

Ti/HfO₂/Pt阻变存储单元中的氧空位聚簇分布

蒋然 杜翔浩 韩祖银 孙维登

Cluster distribution for oxygen vacancy in Ti/HfO₂/Pt resistive switching memory device

Jiang Ran Du Xiang-Hao Han Zu-Yin Sun Wei-Deng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 207302 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.207302

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

单轴应变硅 N 沟道金属氧化物半导体场效应晶体管电容特性模型

A model of capacitance characteristic for uniaxially strained Si N-metal-oxide-semiconductor field-effect transistor

物理学报.2015, 64(6): 067305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067305>

忆阻器及其阻变机理研究进展

Research progress of memristors and memristive mechanism

物理学报.2014, 63(18): 187301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187301>

Ni/HfO₂/Pt阻变单元特性与机理的研究

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

物理学报.2014, 63(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147301>

界面效应调制忆阻器研究进展

Progress of memristor modulated by interfacial effect

物理学报.2012, 61(21): 217306 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.217306>

GaN MMIC 中 SiN 介质 MIM 电容的可靠性

Reliability of SiN-based MIM capacitors in GaN MMIC

物理学报.2012, 61(17): 177302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.177302>

Ti/HfO₂/Pt阻变存储单元中的氧空位聚簇分布*蒋然[†] 杜翔浩 韩祖银 孙维登

(山东大学物理学院, 济南 250100)

(2015年4月3日收到; 2015年6月24日收到修改稿)

为了研究阻变存储器导电细丝的形成位置和分布规律, 使用X射线光电子能谱研究了Ti/HfO₂/Pt阻变存储器件单元中Hf 4f的空间分布, 得到了阻变层的微结构信息. 通过I-V测试, 得到该器件单元具有典型的阻变特性; 通过针对Hf 4f的不同深度测试, 发现处于低阻态时, 随着深度的增加, Hf⁴⁺化学组分单调地减小; 而处于高阻态和未施加电压前, 该组分呈现波动分布; 通过Hf⁴⁺在高阻态和低阻态下组分含量以及电子能损失谱分析, 得到高阻态下Hf⁴⁺组分的平均含量要高于低阻态; 另外, 高阻态和低阻态下的O 1s谱随深度的演变也验证了Hf⁴⁺的变化规律. 根据实验结果, 提出了局域分布的氧空位聚簇可能是造成这一现象的原因. 空位簇间的链接和断裂决定了导电细丝的形成和消失. 由于导电细丝容易在氧空位缺陷聚簇的地方首先形成, 这一研究为导电细丝的发生位置提供了参考.

关键词: HfO₂, 氧空位, 导电细丝, 阻变存储器

PACS: 73.40.Rw, 73.43.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.207302

1 引言

因为具有十分简单的结构、可靠的阻变耐受性和多位存储的优势等^[1,2], 阻变存储器(resistance random access memory, RRAM)逐渐成为下一代非挥发性存储器中的研究热点. 阻变效应的材料种类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等^[7,8]. 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、制备成本低等优点而成为研究的重点. 如Al₂O₃, CuO, Ta₂O₅, TiO₂, WO₃, HfO₂, VO₂等^[9-13]. 在一系列适用的阻变层材料中, HfO₂因具有与互补金属氧化物半导体工艺的良好兼容更是受到广泛的关注^[14-16]. HfO₂与Pt结合被认为是一种双极性阻变的过渡金属氧化物, 其变化方向依赖于偏压的极性, 目前双极性阻变的机理目前还存在着争议. 已提出了多种模型, 比如电荷陷阱俘获/释放、导电细丝形成、极化子无序转变、电

