

PLD 法制备 TiO₂ 薄膜及电阻转变特性研究

曹 逊^{1,2}, 李效民¹, 于伟东¹, 张亦文^{1,2}

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用脉冲激光沉积法 (PLD), 以 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 为衬底, 制备了具有电阻转变特性的 TiO₂ 薄膜. X 射线衍射 (XRD) 分析未发现明显的 TiO₂ 结晶峰, 薄膜呈纳米晶或非晶态. 扫描电子显微镜 (SEM) 及原子力显微镜 (AFM) 分析表明, TiO₂ 薄膜表面平整、光滑致密. 电学测试结果表明, TiO₂ 薄膜具有明显的单极性电阻转变特性, 高低阻态比值达到 10⁴. 高阻态下薄膜的导电过程可用空间电荷限制电流模型解释, 过程中存在软击穿现象. 在此基础上, 对薄膜中丝导电通道的产生及熔断过程进行了初步分析.

关键词: 脉冲激光沉积法; 单极性; 电阻转变特性; TiO₂ 薄膜

中图分类号: O484

文献标识码: A

Study on the Resistive Switching Behaviors of TiO₂ Thin Films by Pulsed Laser Deposition

CAO Xun^{1,2}, LI Xiao-Min¹, YU Wei-Dong¹, ZHANG Yi-Wen^{1,2}

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The TiO₂ thin films with resistive switching behaviors were grown on Pt (111)/Ti/SiO₂/Si substrates by pulsed laser deposition (PLD). Scanning electrical microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM) were employed to characterize the as-grown films respectively. No evident diffraction peak of TiO₂ is found in X-ray diffraction (XRD) pattern. The films exhibit nanocrystalline or noncrystalline. The results show that the surfaces of the films are flat, smooth and dense. The results of electrical test indicate that TiO₂ thin films show a unipolar resistive switching behavior, and the high-resistance to low-resistance ratio can reach 10⁴. The electrical conduction of the films at high resistance state is controlled by the space charge limited current mechanism, and the soft-set phenomenon is found. The formation and rupture of conducting filaments in TiO₂ thin films are preliminarily analyzed.

Key words: pulsed laser deposition; unipolar; resistive switching behaviors; titanium oxide films

近年来迅速发展的电阻转变存储技术 (Resistive Switching) 是以材料的电阻在外加电场作用下可在高阻态和低阻态之间实现可逆转变为基础的. 具有电阻可逆转变特性的氧化物材料主要有两类, 即钙钛矿氧化物 (La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃^[1]、(Pr_{1-x}Ca_x)MnO₃^[2]、Cr-SrZr(Ti)O₃^[3,4]等) 和二元过渡族金属氧化物 (TMO: TiO₂^[5]、NiO^[6]、CoO^[7]、ZrO₂^[8]等), 其中以 TiO₂ 为代表的 TMO 材料不仅具有组分和晶体结构简单、制备温度低、重复性好等优点, 而且与半导体 CMOS

工艺更具兼容性, 将有利于实现其实用化目标.

TiO₂ 在制备过程中容易缺氧而生成大量缺陷, 是一种典型的本征 n 型半导体, 以电子导电为主. 目前报道制备 TiO₂ 薄膜的方法有很多, 如: 原子层沉积 (ALD)^[5]、等离子体辅助原子层沉积 (PEALD)^[9]、金属有机化学气相沉积法 (MOCVD)^[10]、反应溅射^[11]等. 脉冲激光法生长具有生长参数独立可调, 易于对薄膜成分及生长过程进行精确控制等特点, 且由于激光能量密度高, 有利于高熔点材料沉积过程, 如氧化

