

# SiO<sub>x</sub> ( $x = 1.3$ ) 薄膜的优化阻变特性与退火温度的关系探究\*

任圣 马忠元<sup>†</sup> 江小帆 王越飞 夏国银 陈坤基  
黄信凡 徐骏 徐岭 李伟 冯端

(南京大学电子科学与工程学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2014年4月16日收到; 2014年5月30日收到修改稿)

采用电子束蒸发技术在Si衬底上制备了亚氧化硅SiO<sub>x</sub> ( $x = 1.3$ ) 薄膜, 研究了不同温度热退火处理的SiO<sub>x</sub> 薄膜作为阻变层的ITO/SiO<sub>x</sub>/Si/Al结构的阻变特性. 研究发现, 在电极尺寸相同的条件下, 随着退火温度的增加, 该结构的高低阻态比显著提高, 最高可达10<sup>9</sup>. X射线光电子能谱和电子顺磁共振能谱的分析表明, 不同退火温度下形成的不同价态的硅悬挂键是低阻态下细丝通道的主要来源. 椭偏仪的测试结果表明, 经过热退火处理的SiO<sub>x</sub> 薄膜折射率的增大是导致高阻态下器件电阻增大的原因.

**关键词:** SiO<sub>x</sub> 薄膜, 阻变特性, 硅悬挂键, 热处理

**PACS:** 72.60.+g, 72.20.-i, 73.40.Rw

**DOI:** 10.7498/aps.63.167201

## 1 引言

非易失性存储器(NVM)由于其具有断电存储的特性而在未来的存储器中具有潜在的应用前景, 目前应用最广泛的NVM是闪速存储器<sup>[1]</sup>. 然而闪速存储器是通过向浮栅中注入或拉出电子来实现“写”或“擦”, 在进一步减小浮栅结构中的关键部分(如隧穿氧化层、栅间绝缘层)工艺尺寸的过程中, 遇到了闪速存储器耐久性方面的挑战. 面临着尺寸的瓶颈, 如何在提高集成度的同时保持稳定的存储特性成为了现阶段国际存储器领域迫切需要解决的一个问题<sup>[2-5]</sup>. 近年来, 在新型的NVM中, 阻变存储器是一类基于电阻可变的材料的存储器<sup>[5]</sup>, 采用器件所处的不同物理状态(如高阻态和低阻态)存储信息, 通过施加偏压实现不同物理状态之间的切换, 大幅度增加了存储器的信息保存能

力和寿命. 而且由于其结构简单、单元尺寸小、读写速度快、数据保持久而成为新型存储器的有力候选者<sup>[6-8]</sup>.

阻变存储器材料发展到今天, 按照介质层材料的种类可大致分为以下四种: 一是二元过渡金属氧化物, 如ZnO<sup>[9]</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>; 二是具有钙钛矿结构的金属氧化物, 如SrZrO<sub>3</sub><sup>[11]</sup>; 三是硫系化合物, 如Ag<sub>2</sub>S<sup>[12]</sup>, GeSe<sup>[13]</sup>; 四是硅基材料, 如SiO<sub>x</sub><sup>[14-19]</sup>, SiN<sub>x</sub><sup>[20]</sup>, 非晶Si<sup>[21]</sup>等. 其中硅基SiO<sub>x</sub>材料因其制备工艺与互补金属氧化物半导体技术完全兼容, 在成本控制等方面占有一定的优势, 很有希望应用到商业阻变存储器中, 因此, SiO<sub>x</sub>阻变特性研究逐渐成为阻变存储器材料领域内的一个热点. 对SiO<sub>x</sub>材料的研究大致可分为以下两类: 一类是基于可编程金属细丝通道阻变机理, Huang等<sup>[18]</sup>报道了Cu/SiO<sub>x</sub>/W结构的单极型阻变特性, 分析认为Cu导电通道在阻变过程中扮演着重要的角

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2010CB934402, 2013CB632101)、国家自然科学基金(批准号: 61071008, 60976001)、中央高等学校基本科研基金(批准号: 1095021030, 1116021004, 1114021005)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20130091110024)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: zyma@nju.edu.cn

