认识到,经久耐用的、化学上稳定的铁电晶体,将提供一种可作电开关双稳态器件,实现1和0态的编码操作。在美国和西欧的一些大的电子研究实验室,都已经从事这种器件的研制和开发工作。在50年代,铁电存储器的早期研制工作,一大部分集中在IBM、贝尔实验室、RCA和福特实验室。

目前在美国所使用的数字存储器的种类达14种之多,从用作数据库存储器的慢速但廉价的磁带或磁盘,直到快速但昂贵的静态随机存取存储器(SRAM)以及稍慢些的动态随机存取存储器(DRAM)。当然,还有更加昂贵的器件,例如镀线存储器、带备用电池的互补金属-氧化物半导体(CMOS)、磁泡存储器、电可擦除只读存储器(EEPROM)以及磁心存储器。一般地说,这些器件兼备在特殊应用上所要求的某些良好的特性,尤其是非易失性(nonvolatility,即当电源断开后,信息尚能被保留)和耐辐射性。但是,如果铁电随机存取存储器能够在几年之内商品化,可用于高密度器件上(例如256kbit),同时具有满意的工作特性及长寿命的话,那么预计在几年之内,投放美国市场上的存储器的品种,将趋向单一化,铁电存储器固有的非易失性和耐辐射性,将占有明显的优势,取代别的品种,独占鳌头。

铁电存储器能够承受住无论总的积分辐射剂量还是辐射剂量率都很高的X射线以及荷电离子的粒子流和中子束流的辐照。典型的铁电存储器承受住大于 $5\text{Mrad}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高能X射线和强度为 $10^{11}\text{rad}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 的X射线辐射,或者能量为 1MeV 的 10^{14}cm^{-2} 的中子流辐射,它不会发生一次错乱事件,性能极少退化。这种特性使得铁电存储器可能广泛地应用到军用飞机上,作为一种高速存取的存储器,取代电可擦除只读存储器和磁泡存储器以及磁盘。图1

给出目前一架典型的美国军用飞机上配戴的各种仪器中所使用的各种数字存储器的情况。同时,不应当产生这样的错觉,以为对存储器的抗辐射性的要求只限于军事上的兴趣。事实上,在许多民用方面,例如空间科学上,也同样地乞求这一特性。据报道,美国国家航空和空间局预定于1992年发射的一颗卫星,在其运行的几年期间,将多次穿越Van Allen辐射带。目前卫星上所配备的计算机,大概很可能还是采用磁芯存储器。如果,一旦采用铁电随机存取存储器来替代磁芯,那么,在重量、体积及供电设备诸方面,有可能获得重大的改善和好处。同时,运算速度也将加快。

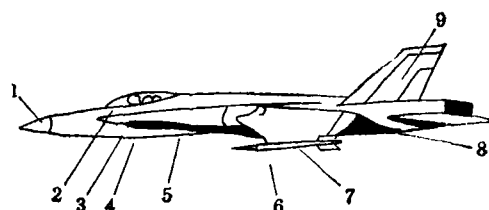


图 1

1. 隐蔽式报警雷达——采用96kbit电可擦除只读存储器(EEPROM);
2. 飞机架舱中数据盒式存储器——采用8Mbit电可擦除只读存储器;
3. 电子对抗指挥系统(电子战)接收机——采用96kbit电可擦除只读存储器;
4. 反潜艇系统中607存储器——14Mbit磁带;
5. 主任任务(指挥飞行和战斗)存储器——采用36Mbit的电可擦除只读存储器或者静态的随机存取存储器;
6. 任务数据记录仪——使用1Gbit的光盘或者旋转磁带;
7. 导弹中的存储器——16kbit电可擦除只读存储器;
8. 外存储器——200Mbit的磁泡和1Gbit的光盘;
9. 固态飞行记录仪——采用电可擦除只读存储器

一、基本原理、模型设计和制作

钙钛矿型四方结构的铁电晶体有二种极化态,如图2所示。在钛酸铅晶体中, Ti^{4+} 占据体心位, Pb^{2+} 位于角落上,而 O^{2-} 坐落在面心位置上。在室温下,稳定的畸变的铁电相,有净偶极子贡献——自发极化 P_s ,数值为几十 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。净偶极子的来源是 Ti^{4+} 相对于其他离子

