

纳米材料及HfO₂基存储器件的原位电子显微学研究

李超 姚媛 杨阳 沈希 高滨 霍宗亮 康晋锋 刘明 禹日成

In situ transmission electron microscopy studies on nanomaterials and HfO₂-based storage nanodevices

Li Chao Yao Yuan Yang Yang Shen Xi Gao Bin Huo Zong-Liang Kang Jin-Feng Liu Ming Yu Ri-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 126802 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180731

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180731>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[外场对分子纳米结电流-电压特性的影响](#)

Effect of external field on the I-V characteristics through the molecular nano-junction

物理学报.2018, 67(2): 027304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20171604>

[四端双量子点系统中的自旋和电荷能斯特效应](#)

Spin and charge Nernst effect in a four-terminal double quantum dot system

物理学报.2017, 66(9): 097302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.097302>

[D_{3h}和D_{4h}等离激元超分子的Fano共振光谱的子集合分解解释](#)

Subgroup decomposition analyses of D_{3h} and D_{4h} plasmonic metamolecule Fano resonance spectrum

物理学报.2016, 65(5): 057302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057302>

[Cu/Al引线键合界面金属间化合物生长过程的原位实验研究](#)

In-situ investigation on the growth of Cu-Al intermetallic compounds in Cu wire bonding

物理学报.2015, 64(21): 216804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.216804>

[氦、氘对纯铁辐照缺陷的影响](#)

Effects of helium and deuterium on irradiation damage in pure iron

物理学报.2013, 62(16): 166801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.166801>

纳米材料及HfO₂基存储器件的原位电子显微学研究*

李超^{1)2)a)} 姚媛¹⁾ 杨阳¹⁾ 沈希¹⁾ 高滨^{3)b)} 霍宗亮⁴⁾
康晋锋^{3)‡} 刘明^{4)††} 禹日成^{1)2)†}

1)(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 先进材料与结构分析实验室, 北京 100190)

2)(中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3)(北京大学信息科学技术学院, 北京 100871)

4)(中国科学院微电子研究所, 微电子器件与集成技术重点实验室, 北京 100029)

(2018年4月18日收到; 2018年5月10日收到修改稿)

总结了我们将原位技术和透射电子显微学分析方法相结合, 针对纳米材料和器件的结构、形貌、成分以及电势分布等物理性质的动态行为所开展的综合性表征和分析工作. 主要成果有: 揭示了C₆₀纳米晶须在焦耳热作用下的结构相变路径; 观察到了电荷俘获存储器件中的电荷存储位置以及栅极电压诱导的氧空位缺陷; 研究了阻变存储器中氧空位通道的形成过程以及导电通道的开关机理. 这些成果不但有助于深入理解纳米材料和器件相关功能的物理机理, 改善其工作性能, 更展示了透射电子显微学在微电子领域强大的研究能力.

关键词: 透射电子显微学, 原位, 纳米材料, 微电子器件

PACS: 68.37.Lp, 61.05.jp, 73.63.-b, 77.55.-g

DOI: 10.7498/aps.67.20180731

1 引言

透射电子显微学(transmission electron microscopy, TEM)是材料微观结构研究的重要方法. 现代电子显微学的发展, 推动了透射电子显微镜(以下简称为“透射电镜”)的技术进步, 丰富并完善了透射电镜的表征手段和分析能力. 目前, 先进的透射电镜不仅具备强大的空间分辨能力, 可以观察亚埃尺度材料的微观结构, 还拥有丰富的成分分析手段, 能够实现高空间分辨率的化学组分表征, 并且提供了分析微纳尺度静态电磁场空间结构的

方法, 已经成为一个综合性微观表征和测试平台. 近来, 各种原位技术同透射电镜技术相结合, 提升了对动态演变过程的观察能力, 扩展了电子显微学的分析领域和研究内容, 成为TEM发展的新兴方向^[1-16].

相较于其他原位测试技术, 如扫描探针显微术、扫描电子显微术、四维超快电子显微术等, 原位透射电镜技术具有空间分辨率及时间分辨率高的特点. 伴随着透射电镜硬件的提高, 其空间分辨率可以达到原子尺度, 时间分辨率可达到纳秒量级, 这使得原位透射电镜技术可以完全满足对材料相变过程、化学反应及原子移动等过程的观察. 原

* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0300701)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB932904, 2012CB932302, 2010CB934202)和国家自然科学基金(批准号: 11374343, 61421005, 11574376, 11174336, 61334007, 10974235, 11274365)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rcyu@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: kangjf@pku.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: liuming@ime.ac.cn

a) 目前所在单位: 天津理工大学材料科学与工程学院, 天津 300384; b) 目前所在单位: 清华大学微电子与纳电子学系, 北京 100084

位透射电镜技术的发展不仅体现在电镜硬件的不断提升,还体现在原位样品台的发展.早期的原位样品台主要是用压电陶瓷驱动,对样品进行力学和电学测试等,但是这些样品台的稳定性较差,很难达到原子尺度的空间分辨率.随后,逐渐开发了基于 microelectromechanical 系统 (MEMS) 芯片的原位样品台,这一类样品台不仅解决了样品台在电镜中的腔体体积限制的问题,并且其稳定性大大提升,使得原位透射电镜的空间分辨率和性能测试的精度等进一步提升.目前,应用原位透射电镜,不仅可以观察到材料的成核、生长过程,与催化剂的作用过程等,还可在透射电镜中直接测试材料的电学、力学、热学、光学等性能,将材料的性能与材料的结构直接关联.例如, Huang 等^[9]在透射电镜中对单壁碳纳米管进行拉伸,发现其在焦耳热的作用下伸长率可达 280%,杨氏模量可达 100 GPa; Poncharal 等^[10]和 Filletter 等^[11]的研究则表明,碳管的弹性模量与直径直接相关; Huang 等^[13]在透射电镜中原位观察了锂离子电池中 CuO 纳米线电极的锂化和脱锂的过程,直接观察到了锂离子的迁移; Zhu 等^[14]原位观察了 NiCoO₄ 纳米棒作为钠电池负极材料的嵌、脱钠过程,揭示了该电极材料的反应机理.可见,原位透射电镜结合电子能量损失谱和能量色散 X 射线谱,可以直接地研究纳米材料的形貌、结构及化学态在各种外部作用驱动下的变化过程,这些研究结果对纳米材料应用于器件具有重要的意义.

纳米材料和纳米器件在社会生产生活中发挥了重要作用,也一直是透射电镜的主要研究对象之一.对于一些与信息技术有关的纳米材料和器件而言,不仅需要了解其静态的微观结构和成分组成,还要研究其在电压或电流作用下的结构/成分演变和电势/电荷动态行为,因为后者同它们的性能有着至关重要的联系.应用原位透射电镜, Cha 等^[15]研究了相变存储器在可逆的翻转过程中器件的结构变化,得到了 Ge₂Sb₂Te₅ 晶态体积与相变存储器中的器件阻值之间的关系; Kwon 等^[16]应用原位透射电镜观察到了 TiO₂ 阻变存储器 (resistive random access memory, RRAM) 的电阻由高阻态向低阻态翻转的机理为 Ti_nO_{2n-1} 导电通道的形成.已有的研究表明,纳米材料和器件在电场下的微观表征和动态过程研究涉及不同的物理过程,需要使用不同的分析表征方法来获取相关信息,对透

射电镜的研究和应用是一个巨大的挑战.尤其是对纳米器件中电势、电荷的空间分布表征,完全不同于透射电镜常用的分析方法,是非常关键的研究内容.

透射电镜中的电子全息技术是研究样品内部电势分布的有力武器.利用穿过样品的电子束(物波, objective wave)与参考电子束(参考波, reference wave)之间的干涉条纹(也称为全息图, hologram),电子全息技术可以反推出物波振幅和相位的空间分布(图 1)^[17].假定电子束沿 z 轴传播,在没有磁场或磁畴的情况下,物波的相位分布 $\varphi_o(x, y)$ 与电子束穿过区域内电势分布 $V(x, y, z)$ 有关,

$$\varphi_o(x, y) = \frac{\pi}{\lambda E} \int V(x, y, z) dz. \quad (1)$$

如果样品厚度均匀,则有

$$\varphi_o(x, y) = C_E V_{\text{proj}}(x, y) t, \quad (2a)$$

其中 C_E 为与电子能量相关的系数, t 为样品厚度,相位分布同样品内部电势的积分投影有关.若样品内部电势处处相同,则有

$$\varphi_o(x, y) = C_E V_{\text{ave}} t(x, y), \quad (2b)$$

即相位分布与样品厚度变化有关.因此通过对全息图中的相位信息进行分析,可以推演出样品内部的电势空间分布或者样品的形貌特征.需要指出的是,此处的电势包含了样品中与原子核电势有关的平均内势 (mean inner potential) 以及外场或者

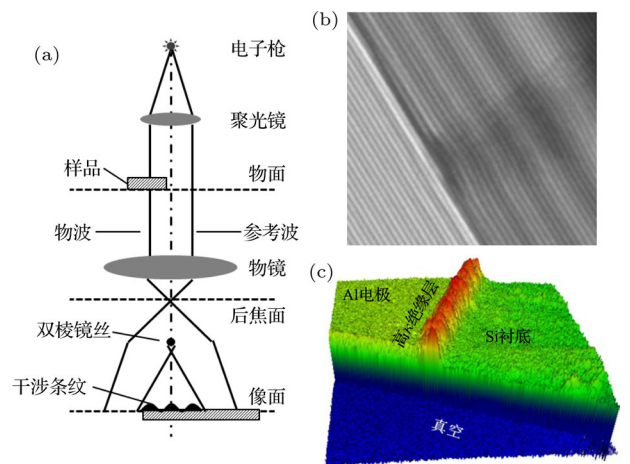


图 1 电子全息 (a) 离轴电子全息的几何光路图; (b) 全息图; (c) 重构出的样品平均内势分布图

Fig. 1. Electron holography: (a) Schematic of the off-axis electron holography; (b) hologram; (c) reconstructed phase map of mean inner potential.

