



不同退火气氛下钛掺杂氧化铪阻变存储器的性能研究

叶葱*, 詹超, 邓腾飞, 吴加吉, 何品, 段金霞, 王浩*

有机化工新材料湖北省协同创新中心, 湖北大学物理与电子科学学院, 湖北省铁电压电材料与器件重点实验室, 武汉 430062

* E-mail: yecong@issp.ac.cn; nanoguy@126.com

收稿日期: 2015-08-18; 接受日期: 2015-11-02

国家自然科学基金(批准号:61474039, 11204070)和湖北省自然科学基金重点项目(批准号:2015CFA052)资助

摘要 采用磁控溅射和光刻技术制备了阻变层为钛掺杂氧化铪的阻变存储器件(RRAM), 研究氮气和氧气中退火处理工艺对其阻变性能的影响规律. 结果表明氮气退火工艺能显著提高 ITO/HfTiO/Pt 器件的阻变性能. 与制备态相比, 氮气退火后存储器的阻变窗口增大, 阻变参数的分散性变好; 而氧气退火后阻变性能变差. 为探索不同退火气氛对 RRAM 性能的影响机制, 我们结合电流-电压(I - V)拟合机制和光电子能谱(XPS)分析, 可以推断出 ITO/HfTiO/Pt 器件的阻变性能来源于阻变层中的氧空位形成的导电细丝, 氮气退火有利于导电细丝的形成和断裂, 所以能够优化器件的阻变性能.

关键词

阻变存储器

退火

导电细丝

光电子能谱

1 引言

21 世纪, 计算机技术、互联网以及新型大众化电子产品的快速发展, 对信息存储产品的需求呈现高速上升趋势, 迫切需要在存储器材料和技术方面取得突破. 目前广泛应用的硅基浮栅型闪存存在不断微缩的过程中, 由于尺寸的影响, 将受到无法有效储存电荷的挑战, 这激发了科研人员逐步开发新型的存储器件. 阻变式随机存储器(RRAM)是一种基于阻值变化来记录存储数据信息的非易失性存储器(NVM)器件, 因具备结构简单、读写速度快、存储密度高、与传统硅集成电路工艺兼容性好等优点, 被公认为是新一代非易失存储器的最佳候选者^[1-3]. 2013 年 7 月, 国际半导体技术发展路线图(ITRS)宣称 RRAM 预计在 2018 年将成为主流技术, 并确定 RRAM 未来

发展的五种主要类型, 其一就是基于导电细丝理论的双极性氧化物 RRAM. 2015 年 7 月, 由英特尔和美光合作研发的 3D Xpoint 存储技术基本的存储单元为 RRAM, 其存储性能和密度远远超过目前采用的 NAND 闪存, 这为 RRAM 的基础研究和商业化带来曙光.

国内外先后报道了大量能够产生阻变行为的材料用于 RRAM 的阻变层^[4-6]. 其中, 二元过渡金属氧化物作为阻变层的器件研究备受关注, 如: 氧化铪、氧化铌、氧化钽、氧化锆等^[7-10]. 美国惠普公司 R. S. Williams 小组在基于 Pt/TiO₂/TiO_{2-x}/Pt, Ta/TaO_x/Pt 器件中开展了系统的工作^[11]; 韩国三星公司研制了 Pt/Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x}/Pt 双层薄膜器件, 获得其可擦写次数高达 10¹² 次, 读取时间 10 ns^[12]; Liu 等人研究了基于掺杂 ZrO₂ 材料的 Ag、Cu 顶电极的 RRAM 阻变特

引用格式: 叶葱, 詹超, 邓腾飞, 等. 不同退火气氛下钛掺杂氧化铪阻变存储器的性能研究. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 1289-1296
Ye C, Zhan C, Deng T F, et al. Resistive switching characteristics of Titanium doping HfO₂ memory cell under different annealing treatment (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 1289-1296, doi: 10.1360/N092015-00258

性,并通过 TEM 技术原位实时观测了 Ag(or Cu)/ZrO₂/Pt 中 Ag(or Cu)导电细丝的形成与断裂过程^[13]; 美国斯坦福大学 Philip Wong 教授小组研究了 Pt/HfO₂/TiN 器件的阻变特性,提出了高阻态的缺陷辅助隧穿的导电机理,并采用 Monte Carlo 法模拟了导电细丝的形成与熔断过程^[14]; 本文在国内外相关工作的基础上,阻变层材料拟选择高介电氧化钬基材料. 这种材料制备工艺成熟,且与当前 CMOS 工艺兼容. 同时,基于导电细丝理论的氧化物 RRAM,通过对氧化钬基材料的阻变层进行优化设计,能够调控阻变层内部形成细丝的氧空位浓度或氧离子的迁移,从而控制导电细丝的形成和断裂,由此降低操作电流的大小和离散性. 如 Kang 等采用氧化钬中掺入 Gd 来优化 RRAM 性能并降低功耗^[15]. 因此,我们拟对氧化钬阻变层进行少量的钛元素掺杂来获得优异性能的存储器件单元. 在前期研究中,我们发现钛元素掺杂氧化钬薄膜材料可以显著的提高 HfO₂ 的介电常数,减小漏电流,且 20%掺杂含量对 HfTiO 薄膜而言是最佳掺杂浓度^[16-18].

