

Bi_2O_3 薄膜的制备及其电阻开关特性的研究

季振国¹, 王君杰¹, 毛启楠², 席俊华¹

(1. 杭州电子科技大学 电子材料与器件工艺实验室, 杭州 310018; 2. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 电阻式存储器由于具有众多的优点有望成为最有前景的下一代高速非挥发性存储器的选择之一. 实验利用射频磁控溅射法在重掺硅上沉积了 Bi_2O_3 薄膜, 并对该薄膜的结晶状态和 $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si/Al}$ 结构的电阻开关特性进行了研究. XRD 分析结果表明, 射频磁控溅射法沉积所得的 Bi_2O_3 薄膜结晶性能好, (201)取向明显. I - V 曲线测试结果表明, $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si/Al}$ 结构具有单极性电阻开关特性. 通过对不同厚度 Bi_2O_3 薄膜的 $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si/Al}$ 结构 I - V 特性比较发现, 随着薄膜厚度的增加, 电阻开关的 Forming、Set 和 Reset 阈值电压均随之增加. 对于 Bi_2O_3 薄膜厚度为 31.2 nm 的 $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si/Al}$ 结构, 其 Forming、Set 和 Reset 阈值电压均低于 4 V, 符合存储器低电压工作的要求.

关 键 词: Bi_2O_3 薄膜; 电阻开关特性; 薄膜厚度

中图分类号: O472; O484

文献标识码: A

Deposition of Bi_2O_3 Thin Films and Their Resistive Switching Characteristics

Ji Zhen-Guo¹, Wang Jun-Jie¹, Mao Qi-Nan², Xi Jun-Hua¹

(1. Laboratory of Electronic Materials and Devices, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. State Key Laboratory for Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Resistive random access memory (ReRAM) is one of the most promising candidates for next generation high speed nonvolatile memory devices. Bi_2O_3 thin films were deposited on heavily doped silicon wafer by RF magnetron sputtering, and the crystalline structure of the Bi_2O_3 thin films were characterized by XRD. The resistive switching characteristics of the $\text{Au/Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si/Al}$ structure and the dependence of the ReRAM behavior on the thickness of the Bi_2O_3 thin films were studied. XRD analysis shows that the Bi_2O_3 thin films have good crystalline quality with (201) preferential orientation, while I - V curves results indicate that Bi_2O_3 thin films exhibit reversible and steady unipolar resistive switching behaviors. It is further found that the forming voltages, set voltages, and reset voltages depend linearly on the thickness of Bi_2O_3 thin films, and for the device with the thickness of 31.2 nm, these three threshold voltages are all below 4 V, which meet the need of low voltage operation of the memories.

Key words: Bi_2O_3 thin film; resistive switching; thickness dependence

随着电子技术的飞速发展, 对存储器的性能提出了更高的要求, 如更高的速度、更高的密度、更低的功耗和非挥发性等. 目前商用的闪存(Flash)在非挥发性存储器领域占据了主导地位, 但是由于其存在存取速度慢, 很难取代高速度的随机存储器(RAM). 反过来, 目前 RAM 虽然速度很快, 但断电

后信息无法保存, 因此亟需发展一种兼具闪存的非挥发性和 RAM 高速度的新一代存储器. 目前正在研究的兼具非挥发性和高速度的新型存储器包括铁电存储器(FeRAM)、磁存储器(MRAM)、相变存储器(PRAM)和电阻式存储器(ReRAM)等. 在这些新型存储器当中, ReRAM 具有功耗低、存储密度大、

收稿日期: 2011-04-14; 收到修改稿日期: 2011-06-29

基金项目: 国家自然科学基金(61072015); 浙江省自然科学基金(Z4110503)

National Natural Science Foundation of China(61072015); Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Z4110503)