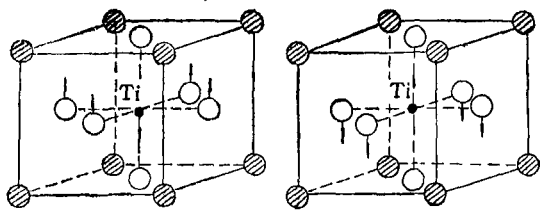


图2 ABO₃ 钙钛矿型结构的铁电晶体的极化态

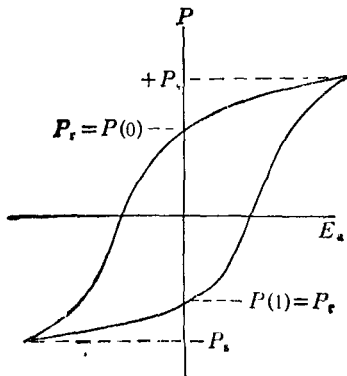
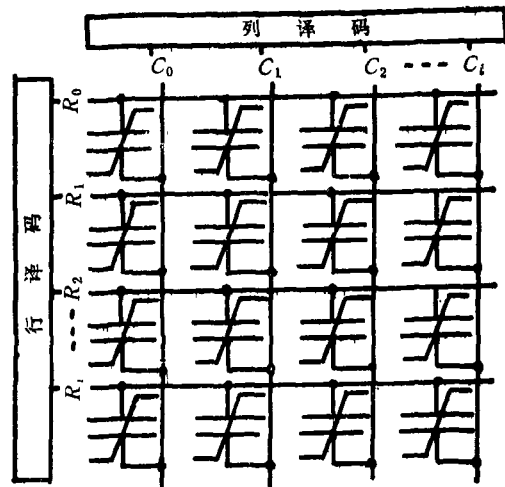


图3 外场电压随时间改变时(例如 60Hz 频率)典型的铁电晶体中极化强度 P 与外场 E_s 之间的电滞回线

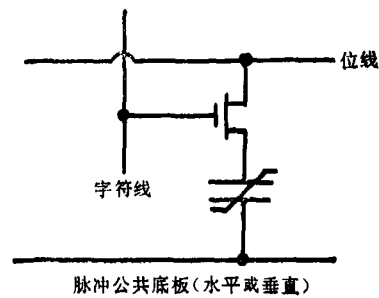
朝上或朝下位移一距离。铁电晶体中存在着许多极化方向分别朝上或朝下的小区,称为“铁电畴”,施加几千 V/cm 的外场 E_s 时,所有的铁电畴将沿着同一个方向排齐。另一方面,通过施加逆向电场,会引起极化态的转向,这正是铁电材料可以用于制作存储器的主要依据。对于块状材料,转向电压高达几个 kV , 不切实际应用。但是, $100nm$ 厚的铁电薄膜的转向电压仅为几伏,有实用价值。

铁电材料的极化强度 P 对外场 E_s 的依赖关系呈现滞后行为(见图3)。在矫顽场 E_c 之上,极化方向倒转。在零场下,有二个自发极化值 $\pm P_s$, 它们是同样稳定的。因此,不需要靠外场或外加电压来保存记忆,称此种器件具有非易失性。

铁电存储器的早期的简单电路设计由图4(a)给出。在这个原型的行和列阵的体系结构中,数金属的每一行和列的交点处为铁电单元。为了将信息写入这个单元中,需要沿行和列各施加一个短的电脉冲,约 $0.5V_s$, V_s 是标称开关电压, $V_s = E_s d$, d 为薄膜厚度。不幸



(a)



(b)

图4 (a) 原始的阵列铁电存储器(半标称开关电压脉冲施加到行,而另外一半电压加在列上,位于脉冲通过的交叉点上的单元将被开关);

(b) 旁栅晶体管化的铁电存储器阵列

的是,这种简单的电路,并不实用,其原因是铁电体的 E_c 或 V_s 具有不确定性,依赖于外场的持续时间和铁电单元的历史状况,即已经被开关过多少次。同时,当一个单元与另一个已经编址的单元相邻时,偶然地被启动的机会为 10^{-3} 到 10^{-6} , 这对于由大量存储器组成的系统来讲,将引出无法接受的大误差率。在50和60年代,科学家试图通过寻找更“理想”的铁电材料来解决这个干扰问题。具有最佳 E_c 特性的铁电材料在 KNO_3 中找到了,然而由于它的强的吸湿性,不适合于制作器件。解决抗干扰问题的另一途径,是重新设计电路,采用旁栅晶体管 (pass-gate transistor), 将铁电存储器诸单元彼此间电隔离起来,如图4(b)所示。