注入电荷产生的附加电势,因此在分析的过程中,需要将平均内势扣除后方可获得附加电势的信息.

对纳米材料和器件开展原位电镜研究工作,必须使用经过特殊设计的透射电镜样品杆.图2是Nanofactory公司开发的原位电学测试样品杆,能够以极高的精度移动样品,并测量其电学性质.应用上述的原位透射样品杆,结合透射电镜对结构、电势分布及化学价态的表征手段,我们研究了C₆₀纳米管/晶须、高κ电荷俘获存储器(charge trapping memory, CTM)、RRAM等纳米材料和器件在原位外加电场下的微观结构的演变过程.我们使用配备了电子全息系统和Gatan GIF系统的FEI Tecnai F20电镜完成实验数据采集工作,以下为所获得的结果.

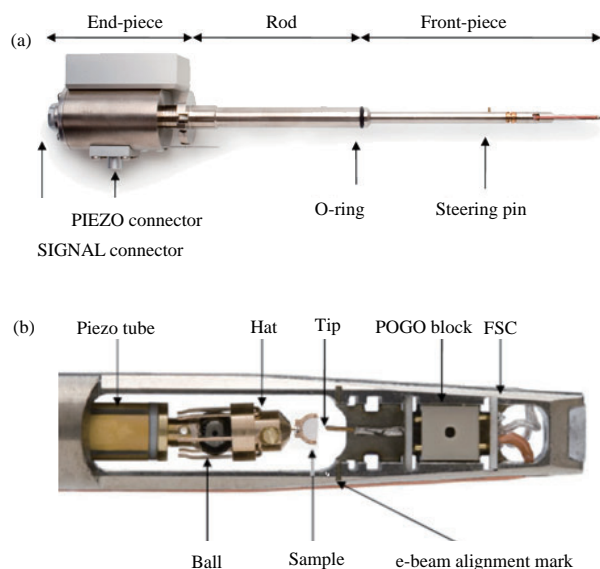


图2 Nanofactory 原位样品杆 (a)实物图; (b)头部细节
Fig. 2. Nanofactory *in situ* TEM sample holder: (a) Overview; (b) detail of the head.

2 C₆₀ 纳米管的研究

C₆₀分子具有特殊的笼式结构,可以构筑多种一维纳米材料,如C₆₀纳米线、C₆₀纳米棒、C₆₀纳米管等,载流子迁移率达到11 cm²/(V·s),几乎是已有n型有机半导体材料最高载流子迁移率(~6 cm²/(V·s))的两倍^[18],并且具有显著的长径比(通常大于1000).因此,一维C₆₀纳米材料在纳米电子器件、成像材料和微流体通道等方面都具有潜在的应用价值^[19-25].一般认为一维C₆₀纳米材料在200 nm以下为实心的纳米晶须或纳米线,在300 nm以上通常为中空管状结构,呈现出多种不

同的横截面自组装形态^[26-29].由于透射电镜中得到的图像是样品的二维投影,无法准确地反映样品厚度分布,因此难以断定具体的外部轮廓与内部形状.如果利用电子全息方法求解出射电子束的相位分布,考虑到C₆₀的平均内势为恒定值,则可以通过(2b)式计算纳米结构各处的厚度变化,进而推断其内部结构特征.图3(b)为C₆₀纳米管的相位分布图,虚线部分对应的相位变化曲线表明纳米管的外部轮廓并非圆柱形,更接近于六棱柱,而中空的内部大致为偏心的圆柱形(图3(c)).

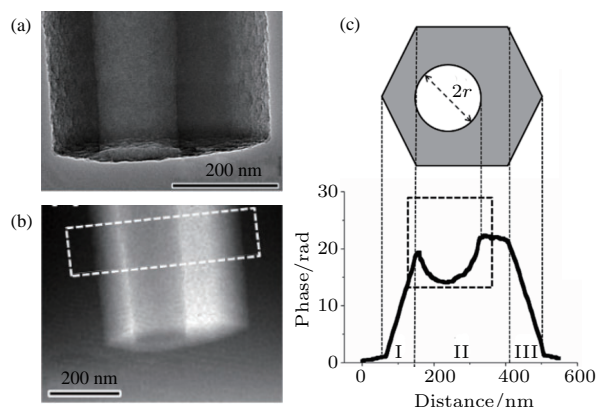


图3 C₆₀ 纳米管的形貌 (a) C₆₀ 纳米管的TEM图像; (b) 利用电子全息重构的相位图; (c) 根据相位分布曲线推测的C₆₀ 纳米管内外形状^[30]

Fig. 3. Morphology of C₆₀ nanotube: (a) TEM image; (b) phase image reconstructed from electron holography; (c) external and inner shapes of the C₆₀ nanotube retrieved from the phase profile^[30].

作为纳米器件的组成部分,一维C₆₀纳米材料的热稳定性是决定其实际性能的重要参数.为了实时观察一维C₆₀纳米材料在通电状态下的结构稳定性,将C₆₀纳米晶须吸附在Au针尖上,使用原位电场样品杆在透射电镜中观察通电时的结构变化过程,直观地了解C₆₀纳米晶须的热稳定情况以及对输运性能的影响.

透射电镜结构表征表明初始状态的C₆₀纳米晶须为面心立方结构晶体,空间群为Fm $\bar{3}$ m,晶胞参数a = 1.424 nm,晶须沿[0 $\bar{1}$ 1]方向生长(图4(a)和图4(b)).然而,在施加电压后,晶须的结构出现了明显的变化.当电压较低时,晶须直径随着电压持续时间的增长而缩小;当电压增至3 V以上时,晶须直径又略微增大(图4(c)).此间,晶须依旧保持初始的外观形状,但是电子衍射表明内部已经经历了从单晶到无定形态(图5(b))再到石墨结构

(图 5(c)) 的转变. 同步测量发现此时 C_{60} 纳米晶须的表观电阻为 10 M Ω 左右, 比正常值大两个数量级, 意味着在 C_{60} 纳米晶须和 Au 针尖之间存在很大的接触电阻, 由此产生的焦耳热引起了 C_{60} 纳米

晶须的结构变化. 如果以输入功率作为参照标准, 根据纳米晶须直径随输入功率的变化规律, 可以定性得到 C_{60} 纳米晶须形貌的变化和热效应之间的关系(图 5(a)).

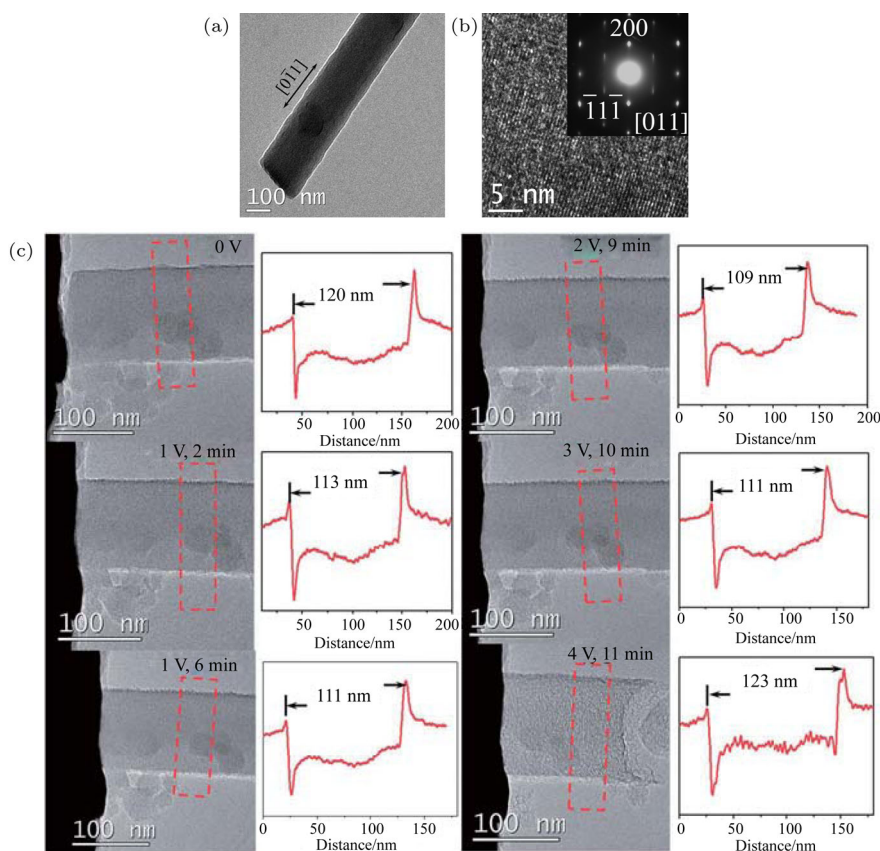


图 4 电压导致 C_{60} 纳米晶须的结构变化 (a), (b) 初始的 C_{60} 纳米晶须的低倍形貌像与高分辨像及电子衍射图; (c) 不同电压下 C_{60} 纳米晶须直径的变化^[31]

Fig. 4. Structure variation of C_{60} nanowhisker induced by bias: (a), (b) Low magnification and high resolution images of the pristine C_{60} nanowhisker, including the electron diffraction patterns; (c) diameter variation of C_{60} nanowhisker at different bias^[31].