本文在确定了阻变层材料后,拟制备 ITO/HfTiO/Pt 结构的 RRAM 器件单元. 对于器件而言,后处理工艺是优化提升阻变性能的重要途径^[19,20]. RRAM 在集成电路应用中是一个后端制程,所以热处理方式简单易行,效果显著. 例如,对阻变层为氧化钬的薄膜进行氮气退火后,发现存储器的阻变参数更均匀^[21]; 对于 Au/WO₃/FTO 存储器单元,通过氧气退火来优化阻变层中氧含量,从而获得稳定的优异的阻变性能^[22]. 还有人研究了阻变存储器的存储性能参数与后退火处理温度的依赖关系^[23,24]. 总之,对于存储器而言,后退火工艺的温度和气氛等参数直接影响着阻变性能. 对于钛掺杂氧化钬阻变存储器,我们将研究氮气和氧气中退火处理工艺来对其阻变性能的影响规律. 通过与制备态器件的性能比较,获得最佳的退火气氛和工艺参数. 在获得能够提升器件性能的退火条件下,我们结合材料分析和电学分析来探求不同退火气氛对 RRAM 性能的影响机制. 该研究无论是对 RRAM 的基础研究,还是对未来的潜在应用都提供了重要的实验依据.

2 实验

采用共溅射的方法在干净的 ITO 导电玻璃基片

上制备 ITO/HfTiO/Pt 器件的阻变层 HfTiO 薄膜. 其中 HfO₂ 靶和 TiO₂ 靶(纯度都为 99.99%)的溅射功率都为 50 W, 共溅射时间为 10 min, 制备的阻变层厚度约 10 nm. 根据之前的工作,这个条件下所制备得到的 HfTiO 薄膜里面 Ti 的含量约 20%. 然后,我们将作为阻变层的 HfTiO 薄膜分别在 N₂ 和 O₂ 中保持在 400℃退火 30 min. 氮气和氧气的气体流量为 30 标准毫升/分钟(sccm),保持气体压强为 10 Pa. 接着,在 ITO/HfTiO 叠层上旋涂一层光刻胶,然后在加热台 100℃前烘 10 min,接着用 ABM (Inc MA-TSV) 光刻机曝光 10 秒,将得到的样品显影 30 s(显影液为 5% NaOH 溶液),并在加热台上 100℃后烘 30 s. 然后,利用纯度 99.99% Pt 靶直流溅射法制备出厚度为 200 nm Pt 顶电极. 最后,将样品在丙酮溶液中超声 2 min 剥离(lift-off). 由此,我们根据对阻变层退火的气氛不同,获得了三种 ITO/HfTiO/Pt 器件样品. 实验采用 Agilent B1500A 半导体参数分析仪对器件的电学特性进行测试. 采用光电子能谱仪(Thermo ESCALAB 250)分析阻变层 HfTiO 中的元素含量.

3 结果与讨论

本实验中,我们采用不同气氛退火处理后,获得了三种器件样品. 首先,我们研究了制备态(未退火处理)器件的电学性能. 图 1(a)是直流情况下器件的电流-电压循环曲线(这里显示 10 个循环). 实验中底电极 ITO 接地,而 Pt 上电极施加电压,限流为 5 mA. 由图中看出,该器件呈现双极性阻变特性. 当施加电压从 0~1.5 V,器件从高阻态转为低阻态,接着施加电压从 0~-1.5 V,器件从低阻态转为高阻态. 高低阻态比值为 20. 同时,我们可以看出,置位电压(V_{set})分布在 1.1~1.5 V 间,呈现较为分散的状态. 图 1(b)是器件耐久性测试结果. 我们测试了 0.2 V 读取电压下,200 个高低阻态转换的电阻值. 图中表明制备态器件的低阻态很稳定,而高阻态分布不均匀. 对于 RRAM 而言,操作电流和电压等参数的离散性是面临产业应用中亟待解决的问题之一.

