

缺陷分布对 Ag-SiO₂ 薄膜电阻翻转效应的影响*

张培健 孟洋 刘紫玉 潘新宇 梁学锦 陈东敏 赵宏武†

(北京凝聚态物理国家实验室, 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2011年7月19日收到; 2011年10月24日收到修改稿)

通过改变制备条件, 研究了 Ag-SiO₂ 薄膜中的缺陷对电阻翻转效应的影响. 对比不同的热处理实验条件, 发现在 120 °C 退火的样品经 forming 过程后具有稳定的电阻转变特性; 另一方面, 在 Ar/O₂ 混合气氛下生长的 SiO₂ 具有比在纯 Ar 下生长的样品更加稳定、重复的电阻转变特性. 通过实验分析, 表明热处理、电场作用和样品制备气氛可以改变、调节样品中的缺陷分布 (Ag 填隙原子和氧空位缺陷), 从而导致 Ag-SiO₂ 中基于缺陷的导电通道结构的形成和湮灭, 提出了提高电阻翻转稳定性的必要条件.

关键词: 电阻翻转效应, 缺陷, 热处理

PACS: 77.80.Fm, 68.90.+g, 68.35.Dv

1 引言

电阻翻转效应是在外加电场作用下金属/氧化物/金属三明治结构的电阻可在高低阻态之间实现可逆翻转的现象. 2000 年美国休斯顿大学 Ignatiev 小组报道了在复杂氧化物薄膜体系 Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 中观察到电脉冲引起的电阻翻转效应^[1], 由于具有优良的信息存储特性, 夏普公司与之合作并随后演示了基于 Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 的随机存储器^[2]. 目前, 具有电阻翻转效应的材料包括二元过渡金属氧化物, 如 NiO^[3], TiO₂^[4,5], ZrO₂^[6], ZnO^[7], CuO_x^[8,9] 等, 以及复杂氧化物, 如 SrTiO₃^[10,11], SrZrO₃^[12], PrCaMnO₃ (PCMO)^[1,13] 等. 另一方面, 对于这种基于氧化物的电阻转变的物理机制仍然存在着广泛的争论和探索, 越来越多的实验表明, 不同材料中的电阻翻转效应可以大致分为价态转变和通道熔丝通断两大类^[14-16], 而近年来大量研究发现, 基于氧化物中的缺陷结构在电阻转变中形成通道的模型成为最可能的电阻转变机制^[4,16-18]. 虽然氧化物中的缺陷导致导电通道的产生并引起电阻翻转效应是不争的事实^[4,16-19], 但不同材料体系中导电通道的结构与成分尚不清

楚, 缺陷结构的分布对电阻翻转效应的影响和调制作用并未明确. SiO₂ 薄膜是互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺中的重要功能材料, 早期人们曾经研究过热处理等制备条件对 SiO₂ 薄膜中的缺陷乃至电阻率的影响^[20-22], 最近在这个材料体系中也观察到电阻翻转效应^[23-25], 因此, 我们采用磁控溅射制备了金属/二氧化硅/金属薄膜结构, 通过改变热处理温度和生长气氛等不同制备条件, 改变了样品中 SiO₂ 的缺陷分布, 并对比研究了缺陷分布对导电通道的产生和湮灭行为的影响规律.

2 实验

样品是用 Kurt J. Lesker 公司的 PVD 75 磁控溅射系统在表面有热氧化 SiO₂ 绝缘层的 Si (100) 基片上制备的, 沉积系统的本底真空为 8×10^{-6} Pa, 溅射工作气体 (Ar) 的气压为 0.34 Pa. 制备样品时, 在 Si 衬底上首先生长 15 nm 的 Ti 作为附着层, 接着生长 100 nm 的 Pt 作为底电极, 通过射频磁控溅射制备 160 nm 的 SiO₂ 作为绝缘层, 然后采用标准的微加工 Lift-off 工艺在 SiO₂ 绝缘层中制作边长 60 μm 的方孔阵列, 再向方孔中依次沉

* 国家重点基础研究发展规划项目 (批准号: 2007CB925002 和 2009CB930803) 和中国科学院知识创新工程项目 (批准号: KJCX2-YW-W24) 资助的课题.

