

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所碩士班

碩士論文

二氧化鈦雙極非線性選擇器元件
電流傳導機制研究

**Current Conduction Mechanisms of TiO₂-based
Bipolar Nonlinear Selection Device**

研究生：陳冠龍

指導教授：侯拓宏 博士

中華民國一〇一年十一月

國立交通大學

電子工程學系 電子研究所碩士班

碩士論文

二氧化鈦雙極非線性選擇器元件
電流傳導機制研究

**Current Conduction Mechanisms of TiO₂-based
Bipolar Nonlinear Selection Device**

研究生：陳冠龍

指導教授：侯拓宏 博士

中華民國一〇一年十一月

二氧化鈦雙極非線性選擇器元件
電流傳導機制研究

**Current Conduction Mechanisms of TiO₂-based
Bipolar Nonlinear Selection Device**

研究生：陳冠龍

Student：Guan-Long Chen

指導教授：侯拓宏 博士

Advisor：Dr. Tuo-Hung Hou

The logo of National Chiao-Tung University is a large, light blue circular emblem. It features a central figure of a person holding a scale, with a gear-like border around the perimeter. The text '國立交通大學' is at the top, '電子工程學系 電子研究所碩士班' is in the middle, and '碩士論文' is at the bottom.

國立交通大學
電子工程學系 電子研究所碩士班
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Electronics Engineering & Institute of Electronics

College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao-Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Science

in

Electronics Engineering

November 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一〇一年十一月

二氧化鈦雙極非線性選擇器元件 電流傳導機制研究

研究生：陳冠龍

指導教授：侯拓宏 博士

國立交通大學

電子工程學系

電子研究所碩士班

摘要

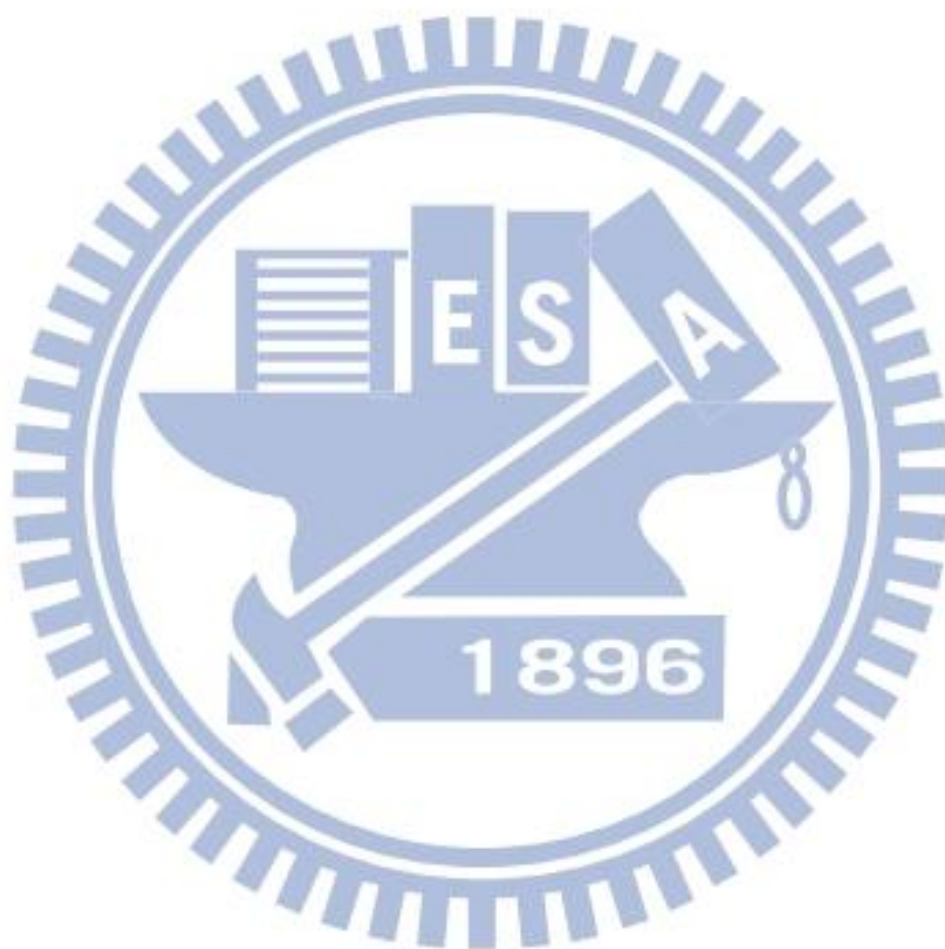
電阻式記憶體由於省能、速度快以及製程簡單等優點，為目前最具發展潛力的記憶體之一，近年來為了提高記憶體的密度，而採用交錯式陣列記憶體布局，然而記憶胞彼此間的串擾效應卻會造成資料判讀錯誤。為了解決串擾效應的影響，串接一個選擇器元件是必要的。實驗室團隊日前已經成功地製備了金屬-絕緣層-金屬結構的單向導通二極體以及雙向導通選擇器，可以分別應用於 1D1R 和 1S1R 的電路布局中。

選擇器的特性優良與否，可由電流非線性因子和電流密度這兩個參數來判斷。為了提高這兩個參數，了解金屬-絕緣層-金屬的電流傳導機制便成了第一要務。

本篇論文針對二氧化鈦此材料，搭配不同金屬上電極，量測了一系列的二極體電壓-電流特性，並與各種傳導機制公式進行比對，整理出幾種可能的電流傳導機制。為了進一步確認先前的假設，我們在原本上電極與絕緣層的接面位置進行缺陷濃度的改變，並發現電流特性明顯的變化，除了可以證明此假設的正確性，也讓我們獲得一個重要的結論：未來若需提高電流非線性因子以及電流密

度，改變接面缺陷的濃度是一個可行的作法。

此外我們針對不同元件進行了脈衝式電壓-電流量測，發現隨著脈衝頻率增加，電流會有下降的趨勢，這個現象與介面氧缺活化的速度有關，進一步的脈衝電壓電流量測，我們固定脈衝基底(pulse base)的時間長度並改變脈衝寬度(pulse width)，進行變溫量測，定性上說明了氧缺濃度對於脈衝寬度的反應差異。



Current Conduction Mechanisms of TiO₂-based Bipolar Nonlinear Selection Device

Student: Guan-Long Chen

Advisors: Dr. Tuo-Hung Hou

Abstract

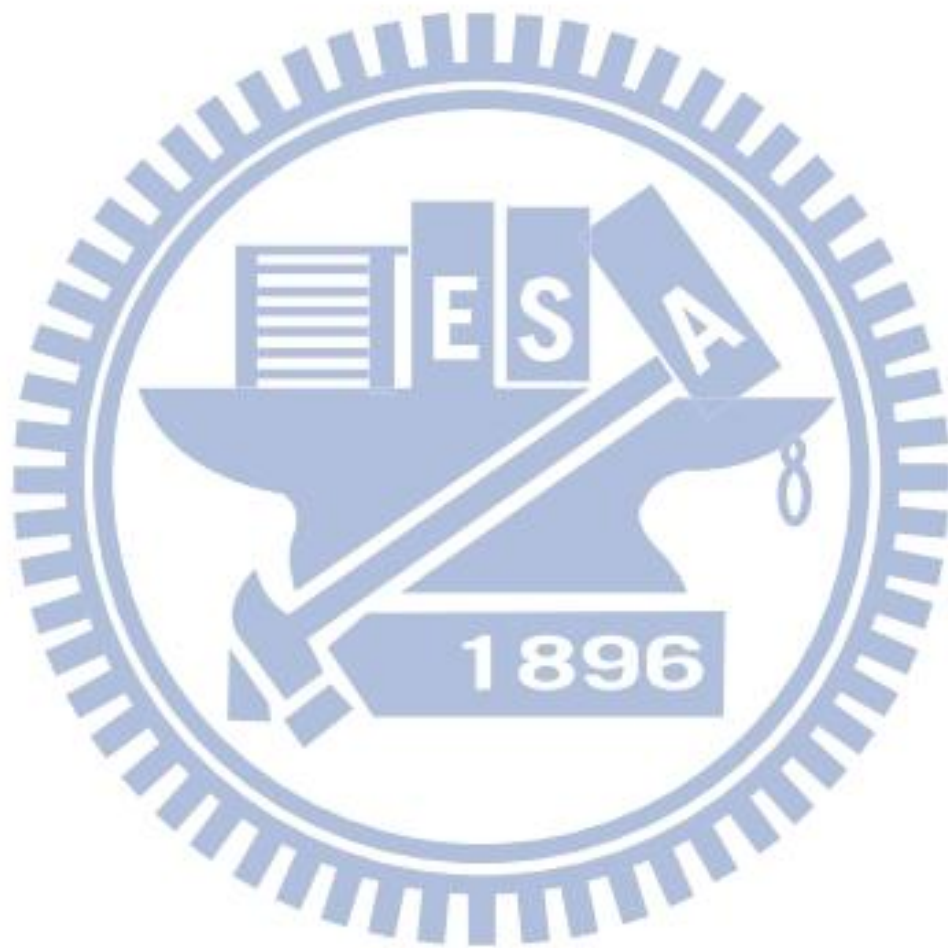
Resistive random access memory (RRAM) has become one of the most promising emerging memories due to its low power consumption, fast speed and simple structure. In recent years, the crossbar array is adopted for ultra-high density memories. However, the crosstalk effect would cause read interference of the memory state. To solve this problem, RRAM should be connected with a selection device. Previously our group has successfully demonstrated metal-insulator-metal (MIM) devices, including the unipolar diode and bipolar selector, applicable for the one diode-one resistor (1D1R) and one selector-one resistor (1S1R) arrays, respectively.

The performance of the selection devices is judged by nonlinearity factor and maximum current density. To enhance these two factors, thorough understanding of the current conduction mechanism in the MIM structures is essential.

This research focuses on the TiO₂-based selection devices using different metal top electrodes. We measured their current-voltage curves and then fitted to various current conduction mechanisms. Furthermore, we varied the defect concentration at the top electrode/TiO₂ interface using additional oxygen getting layers and discovered significant changes in IV characteristics. This result supported that modulating the interface defect concentration is a feasible way to enhance nonlinearity and current density of nonlinear MIM selectors.

Besides, we also measured various devices using a pulse IV setup and discovered

that the current density is lower using higher frequency pulse. This result is related to the ionization rate of oxygen vacancies. Furthermore, we conducted temperature-dependent pulse IV measurement using fixed pulse base time and various pulse widths. Finally, a simple physical model is proposed to explain the results qualitatively.



誌謝

碩士班兩年的研究過程中，雖然有不小的壓力，但是也學習到了很多東西，這是由於侯拓宏老師對於研究品質的要求，才有辦法獲得這樣的訓練，感謝老師在研究上為我們付出的心力和指導，讓我們在研究學問這一塊，有了不少的收穫。

實驗室方面，首先我想特別感謝很有大將之風的徐崇威學長，感謝他在很多方面上不遺餘力，有耐心的協助以及指導，另外還有黃俊嘉、吳仕傑、林冠良、萬嘉塵、羅文呈等學長的幫忙。同屆的幾位同學們：國譯、旺駿、仁傑、顯琮，在實驗過程中除了互相討論，也能聊聊彼此近況，和未來的打算，都是難得一見的好夥伴，祝福你們未來都能有幸福的人生。還有感謝學弟妹在製程上的協助，特別是王怡婷學妹的大力幫忙。

另外值得一提的是要謝謝陳振芳老師實驗室的謝孟謙、王家峰以及蔡哲倫同學，幫忙我在 DLTS 上的量測，雖然結果不盡人意，但是真的感謝你們的大力相助。

最後是我的家人，感謝哥哥把家裡大小事都照顧的很好，讓我可以不用操心家裡的事情，可以專心在研究上。爸媽不時打電話過來的關心問候，是這段日子裡很有力的信心支持來源。畢業之後，除了繼續追求自己的夢之外，也是輪到自己發揮這些日子以來學到的東西，替家庭、以及這個社會盡一份心力的時候了。

目錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vi
圖目錄.....	ix
表目錄.....	xii
第一章 緒論	1
1-1 簡介.....	1
1-2 電阻式記憶體.....	2
1-3 操作模式以及電阻轉換機制.....	2
1-4 交錯式陣列的串擾效應.....	5
1-5 電流非線性因子 α	7
1-6 雙極性選擇器與單極性二極體.....	8
1-7 研究動機.....	10
第二章 文獻回顧.....	11
2-1 二氧化鈦簡介.....	11