图 2(a)是直流情况下经过氮气退火处理后器件的电流-电压循环曲线(这里显示 10 个循环). 由图中看出,该器件仍呈现双极性阻变特性. 高低阻态比值为 30. 与制备态样品比较,我们发现,在同样的操作电压和限制电流情况下,置位电压(V_{set})分布在 1.15~

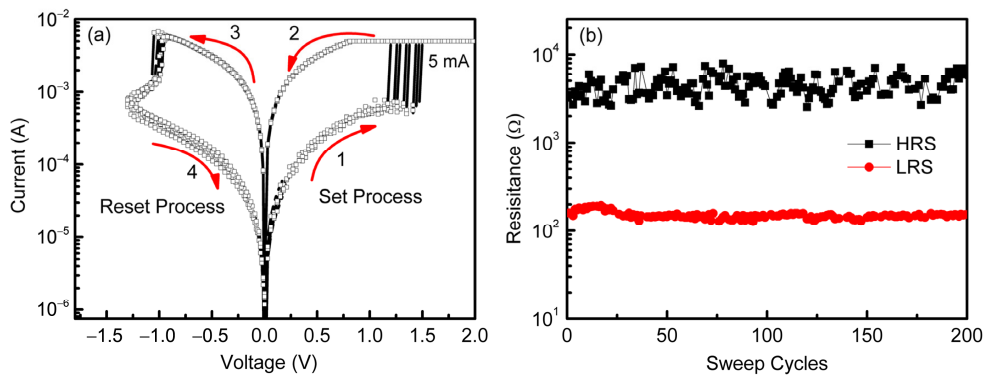


图 1 (网络版彩图) (a) 制备态 ITO/HfTiO/Pt 器件的电流-电压循环曲线(10 个循环); (b) 制备态 ITO/HfTiO/Pt 器件耐久性测试图

1.35 V 间, 明显比制备态样品的分布更为集中. 图 2(b) 是器件耐久性测试结果. 我们测试了 0.2 V 读取电压下, 200 个高低阻态转换的电阻值. 结果表明, 经氮气退火处理的器件, 高低阻态的阻值分布均比制备态样品更稳定. 图 2(c)和(d)分别是两种样品操作电压和电阻值的累计概率分布图. 通过分析操

作电压和高低阻值的离散系数 σ/μ , 其中 σ 为阻变参数的标准偏差, μ 为阻变参数的平均值^[25,26], 我们发现对于氮气处理的样品的阻变参数 V_{set} , V_{reset} , R_{HRS} 的离散系数均小于制备态的样品(见图 2(c)(d)中所示). 其中, 仅 R_{LRS} 的离散系数接近于制备态散系数接近于未退火的器件. 我们断定氮气退火能够提升器件

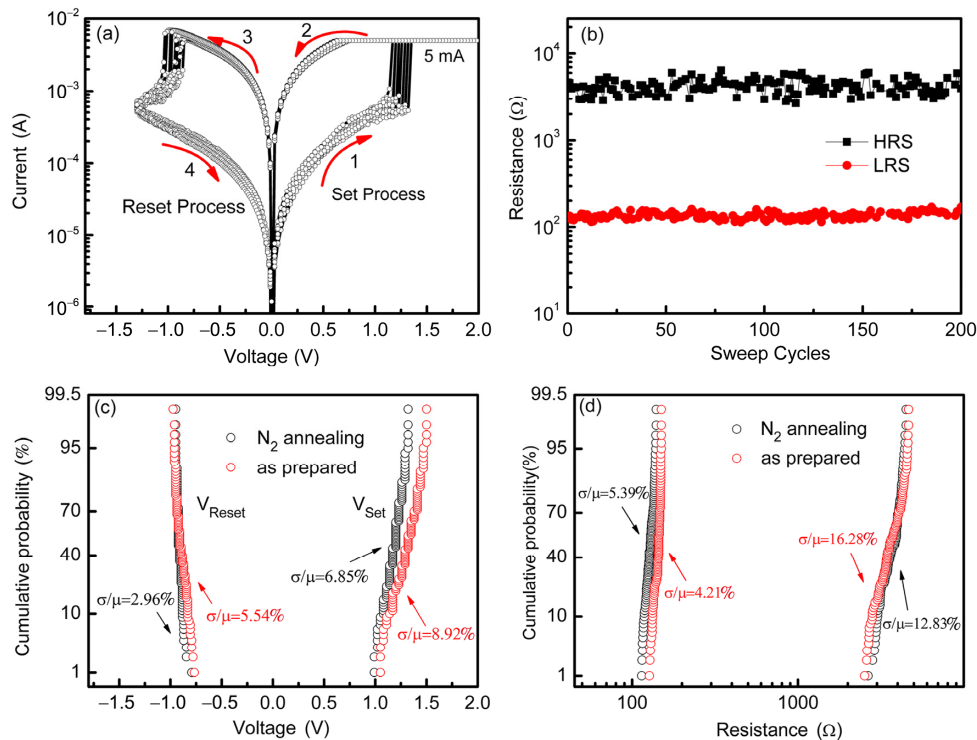


图 2 (网络版彩图) (a) 阻变层经氮气退火后的 ITO/HfTiO/Pt 器件的电流-电压循环曲线(10 个循环); (b) 阻变层经氮气退火后的 ITO/HfTiO/Pt 器件耐久性测试图; (c) ITO/HfTiO/Pt 器件的阻变层在未退火和经 N_2 退火的操作电压累计概率分布图; (d) ITO/HfTiO/Pt 器件的阻变层在未退火和经氮气退火的高低阻态电阻累计概率分布图

