

Ni/HfO₂/Pt 阻变单元特性与机理的研究*

庞华 邓宁†

(清华大学微电子学研究所, 北京 100084)

(2014年2月20日收到; 2014年4月3日收到修改稿)

研究了 Ni/HfO₂ (10 nm)/Pt 存储单元的阻变特性和机理. 该器件具有 forming-free 的性质, 还表现出与以往 HfO₂ (3 nm) 基器件不同的复杂的非极性阻变特性, 并且具有较大的存储窗口值 (> 10⁵). 存储单元的低阻态阻值不随单元面积改变, 符合导电细丝阻变机理的特征. 采用 X 射线光电子能谱仪分析器件处于低阻态时的阻变层 HfO₂ 薄膜的化学组分以及元素的化学态, 结果表明, Ni/HfO₂/Pt 阻变存储器件处于低阻态时的导电细丝是由金属 Ni 导电细丝和氧空位导电细丝共同形成的.

关键词: 阻变存储, 二氧化铪薄膜, 导电细丝

PACS: 73.40.Rw, 72.80.Ga, 71.30.+h

DOI: 10.7498/aps.63.147301

1 引言

阻变存储器 (resistive random access memory, RRAM)^[1,2] 因其具有优异的特性, 并且能够与互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺相兼容, 备受研究者的关注, 被认为是通用存储技术的重要候选者. 具有阻变效应的材料种类很多, 可以分为固体电解质材料^[3,4]、钙钛矿氧化物^[5,6]、过渡金属二元氧化物^[7-10] 和有机材料等^[11,12] 几类. 不同的阻变材料对应于不同的阻变机理. 在众多的阻变材料中, 由于过渡金属二元氧化物具有组分结构简单、制备成本低, 尤其是与 CMOS 工艺兼容性好而成为研究的重点. 已报道了许多具有阻变效应的过渡金属二元氧化物及其阻变机理, 如 WO_x, AlO_x, ZrO_x, CuO_x, TaO_x, TiO_x, HfO₂, VO₂ 等^[8,9,13-19]. 在这些阻变材料中, HfO₂ 基阻变器件表现出极佳的性能: 超快转换速度 (约 300 ps), 良好的耐受性 (可重复擦写 10¹⁰ 次以上) 以及可靠的数据保持性 (200 °C 下保持 10 年), 阻值窗口大等^[20]. HfO₂ 基存储单元的阻变特性与电极材料有密切的关系, 表现出复杂的阻变特性. 例如: 采用 TiN, Pt 等作为电极时, 存储单元表现为双极性阻

变特性, 这种结构的器件中, TiN 电极作为储氧层; 而采用 Cu, Ag, Ni 等易氧化的金属作为电极时, 则表现为单极性的阻变特性. 文献报道的 Ni/HfO₂ (3 nm)/p⁺-Si 结构存储单元表现出单极性阻变特性, 并且研究者认为此结构器件的阻变过程为 Ni 组成的导电细丝的形成与断裂^[16,21]. 上述文献只是分析了特定的 HfO₂ 基存储单元的阻变机理. 事实上, 用 Ni 作电极的 HfO₂ 基存储单元阻变特性十分复杂, 阻变机理也并非上述文献所述的 Ni 导电细丝那么简单.

为了进一步明确 HfO₂ 基存储单元复杂的阻变特性背后的机理, 本文研究了具有厚阻变层的 Ni/HfO₂ (10 nm)/Pt 结构存储单元的阻变特性, 并通过 X-射线光电子能谱仪 (XPS) 对阻变层中的化学组分和元素化学态进行了系统的分析. 研究发现, 阻变层在低阻态时内部存在由 Ni 导电细丝和氧空位导电细丝共同形成的导电通道, 而其中任一导电细丝都无法形成贯穿整个阻变层的导电通道.

