

# 第一章 论文精读

论文心得根据 IMRAD 的方式进行撰写，其流程分别为四部分，分别为前言 (Introduction)、方法 (Methods)、结果 (Results) 和讨论 (Discussion)，最后则是根据原论文架构的范例。

## 1.1 论文精读资讯

Increasing Controllable Oxygen Ions to Improve Device Performance Using Supercritical Fluid Technique in ZnO-Based Resistive Random Access Memory  
在 ZnO 基电阻随机存取存储器中使用超临界流体技术增加可控氧离子以提高器件性能

Sheng-Yao Chou, Chih-Cheng Yang, Ting-Chang Chang , Fellow, IEEE, Tsung-Ming Tsai , Shih-Kai Lin, Chan-Wei Kuo, Chung-Wei Wu, Yu-Bo Wang, and Simon M. Sze, Life Fellow, IEEE

## 1.2 论文心得

该心得则根据 IMRAD 的方法来分析。

### 1.2.1 前言

电阻随机存取存储器 (RRAM) 将在不久的将来取代闪存成为主流的非易失性存储器。某些显著的优势，如简单的金属-绝缘体-金属结构、低功耗和高速，使 RRAM 成为最适合集成电路的产品。过去，各种金属氧化物材料，如 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、HfO<sub>2</sub> 和 NiO 已被用作 RRAM 的中间层。除这些材料外，具有优异电阻开关 (RS) 特性的 ZnO 也已用于 RRA 应用。基于价态变化机制解释了氧化锌基 RRAM 中的 RS 机制。

通过在电极上施加不同的极性电位来确定导电细丝 (CF) 的断裂和形成，导电细丝由开关层内的氧空位和间隙氧离子组成。氧离子通过电势迁移引起 CF 附近的氧化还原反应，从而触发 CF 电阻的变化。因此，控制 CF 附近的氧离子在 RRAM 的性能中起着关键作用。在先前的研究中，开关层中氧离子的不同浓度导致了器件性能的提高。在一些研究中，引入了氧气储层以提高设备性能。该层通常是一种氧化物绝缘体，具有高浓度的氧离子和用于储存铜绿氧的空位。

在其他研究中，氧环境的各种含量被诱导导致氧化物绝缘体中氧离子和空位的浓度增加。此外，还应用了一种新的超临界流体 (SCF) 处理方法来改进 RRAM 装置。具有高渗透性和高溶解性的 SCF 可以容易地渗透到器件中。因此，一些研究使用插入水

分子的超临界 CO<sub>2</sub> 流体来改善绝缘性能。然而，在本研究中，不需要在绝缘体中充入更多氧气或插入其他材料。该装置在制造过程中采用高压纯超临界 CO<sub>2</sub> 流体处理。高压超临界 CO<sub>2</sub> 流体，无毒且稳定的化学特性可以渗透到纳米尺度结构中。由于这些优异的特性，超临界 CO<sub>2</sub> 流体可以显著削弱 Zn-O 键合，导致氧离子含量增加，而不改变原始元素比例。因此，超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术是用于制备提高氧化锌基 RRAM 的 RS 性能的合适物质。在本研究中，超临界 CO<sub>2</sub> 流体处理因其优异的物理性质而被提出。为了研究其对 ZnO 开关层增加氧离子和改善氧化锌基 RRAM 的影响，在处理前后进行了电测量和材料分析。此外，通过实验证明了物理模型在提高器件性能方面的有效性。

### 1.2.2 方法

两组实验样品的制造工艺流程方法如论文图中所示。1. 首先，使用原子层沉积在两个图案化的 Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上沉积 200nm 氮化钛 (TiN) 作为底部电极。接下来，在这两个器件中，通孔的尺寸为 1μm<sup>2</sup>，通过应用掩模对准进行图案化。10nm ZnO 薄膜作为 RRAM 器件的开关层，通过在 4mTorr 的工作压力下使用 30sccm Ar 气体溅射 ZnO 靶来沉积。使用 N&K 1280 分析仪测量 ZnO 薄膜的厚度。随后，一个样本被引入 SCF 过程。SCF 系统和处理步骤如图所示。2. 将样品置于反应室中，在 80°C 下加热 °C、CO<sub>2</sub> 由注射泵压缩至 4000 psi，并引入反应室以达到临界点。CO<sub>2</sub> 进入 SCF 状态后，样品进行 1 小时处理。处理后，在移除样品之前，将腔室减压至 1 大气压。最后，通过直流溅射沉积了 200nm 铂 (Pt) 作为两个样品的顶部电极。为了识别 ZnO 薄膜中的差异。(图 2 说明 SCF 处理系统和处理步骤) 在 SCF 处理之后，在 Si 晶片上制备未经处理和处理的 10nm ZnO 薄层用于材料分析。为了识别 SCF 处理后 ZnO 薄膜的差异，在 Si 晶片上制备了未经处理和处理的 10nm ZnO 薄膜用于材料分析。用 JEOL JAMP-9500F Auger 电子能谱仪对材料进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。电流-电压 (I-V) 用 Agilent B1500A 半导体参数分析仪和 Cascade M150 微探针站在室温和环境大气中进行电测量，以观察处理和未处理的 RRAM 的 RS 特性。向底部电极 (TiN) 施加直流电压，顶部电极 (Pt) 接地。