阻变参数的均匀性. 由此可见, 氮气退火处理后, ITO/HfTiO/Pt 器件不仅阻变窗口增大, 而且操作电流和电压的分散性变好. 换句话说, 氮气退火处理能够优化器件的阻变性能. 阻变参数的分散性取决于导电细丝的连接和断开情况. 对于未退火的样品, 其阻变参数(V_{set} , V_{reset} , R_{HRS} 等)的分散性来源于氧化钬阻变层中由氧空位形成的导电细丝连接和断开的随机性. 根据文献分析, 导电细丝的连接和断开的随机性由几方面造成: Forming 过程中较大的 Forming 电压下细丝形成较粗、set 过程较大的 set 电压、reset 过程的热作用^[27]. 在本实验中, 对于氮气退火处理的器件, Forming 电压是最小的(如图 3). 这意味着器件在较小的 Forming 电压下细丝的形貌比较细且规则. 同时, set 过程电压比未退火处理的样品要小(如图 3), reset 过程的热作用也不明显, 等等^[27]. 这些都带来氮气处理的样品阻变参数的分散性变好.

为进一步探明氮气退火提升器件阻变性能的机理, 我们又对氧气中退火处理的器件进行性能测试, 并对三种样品的性能进行比较. 图 3(a)是三种器件细丝形成(Forming)电压图. 当限制电流设置为 5 mA 时, 制备态、氧气和氮气退火的 Forming 电压分别为 8 V, 9.5 V 和 6.8 V. 也就是说, 氮气退火处理降低了器件的 Forming 电压, 氧气处理则反之. 基于导电细丝理论, 一般而言, RRAM 的细丝形成过程实际是器件在一定的电压的作用下, 阻变层材料产生氧空位并形成导电通道的过程^[28]. Forming 电压的大小则反映了器件产生氧空位导电通道的难易程度. 经不同气氛退火处理后, HfTiO 阻变层的微观结构会发生变化. 氧气退火处理一般会带来材料致密性变好, 氧化物材料中氧空位减少^[29], 所以 Forming 电压增大. 氮气

是一种还原性气体, 氮气退火后阻变层中氧空位将比制备态增多, 所以 Forming 电压减小. 图 3(b)是直流测试情况下三种器件典型的电流-电压曲线. 我们从图中可以看出, 对于氧气退火处理的器件, 其阻变窗口小于 10, 不符合 RRAM 产业化应用的要求. 并且, 与未退火器件和氮气退火处理的器件相比, 氧气退火处理的器件阻变性能有很大的变化, 尤其是 reset 行为. 可以看出, 氧气退火的器件, 其 reset 过程阻态变化是缓慢变化的过程, 而另两种器件的 reset 过程阻态变化是陡变的过程. 据文献报道, 氧空位导电细丝型阻变存储器 Ti/HfO₂/Pt 器件在直流操作的情况下, 可认为 set 过程是一个限制电流控制的过程, 而 reset 过程是一个外加 reset 电压控制的过程. 当 set 过程的限制电流相同时, 调节 reset 过程的电压大小可以调控 reset 过程是缓变的还是突变的; 而且, 较小的 reset 电压往往带来 reset 过程陡变的情况^[26]. 由图 3(b)可以看出, 氧气退火处理的样品 reset 电压明显大些另两种器件, 故其 reset 过程是一个缓变过程. 另一方面, 文献也针对金属导电细丝型阻变存储器 Cu/HfO₂/Pt 的 reset 过程作出讨论, 表明对于金属导电细丝型阻变存储器陡变行为则是由于导电通道的局部温度达到临界值, 从而导电细丝迅速熔断^[30]. 对于本文中氮气退火处理的器件及未退火处理的器件虽然是氧空位导电细丝型阻变存储器, 但其 reset 电压较小, 导电细丝的断开非常彻底, 故 reset 过程是一个陡变过程. 此外, 氮气退火处理的器件, 其阻变窗口略大于制备态, 置位电压也略小于制备态. 从 RRAM 器件在电路应用中的功耗角度考虑, 氮气退火后 Forming 功耗和操作功耗都减小了. 这些结果进一步表明氮气退火能够提升 ITO/HfTiO/Pt 器件的性能.

