

退火温度对 TiO_2 基电阻开关器件性能的影响

李红霞, 季振国, 席俊华

(杭州电子科技大学 电子材料与器件工艺实验室, 杭州 310018)

摘 要: 采用直流磁控溅射法在 $\text{n}^+\text{-Si}$ 上制备了 TiO_2 薄膜, 采用电子束蒸发镀膜仪在 TiO_2 薄膜上沉积 Au 电极, 获得了 $\text{Au/TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ 结构的器件. 研究了退火温度对薄膜结晶性能及器件电阻开关特性的影响. $\text{Au/TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ 结构的器件具有单极性电阻开关特性, 置位(set)电压, 复位(reset)电压、reset 电流及功率的大小随退火温度的不同而不同, 并基于灯丝理论对器件的电阻开关效应的工作机理进行了探讨. 研究表明, 500°C 退火的器件具有良好的非易失性. 器件高低阻态的阻值比大于 10^3 , 其信息保持特性可达 10 年之久. 在读写次数为 100 次时, 器件仍具有电阻开关效应.

关 键 词: TiO_2 薄膜; 电阻开关; 退火温度

中图分类号: O472; O484 文献标识码: A

Effects of Annealing Temperatures on Resistive Switching Characteristics of TiO_2 Based ReRAM

LI Hong-Xia, JI Zhen-Guo, XI Jun-Hua

(Laboratory of Electronic Materials and Devices, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: TiO_2 thin films were deposited on heavily doped silicon wafer by DC magnetron sputtering and the Au electrodes were evaporated on $\text{TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ by electric beam evaporation to get $\text{Au/TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ structured resistive random access memory (ReRAM). The effects of annealing temperatures on the crystalline structure of the TiO_2 thin films and the resistive switching characteristics of the fabricated device were investigated. $\text{Au/TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ structured device exhibits reversible and steady unipolar resistive switching behaviors. The values of set voltage, reset voltage, reset current and reset power vary with the annealing temperatures. The resistive switching mechanism is discussed based on the filamentary model. The results reveal that the fabricated device annealed at 500°C has good nonvolatile property. The average ratio of resistances between high resistance state (HRS) and low resistance state (LRS) is larger than 10^3 and the devices could maintain a sufficient margin of memory for more than 10 years. The resistive switching characteristic is remained after 100 switching cycling tests.

Key words: TiO_2 thin film; resistive switching; annealing temperature

近年来, 日渐增长的便携设备的消费量使得非挥发性存储器市场得到了迅速扩大. 闪存作为主流的非挥发存储器, 已广泛地应用于便携设备的信息存储. 但是, 闪存利用电荷存储信息的方式将在

22 nm 及以下的 CMOS 工艺中遇到极大的挑战. 因此, 亟需一种兼具闪存的非挥发性和 RAM 高速度的新一代存储器. 铁电存储器(FerRAM)、磁阻存储器(MRAM)、相变存储器(PRAM)、电阻存储器(ReRAM)

收稿日期: 2012-01-30; 收到修改稿日期: 2012-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(61072015); 浙江省自然科学基金重点项目(ZZ4110503)

National Natural Science Foundation of China (61072015); Natural Science Foundation of Zhejiang Provincial (ZZ4110503)

作者简介: 李红霞(1978-), 女, 副教授. E-mail: hxli@hdu.edu.cn

通讯作者: 季振国, 教授. E-mail: jizg@hdu.edu.cn

等以非电荷方式存储信息的新型非挥发存储器受到了极大的关注. 其中, ReRAM 具有高速、低功耗、结构简单、可高密度集成等优点, 有望成为下一代非挥发性存储器^[1-6].

ReRAM 是基于 MIM 电容结构的, 其中 M 为金属或者导电能力很好的非金属, I 为绝缘层, 目前已研究的材料包括过渡金属氧化物、多元氧化物和有机化合物等. 其中, 过渡金属氧化物由于制备工艺简单, 制作成本相对较低, 因此, 很多人开始研究这类材料的 ReRAM. 目前已经在研究的该类氧化物主要有 TiO_2 、 NiO 、 Cu_2O 、 ZnO 、 ZrO_2 等等. TiO_2 是一种半导体材料, 具有很多特性, 得到广泛关注. 近年来 TiO_2 薄膜材料在 ReRAM 方面的研究吸引了人们极大地兴趣^[7-12]. Go 等^[13]采用原子层沉积法制备了 TiO_2 薄膜, 对 $\text{Pt/Si/TiO}_2/\text{Pt}$ 结构的电阻开关特性进行了研究. 结果表明, 当 Si 缓冲层的厚度在 0~15 nm 的范围内变化时, 器件的置位(set)、复位(reset)电压和高低电阻的比值基本不变, 当 Si 缓冲层的厚度为 20 nm 时, set 电压和高低阻态电阻的比值显著增大, 同时, 器件的可靠性和成品率都得到了较大的提高.