2 器件制作和测试

存储单元的基本结构为 Ni/HfO₂ (10 nm)/Pt. 阻变材料 HfO₂ 薄膜采用芬兰 BENEQ 公司的

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA010403) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ningdeng@tsinghua.edu.cn

TFS200型原子层沉积系统, Hf源采用Hf[N(CH₃)(C₂H₅)₄], 氧化剂为H₂O, 制备温度为250 °C. 电极材料Ni和Pt采用KJLC公司的LAB18型磁控溅射镀膜仪制备, 工作气压为5 mTorr, 溅射功率为200 W. 存储单元制作的主要工艺为: 热氧化, 形成200 nm的SiO₂; 光刻形成下电极图形; 溅射Pt/Ti, 剥离, 形成下电极; 原子层沉积制备HfO₂薄膜; 光刻形成上电极图形; 溅射Ni, 剥离, 形成上电极. 存储单元结构光学显微镜照片如图1所示.

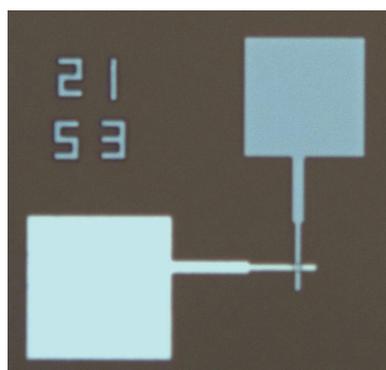


图1 Ni/HfO₂(10 nm)/Pt 存储单元的光学显微镜照片

HfO₂薄膜的厚度采用HORIB Scientific公司的多波长椭偏仪测试仪测量, HfO₂薄膜的晶体结构采用德国西门子08DISCOBVER高分辨率X射线衍射仪(XRD)测试, 采用扫描成像XPS测试HfO₂薄膜的化学组分以及元素化学态. Ni/HfO₂/Pt RRAM器件的*I-V*特性使用Keithley-4200SCS半导体参数测试系统测量, 在测试过程中, 下电极Pt接地, 电压施加在上电极Ni上, 限流50 μA.

3 结果与讨论

在Pt上制备的HfO₂薄膜的XRD谱如图2所示. 位于 $2\theta = 39.9^\circ$ 和 $2\theta = 46.6^\circ$ 的峰属于基底Pt, 分别对应于立方晶格的(111)和(200)晶面. 位于 $2\theta = 34.8^\circ$ 和 $2\theta = 35.6^\circ$ 的峰属于HfO₂的单斜晶格, 分别对应于(020)和(200)晶面, 如内插图所示.

图3所示为Ni/HfO₂/Pt存储单元在直流电压扫描下的*I-V*特征曲线. 在直流电压扫描过程中, 下电极Pt始终接地, 直流电压施加在上电极Ni上. 该存储单元不需要专门的forming过程, 或者说forming电压和SET电压没有差别, 这与以往的研

究结果是一致的[22]. 根据图3(b), (d)的特性, 存储单元表现出没有极性选择的单极性阻变, 也就是通常所说的非极性. 但是, 双极性图(3(a), (c))的阻变过程仍然是对电压的极性没有选择性, 也就是非极性的双极阻变过程, 这种特性是没有报道过的. 在同一个存储单元表现出如此复杂的阻变过程是以往的研究中没有的. 对于单极性阻变过程, Ni电极加正电压时的SET和RESET电压分别为4 V和2 V; 而加负电压时分别为3.7 V和0.5 V, RESET电压有显著的降低. 而对于两个双极性阻变过程, SET和RESET电压基本是相同的. 将阻变特性按照图3这样分类仅仅是为了遵从RRAM通常的分类方法. 实际上, 用下面的表述方法使我们更容易接近这种复杂的*I-V*特性的本质: 该存储单元可以通过施加任何一种极性的电压实现SET操作, 将单元变为低阻态; 再施加一个任意极性的电压(绝对值小于SET电压)可以实现RESET操作, 将单元由低阻态变成高阻态. 按照现有的导电细丝机理, 无论是金属导电细丝还是氧空位导电细丝都无法解释这一复杂的阻变特性.