色; 另一类是基于  $\text{SiO}_x$  材料自身的阻变特性, 即采用惰性金属或不含金属原子的材料作为电极, 排除金属原子导电通道的影响, 阻变特性完全取决于  $\text{SiO}_x$  材料本身. Yao 等<sup>[14]</sup> 采用光刻工艺以及干法刻蚀和湿法刻蚀制备了垂直的纳米柱状多晶硅 (p-Si)/ $\text{SiO}_x$  ( $x = 1.9-2$ )/p-Si 结构器件, 在真空条件下观察到器件的单极型阻变特性, 并提出纳米硅细丝通道模型解释了该器件的阻变现象. 文献<sup>[14]</sup> 认为, 在通道初次形成的过程中通过电化学反应使得  $\text{SiO}_x$  被还原成纳米硅颗粒 ( $\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si}$ ), 伴随着纳米硅颗粒的不断增加, 最终形成一条连通上下电极的纳米硅导电通道, 器件达到低阻态; 器件的通道断开过程归因于电化学反应, 使得局部的纳米硅颗粒重新被氧化成  $\text{SiO}_x$ . 值得关注的是, 文献<sup>[14]</sup> 研究的  $\text{SiO}_x$  材料的  $x$  值比较大 ( $x > 1.9$ ), 接近于化学配比的  $\text{SiO}_2$ . 2013 年, 文献<sup>[15]</sup> 指出, 当  $\text{SiO}_x$  材料的  $x$  值小于 0.75 时, 在 Pt/ $\text{SiO}_x$  ( $x < 0.75$ )/Pt 结构中也能观察到单极型阻变特性, 并提出硅悬挂键 (Si-DB) 导电通道模型对阻变机理进行了解释. 文献<sup>[15]</sup> 通过测试证明未退火的高度富硅的  $\text{SiO}_x$  材料中存在大量的 Si-DBs, 在通道初次形成过程中通过电压的作用使得 Si—O 键断裂产生新的 Si-DBs, 新产生的 Si-DBs 和原有的 Si-DBs 达到一定浓度后共同形成了导电通道, 器件变为低阻态. 器件的通道断开过程与电化学反应有关, 靠近顶电极的 Si-DBs 重新被氧化后形成  $\text{SiO}_x$ . 为了进一步研究  $\text{SiO}_x$  材料的  $x$  值对阻变特性的影响, 本文选取  $x$  值介于 0.75 和 1.9 之间的  $\text{SiO}_x$  薄膜作为研究对象, 在上下表面分别沉积氧化铟锡 (ITO) 和 Al 电极, 制备了结构为 ITO/ $\text{SiO}_x$  ( $x = 1.3$ )/Si/Al 的薄膜器件, 研究不同退火温度对  $\text{SiO}_x$  薄膜及器件的影响. 相比于 Yao 等<sup>[14]</sup> 采用的工艺, 本文的制备方法较简单, 而且在大气环境中就观测到了优良的阻变特性, 与目前已报道的  $\text{SiO}_x$  薄膜<sup>[14-19]</sup> 相比, 此器件的高低阻态比有显著的提高, 可达到  $10^9$ . 通过分析退火前后薄膜的组分和微结构, 我们对该器件的阻变机理进行了深入的探究.

## 2 实验

本文采用电子束蒸发技术制备  $\text{SiO}_x$  薄膜. 其中, 靶材是纯度为 99.99% 的 SiO 粉末, 衬底是电阻率为  $0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ , 晶向为 (100) 的 p 型 Si, 衬底温度为  $120^\circ\text{C}$ , 腔体内压强为  $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ . 薄膜厚度约为 50 nm. 在氮气保护下对样品进行稳态热退火, 退火温度分别为 600, 800,  $900^\circ\text{C}$ , 退火时间均为 1 h.

利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 仪对薄膜退火前后的元素组分进行测定. 在测量 XPS 之前, 先用 Ar 离子对薄膜表面进行刻蚀清洗, 刻蚀厚度约为 5 nm, 以排除表面 O 元素的引入. 利用法国 Horiba Jobin Yvon 公司生产的 UVISEL 型椭偏测试系统测量了退火前后 p-Si 衬底上的  $\text{SiO}_x$  薄膜的折射率, 波长范围为 248—2066 nm, 入射角为  $70^\circ$ . 为了测量薄膜的阻变特性, 在样品上下表面沉积了 ITO 和 Al 电极, 形成了 ITO/ $\text{SiO}_x$ /Si/Al 结构器件 (图 1), 顶电极的尺寸为  $20 \mu\text{m}$ . 本文使用的电学测试系统由美国 Agilent 公司生产的 B1500 型半导体参数分析仪和美国 Cascade 公司生产的 M150 型探针台组成, 利用此系统对不同退火温度处理的  $\text{SiO}_x$  薄膜作为阻变层的器件进行了  $I$ - $V$  特性的测量和分析. 为了进一步研究样品的阻变机理, 我们对退火前后的薄膜进行了电子顺磁共振 (EPR) 谱测量, 研究了薄膜内 Si-DB 的分布情况.

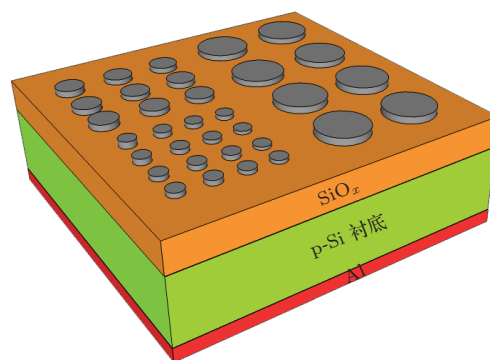


图 1 ITO/ $\text{SiO}_x$ /Si/Al 结构示意图

## 3 结果及讨论

图 2(a) 给出了未退火样品的  $I$ - $V$  特性曲线. 从图 2 可以看出, 在加上第一次扫描电压后, 未退火样品的电阻从高阻态瞬间变到低阻态, 而在接着

的第二次和第三次扫描电压的作用下,电阻一直保持在低阻态,不能产生高低阻态可重复转变的现象.由此可见,第一次扫描电压后高阻态到低阻态的转变属于硬击穿.

图2(b)—(d)所示为样品经过600, 800, 900 °C热退火处理后的*I-V*特性曲线.从图2(b)—(d)可以看出:三个退火温度对应的通道断开电压 $V_{\text{reset}}$ 基本在4—6 V,通道形成电压 $V_{\text{set}}$ 分别为33, 35, 30 V;随着退火温度从600 °C增加到900 °C,低阻态电流基本保持在10 mA,而高阻态电流逐渐变小,从而使得高低阻态比变大,当电压为2.5 V时,它们的高低阻态比分别为 $10^6$ ,  $10^8$ ,  $10^9$ .由此可见,随着退火温度的增加,器件的高低阻态比有显著的提高.