### 1.2.3 结果

SCF 处理后，基于氧化锌的 RRAM 表现出更高的特性，包括更低的形成电压、更低的设定电压和更大的存储窗口。基于 XPS 分析，SCF 处理后，开关层中的氧离子浓度增加，导致 RS 期间更剧烈的氧化反应。SCF 技术可以被认为是提高 RRAM 设备中选择作为绝缘体的各种氧化物基材料中氧离子含量的有效方法。这种 SCF 技术加速了高性能 RRAM 器件的发展。

### 1.2.4 讨论

基于电流拟合和材料分析的结果，提出了处理和未处理装置的模型，在最后一图 8. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体渗透到由于 Zn-O 键的弱化，导致更多的氧离子。SCF 处理后，经处理的 ZnO 基 RRAM 可以在其氧化锌开关层中存储更多的氧离子，这提高了操作期间离子的可控性。因此，经处理的器件具有更好的 RS 特性，较低的形成电压、较小的 VSET 和较大的存储器窗口。由于更多的接近 CF 的氧离子参与氧化还原反应，肖特基距离和势垒高度比未处理的器件大，导致处理后的器件具有更大的 HRS 电阻和阻变储存的窗口区间。

## 1.3 论文翻译

在此根据论文 Increasing Controllable Oxygen Ions to Improve Device Performance Using Supercritical Fluid Technique in ZnO-Based Resistive Random Access Memory 的章节结构进行翻译，其论文题目的中文字面意义上为在 ZnO 基电阻随机存取存储器中使用超临界流体技术增加可控氧离子以提高器件性能。该根据原研究论文架构来分配章节。

### 1.3.1 摘要

在这项研究中，提出了一种先进的超临界流体 (SCF) 技术，适用于低温 (80 度 C) 和高压 (4000 psi) 的材料和电子设备，用于基于 ZnO 的电阻式随机存取存储器 (RRAM) )。在 SCF 处理后，X 射线光电子能谱 (XPS) 分析证实氧化锌薄膜中氧离子的浓度增加。此外，电学测量证实，与未经处理的器件相比，经处理的 ZnO 基随机存取存储器具有较低的形成电压、较低的置位电压和较高的高低阻态比率。接下来，通过拟合电流-电压曲线来研究载流子传输机制。最后，引入物理模型来说明额外的氧离子，这些氧离子在 SCF 处理后在随机存取存储器中产生更好的记忆特性。这种重要的 SCF 技术在不改变原始元素比例的情况下增加了氧离子的含量，并保持了简单的器件结构。因此，该技术显示出可行的材料改进潜力，能够在不久的将来进行有效的实际应用。

### 1.3.2 前言

电阻式随机存取存储器 (RRAM) 将在不久的将来取代 FLASH 存储器成为主流的非易失性存储器 [1]-[7]。诸如简单的金属-绝缘体-金属结构、低功耗和高速等显着优势使 RRAM 最适合集成电路 [8]-[12]。过去，各种金属氧化物材料如 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、HfO<sub>2</sub> 和 NiO 已被用作 RRAM 的中间层 [13]-[21]。除了这些材料之外，具有优异电阻开关 (RS) 特性的 ZnO 也已用于 RRAM 应用 [22]-[24]。

基于价态变化机制解释了基于氧化锌的 RRAM 中的 RS 机制。由开关层内的氧空位和间隙氧离子组成的导电丝 (CF) 的断裂和形成是通过在电极上施加不同的极性电势来确定的。氧离子通过电势迁移在 CF 附近引起氧化还原反应，从而引发 CF 电阻的变化。因此，控制 CF 附近的氧离子在 RRAM [25]-[28] 的性能中起着关键作用。在之前的研究中，开关层中不同浓度的氧离子可以提高器件性能 [29]、[30]。在一些研究中，氧储存层被诱导来改善器件性能。该层通常是氧化物绝缘体，具有高浓度的氧离子和空位，用于储存过量的氧气 [31]-[33]。在其他研究中，各种氧环境含量被诱导导致氧化物绝缘体中氧离子和空位浓度的增加 [34]-[36]。

此外，还应用了一种新型的超临界流体 (SCF) 处理来改进 RRAM 器件。SCF 具有高渗透性和高溶解性，很容易渗透到设备中。因此，一些研究使用插入水分子的超临界 CO<sub>2</sub> 流体来改善绝缘体性能 [30]、[37]、[38]。然而，在这项研究中，不需要在绝缘体中充气更多的氧气或插入另一种材料。该装置在制造过程中采用高压纯超临界 CO<sub>2</sub> 流体处理。无毒、化学特性稳定的高压超临界 CO<sub>2</sub> 流体可以渗透到纳米级结构中。凭借这些优异的特性，超临界 CO<sub>2</sub> 流体可以显着削弱 Zn-O 键，导致氧离子含量增加而不改变原始元素比例。因此，超临界 CO<sub>2</sub> 流体技术是一种合适的物质，可应用于制造以改善氧化锌基 RRAM 的 RS 性能。在本研究中，由于其优异的物理性能，提出了超临界 CO<sub>2</sub> 流体处理。为了研究其对 ZnO 开关层增加过量氧离子和改善氧化锌基 RRAM 的影响，在处理前后进行了电测量和材料分析。此外，还进行了实验以证明物理模型在提高设备性能方面的有效性。

