doi:10.6043/j.issn.0438-0479.201703001

**氮氧化铝的原子层沉积制备及其**

**阻变性能**

刘 宇，余 珏，黄 巍\*，李 俊\*，汪建元，徐剑芳，李 成，陈松岩

（厦门大学物理科学与技术学院，福建 厦门 361005）

**摘要**：以等离子体增强原子层沉积技术生长氮氧化铝AlNxOy薄膜,磁控溅射Ag上电极制备结构为Ag/AlNxOy/Pt的阻变存储器。器件呈现双极性阻变特性，正向开启电压稳定，分布窄，集中在0.5 V范围内。高阻态和低阻态电阻之比超过103，并具有免激活特性。低温测试表明，器件的低阻态电阻和温度正相关，说明了阻变的机制为银导电细丝的形成和断裂。

**关键词**：原子层沉积、AlNxOy薄膜、阻变存储器，双极型。

**中图分类号**：O 472 **文献标志码**：A

由于集成电路工艺特征尺寸的持续减小，闪存存储器面临材料和物理两方面巨大的挑战1。闪存存储器工作电压高、擦写速度慢、功耗大，正逐渐被其它新型的存储器替代，如相变存储器2、磁阻存储器3、铁磁存储器4和阻变存储器5- 6。其中阻变存储器为简单的金属/绝缘介质层/金属三明治结构，在外加偏压下，利用阻变器件高低阻态之间的转换来记录“0”和“1”信息的存储器件。尽管当前业界对于阻变存储器的阻变机制存在争议，但阻变存储器凭借读写速度快、功耗低、与半导体工艺兼容、存储密度高7等优势一直倍受研究人员关注。从上世纪60年代发现阻变现象开始8，研究者在很多二元氧化物9、三元化合物10、氮化物等材料中都观察到阻变现象。作为典型的三元氮氧化物，氮氧化铝AlNxOy以其优良的绝缘性、稳定性在半导体表面钝化和MOS器件栅介质等方面有广泛的应用11-12。但AlNxOy薄膜阻变特性方面的研究还很少报导，因此有必要以等离子体增强原子层沉积（PE-ALD）方法生长AlNxOy薄膜，表征其基本性质，并做为阻变层应用于阻变存储器的制备，研究器件的工作机制。

原子层沉积技术利用前驱体源基团和样品衬底表面产生化学吸附的自限性生长循环过程来制备超薄薄膜。当表面吸附饱和以后，前驱体源的持续通入并不会增加表面吸附层厚度，当两种前驱体源交替通入，并辅以吹扫，就可以严格的控制生长薄膜的速率和厚度，精确到原子层量级13。原子层沉积生长的薄膜保形性好、平整致密14 -15，这些特点使其在半导体加工和纳米材料件制备领域用途广泛。

**1 实验部分**

**1.1 薄膜及器件的制备**

首先，将清洗好的Pt/Ti/Si(100)衬底放入原子层沉积ALD设备中生长AlNxOy薄膜。前驱体源分别为三甲基铝（TMA）和远程等离子体氨气，以氮气和氩气作为载气和吹扫气体，气体纯度均为99.999%。工艺参数如下：生长温度300 ℃，TMA和氨气的脉冲时间分别为0.1 s和5.0 s，腔内气压约为6 hPa，载气流量为200 sccm，高纯氮气的吹扫时间分别为11.0 s和12.0 s，等离子体功率为2.5 kW，生长循环次数为300循环。然后,采用磁控溅射的方法生长Ag电极，电极形状通过圆孔机械掩膜版定义，其直径为800 μm，电极层厚度为200 nm。溅射所使用的Ag靶纯度为99.99%。器件的最终结构如图1所示。

1123.tif

图1 Pt/Ti/Si(100)衬底上Ag/AlNxOy/Pt阻变存储器结构示意图

Fig.1 Schematic configuration of the Ag/AlNxOy/Pt RRAM device.