2-2 MIM 結構電流傳導機制	12
2-2-1 蕭基發射	13
2-2-2 傅勒-諾德翰穿隧	14
2-2-3 場發射	15
2-2-4 普爾-法蘭克發射	15
第三章 MIM 元件電流傳導機制	17
3-1 製程機台	17
3-2 試片製備	18
3-2-1 金屬下電極	18
3-2-2 二氧化鈦絕緣層	18
3-2-3 金屬上電極	18
3-2-4 氧氣吸收層元件製作	19
3-3 電壓電流量測	20
3-3-1 不同上電極二極體	20
3-3-2 不同 TiO ₂ 厚度選擇器	23
3-3-3 不同接面氧缺濃度的二極體	24
3-4 電流傳導機制分析	27

第四章 脈衝式電壓-電流量測	34
4-1 Agilent 8110A 量測	34
4-1-1 量測設定	34
4-1-2 量測結果	35
4-2 Agilent B1530A 量測	36
4-2-1 變頻量測設定	36
4-2-2 變頻量測結果	38
4-2-3 改變 pulse width 量測	46
第五章 結論	56
第六章 未來與展望	57
參考文獻	58

圖目錄

圖 1-1 單極性與雙極性的阻態轉換	3
圖 1-2 燈絲理論示意圖	3
圖 1-3 氧離子遷移示意圖	4
圖 1-4 金屬離子遷移示意圖	5
圖 1-5 交錯式陣列	6
圖 1-6 (a)雙極性電阻式記憶體電壓-電流圖 (b)雙極性電阻式記憶體串接選擇器 之電壓-電流圖	7
圖 1-7 (a)1S1R 陣列結構 (b)1D1R 陣列結構.....	8
圖 1-8 雙極性選擇器電壓電流圖	8
圖 1-9 單極性二極體電壓電流圖	9
圖 2-1 anatase-TiO ₂ 的氧缺示意圖	12
圖 2-2 蕭基發射示意圖	13
圖 2-3 傅勒-諾德翰穿隧示意圖	14
圖 2-4 場發射示意圖	15
圖 2-5 普爾-法蘭克發射示意圖	16
圖 2-6 普爾-法蘭克發射能障下降示意圖	16
圖 3-1 真空濺鍍系統 A	17
圖 3-2 真空濺鍍系統 B	17
圖 3-3 雙電子槍蒸鍍系統	18
圖 3-4 不同上電極元件製作流程	19
圖 3-5 氧氣吸收層元件製作流程	19
圖 3-6 上電極 Ti, Al, Hf 之二極體電壓-電流特性	20
圖 3-7 上電極 Fe, W, Ta, Co 之二極體電壓-電流特性	20
圖 3-8 MIM 二極體簡化電路一	21
圖 3-9 上電極 Cu, Pd, Pt 之二極體電壓-電流特性.....	21

圖 3-10 MIM 二極體簡化電路二.....	22
圖 3-11 上電極 Ni 之二極體電壓-電流特性.....	22
圖 3-12 MIM 二極體簡化電路三.....	23
圖 3-13 Ni/TiO ₂ /Ni 電壓-電流特性.....	23
圖 3-14 Cu/TiO _x /TiO ₂ /Pt 電壓-電流特性.....	24
圖 3-15 Cu/TiO _x /TiO ₂ /Pt (Ti 10nm)與 Ni/TiO ₂ /Pt 比較.....	25
圖 3-16 Cu/TiO _x /TiO ₂ /Pt 5nm Ti 氧氣吸收層去除前後電流比較.....	25
圖 3-17 Cu/TiO _x /TiO ₂ /Pt 10nm Ti 氧氣吸收層去除前後電流比較.....	26
圖 3-18 Cu/TiO _x /TiO ₂ /Pt 20nm Ti 氧氣吸收層去除前後電流比較.....	26
圖 3-19 (a)電荷密度 (b)電場 (c)電位 (d)電位能 對位置關係.....	29
圖 3-20 表面濃度與電場關係.....	30
圖 3-21 Ni/TiO ₂ (10nm)/Ni 電流擬和.....	31
圖 3-22 Ni/TiO ₂ (60nm)/Ni 電流擬和.....	32
圖 3-23 Al/ TiO ₂ (60nm)/Pt 負偏壓電流擬和.....	33
圖 3-24 Al/ TiO ₂ (60nm)/Pt 正偏壓電流擬和.....	33
圖 4-1 Agilent 8110A 量測電路布置.....	34
圖 4-2 (a)8110A 輸入訊號 (b)示波器輸出訊號.....	34
圖 4-3 示波器讀取訊號進行積分計算平均.....	35
圖 4-4 Co/ TiO ₂ /Pt 脈衝式電壓-電流特性(8110A).....	36
圖 4-5 量測電壓值取樣.....	36
圖 4-6 脈衝設定.....	37
圖 4-7 p-n 二極體脈衝式電壓-電流特性.....	38
圖 4-8 Co/ TiO ₂ /Pt 脈衝式電壓-電流特性(B1530A).....	38
圖 4-9 Hf/TiO ₂ /Pt 脈衝式電壓-電流特性.....	39
圖 4-10 Ni/TiO ₂ /Pt 脈衝式電壓-電流特性.....	39
圖 4-11 Ti/TiO ₂ /Pt 脈衝式電壓-電流特性.....	40
圖 4-12 W/TiO ₂ /Pt 脈衝式電壓-電流特性.....	40

圖 4-13 (a)低頻脈衝氧缺活化數量 (b)高頻脈衝氧缺活化數量	41
圖 4-14 Al/TiO ₂ /Pt 脈衝式電壓-電流特性.....	41
圖 4-15 Ni/15nm TiO ₂ /Ni 脈衝式電壓-電流特性.....	42
圖 4-16 Ni/30nm TiO ₂ /Ni 脈衝式電壓-電流特性.....	42
圖 4-17 Ni/60nm TiO ₂ /Ni 脈衝式電壓-電流特性.....	43
圖 4-18 Pd/TiO _x /TiO ₂ /Pt 脈衝式電壓-電流特性(5nm Ti).....	43
圖 4-19 Pd/TiO _x /TiO ₂ /Pt 脈衝式電壓-電流特性(10nm Ti).....	44
圖 4-20 Pd/TiO _x /TiO ₂ /Pt 脈衝式電壓-電流特性(20nm Ti).....	44
圖 4-21 crossbar Ni/TiO ₂ /Ni 脈衝式電壓-電流特性(line width=1um).....	45
圖 4-22 crossbar Ni/TiO ₂ /Ni 脈衝式電壓-電流特性(line width=10um).....	45
圖 4-23 crossbar Ni/TiO ₂ /Ni 脈衝式電壓-電流特性(line width=100um).....	46
圖 4-24 脈衝對於氧缺的影響	46
圖 4-25 pulse width=10ms,1ms 脈衝電壓訊號示意圖	47
圖 4-26 pulse width=10ms 脈衝訊號變溫電壓電流特性	47
圖 4-27 pulse width=1ms 脈衝訊號變溫電壓電流特性.....	48
圖 4-28 pulse width=10us 脈衝訊號變溫電壓電流特性.....	48
圖 4-29 pulse width=0.1us 脈衝訊號變溫電壓電流特性.....	49
圖 4-30 不同 pulse width 下的電流密度對溫度依賴性.....	49
圖 4-31 氧缺活化情形 (a)低溫，長 pulse width (b)高溫，長 pulse width(c)低溫， 短 pulse width (d)高溫，短 pulse width	50
圖 4-32 不同 pulse width 下自由電子濃度 n 對溫度依賴性.....	50
圖 4-33 pulse width=10ms,1ms 脈衝電壓訊號示意圖	51
圖 4-34 pulse width=10ms 脈衝訊號變溫電壓電流特性.....	51
圖 4-35 pulse width=1ms 脈衝訊號變溫電壓電流特性.....	52
圖 4-36 pulse width=10us 脈衝訊號變溫電壓電流特性.....	52
圖 4-37 pulse width=0.1us 脈衝訊號變溫電壓電流特性.....	53
圖 4-38 不同 pulse width 下的電流密度對溫度依賴性.....	53

圖 4-39 氧缺活化情形 (a)低溫，長 pulse width (b)高溫，長 pulse width (c)低溫，短 pulse width (d)高溫，短 pulse width 54

圖 4-40 不同 pulse width 下自由電子濃度 n 對溫度依賴性..... 55

表目錄

表 3-1 金屬電負度與功函數 27



第一章 緒論

1-1 簡介

現今數位時代中，各式各樣的電子產品推陳出新，其中記憶體在這些產品裡扮演著舉足輕重的角色，對於可攜式裝置，例如手機、筆記型電腦、隨身聽等等，對於記憶體的要求，除了越來越大的儲存容量之外，低耗能、使用壽命長以及快速讀寫的速度等等，都越來越受到重視。[1]

由於快閃記憶體在微縮尺寸上碰到瓶頸，而電阻式記憶體由於結構簡單、特性穩定、低耗能等優點，被視為極有潛力的非揮發性記憶體類型。其中為了提升記憶體密度，記憶體採用了交錯式陣列結構的電路布局，然而在此結構中，由於鄰近的記憶體細胞容易發生串擾效應，而造成資料的誤判，因此需要選擇器元件來幫助解決這個問題，而選擇器元件的優劣由電流非線性因子(nonlinearity, α)和電流密度兩個因子來判斷。[2][3]

Ni/TiO₂/Ni 構成的選擇器(selector)，具有良好的電流非線性，在 10Mb 陣列中 $\alpha > 10^3$ ，電流密度高：在次微米的面積下電流密度 = 10^5 A/cm^2 ，元件特性穩定：經過 1000 次 $\pm 4 \text{ V}$ 的 DC 掃描後仍然不會發生崩潰，非常適合利用於 1S1R 陣列結構中作為選擇器元件。[4] 此外，Ti/TiO₂/Pt 構成的二極體(diode)，在 125°C 的溫度下，仍然具有至少 10^3 的 on-off 電流比例，適合作為 1D1R 結構中的選擇器元件。[5] 本篇論文針對以 TiO₂ 為介電層的金屬-介電層-金屬(Metal-Insulator-Metal, MIM)結構進行探討。

1-2 電阻式記憶體

電阻式隨機存取記憶體(resistive random access memory, RRAM)，基本結構是由金屬-介電層-金屬三層所組成，該層介電層的阻值會隨著電壓不同而有所改變，並且有遲滯效應，因此可以作為記憶體元件使用。決定記憶體的狀態，端看施加讀取電壓時的阻值大小，這些狀態可以分為高阻態(high resistance state, HRS)以及低阻態(low resistance state, LRS)。許多材料都已經被發現具有電阻轉變的特性，例如鈣鈦礦(Perovskite)氧化物： SrZrO_3 (SZO)， SrTiO_3 (STO)；固態電解質(solid electrolyte)： GeSe ， Cu_2S ， Ta_2O_5 ；或是本篇論文所探討的過渡金屬氧化物， NiO ， HfO_2 ， WO_x ， TiO_2 等等。[6-9]。

1-3 操作模式以及電阻轉換機制

電阻式記憶體的操作，是透過施加電壓使元件在兩個不同的電阻狀態間來回轉換，此現象稱為電阻轉換(resistive switching)。半導體最初的電阻狀態為原始阻態(original state)，慢慢施加偏壓後會造成元件軟性崩潰(soft breakdown)，此時傳導路徑形成(forming)，此為接下來高低阻態轉換的準備動作，由高阻態轉換至低阻態的過程稱為set，由低阻態回到高阻態則稱為reset。電阻轉換可以分為兩種：單極電阻轉換(unipolar resistive switching)以及雙極電阻轉換(bipolar resistive switching)，單極電阻轉換的電壓沒有極性，換句話說，在高低阻態轉換時，施加偏壓極性相同(圖1-1)，由於阻態的變化是劇烈的，因此在做set動作時，會設定最大電流值(compliance current, CC)，以避免過大電流損壞待測元件。雙極電阻轉換時的施加偏壓則極性相反。有些元件，同時擁有單極轉換與雙極轉換的現象，為非極性電阻轉換(nonpolar resistive switching)。[1]

