

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



PCT



(10) 国际公布号

WO 2011/091709 A1

(43) 国际公布日
2011 年 8 月 4 日 (04.08.2011)

- (51) 国际专利分类号:
H01L 27/24 (2006.01) H01L 21/8247 (2006.01)
H01L 45/00 (2006.01) G11C 13/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/000050
- (22) 国际申请日: 2011 年 1 月 12 日 (12.01.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010102118.7 2010 年 1 月 28 日 (28.01.2010) CN
201010175142.3 2010 年 5 月 13 日 (13.05.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 复旦大学 (FUDAN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市邯郸路 220 号, Shanghai 200000 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 江安全 (JIANG, An-quan) [CN/CN]; 中国上海市邯郸路 220 号, Shanghai 200000 (CN)。 刘骁兵 (LIU, Xiaobing) [CN/CN]; 中国上海市邯郸路 220 号, Shanghai 200000 (CN)。
- (74) 代理人: 中国专利代理 (香港) 有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H. K.) LTD.); 中国香港特别

行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 号楼, Hong Kong (CN)。

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: FERRO-RESISTIVE RANDOM ACCESS MEMORY (FERRO-RRAM), OPERATION METHOD AND MANUFACTURING MEHTOD THEREOF

(54) 发明名称: 铁电阻变存储器及其操作方法、制备方法

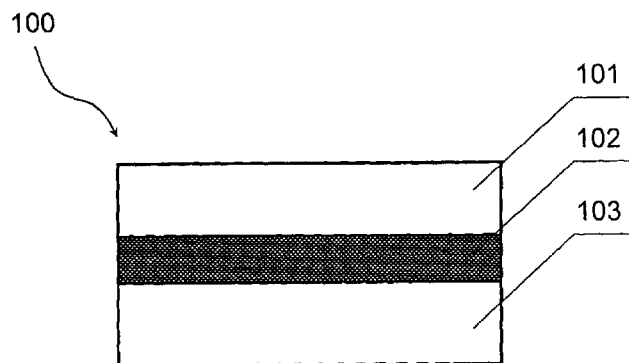


图 1 /Fig.1

(57) Abstract: A Ferro-Resistive Random Access Memory (Ferro-RRAM), an operation method and a manufacturing method thereof, belonging to the technical field of memory device, are provided. The Ferro-RRAM includes an upper electrode (101), a lower electrode (103), and a ferroelectric semiconductor thin film layer (102) arranged between the upper electrode (101) and the lower electrode (103) and used as a storage layer, wherein, the ferroelectric semiconductor thin film layer (102) can be operated to obtain diode conduction characteristic through ferroelectric domain, and can be operated to modulate the diode conduction characteristic through the changes of the domain; and the Ferro-RRAM can store information according to the modulation changes of the diode conduction characteristic. The Ferro-RRAM has the characteristics of simple structure, simple manufacturing method, non-destructive read out, and non-volatile storage.

[见续页]

WO 2011/091709 A1

**本国际公布:**

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(57) 摘要:

提供了一种铁电阻变存储器及其操作方法、制备方法,属于存储器技术领域。该铁电阻变存储器包括上电极(101)、下电极(103)以及设置于该上电极(101)和下电极(103)之间的用作存储层的铁电半导体薄膜层(102),其中,该铁电半导体薄膜层(102)可被操作地通过铁电电畴产生二极管导通特性、并可被操作地通过该电畴的变化调制该二极管导通特性;该铁电阻变存储器根据该二极管导通特性的调制变化存储信息。该铁电阻变存储器具有结构简单、制备方法简单、可非破坏性读取、且非易失性存储的特点。

铁电阻变存储器及其操作方法、制备方法

技术领域

本发明属于存储器技术领域，尤其涉及一种基于铁电半导体薄膜层的铁电阻变存储器（Ferro-Resistive Random Access Memory, Ferro-RRAM）、该铁电阻变存储器的操作方法和制备方法。

背景技术

非易失性（nonvolatile）存储器是一种在断电情况仍可以保存信息存储器，其在便携式电子设备等中被广泛应用并在整个存储器市场中的份额也越来越大。目前，市场上的非易失性存储器仍以闪存（FLASH）为主。但是，由于闪存的存储电荷的要求，FLASH的浮栅不能随技术发展无限减薄，有报道预测FLASH技术的极限在32nm左右，这就迫使人们寻找性能更为优越的新型非易失性存储器。

已经被提出的新型非易失性存储器中，主要有铁电存储器（Ferroelectric Random Access Memory, FeRAM）、磁存储器（Magnetic Random Access Memory, MRAM）、相变存储器（Phase Change Random Access Memory, PRAM）以及阻变存储器（Resistive Random Access Memory, RRAM）等类型。其中，相变存储器和阻变存储器都是通过偏置读电压时所读出的电流大小来区分信息状态，因此，行业也通常将二者统称为基于电阻的存储器。

其中，传统的铁电存储器主要是利用铁电电容中的铁电极化（polarization）来存储信息，例如，铁电存储单元有1T1C和2T2C结构（其中，T为选通管、C为铁电电容）。在该铁电电容中，铁电材料是用作电容的绝缘介质层，并且铁电存储器中是基于该电容的电荷变化来存储信息。因此，传统铁电存储器的电容单元面积太大，参考电容单元不能和铁电电容按同样的速度缩小，难以形成高密度存储器，并且具有严重的破坏性读出导致器件可靠性降低的缺点。