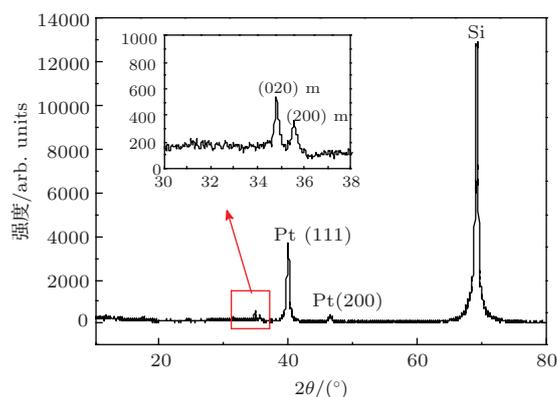


图2 Pt上沉积HfO₂薄膜的XRD图谱(内插图为HfO₂的峰的放大图)

图4所示为Ni/HfO₂/Pt单元的阻值与面积的关系. 从图中可以看出, 随着单元面积的减小, 高阻态的阻值增大, 而低阻态阻值不变. 这说明Ni/HfO₂/Pt单元处于低阻态时, 阻变层中的导电过程仍然是通过导电细丝实现的.

根据上面的分析, 我们认为, Ni/HfO₂/Pt单元的阻变机理仍然是导电细丝的形成和断开. 上述复杂的阻变特性可能是由于阻变层HfO₂中形成的导电细丝并非简单的金属Ni或者氧空位的导电细丝. 为进一步研究导电细丝的情况, 对低阻态的阻变层进行XPS分析.

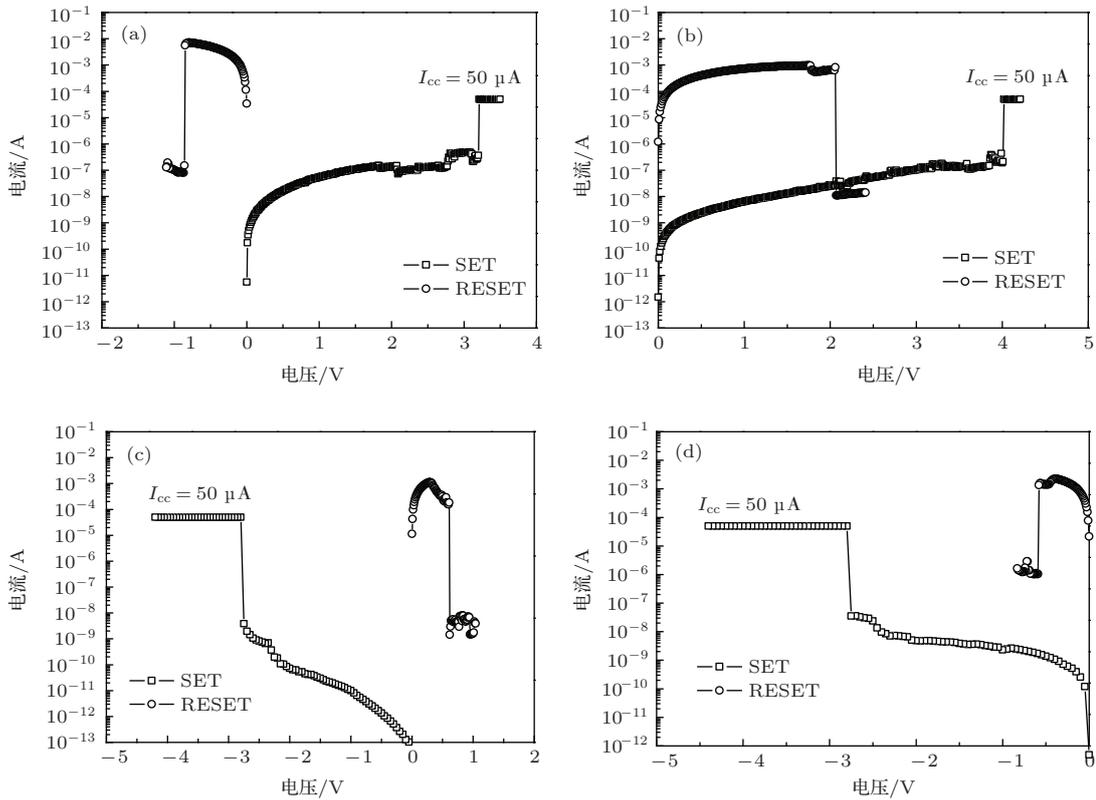


图3 Ni/HfO₂/Pt RRAM 器件的非极性阻变性能 (a) 双极性 ($V_{set} > 0, V_{reset} < 0$); (b) 单极性 ($V_{set} > 0, V_{reset} > 0$); (c) 双极性 ($V_{set} < 0, V_{reset} > 0$); (d) 单极性 ($V_{set} < 0, V_{reset} < 0$)

