



电极材料及偏压极性对氧化物介质击穿行为的影响及机制

王彦彬 刘倩 王勇 代波 魏贤华

Effects of electrode materials and bias polarities on breakdown behaviors of oxide dielectrics and their mechanisms

Wang Yan-Bin Liu Qian Wang Yong Dai Bo Wei Xian-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 087302 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201262

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201262>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

面向高温介电储能应用的聚合物基电介质材料研究进展

Research progress of polymer based dielectrics for high-temperature capacitor energy storage

物理学报. 2020, 69(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201006>

氧化物基忆阻型神经突触器件

Oxide-based memristive neuromorphic synaptic devices

物理学报. 2019, 68(16): 168504 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191262>

氧空位迁移造成的氧化物介质层时变击穿的蒙特卡罗模拟

Monte Carlo simulation of time-dependent dielectric breakdown of oxide caused by migration of oxygen vacancies

物理学报. 2017, 66(21): 217701 <https://doi.org/10.7498/aps.66.217701>

基于Au/TiO₂/FTO结构忆阻器的开关特性与机理研究

Resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of Au/TiO₂/FTO memristor

物理学报. 2018, 67(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180425>

具有感觉记忆的忆阻器模型

Mathematical model of memristor with sensory memory

物理学报. 2019, 68(1): 018501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181577>

具有石墨烯/铟锑氧化物复合透明电极的Ga_N发光二极管

GaN-based light emitting diode with graphene/indium antimony oxide composite transparent electrode

物理学报. 2019, 68(24): 247303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190983>

电极材料及偏压极性对氧化物介质 击穿行为的影响及机制*

王彦彬 刘倩 王勇 代波 魏贤华†

(西南科技大学, 环境友好能源材料国家重点实验室, 绵阳 621010)

(2020年8月4日收到; 2020年12月15日收到修改稿)

忆阻器和能量存储电容器具有相同的三明治结构, 然而两个器件需要的操作电压有明显差异, 因此在同一个器件中, 研究操作电压的影响因素并对操作电压进行调控, 实现器件在不同领域的应用是十分必要的一个工作. 本文利用反应磁控溅射技术在 ITO 导电玻璃、Pt/Si 基底上生长了多晶 ZrO_2 和非晶 TaO_x 薄膜, 选用不同金属材料 Au, Ag 和 Al 用作上电极构建了多种金属/氧化物介质/金属三明治结构的电容器, 研究了器件在不同偏压极性下的击穿强度. 结果发现: 底电极是 ITO 的 ZrO_2 基电容器在负偏压下的击穿电场比 Pt 电极器件稍大. 不管底电极是 ITO 还是 Pt, Ag 作为上电极时器件的击穿强度均存在明显的偏压极性依赖性, 正偏压下的击穿电场减小了一个数量级; 相反, 在 Al 作为上电极的 Al/ TaO_x /Pt 器件中, 正向偏压比负向偏压下的击穿电场增加了近 2 倍. 上述器件的不同击穿行为分别可以由氧化物电极和介质界面层间氧的迁移和重排、电活性金属电极的溶解迁移和还原以及化学活性金属电极与氧化物界面的氧化还原反应来解释. 该实验结果对有不同操作电压要求的器件, 如忆阻器和介质储能电容器等在器件设计和操作方面具有指导意义.

关键词: 氧化物薄膜, 电极材料, 偏压极性, 击穿机理, 忆阻器, 电容器

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

DOI: 10.7498/aps.70.20201262

1 引言

在四种基本的无源元件中, 电容器和忆阻器具有相同的金属/绝缘体/金属 (metal/insulator/metal, MIM) 三明治结构^[1]. 其中电介质电容器由于具有非常高的功率密度和超快的充放电速率而受到广泛关注, 但是其能量存储密度还无法和其他储能技术 (电池、电化学超级电容器等) 竞争^[2]. 电介质电容器能量密度 (J) 的计算公式为: $J = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E_b^2$, 其中 ϵ_0 , ϵ_r 和 E_b 分别为真空介电常数、相对介电常数和击穿电场, 要提高其能量密度, 需要器件具有高的 E_b ^[3-5]. 忆阻器的阻变是需要电介质薄膜在

限制电流保护下的软击穿过程 (电形成 (electroforming) 或置位 (set) 过程) 触发并随后展示反复的电阻状态变化^[6-8], 为了降低器件功耗, 通常需要低的操作电压^[9-11]. 因此, MIM 结构器件的应用场景在很大程度上依赖于击穿强度的大小. 图 1 显示了 MIM 结构器件用于阻变和能量存储的工作原理以及各自器件合适的工作电压. 前者通过外加偏压下导电细丝的形成和破裂来实现电阻的转变, 需要低的操作电压以降低其功耗; 后者则通过外加电场使介质材料中的电荷分离和排列而产生的电位移 (或极化) 以静电场的形式存储能量, 需要大的操作电压以提高其储能密度.

