一种基于碳纳米管的随机存储器*

孙劲鹏 王太宏

(中国科学院物理研究所,北京 100080) (2002年1月16日收到 2002年5月30日收到修改稿)

利用碳纳米管之间范德瓦耳斯力,设计了一种基于碳纳米管的可读写的随机存储器,研究了系统的双稳性,讨 论了存储器的优点和可行性,并得出系统具有良好存储效应所应满足的条件。

关键词:碳纳米管,范德瓦耳斯力,动态随机存储器 PACC:6148,6146

1.引 言

几十年来,微电子和计算机技术取得了飞速的 发展,根据所谓的摩尔定律,表征存储技术的芯片集 成度每三年翻两番.但随着芯片集成的器件越来越 多,器件的尺度正逐渐接近其物理极限.因此,寻找 尺寸小、成本低、速度快、稳定性好的存储器件,并实 现器件的高度集成化,已经成为半导体工业所面临 的关键性问题.

目前,人们已经开始对纳米量级的存储器件进 行研究,希望能够找到解决问题的办法.在过去的几 年里,研究工作主要集中在单电子器件上,一些基于 单电子现象的器件已经被制备出来,并且在一定条 件下显示出稳定的工作状态,但其面临着如何提高 器件工作温度等方面的问题.随着碳纳米管(CNT) 的出现和制备技术的不断发展,出现了一些基于碳 纳米管的器件,并且已经开始利用诸如碳纳米管晶 体管这样的器件进行逻辑电路和存储器方面的研 究^[1].本文所讨论的是另一种基于单壁碳纳米管 (SWNT)的非挥发性存储器(NOVORAM),它利用了 SWNT的独特电学、力学和化学性质,拥有良好的存 储效应.

2. 器件的基本结构

在台面上氧化出一绝缘层,在上面放置一根单 壁碳纳米管,在纳米管的上方与其垂直的方向上放 置另一根单壁碳纳米管.上层的碳纳米管放置在两 个绝缘的小支座上,正常情况下两根碳纳米管不发 生接触.上下两根碳纳米管的两端均沉积出一层金 形成电极.这样的两根碳纳米管就形成了一个存储 单元(如图1(a)).



图 1 (a)器件的示意图 (b)器件关状态的剖面图 (c)器件开状态的剖面图(a 为上层碳纳米管的电极,b 为下层碳纳 米管的电极,c 为上层碳纳米管的支座)

^{*}国家重点基础研究专项经费(批准号:G2001CB3095)和国家自然科学基金(批准号:69925410和19904015)资助的课题。

当存储单元中碳纳米管两端的电极 a 和 b 都 具有 + V_0 电压时(如图 2(a)),它们相互排斥,间距 大,上下两根碳纳米管之间的电阻很大,此时存储单 元处在关状态(如图 I(b));当上层碳纳米管两端的 电极 a 具有 – V_0 电压,而下层电极 b 具有 + V_0 电 压时(如图 χ b)),两根碳纳米管相互吸引,间距变 小,它们之间的电阻也因此而变小,单元处在开状态 (如图 1(c)).上述过程就是这个存储系统数据写入 的过程.通过电极 a 和 b 给该单元上下两根碳纳米 管一个电压差(如图 χ c)),根据电阻的大小就可以



图 2 存储单元在不同工作状态下的平面示意图 (a)为两个电极同为正电压的情况 (b)为两个电极的电压一正一负的情况 (c)为两层碳纳米管之间有一个电压差 V时的情况,可以由电阻的大小来判断系统状态(a 为上层碳纳米管的电极,b 为下层碳纳米管的电极,c 为上层碳纳米管的支座)

确定出系统所处的状态 这就是数据读出的过程.

3. 数据的保存

一个具有存储效应的系统具有良好的存储特性,这个系统必须具有双稳态,即开关状态对应这个系统势能的两个极小值.对于这种基于单壁碳纳米管的存储器单元,静态势能主要包括两部分,纳米管的相互作用能,纳米管和小支座的形变势能.上下纳米管的相互作用能可用范德瓦耳斯能量来表示^[2]. 形变势能由下式给出:

$$E_{\text{elas}} = \frac{6(k^{3}B)^{1/4}}{\sqrt{2}[3+3\beta L+3(\beta L)^{2}+(\beta L)^{2}]} \{\delta z\}^{2},$$
(1)