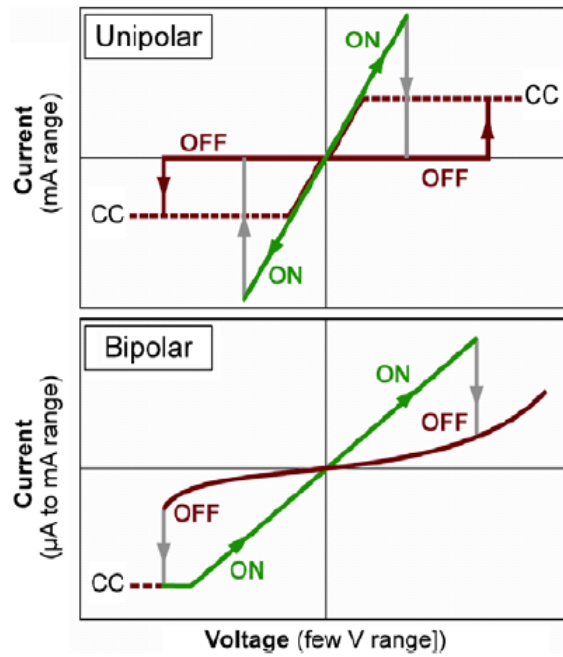


圖1-1 單極性與雙極性的阻態轉換

電阻轉換最普遍的物理模型為燈絲理論(filament model): 首先介電層由原始態出發, 慢慢施加電壓至 V_{set} , 造成介電層內部發生軟性崩潰, 形成一個導電的燈絲路徑(filament), 進入低阻態, 再將電壓繼續加大, 由於功率過大, 原本存在的燈絲路徑斷裂, 介電層便回到了高阻態(圖1-2)。之前已有實驗團隊利用掃描式穿隧顯微鏡找到完整的燈絲通路, 證明了這個理論的正確性。[10]

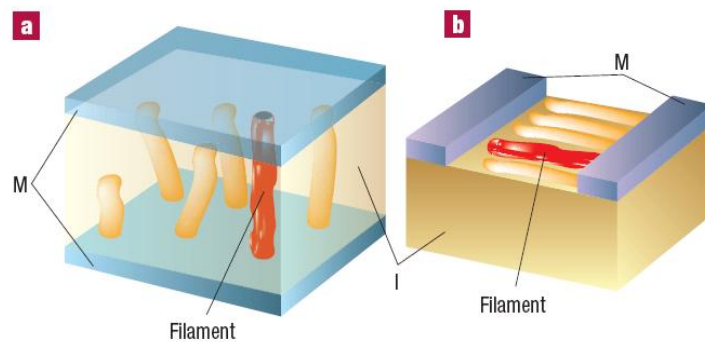


圖1-2 燈絲理論示意圖[11]

將燈絲路徑斷裂與連接的過程細分，可分為下列幾種解釋。

- **氧離子遷移機制**

過渡金屬氧化物與氧氣的鍵結不強，容易使氧原子游離，並形成氧缺(oxygen vacancy)。當我們在上電極施加負偏壓時，氧離子 O^{2-} 會順著電場方向遷移至下電極，一個氧缺通路便形成在介電層中，提供電子流通的便道，進入低阻態。若於上電極施加正偏壓，將原本儲存在TiN電極上的氧離子，吸引至氧空缺復合，使存在的氧空缺通路斷裂，此時電阻上升，便回到了高阻態(圖1-3)。

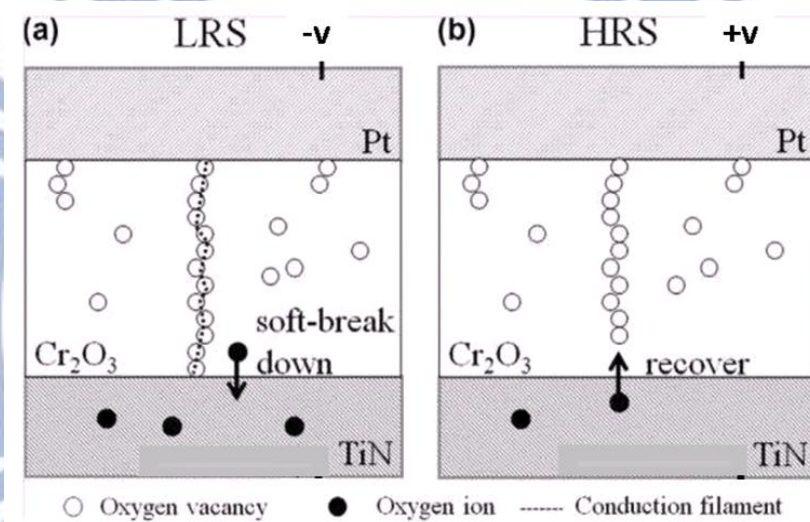


圖1-3 氧離子遷移示意圖[12]

- **金屬離子遷移機制**

若以電化學活性高的金屬作為電極，即可以此種方式進行記憶體的阻態切換。以金屬銀為例，在上電極施加正偏壓，將銀氧化後形成銀離子 Ag^+ 往下電極流動，最後於下電極恢復為原子Ag並逐漸向上累積成一導電通路，進入低阻態。此時若往上電極施加負偏壓，導通路徑的銀原子會被氧化為銀離子，通路斷裂，回到高阻態，至於銀離子則會被吸引至上電極還原回銀原子(圖1-4)。

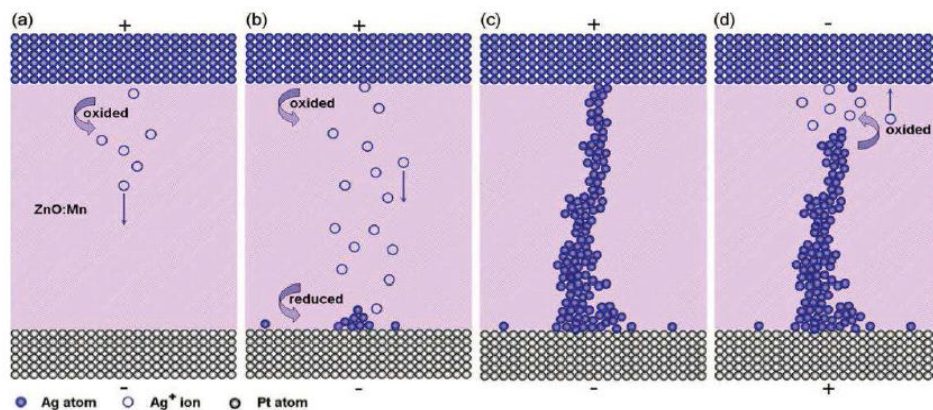


圖 1-4 金屬離子遷移示意圖[13]

● 熱化學機制

Set過程依然是利用電壓使得介電層發生軟性崩潰，形成一導電通路，進入低阻態；當流經導電通路的電流逐漸增加時，電流產生的熱也會逐漸上升，直到一定溫度便將通路燒斷，回到高阻態，此為reset的過程。

1-4 交錯式陣列的串擾效應

採用交錯式陣列(crossbar array)的布局，可以在一定面積下實現最高密度的記憶體個數，然而此種電路安排會使得在操作時出現串擾效應(crosstalk)。所謂的串擾效應，舉個例子來說明，在 $N \times N$ 的陣列中，與讀取記憶體(圖 1-5)同一條位元線(bit line)的等效電阻 R_3 ，同一條字元線(word line)的 R_1 ，剩餘的區塊 R_2 ，假設最壞的情況下，所有阻態皆為低阻態，則其中 $R_1 = R_3 = R_{LRS}/(N-1)$ ， $R_2 = R_{LRS}/(N-1)^2$ 。若陣列夠大， R_2 值很小而忽略，則 R_1 以及 R_3 各會偏壓 $0.5V_{read}$ ，並在低阻態時產生一股大電流，經由與 $R_{selected}$ 連接的路徑流通，即所謂的非理想漏電流(sneak current)流經漏電路徑(sneak path)，如果我們原本要讀取的 $R_{selected}$ 是高阻態，就會因為這個原因而發生誤判。

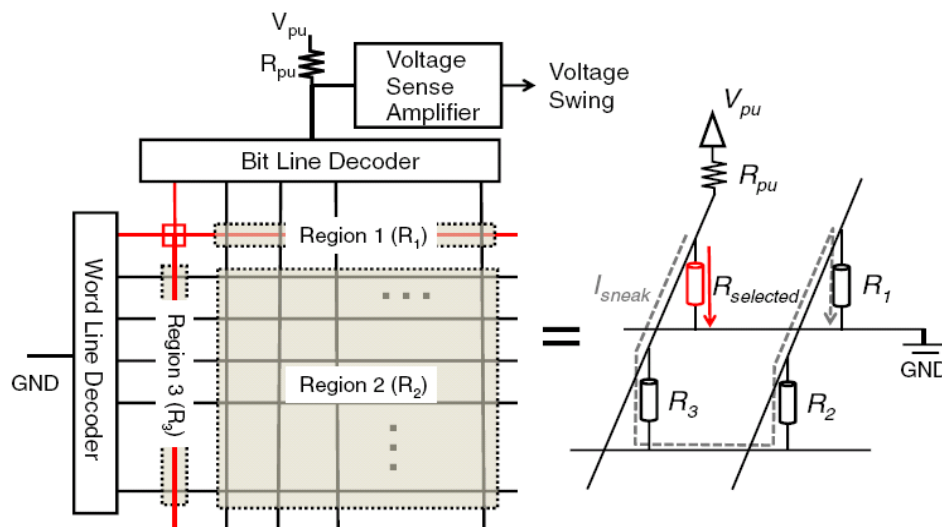


圖1-5 交錯式陣列[3]

為了解決這個問題，過去的研究有幾種作法。針對單極性電阻式記憶體串接一個二極體，成1D1R的組合，利用二極體逆偏壓時不導通的特性，即可阻斷sneak current的流通。或者利用兩個雙極性電阻式記憶體串接，構成互補式電阻性開關CRS結構(complementary resistive switches)，利用低電壓時的高阻抗改善這個問題。然而CRS最大的缺點是在讀取時，會造成原本記憶胞的阻態改變，需要額外的步驟來恢復原來的記憶狀態，此種作法會降低記憶體的操作速度，同時增加功耗。[14, 15]

若是考慮應用於雙極性電阻式記憶體，一般的二極體就沒辦法配合雙邊電壓皆需導通的特性，此時就必須使用正負偏壓都導通的元件，如同我們實驗室團隊先前製作的雙向導通選擇器(selector)。雙向導通選擇器的電流特性是在低電壓時電流特別低，過了一個電壓門檻後電流急遽上升，因此可以使得原本單獨只有記憶體存在的電路，串接上選擇器形成1S1R結構之後，不會在低電壓產生不必要的漏電流，能清楚區分高低阻態(圖1-6)。

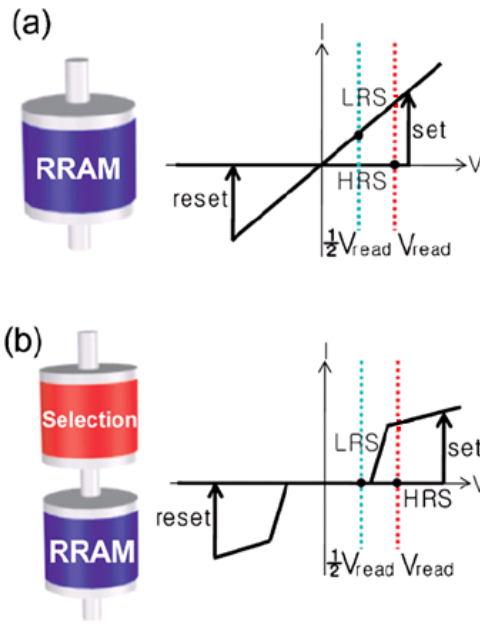


圖 1-6 (a)雙極性電阻式記憶體電壓-電流圖
(b)雙極性電阻式記憶體串接選擇器之電壓-電流圖[2]

1-5 電流非線性因子 α

判斷壓抑非理想漏電流的重要指標之一，此數值越大，代表該元件抑制漏電流的能力越強。考慮一 $N \times N$ 的 1S1R 陣列(圖 1-7(a))，除了被選擇的記憶體外，剩餘的區塊若恰好皆為低阻態，便可以等效成 $R_{LRS}/(N-1)$, $R_{LRS}/(N-1)^2$ 兩個區塊，當 N 值很大時， $R_{LRS}/(N-1)^2$ 可以忽略，此時 $R_{LRS}/(N-1)$ 分別跨壓 $0.5V_{read}$ ，此時我們希望其它記憶胞的阻態相對於 $R_{selected}$ 來得高，才有辦法正確地讀出儲存的