介质材料的击穿机制主要有三类 (本征击穿、

* 国家自然科学基金 (批准号: 51772252)、四川省科技计划 (批准号: 2020JDRC0062) 和西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室项目 (批准号: 18FKSY0202, 19FKSY09) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: weixianhua@swust.edu.cn

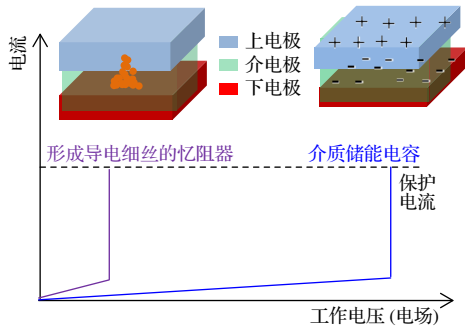


图 1 MIM 器件用于阻变及储能电容器时的机理图以及对工作电压的要求

Fig. 1. Schematic diagram of the MIM devices for resistive switching and energy storage with different operation voltages.

电机机械击穿和热击穿), 符合本征击穿时击穿强度和介电常数有 $E_b = \epsilon_r^{-0.65}$ 的倒置关系, 这是因为高介电材料中存在的高局域电场, 倾向于扭曲/弱化极性分子键, 使其更容易断裂从而降低了击穿强度^[12]. 但是因为材料的带隙、孔隙度、晶粒尺寸、厚度等因素的影响, 介质材料的击穿行为往往偏离本征击穿性质^[13]. 除了介质材料本身的因素, 器件的外部条件也是影响击穿性能的重要因素, 例如电极材料的类型、施加电压的方式等. 电极材料不仅可以充当载流子的传输路径, 还可以参与载流子的传输过程^[14,15]. 例如, 在电化学金属化型忆阻器 (electrochemical metallization memories, ECM) 中, 导电细丝的形成过程包括正偏压下的电化学活性金属 (Ag, Cu) 的阳极溶解、迁移、还原和生长^[16,17]. 另外, 氧离子还可以在电极和电介质界面发生电迁移, 使其具有高氧亲合力的金属自形成一层活性金属氧化物; 或者使氧空位 (V_O) 重新分布, 这两个现象在击穿行为中起重要作用^[18–22]. 并且上述多种机制中离子迁移、界面反应都与外加电压的极性紧密关联. 因此, 选用不同的电极类型及改变电压极性将可以灵活地调控 MIM 器件的电性能. 然而, 由于不同机制的复杂性, 关注这一点的系统工作还比较缺乏.

氧化锆 (ZrO_2) 和氧化钽 (Ta_2O_5) 是两类重要的电介质材料, 由于它们在简单氧化物中具有高的介电常数 ($ZrO_2 \sim 20$, $Ta_2O_5 \sim 26$) 和宽的带隙 ($ZrO_2 \sim 5.8$ eV, $Ta_2O_5 \sim 3.7$ eV), 所以既可用作互补金属氧化物半导体器件中的高 k 介质层, 也可用作忆阻器中的阻变层^[23–29]. 半导体器件的高 k 介质层类似于介质储能应用, 也同样要求高的击穿电场; 忆阻

器中的阻变层则要求较低的工作电压. 在降低 ZrO_2 和 TaO_x 基忆阻器工作电压方面近些年多有报道, 如在 $Au/ZrO_2/Ag$ 器件结构中, 获得了无形成过程、操作电压低至 0.2 V 的阻变性能^[30], 而低至 0.1 V 的操作电压忆阻器在 $ITO/TaO_x/TiN$ 结构器件中得以实现^[31]. 此外, Atanassova 等^[32] 报道了不同电极材料对 Ta_2O_5 基电容器击穿强度的影响, 发现在使用 W 和 Al 电极时电容器的击穿值高达 10 MV/cm. Kindsmüller 等^[33] 通过测试分别用 Pt, Ta 和 Hf 作为上电极的 ZrO_2 和 Ta_2O_5 基忆阻器的形成电压, 发现 ZrO_2 基器件的形成电压和电极材料的类型无关. 然而 Ta_2O_5 基器件强烈依赖于电极材料, 对比 Pt 和 Ta 电极, Hf 作为上电极时, 器件的形成电压明显增大. 本文研究了电极材料和偏压极性对 ZrO_2 和 TaO_x 基电容器击穿强度的影响, 并对相关机理进行了讨论.