为了分析和研究导致高低阻态比增大的原因,我们利用XPS仪对退火前后样品的元素成分进行测定,研究了Si在 $\text{SiO}_x$ 薄膜中的具体形态.

通常 $\text{SiO}_x$ 薄膜中Si原子存在五种价态,分别为 $\text{Si}^0$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ 和 $\text{Si}^{4+}$ ,它们对应于 $\text{Si-Si}_4$ ,  $\text{Si-Si}_3\text{O}$ ,  $\text{Si-Si}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Si-SiO}_3$ 和 $\text{Si-O}_4$ 五种以硅原子为中心的四面体结构.图3给出了退火前后 $\text{SiO}_x$ 薄膜的五种价态的Si 2p拟合峰,通过对五个价态的峰面积进行积分,计算出每个价态所占百分

比以及 $\text{SiO}_x$ 薄膜中的 $x$ 值,结果列于表1.在未退火 $\text{SiO}_x$ 薄膜中,按照价态所占比例由高到低依次为 $\text{Si}^{3+}$  (58%),  $\text{Si}^{2+}$  (20.6%),  $\text{Si}^{4+}$  (12.7%),  $\text{Si}^+$  (5.8%),  $\text{Si}^0$  (2.9%).经过600 °C退火后, $\text{SiO}_x$ 薄膜中减小幅度最大的是 $\text{Si}^{3+}$ 价态, $\text{Si}^{4+}$ 次之,增幅最大的是 $\text{Si}^{2+}$ ,其次是 $\text{Si}^0$ 和 $\text{Si}^+$ .这说明经过600 °C退火后, $\text{SiO}_x$ 薄膜中 $\text{Si}^{3+}$ 和 $\text{Si}^{4+}$ 价态所对应的 $\text{Si-SiO}_3$ 和 $\text{Si-O}_4$ 结构的Si—O键被打破,重组成 $\text{Si}^0$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Si}^{2+}$ 三个低价态对应的 $\text{Si-Si}_4$ ,  $\text{Si-Si}_3\text{O}$ 和 $\text{Si-Si}_2\text{O}_2$ 结构.在经过800和900 °C退火的 $\text{SiO}_x$ 薄膜中,减小幅度最大的价态均是 $\text{Si}^{3+}$ ,减幅分别达到42%和43%,其次是 $\text{Si}^{4+}$ 价态,减幅为12.6%,增幅最大的价态均是 $\text{Si}^{2+}$ ,增幅分别为45%和40%,其次是 $\text{Si}^0$ 价态,增幅分别为15%和14%.值得关注的是,经800 °C退火的 $\text{SiO}_x$ 薄膜中 $\text{Si}^+$ 没有增加而是减小了5.7%,但经900 °C退火的 $\text{SiO}_x$ 薄膜中 $\text{Si}^+$ 增加了2%.另外,XPS测得的退火前后 $\text{SiO}_x$ 薄膜中的硅氧比均为1 : 1.35左右,而通过拟合Si各价态的组分比得到,经过600, 800, 900 °C退火的 $\text{SiO}_x$ 薄膜的硅氧比分别为1 : 1.127, 1 : 0.902和1 : 0.866,即 $\text{SiO}_x$ 中的 $x$ 值都小于1.35,这进一步表明退火后 $\text{SiO}_x$ 薄膜中的Si—O键断裂重组,有Si-DBs产生, $\text{Si}^0$ 含量增加.