† E-mail: hwzhao@iphy.ac.cn

积 30 nm 的 SiO_2 , 15 nm 的 Ag 和 50 nm 的 Pt 层以完成 Pt/Ag/ SiO_2 /Pt 三明治结构, 其中顶部的 Pt 层是为了防止 Ag 的氧化. 在电学测量前, 所有样品在大气环境下 120 °C 退火 1.5 h. 需要说明的是, 不经过退火处理的样品, 观察不到稳定可靠的电阻翻转特性. 同时, 在形成稳定的电阻转变之前, 样品需要经历一个电学 forming 过程. forming 过程一般按照如下的方式进行, 即从较小的偏压 (1.0 V) 开始多次扫描 I - V , 然后以 0.5 V 为步长逐渐增大扫描电压 (一般来说 forming 的最大电压在 2—6 V 范围内, 不同样品差别较大), 直至样品出现明显的电阻转变特性. 在样品电学特性测试过程中, 底电极 Pt 接地, 利用电压模式进行扫描, 样品的电流 - 电压曲线是采用 Keithley 公司的 2400 电流源表来测量获得, 电流 - 电压特性测量顺序按 $0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow -V_{\max} \rightarrow 0$ 进行. 在电脉冲诱导的电阻转变 (electrical pulse induced resistance change effect, 简记为 EPIR) 效应测量过程中, 采用 Agilent 公司的 B1110A 脉冲码型发生器输出脉冲, 采用 Keithley 公司 2400 源表来读取样品电阻值. 采用日本精工公司 SPA-400 原子力显微镜 (AFM) 观测样品的表面形貌.

3 结果与讨论

3.1 SiO_2 表面形貌测量

图 1(a) 是 Pt/ SiO_2 薄膜 $10 \mu\text{m}^2$ 范围内的表面形貌图, 图 1(b) 是 $1 \mu\text{m}^2$ 的局域范围内的表面形貌图. 测量结果表明, 在未覆盖顶电极之前的 SiO_2 薄膜表面粗糙度的均方根值 R_{rms} 只有 1.16 nm, 表面没有针孔状的缺陷, 确保了样品结构的稳定性和电学性质的可靠性.

3.2 样品的输运特性

在采用 lift-off 工艺完成 Pt/Ag/ SiO_2 /Pt 三明治结构区样品后, 样品首先在 120 °C 温度环境下退火 1.5 h, 接着进行直流电压下的 forming, 然后进行电输运性质测量. 图 2(a) 为室温下一个 forming 后的典型样品单元的电流 - 电压特性曲线, 表明样品实现了稳定的高、低阻态双极 (bipolar) 电阻转变, 其中 forming 后高、低阻态的电阻一般约为 3×10^3 和 $5 \times 10^2 \Omega$ 左右, 而高温退火前、后的初始电阻分别为 6×10^6 和 $1 \times 10^4 \Omega$ 左右. 通过对比测量, 发

现不同样品的高 - 低阻态翻转电压存在一些区别, 但高低阻态的电阻值还在相同范围内, 如图 2(a) 与图 3(d) 所示. 图 2(b) 为同一样品在电压脉冲激励下的电阻翻转实验结果, 其中脉冲宽度为 8 μs , 脉冲幅值为 $\pm 1.5 \text{ V}$, 读出电压为 0.1 V. 在连续翻转 500 次之后, 样品依然保持了良好的高、低阻态, 说明样品具有稳定的电阻翻转特性.