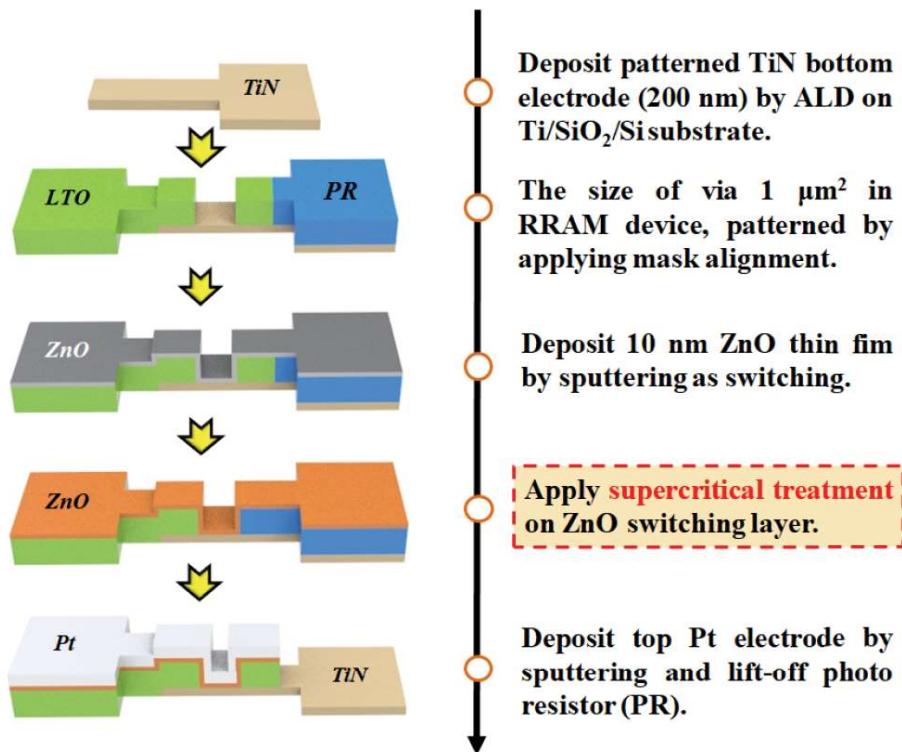
图 1. RRAM 器件制造的 Pt/ZnO/TiN of RRAM 工艺流程。

### 1.3.3 实验装置

两个实验样品的制造工艺流程如图 1 所示。首先，使用原子层沉积在两个图案化的 Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上沉积 200 nm 氮化钛 (TiN) 作为底部电极。接下来，在这两个器件中，通孔的尺寸为 1 μm<sup>2</sup>，通过应用掩模对准进行图案化。10 nm ZnO 薄膜作为 RRAM 器件的开关层，通过使用 30 sccm Ar 气体在 4 mTorr 的工作压力下溅射 ZnO 靶材而沉积。使用 N&K 1280 分析仪测量 ZnO 薄膜的厚度。随后，将其中一个样品引入 SCF 工艺。SCF 系统和处理步骤如图 2 所示。将样品置于反应室中，加热至 80 摄氏度。CO<sub>2</sub> 被注射泵压缩至 4000 psi 并引入反应室以达到临界点。CO<sub>2</sub> 进入 SCF 状态后，样品进行 1 h 处理。

图 2 SCF 处理系统和处理步骤。

处理后，在取出样品之前将腔室减压至 1 个大气压。最后，随后通过直流溅射沉积作为两个样品的顶部电极的 200 nm 铂 (Pt)。为了识别 SCF 处理后 ZnO 薄膜的差异，