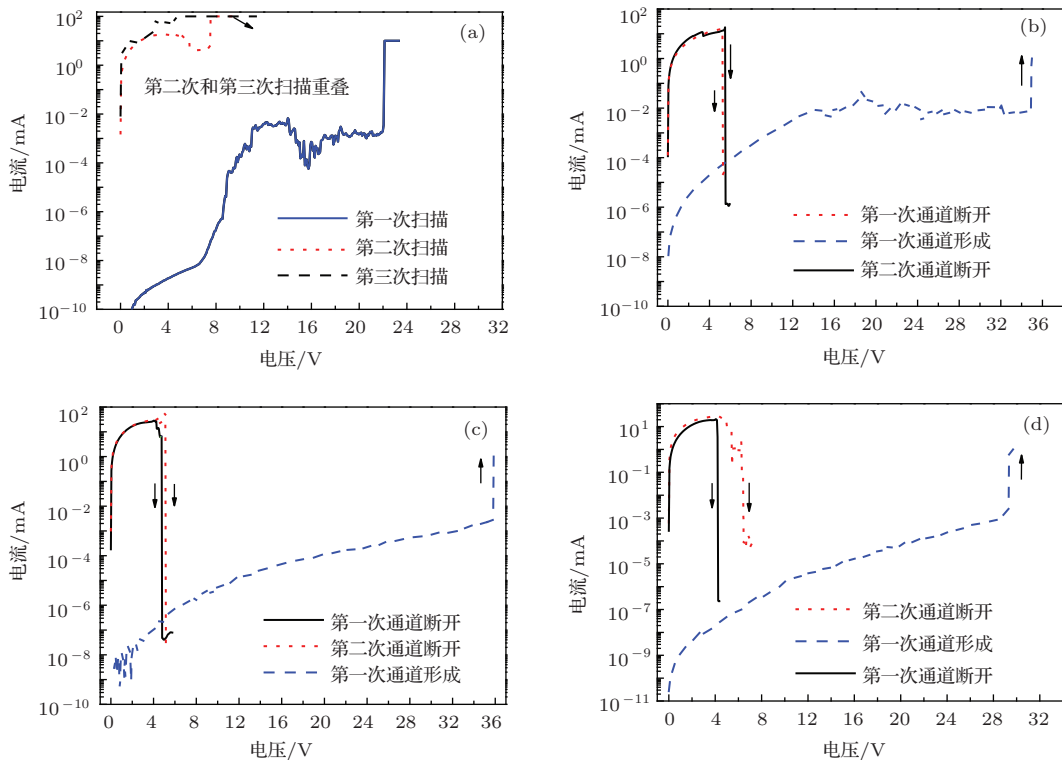


图2 退火前后样品的*I-V*特性曲线 (a) 未退火; (b) 退火温度为600 °C,退火时间为1 h; (c) 退火温度为800 °C,退火时间为1 h; (d) 退火温度为900 °C,退火时间为1 h

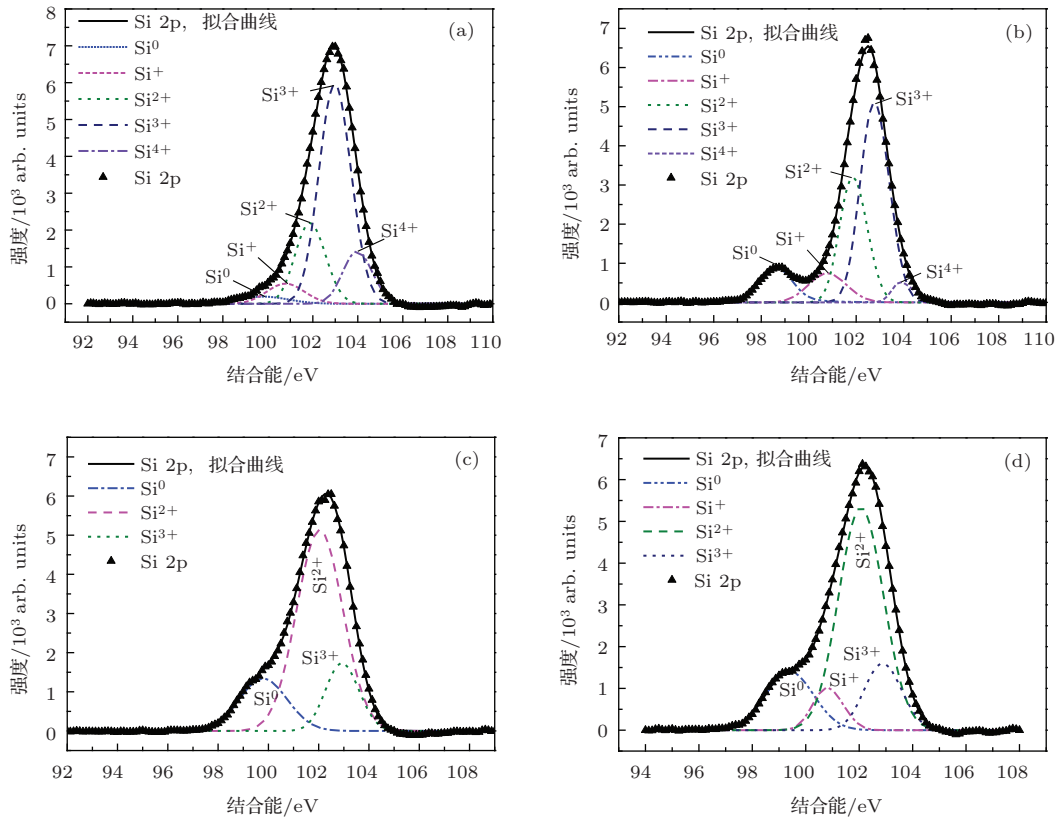


图3 退火前后SiO<sub>x</sub>薄膜中Si 2p的高分辨XPS分峰拟合结果 (a)未退火; (b)退火温度为600 °C,退火时间为1 h; (c)退火温度为800 °C,退火时间为1 h; (d)退火温度为900 °C,退火时间为1 h

表1 四种薄膜中Si原子的五个价态所占的百分比

退火条件	SiO <sub>x</sub>	Si <sup>0</sup>	Si <sup>+</sup>	Si <sup>2+</sup>	Si <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>
未退火	SiO <sub>1.356</sub>	2.9%	5.8%	20.6%	58%	12.7%
600 °C, 1 h	SiO <sub>1.127</sub>	10.4%	9.2%	28.6%	48.2%	3.6%
800 °C, 1 h	SiO <sub>0.902</sub>	17.8%	0.1%	66%	16%	0.1%
900 °C, 1 h	SiO <sub>0.866</sub>	16.9%	7.76%	60.2%	15%	0.14%