发明内容

本发明的目的在于提出一种新型的非破坏读取的铁电阻变存储器。

按照本发明的一方面，提供一种铁电阻变存储器，其包括上电极、下电极、以及设置于所述上电极和所述下电极之间的用作存储功能层的铁电半导体薄膜层；

其中，所述铁电半导体薄膜层可被操作地通过电畴产生二极管导通特性、并可被操作地通过所述电畴的变化调制所述二极管导通特性；所述铁电阻变存储器根据所述二极管导通特性的调制变化存储信息。

较佳地，所述上电极为 Pt、Au、Ir、Ti 或 TaN 的金属层，或者为以上所述金属层所组成的金属复合层，或者为 SrRuO_3 、 IrO_2 、 LaNiO_3 的金属氧化物电极。

较佳地，所述下电极为 Pt、Au、Ir、Ti 或 TaN 的金属层，或者为以上所述金属层所组成的金属复合层，或者为 SrRuO_3 、 IrO_2 、 LaNiO_3 的金属氧化物电极。

按照本发明提供的铁电阻变存储器的一实施例，其中，所述铁电半导体薄膜层为 BiFeO_3 、 BaTiO_3 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 或 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 。

按照本发明提供的铁电阻变存储器的又一实施例，其中，所述铁电半导体薄膜层为主要由铁电氧化物与半导体材料纳米晶所组成的复合结构薄膜层。

较佳地，所述铁电氧化物为 BiFeO_3 、 BaTiO_3 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 或 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ，或者为以上所述及的铁电氧化物的组合；所述半导体纳米晶为所述铁电氧化物中的相应过量组分形成的金属氧化物半导体，或者为 ITO 或氧化锌。

较佳地，所述铁电半导体薄膜层的厚度范围为 5 纳米至 500 纳米。

按照本发明的又一方面，提供一种以上所述及的铁电阻变存储器的制备方法，其包括以下步骤：

(1) 构图形成所述下电极；

(2) 在所述下电极上构图形成所述铁电半导体薄膜层；以及

(3) 在所述铁电半导体薄膜层上构图形成所述上电极。

较佳地，步骤 (2) 中，通过脉冲激光淀积、溶胶-凝胶、分子束外延、金属有机化学气相淀积、原子层淀积或者磁控溅射生长形成。

按照本发明的再一方面，提供一种以上所述及的铁电阻变存储器

的操作方法，其中，

在写“0” / “1”操作中，在上电极和下电极之间偏置负向脉冲电信号以实现在所述铁电半导体薄膜层中产生负向电畴、进而产生负向导通的二极管导通特性；

- 5 在写“1” / “0”操作中，在上电极和下电极之间偏置正向脉冲电信号以实现在所述铁电半导体薄膜层中正向电畴、进而产生正向导通的二极管导通特性；以及/或者

在读操作中，在上电极和下电极之间偏置读电压信号，读取流经所述铁电半导体薄膜层的电流大小以实现存储信息的读取。

- 10 较佳地，所述电信号为电压脉冲信号。

较佳地，所述电压脉冲信号的电压大于使电畴翻转的矫顽电压；所述读电压信号的读电压小于使电畴翻转的矫顽电压。

按照本发明提供的操作方法，其中，所述电压脉冲信号的写电压正比于所述铁电半导体薄膜层的厚度。

- 15 本发明的技术效果是，本发明提供的铁电阻变存储器区别于传统的 FeRAM 的存储机理，并且也不同于 RRAM 的存储机理，其具有结构简单、制备方法简单、可非破坏性读出、且非易失性存储的特点。

附图说明

- 20 从结合附图的以下详细说明中，将会使本发明的上述和其它目的及优点更加完全清楚，其中，相同或相似的要素采用相同的标号表示。

图 1 是按照本发明实施例提供的铁电阻变存储器的基本结构示意图；

图 2 是制备图 1 所示铁电阻变存储器的方法流程实施例示意图；

- 25 图 3 是图 1 所示铁电阻变存储器的电学特性示意图；

图 4 是铁电阻变存储器的极化 - 电压 (P-V) 滞回曲线和二极管电流的比对示意图；

图 5 是铁电阻变存储器的数据保持特性示意图；

图 6 是图 1 所示铁电阻变存储器的等效电路图。

30

具体实施方式

下面介绍的是本发明的多个可能实施例中的一些，旨在提供对本发

明的基本了解，并不旨在确认本发明的关键或决定性的要素或限定所要保护的范围。

在附图中，为了清楚起见，夸大了层和区域的厚度，并且，由于刻蚀引起的圆润等形状特征未在附图中示意出。

- 5 在以下实施例中，“正向”和“负向”是相对于上电极定义的，例如，在上电极上偏置正电压时，定义为“正向”电压，极化的方向、电畴的方向、电流的方向等也依此来定义。

10 图 1 所示为按照本发明实例提供的铁电阻变存储器的基本结构示意图。以下结合图 1 所示对该发明实例的铁电阻变存储器 100 进行具体说明。

 如图 1 所示，铁电阻变存储器 100 包括下电极 103、铁电半导体薄膜层 102 以及上电极 101。下电极 103 具体地可以选择为铂 (Pt)、金 Au、铱 (Ir)、钛 (Ti)、TaN 等金属层，或者可以选择为以上金属层所组成的金属复合层，还可以选择为 IrO_2 、 LaNiO_3 或钌酸锶 (SrRuO_3)；在该实例中，下电极 103 为单晶钌酸锶 (SrRuO_3)。另外，下电极可以在衬底上生长形成，例如对于单晶钌酸锶 (SrRuO_3) 作为下电极的情形，优选地，下电极 103 的生长衬底为晶向 (100) 钛酸锶 (SrTiO_3)。下电极 103 还可以在 Si 衬底或者 Si/SiO₂ 复合层的衬底上生长形成。