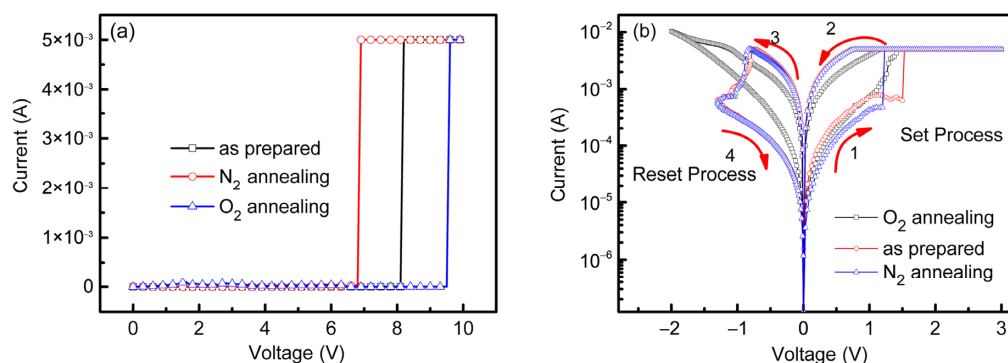


图 3 (网络版彩图) (a) 三种器件细丝形成(Forming)电压图; (b) 直流测试情况下三种器件典型的电流-电压曲线

由于阻变层中的氧空位对阻变性能有至关重要的作用, 为了找出氮气退火能够提升器件阻变性能的原因, 我们结合光电子能谱测试对三个样品中阻变层 HfTiO 薄膜进行氧空位分析. 图 4 是制备态以及氮气和氧气气氛处理后 HfTiO 薄膜中 O1s 的能谱图. 图 4(a) 是制备态样品的 O1s 能谱经高斯分峰拟合后的结果. 可以看出, O1s 的能谱经高斯拟合呈现三个强度不同的峰, 分别位于 529.7, 530.5, 531.5 eV. 基于 O1s 分解谱中这三个峰所位于不同的结合能位置, 我们可以推断氧和金属原子以不同的结合形式存在于 HfTiO 薄膜中. 根据文献数据, 位于 529.7 eV 处的 O1s 主峰是对应于 HfO_2 和 TiO_2 晶格氧所形成的 $\text{Hf}^{(4+)}\text{-O}$ 、 $\text{Ti}^{(4+)}\text{-O}$ 键^[16], 530.5 eV 处的次峰则对应于 HfO_{2-x} 和 TiO_{2-x} 中的低价态的金属氧键, 而位于更高能带 531.5 eV 处的次峰的出现则可能是由于制备过程中引入的水气导致了氧的吸附, 从而形成的金属氢氧键(Hf-OH 、 Ti-OH)^[31]. 在 HfTiO 薄膜中, 由于 $\text{Hf}(\text{Ti})^{(4+)}\text{-O}$ 键较活跃极易还原成低价态的 $\text{Hf}(\text{Ti})^{(x+)}\text{-O}$ 键($x=3,2$), 当金属原子价态变化的同时会伴随着氧的得失, 因而导致了金属原子与氧原子会以不同结合形式存在, 对应于 O1s 能带谱中不同的金属氧键($\text{Hf}^{(x+)}\text{-O}$ 、 $\text{Ti}^{(x+)}\text{-O}$). 就氧与金属的结合能改变而言, 这些低价态金属氧键的形成可视为是由于氧空位出现所导致的氧的缺陷峰. 因此我们可以根据价态金属氧键($\text{Hf}^{(x+)}\text{-O}$ 、 $\text{Ti}^{(x+)}\text{-O}$)峰强的改变来推断 HfTiO 薄膜中的氧缺陷(氧空位)含量的变化. 图 4(b) 为氮气退火样品的 O1s 能谱经高斯分峰拟合后的结果. 同样它在 529.3, 530.2, 531.4 eV 呈现三个强度不同的峰. 可以看出, 处于 530.2 eV 处氧的缺陷峰强度明显增强, 这意味着氮气处理后的 HfTiO 薄膜氧缺陷(氧空位)增多. 与之相反的是, 图 4(c) 氧气退火样品, O1s 能

谱经高斯分峰拟合后处于 530.0 eV 处的峰明显减弱, 这表明氧气处理后的 HfTiO 薄膜氧缺陷(氧空位)减少. 根据以上分析, 这个结果可以直接作为 Forming 电压经氮气退火后降低的依据. 同时, 氮气处理后更多的氧空位对于阻变过程中导电细丝的形成和断裂更为有利, 所以氮气退火能够优化 RRAM 的性能. 值得一提的是, 合适的氧空位浓度才能产生优异的阻变性能. 对于本实验中的样品, 氮气退火是一种简单易行且效果显著的方式.