为了进一步分析SiO<sub>x</sub>薄膜的阻变特性,我们需要了解薄膜中已存在的Si-DBs的分布情况,因此对退火前后的薄膜进行了EPR谱测量.图4给出了退火前后SiO<sub>x</sub>薄膜的EPR谱.从图4(a)可以看出,对于未退火的SiO<sub>x</sub>薄膜,在磁感应强度 $B = 3.4759 \times 10^{-1}$  T附近出现了一个强的共振吸收,对应的 $g$ 因子 $g_0 = 2.0039 \pm 0.0001$ .文献[22, 23]研究发现,未退火的SiO<sub>x</sub>薄膜的顺磁中心主要是一种形式为Si<sub>2</sub>O≡Si·(其中“·”代表未配对的电子)的Si-DB, Si原子周围有两个Si原子和一个O原子与其成键,留下一个未配对的电子,此时Si原子呈现的价态为Si<sup>+</sup>.由表1可知,未退火的SiO<sub>x</sub>薄膜中Si<sup>+</sup>含量仅为5.8%,而Si<sub>2</sub>O≡Si·形式的Si-DB只占Si<sup>+</sup>价态的一部分,所以数量较少的Si<sub>2</sub>O≡Si·难以形成稳定的Si-DB导电通道,因

此,在未退火的SiO<sub>x</sub>薄膜中没有观察到阻变现象(如图2(a)).由图4(b)可知,经800 °C退火后, SiO<sub>x</sub>薄膜的 $g_0 = 2.0053 \pm 0.0001$ , Si-DB的形式为Si<sub>3</sub>≡Si·,此时Si原子呈现的价态为Si<sup>0</sup>,薄膜的顺磁中心从Si<sub>2</sub>O≡Si·形式的Si-DB变为了Si<sub>3</sub>≡Si·形式的Si-DB.导致Si-DB种类转变的原因是薄膜中大量的Si<sup>3+</sup>和Si<sup>4+</sup>价态所对应的Si—O键被打破,重组时所产生的O空位容易与原有的Si<sub>2</sub>O≡Si·结合,形成了Si<sup>2+</sup>价态对应的Si-Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>结构,从而减少了原有存在的Si<sub>2</sub>O≡Si·数量.XPS结果显示, Si<sup>+</sup>价态所占的百分比从未退火状态的5.8%减小到0.1%(退火温度为800 °C), Si<sup>2+</sup>价态所占的百分比从未退火状态的20.6%增大到66%,而且Si<sup>3+</sup>和Si<sup>4+</sup>价态含量大幅度减少会产生大量Si<sup>0</sup>价态的DB, Si<sup>0</sup>价态含量高达17.8%(表1).

这与EPR谱结果相一致,即薄膜中形式为 $\text{Si}_3\equiv\text{Si}\cdot$ 的Si-DB的含量增加得较快,大量的Si-DBs有助于导电通道的形成,所以经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 $\text{SiO}_x$ 薄膜中存在阻变现象.从图4(c)可以看出,经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后, $\text{SiO}_x$ 薄膜的 $g_0 = 2.0048 \pm 0.0001$ ,其Si-DB的主要形式既有 $\text{Si}^0$ 价态所对应的 $\text{Si}_3\equiv\text{Si}\cdot$ ,也有 $\text{Si}^+$ 价态所对应的 $\text{Si}_2\text{O}\equiv\text{Si}\cdot$ .导致两种DB同时存在的原因是 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 高温退火环境下,在 $\text{Si}^{3+}$ 和 $\text{Si}^{4+}$ 价态含量的大幅度减少过程中产生了大量的 $\text{Si}_3\equiv\text{Si}\cdot$ 和 $\text{Si}_2\text{O}\equiv\text{Si}\cdot$ .XPS结果显示, $\text{Si}^0$ 价态所占的百分比从未退火状态的2.9%增加到16.9%(退火温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ), $\text{Si}^+$ 价态所占的百分比从未退火状态的5.8%增加到7.6%,这与 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 $\text{SiO}_x$ 薄膜中 $\text{Si}^+$ 价态所占的百分比(0.1%)形成对比,这两种形式的Si-DB是 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 $\text{SiO}_x$ 薄膜低阻态下导电通道的主要来源.另外,我们在测量 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 $\text{SiO}_x$ 薄膜的EPR谱时未发现明显的顺磁中心.这是因为在此退火过程中,薄膜的Si—O键断裂产生的O空位与部分 $\text{Si}_2\text{O}\equiv\text{Si}\cdot$ 结合形成了Si— $\text{Si}_2\text{O}_2$ 结构,同时部分 $\text{Si}_2\text{O}\equiv\text{Si}\cdot$ 重组形成 $\text{Si}_3\equiv\text{Si}\cdot$ ,从而减少了原有存在的 $\text{Si}_2\text{O}\equiv\text{Si}\cdot$ 数量,因此,测量EPR谱时未观察到与 $\text{Si}^+$ 价态所对

应的 $\text{Si}_2\text{O}\equiv\text{Si}\cdot$ .考虑到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火过程中, $\text{SiO}_x$ 薄膜中高价态的 $\text{Si}^{3+}$ 和 $\text{Si}^{4+}$ 重组成为低价态的 $\text{Si}^{2+}$ , $\text{Si}^+$ 和 $\text{Si}^0$ 时,产生的相应的DB种类多,可形成导电通道,但达不到EPR技术所能检测到的每一种顺磁中心的浓度,因此,虽然在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 $\text{SiO}_x$ 薄膜中存在阻变现象,但EPR技术却测不到明显的顺磁中心.