物薄膜。目前对 TiO_2 薄膜电阻转变特性机理解释主要采用丝导电通道模型,即在薄膜上下电极施加一临界电压(电流)时,氧化物薄膜内部形成导电通道,使薄膜处于低阻态,即“0”的状态。当重新施加一个电压时,由于热效应,导电通道发生断裂,薄膜又回到高阻态,即“1”的状态。Kim 等^[12]报道在 TiO_2 薄膜中存在很多缺陷,大部分缺陷是以 Ti 间隙(Ti_i^{4+})或 O 空位(V_o^{2+})的形式存在,这些缺陷导致了丝导电通道的产生,但丝导电通道形成的微观机制目前还不清楚。

本工作采用 PLD 法制备 TiO_2 薄膜,通过优化控制温度和氧分压等制备条件,获得了具有良好电阻转变特性的 TiO_2 薄膜。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及原子力显微镜(AFM)进行了物理学表征。分析了薄膜的微观结构与电学性能之间的关系,初步探讨了 TiO_2 薄膜的电阻转变机制。

1 实验过程

采用脉冲激光沉积法(PLD)制备 TiO_2 薄膜,激光光源为 KrF 准分子脉冲激光器($\lambda = 248\text{nm}$)。脉冲激光沉积过程的物理原理是将准分子脉冲激光器所产生的高强度脉冲激光束聚焦于靶材表面,使靶材表面产生高温及熔蚀,并进一步产生高温高压等离子体,等离子体定向局域膨胀发射并在衬底上沉积形成薄膜。

选用 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 为衬底。Pt 作为下电极,具有良好的导电性,且在高温富氧条件下不易氧化,可与 TiO_2 薄膜形成欧姆接触。衬底首先用乙醇溶液浸泡超声 2min,以除去 Pt 表面的油渍,然后用去离子水冲洗,最后用氮气枪吹干。清洗好的衬底迅速放入沉积室,沉积室由机械泵、分子泵抽真空至 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下,随后加热衬底至 600°C ,并冲入氧气,开始薄膜沉积。沉积过程中,保持衬底与靶材的距离为 75mm,薄膜的生长时间为 1h,主要实验参数见表 1。

采用 X 射线衍射仪(CuK_α , $\lambda = 0.154178\text{nm}$),

表 1 TiO_2 薄膜 PLD 实验参数

Table 1 Deposition parameters of TiO_2 films by PLD	
Substrate	Pt(111)/Ti/SiO ₂ /Si
Target	TiO ₂
Substrate-target distance(d_{s-t})/mm	75
Substrate temperature(T_{sub})/ $^\circ\text{C}$	600
Pulse energy density(D_E)/(J·cm ⁻²)	~5
Pulse frequency(f)/Hz	5
Base vacuum/Pa	3.8×10^{-4}
O ₂ partial pressure/Pa	1

40kV/50mA)表征薄膜的结晶状态。薄膜的表面形貌与厚度采用原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)进行表征。采用热蒸发方法蒸镀 Au 上电极,电极尺寸 $\phi 0.5\text{mm} \times 100\text{nm}$ 。采用电阻转变测试仪(CHI627B)测试 Au/TiO₂/Pt 结构的电阻转变特性(I-V曲线)。

2 结果和讨论

2.1 薄膜的结晶及表面形貌分析

图 1 为薄膜的 XRD 图谱,无明显 TiO_2 的结晶峰。在 $2\theta = 20^\circ$ 附近出现较弱的非晶峰,表明所得的 TiO_2 薄膜以纳米晶态或非晶态的形式存在。脉冲激光法沉积薄膜的过程中,开始溅射出的活性 Ti 可能会少量跟 Pt 反应而形成一种合金化合物,从而导致 TiO_2 薄膜的生长过程不容易结晶而呈现纳米晶态。一般来讲, TiO_2 薄膜若具有较好的结晶性,会使内部缺陷明显减少,但不利于丝导电通道的形成,难以获得电阻转变效应。 TiO_2 薄膜中丝导电通道的形成可能与薄膜中某些缺陷有关^[12,13],因此缺陷的存在可能是电阻转变效应产生的根源。