2 实验方法

选用商业 Sn 掺杂 In_2O_3 (ITO) 涂覆玻璃和 Pt/Ti/SiO₂/Si (以下均写作 Pt/Si) 作为基底. 在沉积介质薄膜前, 对基底进行超声清洗处理, 清洗剂依次为丙酮、无水乙醇和超纯水, 每次超声时间均为 10 min, 随后用氮气吹干备用. 采用脉冲直流电源 (Pinnacle + Advanced Energy) 利用反应磁控溅射技术分别沉积了大约 100 nm 的 ZrO_2 和 200 nm 的 TaO_x 薄膜, 所用靶材为直径 3 in (1 in = 2.54 cm) 金属靶 (锆靶纯度: 99.95%; 钽靶纯度: 99.99%), 沉积过程中固定电流为 0.3 A, 溅射气氛为 Ar 和 O_2 的混合气体 (ZrO_2 : Ar: O_2 = 20:1; TaO_x : Ar: O_2 = 1:1). 随后, 利用直流磁控溅射在金属硬质掩模板的辅助下沉积了直径为 100 μm , 厚度约为 100 nm 的 Au, Ag 和 Al 金属电极. 制备的所有样品, 薄膜的厚度均采用台阶仪 (Bruker DektakXT) 进行测量. 电极沉积之前, 薄膜的相结构和形貌特征分别利用 X-射线衍射仪 (XRD, 荷兰帕纳科 X'pert pro, Cu K α 1 (λ = 0.154 nm)), 原子力显微镜 (AFM, 日本精工公司 SPA-300 HV, 扫描探针: NSC15, 曲率半径 < 10 nm) 以及场发射扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Sigma 300) 进行测试表征. 在制备电极后, 利用 Keithley 4200A 半导体参数分析仪测试器件的电学性能, 测试过程中, 在 Au, Ag 或 Al 上电极施加正负偏压, 下电极 ITO 或 Pt 接地, 限制电流设为 1 mA.

3 结果与讨论

图 2 为 ZrO_2 和 TaO_x 薄膜的 XRD, AFM 以及 SEM 图谱. 图 2(a), (b) 中 XRD 图显示, 两个 ZrO_2 样品中除了 ITO 导电玻璃或 Pt/Si 衬底的特征衍射峰外, 只在 28.03° 附近出现 ZrO_2 的特征衍射峰, 与标准卡片比对发现, 样品的特征衍射峰与单斜相 ZrO_2 (JCPDS card No. 37-1484) 相符, 表明所制备的样品为单斜相 ZrO_2 , 位于 28.03° 的特征衍射峰对应单斜相 ZrO_2 的 (-111) 晶面, 薄膜沿 $\langle 111 \rangle$ 方向择优生长. 图 2(c) TaO_x 薄膜的衍射图中除了基底 Pt/Si 的衍射峰以外, 没有发现其他的衍射峰, 表明生长的 TaO_x 薄膜为非晶相. 对比图 2(a), (b) ZrO_2 薄膜的 AFM 图, 发现以 ITO 为基底的 ZrO_2 样品平均粗糙度和均方根粗糙度大约为 3.1 和 3.8 nm, 而 Pt/Si 上的样品约为 1.3 和 2.1 nm,

存在差异的原因可能是 ITO 氧化物基底能够促进同为氧化物的 ZrO_2 薄膜的生长, 这从 SEM 结果中得到了证实, 即 ITO 基底上的样品 (平均粒径为 80 nm) 具有比 Pt/Si 样品 (平均粒径为 30 nm) 明显更大的颗粒尺寸. 然而图 2(c) Pt/Si 基底上 TaO_x 薄膜的 AFM 中, 没有发现明显的晶粒, 这与薄膜的非晶相结构相一致, 薄膜的均方根粗糙度约为 1.2 nm, AFM 和 SEM 图均显示其具有更加平整光滑的表面.

选用 Ag 和 Au 作为 ZrO_2 基电容器的上电极, 分别比较了 4 种结构器件在正负偏压下的击穿性能 (图 3). 图 3(a) 为 Ag/ ZrO_2 /Pt 和 Au/ ZrO_2 /Pt 的电流-电场 ($I-E$) 特性曲线, 图 3(b) 为 Ag/ ZrO_2 /ITO 和 Au/ ZrO_2 /ITO 的 $I-E$ 特性曲线. 从图 3 可以发现, 无论底电极是 ITO 或是 Pt, 以 Ag 作为上电极的器件, 击穿电场在正负偏压下具有近一个数量级的差异, 击穿性能显示强烈的偏压极性依赖