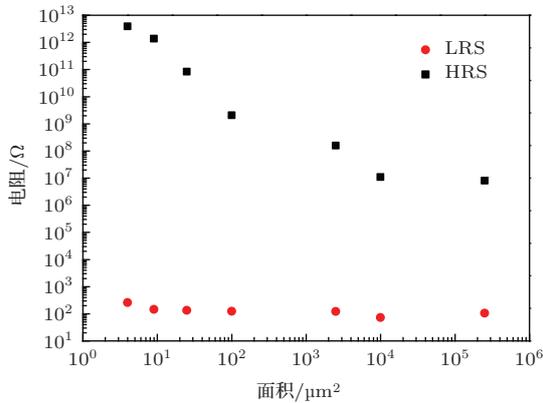


图4 Ni/HfO₂/Pt 器件的阻值与器件面积的关系

把存储单元进行六个循环的SET/RE-SET操作以获得稳定的低阻态,用XPS对处于低阻态的单元的阻变层从上电极Ni向下进行深剖分析,测量Hf和Ni元素的化学态的变化.图5(a)为不同位置Hf 4f的XPS谱图,可以看到,随着向下电极方向刻蚀时间的变化,谱线发生明显的变化,说明Hf元素的化学态随深度的不同发生改变.图5(b), (c), (d)分别为图5(a)中标注的谱线①, ②, ③的拟合结果.在图5(b), (c)和(d)中,黑线表示XPS测得的原始数据;红线表示拟合数据;蓝线表示Hf⁴⁺峰,此峰包含Hf 4f_{7/2}和Hf 4f_{5/2},分别位于17.96 eV和

19.67 eV;品红色线和青色线则表示HfO₂薄膜中存在的Hf⁰原子和低价态Hf^{x+} ($x < 4$)^[23-25].比较图5(b), (c)和(d),发现随着深度的增加,在HfO₂薄膜中对应于Hf⁰和Hf^{x+}峰的归一化强度则越来越大,而对应于Hf⁴⁺峰强度逐渐减小.这说明在SET过程中, O²⁻在电场的作用下向上电极Ni的方向迁移,越接近下电极的位置氧离子浓度越低.最初是在阻变层HfO₂薄膜与下电极Pt的界面处开始形成氧空位,随着SET过程的进行,氧空位向上电极Ni的方向迁移,形成一条由氧空位组成的导电细丝.但是根据上述结果并不能判定氧空位的导电细丝是否贯穿整个阻变层,也不能确定氧空位导电细丝贡献了全部的导电通路.

图6(a)为阻变层中Ni元素的XPS的深剖分析图.从图中可以看出,随着刻蚀深度的增大, Ni元素峰的强度明显在减弱,最终完全消失.对比图5(a)和图6(a),不难发现Ni元素的峰并未贯穿于整个阻变层.这说明在HfO₂薄膜的纵向只有一部分区域含有Ni元素.图6(b), (c)分别对应图6(a)中标注的谱线④和⑤的拟合结果, Ni 2p_{3/2}峰可以分峰为Ni⁰峰和Ni²⁺峰.金属Ni⁰峰位于852.96 eV以及其卫星峰870.07 eV^[26,27].属于NiO