参照本研究组提出的Si-DB细丝通道模型<sup>[15]</sup>并结合上述的XPS结果和EPR谱结果,本文初步分析了I-V特性中观察到的部分阻变现象.图5给出了 $\text{SiO}_x$ 薄膜中Si-DB细丝通道的形成和断开过程.从图5(a)可以看出,未加偏压前, $\text{SiO}_x$ 薄膜中已存在的Si-DBs分布比较分散.由图5(b)可知,加上首次偏压 $V_{\text{forming}}$ 后,在电场诱导下新产生的Si-DBs与已存在的Si-DBs一起形成了导电细丝通道,对应于器件从高阻态转变到低阻态.由图5(c)可知,加上 $V_{\text{reset}}$ 电压后,部分Si-DBs被氧化,导致通道断开,对应于器件从低阻态转变到高阻态.由表1所列的XPS结果可知,与未退火的 $\text{SiO}_x$ 薄膜相比,经过退火处理的 $\text{SiO}_x$ 薄膜中高价态的 $\text{Si}^{3+}$ 和 $\text{Si}^{4+}$ 含量明显减小,低价态的 $\text{Si}^{2+}$ 和 $\text{Si}^0$ 含量明

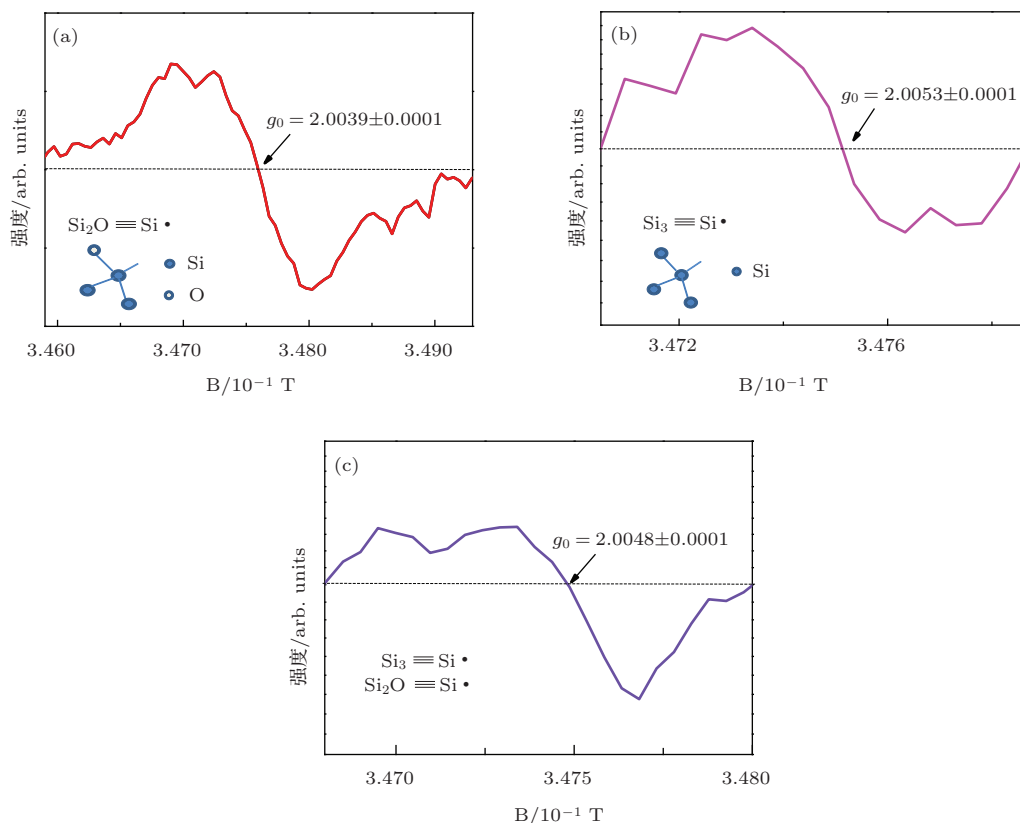


图4 退火前后 $\text{SiO}_x$ 薄膜的EPR谱 (a) 未退火; (b) 退火温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c) 退火温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$

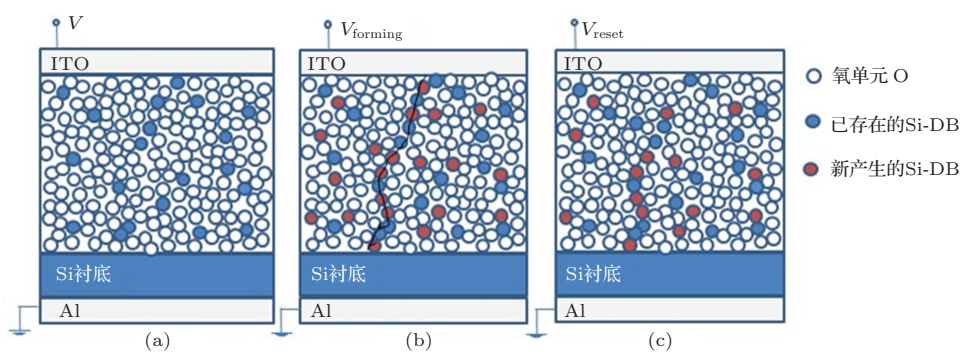


图5 (网刊彩色)  $\text{SiO}_x$  薄膜中 Si-DB 细丝通道的形成和断开过程 (a) 初始态的 Si-DB; (b) 加  $V_{\text{forming}}$  电压后 Si-DB 形成的通道; (c) 加  $V_{\text{reset}}$  电压后 Si-DB 被部分氧化, 通道断开