**1.2 薄膜表征和性能测试**

首先，实验以各种手段研究了AlNxOy薄膜的基本材料性质。薄膜的厚度及沉积速率通过X射线反射谱（XRR，型号PANalytical X'Pert Pro MRD）测试得到，薄膜的表面形貌由原子力显微镜（AFM，型号精工SPA-400）观察得到，薄膜的元素组分则以俄歇电子能谱仪（AES，型号PHI660）进行表征。对制得的阻变存储器进行电学性能测试，所使用的源表为Keithley 2611B。测试过程中，Ag上电极与源表正极相连，SET操作时电压扫描至+2.0 V，限制电流为1 mA。之后的RESET操作中，电压反向扫描至-2.0 V，不加限制电流。SET、RESET操作共执行了100次循环。为了研究器件的阻变机理，亦将低温恒温器（Janis CCS-100/204）与上述源表联用测试器件的低温电学特性。

**2 结果与分析**

**2****.1 AlNxOy薄膜厚度、形貌表征和组分分析**

原子层沉积得到的AlNxOy薄膜的厚度约为20.0 nm，对应生长速率为0.067 nm/cycle。选取10 μm×10 μm面积测试AFM表面形貌，粗糙度（RMS）为0.82 nm，表面平整致密，如图2（a）所示。AES测试结果表明薄膜中的Al、O、N平均含量分别为28.7 %、24.2 %、45.0 %，如图2（b）所示。薄膜表面氧含量偏高可能的原因有两个方面：1、携带前驱体源的载气为高纯氮气，而氮气中含有少量的水分，在进入反应腔体内会与TMA发生反应生成氧化铝；2、反应腔压强为6hPa左右，由于所使用的原子层沉积设备真空度并非高真空，因此在薄膜制备过程中，气氛残存或器壁挥发出来的氧气在沉积的薄膜中形成相当比例的氧含量，这与文献中报导的结果一致18。实验还发现随生长温度增加，在Al含量基本不变，氮含量逐渐上升，氧含量逐渐下降。最后，优化后的生长温度为300 ℃。

9.tif4.tif

图2 AlNxOy薄膜的AFM表面形貌（a）与AES组分深度分析（b）

Fig.2. AFM image (a) and AES depth profiles (b) of the AlNxOy films

**2.2 AlNxOy阻变存储器性能分析**

图3（a）显示了Ag/AlNxOy/Pt结构阻变存储器100个高低阻态之间转换的电学I-V循环曲线，可以看出这是一种典型的双极型阻变特性。所谓双极性，即SET操作和RESET操作需要正负不同的电压极性。同时，图3（b）画出了器件100个循环的Vset和Vreset电压分布情况。可以看出器件的可重复擦写特性很好，100次循环操作之后，电学特性没有明显变化。图中还可看出Vset电压集中分布在0.5 V范围内，施加反向电压时，Vreset分布在-0.3 V~-0.9 V之间，分布也相对集中。若以电压0.1 V作为器件电阻状态读出电压，测得高阻态分布在4×106 Ω~2×107Ω之间，低阻态分布在100 Ω~500 Ω之间，如图3（c）所示。高低阻态比值超过103，存储动态窗口大，满足信息存储要求。另外，我们将处于高阻态和低阻态的器件分别放置到85℃的环境下，分别在测试电压为+0.1 V和-0.1 V时计算器件的阻值，如图3（d）所示，加热后器件阻值波动不明显，在12000 s之后仍然保持原来的阻值，表现出良好的保持性。实验还发现，器件测试的首次SET操作阈值电压与之后的VSET基本相同，因此器件具有免电学激活特性。这应该是由于器件在溅射Ag上电极时，具有较大动能的Ag溅射原子已在AlNxOy阻变层发生了初步扩散，导致器件无需过大驱动电压，即可进入低阻态。免激活特性对器件的实际应用非常有利19。

 

 

图3 Ag/AlNxOy/Pt器件阻变循环电学I-V特性（a）,VSET、VRESET分布柱状图（b）, 高、低阻态阻值随循环次数变化图（c）和器件的保持性（d）

Fig .3 I-V characteristics of the Ag/AlNxOy/Pt RRAM device under 100 successive DC sweeping cycles (a). Statistical distributions of the threshold voltages for the 100cycles(b).Endurance(c) and retention performance of the device(d)

**2.3阻变机理推导**

为了研究阻变机理，我们对器件进行了低温电学测试。如图4（a）所示，器件低阻状态下欧姆性质的电阻与温度大体呈现正相关线性关系，这是典型的金属特性。根据假设20，随温度线性变化的电阻可表示如下：