20 上电极 101 具体地可以选择为铂 (Pt)、金 Au、铱 (Ir)、钛 (Ti)、TaN 等金属层，或者可以选择为以上金属层所组成的金属复合层，还可以选择为 IrO_2 、 LaNiO_3 或钌酸锶 (SrRuO_3)；在该实例中，上电极 101 为 Pt 的金属层。

25 铁电半导体薄膜层 102 被置于上电极 101 和下电极 103 之间，铁电半导体薄膜层 102 可以为铁酸铋 (BiFeO_3)、钛酸钡 (BaTiO_3)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 、或 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 等钙钛矿结构半导体铁电材料的单层薄膜。需要说明的是，以上铁电材料的单层薄膜中，可以掺入一定的功能微量元素（掺杂），在此不对所掺入的微量元素的种类进行列举。另外，电半导体薄膜层 102 的厚度范围可以为 5-500 纳米，其厚度大小的具体选择因素将在以下揭示。

30 与其它铁电材料类型一样，铁电半导体薄膜层 102 首先具有铁电极化特性。另外，其同时又具有半导体特性，因此，在上电极和下电

极之间偏置电压信号（例如电压脉冲信号）使铁电半导体薄膜层 102 极化后，铁电半导体薄膜层 102 表面感生的电荷将使铁电半导体薄膜层 102 体内的载流子重新分布，载流子的在铁电半导体薄膜层 102 内的区域集聚使其可能在体内产生势垒差，从而形成二极管导通特性，
5 也即电畴（domain）使铁电半导体薄膜层 102 产生二极管导通特性。此时，铁电半导体薄膜层 102 可以等效为某一方向导通的二极管。

并且，随着在上电极和下电极之间偏置电压的方向变化（也即电压脉冲信号的正负方向变化），铁电半导体薄膜层 102 的极化方向发生变化，也即电畴发生变化，铁电半导体薄膜层 102 体内的载流子再次重新分布，铁电半导体薄膜层 102 体内的势垒分布也发生变化，从而
10 而使二极管的导通方向发生变化，此时，铁电半导体薄膜层 102 可以等效为另一方向导通的二极管。该铁电阻变存储器 100 的具体存储机理将在其后实例中进一步详细描述。

图 2 所示为制备图 1 所示铁电阻变存储器的方法流程实施例示意图。
15 结合图 1 和图 2 所示对该制备方法实施例进行详细说明。

首先，步骤 S110，提供单晶钛酸锶用作下电极的衬底。

在该实施例中，单晶钛酸锶的晶向为（100），在单晶钛酸锶上可以另外生长薄膜层（例如钽酸锶），从而可以形成铁电阻变存储器的下电极 103，因此，单晶钛酸锶是用作下电极的衬底。在其它实施
20 例中，也可以选择其它材料用作下电极的衬底，例如，Si、或者在 Si 上生长 SiO_2 的复合结构衬底（Si/SiO₂）。

进一步，步骤 S120，外延生长钽酸锶以形成下电极。

在该实施例中，在单晶钛酸锶上外延生长钽酸锶薄膜层从而形成下电极 103，钽酸锶薄膜层的具体厚度可以在 50-150 纳米的厚度范围，
25 但是，这不是限制性的。钽酸锶薄膜层的生长方法也不限于外延生长法，在其它实例中，其还可以为脉冲激光淀积、溶胶-凝胶法、MBE（分子束外延）、MOCVD（金属有机化学气相淀积）、ALD（原子层淀积）或者磁控溅射等适合生长氧化物的物理和化学薄膜制备方法生长。下电极的材料种类也不限于钽酸锶，在其它实施例中，单晶钛
30 酸锶上生长的下电极材料还可以为镍酸镧或金属薄膜层。

进一步，步骤 S130，脉冲激光淀积（Pulsed Laser Deposition, PLD）生长铁酸铋薄膜层作为存储功能层。

在该实施例中，铁酸铋薄膜层为半导体薄膜层，其厚度范围可以为 5-500 纳米。具体地，PLD 生长的条件可以为：氧气压力为 10-30Pa，激光量为 $1-1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 。铁酸铋薄膜层的具体生长方法也不是限制性的，例如，在其它实例中，可以用脉冲激光淀积、溶胶-凝胶法、MBE、MOCVD、ALD 或者磁控溅射等适合生长氧化物的物理和化学薄膜制备方法生长，本领域技术人员可以通过控制具体的生长条件，使铁酸铋薄膜层具有半导体薄膜特性。在此，铁酸铋薄膜层为同时具有铁电极化特性和半导体特性的铁电半导体薄膜层 102，并用作存储功能层。但是，铁电半导体薄膜层 102 的具体材料种类并不受本实施例限制，在其它实施例中，铁电半导体薄膜层 102 还可以为铁酸铋 (BiFeO_3)、钛酸钡 (BaTiO_3) 或 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Ba}_0,\text{Sr})\text{TiO}_3$ 、或 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电半导体材料。

进一步，步骤 S140，溅射生长铂金属上电极。

在实施例中，选择单层结构的铂金属作为上电极 101，具体地，通过直流磁控溅射生长铂金属层，铂金属的厚度范围为 100-150 纳米。但是，上电极的材料种类及其生长方法并不受本发明实施例限制。例如，在其他实例中，上电极 101 还可以为 Au、Ir、Ti 或 TaN 的金属层，或者为以上述及金属层所组成的金属复合层，上电极 101 还可以为 SrRuO_3 、 IrO_2 、 LaNiO_3 的金属氧化物电极。