**Fig. 1.** Process flows for Pt/ZnO/TiN of RRAM device fabrication.

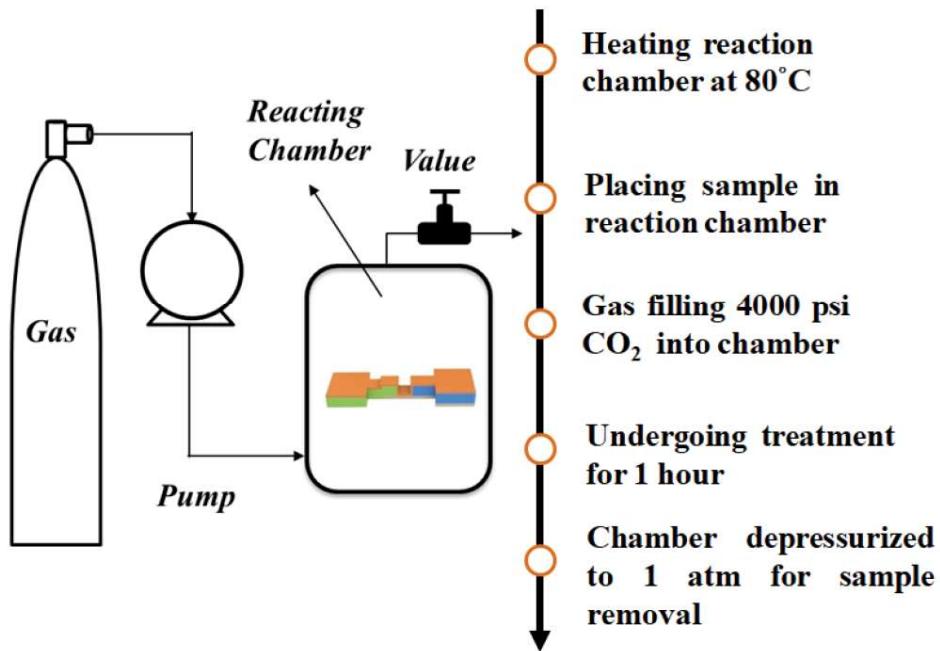
图 1.1 论文图 1

制备了 Si 晶片上未经处理和处理的 10 nm ZnO 薄膜用于材料分析。为了识别 SCF 处理后 ZnO 薄膜的差异，制备了 Si 晶片上未经处理和处理的 10 nm ZnO 薄膜用于材料分析。X 射线光电子能谱 (XPS) 的材料分析是通过 JEOL JAMP-9500F 俄歇电子能谱仪获得的。使用 Agilent B1500A 半导体参数分析仪和 Cascade M150 微探针台在室温和环境大气中进行电流 - 电压 (I - V) 电气测量以观察处理和未处理 RRAM 的 RS 特性。直流电压提供给底部电极 (TiN)，顶部电极 (Pt) 接地。

#### 1.3.4 结果与讨论

为了证明 SCF 处理对器件的影响，对经过处理和未经处理的器件进行了 XPS 分析，如图 3 所示。如图 3(a) 中的宽扫描 XPS 光谱所示，处理和未处理的 ZnO 薄膜的成分几乎相同 [39]-[42]。此外，对 ZnO 薄膜的 O 1 s 峰进行去卷积，以观察氧原子的不同状态。531.8 和 529.9 eV 处的去卷积峰分别与氧离子对键合缺陷的贡献和氧原子与 Zn 原子的键合有关 [43]-[46]。图 3 (b) 和 (c) 表明 SCF 处理后 Zn-O 键合的百分比显著降低。相比之下，氧离子的比例从 29% 增加到 77%。

基于 XPS 分析，SCF 处理通过增加用于切换的可控氧离子来改善 ZnO 层中的切换



**Fig. 2.** SCF treatment system and treatment steps.

图 1.2 论文图 2

层。图 4 显示了处理和未处理器件的开关特性。在切换器件之前，施加形成电压以激活切换特性。100 $\mu$ A 顺从电流下成形特性的双扫描 IV 曲线如图 4(a) 所示。蓝色和绿色箭头分别表示前向和后向扫描。后向扫描在成形过程后呈现导通状态电流。

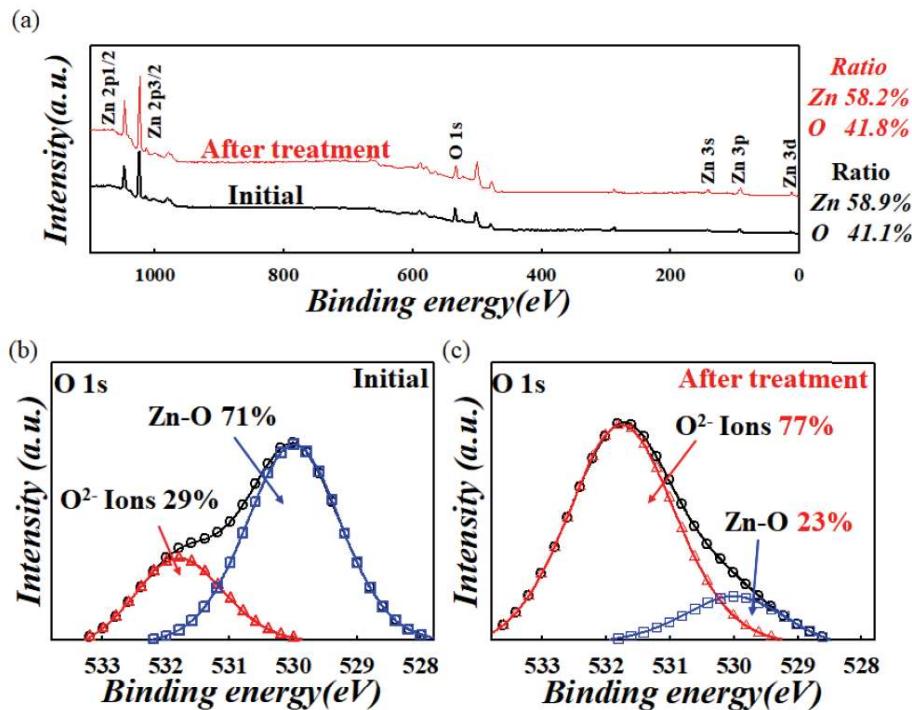
图 3.SCF 处理之前（黑线）和之后（红线）ZnO 薄膜的 XPS (a) 宽扫描结果。右侧插图显示了每种元素的摩尔分数比。O 1 s (b) 治疗前和 (c) 治疗后的窄扫描结果。