記憶阻態，換句話說， $\alpha = \frac{R_{LRS}@0.5V_{read}}{R_{selected(LRS)}@V_{read}}$ 的值越大越好，我們定義此參數為 1S1R 的非線性因子。如果考慮 1D1R 的陣列，由於二極體逆向截止的特性，所有的 V_{read} 將會跨在 $R_{LRS}/(N-1)^2$ 上(圖 1-7(b))，此時我們希望它的阻態越高越

好，即 $\alpha = \frac{R_{LRS}@-V_{read}}{R_{selected(LRS)}@V_{read}}$ 的值越大越好，這參數定為 1D1R 的非線性因子。

[17]

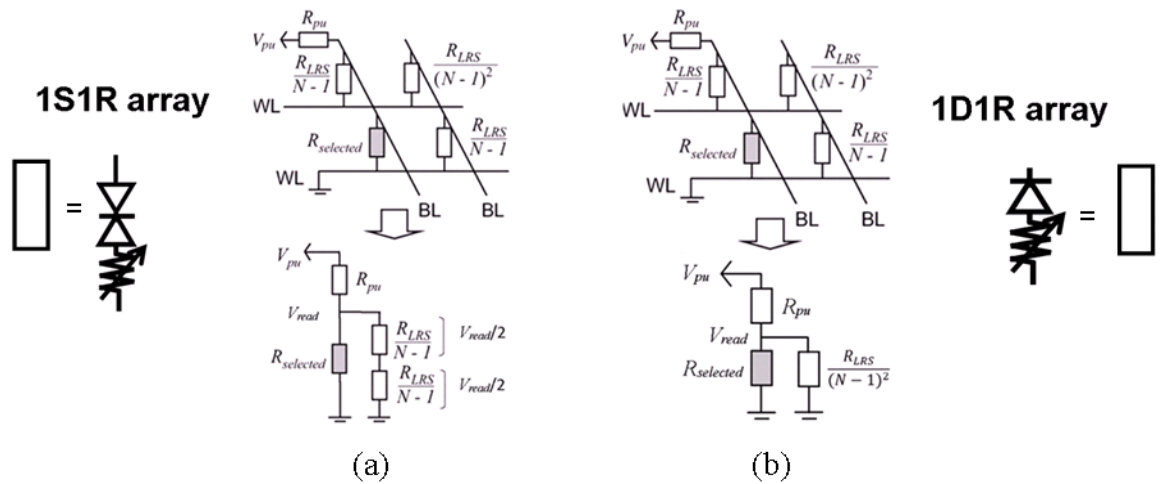


圖 1-7 (a)1S1R 陣列結構 (b)1D1R 陣列結構 [3, 16]

1-6 雙極性選擇器與單極性二極體

之前實驗室團隊已經成功製備出兩種選擇器元件：雙向導通的選擇器 (selector) [4] 以及單向導通的二極體 (diode) [5]。

雙極性選擇器

製程流程第一步在基版疊上絕緣介電層，接著濺鍍上下電極 Ni，第三步疊上 TiO₂ 15nm，最後以 shadow mask 定義濺鍍上電極 Ni 的面積為 10⁻⁴ cm²。電性量測的結果，在 10Mb 陣列中 α > 10³，在次微米的面積下電流密度 = 10⁵ A/cm²，電流密度高。元件經過 1000 次 ±4V 的 DC 掃描後仍然不會發生崩潰，即使升溫至 125°C 再量測電流非線性也不會降低(圖 1-8)。

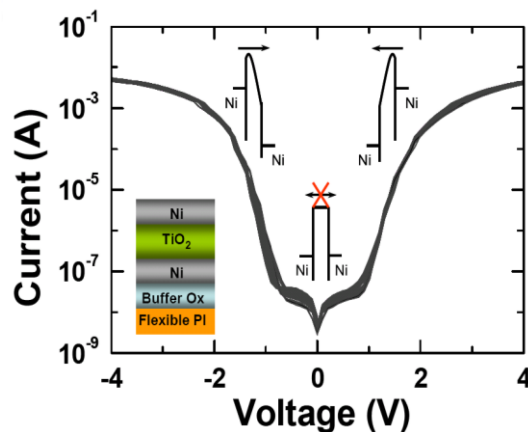


圖 1-8 雙極性選擇器電壓電流圖

單極性二極體

製程第一步在n型摻雜的矽基板疊上Ti 20nm作為下電極黏著層，接著疊上下電極Pt 80nm，下一步疊上SiO₂，再來以光罩定義出1 μ m²的接觸窗並乾式蝕刻SiO₂，接著用電子束濺鍍TiO₂ 8nm作為介電層，最後覆蓋上電極金屬Ti 80nm。電性量測的結果，在 \pm 3V下仍然維持10⁵的開關電流比，順向導通的電流密度達到2*10³(J/cm²)，順向導通電壓只需0.5V，最後在125^oC的溫度下，仍然具有至少10³的on-off電流比例，適合作為1D1R結構中的選擇器元件。

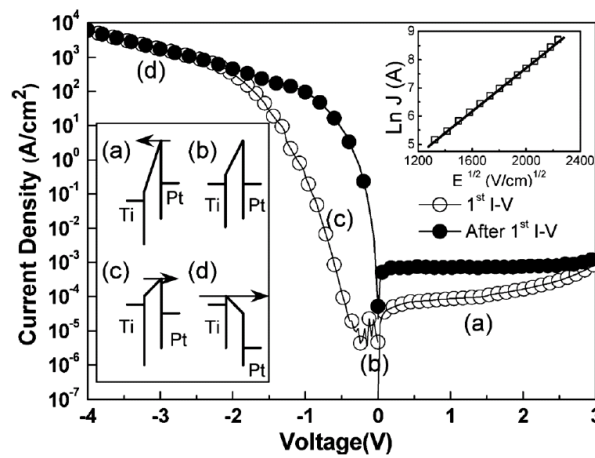


圖 1-9 單極性二極體電壓電流圖

當施加正偏壓於上電極時二極體截止，負偏壓時則導通，主要的原因是由於上電極Ti與下電極Pt的金屬功函數不同，因此在上下電極與TiO₂的接面形成的蕭基能障高度也不同。正偏壓時電子由下電極注入TiO₂，由於Pt功函數高，電子遭遇的蕭基能障因此難以克服，形成的導通電流較小(圖 1-9 (a))，負偏壓時電子由上電極注入TiO₂，由於Ti功函數低，因此電子遭遇到的蕭基能障不高，形成的導通電流較大(圖 1-9 (c)(d))。

1-7 研究動機

接續之前實驗室選擇器的研究，我們已經知道電流在單極性二極體中的傳導與上下電極接面有關，然而對於雙向導通選擇器的電流傳導卻沒有十分清楚，為了日後進一步提高選擇器元件的電流非線性與電流密度，我們必須更加了解 MIM 結構的電流傳導機制。日前 N. Zhong 的團隊已經發現 MIM 結構的電流傳導與金屬的功函數(work function)以及電負度(electronegativity)有關，這兩者對於金屬與半導體接面所形成的蕭基能障(Schottky barrier, $q\phi_B$)有著決定性的影響，因此不同上電極的金屬會表現出不一樣的電壓-電流特性，然而他們只探討了 Ti, Pt, Ni 等上電極金屬。[18]

以這個角度為切入點，本論文繼續著上電極對電流傳導機制影響的研究，針對之前文獻沒涵蓋到的金屬，在 TiO_2 上分別鍍了 Pt, Hf, Ti, Ta, Ni, Cu, Pd, Fe, Al, Co, W 等 11 種上電極，這些上電極擁有不同的金屬功函數與金屬電負度，會在金屬/ TiO_2 接面形成不同高度的蕭基能障，影響電子的傳導，因此預期會有不同的電流表現。其次，為了觀察金屬/ TiO_2 接面氧缺濃度的效應，我們改變上電極/ TiO_2 接面的氧缺濃度，方法是利用沈積 5nm~15nm 不等的 Ti 氧氣吸收層，預期 5nm 的 Ti 會產生較低氧缺濃度，15nm 則可產生較高氧缺濃度，兩者量測電流後來比較觀察氧缺對於蕭基能障及電流傳導的影響。

最後，由於現今讀寫記憶體時，訊號的頻率越來越高，讓選擇器在高頻時的暫態表現非常值得被探討，因此我們利用 Agilent 8110A 與 Agilent B1530A 兩種儀器量測元件的交流脈衝式電壓電流特性，改變脈衝的頻率並觀察其電流密度的變化，藉此得知 TiO_2 在不同時間長度的電壓脈衝下，傳導行為的變化以及原因，再將這些資訊作為未來提升電流非線性時的依據。

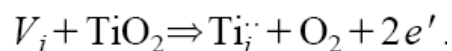
第二章 文獻回顧

2-1 二氧化鈦簡介

存在於自然界的二氧化鈦(Titanium dioxide, TiO_2)主要具有三種晶型結構，隨著過渡金屬Ti的不同價態，可分為正方晶系，低溫型的銳鈦礦(anatase)、高溫型的金紅石(rutile)，以及斜方晶系的板鈦礦(brookite)。銳鈦礦及金紅石活性較高，因此 TiO_2 通常為前二種型態或其混合結晶。二氧化鈦晶相隨著溫度增加會產生變化，由銳鈦礦轉變為金紅石，兩種晶相的轉移溫度約為 600°C 左右，銳鈦礦與金紅石是以 TiO_6 的八面體結晶構造存在，兩種晶型在晶體結構上的差異乃在於分子鏈結方式與鏈結彎曲度的不同。[19]至於本篇研究所使用的 TiO_2 ，是由濺渡系統於室溫下成長出來的，呈現非晶相(amorphous)的狀態。

TiO_2 在照光之後，電子會因為吸收光能而躍遷到傳導帶，內部產生電洞，材料因而擁有很強的氧化力，可以應用作為光觸媒(photocatalysis)，作為殺菌、除臭的產品。此一特性也可使 TiO_2 成為採集能源的媒介。另外還有人利用它來進行水解離(water splitting)。[20, 21]

在這種材料中，存在者許多本質缺陷，包括氧缺(oxygen vacancy)以及金屬間隙(interstitial)，這些缺陷在能隙(band gap)中會提供缺陷中心(trap center)，提供電子躍升到傳導帶(conduction band)的跳板(圖 2-1)。類似的性質常見於過渡金屬氧化物，如二氧化鈦(TiO_2)、氧化鋅(ZnO)、二氧化鈷(HfO_2)等等。至於缺陷本身會呈現哪種類型的摻雜，端看製程過程中的氧氣分壓， $10^5 > P(\text{O}_2) > 10$ (Pa)之間的，呈現 p 型摻雜； $10^{-9} > P(\text{O}_2) > 10^{-19}$ (Pa)則呈現 n 型摻雜。[22]以我們製程條件來說(5 mTorr)，氧缺呈現 n 型摻雜的特性，典型反應如下式：



其中 V_i 代表材料中的interstitial。

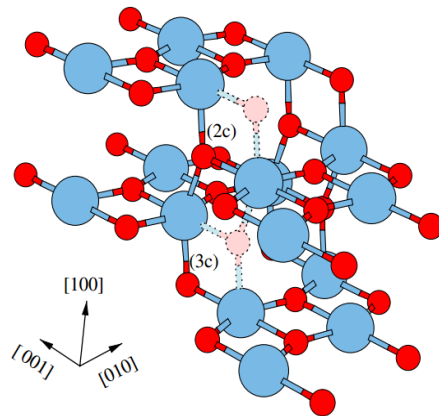


圖2-1 anatase-TiO₂的氧缺示意圖[23]

了解TiO₂此種特性後，我們可以利用不同的金屬上電極，改變接面的氧缺濃度，進而調變蕭基能障，最後改善電流的非線性，相關研究在接下來的章節有完整的論述。

2-2 MIM 結構電流傳導機制

電流傳導機制可以分成兩大類，一類是電極限制(electrode limited)，又稱為注入限制(injection limited)，另一類是本體限制(bulk limited)。

電極限制(electrode-limited)的電流傳導機制包括熱場發射(thermionic-field emission)、蕭基發射(Schottky emission)、場發射(field emission)、穿隧發射(tunneling emission)，穿隧發射又可分為直接穿隧(direct-tunneling)及傅勒-諾德翰穿隧(Fowler-Nordheim tunneling)。而本體限制(bulk-limited)的電流傳導機制，則包括離子傳導(ionic conduction)、歐姆傳導(Ohmic conduction)、空間電荷傳導限制(space-charge-limited conduction)、法蘭克-普爾傳導(Frenkel-Poole conduction)、跳躍傳導(hopping conduction)或稱作雜質傳導(impurity conduction)及晶粒邊界限制傳導(grain-boundary-limited conduction)。[24-26]