C_{60} 纳米晶须是由笼式结构 C_{60} 分子为基本结构单元所组成的, 笼式结构的打破或笼式结构的无规则乱排都能导致类似于图 5(b) 中弥散的衍射环, 即“非晶”态的产生, 因此仅由电子衍射无法确定非晶化的具体机理. 但是可以借助透射电镜中的低能电子能量损失谱获取材料的电子态和化学键等信息, 进而推测 C 原子的化学键配置. 图 6 所示为不同电压及持续时间下 C_{60} 纳米晶须归一化的低能损失谱, 图中包括了无定形碳、 C_{60} 薄膜、五层石墨烯以及石墨的低能损失谱以供对比. 初始态的 C_{60} 纳米晶须在 6 eV 和 24.5 eV 有两个峰, 分别对应于 $\pi-\pi^*$ 的带间跃迁 (π -plasmon) 和 $\pi + \sigma$ 电子的集体振荡 ($\pi + \sigma$ -plasmon). 可以看到, 初始

态 C_{60} 纳米晶须的 π -plasmon 的强度低于 C_{60} 薄膜中 π -plasmon 的强度, 但是高于无定形碳的, 因此可以依据 π -plasmon 的强度来判断 C_{60} 分子是否依旧保持笼式结构. 当电压为 1 V, 持续时间 2 min 时, π -plasmon 的强度没有变化, 每个 C_{60} 笼式结构依旧存在, 但是电子衍射已经转变为弥散环, 表明 C_{60} 分子构成的长程序已经被破坏. 随着电压及持续时间的增长, π -plasmon 峰的强度逐渐降低, 对应着笼式结构逐渐消失, 纳米晶须向完全的无定形碳转变. 当电压增至 4 V 时, $\pi + \sigma$ -plasmon 向低能方向移动, 同时 π -plasmon 峰的强度迅速增强, 意味着 C 原子石墨烯层状堆垛的 sp^2 杂化的转变.

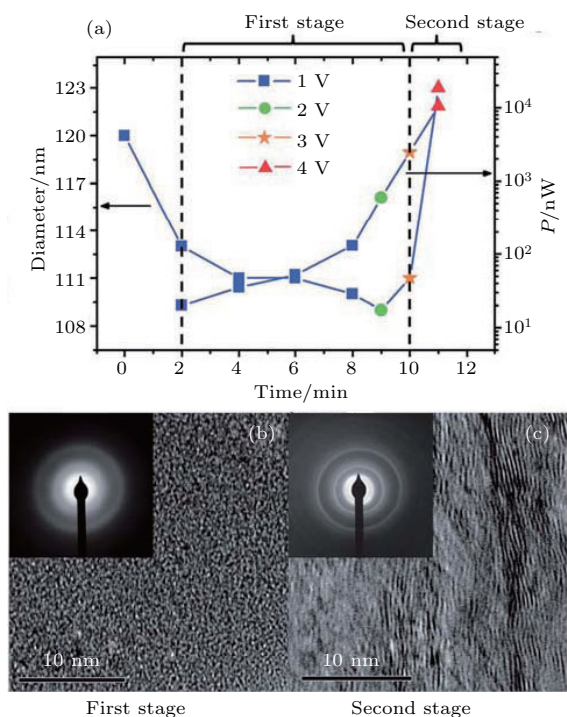


图5 焦耳热效应诱发的 C₆₀ 纳米晶须结构相变 (a) C₆₀ 纳米晶须直径和输入功率随加热时间的变化; (b), (c) 不同加热阶段的高分辨像及电子衍射 [31]

Fig. 5. Structure phase change of C₆₀ nanowhisker induced by Joule heating: (a) Diameter variation of C₆₀ nanowhisker with the heating power and time; (b), (c) high resolution images and diffraction patterns of C₆₀ nanowhisker at different heating stages [31].

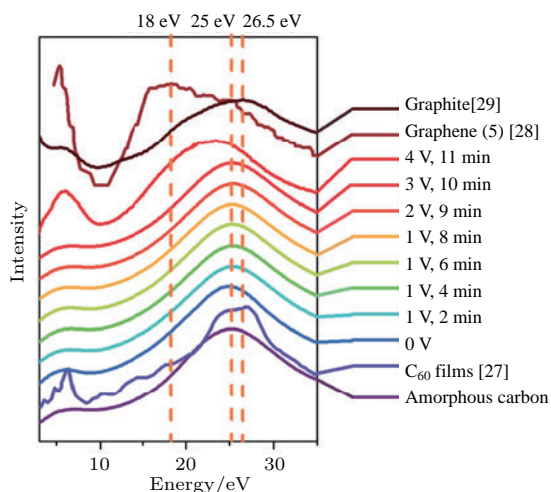


图6 C₆₀ 纳米晶须结构相变过程中的低能损失谱 [31]

Fig. 6. The low energy loss spectrum of C₆₀ nanowhisker at different heating stages [31].

由此可见, 面心立方结构的 C₆₀ 纳米晶须在焦耳热的作用下失去长程有序, 转变为 C₆₀ 分子的无序排列; 进一步加热破坏了 C₆₀ 分子的笼式结构, 转变为无定形碳; 更高的温度下, 无定形碳构成了随机取向的层状石墨烯堆垛. 这一结构相变过程与

报道的高压相变过程不同. 高压下, 材料的体积被压缩, 分子运动受限, C₆₀ 纳米材料的笼式结构首先破碎, 但是破碎后的 C 原子团簇依旧保持在初始位置, 维持原有的长程有序状态; 随后更大的压力破坏了体系的长程有序结构 [32]. 而在焦耳热作用下, 由于不存在空间限制效应, 分子间的范德瓦耳斯力远小于分子内的键合力, 所以长程序首先被破坏, 其次才是笼式结构破碎. 这一相变过程表明一维 C₆₀ 纳米材料的热稳定性比较脆弱, 在实际应用中应该充分考虑到这一特点.

在应用原位外加电场和电子全息技术研究一维 C₆₀ 纳米材料的电输运性能与结构的基础上, 我们进一步将原位透射电镜技术和电子全息技术相结合, 同时应用了电子能量损失谱与能量过滤像等, 研究了半导体纳米器件高 κ 的 CTM 及 RRAM 在外加电场下的工作机理.

3 高 κ 的 CTM 内部电荷分布的研究

CTM 是一类采用高 κ 材料作为电荷俘获层的新型存储器, 具有存储电荷分立、耦合效应弱、操作电压低、存储窗口大、数据保持力强以及物理尺寸小等优点, 被认为是可以取代传统浮栅存储器的下一代主流存储器. CTM 的物理结构如图 7 所示, 主要由 Si 基底上层叠的隧穿层、俘获层以及阻挡层构成. 电子在栅极电压的操控下进入或者脱离俘获层, 从而实现信息的存储和擦除的功能.

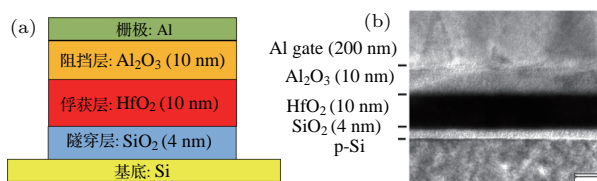


图7 CTM 的结构 (a) 示意图; (b) TEM 形貌图 (标尺: 10 nm)

Fig. 7. Structure of CTM: (a) Schematic; (b) TEM image (scale bar: 10 nm).

电子在 CTM 俘获层中的分布情况会影响 CTM 的编程/擦除 (programming/erasing) 性能及数据保持能力 (retention force). 如果电子存储在靠近隧穿层的位置, 器件的读写速度会比较快, 但是电子自发隧穿的概率也很高, 数据的保持特性较差; 相反, 电子存储在靠近阻挡层的位置, 有助于提高保持特性, 但是会降低读写速率. 同时, 电子的驻留位置也反映了俘获过程的物理机理, 决定了编

程/擦除电压的大小. 如果可以同时观察器件中高 κ 介质绝缘层的物理结构、化学成分和电荷分布状态, 直观地分析电荷分布与栅极绝缘层物理结构及成分之间的关系, 有助于正确地理解栅极绝缘层中各个功能层及其界面对器件性能的影响, 有利于从材料、结构、工艺等纷繁复杂的因素中抽取对器件性能有着决定性作用的参数, 提高研发效率. 进而, 如果能研究接近实际工作状态下的器件栅极绝缘层中的电荷分布情况, 无疑对改进器件制备工艺、建立准确的器件物理模型和失效模型以及保证器件的性价比和可靠性有着重要的意义.

传统的对电荷分布的测试方法主要是通过 $C-V$, $I-V$ 测量, 并借助电路模型来估算电荷在存储器中的分布及其变化情况. 这种方法只能得到宏观电荷的平均分布情况, 无法得到空间分布的细节. 而且由于是间接测量, 测试结果受测试环境及相关参数的影响较大, 因而不同研究单位对同类的 CTM 器件给出了不同的结果. 近年来, 一些研究者使用带有电学测量装置的扫描探针显微镜 (scanning probe microscope, SPM) 来观察电荷在 CTM 中的分布情况, 推动了相关研究的进展 [33–37]. 然而, SPM 的空间分辨率比较低, 通常在几十纳米以

上, 并且它们只能得到电荷的横向分布或者扩散情况, 无法观察电荷在俘获层中的纵向分布, 也不能获取器件内部的局域结构和成分信息, 难以将电荷分布同这些器件的物理特征准确地联系起来.