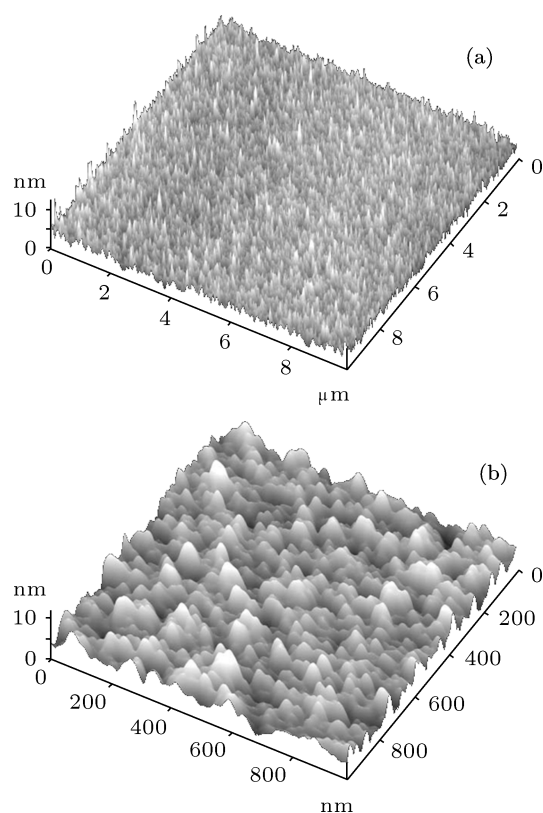


图 1 (a) $10 \mu\text{m}^2$ 范围 AFM 图像; (b) $1 \mu\text{m}^2$ 范围 AFM 图像

对于 Ag/ SiO_2 /Pt 薄膜结构, 如果没有经历高温退火, 由于 SiO_2 绝缘层太厚, 导致电子在电极之间的直接隧穿比较困难, 因此样品有极高的电阻. 在高温退火过程中, 顶电极界面处的部分 Ag 原子扩散进入 SiO_2 薄膜, 成为填隙原子^[26-28], 在 SiO_2 绝缘层中形成金属原子团簇, 并成为电传导过程中的隧穿格点, 极大地减小了电极之间的实际隧穿距离, 因此退火之后样品电阻大幅减小^[29]. 另一方面, 在电 forming 过程中, Ag 离子在电场作用下在绝缘层中迁移, 并在底电极区域富集, 产生了引起电阻转变的金属型的导电通道^[25,30,31], 形成低阻态; 反向施加电场过程中, Ag 在反向电场的作用下从导电通道中迁移出来, 重新进入 SiO_2 绝缘层, 造成导电通道瓦解, 样品回到高阻状态, 实现了电阻的翻转过程. 虽然通道的微结构目前尚

不明确,但通道内阳离子迁移的模型得到了越来越多的实验证实^[14,16,23,30].德国亚琛大学 Waser 小组和美国亚利桑那州立大学 Kozicki 小组进行了合作研究,在通过热扩散形成的 W-(Cu/SiO₂)-Cu 器件中,发现电化学控制的金属通道的通断导致了电阻转变^[23].Ag 在 SiO₂ 中的扩散系数为 $(4.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s})$,比 Cu($1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$)小得多^[27],因此,可以通过不同的热处理方式来调制 Ag 填隙原子在 SiO₂ 结构中的分布,从而实现稳定的电阻翻转效应.

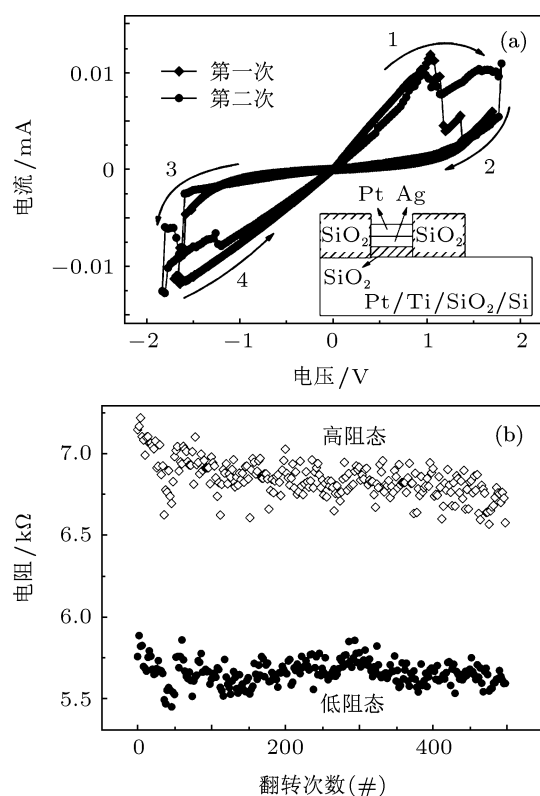


图 2 120 °C 退火 1.5 h 样品 forming 后的电阻转变特性 (a) I - V 曲线,其中内插图是样品的结构示意图; (b) EPIR 效应,电脉冲宽度为 8 μs ,脉冲幅值为 $\pm 1.5 \text{ V}$,读出电压 0.1 V

3.3 不同热处理条件对电学性能的影响

热处理温度对扩散引起的填隙型 Ag 原子缺陷的分布有决定性影响,因此我们对一系列样品分别进行了不同条件热处理,并测量了其电学性能: (1) 不退火; (2) 120 °C 退火 1.5 h,但不经历 forming 过程; (3) 250 °C 退火 1.5 h; (4) 120 °C 退火 1.5 h,完成 forming 过程.