 （1）

这里*R*0为*T*0温度时电阻，*α*称为电阻温度系数。我们分别拟合了温度从20 Κ至220 Κ和220 Κ至290 Κ。得到电阻温度系数*α*分别为8.5×10-4 Κ-1和2.84×10-3 Κ-1，这和纳米金属银随温度变化规律相符合21，这表明在AlNxOy薄膜内形成了金属导电细丝。为了进一步证实上述结论，实验生长两种不同电极面积的阻变器件（分别为400 μm和800 μm），分别测试了它们在低阻态阻值变化规律，如图4（b）所示，从图中可以看出器件在低阻态的电阻基本不随电极面积变化而发生变化，说明器件处在低阻态的导通是两电极之间材料内部的局部通道，为典型的ECM阻变机制22。最后实验对比生长了Ag/AlNxOy：Ag/pt结构器件，即在20 nm厚度的AlNxOy阻变介质层中间厚度位置插入一层3nm厚度的Ag，其他结构不变。I-V测试结果显示该器件初始状态即为低阻态，因此说明AlNxOy薄膜内的导电细丝应当就是Ag。C.Chen等人在对Pt/AlN:Cu/Pt器件性能的研究中也曾报导类似的结果23。



图4 在低阻态Ag/AlNxOy/Pt阻变存储器低温测试电阻随温度变化图（a）和低阻态时电极面积不同对器件电阻的影响（b）

Fig .4 Temperature dependent resistance in LRS (a). Electrode area dependent resistance in LRS in the Ag/AlNxOy/Pt device (b)

与Ag金属导电细丝相关的器件工作原理可归结于与AlNxOy层接触的电极Ag原子在电场驱动下在AlNxOy层中漂移扩散、氧化与还原的过程。当Ag导电细丝贯通上下电极或断裂瓦解时，分别对应器件的低阻态和高阻态。上述过程如图5（a）和5（b）所示，发生的氧化-还原反应为：

 （2）

11.tif

图5 Ag/AlNxOy/Pt阻变存储器件工作的两种状态：Ag导电细丝的形成，器件处于低阻态（a）；Ag导电细丝瓦解，器件回到高阻态（b）

Fig. 5 The schematic depiction of formation (a) and rupture (b) of the Ag conduction filaments in the AlNxOy RRAM device

基于以上结果，实验发现基于Ag导电细丝的AlNxOy阻变存储器具有以下特点和优势。首先，器件具有较好的耐重复擦写特性。这反映AlNxOy薄膜有较好的稳定性，也与Ag离子易操控性有关。事实上，对于很多氧空位导电细丝类型的阻变存储器都需要在电极与阻变层之间另加一储氧层，以防止氧离子逸失，器件结构较为复杂24。而以Ag为电极的金属导电细丝型阻变存储器则没有金属离子在擦写过程中逸失的问题。其次，通过控制溅射工艺，Ag电极沉积时，部分Ag原子在AlNxOy阻变层中发生预扩散，令器件具有免激活特性，这在实际应用中可简化存储器件外围电路设计。

**3 结 论**

采用等离子体增强化学汽相沉积，以三甲基铝和氨气为前驱体源在300 ℃条件下生长了AlNxOy薄膜，薄膜中Al、O、N平均含量分别为28.7 %、24.2 %、45.0 %，薄膜粗糙度为0.82 nm，表面平整致密。以AlNxOy薄膜作为阻变介质层应用于Ag/AlNxOy/Pt阻变存储器，器件表现出双极型阻变特性，高低阻态比大于103，开启电压分布窄。经分析，该器件阻变机理可归结为Ag导电细丝在AlNxOy薄膜中的形成和瓦解。该型器件具有重复擦写性能好，免激活特性等优势，有望获得实际应用。

**参考文献：**

[1] Waser R, Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories [J]. Nature materials, 2007, 6(11): 833-840.

[2] Liu D, Wang T, Wang Y, et al. Application-specific wear leveling for extending lifetime of phase change memory in embedded systems[J]. IEEE Transactions on Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems, 2014, 33(10): 1450-1462.

[3] Apalkov D, Dieny B, Slaughter J M. Magnetoresistive. Random Access Memory [J]. Proceedings of the IEEE, 2016, 104(10): 1796-1830.

[4] Boyn S, Girod S, Garcia V, et al. High-performance ferroelectric memory based on fully patterned tunnel junctions[J]. Applied Physics Letters,2014, 104(5): 052909.

[5] Waser R, Dittmann R, Staikov G, et al. Redox-based resistive switching memories-nanoionic mechanisms, prospects, and challenges [J]. Advanced materials, 2009, 21(25/26): 2632-2663.