以MIM元件結構來說，常見的電流傳輸機制為蕭基發射、傅勒-諾德翰穿隧、場發射以及法蘭克-普爾傳導，因此下節將進一步介紹這四種電流傳導機制，還有其分析方法。

2-2-1 蕭基發射(Schottky emission)

金屬電極中的電子受到溫度的影響，即所謂的熱活化(thermal activation)，將會獲得能量，這時若再施加一個負偏壓，在外加電場的幫助下，電子將得以躍遷過金屬電極與介電層之間形成的蕭基能障，最後落在介電層的導電帶上，而形成一股傳導電流，此傳導機制就被稱為蕭基發射。蕭基發射存在很強的溫度依賴性，通常在高溫時較易發生蕭基發射，此機制的能帶示意如圖2-2。蕭基發射的電流公式如下[24]:

$$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q \left(\phi_B - \sqrt{qE / 4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)}{kT} \right]$$

J=電流密度(Current Density)

A*=有效的理查森常數(Richardson Constant)

T=絕對溫度(Absolute Temperature)

q=電子電荷

$q\phi_B$ = 能障高度(Barrier Height)

E=外加電場

k=波茲曼常數(Boltzmann's Constant)

ϵ_0 = 真空中的介電常數

ϵ_r = 動態介電常數(Dynamic Dielectric Constant)

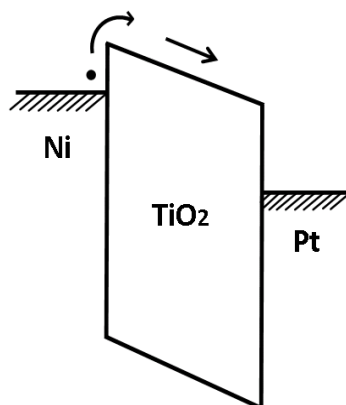


圖2-2 蕭基發射示意圖

2-2-2 傅勒-諾德翰穿隧(Fowler-Nordheim tunneling)

以量子力學的角度來說，物質具有波與粒子的雙重性，當能障寬度與電子的物質波波長相近時，就有一定機率發生所謂的「穿隧效應」。此時藉由計算薛丁格方程式(Schrodinger's wave equation)求解，可以算出電子位於能障前後的波函數，進而求得電子的穿隧機率。上述情況容易發生在介電層厚度很薄的時候，然而即使介電層較厚，仍有可能因為能障的調變，而出現一個三角形的能障寬度，此時電子便可利用這縮小的寬度進行穿隧，即所謂的傅勒-諾德翰穿隧。(圖2-3) FN-tunneling的公式可簡易表示成：

$$J \propto V^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2qm^*}(\Phi_B)^{3/2}d}{3\hbar V}\right)$$

V=外加電壓

\hbar = 普朗克常數

$q\Phi_B$ = 能障高度

d=有效穿隧厚度

m^* =有效穿隧質量

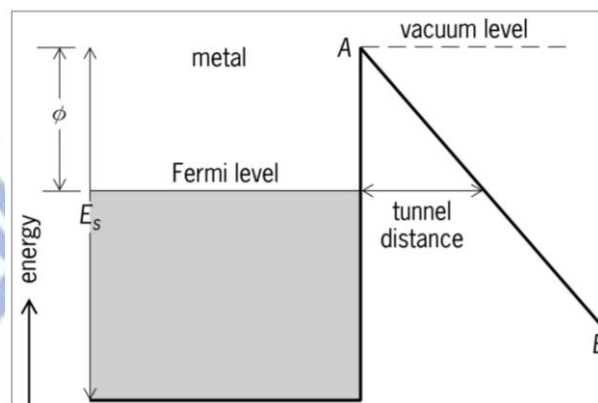


圖2-3 傅勒-諾德翰穿隧示意圖[28]

由公式判斷，FN-tunneling與電場有很大的依賴性，與溫度則無關。

2-2-3 場發射(Field emission)[29]

原理類似F-N tunneling，電子利用電場輔助以穿隧的方式進行傳導，尤其當介面有大量的載子聚集時，能障有效寬度將會縮減，使得穿隧機率增加，更容易導電(圖2-4)。場發射的公式為：

$$J \propto \exp\left(-\frac{2q(\Phi_B)^{3/2}}{3E_{00}\sqrt{\Phi_B + V}}\right)$$

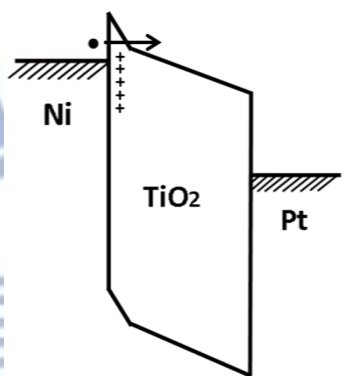


圖2-4 場發射示意圖

2-2-4 普爾-法蘭克發射(Poole-Frenkel Emission)

公式類似蕭基發射，與蕭基發射不同的是P-F emission描述電子在材料內部的傳導行為。在外加電場的作用下，使電子經由熱激發(thermal excitation)從陷阱中心(trap center)激發至介電質的導電帶。此傳導機制與電場和溫度都有相依性，尤其當施加一外加電場時，由於傳導帶的傾斜，使得缺陷的活化能(activation energy)減少了 ΔE ，缺陷更容易被活化，此過程稱為Poole-Frenkel ionization，此傳導機制與電場呈現正相關(圖2-5，圖2-6)[30]。普爾-法蘭克發射的公式如下：

$$J = (qN_C\mu)E \exp\left[\frac{-q(\phi_t - \sqrt{qE/\pi\epsilon_0\epsilon_r})}{kT}\right]$$

J = 電流密度(Current Density)

q = 電子電荷

Nc = 導帶的能階密度

μ = 電子的遷移率(Electron Mobility)

E = 外加電場

$q\Phi_t$ = 為陷阱能階(Trap Energy Level)

T = 絕對溫度(Absolute Temperature)

k = 波茲曼常數(Boltzmann's Constant)

ϵ_0 = 真空中的介電常數

ϵ_r = 動態介電常數(Dynamic Dielectric Constant)

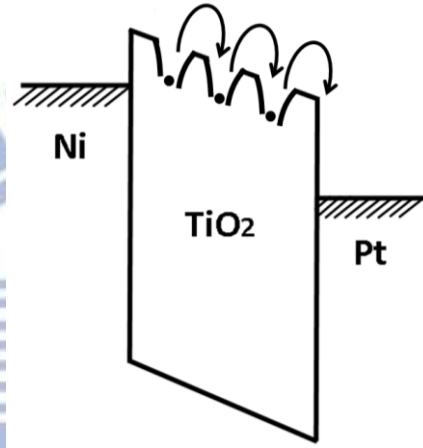


圖2-5 普爾-法蘭克發射示意圖

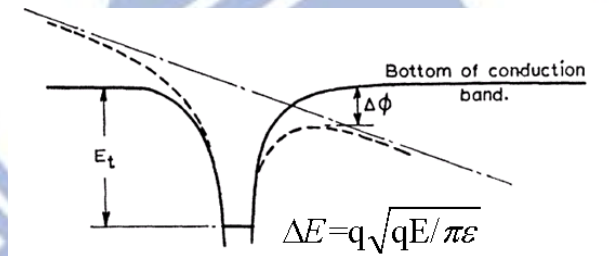


圖2-6 普爾-法蘭克發射能障下降示意圖

第三章 MIM 元件電流傳導機制

3-1 製程機台

本研究製作的元件基本的結構為 MIM 三層材料堆疊而成，配合不同的上下金屬電極而改變製程機台，以真空濺鍍系統 A(sputter A)(圖 3-1)所濺鍍的金屬：銅(Cu)、鎂(Mg)；以真空濺鍍系統 B(sputter B)(圖 3-2)所濺鍍的金屬：鎳(Ni)、鈮(Ta)、鈦(Hf)、鈦(Ti)；以雙電子槍蒸鍍系統(Dual E-Gun Evaporation System) (圖 3-3)所濺鍍的金屬：鉑(Pt)、鎢(W)、鈷(Co)、鈀(Pd)。金屬電極的厚度皆為 100nm 左右。至於中間的絕緣層二氧化鈦是利用 sputter B 製作。



圖 3-1 真空濺鍍系統 A

- 1.3 支 4 吋濺鍍陰極。
- 2.POWER: DC 1500W*2 台與 RF:1250W*1 台。
- 3.可放 4 吋晶片 6 片或 6 吋晶片 3 片。
- 4.氣體：MFC for Ar, O₂, N₂。
- 5.抽氣系統：RP + Cryo Pump。
- 6.可鍍多層膜。



圖 3-2 真空濺鍍系統 B

- 1.人機界面。
- 2.3 支 6 吋濺鍍陰極。
- 3.可放 6 片 WAFER(6 吋, 4 吋皆可, 可自行分配, 共 6 片)。
- 4.POWER: DC:2500W*2 台與 RF:1000W*1 台。
- 5.氣體：MFC for Ar、N₂ 與 O₂。
- 6.抽氣系統：RP + Cryo Pump。
- 7.可鍍多層膜。
- 8.基板載台轉速 0~30rpm, 可調控。



1. EB gun Model EGK-3M*2.5kw EB power 2 台。
2. 抽氣系統：RP + Cryo pump U-10 pu(2300 L/S N₂)，最低壓力 2×10^{-6} Torr。
3. 基板大小：4 吋晶片 18 片或 6 吋晶片 3 片+4 吋 6 片。

圖 3-3 雙電子槍蒸鍍系統

3-2 試片製備

3-2-1 金屬下電極

為了研究上電極對電流傳導機制的影響，我們固定下電極金屬為 Pt，製程如下：首先將 p-type 六吋 Si 基版(100)經過標準清洗步驟 (RCA clean) 後，接著為了防止往 Si 基版的漏電流，以 950°C 濕式氧化法沈積 500nm SiO_2 作為阻絕層。在沈積上下電極 Pt 之前，由於 Pt 金屬與 SiO_2 的附著性不佳，因此先疊上一層 20nm 的 Ti 作為黏著層，再來利用 dual E-gun 沈積上 100nm 的 Pt 金屬做為下電極。

3-2-2 二氧化鈦絕緣層

利用 Sputter B，底壓低於 1×10^{-6} Torr，製程工作壓力為 5mTorr ，功率 800 瓦，以 $\text{Ar}:\text{O}_2=100:30$ 的比例，室溫濺鍍上 TiO_2 約 60nm 左右。

3-2-3 金屬上電極

上電極的部份，以 shadow mask 定義出直徑為 $100\mu\text{m}$ 的圓型面積，分別濺鍍上 100nm 的 11 種不同金屬，即完成了元件的製作，製程流程如圖 3-4 所示。

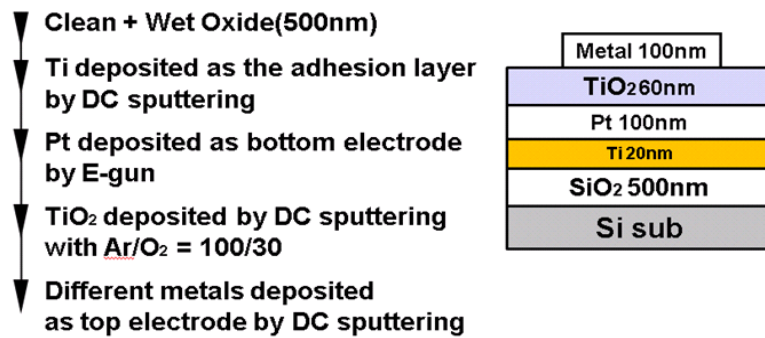


圖 3-4 不同上電極二極體製作流程

3-2-4 氧氣吸收層元件製作

製程類似 MIM 元件，唯一的差異在於 60nm 的 TiO₂ 沈積完之後，先利用 Sputter B，800 瓦的功率，Ar:O₂=100:0，分別沈積上 5nm，10nm，20nm 的 Ti，做為氧氣吸收層(oxygen gettinging layer)。下一個步驟，利用 H₂SO₄:H₂O₂ 體積比例= 4:1(Sulfuric Acid-Hydrogen Peroxide Mixture, SPM)的溶液，在 50°C 的時候，浸泡 5 到 10 分鐘，進行 Ti 的去除，以便產生 TiO_x 氧缺層，最後才疊上電極的部份，使用 shadow mask 定義出直徑為 100um 的圓型面積，使用 Sputter A 濺鍍上 100nm 的 Cu、E-gun 鍍上 100nm 的 Pd、Pt，共三種上電極，即完成了元件的製作。製程流程如圖 3-5 所示。