图 4. (a) 处理和未处理器件成型过程的双扫描 IV 曲线。 (b) 成型电压的统计分布。 (c) 双极 I - V 曲线。 (d) LRS 和 HRS 的统计分布：(e) VSET 和 (f) VRESET。

因此，当电流达到 100  $\mu$ A 的顺从电流时，正向扫描中验证了 3.1 和 4.5 V 的形成电压。与未经处理的器件相比，经处理的器件的成型电压从 4.5 V 提高到 3.1 V。由于 SCF 处理增加了氧空位和氧离子，更多的导电路径导致形成电压降低。此外，收集十个随机点进行静态验证，以验证两种器件的形成电压的变化，如图 4 (b) 所示。

未经处理的器件的平均形成电压约为 4.5 V。相比之下，处理后的器件表现出约 3.1 V 的较低平均形成电压，表明 SCF 处理有效地改善了形成电压的降低。在形成过程之后，器件的电阻状态可以通过不同极性的电位来切换。

当底部电极受到正偏压时，器件会经历一个设置过程，并由于 CF 的形成而从高阻态 (HRS) 切换到低阻态 (LRS)。相反，当向底部电极施加负偏压时，器件会经历复位过程，并由于 CF 的破裂而从 LRS 切换到 HRS。处理和未处理器件的开关特性如图 4 (c)



**Fig. 3.** XPS (a) wide-scan results for the ZnO film before (black line) and after (red line) SCF treatment. The right insets show the mole fraction ratio for each element. Narrow scan results for O 1 s (b) before treatment and (c) after treatment.

图 1.3 论文图 3

所示。

I - V 扫描在设置过程中以 1.5 V 偏置和 3 mA 顺从电流在器件上运行，在复位过程中使用 -1.5 V 负偏置。增加氧离子和空位以改善 CF 曲线会导致更高的导通状态电流和更低的关断状态电流。

改善了设备处理后的设定电压和内存窗口，使设备功耗和设备 RS 的识别分别更低和更容易。此外，收集了一个设备中的多个周期进行统计分析，以验证两个设备的 RS 特性和 VSET/VRESET 的变化，如图 4(d)-(f) 所示。

处理后的器械中 HRS 和 LRS 的比率为 1.6 个数量级，而未处理的器械中的比率为 1.2 个数量级，远低于处理过的器械。此外，提取两个设备的变化系数 (CV) 以验证变化。

两种设备中 LRS 和 HRS 的 CV 相似。VSET/VRESET 如图 4(e) 和 (f) 所示。经过处理的设备的 VSET 比未经处理的设备低 0.8 倍。经处理和未经处理的装置中 VSET 的 CV 分别为 0.06 和 0.09。两个器件中 VRESET 的 CV 均为 0.03。

处理过的设备中 VSET 的 CV 大于未处理过的设备。先前的一项研究还表明，由于氧离子的比例较高，在 ZnO 基开关层中观察到 VSET 的较大变化和较小的 VRESET