场下形成的电子缺陷等. 在这些机理中, HfO₂中的阻变行为更广泛地被归因于电场作用下导电细丝的形成和破坏^[17,18]. 基于细丝机理的这种解释通常假定(或不考虑)在RRAM中分布在阻变层内部(不包含界面)的氧空位是理想的均匀态. 这有助于模型的建立, 但是这引出一个问题: 均匀分布的氧空位状态下, 如何确定阻变层内部导电细丝的起始形成位置. 金属/阻变层(氧化物)界面最近受到关注, 并被认为可能是导电细丝形成的起因. 但是, 细丝在氧化物内部(阻变层的主体)如何选择生长路径, 尚依赖于“随机”的解释. 另外, 最近报道将阻变层制备为高缺氧状态, 阻变发生在金属电极和阻变层界面几个纳米的范围内, 并据此说明高缺氧的氧化物薄膜内部仅仅作为氧空位的提供者, 导电细丝仅形成于界面处的很窄的范围. 但是, 高度缺氧的氧化物薄膜在报道中已经显示了金属化的特性, 从绝缘阻变层的实际应用角度, 需要更多地关注理想配比制备条件下的HfO₂化学结构. 本文通过使用X射线光电子能谱(X-ray photoelectron

* 国家自然科学基金(批准号: 11374182)、山东省自然科学基金(批准号: ZR2012FQ012)和济南市高校院所自主创新项目(批准号: 201303019)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: jiangran@sdu.edu.cn

spectroscopy, XPS) 研究 Hf 4f 的空间分布, 得到阻变层的微结构信息. 并提出氧空位不均匀局域分布下形成的聚簇, 临近聚簇间的链接/断开决定了相应细丝的形成/破坏, 同时聚簇确定了细丝的起始形成位置.

2 器件制备

80 nm 的 Pt 通过电子束蒸发 (Edwards 506) 的方式, 在室温下沉积在 SiO₂/Si 衬底上, 作为底电极. 然后室温下使用磁控溅射 (Denton explorer 14) HfO₂ 靶, 得到 HfO₂ 薄膜. 工作气压为 8 mTorr, 溅射功率为 150 W. 在 HfO₂ 薄膜上使用掩膜板沉积 50 nm 厚的 Ti 作为顶电极. Pt 电极接地, 电压施加在 Ti 顶电极位置. 使用 XPS 分析在氧化物内部的 Hf 价态分布. 因为电极为掩膜板选择沉积, 仅占据样品表面较小的表面积. XPS 测试横向范围在毫米级别, 选择无金属电极的区域进行测试. HfO₂ 薄膜的刻蚀不同深度位置使用 Ar⁺ (2 keV) 蚀刻实现. I-V 测量使用 Keithley 2400 半导体参数仪. HfO₂ 的厚度为 25 nm, 使用椭圆仪测量.

3 实验结果与分析

Ti/HfO₂/Pt 双极性器件的阻变曲线如图 1 所示. 电压扫描顺序为 0 → +4 V → 0 → -4 V → 0; 限制电流为 1 × 10⁻² A; 偏压扫描范围 -4—+4 V. SET 过程首先偏压从 0 扫描到 +4 V, 电流随着电压逐渐增加, 在 1.5 V (SET 电压) 的位置, 电流陡升转变为低阻态. 电压随后从 +4 V 扫描回 0, 此时电流变现为低阻态, 所以电流较高. 随着电压继续负向移动, 达到负值, 即 0—-4 V, 电流随着负向电压绝对值的增加而增加, 在大约 -1.7 V 的位置, 电流下降趋势开始显现. 此时完成器件的 RESET 过程, 接着电压从 -4 V 扫描至 0, 由于此时处于高阻态, 可以观察到电流的明显下降. 高阻态/低阻态阻值比分别约为 700@1.5 V, 1000 V@-1.7 V.

使用 XPS 谱分析低阻态和高阻态下 Hf 4f 的化学结构, 如图 2 所示. 低阻态下不同深度 Hf 4f 谱如图 2 (a) 所示; 典型位置的多峰拟合分析如图 2 (b) 所示, 蚀刻时间分别为 (12, 8, 1 min). Hf⁴⁺ 成分显示为蓝色线, 分别代表在 17.94 和 19.65 eV 位置的 Hf 4f_{7/2} 和 Hf 4f_{5/2} 峰 [8]. 蓝绿色宽峰介于 19.65 和 15.98 eV 之间, 显示 Hf 价态中的不完全氧化态,

其中 19.65 和 15.98 eV 分别是 Hf 4f_{5/2} 和金属 Hf 的位置. 品红线代表另外的 Hf 价态中不完全氧化态 [19,20]. 综合分析图 2 可以看出, 随着深度的增加,