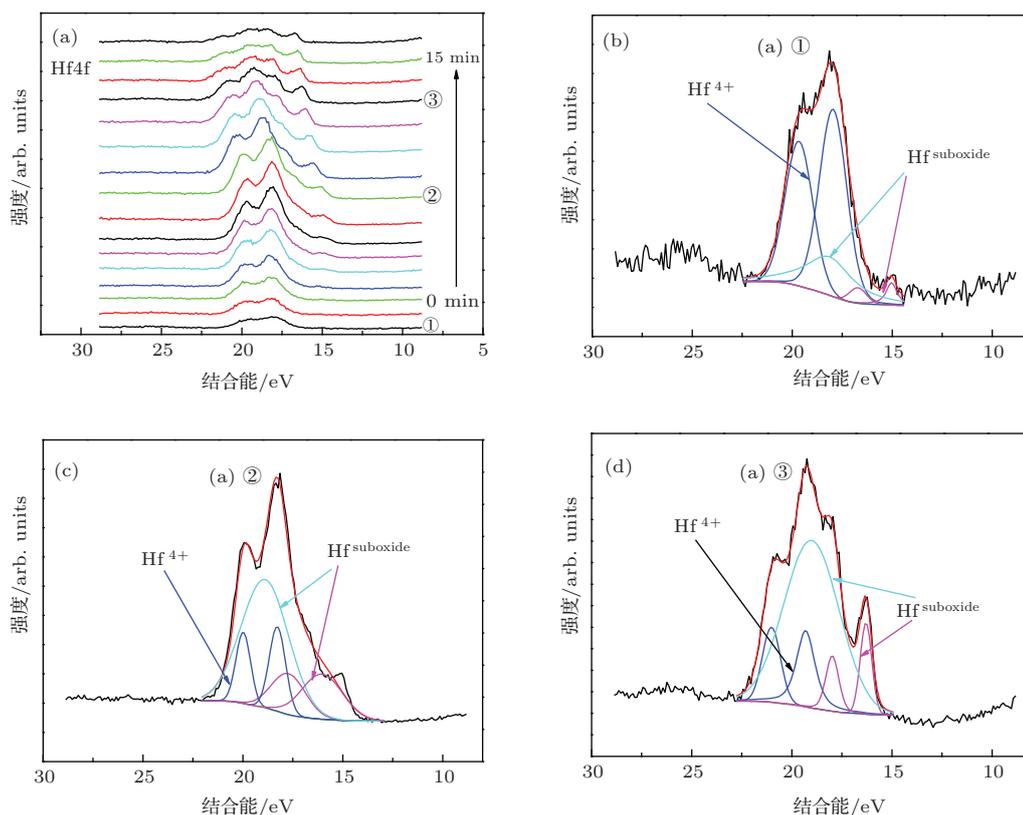


图5 (a) 不同位置的 Hf 4f 的 XPS 谱图; (b) 图 (a) 中谱线①的拟合结果; (c) 图 (a) 中谱线②的拟合结果; (d) 图 (a) 中谱线③的拟合结果