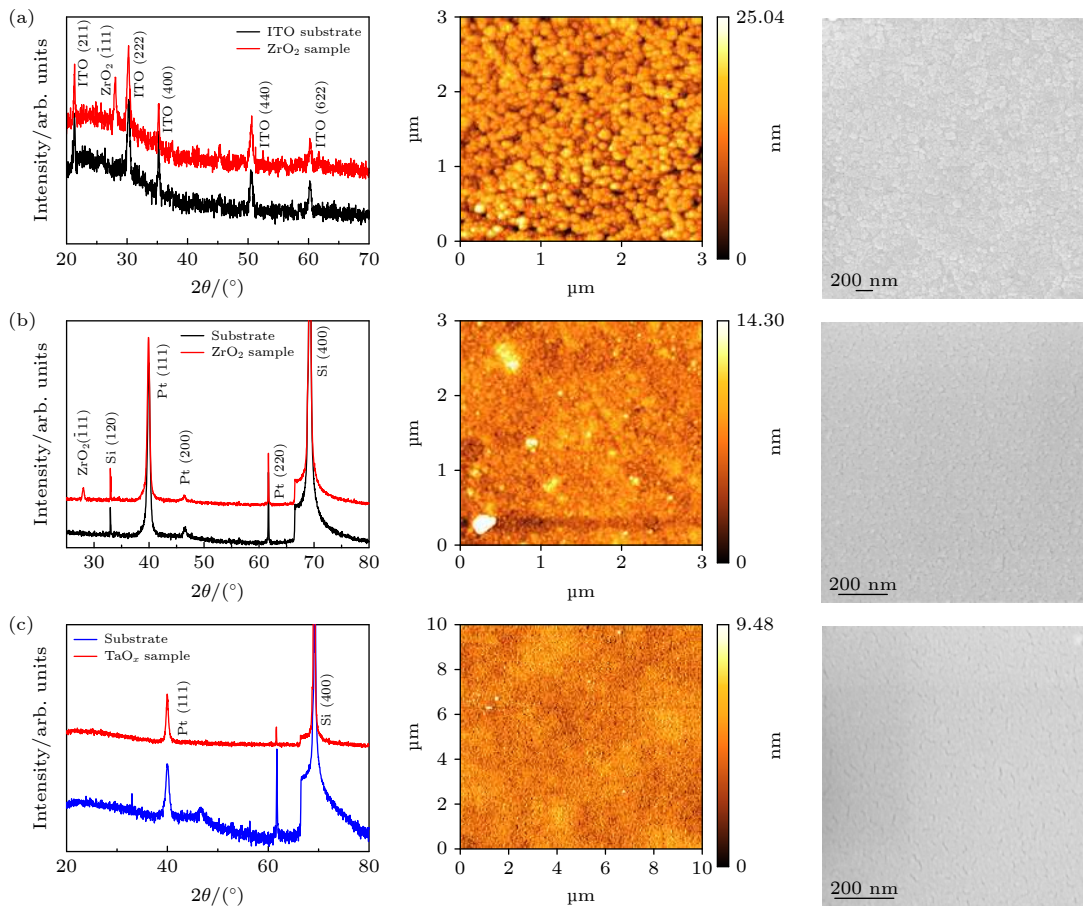


图 2 ZrO_2 和 TaO_x 薄膜的 XRD, AFM 和 SEM 图 (a) ITO 基底上沉积的 ZrO_2 薄膜; (b) Pt/Si 基底上沉积的 ZrO_2 薄膜; (c) Pt/Si 基底上沉积的 TaO_x 薄膜

Fig. 2. XRD, AFM and SEM patterns of the ZrO_2 and TaO_x thin films: (a) The ZrO_2 thin film deposited on ITO/glass; (b) the ZrO_2 thin film deposited on Pt/Si; (c) the TaO_x thin film deposited on Pt/Si.

性. 当 Au 作为上电极时偏压极性对器件的击穿特性影响较小, 当上电极相同且在低于击穿电场区时, ITO 作为底电极器件的漏电流远高于 (近两个数量级) Pt 作为基底的器件, 如图 3(b) 所示, 这可能与 ITO/玻璃基底上生长的薄膜样品具有更大的晶粒尺寸有关.

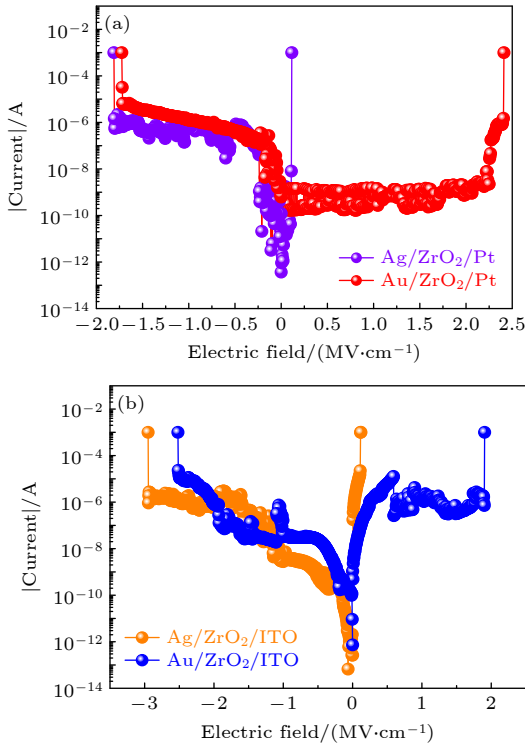


图 3 ZrO₂ 基电容器的 *I-E* 特征曲线 (a) Ag/ZrO₂/Pt 和 Au/ZrO₂/Pt 器件; (b) Ag/ZrO₂/ITO 和 Au/ZrO₂/ITO 器件
Fig. 3. *I-E* characteristics of ZrO₂ based capacitors: (a) Ag/ZrO₂/Pt and Au/ZrO₂/Pt; (b) Ag/ZrO₂/ITO and Au/ZrO₂/ITO.