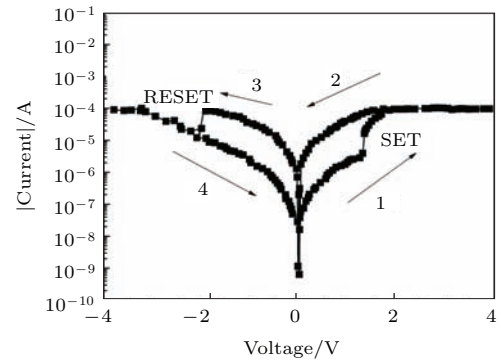


图 1 Ti/HfO₂/Pt 的电流-电压曲线

Fig. 1. Typical I-V curves of Ti/HfO₂/Pt memory device.

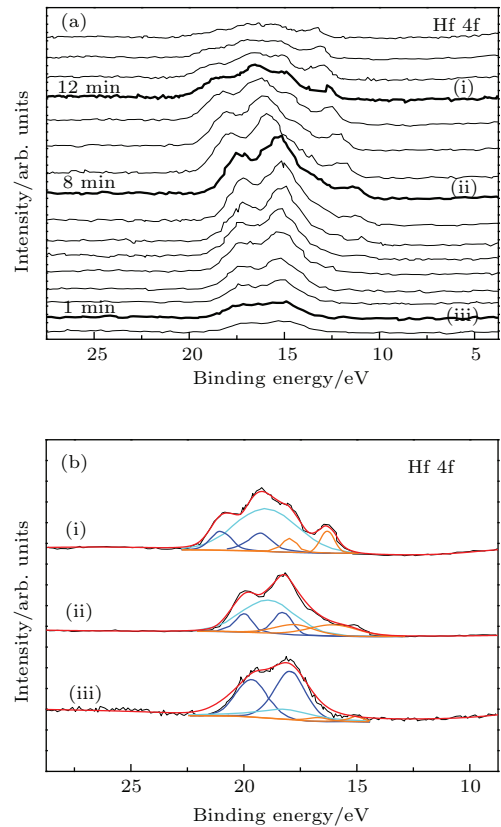


图 2 (网刊彩色) (a) 低阻态下不同深度 Hf 4f 谱; (b) 选定位置 (i, ii, iii) 处的 XPS 多峰拟合; 黑色实线是实验数据, 红色实线是拟合数据. 蓝色线, 蓝色线, 和品红色线, 分别代表 Hf⁴⁺ 信号和 Hf^{suboxide} 信号, 分别.

Hf 4f各组分显示了单调的变化: Hf^0 和亚氧态增强而 Hf^{4+} 减弱. 这个结果证明, 在电场作用下, 氧空位向Pt电极方向移动, 因此 Hf^{4+} 在近底电极处不能被完全氧化. 低阻态情况下, 氧空位在两个电极之间, 具有整体性的锥形分布密度.

高阻态下Hf的化合态结构随深度变化的XPS谱如图3(a)所示. 不同于低阻态下各组分的单调变化, 高阻态下Hf 4f呈现了波动, 尤其对于图3(a)所示的3—4 min, 7—8 min和11—14 min处. 阻变行为是由于氧空位的存在和传输, 大量的氧空位容易局域性地聚簇在特定的位置, 如预存在的缺陷, 从而观察到 Hf^{4+} 组分的波动. 这个结果说明氧空位的分布也具有相应的非均匀分布的性质. 空间聚簇分布的氧空位, 当电场施加以后, 沿着特定的方