至此，图 1 所示的铁电阻变存储器 100 基本形成。

图 3 所示为图 1 所示铁电阻变存储器的电学特性示意图。对图 2 所示方法制备形成的铁电阻变存储器进行了电学特性测量。如图 3 所示，在该实例中，在上电极 101 和下电极 103 之间偏置正向电压脉冲（例如，脉冲高度为 +18V、脉冲时间为 5 微秒）时，铁电半导体薄膜层 102（例如铁酸铋薄膜）将被正向极化形成正畴，铁电半导体薄膜层 102 中的载流子在其电畴的作用下形成正向导通的二极管特性；相反地，在上电极 101 和下电极 103 之间偏置负向电压脉冲（例如，脉冲高度为 -18V、脉冲时间为 5 微秒）时，铁电半导体薄膜层 102（例如铁酸铋薄膜）将被负向极化形成负畴，铁电半导体薄膜层 102 中的载流子在其电畴的作用下形成负向导通的二极管特性。因此，在正向极化操作后和在负向极化操作后，分别以同一电压偏置于上电极

101 和下电极 103 之间时, 可以读取出不同的电流, 在该发明中, 以该电流信息作为存储信息, 例如, 上电极 101 偏置+4V 作为读取电压时, 正向极化后的电流密度为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右, 其可以定义为存储状态 “1” (“on”, 低阻态); 同时, 负向极化后的电流密度为 $10^{-2}\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右, 其可以定义为存储状态 “0” (“off”, 高阻态)。因此, 在 +4V 处, 其存储状态 “0” 和 “1” 的电阻比达到 100: 1。进一步, 可以将以上所述的正向极化操作和负向极化操作分别定义为写 “1” 操作和写 “0” 操作, 在该实例中, 写 “0” 和写 “1” 的写电压分别为-18V 和+18V。因此, 铁电阻变存储器 100 可以通过电压脉冲信号改变铁电双稳极化状态实现写操作, 并可以偏置读电压来读取电流信号实现信息读取。因此, 铁电阻变存储器 100 是基于电阻的存储器, 并且是非易失性存储, 其读取具有非破坏性 (nondestructive)。在此, 写操作的电压脉冲信号大于使电畴翻转的矫顽电压。

需要说明的是, 铁电阻变存储器 100 的读电压大小并不受以上实例限制。本领域技术人员可以根据 “1” “0” 状态的电流比 (on/off ratio)、读功耗等因素选择读电压, 例如, 也可以在-0.1—4V 范围中选取读电压, 此时, 负向极化后读取的电流大于正向极化后读取的电流, 因此, 分别定义为存储状态 “1” 和 “0”。为避免读取数据时出现误写操作, 一般读电压相对小于使电畴翻转的矫顽电压。并且, 在该实施例中, 写操作电压是正比于铁酸铋薄膜的厚度, 例如, 写操作电压随铁酸铋薄膜的厚度的减小而减小, 本领域技术人员可以根据这个因素来具体选择铁酸铋薄膜的厚度尺寸。

图 4 所示为铁电阻变存储器的极化 - 电压 (P-V) 滞回曲线和二极
管电流的比对示意图。其中, 图 4(a) 为 P-V 滞回 (hysteresis loop)
曲线示意图, 图 4(b) 为电流密度 - 电压 (J-V) 滞回曲线示意图。
在该实施例中, P-V 滞回曲线是基本对称的, 在 0 伏时的剩余极化强度 P_r 基本在 $\pm 60\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。对比图 4(a) 和图 4(b) 可以发现, 铁电
半导体薄膜层的电流随电压的变化基本上与电畴随电压的变化的步
调一致, 反映出铁电半导体薄膜层的电畴的变化可以调制二极管的电
流的变化, 也即, 以上所述及的二极管导通特性的变化是由于电畴的
变化所引起。因此, 该发明的铁电阻变存储器 100 的存储机理既完全

不同于常规的 RRAM 的存储机理(例如,氧空位的电迁移或者导通路径的建立或断裂),也完全不同于其它铁电阻变存储器的存储机理(在其它铁电阻变存储器中,铁电薄膜材料是用作介质层而不是半导体薄膜层,其读电流是通过介质层的隧穿效应实现,通过势垒的变化来调制读电流大小),并且其它已有的铁电阻变存储器中,由于是利用铁电介质层的隧穿电流来实现信息读取,通常其电流较小(例如 $3\text{mA}/\text{cm}^2$),存储信息难以被读出。而在本发明的铁电阻变存储器中,在通过降低铁酸铋薄膜的厚度(例如降至 270nm),可以进一步提高读电流的大小(例如可以达到 $5.4\text{A}/\text{cm}^2$,但此时 on/off 比减小)。

图 5 所示为铁电阻变存储器的数据保持特性示意图,其中图 5(a) 为“on”、“off”状态的数据保持特性示意图,图 5(b) 对应为电畴剩余极化随写操作次数的变化以及二极管电流(J_{diode})随写操作次数的变化的示意图。在该实例中,写“off”的电压信号为 $-10\text{V}/1\mu\text{s}$ 的电压脉冲,写“on”的电压信号为 $+10\text{V}/1\mu\text{s}$ 的电压脉冲,读电压为 -2.0V 。从图 5 可见,铁电阻变存储器 100 具有良好的数据保持特性,并从该图 5(b) 进一步可以反映出以上所述及的电畴的变化调制二极管导通特性。

图 6 所示为图 1 所示铁电阻变存储器的等效电路图。将铁电半导体薄膜层 102 在剩余极化状态下可以等效为一个二极管,二极管的导通方向随极化方向变化,也即随电畴的变化而变化。因此,在上电极 101 上偏置负电压脉冲后,也即写“0”操作后,铁电半导体薄膜层 102 等效为反向导通的二极管;在上电极 101 上偏置正电压脉冲后,也即写“1”操作后,铁电半导体薄膜层 102 等效为正向导通的二极管。

