

氧化钒薄膜的微结构及阻变特性研究*

韦晓莹¹⁾ 胡明¹⁾ 张楷亮^{2)†} 王芳¹⁾²⁾ 刘凯²⁾

1) (天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

2) (天津理工大学电子信息工程学院, 天津市薄膜电子与通信器件重点实验室, 天津 300384)

(2012年8月23日收到; 2012年9月17日收到修改稿)

采用射频反应溅射法于室温下在 Cu/Ti/SiO₂/Si 基底上制备了氧化钒薄膜. X-射线衍射、X射线光电子能谱分析及原子力显微镜结果表明, 室温下制备的氧化钒薄膜除微弱的 V₂O₅ (101) 和 V₂O₃ (110) 峰外, 没有明显的结晶取向, 是 VO₂, V₂O₅, V₂O₃ 及 VO 的混合相薄膜, 且薄膜表面颗粒大小均匀, 表面均方根粗糙度约为 1 nm. 采用半导体参数分析仪对薄膜的电开关特性进行测试. 结果表明薄膜具有较低的开关电压 ($V_{\text{Set}} < 1 \text{ V}$, $V_{\text{Reset}} < -0.5 \text{ V}$), 并且具有稳定的可逆开关特性. 薄膜从低阻态转变为高阻态的电流 (I_{Reset}) 随限流的增大而增大. 通过高低阻态时 I - V 对数曲线的拟合 (高阻态斜率 > 1 , 低阻态斜率 = 1), 认为 Cu 离子在薄膜中扩散形成的导电细丝是该体系发生电阻转变的主要机制.

关键词: 氧化钒薄膜, 电阻开关, 电阻式非挥发存储器, 导电细丝

PACS: 72.20.-i, 68.35.bg, 71.30.+h, 77.80.Fm

DOI: 10.7498/aps.62.047201

1 引言

随着半导体存储技术的快速发展以及 22 nm 技术节点的到来, 传统的 flash 非易失存储器遇到一系列问题: 1) 尺寸的进一步缩小限制了 flash 的发展; 2) 随着隧穿氧化层的厚度越来越小, 电荷泄露变得越来越严重, 直接影响到 flash 存储器的数据保持能力^[1]. 因此追求低功耗、高密度、尺寸可缩小的存储器是下一代新型存储器的目标. 目前, 电阻式非挥发性存储器 (RRAM) 由于具有操作电压低、读写速度快、反复操作耐久性强、存储密度高、数据保持时间长、与互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺兼容等特点^[2], 被誉为下一代非易失性存储器最有力的竞争者之一, 而材料体系的筛选是其面临的问题之一. 自从 1960 年, 大量的材料被证明具有电阻开关特性, 如钙钛矿氧化物、固态电解质、有机材料及二元过渡金属氧化物^[3]. 其中二元过渡金属氧化物由于其结构简单及与 CMOS

工艺兼容, 可以更好地将其应用于 RRAM 非挥发存储器, 因此引起研究人员的广泛关注^[4,5]. 目前研究较多的二元金属氧化物有 HfO₂^[6,7], CuO_x^[8], WO_x^[9], ZrO₂^[10], SiO_x^[11], TiO₂^[12,13] 等, 并且均取得了一定进展. 但是哪种材料体系能够成为 RRAM 最后所选, 目前未有定论.

钒氧化物作为二元过渡金属氧化物, 由于其独特的性质而受到广泛的研究. 钒可以形成 VO₂, V₂O₃, V₂O₅ 等 13 种氧化物相, 其中至少有 8 种氧化物具有半导体相到金属相的转变特性^[14]. 不同的钒氧化物的晶格结构和空间排列也不相同, 电学性能也存在很大的差异. 体心立方结构的 VO₂ 相在 120 °C 具有二级相变特性, 主要应用在光催化剂和场发射器件领域^[15,16]. 单斜畸变的金红石结构 VO₂ 在约 68 °C 转变为四方的金红石结构, 具有金属绝缘体转变 (MIT) 特性, 属于一级相变. V₂O₅ 在 280 °C 具有 MIT 特性, 其在光、电开关方面有广泛的应用^[17]. V₂O₃ 在 227 °C 具有金属到绝缘