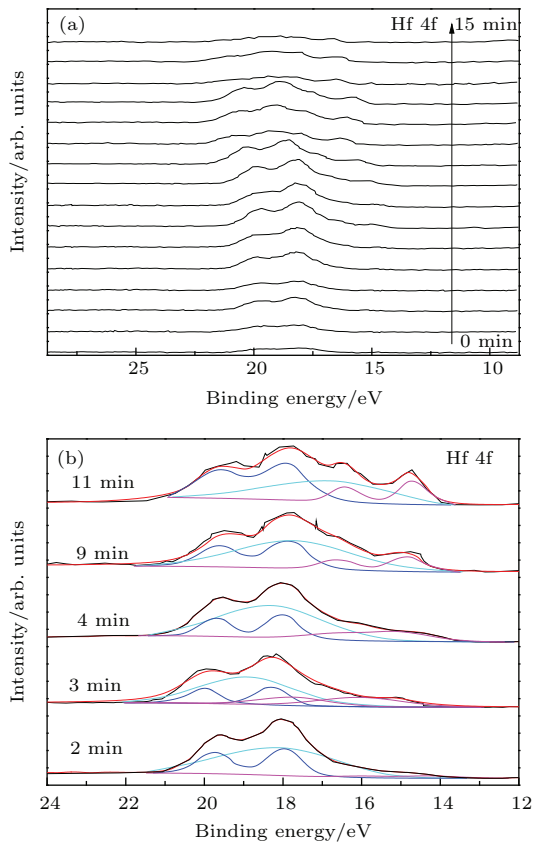


图3 (网刊彩色) (a) 高阻态下不同深度 Hf 4f 谱; (b) 典型位置处 (2, 3, 4, 9 和 11 min) 的 XPS 多峰拟合; 黑色实线是实验数据, 红色实线是拟合峰, 蓝色、蓝绿色和品红色线分别代表 Hf^{4+} , $\text{Hf}^{\text{suboxide}}$ 拟合峰

Fig. 3. (color online) (a) Hf 4f signals of HRS at the different depth (etching time); (b) fitting results for typical fluctuating Hf 4f signals of different states at Ti/HfO₂/Pt RRAM devices for 2, 3, 4, 9, 11 min etching time. The black solid line is experimental data and the red solid line is fitting data. The blue line, cyan line, and magenta line, indicates Hf^{4+} signals and $\text{Hf}^{\text{suboxide}}$ signals, respectively.

向逐渐伸展消散(从顶电极到底电极). 同样地, 当重置电场施加以后, 沿着相反的方向聚集到聚簇缺陷核心位置, 这可能是观察到上述现象的原因. 因此, 高阻-低阻态的转换同氧空位的分布有着紧密的关系, 氧空位聚簇的消散/还原和氧空位在电场下的移动, 决定了导电细丝的形成位置和形成路径.

对比高阻态和低阻态的XPS谱, Hf^{4+} 在整个阻变层中具有明显不同的分布. 如图4(a)所示, 当器件处于低阻态时, +4价的组分单调地随深度降低(从约45%到约21%). 对于这种单调变化, 一个可能的原因是溅射普遍存在的初始的不稳定效应, 虽然这个过程短暂, 但是会引入缺陷; 另一个原因是从外界扩散进来的氧对上层进行了氧化. 高阻态下+4价组分显示的波动分布, 则如前所述, 是由缺陷引起的氧空位聚簇引起. 我们在实验观测中发

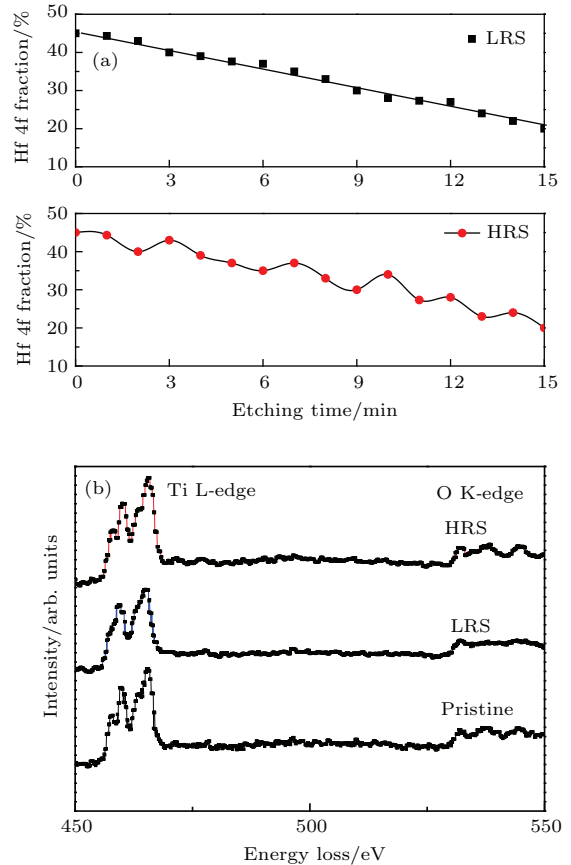


图4 (网刊彩色) (a) Hf^{4+} 在高阻态和低阻态下组分的比较; (b) Ti L-edges 和 O K-edge 在高阻态、低阻态、未处理态下的能量损失谱