因此,综上所述,图 1 所示的铁电阻变存储器与 RRAM 一样,其为一个类似三明治的结构,因此与 RRAM 一样具有结构简单的特点,因此,其制备方法也相对简单。一个铁电阻变存储器 100 与一个选通管串联在一起可以形成一个存储单元,多个存储单元按行和列的形式排列可以形成存储阵列。

对于图 1 所示的铁电阻变存储器 100,可以采用以下方法进行操

作:

写“1”操作时,在上电极101上偏置+18V/5 μ s的写电压,铁电半导体薄膜层102中将发生正向极化,产生正向电畴,进而产生正向导通的二极管导通特性;

- 5 写“0”操作时,在上电极101上偏置-18V/5 μ s的写电压,铁电半导体薄膜层102中将发生负向极化,产生负向电畴,进而产生负向导通的二极管导通特性;

读操作时,在上电极101上偏置1V左右的读电压,在不同的二极管导通特性的状态下,流经铁电半导体薄膜层102的电流大小不同;

- 10 “1”状态时,铁电半导体薄膜层102等效为正向导通的二极管,偏置1V时的正向导通电流被读出;“0”状态时,铁电半导体薄膜层102等效为负向导通的二极管,偏置1V时的反向电流被读出;所读出的电流与预定电流进行比较,从而区分其存储状态。

- 15 在又一实施例中,铁电半导体薄膜层102可以为主要由铁电氧化物与半导体纳米晶所组成的复合结构薄膜,铁电氧化物可以为以下铁电氧化物中的一种或两种以上铁电氧化物的组合,包括BiFeO₃、BaTiO₃、SrBi₂Ta₂O₉、(Ba,Sr)TiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃或Bi_{3.25}La_{0.75}TiO₁₂等,优选地,所述半导体纳米晶为三氧化二铁等由构成铁电氧化物中的相应过量组分(例如,BiFeO₃的相应过量组分为三氧化二铁,钛酸钡的相应过量组分为钡的氧化物,所以钡的氧化物为其半导体纳米晶)形成的金属氧化物半导体,这样半导体纳米晶相对容易制备形成。另外,半导体纳米晶也可以为ITO(Indium Tin Oxide,铟锡金属氧化物)、氧化锌等非铁电氧化物组分元素所对应的半导体。

- 25 具体实例中,复合结构薄膜可以为BiFeO₃/Fe₂O₃,Fe₂O₃纳米晶可以在BiFeO₃纳米柱中垂直分布形成连接上下电极的纳米丝。BiFeO₃/Fe₂O₃复合薄膜结构在不同的极化状态下,类似于图1所示实施例,其中所夹杂的半导体纳米丝阻态发生可逆的转化:当写脉冲电压大于电畴翻转的矫顽电压时,电畴会沿电场方向取向;这时沿着电畴的方向施加一个较小的读电压(小于铁电电畴的矫顽电压),可以读出一个电流信号,所读出的电流的变化可达100倍,即表现出二极管的单向
- 30

导通特性。该二极管的极性会随写电压或电畴的方向而发生变化。写电压的大小和膜厚呈正比，读电流的大小可通过单位体积内纳米丝的含量进行调节。通过改变铁电双稳极化状态，记录“1”、“0”信息；通过利用以上二极管特性，可以非破坏性读取所存储的逻辑信息。

- 5 需要说明的是，“0”和“1”的数据状态的定义可以根据不同情况进行变换。

- 10 以上例子主要说明了本发明的铁电阻变存储器及其操作方法、制备方法，尽管只对其中一些本发明的实施方式进行了描述，但是本领域普通技术人员应当了解，本发明可以在不偏离其主旨与范围内以许多其他的形式实施。因此，所展示的例子与实施方式被视为示意性的而非限制性的，在不脱离如所附各权利要求所定义的本发明精神及范围的情况下，本发明可能涵盖各种的修改与替换。

权 利 要 求

1. 一种铁电阻变存储器，包括上电极和下电极，其特征在于，
5 还包括设置于所述上电极和所述下电极之间的用作存储功能层的铁电半导体薄膜层；

其中，所述铁电半导体薄膜层可被操作地通过电畴产生二极管导通特性、并可被操作地通过所述电畴的变化调制所述二极管导通特性；所述铁电阻变存储器根据所述二极管导通特性的调制变化存储信息。
10

2. 如权利要求 1 所述的铁电阻变存储器，其特征在于，所述上电极为 Pt、Au、Ir、Ti 或 TaN 的金属层，或者为以上所述金属层所组成的金属复合层，或者为 SrRuO_3 、 IrO_2 、 LaNiO_3 的金属氧化物电极。
15

3. 如权利要求 1 所述的铁电阻变存储器，其特征在于，所述下电极为 Pt、Au、Ir、Ti 或 TaN 的金属层，或者为以上所述金属层所组成的金属复合层，或者为 SrRuO_3 、 IrO_2 、 LaNiO_3 的金属氧化物电极。

4. 如权利要求 1 所述的铁电阻变存储器，其特征在于，所述铁电半导体薄膜层为 BiFeO_3 、 BaTiO_3 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 或 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{TiO}_{12}$ 。
20

5. 如权利要求 1 所述的铁电阻变存储器，其特征在于，所述铁电半导体薄膜层为主要由铁电氧化物与半导体材料纳米晶所组成的复合结构薄膜层。
25

6. 如权利要求 5 所述的铁电阻变存储器，其特征在于，所述铁电氧化物为 BiFeO_3 、 BaTiO_3 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 或 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{TiO}_{12}$ ，或者为以上所述及的铁电氧化物的组合；所述半导体纳米晶为所述铁电氧化物中的相应过量组分形成的金属氧化物半导体，或者为铟锡金属氧化物或氧化锌。
30