* 国家自然科学基金 (批准号: 61274113, 11204212)、教育部新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-11-1064)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 61101055)、高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20100032120029) 和天津市科技计划重点项目 (批准号: 10SYSYJC27700) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: kailiang_zhang@163.com

体的二级转变特性^[18]. 随着 MIT 变化, 它们的晶体结构、光学参数、电导率等都会发生明显的变化^[19,20]. 正是基于氧化钒的 MIT 伴随的光电特性, 近几年关于氧化钒的热致阻变^[21]及光开关^[22,23]研究一直是光电领域研究热点之一, 然而有关氧化钒体系的电致阻变特性研究却相对较少. VO_2 作为选通管应用于 RRAM 中可以有效控制潜通路问题; 复合价态的 VO_x 在外加激励电压下具有稳定可逆的电阻开关特性, 良好的数据保持能力使其成为 RRAM 材料体系的候选之一^[24]. 如何实现可控(成分, 与电极材料的匹配, 低的可逆转变电压电流等)的氧化钒-RRAM 需进一步研究.

本文采用射频反应溅射法制备氧化钒薄膜, 通过对其微观结构及表面化学成分分析, 确定所沉积薄膜成分, 研究外加激励电压时薄膜的可逆电开关特性, 并进一步探索其导电机理.

2 实验

通过直流磁控溅射在 Ti/SiO₂/Si 基底上制备 Cu 膜 (200 nm) 作为底电极. 采用射频反应溅射法

在底电极 Cu 上沉积氧化钒薄膜. 氧化钒薄膜的制备采用高纯 V₂O₅ 靶, 本底真空度为 1×10^{-4} Pa, 溅射功率为 100 W, 溅射压强为 1 Pa, 通入的气体为 Ar 和 O₂ (总流量为 80 sccm), 分别通过两个质量流量控制器来调节, 氧分压(氧气与混合气体的体积百分比)为 20%, 沉积温度为室温.

薄膜的厚度通过 Veeco 的 Dektak150 型轮廓仪测量, 采用 Agilent 5500 型多模式扫描探针显微镜 (AFM) 观察薄膜的表面微观结构并通过 Philips X'Pert MPD 型 (Cu K α) X 射线衍射仪 (XRD) 和 PHI-5300/ESCA 型 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS) 分析薄膜的结晶取向和成分. 利用 Agilent B1500A 型半导体参数分析仪来测试薄膜的电开关特性 (B1500A 测试时采用 Cu 探针作为上电极).

3 实验结果与讨论

3.1 氧化钒薄膜表面微观结构分析

图 1(a), (b), (c) 分别为所制备氧化钒薄膜的 AFM 形貌图、相图及表面高度图和 Abbott-Firestone 曲线.