早期的铁电存储器是用铁电单晶或陶瓷材料制作的,厚度太厚,相应的工作电压太高,不能与硅的集成电路兼容,后者的标准逻辑电平为 $5.0(\pm 10\%)V$. 这是铁电存储器的早期发展阶段所面临的第二个难题,这也是从 1976 年直到 1988 年,此项研制工作处于停顿状态的原因。

现在,在美国已采用多种方法生产和制造铁电原型存储器,例如溅射膜法、凝胶沉积法、热蒸发法(用于 KNO_3)等,并不要求采用昂贵的分子束外延技术。

回顾历史,铁电存储器的生产制作经历了几个关键阶段。1967 年,在 General Motors 公司采用热沉积法制成 KNO_3 薄膜开关。1973 年, KNO_3 的薄膜的厚度已做到相当的薄,其工作电压可达 $5.0V$,而且工作温度高于块状材料,同时表现出极好的抗疲劳和保留特性。稍后些,采用溅射技术制成锆钛酸铅(PZT)薄膜存储器,阵列达 4kbit。采用凝胶法也已成功地制得良好的 PZT 存储器。用溅射法制作铅锆薄膜开关已见报道。钛酸铋钡也是一种极快速的开关器件材料,其外推的开关速率达 $1ns$ 。对用于铁电存储器的铁电材料的要求,是相当普通的,这是由于通常铁电体的自发极化强度对应于具有同样面积大小的 Si 动态随机存取存储器中转换电荷量的 100 倍。所以,自发极化在 0.1 和 $1\mu C/cm^2$ 之间的铁电材料都是适用的。1987 年,McMillan 和他的合作者首次成功地将铁电薄膜阵列集成入带备用电池的互补金属-氧化物半导体硅集成电路中,这是在发展商用的有生命力的铁电随机存取存储器上迈出极为重要的一步。

二、铁电存储器的若干特性

1. 最佳厚度

实际的铁电体的矫顽场 E_c 依赖于样品厚度,对于厚的样品, $E_c \sim d^{-n}$, n 取 $1/3$ 和 $1/2$ 之间的值。但是,对于薄膜样品或高电压下, $n = 4/3$ 。出现 $E_c(d)$ 依赖关系改变的膜厚

度约为 $200nm$ (铁电材料中)。开关电压 $V_s = E_c d$, 因此 E_c 对 d 的依赖性带来两个后果: 一个是,存在一个最佳的厚度尺寸,约为 $250nm$, 它对应于 V_s 的绝对极小值;另一后果是,它规定了薄膜厚度的处理窗口,从 $100nm$ 直到 $800nm$ 范围内,其 V_s 都与 Si 集成电路的逻辑电平 $5.0V$ 兼容。理论上推导出开关时间 t_s 依赖于外场关系为 $t_s = A E^{-3/2}$, 其中 A 为常数。

2. 暂态电流形状

在大多数铁电存储器中,进行电损坏性读数时,是检测其暂态电流。一个正向的开关电压 $+V_s$ 加到一单元上时,假如此单元最初处于负极化态($-P_s$),那么将发生电荷转换:

$$Q = A_0 \epsilon E_s + A_0 \frac{dP}{dt},$$

其中 A_0 为单元的面积; ϵ 是介电常数,对于 PZT 材料, $\epsilon = 1300$; P 为极化强度,约为 $30\mu C/cm^2$ 。铁电存储器的检测放大器以及相关的电路设计必须要求会鉴别出“开关”和“非开关”二种暂态电流脉冲。非开关暂态电流是对应于已经存储了一个 $+P_s$ 态的单元对正向外电压 $+V_s$ 的暂态响应, $Q = A_0 \epsilon E_s$ 。对于最初的 $10ns$ 到 $20ns$ 期间内的暂态电流,没有办法区别它们是处在“开关”态还是“非开关”态,然而过了 $30ns$ 后,会有一个大约 $200mV$ 的鉴别电压能够检测出来,从而识别出是“开关”还是“非开关”脉冲,正确地读出 1 或 0 态。