直接沉积在硅衬底上的过渡金属氧化物薄膜如果呈现出电阻开关特性, 由于它们与半导体工艺的通用性, 这将是具有重大意义的. Won 等^[14]采用原子层沉积的方法在 $\text{n}^+\text{-Si}$ 上沉积 TiO_2 薄膜, 对获得的 $\text{Pt/TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ 结构进行了研究. 结果表明, 当 Pt 和 TiO_2 的厚度分别为 100 和 38 nm 时, 在氧气气氛中进行退火, 退火温度在 100~500℃ 范围内时, 可以观察到电阻开关特性. 与 $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$ 结构的 ReRAM 相比, 直接用 $\text{n}^+\text{-Si}$ 为下电极的器件有更大的 set 和 reset 电压.

在薄膜制备工艺中, 通常采用后退火工艺来降低或消除薄膜内部的缺陷, 从而提高薄膜的质量. 本工作通过直流磁控溅射在 $\text{n}^+\text{-Si}$ 上沉积 TiO_2 薄膜, 制备了 $\text{Au/TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ 三明治结构的 ReRAM 器件, 详细研究了退火温度对其电阻开关特性的影响.

1 实验

实验采用直流磁控溅射法沉积 TiO_2 薄膜, 以纯度为 99.99%, $\phi 50 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的金属钛为靶材, 用 $(100)\text{n}^+\text{-Si}$ 为衬底(电阻率为 $0.004\sim 0.005 \Omega \cdot \text{cm}$). 沉积前衬底先用酒精超声波清洗, 然后用去离子水冲洗, 最后在氮气中干燥. 溅射气体为高纯的氩气(99.999%), 反应气体为高纯的氧气(99.999%), 沉积

时氩气流量为 80 sccm, 氧气流量为 20 sccm. 真空系统的背景压强为 $3.2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 工作压强约为 $1.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$, 沉积时溅射功率为 36 W, 沉积时间为 20 min. 为了探讨退火温度对电阻开关特性的影响, 对相同条件下沉积的样品在空气气氛中进行退火处理, 退火温度分别为 300℃、400℃、500℃及 600℃, 保温时间为 5 h. 为了测量薄膜的电学性能, 在电子束蒸发镀膜仪中将 $\phi 600 \mu\text{m}$ Au 电极通过不锈钢掩模板沉积在 TiO_2 薄膜上, 即实验制备 ReRAM 器件的结构为 $\text{Au/TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$.

利用 X 射线衍射仪测量 TiO_2 薄膜的结晶特性, 通过电压扫描法测量流过 $\text{Au/TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ 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. I - V 特性曲线测试时正偏压施加在 Au 上电极上, $\text{n}^+\text{-Si}$ 下电极接地. 实验采用台湾固纬 LCR-819 测试仪分别对器件高、低阻态的电阻值的信息保持特性及读写寿命进行了测试, 其测试温度保持在 25℃, 测试电压设为 0.5 V, 设定小电压的目的同样是保证在测试过程中不会改变电阻状态.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 薄膜厚度的测定

采用透明玻璃作为衬底, 相同参数下沉积 90 min TiO_2 薄膜的紫外-可见透射谱如图 1 所示. 结合 TiO_2 薄膜折射率随波长变化的关系图^[15], 可得 TiO_2 薄膜厚度的平均值为 402.7 nm, 可以算出 TiO_2 薄膜的沉积速率为 4.47 nm/min, 所以本实验中沉积 20 min 薄膜的厚度大约为 90 nm.