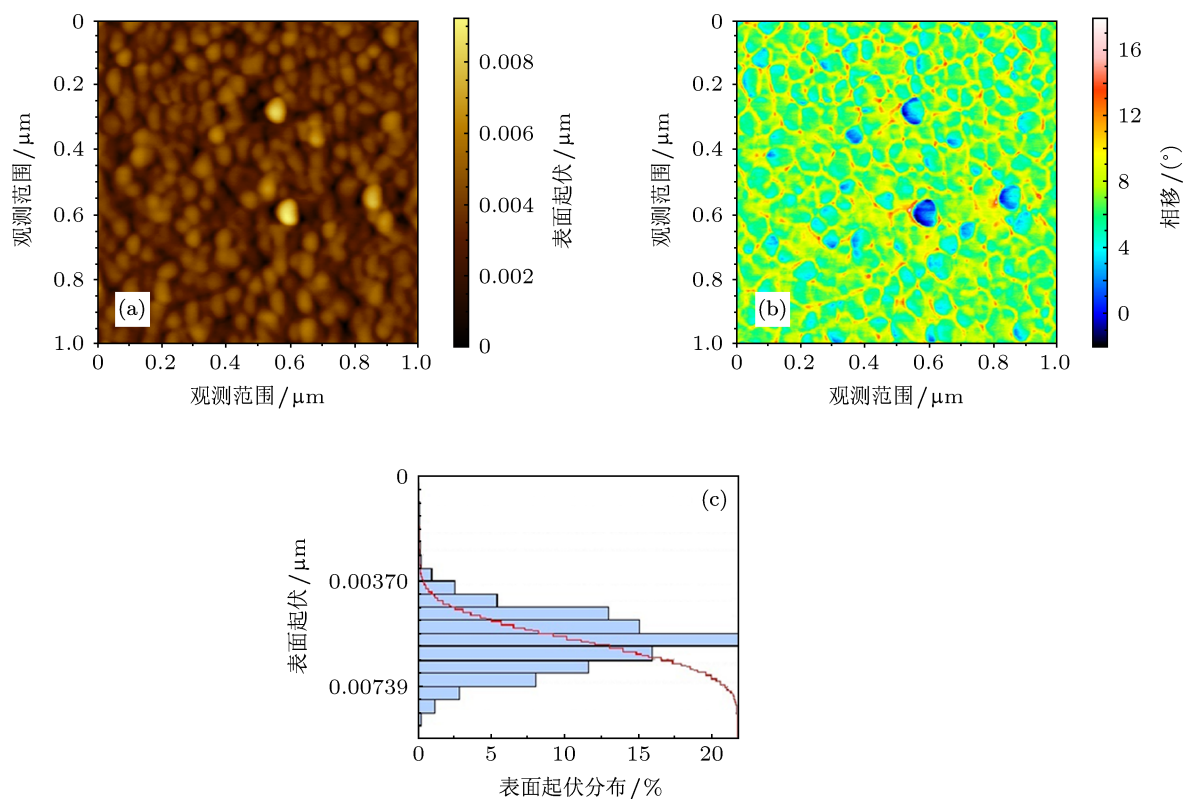


图 1 氧化钒薄膜的 AFM (a) 形貌图; (b) 相图; (c) 表面高低图和 Abbott-Firestone 曲线

膜厚度约为 180 nm. 从图 1(a) 和 (b) 可以看出, 薄膜颗粒大小均匀, 表面均方根粗糙度为 1 nm. AFM 相图主要是通过测定扫描过程中微悬臂的振荡相位和压电陶瓷驱动信号的振荡相位之间的差值来研究样品表面的不同性质, 从相图也可以看出, 薄膜表面无明显差异. 图 1(c) 柱状图为薄膜表面高度分布, 即粗糙度分布图, 最高点为 5.5 nm. 曲线为 Abbott-Firestone (轮廓支撑长度率) 曲线, 主要描述轮廓形状, 是表面形貌和弯曲度的反映, 最大峰值为 9.24 nm (50%为 5.5 nm), 表明薄膜表面比较均匀. 分析图 1(a), (b), (c) 可知薄膜表面较为平整, 具有致密结构, 粗糙度较小.

3.2 氧化钒薄膜结晶取向和成分分析

对所制备的氧化钒薄膜进一步表征, 分别采用 XRD 和 XPS 对其结晶取向和成分进行分析. 图 2 为氧化钒薄膜的 XRD 谱, 分别采用了小角掠入射和常规入射的测试方法. 从图 2 可以看出, 除底电极 Cu 的衍射峰外, 常规入射测试图谱中只出现了微弱的 $V_2O_5(101)$ 的衍射峰. 为了进一步观测薄膜的结晶性, 采用小角掠入射对其进行分析, 除微弱的 $V_2O_5(101)$ 的衍射峰外, 只出现了微弱的 $V_2O_3(110)$ 的衍射峰. 说明在室温下基于 Cu 底电极制备的氧化钒薄膜结晶不明显. 图 3(a) 为氧化钒薄膜的 XPS 图谱, V $2p_{3/2}$ 峰值处电子结合能为 516.56 eV, 介于 V_2O_5 和 VO_2 的 V $2p_{3/2}$ 峰电子结合能之间, 为了进一步确定薄膜内其他氧化钒相的组分及含量, 对 V $2p_{3/2}$ 峰采用洛伦兹 - 高斯方法进行拟合, 如图 3(b) 所示. 峰值处结合能为 517.64, 516.65, 515.74 和 514.40 eV 的拟合谱线分别对应 V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} 和 V^{2+} 离子. 可以看出, 所制备的薄