脉冲激光沉积过程中,由于激光能量较大,经常会使得薄膜表面出现大颗粒,从而对其电学性能造成严重的影响。图 2 为薄膜的 SEM 表面与断面照片,从图中可看出 TiO_2 薄膜的表面平整度良好、致密光滑,没有明显的大颗粒存在,薄膜与衬底界面清晰、结合紧密,厚度约 200nm。为了进一步表征薄膜的表面形貌与平整度,图 3 给出了薄膜的 AFM 照片,扫描范围 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 。从图中可看出 TiO_2 薄膜表面颗粒分布均匀,表面粗糙度较小,约 3nm。

2.2 薄膜的电阻转变过程分析

采用热蒸发法制备了 $\phi 0.5\text{mm}$ 的 Au 上电极,

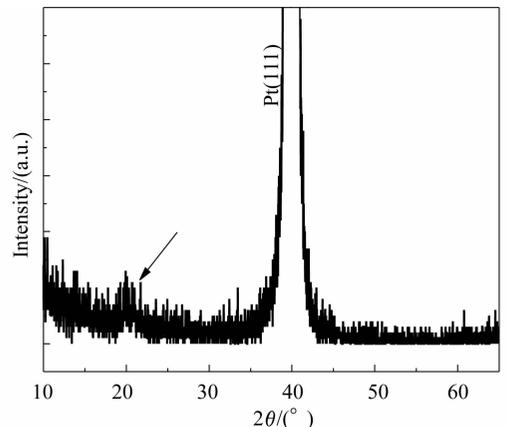


图 1 600 $^\circ\text{C}$ 、1Pa 氧分压条件下 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of TiO_2 films deposited at 600°C and 1Pa oxygen ambient pressure

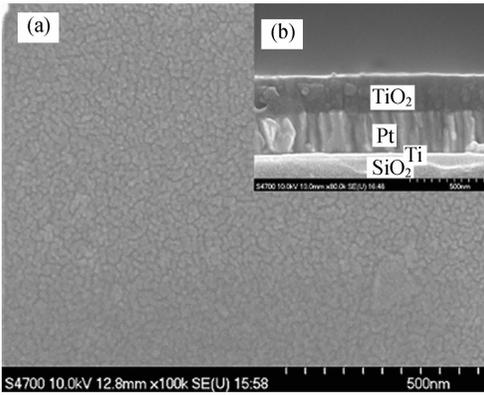


图 2 600℃、1Pa 条件下 TiO₂ 薄膜的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of TiO₂ films deposited at 600℃ and 1Pa oxygen ambient pressure
(a) Top view; (b) Cross section

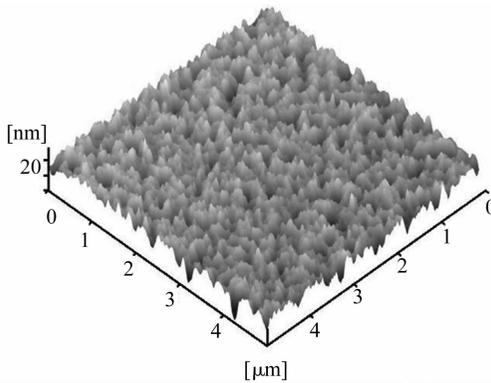


图 3 600℃、1Pa 条件下 TiO₂ 薄膜的 AFM 照片
Fig. 3 AFM image showing the surface (5μm × 5μm) of TiO₂ films deposited at 600℃ and 1Pa oxygen ambient pressure