2.2 TiO_2 薄膜的晶体结构

图 2 为不同温度退火 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱, 由

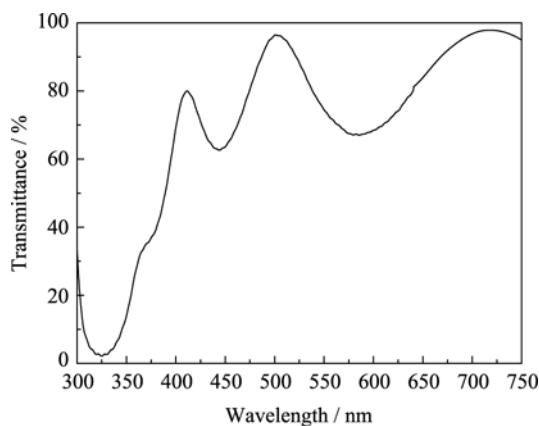


图 1 TiO_2 薄膜的紫外-可见光透射谱

Fig. 1 UV-Vis transmittance spectrum of TiO_2 films deposited for 90 min

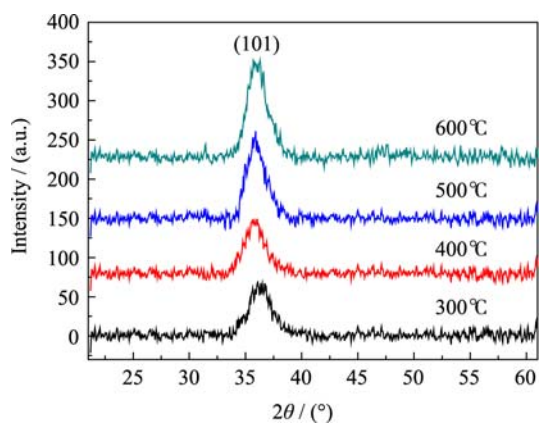


图 2 不同温度退火的 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 thin films annealed at different temperatures

图可知, 不同温度退火的 TiO_2 薄膜的衍射峰位都在 36° 左右, 均为四方晶系的金红石. 图中没有出现其它衍射峰, 说明不同退火温度下制备的 TiO_2 薄膜都沿着(101)面取向生长. 随着退火温度的上升, 薄膜的结晶质量变好, 薄膜的取向性也得到进一步加强, 并在 600°C 退火下达到最大. 在较高的退火温度下, 薄膜中的原子具有更高的能量移动到晶格位置, 有

助于晶体质量的提高.

2.3 TiO_2 薄膜的电阻开关特性

经过形成(Forming)过程后, 分别对不同温度退火的 TiO_2 基 ReRAM 的电阻开关特性进行研究, 其 I - V 特性曲线图如图 3 所示. 从图 3 可以看到, 制备的 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ 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. 由文献可知, 绝大部分二元金属氧化物基 ReRAM, 其电阻开关的发生机制可用灯丝理论进行解释^[8]. 即当施加偏压时, 电场导致薄膜局部发生介电崩溃, 并在崩溃后形成微弱的导电通路, 即所谓的灯丝, 此时, 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灯丝上, 局部能量密度很高, 导致灯丝由于热效应被熔断, 器件又回到高阻态.

为了便于分析, 把不同温度退火的器件 set 及 reset 过程中的相关数值制成表格, 如表 1 所示. 对比未退火处理器件的 I - V 特性, 可以发现, 在 300°C 、 400°C 下退火处理的 TiO_2 样品的 reset 电流较之未进行退火处理的样品变化很小, 而经过 500°C 退火处

