

# 基于氩等离子处理的阻变氧空位调控探讨

徐文彬<sup>1</sup>, 任高潮<sup>2</sup>

(1. 集美大学信息工程学院, 福建 厦门 361021, 2. 浙江大学信电系, 浙江 杭州 310027)

[摘要] 以氩气等离子处理为优化工艺, 通过其对 ZnO 阻变薄膜中氧空位缺陷的影响, 来改进 ZnO 薄膜阻变特性。等离子处理范围减小和处理时间延长有助于阻变特性的稳定, 以及阻变工作电压的降低。为了降低阻变工作电压及抑制随机性, 最终确定的等离子处理条件是时间不超过 45 min, 处理范围介于 0.8 mm × 0.8 mm 和 0.9 mm × 0.9 mm 之间。主要的阻变工作电压均在 3 V 以下, 适合低功耗器件应用。并结合处理条件和表面粗糙度等测试结果进行了讨论。

[关键词] 氧空位; 等离子; 阻变; ZnO; 无电形成

[中图分类号] TN 604

## Oxygen Vacancy Regulation of Resistive Switching Properties Based on Argon Plasma Treatment

XU Wenbin<sup>1</sup>, REN Gaochao<sup>2</sup>

(1. College of Information Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Department of Information Science & Electronics Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** In this paper, argon plasma treatment is used to optimize the process to improve the resistance properties of zinc oxide film by affecting the oxygen vacancy defects in zinc oxide film. The decrease of plasma treatment range and the prolongation of treatment time contribute to the stability of resistance characteristics and the reduction of resistance operating voltage. In order to reduce the resistance voltage and restrain the randomness, the final plasma treatment conditions are determined to be less than 45 minutes, and the treatment range is between 0.8 mm × 0.8 mm and 0.9 mm × 0.9 mm. The main resistance operating voltage is below 3 V, which is suitable for low power devices. At the same time, the treatment conditions and surface roughness test results are discussed.

**Keywords:** oxygen vacancies; plasma; resistive switching; ZnO; forming-free

## 0 引言

为了应对下一代半导体技术的发展要求, 阻变存储器正成为当前存储技术研究的焦点之一<sup>[1-12]</sup>。阻变存储器工作特性与导电细丝密切相关, 通常情况下导电细丝以氧空位等缺陷为基础, 辅以一定的电形成电压而生成, 并在电学特征上表现为阻变层高阻态 (high resistive state, HRS) 向低阻态 (low resistive state, LRS) 的转变。当氧空位数量增加到一定程度时有可能出现无需电形成电压的情况

[收稿日期] 2019-04-25

[基金项目] 福建省教育厅基金项目 (JAT170323); 福建省自然科学基金项目 (2019J01717)

[作者简介] 徐文彬 (1980—), 男, 讲师, 现主要从事薄膜电子技术领域的教学及科研。E-mail: zuyinxwb@163.com

(初始状态为低阻态, 即为无电形成 (free forming, FF) 特征)。无电形成的阻变存储器具有更突出的应用优势, 但其稳定出现的条件及氧空位数量增加后是否会导致阻变失效 (resistive switching failure, RSF) 等问题尚无定论, 而阻变特性的改善也同阻变材料中氧空位紧密相关<sup>[3-9]</sup>。因此调控氧空位就是一种扩展阻变材料应用范围和改善阻变特性的有效途径。不少报道从存储器结构、材料掺杂等方面入手<sup>[4-10]</sup>, 通过调控氧空位有效提高了阻变性能, 但在更具普遍性的低温调控工艺方面, 仍有较大改进空间。

等离子处理是一种有低温工艺优势的氧空位调控措施, 且材料适应性较广。在相关报道中<sup>[13-19]</sup>, 经过等离子处理的薄膜取得了包括无电形成阻变特征在内的改善, 但对于等离子处理范围、处理时间及阻变工作电压等关键因素缺乏系统讨论。为此, 本文以氩气等离子处理后的 ZnO 薄膜为研究对象, 讨论了在不同工艺条件下, 薄膜阻变初始状态、阻变过程和阻变工作电压的变化, 为改善阻变存储器的性能奠定基础。