式中 $\beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{k}{B} \right)^{\frac{1}{4}}$, *B* 为碳纳米管弹性模量和转动 惯量的乘积, *k* 为支座的弹性模量, *L* 为上层碳纳米 管的长度, δz 为上层碳纳米管偏离平衡位置的距 离^[3].当存储单元中两根碳纳米管均处于平衡位置 时,它们的距离为 r_0 ,即它们的初始距离.对于一个 确定的系统, *B*, *β*, *k*, *L* 可认为是常数, 故

$$\delta z = r_0 - r E_{elas} =$$

式中

$$A = \frac{(k^{3}B)^{1/4}}{\sqrt{2}[3 + 3\beta L + 3(\beta L)^{2} + (\beta L)^{3}]}$$

 $A(r - r_0)^2$,

为一常数.r 为两根碳纳米管的间距.系统的总静态 能量可以写为

$$E_{\rm TS} = E_{\rm vdw} + E_{\rm elas} = -\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_{12}}{r^{12}} + A(r - r_0)^2 , \qquad (2)$$

其中, C_6 和 C_{12} 为正常数.现在讨论它的极值,令 $\frac{\partial E_{TS}}{\partial r} = 0$ 则

$$\frac{6C_6}{r^7} - \frac{12C_{12}}{r^{13}} + 2A(r - r_0) = 0,$$

又令

$$\frac{C'_{6}}{r^{7}} - \frac{C'_{12}}{r^{13}} = A'(r_{0} - r), \qquad (3)$$

其中

 $C'_{6} = 6C_{6}$, $C'_{12} = 12C_{12}$,A' = 2A. 由(3)可知,直线 g(r) = $A'(r_{0} - r)$ 与曲线 f(t) = $\frac{C'_{6}}{r^{7}} - \frac{C'_{12}}{r^{13}}$ 的每一个交点将对应方程(3)的一个解, 也就对应着方程(2)的一个极值.因此可以定性的作 出 $r < r_{0}$ 时系统的势能曲线,而当 $r > r_{0}$ 时,范德瓦 耳斯能量可以忽略,此时势能的表达式为 $E_{TS} \approx E_{elas}$ = $A(r - r_{0})$.由以上讨论定性作出系统静态势能曲 线 如图 3).

我们主要关心其具有双稳态的情况.

 由图 3(a)可以看到系统此时出现了两个势能极小值,以此作为开关状态,系统具有双稳性(r₁ 对应系统的开状态,r₂对应系统的关状态).由图 3
)可见,若 A'不变,系统出现双稳态是有条件的. 只有 g(r)处在图中r轴上截距为r_{0min}和 r_{0max}的两虚 线之间的区域内,才能使系统出现双稳态,此时对应 着方程(3)有三个不同的解.由此可以得出系统具 有双稳态的必要条件为

 $r_{0\min} < r_0 < r_{0\max}$.

显然在 $r_0 < r_{0min}$ 时系统就没有明显的双稳态(如图 3 (c)).同理 ,系统在 $r_0 > r_{0max}$ 时也不存在双稳态.对 于一个确定的系统 ,其 r_{0min} , r_{0max} 可以由方程(3)直 接求出来(此时的方程只有两个不相同的解).

2) 增大存储单元的尺寸,即增大 L值,由 E_{elas}的 表达式可知 A 减少,图 3(b)中直线 g(r)的斜率变 大,这将导致 r_{0min},r_{0max}的值变大,r_{0max}—r_{0min}也变大. 也就是说,适当的增大存储单元的尺寸,两根碳纳米 管的初始间距 r₀拥有更大的变动范围.若改变其支 座材料,也有类似的变化出现.r₀的增大可以在一 定程度上降低制备工艺的难度.

系统的双稳性保证了存储器在一些扰动下依然 保存着正确的数据信息.在开关状态变化的过程中, 外加电压只要使上层的碳纳米管通过系统能量的极 大值处,存储就不易发生错误.此外,碳纳米管还具 有化学惰性,这将保证它们经历足够多的充放电过 程而不发生化学作用.因此,数据在这样的存储器中 可以拥有更长的保存时间.