图 4 显示了 4 种结构器件在正负偏压下 E_b 的统计分布箱式图, 其结果与图 3 基本一致. Ag/ZrO₂/ITO 和 Ag/ZrO₂/Pt 结构器件在正负偏压下的 E_b 显示出明显差异. 以 Ag/ZrO₂/ITO 器件为例, 在负偏压下最大的器件为 3 MV/cm, 平均值为 2.13 MV/cm; 而在正向偏压下器件最大的 E_b 为 0.25 MV, 平均值为 0.17 MV/cm, 两个数值均低了超过一个数量级. 对比 Au/ZrO₂/ITO 和 Au/ZrO₂/Pt 两个器件, 发现正负偏压下具有相反的差异, 即正偏压下 Pt 作为底电极的器件有较大的 E_b , 平均值为 2.85 MV/cm, ITO 器件的平均 E_b 为 1.88 MV/cm; 然而在负偏压下, ITO 作为底电极的器件平均 E_b 为 2.76 MV/cm, Pt 作为底电极的

器件平均 E_b 为 2.43 MV/cm. 在不考虑 Au 的电迁移和电化学反应的前提下, 两个器件在正偏压下击穿的差异和不同基底上薄膜的晶粒大小有关 (图 2(b) 和 (d)); 负偏压下则与 ITO 在偏压下发生氧化还原作用形成新的阻挡层有关.

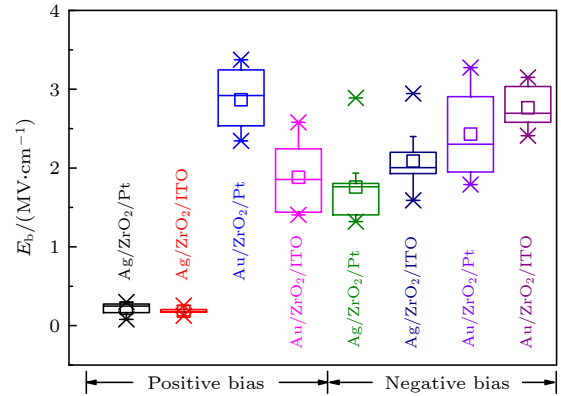


图 4 ZrO₂ 基电容器在正负偏压下的击穿电场统计图
Fig. 4. Statistical charts of positive and negative breakdown electric field of ZrO₂-based capacitors.

为了验证电极和偏压极性对材料击穿影响的普适性, 随后对 Pt/Si 基底上 TaO_x 基器件的击穿性能做了测试 (图 5). 图 5(a) 分别为 Ag, Au 和 Al 作为上电极时对其施加偏压的 *I-E* 特征曲线. 对比器件的 E_b 可以发现与 ZrO₂ 基器件中类似的规律, 即 Ag 作为上电极对其施加正偏压, 器件具有明显偏小的 E_b , 约为 0.17 MV/cm, Au, Al 作为电极的器件, E_b 值分别为 1.66 和 3.6 MV/cm. 对比 Ag, Au 电极器件, Al 电极器件在正偏压的击穿值明显增强. 然而, 在负偏压下三种器件的 E_b 相差不多, 分别为 Ag(1.32 MV/cm), Au(1.58 MV/cm) 和 Al(1.81 MV/cm). 对每个器件的多个测试单元进行击穿测试, 并对测试结果做了统计箱式图 (图 5(b)). 对比 Au 电极器件, Ag 和 Al 电极器件在正向偏压下的平均 E_b 分别为 0.06 和近 4 MV/cm, 分布呈现两极分化的特点, 表现出明显的减弱和增强. 负向偏压下, 三个器件的 E_b 分布差别不大, 平均击穿值分别为 Ag (1.16 MV/cm), Al (1.13 MV/cm) 和 Au (1.33 MV/cm).