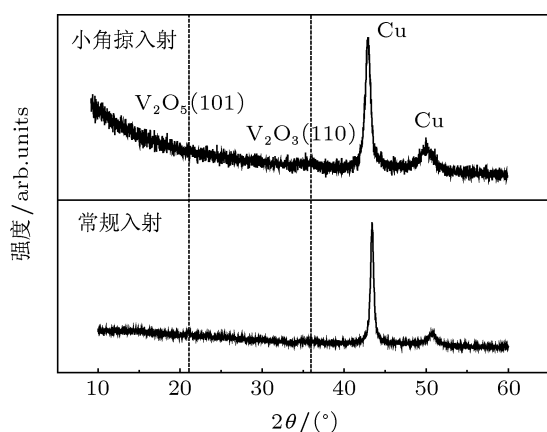


图2 氧化钒薄膜的 XRD 谱

膜成分除了 V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 外, 还有少量的 VO, 其所占比例分别为 19.52%, 46.01%, 26.65% 及 7.82%. 由 XPS 结果可以得出所制备的氧化钒薄膜是以 V^{4+} 为主的混合态氧化钒薄膜.

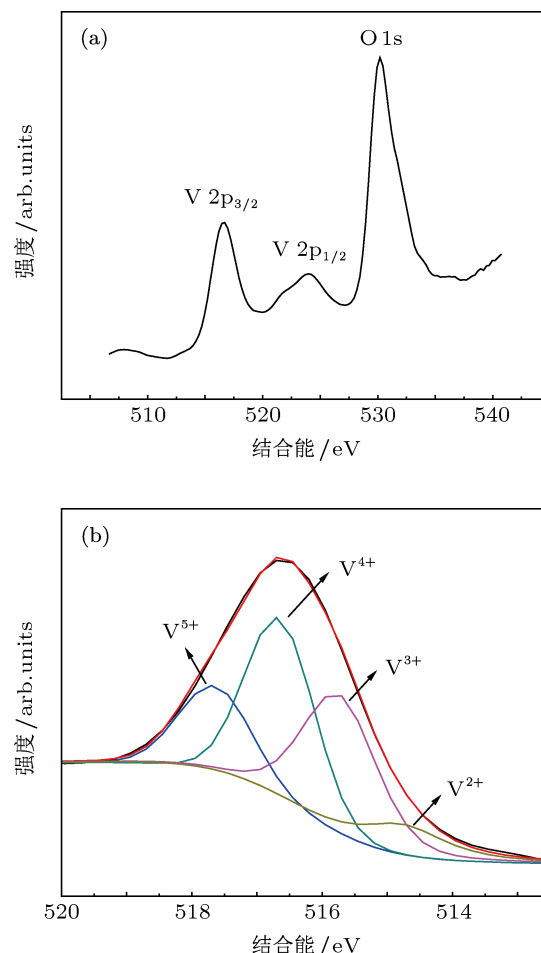


图3 氧化钒薄膜 XPS 谱 (a) 高分辨谱图; (b) 拟合曲线

3.3 氧化钒薄膜可逆开关特性

实验采用垂直的三明治结构 (Cu(探针)/ VO_x /Cu, 称为记忆单元), 通过电压扫描方式来表征氧化钒薄膜的可逆开关特性. Cu 膜为正电极, Cu 探针为负电极. 图 4(a) 为具有三明治构造的基于 VO_x 薄膜典型 $I-V$ 曲线. 薄膜从高阻态 (HRS) 转变为低阻态 (LRS) 的过程为 Set 过程, 转变电压为 V_{Set} ; 反之, 从低阻态转变为高阻态的过程为 Reset 过程, 转变电压为 V_{Reset} . Set 过程中需设置一定值的限流 (current compliance-CC) 以保护器件不被硬击穿而损坏. 从图 4(a) 可以看出, 当给记忆单元施加一正向电压, 限流为 1 mA, 在初始低电压下, 电流较小, 薄膜具有较高的电阻, 当到