## 1 实验过程

ZnO 薄膜通过射频磁控溅射法沉积得到, 所用靶材为纯度 99.99% 的氧化锌溅射靶材, 溅射气氛为氩气, 气压 0.5 Pa, 溅射功率 150 W。在 Si 衬底上溅射制备 Cr/Cu/Cr 膜系作阻变存储器的底电极, 完成 ZnO 薄膜沉积后, 继续在通氧气氛下进行阻变膜的沉积后退火, 以保证阻变材料层在初始状态下的本底缺陷尽可能少。再对退火后 ZnO 薄膜进行原位表面氩等离子处理 (气氛为氩气, 气压 0.5 Pa, 功率 100 W)。实验中通过掩模版的作用, 使能够作用到 ZnO 层的等离子处理范围受到掩模孔洞的限制。实验系列包含了无掩模版处理的样片组 A1、A2 (处理范围均为 1.2 mm × 1.2 mm) 和处理面积逐步缩小的 S1 - S4 掩模处理组 (处理范围分别为 S1: 1.0 mm × 1.0 mm, S2: 0.9 mm × 0.9 mm, S3: 0.8 mm × 0.8 mm, S4: 0.7 mm × 0.7 mm)。处理结束后, 撤除掩模版, 继续上电极制备, 制备工艺和底电极相同, 且电极面积均为 1.2 mm × 1.2 mm。阻变存储器制备完成后, 继续在 Keithley 半导体测试平台上进行漏电特性测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻变初始状态

图 1 为无掩模处理 A1 组试样中具有阻变特征的漏电曲线, 分别对应了 15, 30, 45, 60 min 的表面氩等离子处理时间。从初始状态来说, 15 min 和 45 min 处理后的试样均为高阻态, 并随着扫描电压的增加分别在 2.8 V 和 2.3 V 附近完成了电形成过程, 进入低阻态。与此相反的是 30 min 和 60 min 处理后的试样, 二者并无电形成过程, 最初状态就表现为低阻态, 并在 2.1 V 和 1.5 V 左右完成了复位操作, 进入高阻态, 显示了阻变特性的有效性。已有诸多研究<sup>[13-21]</sup>指出, 金属氧化物之阻变性能主要受氧空位影响。典型的高阻值初始状态对应于阻变层中氧空位浓度较低的情况, 需要电场的辅助才能在阻变膜层中形成导电细丝; 而无电形成过程则对应于初始氧空位浓度较高的情况, 无需电场辅助就可形成导电细丝。

设置相同条件的 A1 和 A2 组主要用于验证无电形成特征的可重复性。氩等离子处理时间延长后, 氧空位浓度也随之增长, 因此处理 30 min 后 A1 组就出现了无电形成特征, 而 45 min 后并无此特征出现, 直到 60 min 后再次出现, 但当处理时间延长到 75 min 后 A1 组出现了阻变失效现象, 即高低阻态无法转换的情况。说明氩等离子处理工艺在引入氧空位缺陷的同时, 也能起到改善膜层质量的作用。A1 组在氩等离子处理 45 min 后, 接近于相互平衡, 膜层质量提升导致无电形成特征消失, 初始状态又转为高阻态; 当处理时间延长到 60 min 后, 引入氧空位及破坏膜层的作用又趋主要, 从而再次出现无电形成特征; 在处理 75 min 后阻变导电细丝中的氧空位浓度将高于产生无电形成特征所需的氧空位浓度, 但此时较高的氧空位浓度也使导电细丝无法再次断裂而重回高阻状态, 因而导致阻变失效。