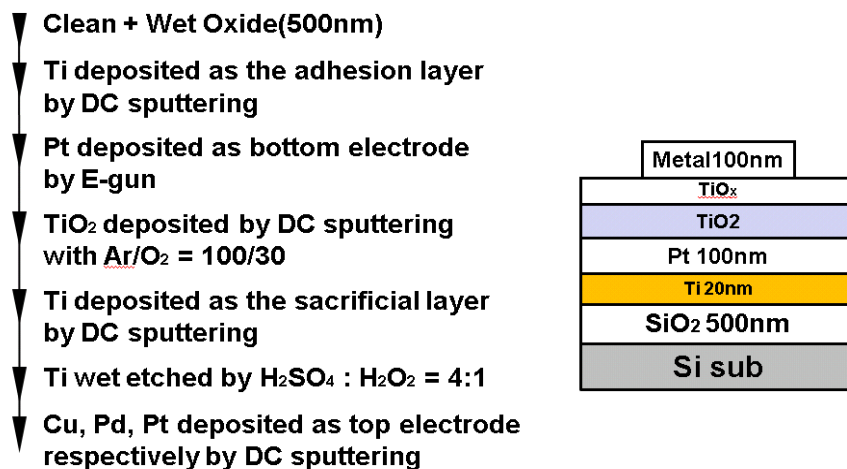


圖 3-5 氧氣吸收層元件製作流程

3-3 電壓電流量測

3-3-1 不同上電極二極體

量測儀器使用 Agilent 4156B，電壓施加於上電極，下電極接地。掃描電壓先掃 0~+3V，接著掃 0~-3V。針對十一種上電極的二極體量測的結果，我們發現 Ti、Al、Hf、Fe、W、Ta、Co 這七種上電極，在負偏壓時的電流會快速達到飽和的電流密度 $\sim 10^2(\text{A}/\text{cm}^2)$ ，正偏壓的電流密度在 3V 以內，則維持 $10^{-1}\sim 10^{-5}(\text{A}/\text{cm}^2)$ 的小電流(圖 3-6，圖 3-7)。

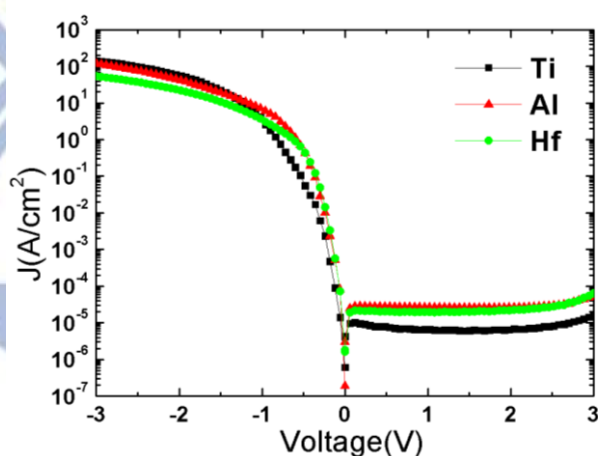


圖 3-6 上電極 Ti，Al，Hf 之二極體電壓-電流特性

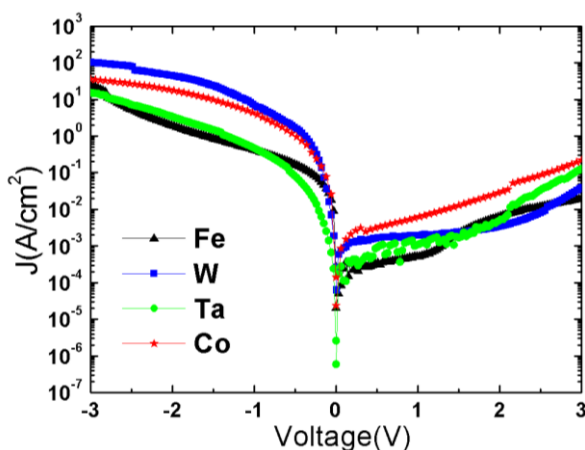


圖 3-7 上電極 Fe，W，Ta，Co 之二極體電壓-電流特性

MIM 二極體的結構有兩個金屬/半導體蕭基界面，分別為上電極/TiO₂，以及 TiO₂/下電極，因此可以想像為兩個頭對頭的蕭基二極體串聯，表現出來的電流特性為獨立蕭基二極體 d1, d2 的特性相加的結果(圖 3-8)。由於上電極金屬活性高，在金屬/TiO₂ 界面產生大量氧缺，是一個較導通的界面，因此 d1 的截止電流較大；至於下電極 Pt 活性低，金屬/TiO₂ 界面氧缺濃度較低，為一個不導通的界面，因此 d2 的截止電流很小。當施加正偏壓於上電極時，d1 導通而 d2 截止，最大電流由 d2 主導，表現出不導通的狀況；當施加負偏壓於上電極時，d2 導通而 d1 截止，最大電流由 d1 主導，表現出導通的狀況，最後的電流特性即為量測到的結果。

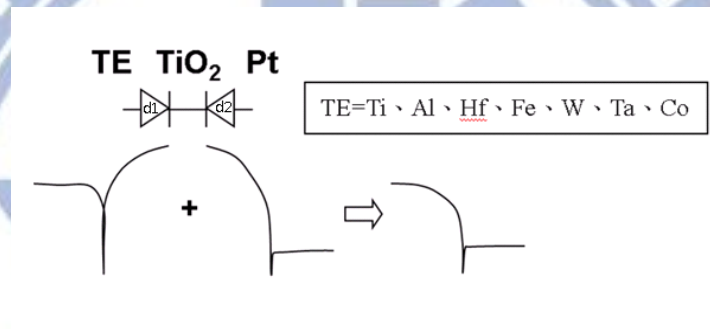


圖 3-8 MIM 二極體簡化電路一

接著量測以 Cu、Pd、Pt 為上電極的二極體，兩端電壓的電流密度皆在 $10^0 \sim 10^{-4}(\text{A}/\text{cm}^2)$ 的範圍(圖 3-9)。

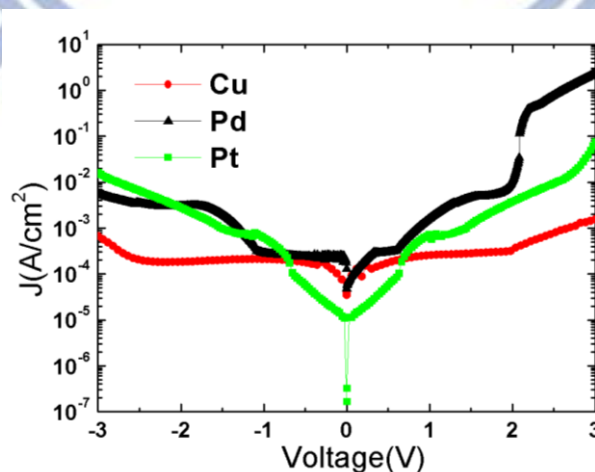


圖 3-9 上電極 Cu, Pd, Pt 之二極體電壓-電流特性

如果將上電極替換成低活性金屬：Cu、Pd、Pt，如此一來在負偏壓時對應到的上電極/ TiO₂ 蕭基界面是一個不導通的界面，電流不導通；在正偏壓時對應到的 Pt/ TiO₂ 界面同樣不導通(圖 3-10)，最後表現出來的行為就是雙極偏壓皆截止的狀況。

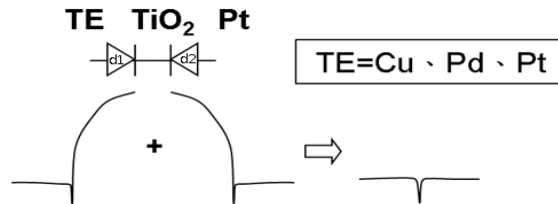


圖 3-10 MIM 二極體簡化電路二

上電極為 Ni 的元件，影響到負偏壓的電流，並在這個區間產生三個階段的傳導行為，第一階段為 0~-1V 的小電流($\sim 10^{-5}$ (A/cm²))區域，第二階段為-1V~-2V 電流快速上升的區域，由 10^{-5} (A/cm²)上升至 5×10^{-1} (A/cm²)左右，第三階段為-2V~-3V，電流增加逐漸趨緩，最後達到 10 (A/cm²)左右，正偏壓的電流由於 TiO₂/Pt 界面不導通，電流依然維持很小的狀態(圖 3-11)。

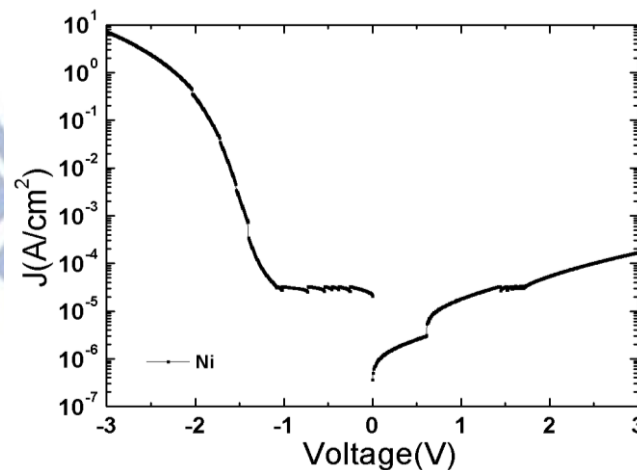


圖 3-11 上電極 Ni 之二極體電壓-電流特性

同樣可以用兩個蕭基二極體串聯的結果來解釋(圖 3-12)，其中負偏壓的三階段電流表現在其它金屬上電極都沒有觀察到，值得我們深入探討原因，這在接下來電流你擬和的部份會有深入的探討。

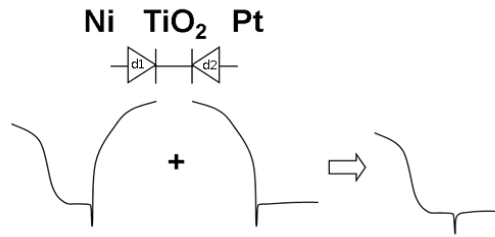


圖 3-12 MIM 二極體簡化電路三

3-3-2 不同 TiO₂ 厚度選擇器

針對不同厚度 TiO₂ 的 Ni/TiO₂/Ni 結構量測電壓-電流特性，會發現隨著 TiO₂ 厚度增加，電流密度會有下降的趨勢，這是由於相同電壓跨在不同厚度的 TiO₂ 時，越厚的相對電場越小，氧缺的活化就越難發生，因此 P-F conduction 分兩階段的傳導行為會更加明顯，相反地，厚度較薄的元件，分布在 TiO₂ 的電場較大，氧缺活化速度增快，P-F conduction 越快達到飽和。然而會發現改變厚度對於電流非線性的影響不會非常明顯(圖 3-13)，因此若想大幅提高電流非線性，改變厚度不是一個良好的作法，也許改變介面氧缺濃度，進而影響介面傳導的行為才是比較實際的作法，這部份會在下一節的量測結果說明。

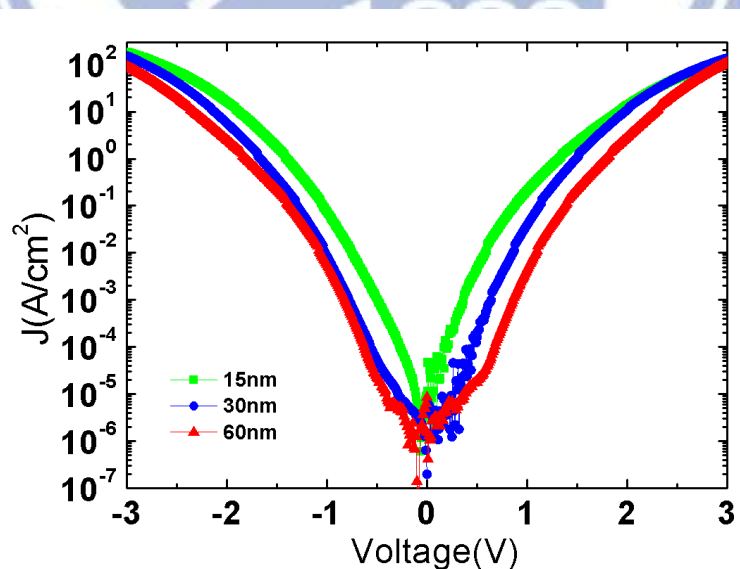


圖 3-13 Ni/TiO₂/Ni 電壓-電流特性

3-3-3 不同界面氧缺濃度的二極體

由於界面氧缺濃度對電流傳導有著很大的影響，因此我們決定改變金屬/半導體界面氧缺濃度，並觀察其電流變化，來進一步驗證這個理論。製程如 3-2-4 所述，在覆蓋上電極之前，先分別疊上一層 5nm，10nm，20nm 的 Ti，當做氧氣吸收層，預期越厚的 Ti 會吸收較多氧氣，在界面處製造更高的氧缺濃度，最後再蓋上金屬上電極。我們一共覆蓋了三種惰性金屬上電極觀察差異性，分別是 Cu、Pd、Pt，最後發現量測結果類似，因此以 Cu 上電極元件的結果為代表。由量測出來的電壓-電流圖，可以發現覆蓋了 20nm 的 Ti 氧缺吸收層者，電流會快速達到飽和，至於 5nm 的 Ti 預期製造的氧缺濃度低，因此負偏壓電流也較小，10nm 的 Ti 則介於兩者之間，表現近似於直接疊上 Ni 上電極的二極體，會出現三階段的電流傳導現象(圖 3-14，圖 3-15)。