作者简介: 季振国(1961-), 男, 教授. E-mail: jizg@hdu.edu.cn

读写速度快、保持时间长、结构简单、尺寸小、制备工艺与传统 CMOS 工艺兼容性好等优势而被广泛研究^[1-6], 有望成为下一代通用新型存储器。

ReRAM 的信息存储是以薄膜材料的电阻能在高阻态(HRS)和低阻态(LRS)之间实现可逆转换为基本工作原理。早在 1962 年, Hickmott 等^[7]在研究 Al/Al₂O₃/Al 结构的 *I-V* 特性时发现, 当施加外电场时, 此结构的电阻会发生很大变化。由于受当时实验手段和需求等条件的限制, 直到 2000 年, 美国休斯顿大学的 Ignatiev 研究小组发现了 Pr_xCa_{1-x}MnO₃(PCMO)氧化物薄膜电阻开关特性后, 人们才开始投入大量的精力和财力对 ReRAM 进行研究^[8]。电阻开关特性存在于多种材料中, 如钙钛矿材料、有机材料、非晶硅、金属氧化物材料等, 其中二元金属氧化物由于成分简单、成本低以及 CMOS 工艺兼容性好等优点而渐渐引起人们的关注^[8]。目前研究较多的有 ZnO、NiO、TiO₂、CuO_x、Nb₂O₅、ZrO₂^[9-14]等, 但对 Bi₂O₃ 材料的电阻开关特性研究较少, Tulina 等^[15]曾报道 Ag/Bi/BiO_x/Ag 结构具有双极性的电阻开关现象。我国的铋资源十分丰富, 主要分布在湖南、广东、江西、云南四省, 目前已经探明的储量占世界总储量的 70% 以上^[16], 因此对基于 Bi₂O₃ 材料的电阻开关特性的研究及其应用是很有现实意义的。本工作采用反应射频磁控溅射法沉积 Bi₂O₃ 薄膜, 并研究其电阻开关特性。

1 实验

实验采用反应射频磁控溅射法沉积 Bi₂O₃ 薄膜, 以纯度为 99.99%, $\phi 50\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 金属铋为靶材, 用 n 型重掺(100)硅片为衬底(电阻率为 4~5 m Ω ·cm)。沉积前先将衬底用超声波在酒精中清洗, 然后用去离子水冲洗, 最后在氮气中干燥。沉积 Bi₂O₃ 薄膜前, 先用电子束蒸发沉积技术在重掺硅衬底背面沉积一层 Al 膜(约 200 nm)作为下电极, *I-V* 特性曲线测试时上电极直接为镀金的不锈钢探针, 即实验 ReRAM 器件的结构为 Au/Bi₂O₃/n⁺Si/Al。

溅射气体为高纯的氩气(99.999%), 反应气体为高纯氧气(99.999%), 沉积时氩气流量为 50 sccm, 氧气流量为 3 sccm。真空系统的背景压强为 3.2 $\times 10^{-4}$ Pa, 工作压强约为 0.5 Pa, 沉积时溅射功率为 30 W, 衬底温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 。为了探讨沉积工艺(薄膜厚度)对电阻开关特性的影响, 本课题组制作了一组厚度不同的样品, 沉积时间分别为 5、10、15、20、25、30 min。薄膜测量表明各样品的薄膜为 31.2、70.7、

104.3、140.6、175.3、212.8 nm。

利用 X 射线衍射仪测量 Bi₂O₃ 薄膜的结晶特性。通过电压扫描法测量流过 Au/Bi₂O₃/n⁺Si/Al 结构的电流来测量其电阻开关特性, 测量装置为自制的 *I-V* 特性测试仪, 所用接口卡为 12 位的 USB2130 多功能数据卡。通过美国 Filmetrics 的 F20 薄膜厚度测试仪测量了薄膜的厚度。

2 结果与讨论

2.1 Bi₂O₃ 薄膜的晶体结构

图 1 为沉积温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 沉积时间为 20 min 的 Bi₂O₃ 薄膜的 XRD 图谱, 从图中可以看到, 薄膜在 $2\theta=27.9^{\circ}$ 附近有一个很强的(201)晶面的衍射峰, 表明薄膜择优生长明显, 另外在 $2\theta=57.8^{\circ}$ 处还出现了较弱的(402)晶面衍射峰。