图 3 是实验测量得到的典型 I - V 曲线.如图 3(a) 所示,不经过退火处理的样品电阻值一般

在兆欧以上,样品呈绝缘特性,在测量电压范围内电流随电压无规律变化,多次测量过程中 I - V 曲线也各不相同,没有表现出明显的电阻翻转效应,即使出现图中所示的有较小的回滞现象也是每次测量之间各不相同,并且有的只有正向或者只有负向偏压下有较小的不可重复的回滞.图 3(b) 为经过 120 °C 退火的样品,其电阻值大幅衰减,一般在千欧量级,在测量电压范围内电流随电压非线性增加,没有稳定的电阻翻转特性.图 3(c) 所示为经过 250 °C 退火的样品的电流随电压线性变化(限流 100 mA),电阻值一般在 50 Ω 以下,处于短路状态,呈现出典型的金属性行为.图 3(d) 所示为经过 120 °C 退火 1.5 h,并经历 forming 过程的样品,相比图 3(b) 所示没有 forming 的样品,其电阻值略有减小,但呈现稳定重复的双极电阻转变特性.

我们认为不同的热处理条件引起 Ag 在 SiO₂ 薄膜中的扩散程度不同,导致上述样品表现出不同的电学特性.固体薄膜中的扩散是一个热激活过程,扩散系数 D 和温度的关系可表示为: $D = D_0 \exp(-Q/kT)$,其中 D_0 是扩散常数, Q 是扩散激活能, k 是 Boltzmann 常数, T 是 Kelvin 温度.不经过退火处理的样品,载流子直接隧穿整个 SiO₂ 绝缘层所需克服的势垒很高,样品具有极高的电阻.对于不退火的样品在 I - V 扫描中出现的不可重复性的微小回滞现象可以归因于 SiO₂ 存在大量缺陷,本身内部微结构不稳定^[22],因此多次测量过程中样品电学特性也表现各异.而在 120 °C 退火过程中,部分 Ag 原子扩散进入 SiO₂ 绝缘层,填隙 Ag 原子形成金属原子团簇,减小了载流子的实际隧穿距离,使得样品电阻大幅减小.随着退火温度进一步升高至 250 °C,扩散系数指数性增大,大量 Ag 原子扩散进入 SiO₂ 薄膜,Ag 原子团在 SiO₂ 中的数量超过逾渗阈值^[32,33],在上下电极之间形成局部直接连通的金属通道,因此样品处于短路状态.对比图 3(b) 和图 3(d) 可见,120 °C 退火的样品必须经历 forming 过程,才能表现出稳定的电阻翻转特性^[29,30].这是因为在 forming 过程中,扩散进入 SiO₂ 薄膜的 Ag 离子在电场作用下在绝缘层中迁移^[23,24,29,30],产生了引起电阻转变的金属型的导电通道,在正、反向偏压作用下,Ag 离子在通道中的析出和进入导致了样品在高低阻态之间翻转;而只经过热处理不经过 forming 的样品,由于扩散进入的 Ag 并没有形成金属型的导电通道,所以没有电阻转变效应.