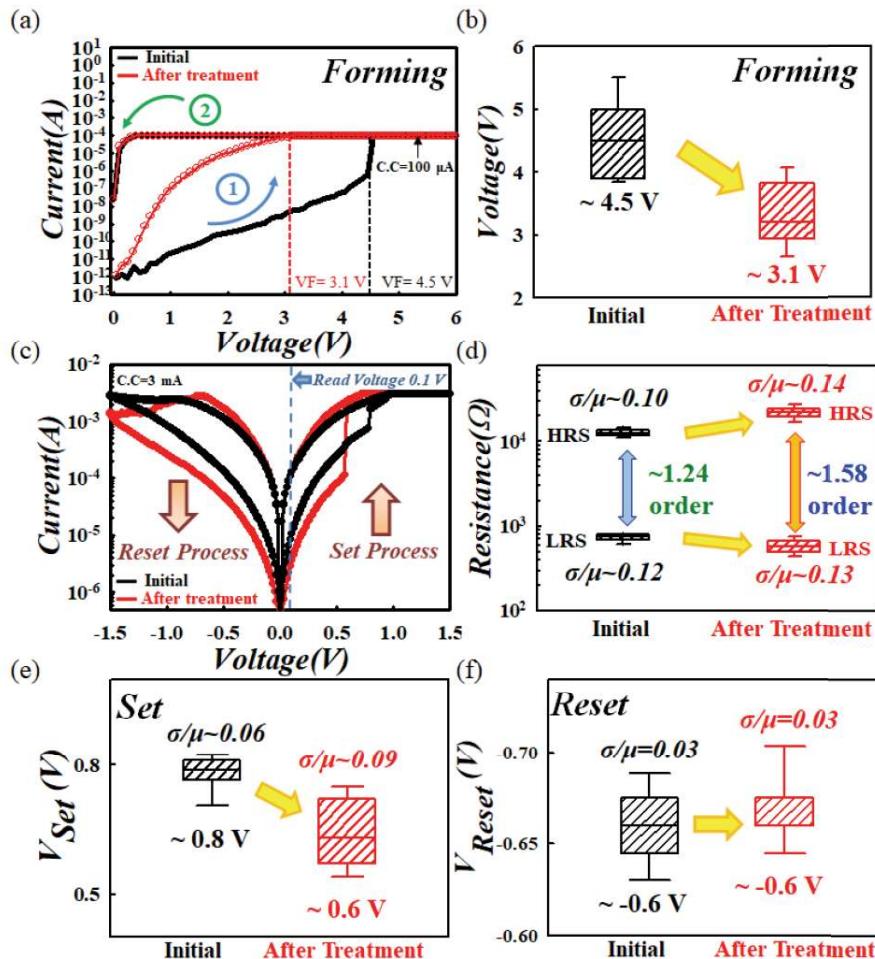


Fig. 4. (a) Double-sweep IV curves of the forming process in the treated and untreated devices. (b) Statistical distribution of the forming voltage. (c) Bipolar  $I - V$  curves. (d) Statistical distribution of LRS and HRS: (e)  $V_{\text{SET}}$  and (f)  $V_{\text{RESET}}$ .

图 1.4 论文图 4

变化 [47]。在这项工作中，根据图 3 所示的 O 1 s XPS 结果，SCF 处理后氧离子的含量增加。切换层中更多的氧离子可用于设置过程。因此，建议的处理后设定电压降低。

然而，氧离子的增加也会导致设定过程中工作电压的较大变化。此外，HRS 和 LRS 分布都证实了在所提出的处理后可以获得更高的内存窗口，这表明 SCF 技术是基于实验结果改进 RRAM 器件的有效方法。对于处理和未处理装置的均匀性，测量了五个未处理和五个具有相同结构的处理装置的多个 HRS/LRS/VSET/VRESET 循环的相应统计分布，如图 5 所示。

两种器件在 HRS/LRS/VSET/VRESET 方面均表现出良好的一致性。与未处理的设备相比，所有处理过的设备都具有更大的内存窗口，如图 5 (a) 和 (b) 所示。此外，所有处理过的设备都表现出比未经处理的设备更低的 VSET 值，如图 5 (c) 和 (d) 所

示。两种器件中的 VRESET 相似，如图 5(e) 和 (f) 所示。

因此，SCF 技术是提高 RRAM 器件性能的有效方法。对于实际内存应用，两种器件的耐用性和保持性都被用来研究它们的可靠性，如图 6 所示。在图 6(a) 和 (b) 中，经处理和未经处理的装置在耐久试验中至少可操作 105 次。此外，在图 6 (c) 和 (d) 所示的保持测试中，它们的电阻状态能够保持至少 104 秒而没有任何退化。此外，处理过的设备表现出更大的内存窗口。两种器件中 HRS 的载流子传输机制均以肖特基机制为主。肖特基发射方程可以表示为

$$J = A^{**} T^2 \exp \left[ \frac{-q (\phi_B - \sqrt{qV/4\pi\epsilon_i d_{sch}})}{k_B T} \right]$$

其中  $A^{**}$ 、 $\epsilon_i$  和  $\phi_B$  分别是有效理查森常数、绝缘体介电常数和势垒高度 [48]。图中斜率和截距的物理意义可以通过计算肖特基方程的对数。

$\ln(J/T^2) - V^{0.5}$  斜率和截距分别取决于势垒高度和肖特基距离，因为斜率和截距与  $((1/\epsilon_i d)^{1/2})$  成正比和  $\phi_B$ ，其中  $d$  是肖特基距离。图 7(a) 和 (b) 表明两种器件的 HRS 均受肖特基机制支配。

此外，处理后的器件具有较大的截距和斜率，对应于其较大的势垒高度和肖特基距离。基于当前拟合和材料分析的结果，提出了处理和未处理设备的模型，如图 8 所示。超临界 CO<sub>2</sub> 流体渗透到 ZnO 纳米结构中，由于 Zn-O 键合减弱而导致更多的氧离子。