2.2 Bi₂O₃ 薄膜的电阻开关特性

对于电阻式存储器件而言, Bi₂O₃ 薄膜为绝缘体, 因此器件在第一次使用前呈高阻状态(HRS), 必须对器件进行预处理, 即进行所谓的形成过程。从零开始逐渐增加器件两端的偏压, 同时观测器件的电阻, 当电压达到某一值时, 器件的电阻突然减小, 此时器件由高阻态转换为低阻态(LRS), 这一过程称为 ReRAM 器件的形成过程(Forming)。形成过程结束后, 器件可以在偏压控制下正常地在高低阻之间切换, 其特性类似一个电阻开关。对 ReRAM 器件施加电压使其从 LRS 转换到 HRS 的过程就是复位过程(Reset), 而施加电压使其从 HRS 转换到 LRS 的过程称为设置过程(Set)^[17]。由于 ReRAM 器件低阻态时的电阻很小, 因此测试时必须串联一个电阻作为限流电阻以来保护 ReRAM 器件不被烧坏。在本实验的 *I-V* 测试装置中, Set 过程的限流电阻为 10 k Ω , Reset 过程的限流电阻为 200 Ω , 此限流电阻

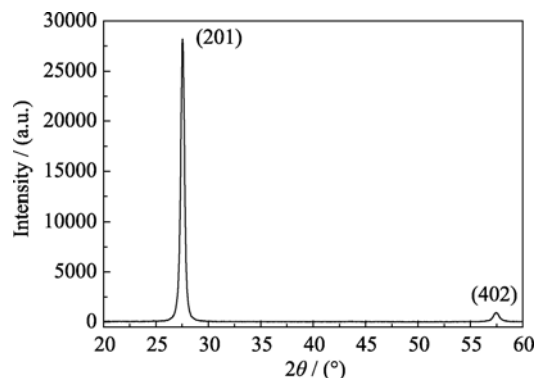


图 1 沉积 20 min 的 Bi₂O₃ 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of Bi₂O₃ thin film deposited for 20 min

同时用作流过 ReRAM 器件电流的采样电阻。

图 2 分别对应的是 Bi_2O_3 薄膜的 Forming、Reset 和 Set 过程的曲线, 从图中可以看到, 本实验制备得到的 $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si}/\text{Al}$ 器件具有明显的电阻开关特性, 且其电阻开关特性是单极性的, 即高低电阻状态的转换发生在相同的电压极性下。具有单极性电阻开关特性的材料, 其电阻开关的发生机制可用细丝理论进行解释^[18]。即当施加偏压时, 电场导致 Bi_2O_3 薄膜局部发生介电崩溃, 并在崩溃后形成微弱的导电路径, 也就是所谓的细丝, 此时 ReRAM 器件转换为低阻态。当再次施加电压时, 由于电流大部分集中在细丝上, 局部能量密度很高, 导致细丝由