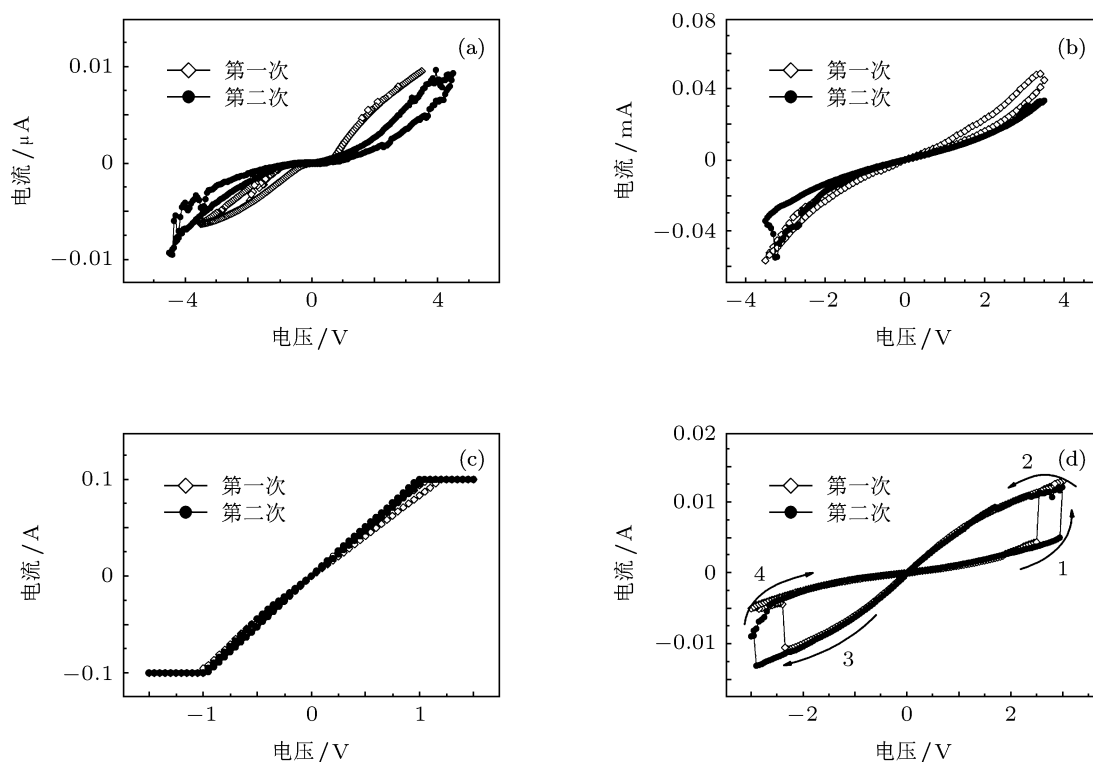


图3 样品经历不同热处理后的 $I-V$ 曲线 (a) 不退火; (b) 120 °C 退火 1.5 h, 不经过 forming 过程; (c) 250 °C 退火 1.5 h; (d) 120 °C 退火 1.5 h, 并经历 forming 过程

3.4 富氧条件对电学性能的影响

上述实验中, 我们通过改变热处理条件来调节扩散进入 SiO_2 薄膜的 Ag 缺陷结构, 从而在 Ag- SiO_2 体系中实现了良好的电阻转变效应. 但在 Ar 气氛下生长的 SiO_2 薄膜本身存在着大量氧空位缺陷, 并且存在电学性质不稳定、易潮解、易老化等缺点 [22], 通过热处理过程 Ag 原子扩散进入 SiO_2 成为填隙原子, 只是部分减少了材料中的缺陷数量. 为了进一步改善样品的电学性能, 我们对对比研究了在 Ar/ O_2 混合气氛中生长的富氧 SiO_2 样品的电学特性, 制备富氧样品时保持 Ar : O_2 分压比为 9 : 1, 总溅射气压为 0.4 Pa. 如图 4(a) 所示, 未经退火的富氧样品具有极高的电阻值 (兆欧量级), 在连续 10 次 $I-V$ 扫描过程中只有部分 $I-V$ 曲线在正向电压下存在翻转效应, 同时翻转电压范围较宽 (1.2—2.5 V), 而在负向电压下没有高低阻态的区别, 即不经过退火的样品, 由于没有 Ag 原子扩散进入 SiO_2 薄膜中, 没有形成引起电阻转变的导电通道, 样品内部微结构不稳定, 因此其电阻转变是不能保持和重复的, 说明样品的阻态转变是易失性的.