我们从另一方面也可以证实氮气退火对阻变性能的影响. 图 5 是三种样品电流机制的拟合图形. 对于三种样品, 低阻态 I-V 拟合结果均为欧姆传导机制. 因而, 也可判断在置位过程确实是导电细丝连接的过程. 图 5(a) 是制备态样品在高阻态时的电流传导机制, 图中表明制备态样品在高阻态的电流机制是空间电荷限制电流机制(space-charge-limited current (SCLC)). 然而, 对于氮气退火处理后样品, 图 5(b) 表明电流传导机制转变为普尔-弗兰克(Pool-Frenkel)发射机制; 对于氧气退火处理后样品, 图 5(c) 表明电流传导机制却是肖特基(Schottky)发射机制. 通常, 普尔-弗兰克(Pool-Frenkel)发射机制可以理解为由缺陷和电场诱导电子传输的机制^[32]. 对于氮气处理后样品, 上下电极间的阻变层存在大量的缺陷和氧空位, 因而电流传导受普尔-弗兰克发射机制主导. 对于制备态的样品, SCLC 机制一般认为是由电场作用下绝缘层与电极间能带的弯曲所导致的^[33]. 由此, 我们推断制备态样品中氧空位较少. 也就是说, 氮气退火样品具有更多的氧空位, 有利于导电细丝的形成和断裂. 与之相反, 氧气退火后样品电流传导机制为肖特基(Schottky)发射机制, 该机制是由阻变层与金属电极界面间的势垒引起的. 一般这种机制表明阻

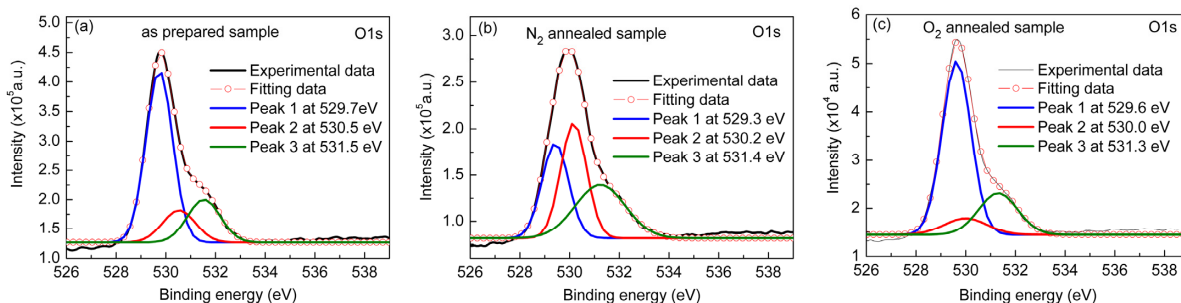


图 4 (网络版彩图) (a) 制备态 HfTiO 阻变层的 O1s 能谱经高斯分峰拟合后的结果 (b) 氮气退火后 HfTiO 阻变层的 O1s 能谱经高斯分峰拟合后的结果 (c) 氧气退火后 HfTiO 阻变层的 O1s 能谱经高斯分峰拟合后的结果

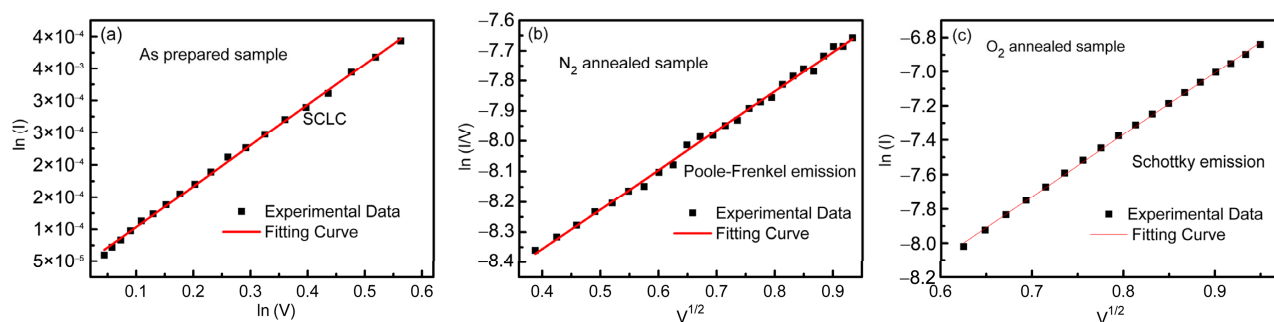


图5 (网络版彩图) (a) 阻变层为制备态的 ITO/HfTiO/Pt 器件在高阻态时的电流传导机制拟合图; (b) 阻变层经氮气退火后的 ITO/HfTiO/Pt 器件在高阻态时的电流传导机制拟合图; (c) 阻变层经氧气退火后的 ITO/HfTiO/Pt 器件在高阻态时的电流传导机制拟合图