为了研究 CTM 中的电荷存储位置以及动态演变过程, 我们利用原位电场样品杆, 结合电子全息、电子能量损失谱和能量过滤像等电子显微学表征方法, 针对 $Al/Al_2O_3/HfO_2/SiO_2/Si$ 结构的 CTM 器件, 开展了综合型表征工作, 观察不同电压下 CTM 器件内部的电荷分布状态, 同时分析电荷分布与俘获层微观结构之间的关系.

原位表征所用的样品制备过程如下: 先切割下一小块器件样品, 使用制作截面样品的方法将样品厚度磨至 $10\ \mu\text{m}$ 左右, 用绝缘胶粘到半圆形的铜片或铜环上, 然后用聚焦离子束 (focus ion beam, FIB) 切割出用于原位电子全息观察的薄区, 如图 8 (a) 所示. 将 FIB 切割后的样品放到低温 Ar 离子减薄仪中, 以 2° 左右的倾角清洁样品的表面 ($1.5\ \text{kV}$, $60\ \text{s}$), 去除 FIB 切割过程中在样品表面形成的损伤层 (dead layer). 在半铜环上装配好相应的连接线, 并安装在可加电场的原位样品杆上,

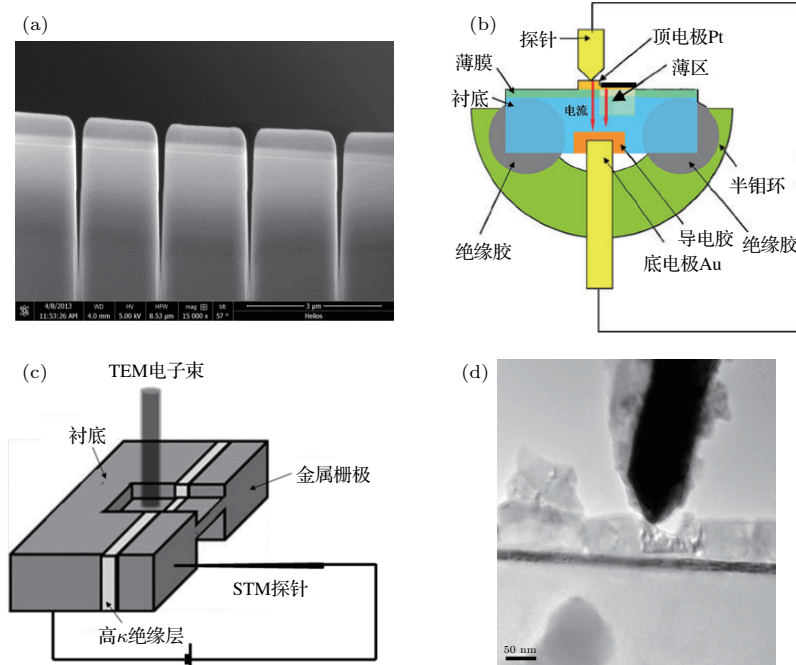


图 8 CTM 原位样品的制备及观察 (a) FIB 切割后样品的扫描电子显微镜图片 (标尺: $3\ \mu\text{m}$); (b) 原位表征样品装配示意图; (c) TEM 中观察样品的示意图; (d) TEM 中金属探针电极 (黑色针状物) 同样品栅极的接触情况 (标尺: $50\ \text{nm}$)
 Fig. 8. Preparation and observation of the CTM specimen: (a) Scanning electron microscope image of the specimen after FIB cut (scale bar: $3\ \mu\text{m}$); (b) assembling schematic of the *in situ* specimen; (c) schematic TEM characterization; (d) contact between the electrode probe and the gate of the specimen.

以便在电镜下建立闭合电路(图 8 (b)). 在电镜中操纵样品杆上的金属探针接触样品的栅极, 从而在实验中对样品栅极施加电压, 并同步检测样品的 $I-V$ 特性, 以判断原位实验用样品是否保持了器件的原有性能(图 9).

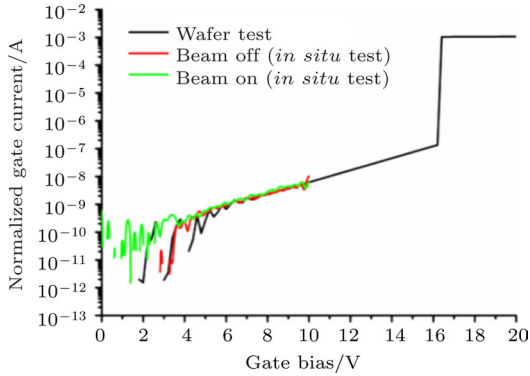


图 9 透射电镜中原位测量的 $I-V$ 曲线, 其中红色曲线为电子束被屏蔽后的测量结果, 绿色曲线为电子束辐照样品时的测量结果, 黑色曲线为在晶圆上的测试结果 [38]
 Fig. 9. $I-V$ curves of the *in situ* specimen measured in TEM. The red curve is measured when beam is shut off while the green curve is for beam on; the black curve is measured in wafer [38].

低倍形貌像(图 7 (b))中, 各个功能层之间的界面非常平整, 但是高分辨像(图 10)显示俘获层为多晶 HfO_2 , 内部存在大量的纵横交错的晶界. 这表明在器件的制备流程中, 退火工艺造成了 HfO_2 的晶化. 这些晶界会对器件的性能产生影响.

由 (2a) 式可知, 当样品厚度均匀时, 穿过样品的电子束的相位分布可以直观地反映样品内的电

势分布情况. 利用电子全息方法获取相应的相位空间分布, 扣除平均内势的影响后, 便得到不同栅极偏压下俘获层中电势分布情况(图 11). 随着栅极的增大, CTM 俘获层中的电势分布呈现出明显的变化, 但是这种变化并不均匀, 表明电荷从俘获层中某些局部区域注入并驻留在那里.

为了直观地展示电子的注入过程, 可以通过泊松方程将电势投影分布图(或等价的相位分布图)转换为电荷投影分布图(图 12). 从电荷投影分布图

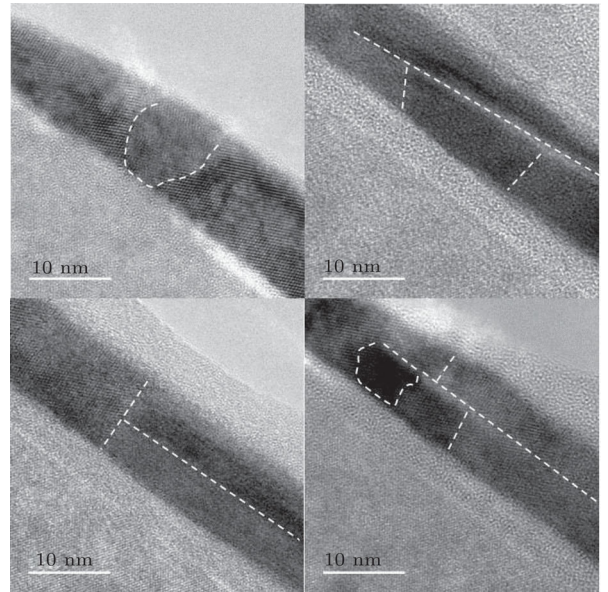


图 10 HfO_2 俘获层的高分辨透射电镜照片, 其中白色虚线为晶界的位置(标尺: 10 nm) [38]
 Fig. 10. High resolution images of HfO_2 trap layer, where the white dashes indicate the crystal boundaries (scale bar: 10 nm) [38].

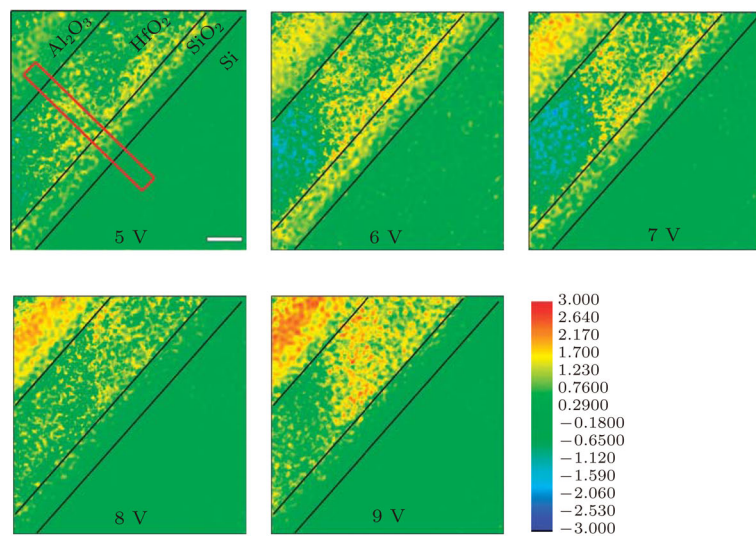


图 11 扣除平均内势后不同偏压下 CTM 内部的相位/电势分布图(标尺: 5 nm) [38]

Fig. 11. Phase/potential maps within CTM at different bias, where the mean inner potential has been removed (scale bar: 5 nm) [38].