4. 数据的写入和读出

数据在写入和读出的过程中,上下两根碳纳米 管都将被施加电压,此时系统的总势能 *E_T* 不仅包 括刚刚讨论的静势能部分 *E*_{Ts}还包括电势能 *E*_Q 部 分.这样,系统的总势能为

$$E_{\rm T} = E_{\rm TS} + E_{\rm O}.$$

给上层碳纳米管的电极 a 施加 – V₀ 的电压 给 下层碳纳米管的电极 b 施加 + V₀ 的电压 存储单元 由关状态变化到开状态.简单地认为下层碳纳米管 产生了一个沿垂轴方向发散的电场 ,由此可以导出 下层碳纳米管的电势随着到轴心距离的增加而减少 (无穷远处为 0 电势).将上层碳纳米管分割成 n 个 足够小的电荷元 ,系统的静电势能也因此可以写为

$$E_{\text{Qon}} = -\sum_{i=1}^{n} \Delta q_i \varphi_i , \qquad (4)$$

其中 Δq_i 为第 i 个电荷元电量的大小 $, \varphi_i$ 为此处的 电势 .因为系统间距的变化很小 ,碳纳米管上电荷空 间分布的改变可以忽略 ,所以可以认为 Δq_i 在此过



图 3 (a)系统具有双稳态时的静势能与碳纳米管间距 r 的关 系 (b)系统具有双稳态时所满足的条件和系统开关状态所对应 的 r 值 (c)r₀ 不满足双稳态条件时 ,系统静势能与碳纳米管间 距 r 的关系

程中不发生变化.此外, $-\sum_{i=1}^{n} \Delta q_i = Q$, Q为上层碳纳 米管的总电荷, 它随着电压的增大而增大. 同理, 电 极a和b均为 + V_0 时, 存储单元可以由开变化到关 状态, 系统的静电势能写为

$$E_{\text{Qoff}} = \sum_{i=1}^{n} \Delta q_i \varphi_i . \tag{5}$$

由下层碳纳米管电势的特点可知,第 i 个电荷元所 处的电势 φ_i 随着两碳纳米管间距的减少而增加,随 着间距的增加而减少,同时考虑到上述 E_{Qen} 和 E_{Qef} 的表达式,我们可以确定系统的开关过程是一个静 电势能减少的过程(图4).增大电极 a 和 b 的电压, 静电势能在总势能中的比重将会增加.实验表明,当 电极电压达到某一值时,系统的总能量将以静电势 能为主,这个电压值通常在几十伏特以内^[3].研究表 明 给上下两个碳纳米管施加同为 + V_0 的电压,系 统的总势能发生改变,系统两个稳定态的势能值此 时也发生了变化,由方程(5)可知此时开状态比关状 态具有更高的势能值,所以系统由开到关变化的过 程将导致总势能的减少(图4(b));同理,一个碳纳 米管电极的电压为 + V_0 ,而另一个为 – V_0 时,系统 的总势能也将发生改变,根据(4)式可知此时开和关 两态中开状态势能更低,而此时的两碳纳米管正是 朝着势能更低的开状态运动(如图4(c)).由以上的 讨论不难推断出系统的开关过程是一个总势能减小 的过程,开关两个过程具有可逆性.存储器的这种性 质保证了数据写入和读出的稳定性,可以有效的减 弱随机背景扰动对数据读写造成的影响.



图 4 系统在两个状态之间变化的演示图(小球 a 表示系统的 开状态,小球 b 表示系统的关状态)(a)存储系统在电极不加 任何电压的情况下, a 和 b 处在势能极小处,系统具有双稳态; (b)上下两层碳纳米管均具有 + V_0 电压时,静电势能引起系统 总势能发生变化,系统进行由 a 到 b 的变化,由此时总势能的特 点可知,这种运动的变化引起总势能的减少(c)一个碳纳米管 电压为 + V_0 ,而另一个为 – V_0 时,根据此时系统总势能的特点 可知,系统由 b 到 a 的变化是个势能减少的过程

读出数据的过程依赖两根碳纳米管之间电阻的 测定.由图 3 可见,系统处于开状态时,两碳纳米管 的间距是 r_1 ,两者之间的电阻为 R_{aa} ;关状态间距为 r_2 电阻为 R_{off} .存储单元中两根碳纳米管之间的势 垒可以简单地认为是一个高为 U_0 ,宽度为r的方势 垒 隧穿这个势垒的电子的能量远小于 U_0 .这样可 以推导出能量为E的电子隧穿这个势垒的透射 系数

$$D \simeq D_0 e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2\mu(U_0 - E)r}}$$