[6] Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides [J]. Materials today, 2008, 11(6): 28-36.

[7] Kim S, Choi S, Park C J, et al. Structural and optical characterization of Ge nanocrystals showing large nonvolatile memories in metal-oxide-semiconductor structures [J]. Journal-Korean Physical Society, 2006, 49(3): 959.

[8] Hickmott T W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films [J]. Journal of Applied Physics, 1962, 33(9): 2669-2682.

[9] Nagashima K, Yanagida T, Oka K, et al. Resistive switching multistate nonvolatile memory effects in a single cobalt oxide nanowire[J]. Nano letters, 2010, 10(4): 1359-1363.

[10] Chang W Y, Liao J H, Lo Y S, et al. Resistive switching characteristics in Pr0.7Ca0.3MnO3 thin films on LaNiO3-electrodized Si substrate[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(17): 172107.

[11] Chen N H, Zheng Z W, Cheng C H, et al. Sub-micro watt resistive memories using nano-crystallized aluminum oxynitride dielectric[J]. Applied Physics A, 2014, 116(2): 575-579.

[12] Zheng Z W, Cheng C H, Chou K I, et al. Improved current distribution in resistive memory on flexible substrate using nitrogen-rich TaN electrode[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(24): 243507.

[13] Leskelä M, Ritala M. Atomic layer deposition chemistry: recent developments and future challenges [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(45): 5548-5554.

[14] Suntola T. Atomic layer epitaxial[J]. Thin Solid Films, 1992, 216(1): 84-89.

[15] King J S, Grignard E, Summers C J. Atomic layer deposition n in porous structures: 3D photonic crystals [J]. Applied Surface Science,2005,244: 511- 516.

[16] Lin Y S, Zeng F, Tang S G, et al. Resistive switching mechanisms relating to oxygen vacancies migration in both interfaces in Ti/HfOx/Pt memory devices[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(6): 064510.

[17] Son J Y, Shin Y H. Direct observation of conducting filaments on resistive switching of NiO thin films[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(22): 222106.

[18] Becker J S, Kim E, Gordon R G. Atomic layer deposition of insulating hafnium and zirconium nitrides[J]. Chemistry of materials, 2004, 16(18): 3497-3501.

[19] Kim W, Park S I, Zhang Z, et al. Current conduction mechanism of nitrogen-doped AlOxRRAM[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2014, 61(6): 2158-2163.

[20] Chen C, Yang Y C, Zeng F, et al. Bipolar resistive switching in Cu/AlN/Pt nonvolatile memory device[J]. Applied Physics Letters, 2010,97(8): 083502.

[21] Matula R A. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver [J]. Journal of Physical & Chemical Reference Data, 1979, 8(4):1147-1298.

[22] Szot K, Speier W, Bihlmayer G, et al. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO3[J]. Nature Materials, 2006, 5(4):312.

[23] Chen C, Gao S, Tang G, et al. Cu-embedded AlN-based nonpolar nonvolatile resistive switching memory [J]. IEEE Electron Device Letters, 2012, 33(12): 1711-1713.

[24] Lee M J, Lee C B, Lee D, et al. A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta2O5−x/TaO2−x bilayer structures [J]. Nature materials, 2011, 10(8): 625-630.

**AlNxOyFilm Prepared by Atomic Layer Deposition and Its Research in Resistive** **Random Access Memory**

LIU Yu, YU Jue, HUANG Wei\*, LI Jun\*, WANG Jianyuan, XU Jianfang, LI Cheng, CHEN Songyan

(School of Physics Science and Technology, Xiamen University, Xiamen, 361005, China,)

**Abstract:**AlNxOy film deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition and Ag electrode sputtered by magnetron sputtering were used to fabricate resistive random access memory device with a structure of Ag/AlNxOy/Pt. The device can be resistively switched in bipolar mode with the set voltages distributed in a narrow range of 0.5 V. The high/low resistance ratio is beyond 103. The device was also found to be electroforming-free. Low-temperature I-V measurement showed that the resistance of the ohmic low resistance state is positively proportional to the temperature, which indicated metallic filament property. The switching mechanism of the device is explained by formation and rupture of the Ag filaments in the AlNxOy films.

**Key words:** atomic layer deposition; AlNxOy film; resistive random access memory; bipolar