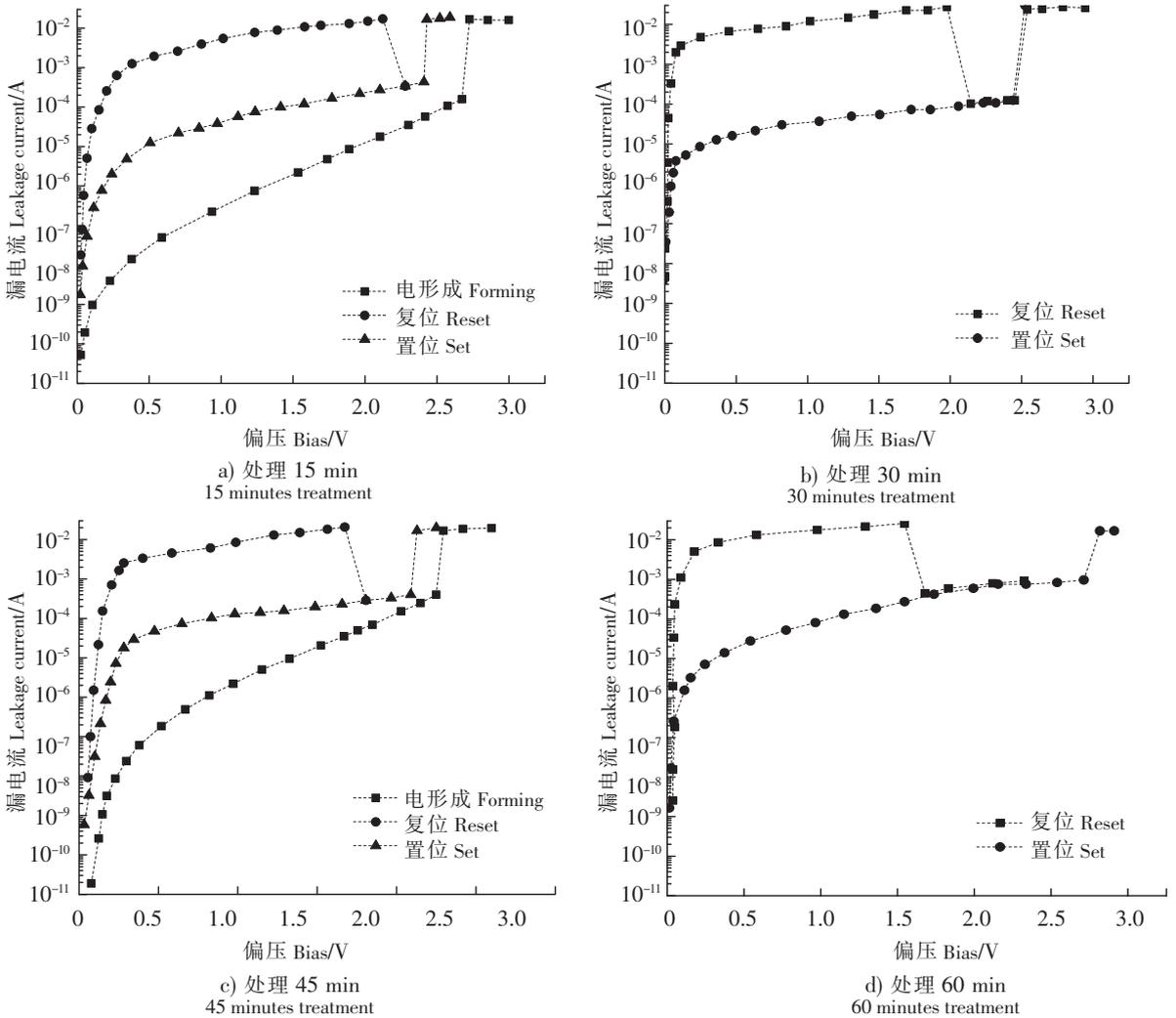


图 1 不同时间氩等离子处理后无掩模组 ZnO 薄膜漏电特性比较

Fig.1 Comparison of leakage current characteristics of maskless ZnO films treated by argon plasma at different time

表 1 更全面地比较了氩等离子处理范围和处理时间对试样初始状态的影响。作为无掩模组随机性较大的佐证, 在 A2 组实验中并没有出现无电形成特征, 而是在 60 min 处理后直接出现需要更高氧空位浓度的阻变失效。无电形成特征出现的随机性, 除了受等离子处理双重作用影响外, 沉积后退火处理造成的膜层表面局部粗糙度增加, 也可能在等离子作用下放大膜层表面不均匀性, 导致局部氧空位浓度剧增, 并表现为随机出现的无电形成或阻变失效特征。上述情况表明, 在无电形成特征随机性影响下, 仅通过延长处理时间来促成无电形成特征也可能导致阻变失效, 类似情况在面积缩小后的掩膜处理组中则受到了抑制。

表 1 初始状态比较(初始状态为低阻态即对应阻变无电形成特征)

Tab. 1 Comparison of initial state(the initial state of low resistance state corresponding to the forming-free characteristic)

试样 Sample	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min
A1	高阻态 (HRS)	低阻态 (LRS)	高阻态 (HRS)	低阻态 (LRS)	阻变失效 (RSF)
A2	高阻态 (HRS)	高阻态 (HRS)	高阻态 (HRS)	阻变失效 (RSF)	阻变失效 (RSF)
S1	高阻态 (HRS)	高阻态 (HRS)	高阻态 (HRS)	低阻态 (LRS)	阻变失效 (RSF)
S2	高阻态 (HRS)	高阻态 (HRS)	低阻态 (LRS)	阻变失效 (RSF)	阻变失效 (RSF)
S3	高阻态 (HRS)	高阻态 (HRS)	低阻态 (LRS)	阻变失效 (RSF)	阻变失效 (RSF)
S4	高阻态 (HRS)	低阻态 (LRS)	阻变失效 (RSF)	阻变失效 (RSF)	阻变失效 (RSF)