铁电存储器的开关原理动力学由三步组成: (1)在电极表面均匀成核;(2)畴沿平行或反平行于外场方向类针状生长;(3)在薄膜平面内,侧向扩展新的畴。最后一步限制了开关过程的速率。关于铁电开关的理论模型已经建立,用它拟合实验结果也很成功。理论上导出开关时间为 $t_s = t_0 \exp(\alpha/E_s)$, 存在一个激活场 α , 正比于约化温度 $(T_0 - T)/T_0$ 。

3. 疲劳

存储器的疲劳定义为由于反复破坏性的电读出而导致转换电荷的损失。早期的铁电存储器在经过 10^6 次的读/擦除/重写循环后,转换电荷量 Q 降到原始值的 50% 。由于疲劳性,使

器件丧失竞争力。

铁电器件的疲劳机制已经研究多年了。转换电荷量 Q 随着读/擦除/重写的循环次数 N 的增加, 以对数方式衰减。用光学显微镜能够观察到暗的枝蔓丝状体, 从电极表面伸展深入铁电膜内。这些暗区对应于 PZT 的缺氧导体区。100nm 厚的薄膜上加上 5.0V 的电压时, 电场可高达 500kV/cm。在此强电场作用下, 可能发生 Ti^{4+} 被来自电极的电子碰撞而离化, 变成 Ti^{3+} 。与此同时, 一个邻近的 O^{2-} 被一俘获电子所取代。

流动的离子, 例如 O^{2-} 空位和别的替代式杂质, 都会对疲劳过程起作用。它们富集到颗粒界面上和其他缺陷位上, 会钉扎住畴。通过施加一高于通常 $V_c = 5.0V$ 电压, 可以解除这一钉扎(退钉扎过程), 使存储器性能复原。如果将此复原步骤引进存储器的设计中, 则基本上能够推迟疲劳的出现。当然, 适当的掺杂, 也会改善器件的疲劳特性。最近, 科学家已宣称, 在 PZT 存储器中已经做到, 经过 10^{12} 次破坏性读/写循环后没有出现重大的疲劳劣化。

4. 保留期限

保留性简单地定义为存储的期限 (shelf-life)。保留失效是指存储电荷降到这样的水平, 以致于无法可靠地读出所存储的正或负极化态。铁电单元的电容十分小, 单元内存储的电荷衰减时间长达 30000 年。但是在某些情况下, 存储电荷表现上很快地消失了。尤其是, 当辐射存在时, 这一现象尤为明显。最近, 科学家已经弄清楚其原因, 它是由于空间电荷效应造成的。假如, 铁电膜经电极充电后, 电极被部分地阻塞, 或者电极表面俘获电荷, 其后果是使所存储的电荷在几小时或几天之内, 实际上发生逆转变号。当铁电单元受到强辐射时, 其后果十分严重。但是, 如果单元体系结构设计成在短路态下所有单元不存储信息, 那么这个问题能够减至最低程度。在最佳的条件下, 铁电存储器的保留期限可超过 10 年。

5. 直流击穿

已经能够设计出非破坏性电读出信息的铁

电存储器。这种器件要求对每一单元加 5.0V 左右的恒电压, 但它常常引起“依赖时间的直流击穿”, 这是它的主要缺点。对于单个 30 μ s 的电压脉冲, 其标称的击穿电压可能是 45V, 但是对于长持续周期的电压, 或许只要 5.0V, 甚至 2.5V, 就足以引起击穿(电短路)现象。目前对击穿的机制了解得还很差, 不过看来是由于流动的离子的慢扩散过程造成的。假如完全消除这一过程, 那么可望在最近不久, 用电非破坏性的读出和连续加 5.0V 恒电压办法, 可获得长达 10^{15} 次读/写周期的铁电存储器。

6. 有限尺寸效应

应当清楚地指出, 对于块状铁电体所测得的相图并不适用于薄膜材料, 会有重大的误差。例如, 厚度为 70nm 的 KNO_3 的居里温度 T_c 比块状材料高 69K。在其他材料中, 制成薄膜和小颗粒时, 类似的尺寸效应在理论和实验上也已经知道了。铁电体的有限尺寸效应的理论模型预言 T_c 线性地依赖 $1/d$, 与实验相符。同时, 理论上指出, 在居里点块状材料发生一级相变; 但是对于足够薄的样品, 变成连续相变, 与 KNO_3 实验数据一致。