显增加, 而且当退火温度为  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{Si}^{2+}$  含量达到 66%. 在 Si 与 O 的结合方式中,  $\text{Si}^{4+}$  价态对应的  $\text{Si}-\text{O}_4$  最为稳定,  $\text{Si}^{3+}$  价态次之,  $\text{Si}^{2+}$  较不稳定<sup>[24]</sup>, 热退火使薄膜从稳定的  $\text{Si}^{3+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  价态变为不稳定的  $\text{Si}^{2+}$  价态, 而且  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{1+}$  四种价态对应的 Si—O 键的键能随着价态的降低而减小, 这致使 Si—O 键更易被打破. 既然  $\text{SiO}_x$  薄膜中的导电通道是由已存在的 Si-DBs 和电场诱导下新产生的 Si-DBs 一起形成的, 那么在只考虑新产生的 Si-DBs 的情况下, 退火后  $\text{SiO}_x$  薄膜中不稳定的  $\text{Si}^{2+}$  价态的增多以及更易被打破的 Si—O 键的存在都表明在电压作用下退火薄膜中更容易产生大量的 Si-DBs, 有助于形成 Si-DB 导电通道, 因此在退火薄膜中能观测到阻变特性, 而在未退火薄膜中没有观察到阻变现象(图 2(a)—(d)). 另外, XPS 结果显示(表 1), 退火后  $\text{SiO}_x$  薄膜中硅氧比变大, 即退火后  $\text{SiO}_x$  薄膜的  $x$  值小于未退火的  $x$  值(1.356), 表明退火过程中 Si—O 键断裂产生了 Si-DB, 重组为 Si-DB 后彼此结合为 Si—Si 键. 在 Si-DB 重组过程中会有大量的 O 空位脱离束缚, 分布在薄膜中, 所以导电通道断开过程中, 在约 10 mA 的通道形成电流作用下, 通道上的 Si-DB 会被氧化, 从而实现低阻态到高阻态的转变(图 5(c)).

在  $I$ - $V$  特性测量中, 我们发现随着退火温度的增加, 器件高低阻态比增大的原因与高阻态电阻变大有关. 本文利用椭偏仪测量了退火前后  $\text{SiO}_x$  薄膜的折射率, 当入射光波长为 633 nm 时, 测得未退火和 600, 800, 900  $^\circ\text{C}$  退火的  $\text{SiO}_x$  薄膜折射率分别为 1.665, 1.849, 2.066, 2.105, 即随着退火温度的增加, 薄膜折射率增大.  $\text{SiO}_x$  薄膜折射率越大, 薄膜越致密, 其密度越大<sup>[25]</sup>, 进而导致薄膜电阻增大, 所以随着退火温度的增加, 器件的高阻态

电阻变大. 对本文所研究的  $\text{SiO}_x$  ( $x = 1.3$ ) 薄膜而言, 随着退火温度的增加, 薄膜折射率变大, 薄膜变得更加致密, 这是属于  $\text{SiO}_x$  ( $x = 1.3$ ) 薄膜本身的性质, 因此, 器件高低阻态比随退火温度的增加而增大的规律具有普遍性. 需要说明的是, 我们制备了很多样品, 在其他的样品中都发现了上述性质, 而且利用椭偏仪对  $\text{SiO}_x$  薄膜进行了多次测量, 进而确保了数据的可靠性和可重复性. 另外, 本文中所有的实验(包括  $\text{SiO}_x$  薄膜的制备实验、ITO/ $\text{SiO}_x$ /Si/Al 器件的制备实验以及对薄膜的 XPS 和 EPR 谱表征的实验)都是可以重复的. 另一方面, 为了排除金属细丝通道模型的影响, 我们对 900  $^\circ\text{C}$  退火的样品做了电阻随温度变化的研究, 结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 不同于 Huang 等<sup>[18]</sup> 在 Cu/ $\text{SiO}_x$ /W 结构中观察到的金属细丝通道引起的低阻态电阻随温度的增加而增大的现象, 当温度从 100 K 增加到 350 K 时, 本文器件的低阻态的电阻基本保持在 900  $\Omega$  左右, 而且有轻微的降低趋势, 所以排除了金属细丝通道的可能, 说明 ITO 和 Al 电极没有影响器件的导电通道. 另外, 这也说明上述的器件高低阻态比随退火温度的增

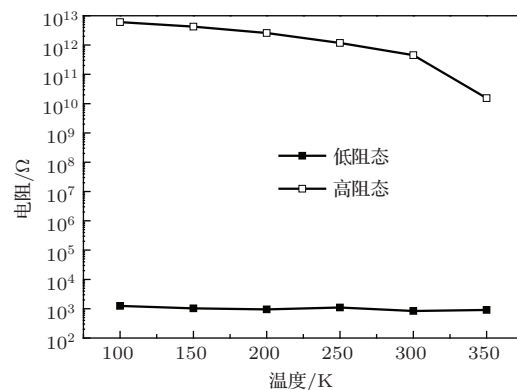


图6 经 900  $^\circ\text{C}$  退火后, 样品电阻随温度的变化

加而增大的规律并不局限于ITO/SiO<sub>x</sub>/Si/Al结构,还适用于其他基于SiO<sub>x</sub> ( $x = 1.3$ )薄膜的器件结构.