Fig. 4. (color online) (a) Hf^{4+} signals fraction at different position crossing the HfO₂ thin films for LRS and HRS states, respectively; (b) energy-loss near-edge structure of the Ti L-edges and the O K-edge of the HRS, LRS and pristine states.

现了高阻态下 XPS 谱具有探测位置的依赖性, 这也是该结论的证明. 同时, 在图 4(a) 中, +4 价组分的平均比例要高于低阻态, 这可能是因为聚簇相对集中, 在伸展扩散状态下低阻态中具有更多的氧空位被探测到. 电子能损失谱 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 也确认了这个结果, 如图 4(b) 所示. 在高阻态和未处理态下, O K-edge 谱具有三个分明的峰, 说明充分氧化的 Ti 4+ 的存在; 而在低阻态下, 不明显的三个峰说明亚氧化态 Ti 3+ 的存在 [21,22]. Ti L-edge 谱具有同样的结果, 低阻态下, L₂ 和 L₃ 分裂峰强度低于高阻态和未处理态. 从 EELS 可以看出, 氧空位在低阻态下具有更强的作用和贡献, 这也同氧空位形成导电细丝的机理相符合. 同时也说明, 氧空位聚簇在重置电压作用下对周围氧空位具有吸附的作用. 考虑到氧空位的分布特性可能具有内建电场和散射作用, 这需要进行进一步的实验和测试 [23]. 氧空位簇可以通过充分集中的陷阱缺陷引发彼此间的共振隧穿, 从而协助高阻态向低阻态的转变 [1,2,24]. 另外, 高阻态和低阻态下的 O 1s 谱随深度的演变也验证了 Hf⁴⁺ 的变化. 530 eV 位置的 O 1s 对应着完全氧化态的 HfO₂, 而这一峰位强度随深度的变化, 如图 5 所示, 也是在高阻态下呈现出明显的波动形态.

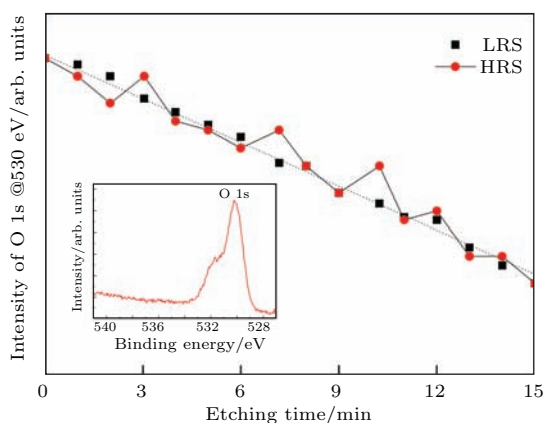


图 5 (网刊彩色) 高阻态和低阻态下, O 1s 在 530 eV 结合能处峰强随深度变化的比较

Fig. 5. (color online) Intensity of O 1s signals at 530 eV at different position crossing the HfO₂ thin films for LRS and HRS states, respectively.

我们进行了位置改变的 XPS 测试, 发现在不同位置 XPS 谱的波动有区别, 但存在波动的状态, 这可能与缺陷的不均匀分布位置有关. XPS 通常在表面 3—5 nm 深度范围内, 横向范围则在毫米范围或更大. 横向上相同范围内分布着可能不同的氧空位聚簇数量或密度. 虽然 RRAM 阻变的微观