通过上述器件的击穿行为, 可以总结相关击穿机制如下: 1) 有电极参与的击穿减弱; 2) 无电极参与的击穿; 3) 有电极参与的击穿增强. 如图 6(a) 所示, 在 Au/ZrO₂/ITO 器件中, ITO 能够起到蓄氧池的作用^[34], 施加负偏压时 V_O 向介质层中迁移,

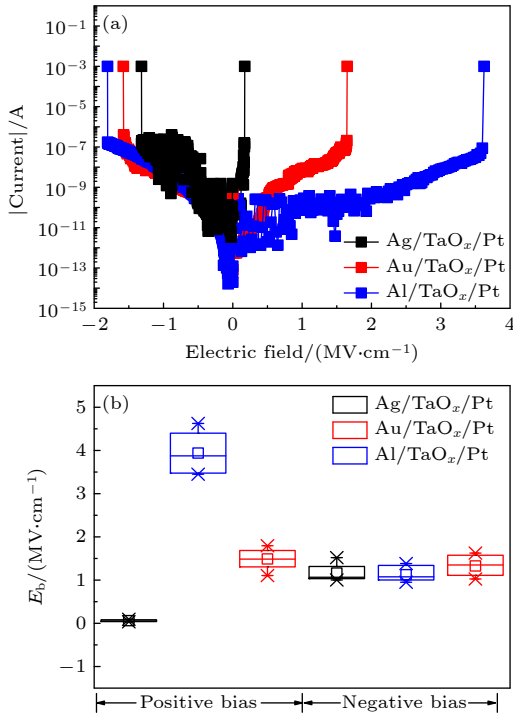


图 5 Pt/Si 基底上 TaO_x 基器件 (a) *I-E* 特征曲线; (b) 正负偏压下击穿电场值统计图

Fig. 5. Positive and negative breakdown electric field of TaO_x based devices: (a) *I-E* characteristics; (b) statistical charts.

O²⁻ 被 ITO 吸引并与其中的 Sn⁴⁺ 反应生成含有 Sn²⁺ 的新的界面层, 该界面层起到串联电阻的作用, 导致器件的 E_b 较大 [35,36]. 当对以 Ag 作为上电极的器件施加正偏压时, 击穿过程与前文所述的正偏压下 Ag 电极发生 ECM 过程有关 [16,17], Ag 电极失去电子生成 Ag⁺, 然后 Ag⁺ 在电场的作用下向对电极迁移并在对电极处得到电子还原成 Ag. 在此过程中, Ag 不断积聚最终形成导电通道 (图 6(b)). 为了进一步判断该过程的主导机制, 测试器件在低阻态时的输运性质: 如为金属性质, 则为 ECM 机制; 如为半导体性质, 则为 VCM 机制. 对 Ag/ZrO₂/ITO 器件在施加保护性的限制电流后, 使其发生形成过程, 然后对其进行了变温 *I-V* 测试. 结果显示, 器件在低阻状态时, 其电阻值随温度升高而增大, 说明器件为金属性传导, 也进一步证明了导电途径为 Ag 金属细丝. 另外 Ag 离子在 ZrO₂ 薄膜中具有大的扩散系数, 而离子流与扩散系数和离子浓度的乘积成正比, 因此大的扩散导致离子流的增加有利于得到一个小的 E_b 值 [30], 类似的现象也在其他材料体系的器件中被观察到 [10,37,38]. 以 Au 作为上电极的器件在正负偏压上和以 Ag, Al 作为上电极的器件在负偏压下的击穿过程符合价态改变

机理, 即导电通道由介质层固有的缺陷 V_O 在电场下的迁移形成 (图 6(c)). 当对 Al/TaO_x/Pt 施加正偏压时, Al 电极会发生阳极氧化, 自形成一层 AlO_x 层 (图 6(d)). 新形成的介质层一方面作为阻挡层能够抑制漏电流的增加; 另一方面也起到串联电阻的作用, 能够分担一部分的偏压, 从而增强了击穿性能 [21]. 最近类似的结果也在 Hf/Ta₂O₅/Pt 体系进行了报道 [33].

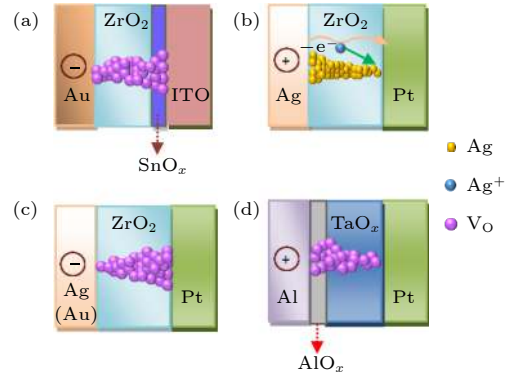


图 6 器件在施加偏压下的击穿机理示意图 (a) 负偏压下的 Au/ZrO₂/ITO 器件; (b), (c) 正负偏压下的 Ag/ZrO₂/Pt 器件; (d) 正偏压下的 Al/TaO_x/Pt 器件

Fig. 6. Schematic diagrams of the breakdown mechanisms of the devices under different applied biases: (a) The Au/ZrO₂/ITO device under negative bias; (b), (c) Ag/ZrO₂/Pt devices under positive and negative biases, respectively; (d) the Al/TaO_x/Pt device under positive bias.