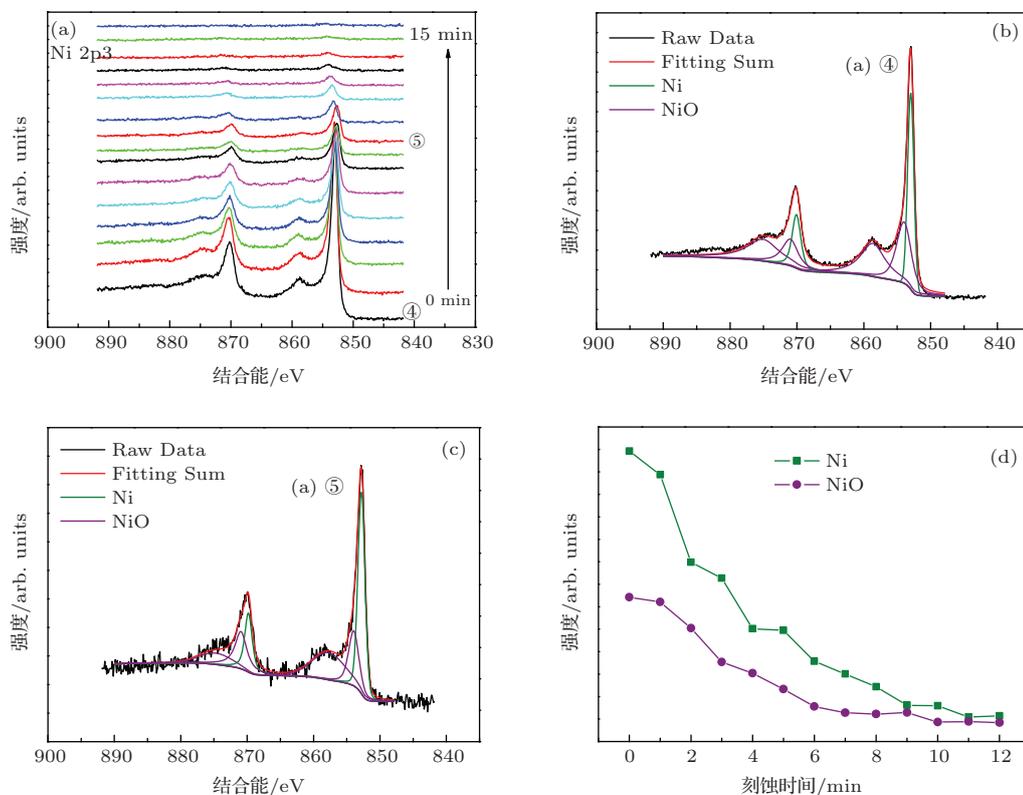


图6 (a) Ni 2p₃ 的深剖的 XPS 谱图; (b) 图 (a) 中谱线④的拟合结果; (c) 图 (a) 中谱线⑤的拟合结果; (d) Ni 和 NiO 峰的强度随深度的变化

的 Ni^{2+} 峰则位于853.97 eV和871 eV, 它们的卫星峰分别位于858.61 eV和875.06 eV^[26-28]. 根据拟合结果, 我们提取了金属Ni和NiO的峰的强度与刻蚀时间的关系, 如图6(d)所示. 从图中可见, 金属Ni峰的强度高于NiO峰的强度, 在接近上电极Ni的位置, Ni峰的强度远远大于NiO峰的强度. 随着刻蚀时间的增加, 即从Ni/HfO₂界面指向HfO₂/Pt界面的方向, Ni和NiO峰的强度都逐渐减弱, 两个峰强度的差别减小. 这说明阻变层中包含金属Ni和Ni²⁺形成的导电通路(主要是Ni原子), 也就是金属Ni的导电细丝, 从上电极Ni开始生长并且向下电极Pt延伸.

综合上述分析, 我们认为, Ni/HfO₂/Pt存储单元的低阻态是由于在HfO₂薄膜内部形成了导电细丝, 并且此导电细丝包含由金属Ni, Ni²⁺离子组成的金属导电细丝和由氧空位组成的导电细丝. 金属导电细丝是从Ni/HfO₂界面处开始生长, 向HfO₂/Pt界面处延伸. 然而, 氧空位导电细丝部分则是从HfO₂/Pt处开始生长, 向上电极Ni方向延伸. 因此, Ni/HfO₂/Pt存储单元在低阻态的导电通路是由金属Ni导电细丝和氧空位导电细丝共同提供的.

两种导电细丝共存的形成过程如下: 当正电压施加在上电极Ni时, 一方面, Ni原子氧化成Ni²⁺离子, Ni²⁺离子在电场的作用下扩散到HfO₂薄膜内, 之后, 有部分Ni²⁺被还原成Ni原子, 这样在HfO₂薄膜内就形成了由Ni和Ni²⁺组成的向着下电极Pt方向延伸的金属导电细丝(从图6(a), (b)可以看出, Ni元素的含量从Ni/HfO₂界面到HfO₂/Pt界面在不断地减少, 直至Ni元素完全消失, 因此, 可以得到合理的推断: 金属Ni导电细丝是倒锥形状的). 另一方面, 在Ni金属导电细丝形成过程的同时, 在HfO₂/Pt界面处开始产生氧空位V_O, 在浓度梯度和电场里的作用下向上电极Ni的方向发生迁移和扩散, 在阻变层中形成氧空位的导电细丝. 上述两个过程共同导致了单元从高阻态转变到低阻态. 当存储单元处于低阻态时, 阻变层内的导电通路如图7所示. 图7的模型包含了一个假设, 就是氧空位导电细丝并没有贯穿整个阻变层. 图5(a)的XPS图谱也是支持这个假设的. 根据图7所示的导电通路模型, 本文中存储单元表现出的反常的阻变特性就能够得到合理的解释. 由于阻变层中的导电细丝是由Ni导电细丝和氧空位导电细丝共同组成的, 并且任何一种导电细丝都未能贯穿整个阻变层. 即使RESET电压的极性并不利