结构则可能只是局限于微米/纳米范围, 但是位置改变的测试结果证明的氧空位波动分布的特性同步于 HfO₂ 高低阻态的变化, 因此可以证明两者具有直接的联系. 图 6 是高阻、低阻态转变下的氧空位聚簇和氧空位移动示意图. 根据前面的 XPS 和 EELS 结果, 接近底电极的簇比接近顶电极的簇体积较大. 氧空位在偏置电压作用下被从簇的位置驱离; 在反向重置电压的作用下回复到初始所在的簇的位置. 上述过程分别如图 6(b) 红色和蓝色箭头所示, 红色方向的移动显示了典型簇的消散缩减与彼此连接, 蓝色方向代表了簇的回复和断开. 如浅黄色区域所示, 在氧空位的移动过程中, 形成了多条的缺氧的传导轨道 [20,25]. 当氧空位相对集中的簇区域被 XPS 探测到时, Hf⁴⁺ 由于氧化程度的变化, 应该有较明显的组分降低. 这就是为什么会在 XPS 谱中观察到波动现象. 但是, 由于制备工艺、生长条件等原因, 簇的生长位置需要进一步的研究. XPS 测试中出现的探测位置依赖性应该与此有关.

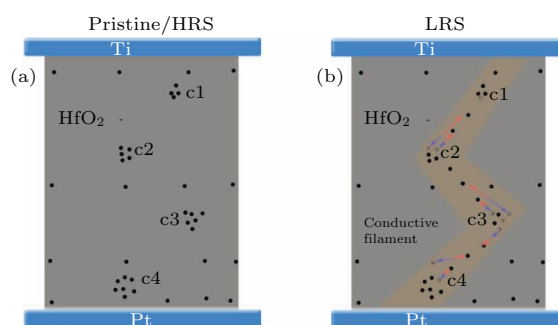


图 6 (网刊彩色) 高阻、低阻态转变下的氧空位聚簇和氧空位移动示意图 (a) 高阻态; (b) 低阻态; 红色箭头和蓝色箭头分别代表在电场作用下聚簇间的连接和断开, 对应导电细丝的形成/失; c1, c2 和 c3 分别代表三个聚簇 (cluster) 位置

Fig. 6. (color online) A model of interpreting oxygen vacancies clusters and its migration during the SET (red arrows) and RESET (blue arrows) processes for (a) the pristine/HRS, (b) the LRS state. Cluster 1(c1), cluster 2(c2), cluster 3(c3) are denoted in the figures, respectively.

4 结 论

综上, 基于氧化层内部 Hf 4f 化学结构信息的对比, 对氧空位在不同阻态下的空间分布进行了分析. 结合 EELS 谱, 氧空位分布在电场作用前和高阻态下具有不均匀分布的特性, 极有可能是聚簇的结构. 该结构通过在电场激励下的消散/聚合影响

着导电细丝的形成/破坏. 细丝初始形成位置和生长路径很可能与其具有直接的联系. 聚簇形成原因以及缺陷情况需要进一步的实验研究.