得到了 Au/TiO₂/Pt 三明治结构. 通过电阻转变测试仪 (CHI627B) 对薄膜进行电学性能测试, 其测试结构示意图如图 4(a) 所示. 结果表明薄膜具有明显的单极性电阻转变特性(所谓单极性即是电阻转变过程与外加电压方向无关), 如图 4(b) 所示. 一个典型的电阻转变过程可描述为: 首先对高阻态的薄膜施加正向偏置电压(过程 1); 当电压增加到 2.9V 时, 电流突然变大, 薄膜由高阻态突变为低阻态(过程 2)即 SET 过程, 此时为了避免电流过大对薄膜造成破坏性击穿, 测试过程采用限流 (10⁻¹ A), 随着电压的增大电流不再发生变化; 断开电压, 此时薄膜保持低阻态; 重新对薄膜施加相同方向偏压(过程 3), 当电压增加到 1.2V 时, 电流突然变小, 薄膜由低阻态恢复至高阻态(过程 4), 即 RESET 过程. 综合测试结果, 薄膜的初始电阻约 145kΩ(测试电压 0.1V), 电阻转变倍率(即高低阻态阻值比)约 10⁴, 高阻态到低阻态的转变电压 (V_{Set}) 为 2.9V, 低阻态回到高阻态的转变电压 (V_{Reset}) 为 1.2V.

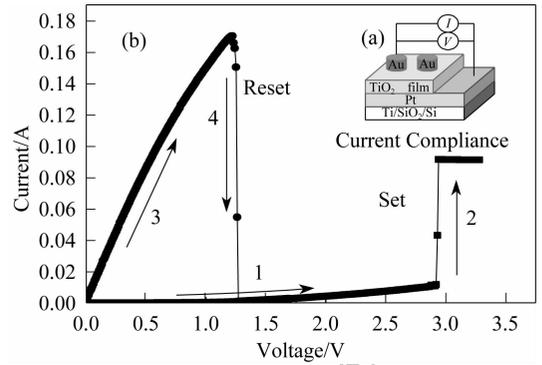


图 4 Au/TiO₂/Pt 结构测试示意图及典型 I-V 曲线图
Fig. 4 Schematic view of the Au/TiO₂/Pt structure used in the measurement and typical I-V characteristics

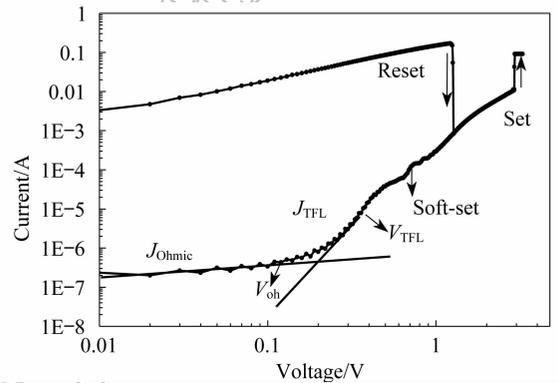


图 5 Au/TiO₂/Pt 结构 I-V 曲线双对数坐标图
Fig. 5 Typical I-V characteristics in double logarithmic plot of Au/TiO₂/Pt structure

为了进一步研究电阻转变特性产生机理, 分析了高/低阻态下薄膜的导电机理变化过程. 图 5 为图 4 所示 I-V 曲线的双对数坐标图, 从图中可看出, 高阻态时, 随着电压的增大, 薄膜导电过程比较复杂, 可分为两个过程: V_{oh} 表示导电过程表现以欧姆导电为主的截至电压. V_{TFL} 表示导电过程以空间电荷限制电流模型导电为主的截至电压, 电压从 0 ~ V_{oh} 时, 记 J_{Ohmic}, I-V 曲线基本上接近一条直线, 此时注入载流子浓度低于热效应产生的载流子浓度, 薄膜导电机理符合欧姆定律; 随着电压的增大, 注入载流子浓度逐渐增加而起主导作用, 在 V_{oh} ~ V_{TFL} 段, 记 J_{TFL}, 由于注入载流子速率大于载流子在薄膜体内传播速率, 而使得载流子在负极处聚集, 薄膜中浅陷阱填充限制电流^[14], 此时薄膜中的氧空位等就会在电场驱动下为获得电子而向负极方向移动, 在负极附近处聚集而形成丝导电通道起点. 随着电压的增大, 由于氧离子迁移促使丝导电通道向正极方向发展, 最终形成导致薄膜电阻大幅降低的丝导电通道^[15]. 在低阻态时, I-V 曲线接近一条直线, 为良好的欧姆导电机理, 随着电压的增大, 电流变大从而产生热效应而使得丝导电通道熔断, 电

阻回到高阻态.可以看出,薄膜的电阻转变行为与丝导电通道的产生与熔断有着密切的关系.