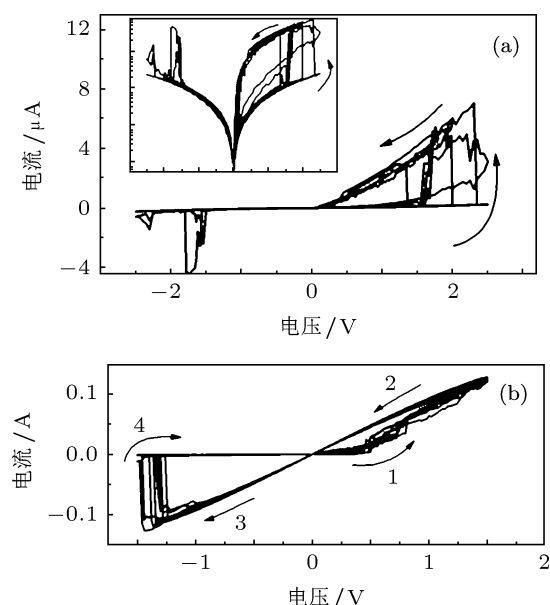


图4 在 Ar/ O_2 混合气氛下生长的 SiO_2 的 $I-V$ 曲线 (a) 不退火; (b) 120 °C 退火 1.5 h 并经历 forming 过程; 内插图是图 (a) 的半对数坐标形式

如图 4(b) 所示, 经过 120 °C 退火 1.5 h 并 forming 之后, 一方面富氧样品的电阻值减小到千欧量级, 呈现出稳定重复的双极电阻转变效应, 另一方面样

品电阻转变, 电压也大大降低. 对比缺氧退火和富氧退火条件下制备的样品的实验结果 (图 3(d) 和图 4(b)), 发现缺氧样品在数次翻转之后样品容易失效, 而富氧样品在经历数十次连续的 $I-V$ 扫描之后依然保持着极好的重复性和稳定性, 同时具有较低的电阻翻转电压. 可见, 当经过退火处理和 forming 过程之后, 在 SiO_2 薄膜中形成了引起阻态变化的导电通道, Ag 离子在通道中的析出和进入使得样品呈现出稳定重复的非易失性电阻转变.

在 Ar/O_2 混合气氛下溅射生长富氧 SiO_2 薄膜时, 产生的氧离子消除了很多存在于 SiO_4 四面体链中的氧空位缺陷^[22,34], 整个氧化物薄膜的结构组成更加稳定, 从而提高了材料的电学稳定性. 退火过程中 Ag 原子扩散进入 SiO_2 薄膜, 经过 forming 之后形成导电通道样品, 呈现稳定的双极电阻转变效应.

4 结论

实验研究证明, 通过改变热处理条件和溅射气氛两种手段, 很好地改变和调节了样品中的缺陷分布 (Ag 填隙原子和氧空位缺陷). 对比不同热处理条件, 退火温度越高, $\text{Ag}-\text{SiO}_2$ 体系电阻越小, 当退火温度超过 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时所有样品都处于短路状态, 样品在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 退火和 forming 过程之后呈现出良好的电阻转变效应.

另一方面, 在 Ar/O_2 混合气氛下生长的 SiO_2 具有比在纯 Ar 下生长的样品更加稳定、重复的电阻转变特性. 通过实验分析, 表明热处理、电场作用和样品制备气氛可以改变、调节样品中的缺陷分布 (Ag 填隙原子和氧空位缺陷), 从而有利于 $\text{Ag}-\text{SiO}_2$ 中基于缺陷的导电通道形成和湮灭, 提出了提高电阻翻转稳定性的必要条件.