于氧空位导电细丝的断裂, 但是, Ni细丝部分总是会发生断裂的. 因此, 不管是单极性还是双极性的阻变过程, 任何一种极性的电压都可以使得Ni的导电细丝断裂, 从而导致整个导电通路的断开. 这一研究结果与以前的研究报道相比较具有重大的发现. 以往的研究者认为, 当采用金属Ni作为电极时, 存储单元的阻变机理是金属Ni导电细丝的形成与断裂, 即在Ni电极上施加正电压, Ni原子被氧化成Ni²⁺离子, Ni²⁺离子在电场的作用下从阳极迁移到阴极, 并且在阴极, Ni²⁺离子被还原为Ni原子, 最终形成金属Ni导电细丝, 存储单元从初始的高阻态转变到低阻态, 之后, 再由于电流诱导的局部高温导致金属Ni导电细丝断裂, 存储单元再转变到高阻态. 然而, 在上述的过程中, O²⁻离子在电场作用下的迁移并没有被考虑在内^[21]. 在本文的研究工作中, 我们采用XPS测试手段直接证明: Ni/HfO₂/Pt存储单元的低阻态是由于在HfO₂薄膜存在由金属Ni导电细丝和氧空位导电细丝共同组成的导电通道, 并且为这一结论提供了强有力的证据.

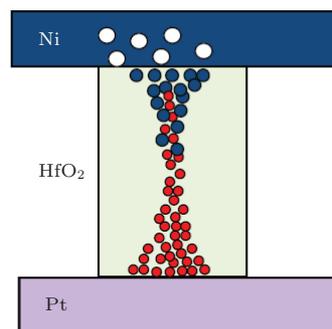


图7 低阻态时的导电通路示意图

4 结 论

通过对具有厚阻变层的Ni/HfO₂ (10 nm)/Pt存储单元的阻变过程的分析, 并通过XPS对处于低阻态时的阻变层HfO₂薄膜的化学组分以及元素的化学态进行分析, 研究了这种材料结构的存储单元的阻变特性和相应的阻变机理. 研究结果表明: Ni/HfO₂/Pt阻变存储器件处于低阻态时的导电细丝是由金属Ni导电细丝和氧空位导电细丝共同形成的. 基于这一模型对该存储单元表现出的独特、复杂的阻变特性给出了合理的解释. 金属Ni导电细丝断裂对电压极性没有选择性, 因此, 存储单元可以在任意极性的电压下实现RESET操作.