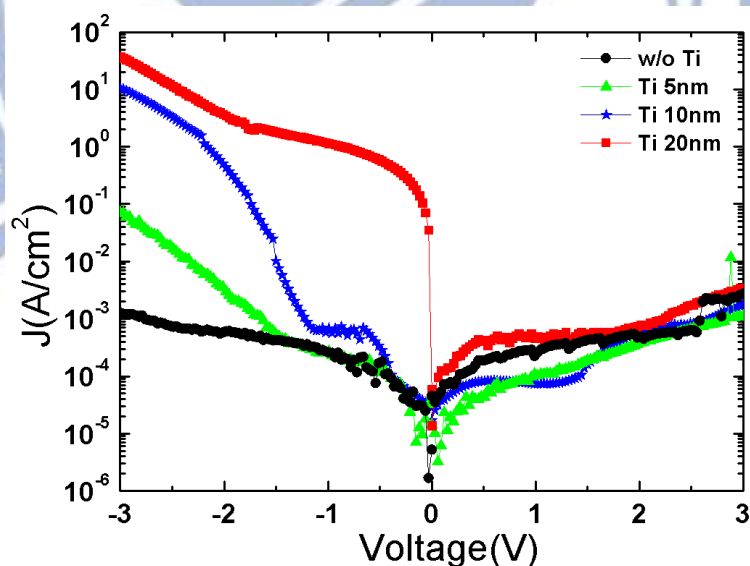


圖 3-14 Cu/TiO_x/TiO₂/Pt 電壓-電流特性

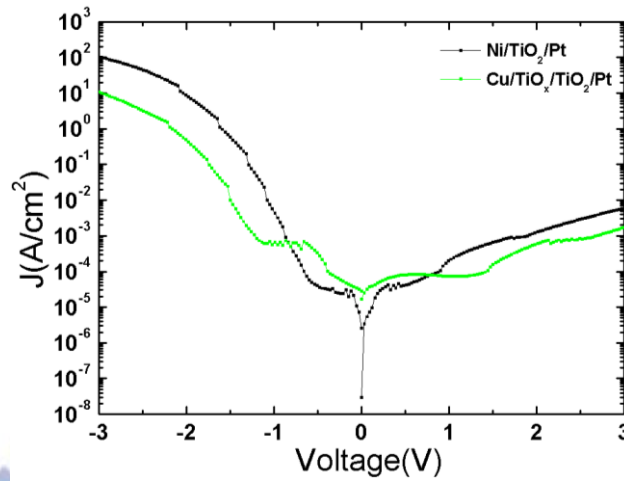


圖 3-15 Cu/TiO_x/TiO₂/Pt (10nm Ti)與 Ni/TiO₂/Pt 比較

除了比較改變吸收層厚度的影響，將 Ti 去除前後電流也會發生很大改變，我們發現 Ti 去除前，電流快速飽和，去除之後則會沒有這麼導通，推論由於 Ti 還在時，Ti/TiO₂ 接面氧缺濃度較高，接面傳導比較導通，電流較大；等到去除 Ti 後，Cu/TiO₂ 是一個不導通的接面，僅剩下 TiO₂ 的氧缺能夠發揮效用，因此電流較小 (圖 3-16~圖 3-18)。

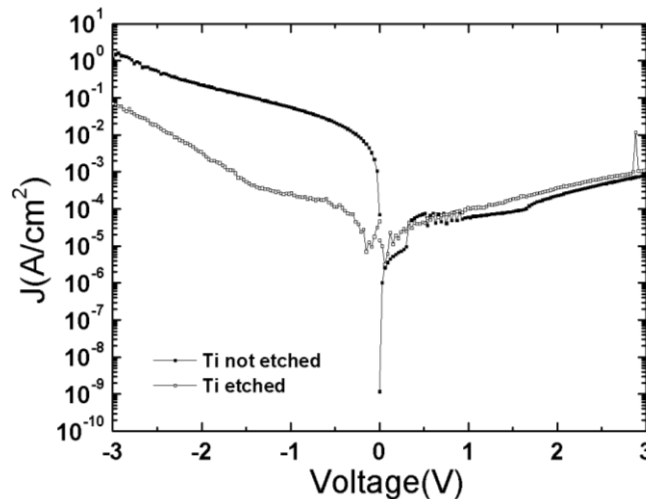


圖 3-16 Cu/TiO_x/TiO₂/Pt 5nm Ti 氧氣吸收層去除前後電流比較

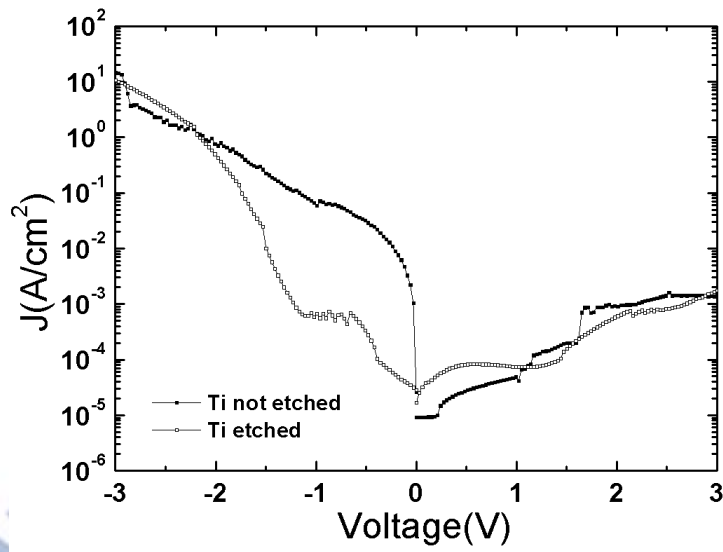


圖 3-17 Cu/TiO_x/TiO₂/Pt 10nm Ti 氧氣吸收層去除前後電流比較

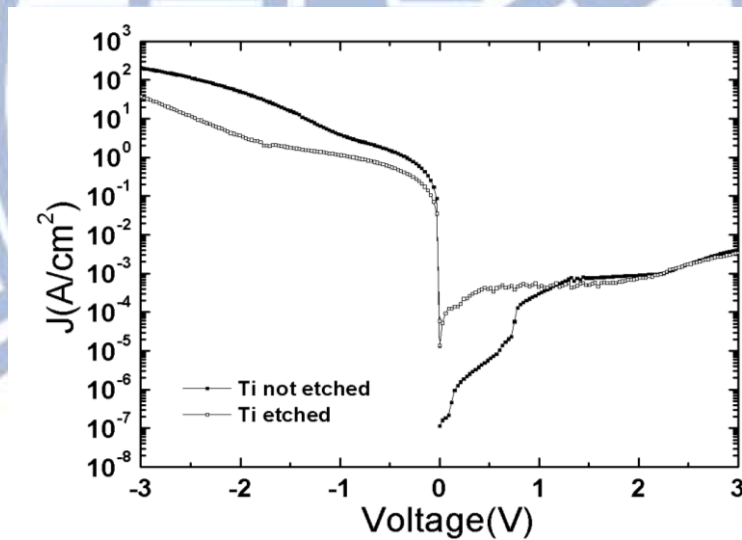


圖 3-18 Cu/TiO_x/TiO₂/Pt 20nm Ti 氧氣吸收層去除前後電流比較

其中 5 nm Ti 元件氧氣吸收層去除前後的電流差異較大，可以推論是如此薄的 Ti 僅在 TiO₂ 中產生少量氧缺，因此接面傳導非常困難，相對之下，15 nm Ti 元件氧氣吸收層去除前後的電流差異則不會太多，可見得這層 Ti 已在 TiO₂ 中產生大量氧缺，以致於即使去除 Ti 後，接面依然十分導通，電流仍然很大。

3-4 電流傳導機制分析

電負度

將沈積的 11 種金屬上電極以電負度高低排序，並將其功函數附上，可以整理為表 4-1。

TEs	Low electronegativity metal							High electronegativity metal			
	Hf	Ta	Al	Ti	W	Fe	Co	Ni	Cu	Pd	Pt
Φ_m (eV)	4	4.2	4.3	4.4	4.7	4.5	5	5.3	4.8	5.2	5.5
X_m	1.3	1.5	1.5	1.5	1.7	1.8	1.8	1.8	1.9	2.2	2.2

表 3-1 金屬電負度與功函數

電負度這個概念最初源自於鮑林(Linus Pauling, 1901-1994) 1932 年提出的價鍵理論(Valence bond theory)，這個數值可以用來量化原子吸引電子的能力，是原子的化學特性之一；電負度越大，原子吸引電子的能力越強，反之亦然。當不同電負度的元素組成化合物時，形成鍵結的共用電子對之電子雲分佈也會出現不均勻分布現象。[32]

以金屬來說，電負度越低的越容易失去電子，屬於活性比較強的種類，常見的如鋁(Al)、鈦(Ti)、鎂(Mg)等等。相反地，電負度較高的金屬，表現出來的化學活性就較弱，屬於比較安定的種類，如鉑(Pt)、鈀(Pd)等等。

當電負度低的金屬與 TiO_2 接觸時，容易搶走原本與 Ti 鍵結的氧，而在接面處形成氧缺(oxygen vacancy, V_o)，這會導致兩個結果：一.氧缺的摻雜使得金屬與 TiO_2 接面處的能障寬度縮減，導致 field emission 穿隧機率增加，換句話說，由於氧缺濃度高的關係，使得原本的蕭基接面(Schottky contact)轉為接近歐姆接觸(Ohmic contact)。二.接面氧缺有機會擴散至 TiO_2 本體中，使得 P-F conduction 的傳導增強。

蕭基能障調變

以詳細的半導體理論來解釋能障降低的現象，對於一個金屬 n 型半導體界面來說，假設半導體在離界面處 $X=X_d$ 以內完全空乏，換言之，它的電荷密度(ρ)分布可以如此表示(圖 3-19(a))：

$$\rho(x) = qN_d, \quad 0 < x < x_d$$

$$\rho(x) = 0, \quad x_d < x$$

N_d 為此半導體的 n 型載子摻雜濃度。

此時由 Poisson Equation(式一)以及高斯定律(式二)：

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_s} = -\frac{q}{\epsilon_s} (p - n + N_d^+ - N_a^-) \quad (\text{式一})$$

$$\nabla \cdot E = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (\text{式二})$$