变层中氧缺陷较少^[34]。总之, 三种样品的电流拟合结果正好与文中上面图3和图4的分析结果相吻合。虽然, 我们很难判断出阻变层中氧空位浓度增加(或减少)的量, 但根据上述实验结果, 我们判断氮气退火能够增加阻变层中氧空位的浓度, 有利于导电细丝的形成和断裂, 所以能够优化器件的阻变性能。

4 结论

本文采用磁控溅射和光刻技术制备了阻变层为钛掺杂氧化铪的阻变存储器件, 并研究氮气和氧气中退火处理工艺来对其阻变性能的影响规律。结果

表明氮气后退火工艺能显著提高 ITO/HfTiO/Pt 器件的阻变性能。与制备态相比, 氮气退火后存储器的阻变窗口增大, 电压的分散性变好; 而氧气退火后阻变性能变差。根据光电子能谱(XPS)分析, 我们推断 ITO/HfTiO/Pt 器件经氮气退火处理后, 阻变层中氧空位增多, 故导电细丝形成电压减小。同时, 电流-电压拟合机制表明, 氮气退火处理后器件在高阻态时电流传导机制转变为普尔-弗兰克导电机制, 也能够证明其中阻变层氧空位增多。因此, ITO/HfTiO/Pt 器件阻变性能来源于阻变层中的氧空位形成的导电细丝, 氮气退火有利于导电细丝的形成和断裂, 所以能够优化器件的阻变性能。

参考文献

- 1 张康玮, 龙世兵, 刘明, 等. 基于整流特性的 RRAM 无源交叉阵列研究进展. 中国科学: 技术科学, 2011, 41: 403-411
- 2 Waser R, Dittmann R, Staikov G, et al. Redox-based resistive switching memories-nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. Adv Mater, 2009, 21: 2632-2663
- 3 Ha S D, Ramanathan S. Adaptive oxide electronics: A review. J Appl Phys, 2011, 110: 071101
- 4 Bai W L, Huang R, Cai Y M, et al. Record Low-Power Organic RRAM With Sub-20-nA Reset Current. IEEE Electron Device Lett, 2013, 34: 223-225
- 5 Chen G, Song C, Chen C, et al. Resistive switching and magnetic modulation in Cobalt doped ZnO. Adv Mater, 2012, 24: 3515-3520
- 6 Prakash A, Park J, Song J, et al. Demonstration of Low Power 3-bit Multilevel Cell Characteristics in a TaO_x-Based RRAM by Stack Engineering. IEEE Electron Device Lett, 2015, 36: 32-34
- 7 Son J Y, Kim C H, Cho J H, et al. Self-formed exchange bias of switchable conducting filaments in NiO resistive random access memory capacitors. ACS Nano, 2010, 4: 3288-3292
- 8 Zuo Q, Long S, Yang S, et al. ZnO-based memory cell with a self-rectifying effect for crossbar WORM memory application. IEEE Electron Device Lett, 2010, 31: 344-346
- 9 Ye C, Deng T F, Wu J J, et al. Role of ITO electrode in the resistive switching behavior of TiN/HfO₂/ITO memory devices at different annealing temperatures. Jpn J Appl Phys, 2015, 54: 054201
- 10 Wang S Y, Tsai C H, Lee D Y, et al. Improved resistive switching properties of Ti/ZrO₂/Pt memory devices for RRAM application.