4 结 论

本文组装了 ZrO₂ 和 TaO_x 基电容器, 并研究了电极材料 (Au, Al, Ag 和 ITO) 和偏压极性对器件击穿行为的影响. 结果发现, Ag 作为上电极时器件的 E_b 值存在明显的偏压极性依赖性, 这与正负偏压下的击穿过程有关; 在正偏压下 Ag 电极发生 ECM 过程, 由于 Ag 离子在薄膜中具有大的扩散系数, 因此导致 E_b 值较小; 而在负偏压下, 击穿由薄膜本身的缺陷特征主导. 另外, ITO 作为电极的 ZrO₂ 基电容器在负偏压下的 E_b 比 Pt 电极器件稍大, 这可能是 ITO 中的 Sn⁴⁺ 发生氧化还原反应, 在与介质层的界面处形成绝缘界面层的结果. Al/TaO_x/Pt 器件在正偏压下的 E_b 值几乎是 Au 电极器件的 2 倍, 这与自形成的 AlO_x 氧化层有关, 该氧化层一方面能够抑制漏电流的通过, 另一方面也起到了串联电阻的作用, 能够分散部分偏压使得器件的击穿增强.

参考文献

- [1] Chua L 1971 *IEEE Trans. Circuit Theory* **18** 507
- [2] Hao X 2013 *J. Adv. Dielectr.* **3** 1330001
- [3] Palneedi H, Peddigari M, Hwang G T, Jeong D Y, Ryu J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803665
- [4] Zheng T, Wu J, Xiao D, Zhu J 2018 *Prog. Mater. Sci.* **98** 552
- [5] Wang Y, Jie W, Yang C, Wei X, Hao J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808118
- [6] Wang Y, Hu L, Wei X, Zhuge F 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 221602
- [7] Choi J, Park S, Lee J, Hong K, Kim D H, Moon C W, Park G D, Suh J, Hwang J, Kim S Y, Jung H S, Park N G, Han S, Nam K T, Jang H W 2016 *Adv. Mater.* **28** 6562
- [8] Hu L, Fu S, Chen Y, Cao H, Liang L, Zhang H, Gao J, Wang J, Zhuge F 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606927
- [9] Guo J, Wang L, Liu Y, Zhao Z, Zhu E, Lin Z, Wang P, Jia C, Yang S, Lee S J, Huang W, Huang Y, Duan X 2020 *Matter* **2** 965
- [10] Guo X, Wang Q, Lü X, Yang H, Sun K, Yang D, Zhang H, Hasegawa T, He D 2020 *Nanoscale* **12** 4320
- [11] Liu Y, Ye C, Chang K C, Li L, Jiang B, Xia C, Liu L, Zhang X, Liu X, Xia T, Peng Z, Cao G, Cheng G, Ke S, Wang J 2020 *Small* **16** 2004619
- [12] McPherson J W, Jinyoung K, Shanware A, Mogul H, Rodriguez J 2003 *IEEE Trans. Electron Devices* **50** 1771
- [13] Yang L, Kong X, Li F, Hao H, Cheng Z, Liu H, Li J F, Zhang S 2019 *Prog. Mater. Sci.* **102** 72
- [14] Pan F, Gao S, Chen C, Song C, Zeng F 2014 *Mater. Sci. Eng. R.* **83** 1
- [15] Pang H, Deng N 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 147301 (in Chinese) [庞华, 邓宁 2014 物理学报 **63** 147301]
- [16] Liu Q, Sun J, Lü H, Long S, Yin K, Wan N, Li Y, Sun L, Liu M 2012 *Adv. Mater.* **24** 1844
- [17] Liu S, Lu N, Zhao X, Xu H, Banerjee W, Lü H, Long S, Li Q, Liu Q, Liu M 2016 *Adv. Mater.* **28** 10623
- [18] Li Q, Qiu L, Wei X, Dai B, Zeng H 2016 *Sci. Rep.* **6** 29347
- [19] Tian B, Nukala P, Hassine M B, Zhao X, Wang X, Shen H, Wang J, Sun S, Lin T, Sun J, Ge J, Huang R, Duan C, Reiss T, Varela M, Dkhil B, Meng X, Chu J 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 16960
- [20] Gao W, Yao M, Yao X 2017 *Ceram. Int.* **43** 13069
- [21] Gao W, Yao M, Yao X 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 28745
- [22] Hou C, Huang W, Zhao W, Zhang D, Yin Y, Li X 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 20484
- [23] Panda D, Tseng T Y 2013 *Thin Solid Films* **531** 1
- [24] Kudoh Y, Akami K, Matsuya Y 1999 *Synth. Met.* **102** 973
- [25] Matsushashi H, Nishikawa S 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 1293
- [26] Atanassova E, Paskaleva A 2007 *Microelectron. Reliab.* **47** 913
- [27] Lee M J, Lee C B, Lee D, Lee S R, Chang M, Hur J H, Kim Y B, Kim C J, Seo D H, Seo S, Chung U I, Yoo I K, Kim K 2011 *Nat. Mater.* **10** 625
- [28] Wu M C, Wu T H, Tseng T Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 014505
- [29] Liu Q, Long S, Wang W, Tanachutiwat S, Li Y, Wang Q, Zhang M, Huo Z, Chen J, Liu M 2010 *IEEE Electron Device Lett.* **31** 1299
- [30] Li Y, Long S, Zhang M, Liu Q, Shao L, Zhang S, Wang Y, Zuo Q, Liu S, Liu M 2009 *IEEE Electron Device Lett.* **31** 117
- [31] Li C, Wang F, Zhang J, She Y, Zhang Z, Liu L, Liu Q, Hao Y, Zhang K 2020 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9** 041005
- [32] Atanassova E, Spassov D, Paskaleva A 2006 *Microelectron. Eng.* **83** 1918
- [33] Kindsmüller A, Meledin A, Mayer J, Waser R, Wouters D J 2019 *Nanoscale* **11** 18201
- [34] Yuan X C, Tang J L, Zeng H Z, Wei X H 2014 *Nanoscale Res. Lett.* **9** 268
- [35] Ye C, Zhan C, Tsai T M, Chang K C, Chen M C, Chang T C, Deng T, Wang H 2014 *Appl. Phys. Express* **7** 034101
- [36] Zhang J, Wang F, Li C, Shan X, Liang A, Hu K, Li Y, Liu Q, Hao Y, Zhang K 2020 *Appl. Surf. Sci.* **526** 146723
- [37] Wu M C, Ting Y H, Chen J Y, Wu W W 2019 *Adv. Sci.* **6** 1902363
- [38] Kuo C C, Chen I C, Shih C C, Chang K C, Huang C H, Chen P H, Chang T, Tsai T M, Chang J S, Huang J C 2015 *IEEE Electron Device Lett.* **36** 1321