参考文献

- [1] Sawa A 2008 *Mater. Today* **11** 28
- [2] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [3] Liu D Q, Cheng H F, Zhu X, Wang N N, Zhang C Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 187301 (in Chinese) [刘东青, 程海峰, 朱玄, 王楠楠, 张朝阳 2014 物理学报 **63** 187301]
- [4] Shang D S, Sun J R, Shen B G 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067202
- [5] Zhang T, Bai Y, Jia C H, Zhang W F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 107304
- [6] Zhang T, Yin J, Zhao G F, Zhang W F, Xia Y D, Liu Z G 2014 *Chin. Phys. B* **23** 087304
- [7] Jiang R, Wu Z, Du X, Han Z, Sun W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 013502
- [8] Dong Z K, Duan S K, Hu X F, Wang L D 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 128502 (in Chinese) [董哲康, 段书凯, 胡小方, 王丽丹 2014 物理学报 **63** 128502]
- [9] Li Y T, Long S B, Lü H B, Liu Q, Wang Q, Wang Y, Zhang S, Lian W T, Liu S, Liu M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017305
- [10] Jiang R, Li Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 012919
- [11] 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]
- [12] Chen Y N, Xu Z, Zhao S L, Yin F F, Zhang C W, Jiao B Y, Dong Y H 2011 *Chin. Phys. B* **20** 127303
- [13] Jiang R, Xie E, Wang Z 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 7343
- [14] Miao F, Strachan J P, Yang J J, Zhang M X, Goldfarb I, Torrezan A C, Eschbach P, Kelley R D, Medeiros-Ribeiro G, Williams R S 2011 *Adv. Mater.* **47** 5633
- [15] Kim S, Lee D, Park J, Jung S, Lee W, Shin J, Woo J, Choi G, Hwang C 2012 *Nanotechnology* **32** 325702
- [16] Jiang R, Xie E, Chen Z, Zhang Z 2006 *Appl. Surf. Sci.* **253** 2421
- [17] Liu Q, Sun J, Lv H B, Long S, Yin K B, Wan N, Li Y T, Sun L, Liu M 2012 *Adv. Mater.* **24** 1844
- [18] 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
- [19] Jiang R, Xie E, Wang Z 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 142907
- [20] Morant C, Galan L, Sanz J M 1990 *Surf. Interface Anal.* **112** 304
- [21] Muller D A, Nakagawa N, Ohtomo A, Grazul J L, Hwang H Y 2004 *Nature* **430** 657
- [22] Leisegang T, Stocker H, Levin A, Weibach T, Zschornak M, Gutmann E, Rickers K, Gemming S, Meyer D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 087601
- [23] Jiang W, Noman M, Lu Y M, Bain J A, Salvador P A, Skowronski M 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 034509
- [24] Park C, Seo Y, Jung J, Kim D W 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 054106
- [25] Chen Y S, Chen B, Gao B, Chen L P, Lian G L, Liu L F, Wang Y, Liu X Y, Kang J F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 072113

Cluster distribution for oxygen vacancy in Ti/HfO₂/Pt resistive switching memory device*

Jiang Ran[†] Du Xiang-Hao Han Zu-Yin Sun Wei-Deng

(Physical School, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 3 April 2015; revised manuscript received 24 June 2015)

Abstract

The origin of the resistance switching behavior in HfO₂ is explained in terms of filament formation/rupture under an applied voltage. In order to investigate the position and process of conductive filament in resistive switching memory, the resistive switching and chemical structure of Ti/HfO₂/Pt memory device are studied. Through current-voltage measurement, typical resistive switching behavior is observed in Ti/HfO₂/Pt device cells; through detecting Hf 4f with different depths by using X-ray photoelectron spectroscopy. It is observed that the Hf⁴⁺ decreases monotonically with depth increasing towards HfO₂/Pt interface in low resistance state, while a fluctuation distribution of Hf⁴⁺ is shown in high resistance state and in the pristine Ti/HfO₂/Pt device. The concentration of Hf⁴⁺ in high resistance state is higher than that in low resistance state, which is confirmed by measuring the electron energy loss spectrum. Additionally, the O 1s spectrum shows a similar result consistent with the Hf 4f one. The above result is explained by the existence of locally accumulated oxygen vacancies in the oxide bulk layer in high resistance state and pristine states. It is proposed that the oxygen vacancy clusters dominantly determine the resistivity by the connecting/rupture between the neighbor cluster sites in the bulk. The cluster defects are the preexisting structural distortion/injure by charge trapping defects due to the fixed charge which could confine the nucleation of oxygen vacancies and bigger distortion could be enhanced or recovered via the transportation of oxygen vacancies under the external voltage. Oxygen vacancies are driven away from the clusters under SET electrical stimulus, and then recover back to original cluster sites under RESET process.

The previous presumption of the ideal evenly-distributed state for oxygen vacancies in the bulk of resistance random access memories (RRAMs) device leads to an issue about where the filaments occur/form first since the oxygen vacancy defects show uniform distribution in the active oxide bulk layer. Since the conductive filament is easily formed in the cluster region of oxygen vacancies, this study could provide a deep understanding of the formation of conductive filament in RRAMs device.

Keywords: hafnium oxide, oxygen vacancy, conductive filament, resistive switching memory

PACS: 73.40.Rw, 73.43.Cd

DOI: 10.7498/aps.64.207302

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374182), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2012FQ012), and the Jinan Independent Innovation Projects of Universities, China (Grant No. 201303019).

[†] Corresponding author. E-mail: jiangran@sdu.edu.cn