- Microelectronic Eng, 2011, 88: 1628–1632
- 11 Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, et al. The missing memristor found. *Nature*, 2008, 453: 80–83
 - 12 Li M J, Li C B, Lee D, et al. A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}$ bilayer structures. *Nature Mater*, 2011, 10: 625–630
 - 13 Liu Q, Sun J, Lv H B, et al. Real-Time Observation on Dynamic Growth/Dissolution of Conductive Filaments in Oxide-Electrolyte-Based ReRAM. *Adv Mater*, 2012, 24: 1844–1849
 - 14 Yu S M, Chen Y Y, Wong H S P, et al. A Monte Carlo study of the low resistance state retention of HfO_x based resistive switching memory. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 043507
 - 15 Zhang H W, Liu L F, Kang J F, et al. Gd-doping effect on performance of HfO_2 based resistive switching memory devices using implantation approach. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 042105
 - 16 Ye C, Wang Y, Zhang J, et al. Evidence of interface conversion and electrical characteristics improvement of ultra-thin HfTiO films upon rapid thermal annealing. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 182904
 - 17 Ye C, Wang H, Zhang J, et al. Composition dependence of band alignment and dielectric constant for $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ thin films on Si (100). *J Appl Phys*, 2010, 10: 104103
 - 18 Zhang J Q, Li Z X, Ye C, et al. Electrical, optical and micro-structural properties of ultra-thin HfTiON Films. *Appl Surf Sci*, 2014, 294: 58–65
 - 19 Tsai T M, Chang K C, Ye C, et al. Origin of hopping conduction in Sn-doped silicon oxide RRAM with supercritical CO_2 fluid treatment. *IEEE Electron Device Lett*, 2012, 33: 1693–1695
 - 20 Wang Y Z, Fowler B, Chen Y T, et al. Effect of hydrogen/deuterium incorporation on electroforming voltage of SiO_x resistive random access memory. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 183505
 - 21 Li Y T, Wang Y, Liu S, et al. Improvement of Resistive Switching Uniformity in TiO_x Films by Nitrogen Annealing. *J Korean Phys Soc*, 2011, 58: 407–410
 - 22 Shang D S, Shi L, Sun J R, et al. Improvement of reproducible resistance switching in polycrystalline tungsten oxide films by in situ oxygen annealing. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 072103
 - 23 Chen X M, Zhang H, Ruan K B, et al. Annealing effect on the bipolar resistive switching behaviors of BiFeO_3 thin films on LaNiO_3 -buffered Si substrates. *J Alloy Compd*, 2012, 529: 108–112
 - 24 Gao S M, Wang H, Xu J W, et al. Effect of annealing temperature on resistance switching behavior of $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ thin films deposited on ITO glass. *Solid State Electron*, 2012, 76: 40–43
 - 25 Wang G M, Long S B, Yu Z A, et al. Improving resistance uniformity and endurance of resistive switching memory by accurately controlling the stress time of pulse program operation. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 092103
 - 26 Wang G M, Long S B, Yu Z A, et al. Impact of program/erase operation on the performances of oxide-based resistive switching memory. *Nanoscale Res Lett*, 2015, 10: 39–45
 - 27 Xie H W, Liu Q, Li Y T, et al. Nitrogen-induced improvement of resistive switching uniformity in a HfO_2 -based RRAM device. *Semicond Sci Tech*, 2012, 27: 125008
 - 28 Kinoshita K, Tamura T, Aoki M, et al. Bias polarity dependent data retention of resistive random access memory consisting of binary transition metal oxide. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 103509
 - 29 Ye C, Wang Y, Ye Y, et al. Preparation and photoluminescence of undoped ZnTiO_3 thin films. *J Appl Phys*, 2009, 106: 033520
 - 30 Zhang M Y, Long S B, Wang G M, et al. Statistical characteristics of reset switching in $\text{Cu/HfO}_2/\text{Pt}$ resistive switching memory. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9: 694–700
 - 31 Kumar P M, Badrinarayanan S, Sastry M. Nanocrystalline TiO_2 studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states. *Thin Solid Films*, 2000, 358: 122–130
 - 32 Vorobiev A, Rundqvist P, Khamchane K, et al. Microwave loss mechanisms in $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ thin film varactors. *J Appl Phys*, 2004, 96: 4642–4649
 - 33 Huang J J, Chang T C, Yang P C, et al. Influence of forming process on resistance switching characteristics of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ bi-layer. *Thin Solid Films*, 2013, 528: 31–35
 - 34 Zhang R, Chang K C, Chang T C, et al. Characterization of oxygen accumulation in indium-tin-oxide for resistance random access memory. *IEEE Electron Device Lett*, 2014, 35: 630–632

Resistive switching characteristics of Titanium doping HfO₂ memory cell under different annealing treatment

YE Cong, ZHAN Chao, DENG TengFei, WU JiaJi, HE Pin, DUAN JinXia & WANG Hao

Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei Key Laboratory of Ferroelectric and Dielectric Material and Devices Hubei University, Wuhan 430062, China

We fabricated resistive random access memory (RRAM) devices with Titanium doping HfO₂ as the switching layer by magnetron sputtering and lithography technology. Resistive switching (RS) characteristics of HfTiO memory devices annealed under N₂ and O₂ ambient were investigated in this work. It was found that the improved RS properties were obtained in N₂ annealing atmosphere, which showed larger RS window as well as improved uniformity for the RS parameters, while the device in O₂ annealed atmosphere was the opposite. To clarify the effect of annealing treatment on the devices in various atmospheres, X-ray photo spectra and conduction mechanism, which are related to the RS properties were analyzed. It can be induced the increase of oxygen vacancies in the switching layer by N₂ annealing treatment, which was beneficial to the connection/ rupture of the conductive filament, was the main reason for the improvement of RS characteristics.

RRAM, annealing, conductive filament, X-ray photoelectron spectroscopy

doi: 10.1360/N092015-00258