Effects of electrode materials and bias polarities on breakdown behaviors of oxide dielectrics and their mechanisms*

Wang Yan-Bin Liu Qian Wang Yong Dai Bo Wei Xian-Hua[†]

(*State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

(Received 4 August 2020; revised manuscript received 15 December 2020)

Abstract

The memristors and the energy storage capacitors have the same sandwich structure, but the operating voltages required by the two devices are significantly different. Therefore, in the same device, it is necessary to study the influencing factors of operating voltage and adjust the operating voltage of the devices to realize the applications of the device in diverse fields. The polycrystalline ZrO_2 and amorphous TaO_x thin films are deposited on ITO conductive glass and Pt/Si substrates by reactive magnetron sputtering technology. Au, Ag and Al metal materials are selected as the top electrodes to construct a variety of metal/insulator/metal sandwich capacitors. The breakdown strengths of these devices under different bias polarities are studied.

The results demonstrate that the breakdown strength is slightly larger for the ZrO_2 based capacitor with ITO as the bottom electrode than for the Pt electrode device under negative bias. The breakdown electric field of the device with Ag as the top electrode shows obvious dependence on bias polarity, no matter whether the bottom electrode is ITO or Pt. The breakdown strength is reduced by more than an order of magnitude under a positive bias (2.13 MV/cm) compared with under a negative bias (0.17 MV/cm) of Ag/ ZrO_2 /ITO device. The breakdown strength of the Al/ TaO_x /Pt device is enhanced under the forward bias (3.6 MV/cm), contrary to the Ag electrode device, which is nearly twice higher than the breakdown electric field under the negative bias (1.81 MV/cm). The different breakdown behaviors of the above devices can be explained by the migration and rearrangement of oxygen between the oxide electrode and the dielectric interface layer; the dissolution, migration and reduction of the electrochemically active metal electrode; and the redox reaction between the chemically active metal electrode and the oxide dielectric interface.

The ZrO_2 based capacitor with ITO electrode undergoes a redox reaction of Sn^{4+} in the ITO under negative bias, forming an insulating layer at the interface between the dielectric layer and the ITO electrode, which contributes a larger breakdown electric field. In addition, the electrochemical metallization process happens to the Ag electrode device under positive bias, and the breakdown electric field is smaller than negative bias due to the large diffusion coefficient of Ag ions in the film, while breakdown is dominated by the defect characteristics of the dielectric film under negative bias. The Al/ TaO_x /Pt devices can form AlO_x oxide layer under positive bias, spontaneously, which can inhibit the leakage current, and also act as a series resistance to disperse part of the voltage and enhance the breakdown voltage of the device. The experimental results have guided significance in designing and operating the devices with different operating voltage requirements, such as memristors and dielectric energy storage capacitors.

Keywords: oxide films, electrode materials, bias polarity, breakdown mechanism, memristors, capacitors

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

DOI: 10.7498/aps.70.20201262

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51772252), the Science and Technology Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2020JDR0062), and the State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials Program, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, China (Grant Nos. 18FKSY0202, 19FKSY09).

[†] Corresponding author. E-mail: weixianhua@swust.edu.cn