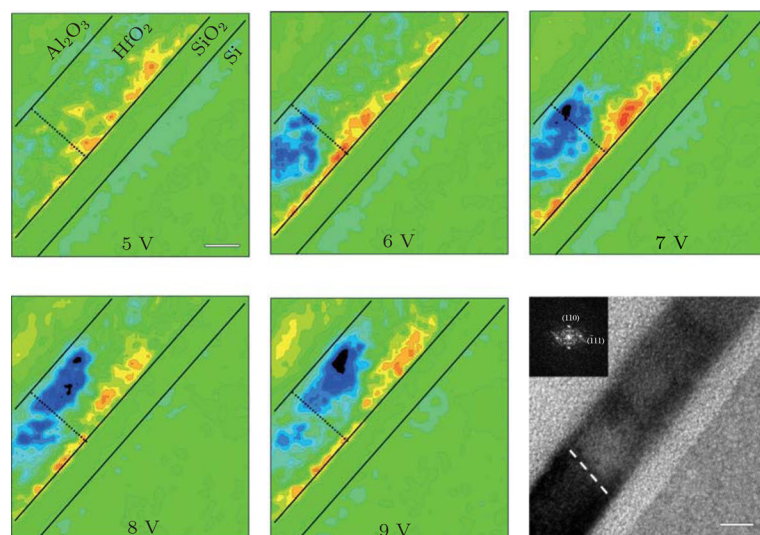


图 12 不同偏压下的“投影”电荷密度分布图; 右下为形貌图, 其中虚线处为晶界的位置 (标尺: 5 nm)^[38]
 Fig. 12. Projected charge maps at different bias. The lower right is structure image where the crystal boundary is indicated by a white dash (scale bar: 5 nm)^[38].

可以清楚地看到, 在偏压超过 5 V 之后, 俘获层中出现了电子的局域聚集. 这些电子并不是均匀分布在 HfO_2 中, 而是优先出现在晶界处 (见图 12 中的形貌图), 并且聚集在 HfO_2 和 Al_2O_3 的界面处. 随着偏压的增加, 聚集的电子数量和分布面积也在增加, 并且沿着 HfO_2 和 Al_2O_3 的界面有横向移动扩散的迹象. 显然, 由于 HfO_2 晶界处更容易形成电子隧穿通道, 在栅极偏压的驱动下, 电子沿着晶界穿透了俘获层, 并在俘获层和阻挡层之间的界面处聚集. 随着偏压的增加, 不断注入的电子逐渐沿着俘获层的上表面横向扩展开来, 并驻留在俘获层的上界面. 这是首次直接观察到 CTM 器件中电子注入和驻留的微观过程.

除此之外, 从图 12 还可以看到在 HfO_2 俘获层和 SiO_2 隧穿层之间的界面处存在一定量的正电荷. 在大多数关于 CTM 存储机理的研究中, 关注的都是电子的注入及其分布对读写电压或者保持特性的影响, 鲜有提及内部可能存在的正电荷. 实际上, 在金属-氧化物-半导体结构的早期研究就已经发现栅极正偏压下, SiO_2 绝缘层中会出现正电荷^[39,40]. 由于正电荷的隧穿宽度大概在 5 nm 左右^[41], 意味着只有在 Si 基底之上 5 nm 以外, 即 HfO_2 下界面附近的正电荷才有可能保留下来. 这恰恰符合实验观察到的现象.

在以往的研究中, 关于正电荷的来源有着不同的解释, 如电子隧穿过程中碰撞电离、OH 键断裂产生的 H 离子或者局部缺陷等^[42-48]. 为了弄清

CTM 中 HfO_2 俘获层中正电荷的来源, 我们借助于电子能量损失谱和能量过滤像来分析不同栅压下 HfO_2 中氧含量的变化过程.

Jang 等^[49] 通过系统的分析发现不同氧含量的 HfO_{2-x} 样品, 其低能损失谱中 25—30 eV 之间的峰形有着明显的差异 (图 13 (a)): 随着氧含量的降低或氧空位的增加, 此峰的相对高度逐渐增加. 这一特点可以作为判断 HfO_2 中氧含量变化的一个重要依据. 图 13 (b) 为在对 TEM 样品进行原位编程和擦除时同步记录的低能损失谱, 可以清晰地看到从 0 V 增至 10 V 然后逐渐减小 0 V (对应于编程操作) 的过程中, 俘获层中的氧空位数量呈现出同步增加和减小的趋势, 但是并没有恢复到初始状态, 表明编程操作后俘获层中产生残留的氧空位; 在 0—10 V 的擦除过程中, 氧空位的数量基本不变.

利用特定的能量窗口, 借助能量过滤像技术, 可以得到对应能量强度的空间分布情况. 图 14 即为利用 24—26 eV 能量窗口得到的不同栅压下氧空位空间分布图, 从中可以看到氧空位的产生和消失并不均匀. 当栅压降至 0 V 时, 俘获层中残留的氧空位主要集中在 HfO_2 的下界面附近. 由于部分氧空位携带正电荷, 因此 HfO_2 下界面处会聚集更多的正电荷. 而注入的电子主要集中在 HfO_2 的上界面, 并且抵消了氧空位形成的正电荷, 所以在电荷分布图 (图 12) 中形成了正负电荷分离的现象. 过去一直认为 HfO_2 层中包括氧空位在内的各类缺陷只产生于薄膜沉积和退火过程, 而原位电镜的研究

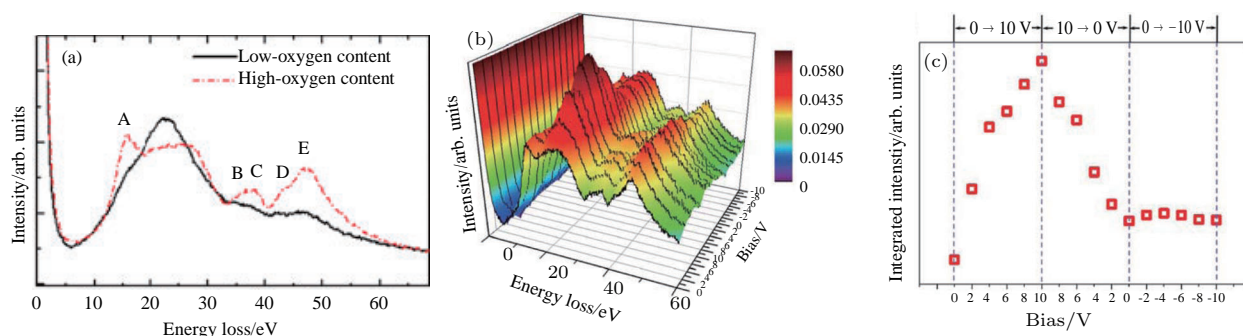


图 13 HfO₂ 的低能损失谱随栅极电压的变化情况 (a) 不同氧含量的 HfO_{2-x} 的低能损失谱 [49]; (b) 不同栅压下俘获层 HfO₂ 的低能损失谱变化情况; (c) 26 eV 附近的强度积分随栅压的变化 [50]

Fig. 13. Low energy loss spectrum of HfO₂ at different bias: (a) Low energy loss spectrum of HfO₂ with different oxygen concentration [49]; (b) low energy loss spectrum of HfO₂ trapping layer at different bias; (c) intensity integral variation of the peak around 26 eV with bias change [50].

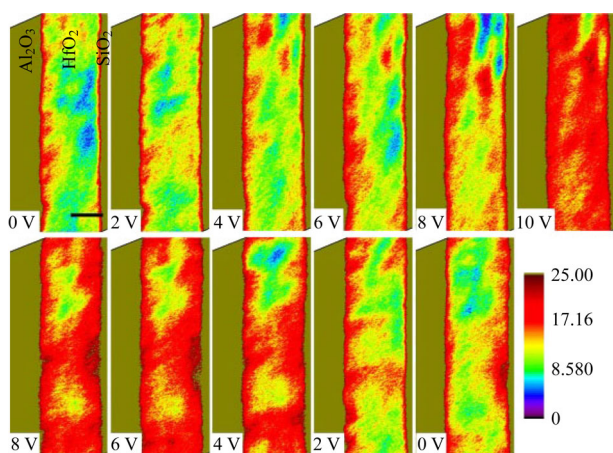


图 14 不同栅压压下 CTM 俘获层中氧空位浓度的变化, 红色的区域表示氧空位浓度高 (标尺: 5 nm) [50]

Fig. 14. Oxygen concentration changes in CTM trapping layer, the red parts denote higher concentration (scale bar: 5 nm) [50].

结果表明实际工作状态下的栅极电压也会在器件中诱导出显著的氧空位缺陷, 这一发现扩展了 CTM 的物理机理所涵盖的内容。

通过将 TEM 的形貌、成分以及电势分布等方法同原位技术相结合, 利用综合表征分析的优势, 首次展示出 CTM 器件中电荷在栅压驱动下沿着俘获层中的晶界注入并存储在俘获层上界面附近的过程, 并且第一次确认了正向栅压会在俘获层中诱导出带正电荷的氧空位缺陷这一新的物理现象, 为改善存储器的设计, 完善器件的物理模型起到了推动作用。

4 RRAM 中导电通道的研究

RRAM 利用器件在高低阻态之间的转变来作为信息存储方式 (图 15), 也是一类重要的新型非

易失性存储器, 具有读写时间短、制备简单、容量大、密度高等特点. RRAM 中的电阻翻转机理主要有金属导电桥 (conductive bridge RAM) 熔断模型和氧空位 (valence charge memory 或 oxide-based RRAM) 导电模型两大类. 前者主要是指氧化物中的金属离子构成的细丝形成了电流通道, 细丝在电场下的通-断特性是电阻转变的原因; 后者是指氧化物中的氧离子在电场作用下移动, 产生的氧空位连接起来构成了导电通道. 具体的电阻翻转机理同器件的材料种类和微观结构有关. 了解 RRAM 器件中阻变机理的种类、演变以及影响因素, 对于优化器件设计、延长使用寿命等有着至关重要的作用. 然而, 大多数研究工作集中在金属导电桥的形貌、动力学演化过程及化学组分的变化方面 [16,51-61], 对氧空位型 RRAM 的阻变机理的研究有限, 尤其是氧空位导电通道的形成机理、演变过程等尚未有明确可靠的证据 [54-59,62]. 主要原因在于高空间分辨率的氧空位缺陷表征方法较少, 传统的实验手段难以实时观察微小器件内部的元素动态演变过程. 在研究钙钛矿材料的阻变特性的过程中, 我们首次利用电子能量损失谱观察了氧元素的特征峰在外电场作用下的变化情况, 证实了氧空位数量的变化同此类材料的阻变特性有关 [63]. 进而仿照前面研究 CTM 中电荷分布与氧空位分布的方法, 我们结合原位技术, 利用电子全息和电子能量损失谱分别表征了 RRAM 器件内部电势变化与氧空位分布的演变过程, 从而研究两者之间的关系。

HfO_x 基 RRAM 器件的结构如图 16 所示, 其中 TiN 为顶电极, Pt 为底电极, HfO_x 为阻变功能层. 在绝缘层 HfO_x 层和 Pt 之间插入 AlO_y 层, 既可以增强器件的可重复性和电阻翻转的稳定性, 又便

于在重构的相位图中区分 HfO_x 和 Pt. 高分辨图像 (图 16 (b)) 表明各功能层之间的界面非常清晰, 阻变层是非晶态 HfO_x .