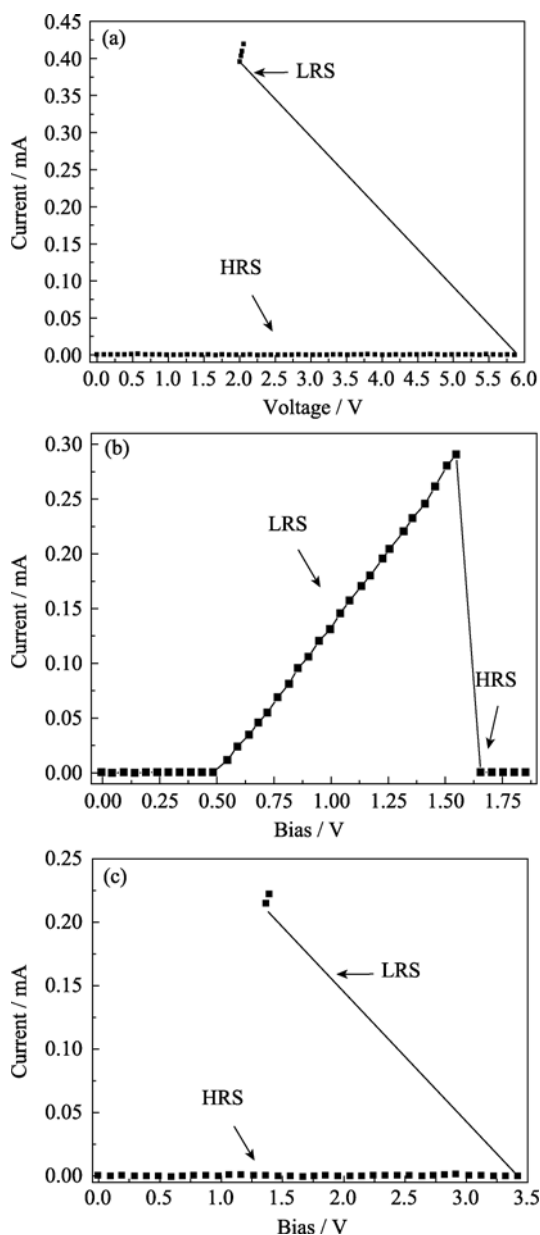


图 2 $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si}/\text{Al}$ 器件的 Forming (a), Reset (b) 和 Set (c) 过程

Fig. 2 Forming (a), Reset (b) and Set (c) process for an $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si}/\text{Al}$ device

于热效应被熔断, ReRAM 器件又回到高电阻状态。

另一个值得关注的是 $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si}/\text{Al}$ 结构的 ReRAM 击穿后的 LRS 状态外推到横坐标时不经过原点。对于这种情况, 可以认为可能是由于上下电极材料不同所致。首先, 在 $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si}/\text{Al}$ 结构中, 上下电极的功函数相差很大 (Au 和重掺 n 型硅), 由此导致 Bi_2O_3 薄膜两边在没有外界偏压时就已经存在接触电势差, 这种接触电势差的存在可能导致 I - V 曲线的横向偏移, 其情形类似于半导体材料的 C - V 特性曲线。其次, 当 ReRAM 处于 LRS 时, $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si}/\text{Al}$ 实际上可以简化为一个小电阻 (Bi_2O_3 薄膜) 和一个肖特基势垒的串联, 即低阻态的 Bi_2O_3 薄膜/ n - Si 接触, 因此导致 LRS 时 I - V 曲线不经过原点的情况。一般情况下, 文献报道的 ReRAM 的上下电极都是同种导电材料, 因此观测不到此现象。

2.3 薄膜厚度对电阻开关特性的影响

为了研究薄膜厚度对阈值电压的影响, 以及器件的最低工作电压, 本课题组对 Bi_2O_3 薄膜厚度分别为 31.2、70.7、104.3、140.6、175.3、212.8 nm 的样品进行了测试。通过测量样品的 I - V 曲线, 获得了 Forming、Set 和 Reset 电压随 Bi_2O_3 薄膜厚度的变化情况, 结果如图 3 所示, 由图可见, 这三种电压与薄膜厚度呈简单的线性关系。这是因为随着 Bi_2O_3 薄膜厚度的增加, 导致介质崩溃形成细丝以及破坏细丝所需要的电场强度也随之变大引起的。

从图 3 还可以看出, 对于薄膜厚度为 31.2 nm 的样品, 除 Forming 电压外, Set 和 Reset 电压均小于 4 V, 因此除了存储器初始化过程外, 基于 Bi_2O_3 薄膜的 ReRAM 器件完全可以在低于 4 V 的电压下工作。