7. 如权利要求 1 所述的铁电阻变存储器, 其特征在于, 所述铁电半导体薄膜层的厚度范围为 5 纳米至 500 纳米。

5 8. 一种如权利要求 1 所述的铁电阻变存储器的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 构图形成所述下电极;

(2) 在所述下电极上构图形成所述铁电半导体薄膜层; 以及

(3) 在所述铁电半导体薄膜层上构图形成所述上电极。

10

9. 如权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 (2) 中, 通过脉冲激光淀积、溶胶-凝胶、分子束外延、金属有机化学气相淀积、原子层淀积或者磁控溅射生长形成。

15 10. 一种如权利要求 1 所述的铁电阻变存储器的操作方法, 其特征在于,

在写“0”/“1”操作中, 在上电极和下电极之间偏置负向脉冲电信号以实现在所述铁电半导体薄膜层中产生负向电畴、进而产生负向导通的二极管导通特性;

20 在写“1”/“0”操作中, 在上电极和下电极之间偏置正向脉冲电信号以实现在所述铁电半导体薄膜层中正向电畴、进而产生正向导通的二极管导通特性; 以及/或者

在读操作中, 在上电极和下电极之间偏置读电压信号, 读取流经所述铁电半导体薄膜层的电流大小以实现存储信息的读取。

25

11. 如权利要求 10 所述的操作方法, 其特征在于, 所述电信号为电压脉冲信号。

30 12. 如权利要求 11 所述的操作方法, 其特征在于, 所述电压脉冲信号的电压大于使电畴翻转的矫顽电压; 所述读电压信号的读电压小于使电畴翻转的矫顽电压。