参考文献

- [1] Baek I G, Kim D C, Lee, M J, Kim H J, Yim E K, Lee M S, Lee J E, Ahn S E, Seo S, Lee J H, Cha Y K, Park S O, Kim H S, Yoo I K, Chung U I, Moon J T, Ryu B I 2005 *International Electron Device Meeting* Washington DC, USA December 5–5, 2005 p750
- [2] Waser R, Aono M 2007 *Nat. Mater.* **6** 833
- [3] Liang X F, Chen Y, Chen L, Yin J, Liu Z G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 022508
- [4] Chen L, Liu Z, Xia Y, Yin K, Gao L, Yin J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 162112
- [5] Yan Z B, Wang K F, Li S Z, Luo S J, Liu J M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 143502
- [6] Xing Z W, Wu N J, Ignatiev A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 052106
- [7] Kim K M, Choi B J, Shin Y C, Choi S, Hwang C S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 012907
- [8] Kinoshita K, Okutani T, Tanaka H, Hinoki T, Yazawa K, Ohmi K, Kishida S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 143505
- [9] Lv H, Wang M, Wan H, Song Y, Luo W, Zhou P, Tang T, Lin Y, Huang R, Song S, Wu J G, Wu H M, Chi M H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 213502
- [10] Zhang H, Gao B, Sun B, Chen G P, Zeng L, Liu L F, Liu X Y, Lu J, Han R Q, Kang J F, Yu B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 123502
- [11] Scott J C, Bozano L D 2007 *Adv. Mater.* **19** 1452
- [12] Heremans P, Gelinck G H, Muller R, Baeg K J, Kim D Y, Noh Y Y 2011 *Chem. Mater.* **23** 341
- [13] Liu X J, Sadaf S M, Son M, Shin J, Park J, Lee J, Park S, Hwang H 2011 *Nanotechnology* **22** 475702
- [14] Tran X A, Zhu W, Liu W J, Yeo Y C, Nguyen B Y, Yu H Y 2012 *IEEE Electron Dev. Lett.* **33** 1402
- [15] Chen C, Song C, Yang J, Zeng F, Pan F 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 253509
- [16] Tran X A, Yu H Y, Yeo Y C, Wu L, Liu W J, Wang Z R, Fang Z, Pey K L, Sun X W, Du A Y, Nguyen B Y, Li M F 2011 *IEEE Electron Dev. Lett.* **32** 396
- [17] Qiu D H, Wen Q Y, Yang Q H, Chen Z, Jing Y L, Zhang H W 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 217201 (in Chinese) [邱东鸿, 文岐业, 杨青慧, 陈智, 荆玉兰, 张怀武 2013 物理学报 **62** 217201]
- [18] Tan T T, Chen X, Guo T T, Liu Z T 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 107302
- [19] Wei X Y, Hu M, Zhang K L, Wang F, Zhao H S, Miao Y P 2013 *Chin. Phys. B* **22** 037201
- [20] Chen Y Y, Goux L, Clima S, Govoreanu B, Degraeve R, Kar G S, Fantini A, Groeseneken G, Wouters D J, Jurczak M 2013 *IEEE Trans. Electron Dev.* **60** 1114
- [21] Tran X A, Yu H Y, Gao B, Kang J F, Sun X W, Yeo Y C, Nyugen B Y, Li M F 2011 *IEEE Electron Dev. Lett.* **32** 1290
- [22] Wong Philip H. S., Lee H Y, Yu S M, Chen Y S, Wu Y, Chen P S, Lee B, Chen F T, Tsai M J 2012 *Proc. IEEE* **100** 1951
- [23] Lin Y S, Zeng F, Tang S G, Liu H Y, Chen C, Gao S, Wang Y G, Pan F 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 064510
- [24] Morant C, Galan L, Sanz J M 1990 *Surf. Interface Anal.* **112** 304
- [25] Zhang L L, Terauchi S Y, Azuma Y, Fujimoto T 2008 *Surf. Interface Anal.* **13** 1701
- [26] Kim K S, Winograd N 1974 *Surf. Sci.* **43** 625
- [27] Sasi B, Gopchandran K G 2007 *Nanotechnology* **18** 115613
- [28] Natile M M, Glisenti A 2002 *Chem. Mater.* **14** 4895

Electric characteristics and resistive switching mechanism of Ni/HfO₂/Pt resistive random access memory cell*

Pang Hua Deng Ning[†]

(*Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 20 February 2014; revised manuscript received 3 April 2014)

Abstract

Electric characteristics and resistive switching mechanism of Ni/HfO₂/Pt cell are investigated. The cell has a forming-free property and shows an abnormal non-polar switching behavior. A high ON/OFF resistance ratio ($> 10^5$) is obtained. The resistance of the on-state is independent of cell size, which implies that a conductive filament is formed in HfO₂ film. X-ray photoelectron spectroscopy is used to investigate the compositions and valences of Ni and Hf in HfO₂ film for the on-state cell. The results show that there is a hybrid filament comprised of a Ni filament and an oxygen vacancy filament in the HfO₂ film for the on-state.

Keywords: resistive random access memory, hafnium dioxide film, conductive filament

PACS: 73.40.Rw, 72.80.Ga, 71.30.+h

DOI: [10.7498/aps.63.147301](https://doi.org/10.7498/aps.63.147301)

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA010403).

[†] Corresponding author. E-mail: ningdeng@tsinghua.edu.cn