- [1] Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2749
- [2] Zhuang W W, Pan W, Ulrich B D, Lee J J, Stecker J, Burmaster A, Evans D R, Hsul S T, Tajiri M, Shimaoka A, Inoue K, Naka T, Awaya N, Sakiyama K, Wang Y, Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A 2002 *IEEE. IEDM* p193
- [3] Kim D C, Seo S, Ahn S E, Suh D S, Lee M J, Park B H, Yoo I K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 202102
- [4] Yang J J, Pickett M D, Li X M, Ohlberg D A A, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nat. Nanotech.* **3** 429
- [5] Meng Y, Zhang P J, Liu Z Y, Liao Z L, Pan X Y, Liang X J, Zhao H W, Chen D M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037304
- [6] Guan W H, Long S B, Jia R, Liu M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 062111
- [7] Seo J W, Park J W, Lim K S, Yang J H, Kang S J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 223505
- [8] Chen A, Haddad S, Wu Y C, Lan Z, Fang T N, Kaza S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 123517
- [9] Dong R, Lee D S, Xiang W F, Oh S J, Seong D J, Heo S H, Choi H J, Kwon M J, Seo S N, Pyun M B, Hasan M, Hwang H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 042107
- [10] Shang D S, Sun J R, Shi L, Shen B G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 102106
- [11] Shang D S, Sun J R, Shi L, Wang Z H, Shen B G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 172119
- [12] Rossel C, Meijer G I, Bremaud D, Widmer D 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 2892
- [13] Gang J L, Li S L, Meng Y, Liao Z L, Liang X J, Chen D M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5730 (in Chinese) [刚建雷, 黎松林, 孟洋, 廖昭亮, 梁学锦, 陈东敏 2009 物理学报 **58** 5730]
- [14] Waser R, Aono M 2007 *Nat. Mater.* **6** 833
- [15] Sawa A 2008 *Mater. Today* **11** 28
- [16] Kwon D H, Kim K M, Jang J H, Jeon J M, Lee M H, Kim G H, Li X S, Park G S, Lee B, Han S, Kim M, Hwang C S 2010 *Nat. Nanotech.* **5** 148
- [17] Janousch M, Meijer G I, Staub U, Delley B, Karg S F, Andreasson B P 2007 *Adv. Mat.* **19** 2232
- [18] Tsubouchi K, Ohkubo I, Kumigashira H, Oshima M, Matsumoto Yitaka K, Ohnishi T, Lippmaa M, Koinuma H 2007 *Adv. Mater.* **19** 1711
- [19] Shibuya K, Dittmann R, Mi S B, Waser R 2010 *Adv. Mat.* **22** 411
- [20] Viana C E, Morimoto N I, Bonnaud 2000 *Microelectronics Reliability* **40** 613
- [21] Kim E, Soejima N, Watanabe Y, Ishiko M, Kachi T 2010 *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** 04DF08
- [22] Santamaria J, Iborra E, Quesada F S, Diaz G G, Vidal M R 1986 *Thin Solid Films* **139** 201
- [23] Schindler C, Thermanad S C P, Waser R, Koziack M N 2007 *IEEE Trans. Electron Dev.* **54** 2762
- [24] Schindler C, Weides M, Koziack M N, Waser R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 122910
- [25] Sarkar D K, Cloutier F, El Khakani M A 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 084302
- [26] Nason T C, Yang G R, Park K H, Lu T M 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 1392
- [27] Mcbrayer J D, Swanson R M, Sigmon T W 1986 *J. Electrochem. Soc. A* **133** 1242
- [28] McBrayer J D, Swanson R M, Sigmon T W, Bravman J 1983 *Appl. Phys. Lett.* **43** 653
- [29] Simmons J G, Verderber R R 1967 *Proc. Roy. Soc. A* **301** 77
- [30] Hsiung C P, Liao H W, Gan J Y, Wu T B, Hwang J C, Chen F, Tsai M J 2010 *ACS Nano* **4** 5414
- [31] Guoa X, Schindler C, Menzel S, Waser R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 133513
- [32] Rozenberg M J, Inoue I H, Sánchez M J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 033510
- [33] Rozenberg M J, Inoue I H, Sánchez M J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 178302
- [34] Eftekhari G 1995 *Phys. Stat. Sol. A* **151** 129

Influences of dislocation distribution on the resistive switching effect of Ag-SiO₂ thin films*

Zhang Pei-Jian Meng Yang Liu Zi-Yu Pan Xin-Yu Liang Xue-Jin
Chen Dong-Min Zhao Hong-Wu[†]

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 19 July 2011; revised manuscript received 24 October 2011)

Abstract

Influences of dislocation distribution on the resistive switching effect of Ag doped SiO₂ thin film are investigated under different sample preparation conditions. Stable resistance switching characteristics are observed for the samples annealed at 120 °C and prepared in Ar/O₂ mixed atmosphere. It is shown that annealing process, electric field formation and atmosphere of preparation can change the intensity and the distribution of the dislocations (Ag interstitial atoms and oxygen vacancies) in the Ag-SiO₂ structure, which leads to the resistive switching effect based on the formation and annihilation of the conducting filaments.

Keywords: resistive switching, defects, thermal treatment

PACS: 77.80.Fm, 68.90.+g, 68.35.Dv

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2007CB925002, 2009CB930803) and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJCX2-YW-W24).

[†] E-mail: hwzhao@iphy.ac.cn