13. 如权利要求 11 所述的操作方法，其特征在于，所述电压脉冲信号的电压正比于所述铁电半导体薄膜层的厚度。

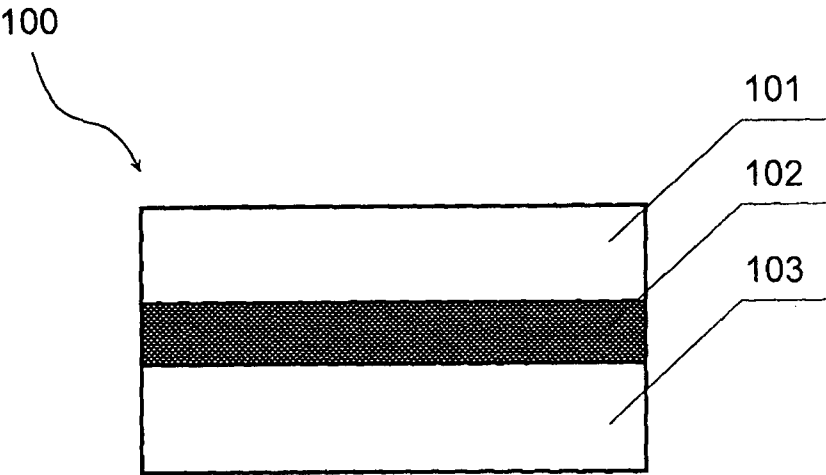


图 1

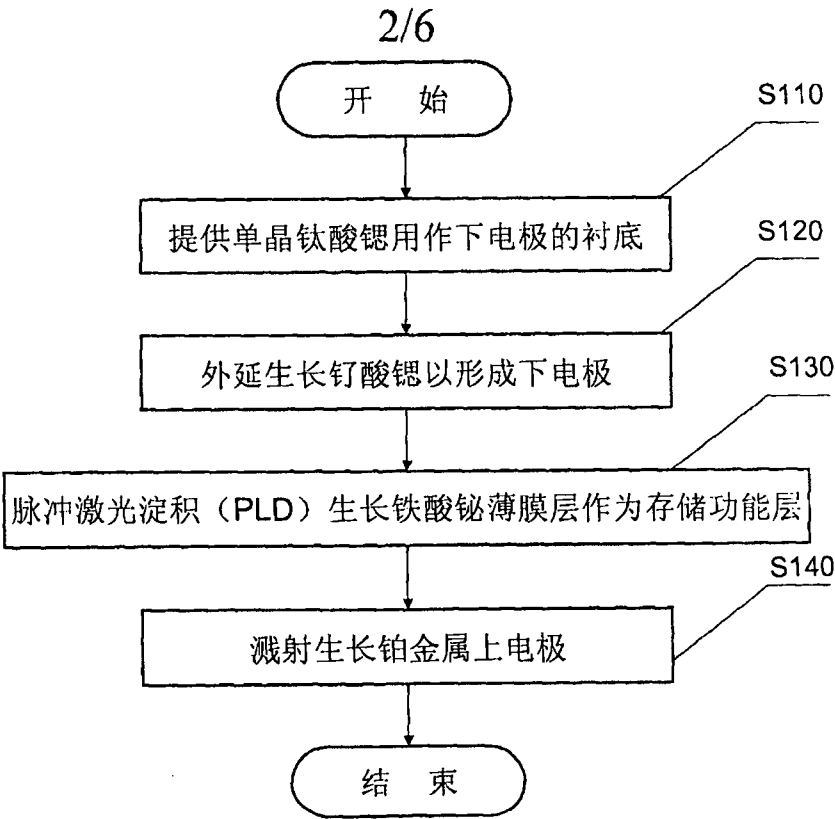


图 2

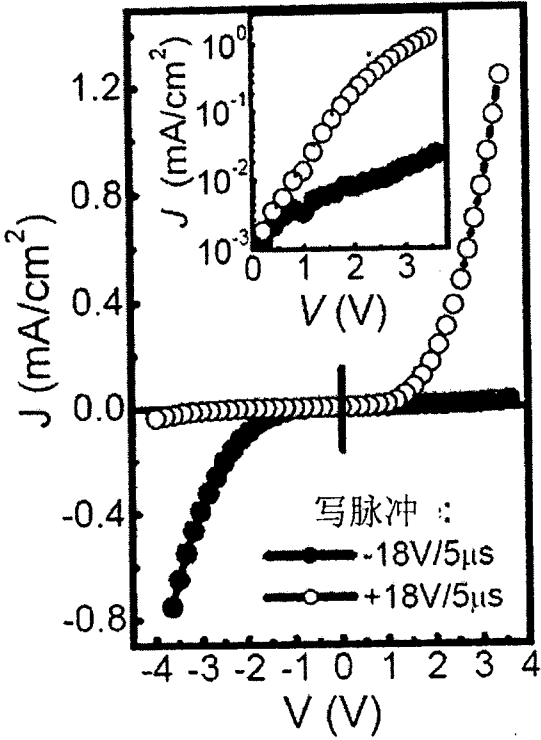


图 3

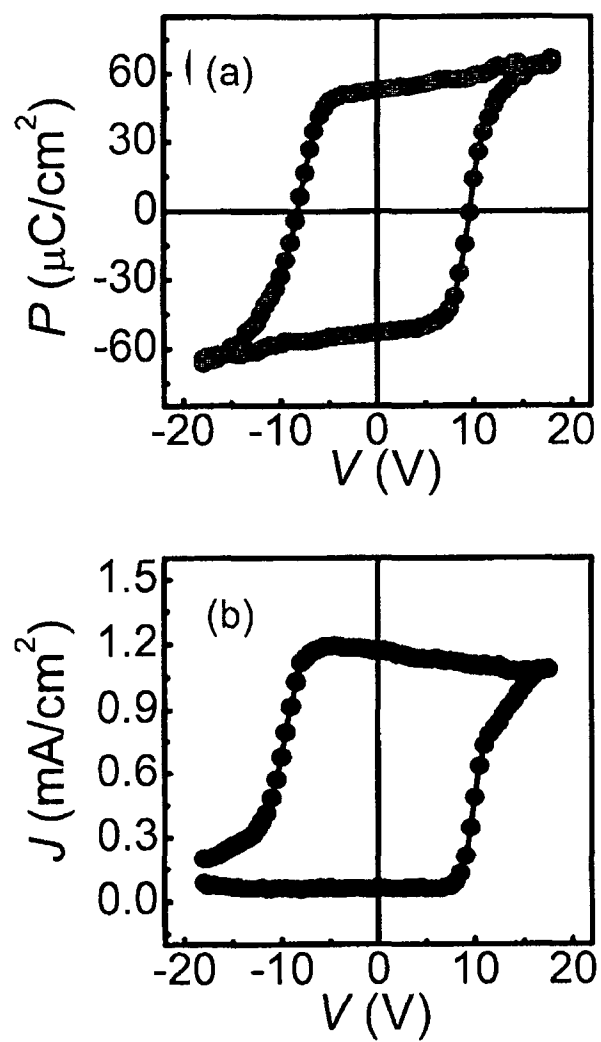


图 4

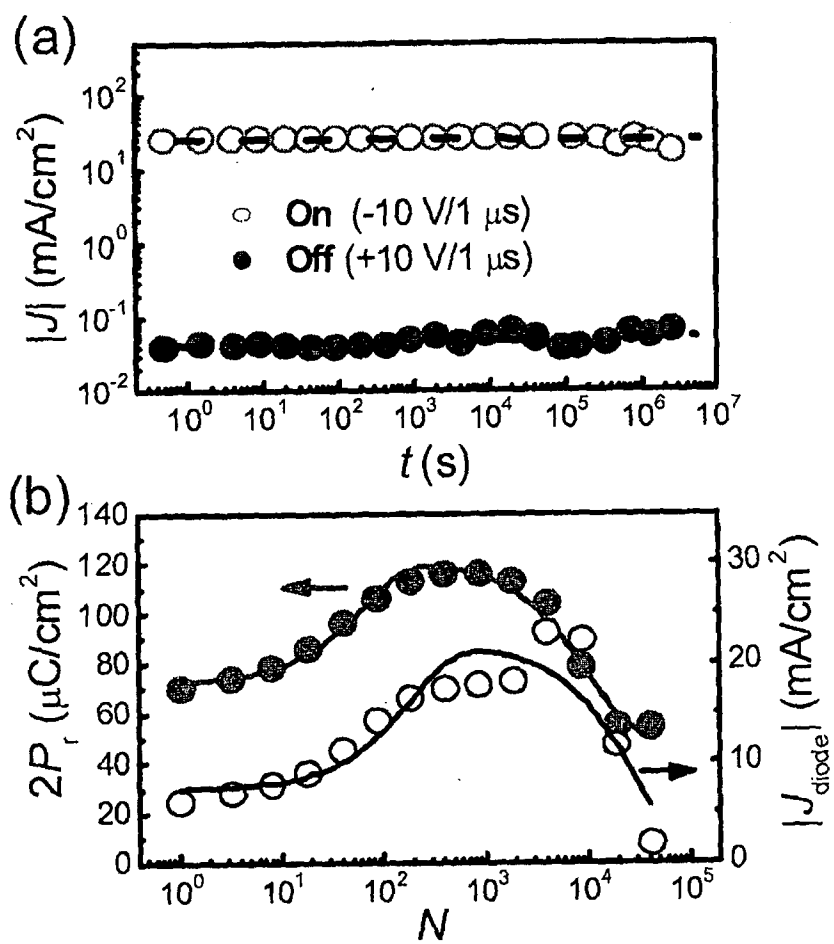


图 5

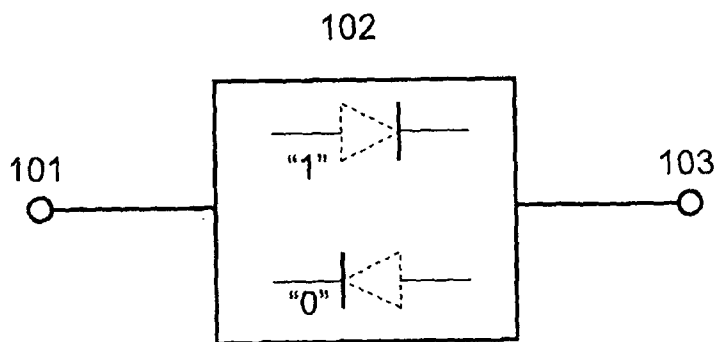


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/000050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01L27/-, H01L45/-, H01L21/-, G11C 13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT,CNKI, WPI,EPODOC :ferroelectric ferro+ semiconductor resis+ memory Ferro-RRAM Ferro-Resistive RAM diode domain

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN101789490A (FUDAN UNIVERSITY) 28 Jul. 2010 (28.07.2010) the whole document	1-3, 5-6, 8-9
PX	CN101859779A (FUDAN UNIVERSITY) 13 Oct. 2010 (13.10.2010) the whole document	1-4, 8-9
A	CN101164167A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO., LTD.) 16 Apr. 2008 (16.04.2008) the whole document	1-13
A	US2007/0107774A1 (PFLEIDERER WATER SYSTMES GMBH) 17 May 2007 (17.05.2007) the whole document	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 31 Mar. 2011 (31.03.2011)	Date of mailing of the international search report 21 Apr. 2011 (21.04.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer YANG Yong Telephone No. (86-10)62411777

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/000050

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101789490A	28.07.2010	NONE	
CN101859779A	13.10.2010	NONE	
CN101164167A	16.04.2008	WO2006115208A1	02.11.2006
		EP1873832A1	02.01.2008
		KR20070120938A	26.12.2007
		US2008212359A1	04.09.2008
		US7525832B2	28.04.2009
		TW200703620A	16.01.2007
		CN100568506C	09.12.2009
US2007/0107774A1	17.05.2007	WO2006009218A1	26.01.2006
		KR20060061381A	07.06.2006
		CN1860609A	08.11.2006
		EP1770778A1	04.04.2007
		JP2006524553T2	01.05.2008
		KR20070106047A	31.10.2007
		KR100781737B1	03.12.2007
		KR20080098083 A	06.11.2008
		KR100892967B1	10.04.2009
		KR100932477B1	17.12.2009
		US7696502B2	13.04.2010