某一电压时, 电流突然增大, 电阻急剧下降, 并且在撤去电压后, 薄膜始终保持低阻态, 完成 Set 过程. 当再次施加一负向电压时, 薄膜开始依然是低阻态, 当电压到达某一值时, 电流突然下降, 电阻急剧增大, 记忆单元恢复到高阻态, 完成 Reset 过程. 如此重复操作数遍, 记忆单元均可完成 Set 和 Reset 过程. 其 Set 电压 (V_{Set}) 为 0.56—0.68 V, Reset 电压 (V_{Reset}) 为 -0.18—-0.22 V, Reset 电流 (I_{Reset}) 为 0.4—1 mA. Set 和 Reset 过程分别在正向电压和负向电压完成, 在 RRAM 器件中将其称为双极性的记忆单元. 图 4(b) 为多次测量后 V_{Set} 和 V_{Reset} 的分布曲线, 可见 V_{Reset} 的分布比 V_{Set} 集中.

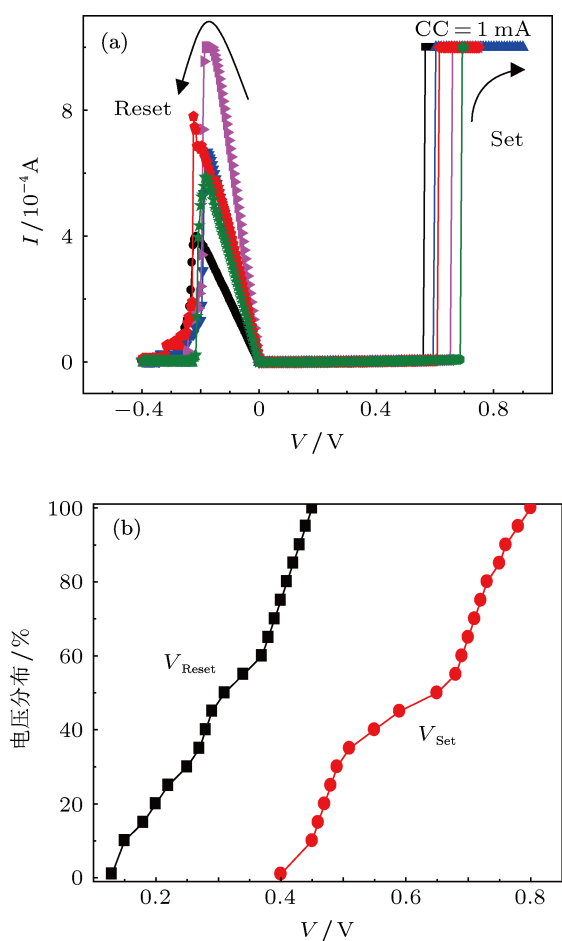


图 4 Cu/VO_x/Cu 典型的 I - V 曲线及 Set, Reset 电压分布 (a) I - V ; (b) 电压分布

图 5(a) 为不同 CC 下 Reset 电流的统计分布. 当 $CC = 0.3$ mA 时, $I_{\text{Reset}} = 0.05$ — 0.3 mA; $CC = 0.5$ mA 时, $I_{\text{Reset}} = 0.12$ — 0.45 mA; $CC = 1$ mA 时, $I_{\text{Reset}} = 0.4$ — 1.2 mA; $CC = 2$ mA 时, $I_{\text{Reset}} = 1.4$ — 2 mA. Reset 电流随限流的增大成线性增长的趋势, 这与薄膜中形成的导电通路有关. 当在底电极 Cu 上施加一定值的电压时, 金属 Cu 电极上的 Cu 原