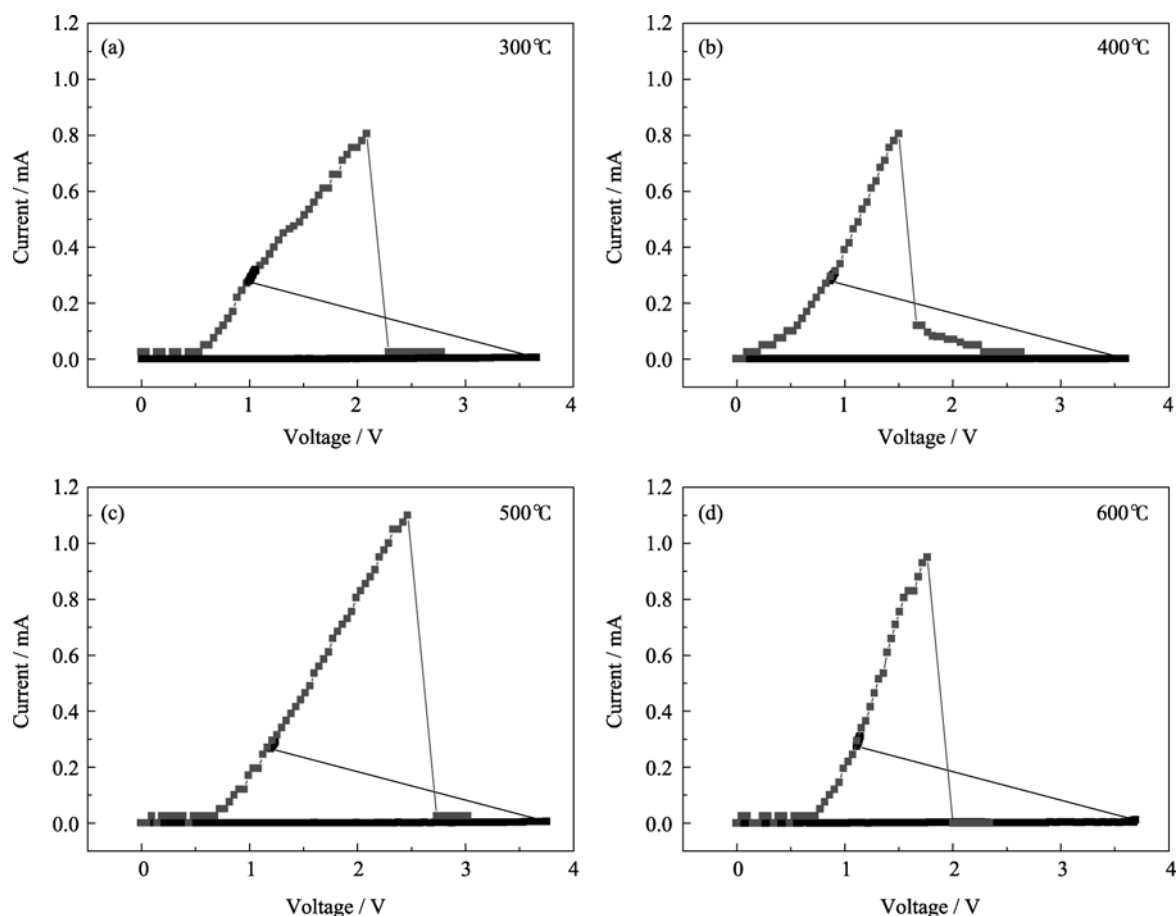


图 3 不同温度退火 $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ 器件的 I - V 特性曲线

Fig. 3 I - V characteristics of $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ devices as functions of annealing temperatures

表 1 不同温度退火 Au/TiO₂/n⁺-Si 器件的 set 电压, reset 电压、电流及功率

Table 1 Values of V_{SET} , V_{RESET} , I_{RESET} and P_{RESET} of Au/TiO₂/n⁺-Si devices annealed at different temperatures

Annealing temperatures/°C	V_{SET}/V	$V_{\text{RESET}}/\text{V}$	$I_{\text{RESET}}/\text{mA}$	$P_{\text{RESET}}/\text{mW}$
RT	3.510	2.520	0.830	2.0916
300	3.657	2.085	0.805	1.6784
400	3.599	2.236	0.805	1.7999
500	3.755	2.466	1.100	2.7126
600	3.691	2.002	0.95	1.9019

理的样品, 其 reset 电流增大, 这是由于退火处理过程能够使原子获得足够的能量重新迁移到更合适的晶体位置, 即找到能量最低的位置, 从而使薄膜的结晶质量变好, 缺陷减少. 对于氧空位而言, 由于退火处理是在空气氛围下进行, 在较低的退火温度下, 氧逐渐扩散到 TiO₂ 薄膜中, 薄膜中的氧含量增加, 导致 TiO₂ 薄膜中氧空位的数量随之稍有减少, 在较高的退火温度下, 氧在较高能量下易发生解吸, 反而产生较多的氧空位. 结合灯丝理论, 可以认为当退火温度较低时, 氧空位较少, 其在外加电压下形成的灯丝也就相对较细, 需要较少的能量就能把灯丝熔断, 也就是 reset 电流较小; 而退火温度较高时, 氧空位由于解吸作用而增多, 导致形成的灯丝较粗, 从而需要的能量较多, 相应的电流也较大. 因此, 与常温制备的样品相比, 在 300℃ 和 400℃ 退火的样品具有更小的 reset 功率, 而 500℃ 退火的样品具有较高的 reset 电流和 reset 功率. 表 1 显示, 在 600℃ 退火的样品的 reset 电流出现下降. 结合 Kim 等^[16]研究退火温度对 TiO₂ 薄膜粗糙度的影响, 可以认为 600℃ 退火样品的表面粗糙度较大, 其漏电流较大, 从而导致 reset 电流下降.