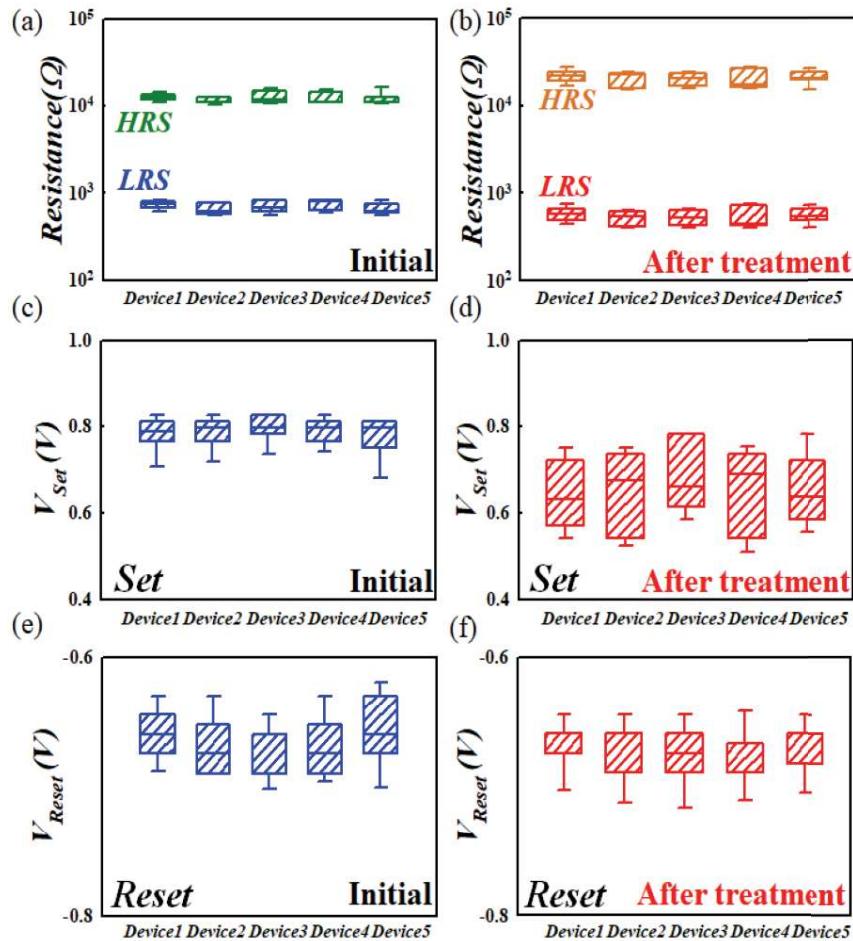
经过 SCF 处理后，处理后的 ZnO 基 RRAM 可以在其氧化锌开关层中储存更多的氧离子，提高了运行过程中离子的可控性。因此，处理后的器件具有较好的 RS 特性，例如较低的形成电压、较小的 VSET 和较大的存储窗口。由于 CF 附近更多的氧离子参与氧化还原反应，因此肖克蒂距离和势垒高度比未处理的器件大，使得处理后的器件具有更大的 HRS 电阻和更好的记忆窗口。

图 5。LRS 和 HRS 在 (a) 五个未处理和 (b) 五个处理设备中的统计分布。VSET 在 (c) 五个未处理和 (d) 五个处理设备中的统计分布。VRESET 在 (e) 五个未处理和 (f) 五个处理过的设备中的统计分布。

图 6. (a) 未处理设备和 (b) 处理设备保持测试的耐久性测试，(c) 未处理设备和 (d) 处理设备没有任何退化。

图 7. (a) 未处理的 RRAM 和 (b) 处理的 RRAM 的当前拟合结果。

图 8. 物理模型说明了 (a) 未处理的 RRAM 和 (b) 处理的 RRAM 的传导机制。



**Fig. 5.** Statistical distribution of the LRS and HRS in (a) five untreated and (b) five treated devices. Statistical distribution of  $V_{SET}$  in (c) five untreated and (d) five treated devices. Statistical distribution of  $V_{RESET}$  in (e) five untreated and (f) five treated devices.

图 1.5 论文图 5

### 1.3.5 结论

经过 SCF 处理后，氧化锌基 RRAM 表现出更好的特性，包括更低的形成电压、更低的置位电压和更大的存储窗口。基于 XPS 分析，SCF 处理后开关层中的氧离子浓度增加，导致 RS 期间的氧化还原反应更加剧烈。SCF 技术可以被认为是一种有效的方法来增加各种氧化物基材料中氧离子的含量，这些材料被选为 RRAM 器件中的绝缘体。这种 SCF 技术加速了高性能 RRAM 器件的开发。