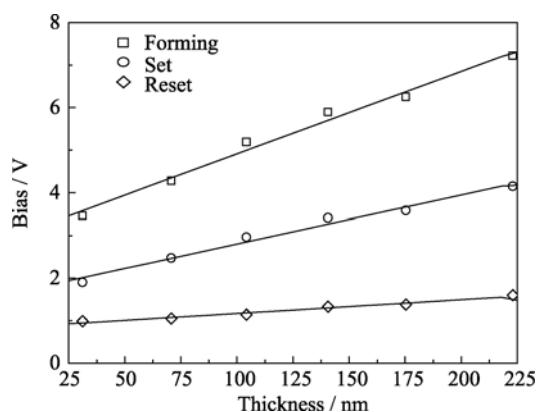


图 3 三个阈值电压与 Bi_2O_3 薄膜厚度的关系

Fig. 3 Dependences of threshold voltages on the thickness of Bi_2O_3 films

3 结论

以上实验结果表明, 利用射频磁控溅射法制备

的 Bi_2O_3 薄膜结晶性能良好, 而且具有(201)取向性. $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si}/\text{Al}$ 结构的器件具有单极性电阻开关特性, 其 Forming、Set 和 Reset 的阈值电压的大小与薄膜厚度有关, 三者随薄膜厚度的增加线性增大. 实际测试结果表明, 薄膜厚度为 31.2 nm 的器件的 Forming、Set 和 Reset 电压均小于 4 V, 因此基于 $\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{n}^+\text{Si}/\text{Al}$ 结构的 ReRAM 器件完全可以在低于 4 V 的电压下工作.

参考文献:

- [1] Ji Zhen-Guo. Non-volatile resistive random access memory based on oxide films. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 754.
- [2] Lee D, Choi H, Sim H, *et al.* Resistive switching of the non-stoichiometric zirconium oxide for nonvolatile memory applications. *IEEE Electron Dev. Lett.*, 2005, **26**(10): 719–721.
- [3] Fujimoto M, Koyama H, Hosoi Y, *et al.* High speed resistive switching of TiO_2/TiN nano-crystalline thin film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**(11): L310–L312.
- [4] Wu X, Zhou P, Li J, *et al.* Reproducible unipolar resistance switching in stoichiometric ZrO_2 films. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(18): 183507–1–3.
- [5] Lin C Y, Wu C Y, Lee T C, *et al.* Effect of top electrode material on resistive switching properties of ZrO_2 film memory devices. *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 2007, **28**(5): 366–368.
- [6] Seo S, Lee M J, Seo D H, *et al.* Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23): 5655–5667.
- [7] Hickmott T W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films. *Journal of Applied Physics*, 1962, **33**(9): 2669–2682.
- [8] 左青云, 刘明, 龙世兵, 等. 阻变存储器及其集成技术研究进展. 微电子学, 2009, **39**(4): 546–551.
- [9] Villafuerte M, Heluani S P, Juárez G, *et al.* Electric-pulse-induced reversible resistance in doped zinc oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(5): 052105–1–3.
- [10] Kim D C, Seo S, Ahn S E, *et al.* Electrical observations of filamentary conduction for the resistive memory switching in NiO films. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(20): 202102–1–3.
- [11] CAO Xun, LI Xiao-Min, YU Wei-Dong, *et al.* Study on the resistive switching behaviors of TiO_2 thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(1): 49–52.
- [12] Lina Y Y, Zhou P, Yin M, *et al.* Performance improvement of CuO_x RRAM for non-volatile applications. *ECS Transactions*, 2009, **18**(1): 281–286.
- [13] Sim H, Choi D, Lee D, *et al.* Resistance-switching characteristics of polycrystalline Nb_2O_5 for nonvolatile memory application. *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 2005, **26**(5): 292–294.
- [14] Lee D, Choi H, Sim H, *et al.* Resistance switching of the non-stoichiometric zirconium oxide for nonvolatile memory applications. *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 2005, **26**(10): 719–721.
- [15] Tulina N A, Yu I, Borisenko, *et al.* Bipolar resistive switching in heterostructures: bismuth oxide/normal metal. *Solid State Communications*, 2010, **150**: 2089–2092.
- [16] 任柏峰. 我国铋工业发展现状及对策. 世界有色金属, 1999(11): 10–13.
- [17] Daniele Ielmini. Reset-set instability in unipolar resistive-switching memory. *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 2010, **31**(6): 552–554.
- [18] Courtade L, Turquat C, Muller C, *et al.* Oxidation kinetics of Ni metallic films formation of NiO-based resistive switching structures. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(12): 4083–4092.