子被氧化为铜离子, 在电场的作用下进入到氧化钒薄膜中, 通过扩散、还原在两电极之间形成导电细丝, 为电子的运动形成导电通道, 这时记忆单元处于 LRS; 再次施加一反向电压后, 电流通过功能层产生的焦耳热导致导电细丝断裂, 记忆单元处于 HRS. 当限流增大时, 扩散到氧化钒薄膜中的 Cu 离子增多, 在薄膜中形成的导电细丝数量增多, 使细丝断裂所需的焦耳热增大, 故需要更大的电流来产生更多的焦耳热. 为了进一步分析薄膜在高低阻态的导电机理, 用对数曲线来描绘高低阻态的 I - V 曲线, 如图 5(b) 所示. 从对数曲线可以看出, 低阻态时曲线的斜率为 1, 呈欧姆接触; 高阻态时, $\lg I$ - $\lg V$ 曲线呈非线性, 为非欧姆接触. 这与上述记忆单元高低阻态的变化是由于薄膜中金属 Cu 细丝的形成和断裂的推断是一致的.

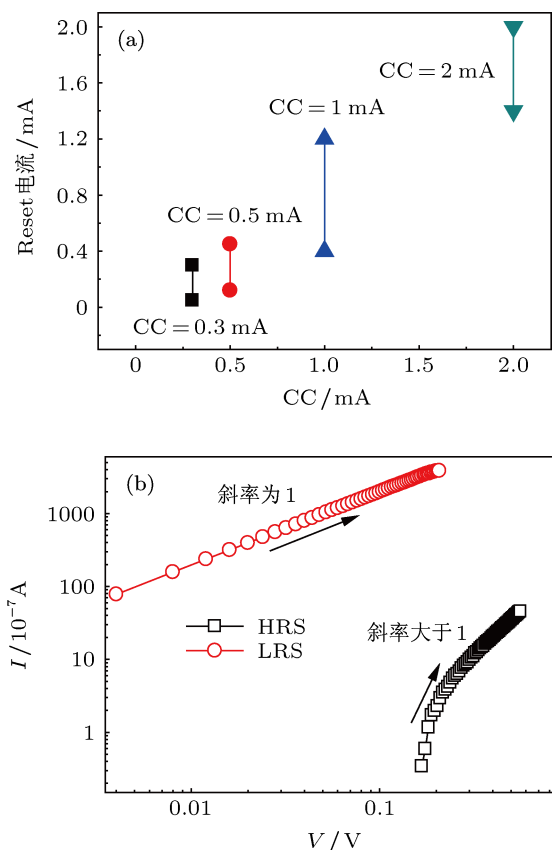


图 5 Cu/VO_x/Cu 不同 CC 时 Reset 电流分布及高低阻态 I - V 曲线对应的对数曲线 (a) Reset 电流分布; (b) I - V 对数曲线

4 结论

采用射频反应溅射法制备了混合相氧化钒薄膜, 研究了薄膜的微结构及可逆电开关特性. 室温下制备的氧化钒薄膜结晶不明显, 并且是以 V^{4+} 为

主的混合态薄膜. 在外部电压的激励下, 氧化钒薄膜具有稳定的可逆开关特性, 并且通过设置 Set 过程中的限流可以控制 Reset 电流, 达到降低功耗的

目的. 氧化钒稳定的可逆开关特性, 使其有望成为将来半导体电阻式非挥发存储器的候选材料之一.