其中 D_0 为常数 , μ 为电子有效质量^[4].因此存储单 元中两根碳纳米管之间的隧穿电流 $I \propto e^{-kr}$ ($k = \frac{2}{h}\sqrt{2\mu(U_0 - E)}$)为衰减系数 ,r 为两碳纳米管的间 距).两种状态下的电阻之比 $\frac{R_{\text{off}}}{R_{\text{on}}} = \frac{I_{\text{off}}}{I_{\text{off}}} = e^{-K(r_1 - r_2)}$.根 据系统的特点 ,可认为 $r_1 \sim 0$, $r_2 \sim r_0$.则

$$\frac{R_{\rm off}}{R_{\rm on}} = e^{kr_0} > e^{kr_{\rm 0min}}$$

通常情况下,可以计算出 k 的量级为 10^{10} , r_{0min} 的量 级为 10^{-9} .故

$$\frac{R_{\rm off}}{R_{\rm on}} > e^{10} \approx 10^3 \,.$$

显然,这样的一个存储器具有明显的开关状态.此 外,我们也注意到增大初始间距 r₀,电阻的差异将 变大.如此明显的开关状态使我们可以忽略两根碳 纳米管之间导电颗粒对系统的影响,保证了系统读 取数据的可靠性.

从数据写入和读出的研究中不难看出这是一个 可稳定读写的存储器.此外,碳纳米管具有良好的韧 性,在某种意义上我们甚至可以说它是目前韧性最 强的材料⁵¹.再考虑到它们的化学惰性,我们可以得 出这样的一个结论:这种存储器可以经历成百上千 万次的读写操作,而依然保持着数据存储的可靠性 和稳定性.

5.总 结

这种基于碳纳米管的器件在存储过程中具有明显的双稳性和可逆性,表明了它可以用来制作可读写的非挥发性随机存储器.其优良的存储特性很大程度上源于碳纳米管的物理和化学特性.如果存储单元的尺寸为10nm×10nm,而每一个这样的单元可以存储一个比特,那么集成后器件的存储密度可以达到每平方厘米10¹²比特.这远高于传统的动态存储器(DRAM)和静态存储器(SRAM).同时它还有很小的耗电量,不像DRAM那样需要刷新.

然而,目前碳纳米管的精确定位技术还不成熟, 精确操纵定位碳纳米管制作器件也主要集中在实验 室,无法实现大规模的生产.这导致了器件的生产周 期过长,成本过高.前面提到了在本器件中增大碳纳 米管的长度可以使上下两根碳纳米管的间距有更大 的变动范围,可以降低对两根纳米管定位的难度.但 尺寸的增大导致了器件集成度降低,工作电压变高, 功耗增大,甚至使碳纳米管发生非弹性的变化^[6].随 着碳纳米管制备技术的不断发展^[7]和工艺水平的不 断提高,碳纳米管凭借其独特的性质也必将得到更 广阔的应用.这种基于单壁碳纳米管的具有良好存储特性的纳米存储器也可能拥有更广泛的发展前景.

- [1] Bachtold A, Hadley P, Nakanishi T and Dekker C 1998 Science 289 1716
- [2] Lu J P 1997 Phys. Rev. Lett. 79 1297
- [3] Rueckes T, Kim K, Joselevich E, Tseng G Y, Cheung C L and Lieber C M 2000 Science 289 94
- [4] Yin H J 1999 Quantum Mechanics , (Hefei : University of Science

and Technology of China Press)p57(in Chinese] 尹鸿钧 1999 量 子力学(合肥市:中国科学技术大学出版社)第57页]

- [5] Lieber C M 1998 Solid State Communication 107 607
- [6] Walters D A et al 1999 Appl. Phys. Lett. 74 3803
- [7] Wang M et al 2000 Acta Phys. Sin. 49 1106 (in Chinese] 王 森等 2000 物理学报 49 1106]

A carbon nanotube-based novolatile random access memory *

Sun Jin-Peng Wang Tai-Hong

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)
 (Received 26 January 2002; revised manuscript received 30 May 2002)

Abstract

We have designed a carbon nanotube – based novolatile random access memory, which is proved to be a bistable memory. We analyze the advantage and feasibility of the memory. The basic parameters of a good memory are also calculated in this paper.

Keywords : carbon nanotube(CNT) , van der Waals energy , dynamic random access memory(DRAM) PACC : 6148 , 6146

^{*} Project supported by the Special Funds for Major State Basic Research Project of China(Grant No. G001CB3095) and by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos.69925410 and 19904015).