在“Forming”过程中, HfO_x 层的投影电势演变过程如图 17 所示. 随着正向偏压的增加, 对应于电子聚集的负电势区首先在 HfO_x 层的底部出现, 并逐渐向顶部扩散. 虚线表示的零等电势线勾勒出电子团迁移的前端, 出现了类似神经元“树突”的结构, 表明 HfO_x 层中的确存在导电通道, 从而直接地证明了导电通道从底电极向顶电极延伸. 当“树突”接触到顶电极时, 意味着在该处建立了连贯的导电

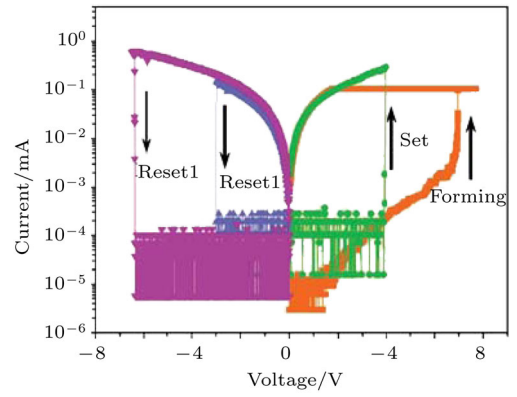


图 15 双极型 RRAM 的 I - V 特性 [64]
Fig. 15. I - V behavior of bipolar RRAM [64].

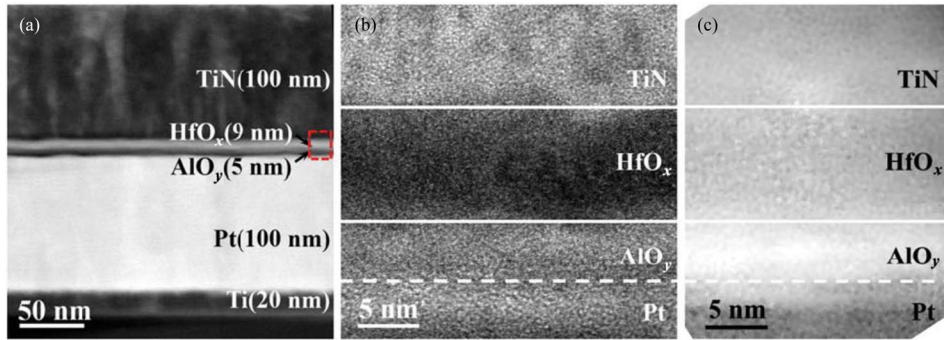


图 16 RRAM 的结构 (a) 高角环形暗场像; (b) 高分辨 TEM 像; (c) 平均内势分布图 [64]
Fig. 16. Structure of RRAM: (a) High angle annular dark image; (b) high resolution TEM image; (c) mean inner potential map [64].

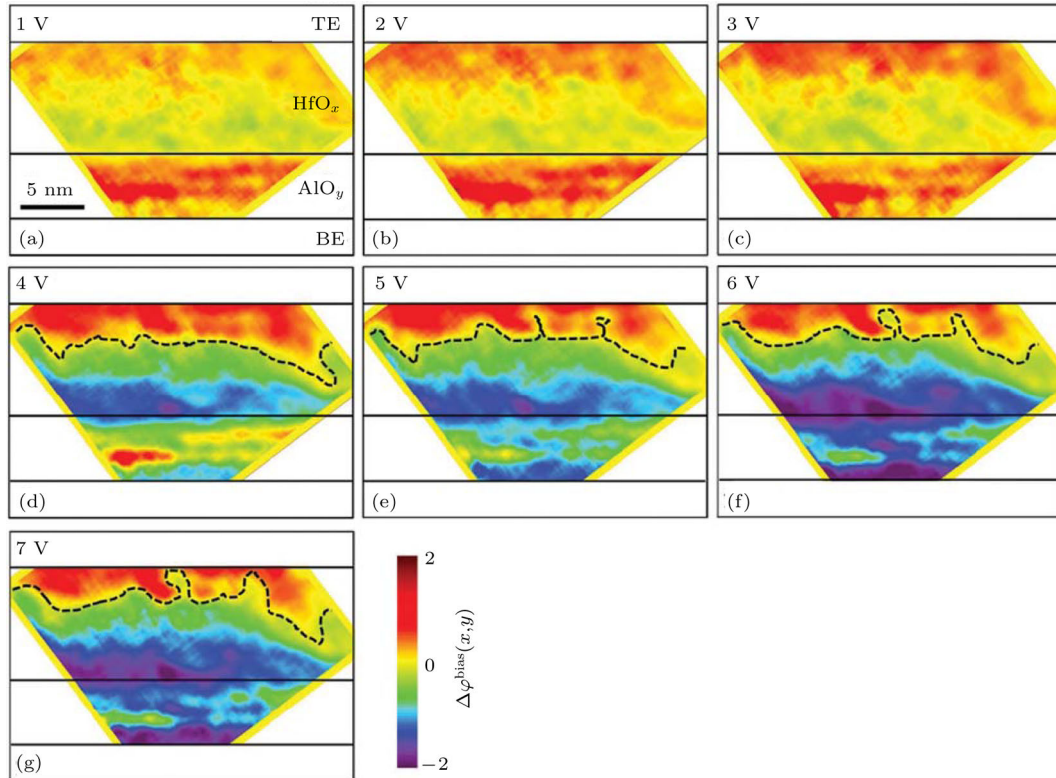


图 17 “Forming”过程中 HfO_x 层内偏压诱导的电势变化 (虚线为零等电势区域) [64]
Fig. 17. Potential variations in HfO_x layer during “Forming” process, where the dashes are the zero potential boundaries [64].

通路, RRAM 的电阻由高阻态转变为低阻态, 完成了“Forming”过程.

为了观察导电通路的中断过程, 在器件上加反向偏压使其进入“Reset”状态, 发现“树突”逐渐变细并开始从顶电极回缩(图 18). 然而, 外置偏压增大到一定程度时, 部分“树突”突然从最细的颈处断裂, 导致导电通道彻底断开, RRAM 低阻态向高阻态翻转. 这一过程表明导电通道的断裂也是发生在顶电极附近, 但是未必是以通道完全脱离顶电极的方式——有可能在某处随机断裂导致器件转入了高阻态.

如前文所述, 能量过滤像可以反映 HfO_x 层的氧含量的变化, 可以借此观察 HfO_x 层中是否存在氧空位通道. 图 19 为不同正向偏压下器件的能量过滤像(能量范围 24—26 eV), 显示出 HfO_x 层的氧含量随着偏压的增加而减少, 但是不同区域的减少程度有差异. 氧空位在 HfO_x 层的顶部和底部同时产生, 顶部的氧空位生成数量更大. 氧空位的扩散过程并不均匀, 并且当上下两侧的氧空位连接起来以后, 形成的初始通道形状极不规则, 也不稳定. 当偏压高于 5 V 时, 导电通道的位置和形状才大致稳定下来. 在整个过程中, HfO_x 层顶部始终聚集着

大量的氧空位. 这些带正电荷的氧空位也解释了图 17 和图 18 中 HfO_x 层顶部正电荷的来源.

图 20 为蒙特卡罗方法模拟的 HfO_x 内部导电通道的形成以及中断过程. 在“Forming”时, 正向偏压迫使部分 Hf—O 键断裂, 产生氧空位; 同时, 注入的电子积累在氧化层的下界面. 随着正偏压的升高, 氧空位数量从两侧向内部扩散, 电子也伴随着逐渐向顶电极运动. 当氧空位连接起来贯穿整个氧化层时, 电子沿氧空位通道快速迁移, 电阻减小, 器件进入了低阻态, 完成了“Forming”过程. 在“Reset”过程中, HfO_x 层顶端的氧空位通道在反向偏压的作用下断开, 电子的传输通道被切断, RRAM 由低阻态向高阻态翻转. 由于在 HfO_x 层的上界面依旧存在大量的氧空位, 较小的正向偏压便能够重新形成氧空位通道, 因此“Set”过程所需要的阻态翻转偏压要远远小于“Forming”过程.

以上研究首次直观地揭示了 RRAM 器件中氧空位的形成与导电通道的演变过程, 确定了正反偏压下 HfO_x 阻变层中氧空位产生的区域、扩散以及同电子传输之间的联系, 对深入理解阻变机理提供了重要的实验数据.