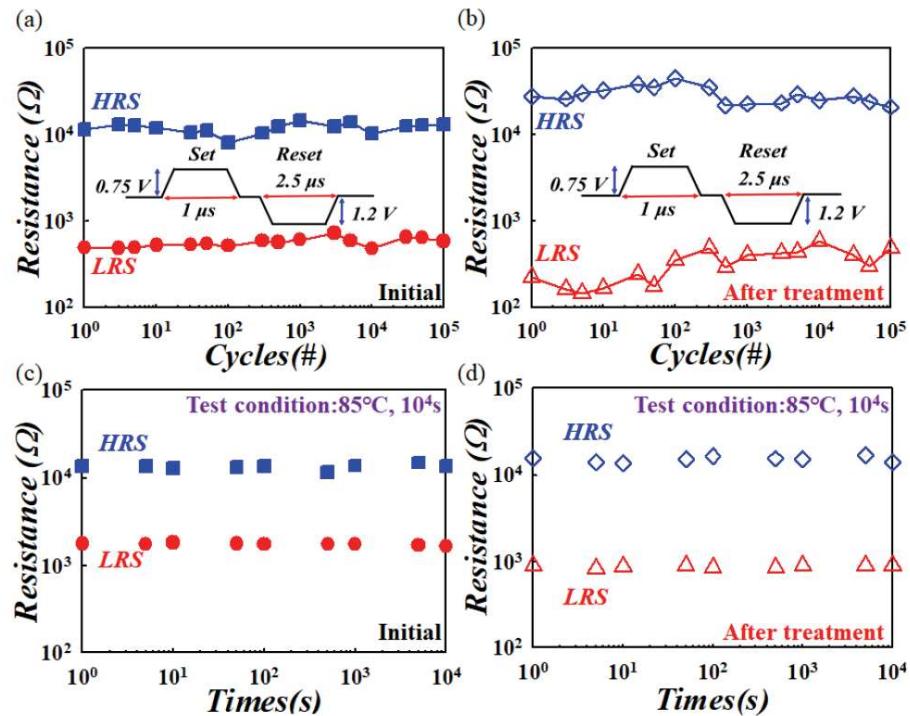


Fig. 6. Endurance tests in (a) untreated device and (b) treated device retention tests without any degradation in (c) untreated device and (d) treated device.

图 1.6 论文图 6

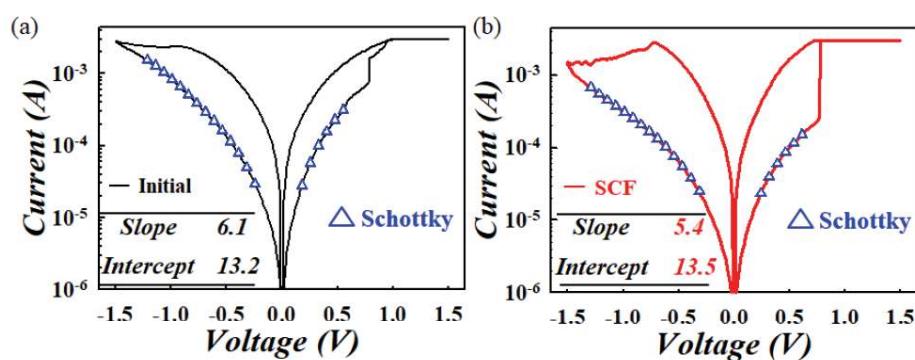


Fig. 7. Current fitting results for (a) untreated RRAM and (b) treated RRAM.

图 1.7 论文图 7

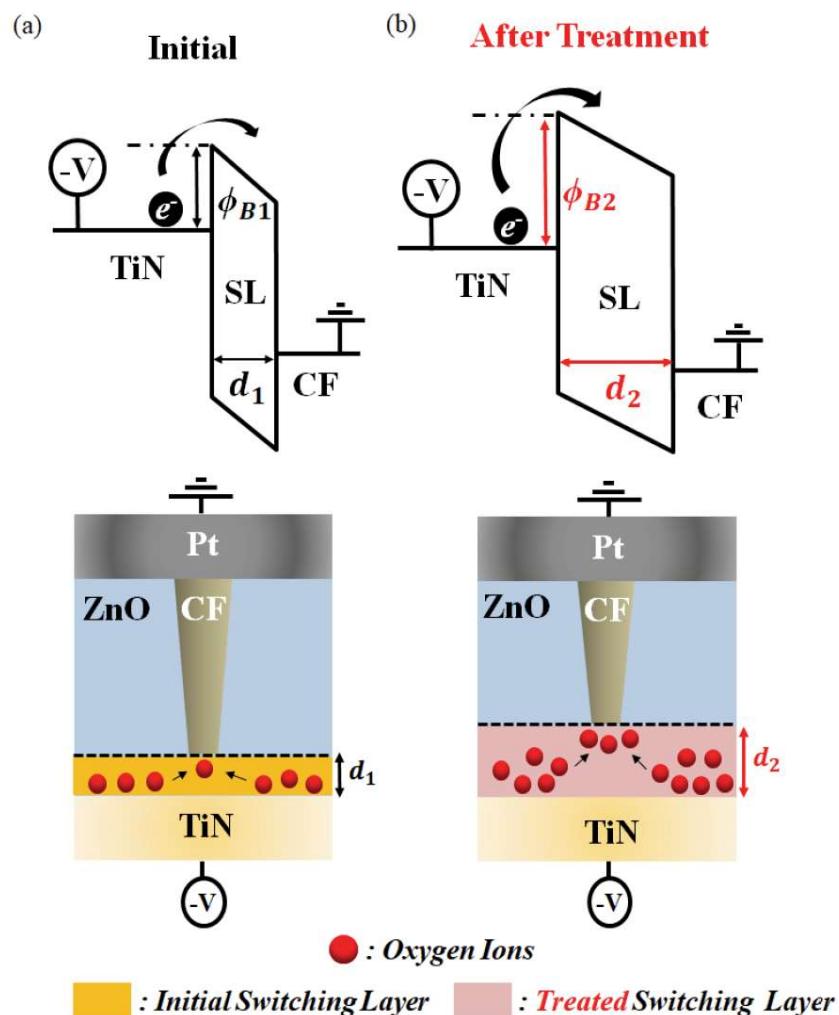


Fig. 8. Physical models illustrate the conducting mechanism for (a) untreated RRAM and (b) treated RRAM.

图 1.8 论文图 8