掩模处理组的结果 (见表 1) 显示: 随着处理范围减小, 无电形成特征出现的门槛依次下降。S1 试样在处理 60 min 后陆续出现无电形成和阻变失效, 相同的情况在 S2 和 S3 试样中是 45 min 后出现, 在 S4 试样中则进一步降低到了 30 min。说明随着处理面积减小, 阻变层均匀性得到改善, 导电细丝更易形成, 随机性也得到抑制。

## 2.2 阻变置位及复位

表 2 给出了各条件下 (不含 60 min 和 75 min 阻变失效为主的情况) 置位电压的比较结果, 除了无电形成状态, 各试验组均出现了随着处理时间延长和处理面积下降, 置位电压随之下降的规律。结合图 1 分析可认为这一变化规律也和氧空位浓度相关。随着处理时间的增加, 氧空位浓度增加, 相应的导电通道更容易恢复, 置位电压随之减小。但由于氩等离子处理作用是集中在一定处理范围内的, 在其面积减小之后, 等离子作用的均匀性得到改善, 氧空位的局部集中度因而提高。这就带来两方面效果, 一是在处理范围内的导电细丝将更加容易形成, 二是进入工作状态后以氧空位为基础的导电细丝更容易恢复, 并直接表现为置位电压的降低。

表 2 还给出了复位电压的比较结果, 复位电压首先受限于相同条件下的置位电压, 即复位电压应小于置位电压。从表 2 结果来看, 置位电压越低, 对应的复位电压相对于置位电压的降低量也越小。如前所述较低的置位电压可以解释为较高的氧空位集中度, 但较高的氧空位集中度也使得复位过程中导电细丝不容易发生断裂, 因而就需要更高的复位电压。

表 2 置位电压和复位电压比较

Tab. 2 Comparison of setting voltage and reset voltage

V

电压类别 Kinds of voltage	处理时间 Treatment time	A1	A2	S1	S2	S3	S4
置位电压 Setting voltage	15 min	2.5	2.5	2.2	1.8	1.5	1.4
	30 min	无电形成 (FF)	2.6	2.1	1.9	1.6	无电形成 (FF)
	45 min	2.1	1.9	1.9	无电形成 (FF)	无电形成 (FF)	阻变失效 (RSF)
复位电压 Reset voltage	15 min	2.2	2.1	1.9	1.6	1.4	1.3
	30 min	2.1	2.3	1.9	1.8	1.5	1.2
	45 min	2.0	2.1	1.7	1.7	1.5	1.3

## 2.3 薄膜表面粗糙度

氩气氛下非氧离子的轰击作用是阻变层中氧空位浓度增加的重要因素, 同时也造成阻变膜层表面粗糙度的增加, 甚至会超过沉积后退火对膜层的影响。图 2 是根据原子力显微镜测试数据所绘制的阻变层表面粗糙度 RMS (nm) 变化曲线。从时间角度来看, 等离子处理时间增加后, 氩离子的轰击作用得到延长, 因而膜层粗糙度也显著增加。相应条件下的阻变置位电压逐步下降, 说明处理时间延长后阻变层中氧空位数量增加。

而在处理范围方面, 粗糙度的变化可分为三个部分。第一部分包含 A1、A2 无掩模处理组和 S1 掩模处理组。在 A1、A2 无掩模处理组部分, 粗糙度变化不大, 但其粗糙度均高于处理面积更小的 S1 试样, 且处理时间的影响也弱于 S1, 这说明对无掩模处理组来说等离子处理的影响相对较小。在仅有处理范围不同 (A1, A2 与 S1 比较) 的工艺条件下, 这种影响的差异说明等离子体功率输出在无掩模处理条件下无法完成阻抗匹配, 阻变膜层只能接受到一部分等离子功率。这部分等离子功率配合退火后膜层的不均匀性使得无掩模处理试样的阻变层粗糙度较大。另一方面, 从表 2 数据来看, A1、A2 的置位电压要显著高于 S1 ~ S4 等掩模处理试样, 说明无掩模处理组的氧空位浓度要低于掩模组, 掩模组试样中氩等离子处理的影响在加强, 相应的耦合等离子功率在增大。因此, 从置位电压比较结果来看, S1 试样所接收的等离子功率将大于无掩模试样 A1、A2 所接收的等离子功率。而从图 2 结果来看, S1 试样相较于 A1、A2 更低的表面粗糙度则说明, 在 S1 试样中氩等离子处理的修复作用要大