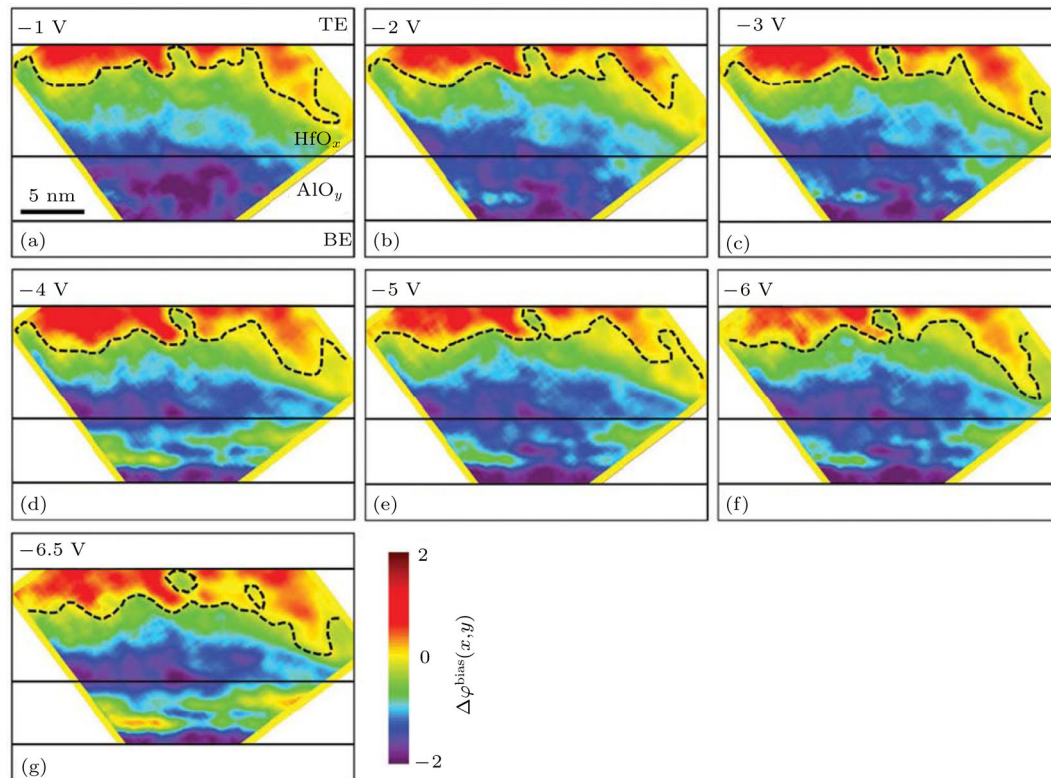


图 18 “Reset”过程中 HfO_x 层内偏压诱导的电势变化(虚线为零等电势区域)^[64]

Fig. 18. Potential variations in HfO_x layer during “Reset” operation, where the dashes are the zero potential boundaries^[64].

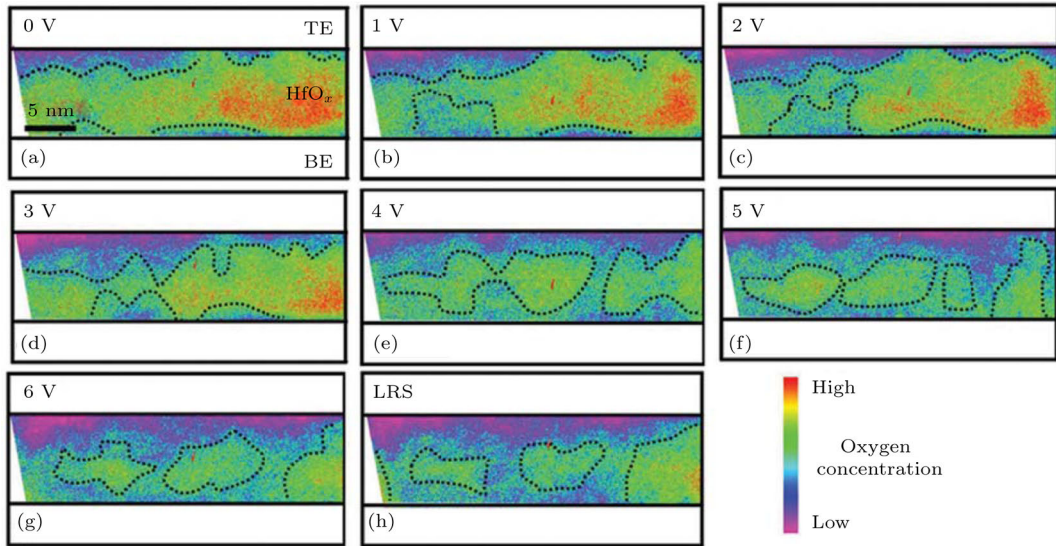


图 19 在不同正向偏压下 RRAM 的低能电子能量过滤像, 反映了氧浓度 (或氧空位数量) 随偏压的变化, 虚线圈出了氧含量高的区域 [64]

Fig. 19. Energy filtered images of the RRAM at different positive bias, reflecting the oxygen concentration (or oxygen vacancies) variation with bias, where the dashes enclose the higher concentration parts [64].

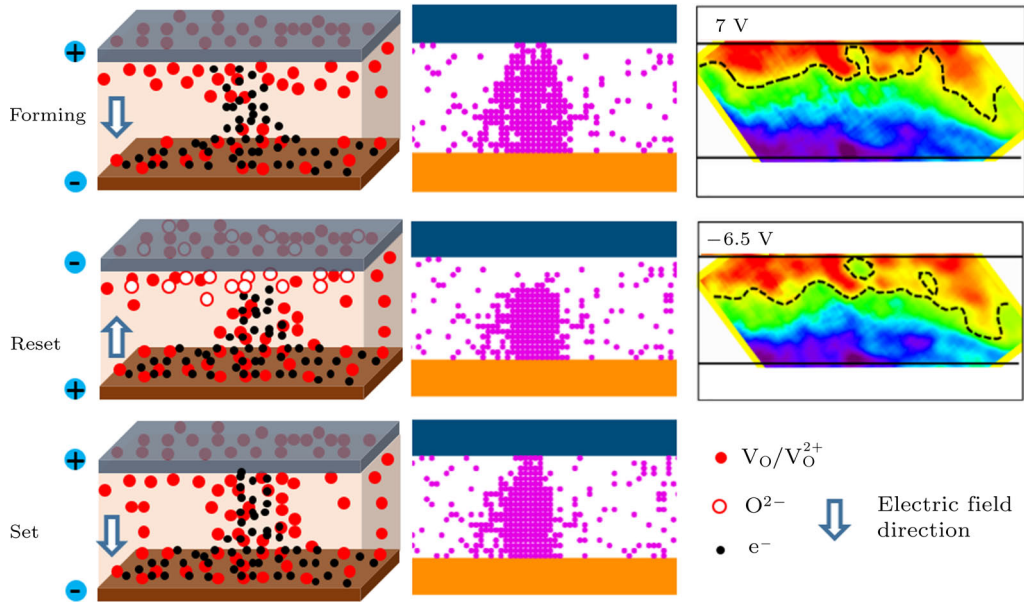


图 20 蒙特卡罗模拟的高低阻态翻转过程, 右侧图为原位电镜观察结果 [64]

Fig. 20. Monte Carlo simulations of the resistance flip in CTM, comparing with the *in situ* TEM characterization results [64].

5 总结及展望

现代透射电子显微镜的分析手段日益丰富, 功能不断完善, 已经发展成为一种利用高能电子束探针来实现高空间分辨率综合物性表征和测试的设备平台。原位技术的加入, 大大推动了透射电镜在半导体技术和微电子器件领域内的研究深度和广度, 使得我们可以观察纳米材料及器件在工作状态下的形貌、结构、元素价态及电势分布等物理性质

的动态演变过程, 并将这些过程与器件的性能相结合, 更加深刻地了解器件微观结构与性能之间的关系, 从而正确地认识材料与器件性能的微观物理机理, 有针对性地改进设计, 优化性能, 推动信息技术的快速发展。

参考文献

- [1] Xu T, Sun L T 2015 *Small* 11 3247
- [2] Hofmann S, Sharma R, Wirth C T, Sodi F C, Ducati C, Kasama T, Borkowski R E D, Drucker J, Bennett P,