## 4 结 论

本文研究了不同温度热退火处理的SiO<sub>x</sub>薄膜作为阻变层的ITO/SiO<sub>x</sub>/Si/Al结构的阻变特性.通过测量ITO/SiO<sub>x</sub>/Si/Al器件的*I-V*特性发现,随着退火温度的增加,器件的高低阻态比增大,最大可达到10<sup>9</sup>.通过测试分析SiO<sub>x</sub>薄膜的XPS及EPR谱,证明了不同价态的Si-DB形成了低阻态下的细丝通道.椭偏仪的测试结果表明,随着退火温度的升高, SiO<sub>x</sub>薄膜的折射率增大,其密度也随之增加,进而导致薄膜电阻变大,即高阻态下的电阻随着退火温度的升高而增大,因而器件的高低阻态比增加.本文研究结果为提高基于SiO<sub>x</sub>材料的阻变器件的高低阻态比提供了较好的思路和方法,具有一定的参考价值.

## 参考文献

- [1] Liu C Y, Shih Y R, Huang S J 2013 *Solid State Commun.* **159** 13
- [2] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [3] Sawa A 2008 *Mater. Today* **11** 28
- [4] Lu C Y, Hsieh K Y, Liu R 2009 *Microelectron. Eng.* **86** 283
- [5] Huang D, Wu J J, Tang Y H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 038401
- [6] Bardeen J, Brattain W H 1948 *Phys. Rev.* **74** 230
- [7] Waser R, Aono M 2007 *Nat. Mater.* **6** 833
- [8] Lee H Y, Chen P S, Wu T Y, Chen Y S, Wang C C, Tzeng P J, Lin C H, Chen F, Lien C H, Tsai M J 2008 *International Electron Devices Meeting* San Francisco, USA, December 15–17, 2008 p1
- [9] Zhao J W, Liu F J, Huang H Q, Hu Z F, Zhang X Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 065201
- [10] 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
- [11] Beck A, Bednorz J G, Gerber C, Rossel C, Widmer D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 139
- [12] Terabe K, Hasegawa T, Nakayama T, Aono M 2005 *Nature* **433** 47
- [13] Soni R, Meuffels P, Kohlstedt H, Kugeler C, Waser R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 123503
- [14] Yao J, Sun Z Z, Zhong L, Douglas N, James M T 2010 *Nano Lett.* **10** 4105
- [15] Wang Y F, Qian X Y, Chen K J, Fang Z H, Li W, Xu J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 042103
- [16] Wang Y Z, Chen Y T, Xue F, Zhou F, Chang Y F, Fowler B, Lee J C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 083502
- [17] Chen R, Zhou L W, Wang J Y, Chen C J, Shao X L, Jiang H, Zhang K L, Lü L R, Zhao J S 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 067202 (in Chinese) [陈然, 周立伟, 王建云, 陈长军, 邵兴隆, 蒋浩, 张楷亮, 吕联荣, 赵金石 2014 物理学报 **63** 067202]
- [18] Huang R, Zhang L J, Gao D J, Pan Y, Qin S Q, Tang P, Cai Y M, Wang Y Y 2011 *Appl. Phys. A* **102** 927
- [19] Schindler C, Weides M, Kozicki M N, Waser R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 122910
- [20] Kim H D, An H M, Kim K C, Seo Y, Nam K H, Chung H B, Lee E B, Kim T G 2010 *Semicond. Sci. Technol.* **25** 065002
- [21] Jo S H, Kim K H, Lu W 2009 *Nano Lett.* **9** 870
- [22] Shamekh A M A, Tokuda N, Inokuma T 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 981
- [23] Holzenkampfer E, Richter F W, Stuke J, Grote U V 1979 *J. Non-Cryst. Solids* **32** 327
- [24] Hamann D R 2000 *Phys. Rev. B* **61** 9899
- [25] Arndt J, Devine R A B, Revesz A G 1991 *J. Non-Cryst. Solids* **131** 1206

# Dependence of annealing temperatures on the optimized resistive switching behavior from $\text{SiO}_x$ ( $x = 1.3$ ) films\*

Ren Sheng Ma Zhong-Yuan<sup>†</sup> Jiang Xiao-Fan Wang Yue-Fei Xia Guo-Yin  
Chen Kun-Ji Huang Xin-Fan Xu Jun Xu Ling Li Wei Feng Duan

(National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University,  
Nanjing 210093, China)

( Received 16 April 2014; revised manuscript received 30 May 2014 )

## Abstract

$\text{SiO}_x$  films ( $x = 1.3$ ) are deposited on the silicon substrates by electron beam evaporation. The resistive switching behaviors from the device consisting of indium tin oxide (ITO)/ $\text{SiO}_x$ /Si/Al with annealed  $\text{SiO}_x$  layer as the resistive layer are investigated. It is found that on/off ratio of the device increases with the annealing temperature rising. The maximum on/off ratio reaches  $10^9$ . The analyses of X-ray photoelectron spectrum and electron paramagnetic resonance spectrum reveal that the silicon dangling bonds in different valence states can be formed at different annealing temperatures, which is the main source of the conducting filament pathway. The result of ellipsometer indicates that the increase of refractive index of annealed  $\text{SiO}_x$  film leads to the increase of the resistance of high resistance state.

**Keywords:**  $\text{SiO}_x$  films, resistive switching, silicon dangling bonds, heat treatment

**PACS:** 72.60.+g, 72.20.-i, 73.40.Rw

**DOI:** 10.7498/aps.63.167201

---

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2010CB934402, 2013CB632101), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61071008, 60976001), the Fundamental Scientific Research Foundation for the Central Universities of China (Grant Nos. 1095021030, 1116021004, 1114021005), and the Specialized Research Foundation for the Doctoral Program of Institution of Higher Education of China (Grant No. 201300911110024).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zyrna@nju.edu.cn](mailto:zyrna@nju.edu.cn)