2.4 退火温度对器件高低阻态电阻值的影响

图 4 给出了不同温度退火器件的高低阻态电阻值及其高低阻值比, 由图 4 可知, 随着退火温度的升高, 器件的高阻态电阻值不断增大, 而低阻态电阻值基本保持不变. 随着退火温度的升高, 薄膜结晶质量变好, 晶粒间界减少, 相当于减少了氧空位的迁移通道, 同时, 随着结晶质量的改善, 薄膜中的氧空位减少, 使得相同条件下薄膜中较难形成导电灯丝, 因此, 器件的高阻态电阻值随着退火温度的升高而不断增大. 而低阻态电阻值则主要取决于形成导电灯丝的电阻率, 因此其阻值基本不受退火温度的影响. 但是, 当退火温度为 600℃ 时, 其高低

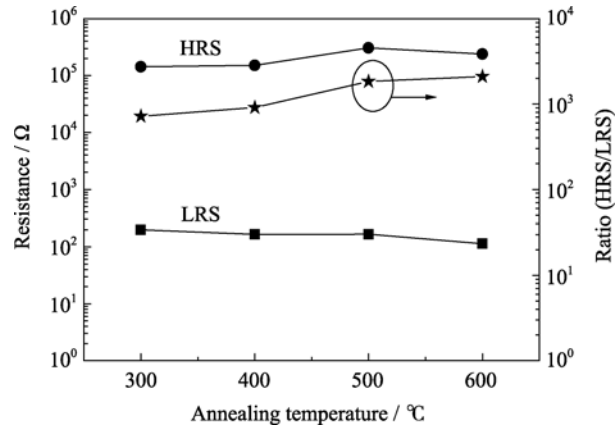


图 4 不同温度退火器件的高、低阻态电阻值及其高低阻值比
Fig. 4 Resistances in high and low resistance states and the ratio between HRS and LRS resistances of Au/TiO₂/n⁺-Si devices as functions of different annealing temperatures

阻态的电阻值开始下降. 这是由于温度过高时, 薄膜表面粗糙度增大^[16], 导致漏电流增大而引起电阻值下降, 具体原因还有待进一步探讨. 另外, 从图 4 还可以看出, 随着退火温度的升高, 高低阻态阻值比逐渐增加, 其比值大于 10³.

2.5 器件信息保持特性及读写寿命研究

图 5 为 500℃ 退火后 Au/TiO₂/n⁺-Si 器件电阻态保持特性测试图, 由图可知, 高阻态电阻值大约为 300 kΩ, 低阻态电阻值大约为 200 Ω, 高低阻态电阻的比值的数量级在 10³ 以上. 通过外推法可以看到, 器件的信息保持特性可达 10 年之久, 这表明在没有施加外部电压时, 器件具有良好的非易失性, 有希望成为新型非挥发性存储器.

实验对 Au/TiO₂/n⁺-Si 器件进行多次循环 I - V 测试, 以观察其读写寿命. 结果发现, 在开关 100 次时, 器件都能正常发生电阻开关效应, 且性能没有明显变化, 这表明器件具有较好的开关重复能力. 这里

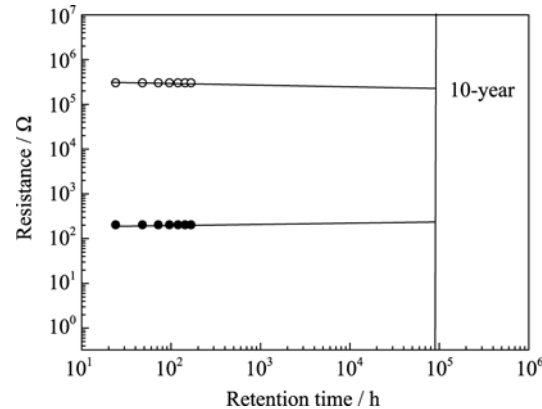


图 5 500℃ 退火 Au/TiO₂/n⁺-Si 器件信息保持特性
Fig. 5 Retention time of HRS and LRS in Au/TiO₂/n⁺-Si device annealed at 500℃

需要说明的是, 由于制备和测试条件的问题, 当转换次数提高到 120 次时, 器件的电阻开关特性开始变差, set 电压小于 reset 电压. Yoshida 等^[17]在研究 TiO₂ 薄膜电阻开关器件重复性能时, 发现 TiO₂ 薄膜器件在经过 2×10^6 次后, 仍能拥有电阻开关特性, 可见 TiO₂ 材料具有较好的电阻开关特性.