于破坏作用,相应的氧空位浓度也较低。这一点可通过表2中S1试样相较于其他掩模试样较高的置位电压得到进一步体现。

第二部分为S2和S3掩模处理组。处理面积减小后,氩等离子体和阻变层之间的阻抗匹配得到改善。当耦合功率进一步增加后,在氩气氛下的等离子处理转以引入缺陷的破坏作用为主。因此在这一区间,粗糙度有显著的提高。受此影响,置位电压随之下降,说明此时的氧空位浓度有进一步提高,并且是来源于等离子处理引入的氧空位。

第三部分,即最后的S4掩模处理组,则表现出了一种粗糙度趋于饱和的特征。说明等离子处理在此受到了限制,这是由于处理范围减小后,等离子无法深入内部,阻抗再次处于失配状态,所以其作用也出现了饱和。因此,当处理面积进一步减小为 $0.7\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$ ,粗糙度的增长就进入一种饱和状态,即S4试样的粗糙度相对于S3试样来说并无显著变化。

对比图2和表2可以认为,RMS与氧空位浓度是相互关联的,RMS粗糙度增加的同时,受氧空位浓度影响的阻变置位电压也在相应地下降。因此可以认为S2和S3定义了本实验条件下处理面积和膜层粗糙度(氧空位浓度)之间线性关系的区间。

综合来看,为了降低阻变工作电压,并提高阻变无电形成特征出现的概率,等离子处理范围应该介于 $0.8\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ (S3)和 $0.9\text{ mm} \times 0.9\text{ mm}$ (S2)之间,同时,为了避免进一步延长后出现阻变失效,等离子处理时间应不超过45 min。

### 3 结论

本文研究了氩等离子处理对ZnO薄膜阻变性能的影响。随着处理时间的延长,氧空位浓度增加,会导致阻变无电形成特征的出现,但它有一定的随机性,并可能转为阻变失效。等离子处理范围的减小有助于抑制其随机性,降低无电形成阻变效应的出现门槛。类似的影响也表现在阻变置位及复位过程中。在阻变置位过程中,处理时间延长和处理范围减小带来了氧空位浓度提高,从而降低阻变置位电压。在复位过程中,较高的氧空位浓度则对应于更为稳定的导电细丝,使得复位电压和置位电压之间差值减小。这在一定程度上稳定了复位电压。结合阻变电特性和阻变膜层粗糙度数据,最终确定的等离子处理条件是时间不超过45 min,处理范围介于 $0.8\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$ 和 $0.9\text{ mm} \times 0.9\text{ mm}$ 之间。本文中主要的置位电压及复位电压均在3V以下,适合低功耗器件应用,为阻变性能的进一步优化奠定了基础。

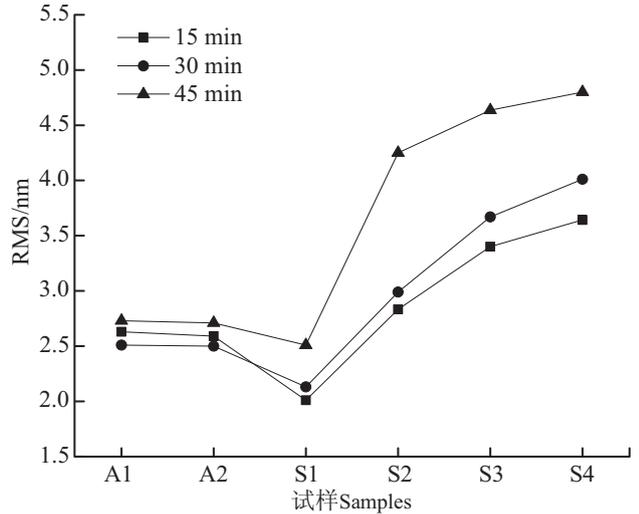


图2 不同等离子条件处理后阻变试样的表面粗糙度 RMS 变化

Fig.2 Surface roughness (RMS) curves of resistive specimens treated with different plasma conditions

### [ 参考文献 ]

- [1] THAKRE A, KUMAR A. Bipolar resistive switching in PVDF and graphene oxide hetero-structure thin films [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 722: 579-584.
- [2] TULINA N A, IVANOV A, ROSSOLENKO, et al. X-ray photoelectron spectroscopy studies of electronic structure of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  epitaxial film surfaces and resistive switchings in high temperature superconductor-based heterostructures [J]. Materials Letters, 2017, 203: 97-99.
- [3] VARUN I, BHARTI D, RAGHUWANSHI V, et al. Multi-temperature deposition scheme for improved resistive switching behavior of  $\text{Ti}/\text{AlO}_x/\text{Ti}$  MIM structure [J]. Solid State Ionics, 2017, 309: 86-91.