三、工艺水平和前景

根据到 1989 年 6 月 1 日为止的数据, 表 1 给出铁电存储器的最佳器件的一组参量。由此

表 1 铁电存储器最佳器件的参量

| 参 量 | 数 值 |
|----------------------|--|
| 最小的单元尺寸 | $2 \times 2 \mu m^2$ |
| 读时间 | 10ns |
| 擦除/重写时间 | 10ns |
| 工作温度范围 | -100°C到+300°C |
| 最低存取电压 | 1.0V |
| 激活场 | 120kV/cm |
| 击穿电压 | 40V |
| 疲劳 (Q 降至原始值的 50%) | 10^{12} 次循环 |
| 保留期限 | 5 年(真实时间) |
| 耐辐射性 | 5Mrad/cm ² (对于 X 射线) |
| | 10^{11} rad/cm ² · s (X 射线) |
| | 10^{16} /cm ² (中子流) |

表可见,铁电存储器已经达到相当高的水平,足以侵入电可擦除只读存储器和磁泡的市场。在1989年3月,美国战略防御司令部提议投资2千万美元来研制和开发低密度(4kbit 下限)和高密度)(64kbit 下限)的铁电存储器。到1989年底,可望一个以上的公司制作出原型器件,投放市场。

关于铁电存储器的前景,短期预测是,在军用上,电可擦除只读存储器将有限度被铁电存储器所取代。军用上要求存储器是非易失性和耐辐射的。根据贸易杂志上的某些长期预测,到1992年铁电存储器的销售额可接近10亿美元。

元。从科学观点上看,研制铁电存储器新型器件有助于从理论上探讨有限尺寸效应、极高速率(1ns)下的开关模型、流动离子对器件疲劳的作用、保留期限以及直流击穿的机制,并从实验上加以验证。特别是应当发展应用理论,解决制作器件和提高性能上所遇到的各种问题,理论与实验相互配合,开拓出新型的铁电存储器,是很有希望的。

(参考文献略)

(顾本源根据 *Science* 1989年第246卷第12期第1400—1404页编译)

第三届全国青年超导学术研讨会暨中国青年超导协会成立大会简讯

第三届全国青年超导学术研讨会暨中国青年超导协会成立大会于1991年10月12—17日分别在北京和承德召开。来自全国各地及赴日留学生代表141人参加了会议。大会共收到中文摘要201篇,英文论文全文132篇,其中97篇论文已收入会议论文集(中国物理快报1991年10月号增刊)。并在会前出版发行,可在各收藏单位图书馆查阅。

国家科学技术委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学院教育局和数理化局的有关领导出席了开幕式并讲话。国家超导中心著名超导专家赵忠贤教授、中国科技大学张裕恒教授、北京大学尹道乐教授和国家超导技术委员会首席专家甘子钊教授应邀在大会上作了特邀报告,介绍了他们目前的研究工作和国内外有关最新进展。

会议交流的论文涉及当前国际超导研究的各项热门课题,普遍具有较高水平,一些结果处于国际领先地位,例如“ C_{60} 的结构研究”,“超导量子干涉器件的探测灵敏度”,“Bi系超导带材及Y系熔织构体材的临界电流密度”,“YBCO超导薄膜红外探测器噪声和探测率”等。有48位代表作了大会报告。会议期间青年人思想活跃,相互切磋,学术气氛热烈。

经过一年多的酝酿和筹备,本次会议正式宣告中国青年超导协会成立。中国青年超导协会暂时挂靠中国物理学会低温物理分会,办公地址设在中国科学院低温技术实验中心(邮政编码100080,北京2711信箱)。会议讨论并通过了协会章程。根据协会章程,会议按地区选举了中国青年超导协会的理事12人。理事会推选北京大学物理系王世光为理事长,中国科学院低温技术实验中心何业治和中国科学技术大学结构中心李晓光为副理事长,聘用中国科学院低温技术实验中心李来凤同志担任秘书长。其它地区的理事(即联系人)为:方明虎(浙江大学物理系)、吉争鸣(南京大学信息物理系)、王一峰(吉林大学物理系)、杨涛(西北大学物理系)、魏旺水(中国科学院上海冶金研究所)、王蔚国(长沙中南工业大学材料系)、孙向中(清华大学物理系)、吕力(中国科学院物理研究所)、贺庆(北京有色金属研究总院)。

理事会根据国内超导研究工作的进展情况决定今后全国青年超导学术研讨会每两年举办一次,第四届会议将于1993年召开,由中国科学技术大学承办。

(何业治)