- Robertson J 2008 *Nature Mater.* **7** 372
- [3] Kodambaka S, Tersoff J, Reuter M C, Ross F M 2007 *Science* **316** 729
- [4] Wang L H, Teng J, Liu P, Hirata A, Ma E, Zhang Z, Chen M W, Han X D 2014 *Nat. Commun.* **5** 4402
- [5] Hannon J B, Kodambaka S, Ross F M, Tromp R M 2006 *Nature* **440** 69
- [6] Ross F M, Tersoff J, Reuter M C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146104
- [7] Wang L H, Han X D, Liu P, Yue Y H, Zhang Z, Ma E 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 135501
- [8] Gamalski A D, Ducati C, Hofmann S J 2011 *Phys. Chem. C* **115** 4413
- [9] Huang J Y, Chen S, Wang Z Q, Kempa K, Wang Y M, Jo S H, Chen G, Dresselhaus M S, Ren Z F 2006 *Nature* **439** 281
- [10] Poncharal P, Wang Z L, Ugarte D, de Heer W A 1999 *Science* **283** 1513
- [11] Filletter T, Bernal R, Li S, Espinosa H D 2011 *Adv. Mater.* **23** 2855
- [12] Han X D, Wang L H, Yue Y H, Zhang Z 2015 *Ultramicroscopy* **151** 94
- [13] Huang J Y, Zhong L, Wang C M, Sullivan J P, Xu W, Zhang L Q, Mao S X, Hudak N S, Liu X H, Subramanian A, Fan H Y, Qi L A, Kushima A, Li J 2010 *Science* **330** 1515
- [14] Zhu C Y, Xu F, Min H H, Huang Y, Xia W W, Wang Y T, Xu Q Y, Gao P, Sun L T 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606163
- [15] Cha D, Ahn S J, Park S Y, Horii H, Kim D H, Kim Y K, Park S O, Jung U I, Kim M J, Kim J 2009 2009 *Symposium on VLSI Technology Honolulu, USA, June 16–18, 2009* p204
- [16] Kwon D K, 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. Nanotechnol.* **5** 148
- [17] Lehmann M, Lichte H 2002 *Microsc. Microanal.* **8** 447
- [18] Li H Y, Tee B C K, Cha J J, Cui Y, Chung J W, Lee S Y, Bao Z N 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 2760
- [19] Makarova T L 2001 *Semiconductors* **35** 243
- [20] Dekker C 1999 *Phys. Today* **52** 22
- [21] Ogawa K, Kato T, Ikegami A, Tsuji H, Aoki N, Ochiai Y, Bird J P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 112109
- [22] Nigam A, Schwabegger G, Ulla M, Ahmed R, Fishchuk I I, Kadashchuk A, Simbrunner C, Sitter H, Premaratne M, Rao V R 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 083305
- [23] Xing Y J, Jing G Y, Xu J, Yu D P, Liu H B, Li Y L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 263117
- [24] Mikawa M, Kato H, Okumura M, Narazaki M, Kanazawa Y, Miwa N, Shinohara H 2001 *Bioconjugate Chem.* **12** 510
- [25] Yoo C S, Nellis W J 1991 *Science* **254** 1489
- [26] Minato J, Miyazawa K 2006 *Diamond Relat. Mater.* **15** 1151
- [27] Liu H, Li Y, Jiang L, Luo H, Xiao S, Fang H, Li H, Zhu D, Yu D, Xu J, Xiang B 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 13370
- [28] Minato J I, Miyazawa K, Suga T 2005 *Sci. Technol. Adv. Mat.* **6** 272
- [29] Asaka K, Nakayama T, Miyazawa K, Saito Y 2012 *Carbon* **50** 1209
- [30] Yang Y, Niu N N, Li C, Yao Y, Piao G Z, Yu R C 2012 *Nanoscale* **4** 7460
- [31] Li C, Wang B Z, Yao Y, Piao G Z, Gu L, Wang Y G, Duan X F, Yu R C 2014 *Nanoscale* **6** 6585
- [32] Wang L, Liu B B, Li H, Yang W G, Ding Y, Sinogeikin S V, Meng Y, Liu Z X, Zeng X C, Mao W L 2012 *Science* **337** 825
- [33] Baik S J, Lim K S 2011 2011 *IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS) Monterey, USA, April 10–14, 2011* p6B.4.1
- [34] Lwin Z Z, Pey K L, Liu C, Liu Q, Zhang Q, Chen Y N, Singh P K, Mahapatra S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 222102
- [35] Zhu C X, Xu Z G, Huo Z L, Yang R, Zheng Z W, Cui Y X, Liu J, Wang Y M, Shi D X, Zhang G Y, Li F H, Liu M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 223504
- [36] Lin Z, Bremond G, Bassani F 2011 *Nanoscale Res. Lett.* **6** 163
- [37] Fiorenza P, Polspoel W, Vandervorst W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 222104
- [38] Yao Y, Li C, Huo Z L, Liu M, Zhu C X, Gu C Z, Duan X F, Wang Y G, Gu L, Yu R C 2013 *Nature Commun.* **4** 2764
- [39] Jenó C S, Ranganath T R, Jones H S, Chang T T L 1981 *IEDM* **27** 388
- [40] Liang M S, Chang C, Tong Y, Hu C, Brodersen R W 1984 *IEEE Trans. Electron Dev.* **31** 1238
- [41] Shibuya K, Dittmann R, Mi S, Waser R 2010 *Adv. Mater.* **22** 411
- [42] Dimaria D J, Cartier E, Arnold D 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 3367
- [43] Suñé J, Wu E Y 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 087601
- [44] Xiong K, Robertson J 2005 *Microelectron. Eng.* **80** 408
- [45] Onishi K, Choi R, Kang C S, Cho H J, Kim Y H, Nich R E, Han J, Krishnan S A, Akbar M S, Lee J C 2003 *IEEE Trans. Electron Dev.* **50** 1517
- [46] Houssa M, Pantisano L, Ragnarsson L Á, Degraeve R, Schram T, Pourtois G, Gendt S D, Groeseneken G, Heyns M M 2006 *Mater. Sci. Eng. R* **51** 37
- [47] Zafar S, Kumar A, Gusev E, Cartier E 2005 *IEEE Trans. Device Mat. Re.* **5** 45
- [48] Valov I, Linn E, Tappertzshofen S, Schmelzer S, van den Hurk J, Lentz F, Waser R 2013 *Nat. Commun.* **4** 1771
- [49] Jang J H, Jung H S, Kim J H, Lee S Y, Hwang C S, Kim M 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 023718
- [50] Li C, Yao Y, Shen X, Wang Y G, Li J J, Gu C Z, Yu R C, Liu Q, Liu M 2015 *Nano Res.* **8** 3571
- [51] Liu Q, Long S B, Lü H B, Wang W, Niu J B, Huo Z L, Chen J N, Liu M 2010 *ACS Nano* **4** 6162
- [52] Tian H, Chen H Y, Gao B, Yu S M, Liang J L, Yang Y, Xie D, Kang J F, Ren T L, Zhang Y G, Wong H S P 2013 *Nano Lett.* **13** 651

- [53] Celano U, Goux L, Degraeve R, Fantini A, Richard O, Bender H, Jurczak M, Vandervorst W 2015 *Nano Lett.* **15** 7970
- [54] Liu Q, Sun J, Lü H B, Long S B, Yin K B, Wan N, Li Y T, Sun L T, Liu M 2012 *Adv. Mater.* **24** 1844
- [55] Celano U, Goux L, Belmonte A, Opsomer K, Franquet A, Schulze A, Detavernier C, Richard O, Bender H, Jurczak M, Vandervorst W 2014 *Nano Lett.* **14** 2401
- [56] Chen J Y, Huang C W, Chiu C H, Huang Y T, Wu W W 2015 *Adv. Mater.* **27** 5028
- [57] Park G S, Kim Y B, Park S Y, Li X S, Heo S, Lee M J, Chang M, Kwon J H, Kim M, Chung U I, Dittmann R, Waser R, Kim K 2013 *Nature Commun.* **4** 2382
- [58] Miao F, Strachan J P, Yang J J, Zhang M X, Goldfarb I, Torrezan A C, Eschbach P, Kelley R D, Ribeiro G M, Williams R S 2011 *Adv. Mater.* **23** 5633
- [59] Chen J Y, Hsin C L, Huang C W, Chiu C H, Huang Y T, Lin S J, Wu W W, Chen L J 2013 *Nano Lett.* **13** 3671
- [60] Yang Y C, Gao P, Gaba S, Chang T, Pan X Q, Lu W 2012 *Nature Commun.* **3** 732
- [61] Strachan J P, Pickett M D, Yang J J, Aloni S, Kilcoyne A L D, Ribeiro G M, Williams R S 2010 *Adv. Mater.* **22** 3573
- [62] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [63] Yang Y, Lü W, Yao Y, Sun J, Gu C, Gu L, Wang Y, Duan X, Yu R 2014 *Sci. Rep.* **4** 3890
- [64] Li C, Gao B, Yao Y, Guan X X, Shen X, Wang Y G, Huang P, Liu L F, Liu X Y, Li J J, Gu C Z, Kang J F, Yu R C 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602976

In situ transmission electron microscopy studies on nanomaterials and HfO₂-based storage nanodevices*

Li Chao^{1)2)a)} Yao Yuan¹⁾ Yang Yang¹⁾ Shen Xi¹⁾ Gao Bin^{3)b)} Huo Zong-Liang⁴⁾
Kang Jin-Feng^{3)†} Liu Ming^{4)††} Yu Ri-Cheng^{1)2)†}

1) (Laboratory of Advanced Materials and Electron Microscopy, Beijing National Laboratory of Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (School of Electronics Engineering and Computer Science, Peking University, Beijing 100871, China)

4) (Key Laboratory of Microelectronics Device and Integrated Technology, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

(Received 18 April 2018; revised manuscript received 10 May 2018)

Abstract

Advanced transmission electron microscopy combined with *in situ* techniques provides powerful ability to characterize the dynamic behaviors of phase transitions, composition changes and potential variations in the nanomaterials and devices under external electric field. In this paper, we review some important progress, in this field, of the explanation of structural transition path caused by the Joule heating in C₆₀ nanowhiskers, the clarification of electron storage position in charge trapping memory and the direct evidences of the oxygen vacancy channel and the conductive filament formation in resistive random access memory. These studies could improve an understanding of the basic mechanism of nanomaterial and device performance, and also demonstrate the diversity of the functions of transmission electron microscopy in microelectronic field.

Keywords: transmission electron microscopy, *in situ*, nanomaterials, microelectronic device

PACS: 68.37.Lp, 61.05.jp, 73.63.-b, 77.55.-g

DOI: 10.7498/aps.67.20180731

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0300701), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CB932904, 2012CB932302, 2010CB934202), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374343, 61421005, 11574376, 11174336, 61334007, 10974235, 11274365).

† Corresponding author. E-mail: rcyu@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: kangjf@pku.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: liuming@ime.ac.cn

a) Current affiliation: School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China

b) Current affiliation: Department of Microelectronics and Nanoelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084, China