在导电通道形成初期,由于形成的丝导电通道的稳定性(允许通过的最大电流值大小)较差,电阻较大,当其连通到正极时,大电流产生热效应将导致其熔断,从而出现如图所示的软击穿(soft-set)现象,即电流突然增大,在 $I-V$ 曲线上出现一个小台阶.此后随着电压的增大,两极电荷积累量和电场强度逐渐增加,从而为高稳定丝导电通道的扩展提供了推动力.当电压大于 V_{set} 时,高稳定丝导电通道完全连接正负极,实现了 Set 过程.在这个过程中,软击穿时只是部分低稳定丝导电通道由于热效应的熔断,它跟 Reset 过程中高稳定丝导电通道的完全熔断不同,这与观察到的软击穿的电压小于重置触发电压 (V_{Reset}) 相符.通过以上研究,为进一步阐明电阻转变效应机理提供了新的线索,但丝导电通道产生和扩展的微观机制非常复杂,还尚待进一步深入研究.

3 结论

采用脉冲激光沉积法,在温度为 600°C 、 1Pa 氧分压条件下制备了纳米晶或非晶态的 TiO_2 薄膜.电阻转变测试结果表明,薄膜具有单极性的电阻转变特性,由高阻态转变到低阻态的电压为 2.9V ,低阻态转变到高阻态的电压为 1.2V ,高低阻态比值达到 10^4 .高阻态时的导电过程可用欧姆导电模型、空间电荷限制电流模型解释.在薄膜从高阻态向低阻态转变过程中存在软击穿现象,表明此过程中存在低稳定丝导电通道熔断的现象.软击穿电压明显低于重置电压,表明重置过程中发生了高稳定丝导电通道的熔断.

参考文献:

- [1] Dong R, Wang Q, Chen L D, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86** (17): 172107-1-3.
- [2] Asamitsu A, Tomioka Y, Kuwahara H, *et al.* *Nature*, 1997, **388** (3): 50-52.
- [3] Beck A, Bednorz J G, Gerber Ch, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(1): 139-141.
- [4] Watanabe Y, Bednorz J G, Bietsch A, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(23): 3738-3740.
- [5] Choi B J, Jeong D S, Kim S K, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2005, **98** (3): 033715-1-10.
- [6] Seo S, Lee M J, Seo D H, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85** (23): 5655-5657.
- [7] Shima H, Takano F, Yamai Y, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**(3): L57-L60.
- [8] Park K C, Basavaiah S. *J. Non-Cryst. Solids*, 1970, **2**: 284-291.
- [9] Choi B J, Choi S, Kim K M, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89** (1): 012906-1-3.
- [10] Rohde C, Choi B J, Jeong D S, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86** (26): 262907-1-3.
- [11] Jeong D S, Schroeder H, Waser R. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89** (8): 082909-1-3.
- [12] Kim K M, Choi B J, Hwang C S, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(24): 242906-1-3.
- [13] Inoue Isao H, Rozenberg M J. Strong electron correlation effects in non-volatile electronic memory devices. Proceedings for the Non-Volatile memory Technology Symposium, Dallas, Texas, 2005. P131-136.
- [14] Kim K M, Choi B J, Shin Y C, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91** (1): 012907-1-3.
- [15] Fujimoto M, Koyama H, Konagai M, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(22): 223509-1-3.