- [4] WANG H, ZHU Y, FU D. Coexistence of bipolar and unipolar resistive switching characteristics of thin  $\text{TiO}_2$  film grown on Cu foil substrate for flexible nonvolatile memory device [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 2669-2671.
- [5] YUAN H L, LI J C. Effect of bending on resistive switching of  $\text{NiO}/\text{ZnO}$  nanocomposite thin films [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 709: 752-759.
- [6] ZHOU G, XIAO L, ZHANG S, et al. Mechanism for an enhanced resistive switching effect of bilayer  $\text{NiO}_x/\text{TiO}_2$  for resistive random access memory [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 722: 753-759.
- [7] ZHU W, LI J, ZHANG L, et al. A reversible bipolar WORM device based on  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  thin film with Al nano phase embedded [J]. *Solid-State Electronics*, 2017, 129: 134-137.
- [8] CHEN K H, KAO M C, HUANG S J, et al. Bipolar switching properties and electrical conduction mechanism of manganese oxide RRAM devices [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: S253-S257.
- [9] GUL F, EFEOGLU H.  $\text{ZnO}$  and  $\text{ZnO}_{1-x}$  based thin film memristors: the effects of oxygen deficiency and thickness in resistive switching behavior [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(14): 10770-10775.
- [10] GUO T, TAN T, LIU Z, et al. Effects of Al dopants and interfacial layer on resistive switching behaviors of  $\text{HfO}_x$  film [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 708: 23-28.
- [11] HE S, HAO A, QIN N, et al. Unipolar resistive switching properties of Pr-doped  $\text{ZnO}$  thin films [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: S474-S480.
- [12] HSU C C, TING W C, CHEN Y T. Effects of substrate temperature on resistive switching behavior of planar  $\text{ZnO}$  resistive random access memories [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 537-544.
- [13] LI H, WU S, HU P, et al. Light and magnetic field double modulation on the resistive switching behavior in  $\text{BaTiO}_3/\text{FeMn}/\text{BaTiO}_3$  trilayer films [J]. *Physics Letters A*, 2017, 381(25): 2127-2130.
- [14] J M LEE, K K KIM, S J PARK, et al. Low-resistance and nonalloyed ohmic contacts to plasma treated  $\text{ZnO}$  [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78 (24): 3842-3844.
- [15] LIN Y J, CHU Y J. Oxygen vacancy and film crystallization effects on resistive switching behaviors of  $\text{CuAlO}_x$  thin films [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 263-268.
- [16] REN S, CHEN W, GUO J, et al. Enhancement of electrically controlled ferromagnetism in metal-oxide films through magnetic transition metal doping [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 708: 484-488.
- [17] TULINA N A, BORISENKO I Y, ROSSOLENKO, et al. Static and dynamic effects of the resistive switchings in heterocontacts based on superconductive  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  films [J]. *Microelectronic Engineering*, 2018, 187-188: 116-120.
- [18] DUAN W J, WANG J B, ZHONG X L. Electrically-controlled nonlinear switching and multi-level storage characteristics in  $\text{WO}_x$  film-based memory cells [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, 116: 148-152.
- [19] HAO A, ISMAIL M, HE S, et al. Enhanced resistive switching and magnetic properties of Gd-doped  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  thin films prepared by chemical solution deposition method [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2018, 229: 86-95.
- [20] HAO A, ISMAIL M, HE S, et al. Improved unipolar resistive switching characteristics of Au-doped nickel ferrite magnetic thin films for nonvolatile memory applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 573-584.
- [21] SOKOLOV A S, JEON Y-R, KIM S, et al. Influence of oxygen vacancies in ALD  $\text{HfO}_{2-x}$  thin films on non-volatile resistive switching phenomena with a  $\text{Ti}/\text{HfO}_{2-x}/\text{Pt}$  structure [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 822-830.

(责任编辑 朱雪莲 英文审校 黄振坤)