		US2010190033A1	29.07.2010
		JP2010187004A	26.08.2010
		JP4559425B2	06.10.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/000050

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 27/24 (2006.01) i

H01L 45/00 (2006.01) i

H01L 21/8247 (2006.01) i

G11C 13/00 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/000050

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01L27/-, H01L45/-, H01L21/-, G11C 13/00

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT,CNKI:铁电 半导体 阻变 存储 存贮 贮存 FRRAM Ferro-RRAM 二极管 二级体 电畴

WPI,EPODOC :ferroelectric ferro+ semiconductor resis+ memory Ferro-RRAM Ferro-Resistive RAM diode domain

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN101789490A (复旦大学) 28.7 月 2010 (28.07.2010) 全文	1-3, 5-6, 8-9
PX	CN101859779A (复旦大学)13.10 月 2010 (13.10.2010) 全文	1-4, 8-9
A	CN101164167A (松下电器产业株式会社) 16.4 月 2008 (16.04.2008) 全文	1-13
A	US2007/0107774A1 (PFLEIDERER WATER SYSTMES GMBH) 17.5 月 2007 (17.05.2007) 全文	1-13

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

31.3 月 2011 (31.03.2011)

国际检索报告邮寄日期

21.4 月 2011 (21.04.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

杨永

电话号码: (86-10) **62411777**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/000050

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101789490A	28.07.2010	无	
CN101859779A	13.10.2010	无	
CN101164167A	16.04.2008	WO2006115208A1	02.11.2006
		EP1873832A1	02.01.2008
		KR20070120938A	26.12.2007
		US2008212359A1	04.09.2008
		US7525832B2	28.04.2009
		TW200703620A	16.01.2007
		CN100568506C	09.12.2009
US2007/0107774A1	17.05.2007	WO2006009218A1	26.01.2006
		KR20060061381A	07.06.2006
		CN1860609A	08.11.2006
		EP1770778A1	04.04.2007
		JP2006524553T2	01.05.2008
		KR20070106047A	31.10.2007
		KR100781737B1	03.12.2007
		KR20080098083 A	06.11.2008
		KR100892967B1	10.04.2009
		KR100932477B1	17.12.2009
		US7696502B2	13.04.2010
		US2010190033A1	29.07.2010
		JP2010187004A	26.08.2010
		JP4559425B2	06.10.2010

主题的分类

H01L 27/24 (2006.01) i

H01L 45/00 (2006.01) i

H01L 21/8247 (2006.01) i

G11C 13/00 (2006.01) i