3 结论

本工作主要研究了退火温度对 TiO₂ 基电阻开关器件性能的影响. 随着退火温度的升高, TiO₂ 薄膜的衍射峰强度逐渐增强, 后续退火处理提高了 TiO₂ 薄膜的结晶质量. Au/TiO₂/n⁺-Si 结构的 ReRAM 器件具有单极性电阻开关特性, set 电压, reset 电压、reset 电流及功率的大小随退火温度的不同而不同, 500℃退火的样品具有较高的 reset 电流和 reset 功率. 器件高低阻态电阻的比值的数量级在 10^3 以上, 且器件的信息保持特性可达 10 年之久, 器件具有良好的非易失性. 同时, 对 Au/TiO₂/n⁺-Si 器件的读写寿命的测试结果表明, 在开关 100 次时, 器件具有良好的电阻开关效应.

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 S Y, Kim K. Prospects of Emerging New Memory Technologies. IEEE International Conference on Integrated Circuit Design and Technology, 2004: 45–51.
- [3] Satoh S, Hemink G J, Hatakeyama F, *et al.* Stress induced leakage current of tunnel oxide derived from flash memory read-disturb characteristics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1998, **45(2)**: 482–486.
- [4] Ielmini D, Spinelli A S, Lacaita A L, *et al.* A statistical model for SILC in flash memories. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2002, **49(11)**: 1955–1961.
- [5] Ielmini D. Reliability issues and modeling of flash and post-flash memory. *Microelectronic Engineering*, 2009, **86(7/8/9)**: 1870–1875.
- [6] PAN Feng. Resistance Random Access Memory (ReRAM) is Potential to be the Next-generation Universal Memory. *Science Times*, 2008-12-4.
- [7] Rohde C, Choi B J, Jeong D S, *et al.* Identification of a determining parameter for resistive switching of TiO₂ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86(26)**: 262907–1–3.
- [8] Jeong D S, Schroeder H, Waser R. Coexistence of bipolar and unipolar resistive switching behaviors in a Pt/TiO₂/Pt stack. *electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, **10(8)**: 51–53.
- [9] Fujimoto M, Koyama H, Konagai M, *et al.* TiO₂ anatase nanolayer on TiN thin film exhibiting high-speed bipolar resistive switching. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89(22)**: 223509–1–3.
- [10] Kim K M, Choi B J, Jeong D S, *et al.* Influence of carrier injection on resistive switching of TiO₂ thin films with Pt electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89(16)**: 162912–1–3.
- [11] Kim K M, Choi B J, Hwang C S, *et al.* Localized switching mechanism in resistive switching of atomic-layer-deposited TiO₂ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90(24)**: 242906–1–3.
- [12] Kim W G, Rhee S W. Effect of the top electrode material on the resistive switching of TiO₂ thin film. *Microelectronic Engineering*, 2010, **87(2)**: 98–103.
- [13] Go S, Jeong K, Lee K, *et al.* Effects of Si interlayer on resistance switching of Pt/Si/TiO₂/Pt structures. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2009, **27(5)**: 2175–2181.
- [14] Won S, Go S, Lee K, *et al.* Resistive switching properties of Pt/TiO₂/n⁺-Si ReRAM for nonvolatile memory application. *Electron. Mater. Lett.*, 2009, **5(1)**: 29–33.
- [15] Li Z G, Wu Y X, Miyake S. Metallic sputtering growth of high quality anatase phase TiO₂ films by inductively coupled plasma assisted DC reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 2009, **203(23)**: 3661–3668.
- [16] Kim Wan-Gee, Rhee Shi-Woo. Effect of post annealing on the resistive switching of TiO₂ thin film. *Microelectronic Engineering*, 2009, **86(11)**: 2153–2156.
- [17] Yoshida C, Tsunoda K, Noshiro H, *et al.* High speed resistive switching in Pt/TiO₂/TiN film for nonvolatile memory application. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91(22)**: 223510–1–3.