-
- [1] Yoshio Nishi 2011 *Curr. Appl. Phys.* **11** 101
- [2] Chen C, Pan F, Wang Z S, Yang J, Zeng F 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 013702
- [3] Fang Z, Yu H Y, Chroboczek J A, Ghibaudo G, Buckley J, Salvo B D, Li X, Kwong D L 2012 *IEEE Electr. Device Lett.* **59** 850
- [4] Sawa A 2008 *Mater. Today* **11** 28
- [5] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2623
- [6] Panda D, Huang C Y, Tseng T Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 112901
- [7] Clima S, Chen Y Y, Degraeve R, Mees M, Sankaran K, Govoreanu B, Jurczak M, Gendt S D, Pourtois G 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 133102
- [8] Ebrahim R, Wu N J, Ignatiev A 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 034509
- [9] Syu Y E, Chang T C, Tsai T M, Chang G W, Chang K C, Tai Y H, Tsai M J, Wang Y L, Sze S M 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 022904
- [10] Wu M C, Wu T H, Tseng T Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 014505
- [11] Wang Y Z, Chen Y T, Xue F, Zhou F, Chang Y F, Fowler B, Lee J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 083502
- [12] 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
- [13] Wen X Z, Chen X, Wu N J, Ignatiev A 2011 *Chin. Phys. B* **20** 097703
- [14] Allimi B S, Alpay S P, Xie C K, Wells B O, Budnick J I, Pease D M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202105
- [15] Wang Y Q, Zhang Z J 2009 *Physica E* **41** 548
- [16] Wang Y Q, Zhang Z J, Zhu Y, Li Z C, Vajtai R, Ci L J, Ajayan P M 2008 *ACS Nano* **2** 1492
- [17] Kang M, Kim I, Kim S M, Ryu J W, Park H Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 131907
- [18] Liu X H, Zhang Y F, Yi S P, Huang C, Liao J, Li H B, Xiao D, Tao H Y 2011 *J. Supercrit. Fluid.* **56** 194
- [19] Song T T, He J, Lin L B, Chen J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6480 (in Chinese) [宋婷婷, 何捷, 林理彬, 陈军 2010 物理学报 **59** 6480]
- [20] Zhang H, Liu Y S, Liu W H, Wang B Y, Wei L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7255 (in Chinese) [张辉, 刘应书, 刘文海, 王宝义, 魏龙 2007 物理学报 **56** 7255]
- [21] Yan B W 2006 *Piezoelectrics Acousto-optics* **28** 180 (in Chinese) [晏伯武 2006 压电与声光 **28** 180]
- [22] Dejene F B, Ocaya R O 2010 *Curr. Appl. Phys.* **10** 508
- [23] Tamura K, Li Z C, Wang Y Q, Ni J, Hu Y, Zhang Z J 2009 *Front. Mater. Sci. China* **3** 48
- [24] Son M, Lee J, Park J, Shin J 2011 *IEEE Electr. Device Lett.* **32** 1579

Micro-structural and resistive switching properties of vanadium oxide thin films*

Wei Xiao-Ying¹⁾ Hu Ming¹⁾ Zhang Kai-Liang^{2)†} Wang Fang¹⁾²⁾ Liu Kai²⁾

1) (School of Electronics Information Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

2) (Tianjin Key Laboratory of Film Electronic and Communication Devices, School of Electronics Information Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China)

(Received 23 August 2012; revised manuscript received 17 September 2012)

Abstract

Vanadium oxide thin films are deposited on Cu/Ti/SiO₂/Si by reactive sputtering at room temperature. The crystal structure, component and surface morphology of VO_x film are characterized by X ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy, respectively. These investigations reveal that there is no obvious crystal orientation except weak V₂O₅ (101) and V₂O₃ (110) peaks, and the film contains VO₂, V₂O₅, V₂O₃ and VO mixture phase. The surface particle size of the film is uniform with a root mean square roughness of 1 nm. The resistive switching properties of VO_x thin film are tested by semiconductor device analyzer (Agilent B1500A). The *I-V* characteristics of the VO_x memory cell reveal that the cell has low switch voltage ($V_{\text{Set}} < 1$ V, $V_{\text{Reset}} < 0.5$ V) and the stable reversible switching characteristic. The current of the film changing from low resistance state to high resistance state (I_{Reset}) increases with current compliance increasing. The double-logarithmic plots of the *I-V* curve for the high and low resistance state show high configuration slope > 1 and low resistance state slope = 1. It is confirmed that the copper ion diffusion and the formation of conduction filaments may be the resistance switching mechanism of the VO_x/Cu structure.

Keywords: VO_x thin films, resistive switching, resistive random access memory, conductive filaments

PACS: 72.20.-i, 68.35.bg, 71.30.+h, 77.80.Fm

DOI: 10.7498/aps.62.047201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274113, 11204212), the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-11-1064), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61101055), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20100032120029), and the Tianjin Natural Science Foundation, China (Grant No. 10SYSYJC27700).

† Corresponding author. E-mail: kailiang_zhang@163.com