我們可以解得電場對位置的關係(式三，圖 3-19(b))，

$$E(x) = -\frac{qN_d}{\epsilon_s} (x_d - x), \quad 0 < x < x_d \quad (\text{式三})$$

$$E(x) = 0, \quad x_d \leq x$$

再對位置積分，可求得電位對位置的關係(式四，圖 3-19(c))，

$$\phi(x) = -\int E(x) dx \quad (\text{式四})$$

$$\phi - V_a = -\frac{E_{m.a} x_d}{2}, \quad x_d \leq x$$

其中 V_a 為外加的偏壓大小。

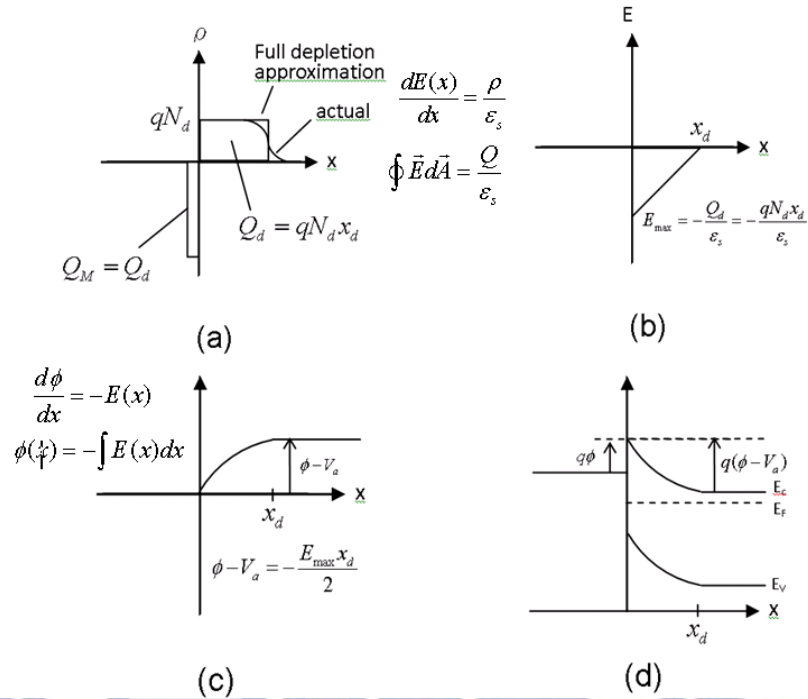


圖 3-19 (a)電荷密度 (b)電場 (c)電位 (d)電位能 對位置關係

此時我們可以發現，表面電場由空乏區的載子濃度主導：

$$E(x=0) = -\frac{qN_d x_d}{\epsilon_s} = -\frac{Q_d}{\epsilon_s}$$

因此若表面載子濃度(n_1 ，深度 a)較半導體內部濃度(n_2)高，就會發生蕭基能障調變的效應(圖 3-20)，當我們由電場對位置關係式：

$$E = -\left|E_m\right| + \frac{qn_1 x}{\epsilon_s} \quad \text{for } 0 < x < a$$

$$= -\frac{qn_2}{\epsilon_s}(W - x) \quad \text{for } a < x < W$$

可計算出原本的最大電場公式：

$$\left|E_m\right| = \frac{q}{\epsilon_s} [n_1 a + n_2 (W - a)]$$

在 $n_1 \gg n_2$ 的狀況下可簡化為：

$$\left|E_m\right| \approx \frac{qn_1 a}{\epsilon_s}$$

此時由於界面空乏區的電荷在金屬中誘發映像電荷(image charge)的產生，這兩個電性相反的電荷會產生一局部電場，導致蕭基能障降低，降低的能障為：

$$\Delta\phi \approx \frac{q}{\epsilon_s} \sqrt{\frac{n_1 a}{4\pi}}$$

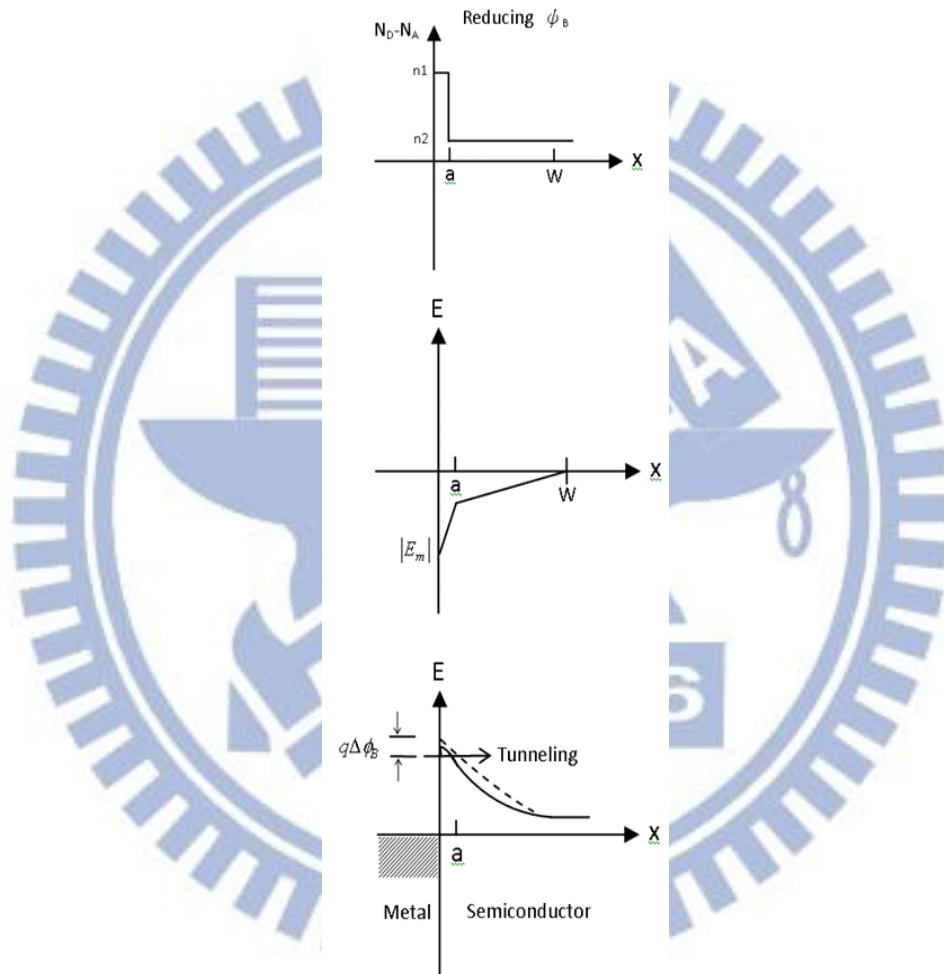


圖 3-20 表面濃度與電場關係

有效寬度窄化的蕭基能障，將使得電子穿遂的成功機率增加，電流傳導更為容易，因此我們可以獲得一個結論：低電負度的金屬容易在金屬-半導體界面產生較多氧缺，氧缺濃度高使得蕭基能障發生調變，是一個較為導通的界面；而高電負度的金屬，界面氧缺濃度較低，蕭基能障缺乏調變，形成一較不導通的界面。

[34]

除了電負度影響蕭基能障外，金屬功函數同樣會在本質上影響能障高度。蕭基能障=基本電荷*(金屬功函數-半導體電子親和力)，因此功函數越高的金屬，理論上會形成能障較高的介面，連帶影響電子傳導的難易程度。

電流曲線擬和(curve fitting)

由以上的理論基礎，我們可以推測 Ni 上電極的介面將會存在濃度高的氧缺，介面傳導機制不是瓶頸，而本體限制的傳導機制中，又歐姆傳導為線性電流，與結果不符；空間電荷限制電流(SCLC)的導因為低遷移率的材料，也不應貢獻如此大的電流變化；因此我們選擇具有強烈溫度依賴性的 P-F conduction 進行電流擬和，這個結果與量測到的電流曲線不謀而合，因此以 P-F conduction 的公式去 fitting Ni/TiO₂(10nm)/Ni 的電流曲線，可得近似的結果(圖 3-21)。

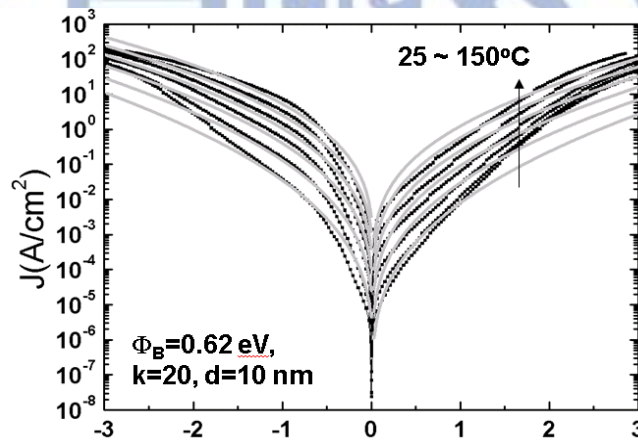


圖 3-21 Ni/TiO₂(10nm)/Ni 電流擬和

黑色曲線為變溫量測的結果，灰色曲線為 fitting 結果，fitting 使用的參數：金屬功函數=0.62eV，介電係數(dielectric constant)=20，厚度=10nm。

最後量測 Ni/TiO₂ 60nm/Ni 的元件，黑色曲線為室溫量測到的結果，剩餘的標示為不同階段的 fitting 曲線。當 TiO₂ 厚度增加至 60nm 後，電流曲線會有三階段的情況，第一階段在 0V~-1V 時，電流密度較小(~10⁻⁴A/cm²)，這是由於厚度增厚的關係，電壓不變的情況下相對跨在 TiO₂ 上的電場較小，連帶使得氧缺活化速度減緩，因此 P-F conduction 的效應在小電壓時沒有非常明顯，因此會有電流平坦的區域，灰色曲線是 P-F fitting 的結果，使用金屬功函數=0.62eV，介電

係數=20，厚度=60nm，發現的確在小電壓時電流密度不高。

第二階段，-1V~-2V 時電流密度由 10^{-4} A/cm^2 快速增加至 1 A/cm^2 左右，會有如此電流表現，我們推論是，接著隨著電壓增大，P-F ionization 的效應加強，活化的氧缺形成局部電場，使得鄰近的氧缺跟著被活化，電流快速上升，同時溫度也會漸漸提高，進一步加速活化的過程，這種正向回饋使得電流密度在 1V 的電壓以內，上升了約四個數量級，形成了第二階段的現象。到了電壓小於-1V 之後，我們以 P-F 的公式，代入量測到的電流值，換算出存在絕緣層中的電場大小(以紅色圓圈表示)，發現在-2V 的時候，電場約等於 2MV/cm，符合我們假設的存在 TiO_2 中的大電場情形。

第三階段，小於-2V 以後電流密度增加速度趨緩，此時由於本體傳導非常強烈，電流因此被限制在介面傳導，此時電流對溫度的依賴性降低，因此我們推論是由介面傳導機制中沒溫度依賴性的 field emission 最有機會。此時我們在-2V 的偏壓點，將 2V 除以第二階段計算出的電場 $E=2\text{MV/cm}$ ，可算出電壓相當跨於 10nm 的區域，接著將 $E=2\text{MV/cm}$ 、 $x_d=10\text{nm}$ 帶入公式 $E(x=0) = -\frac{qN_d x_d}{\epsilon_s} = -\frac{Q_d}{\epsilon_s}$ ，可以換算這 10nm 的區域內，約有 $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 的自由電子濃度 n ，此時變可以利用 n 值代入 field emission 的公式 $J \propto \exp\left(-\frac{2q(\Phi_B)^{3/2}}{3E_{00}\sqrt{\Phi_B + V}}\right)$ ，並 fitting 出藍色曲線，會發現在高電壓部分，可以符合量測到的結果(圖 3-22)。

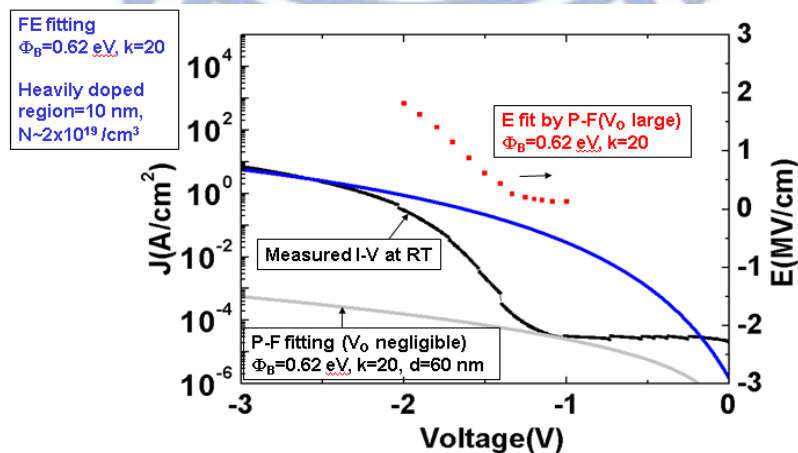


圖 3-22 Ni/TiO₂(60nm)/Ni 電流擬和

若是換上活性更強的上電極 Al 金屬，由於界面氧缺濃度更高，P-F conduction 更快達到飽和，而進入界面電流主導的區域，此時由於溫度依賴性較高，我們以 Schottky emission 去 fitting，以 Al/TiO₂ 蕭基能障=0.18eV，介電常數=20，TiO₂ 厚度=60 nm 為條件，改變溫度進行電流擬和，可以得到近似的結果(圖 3-23)：

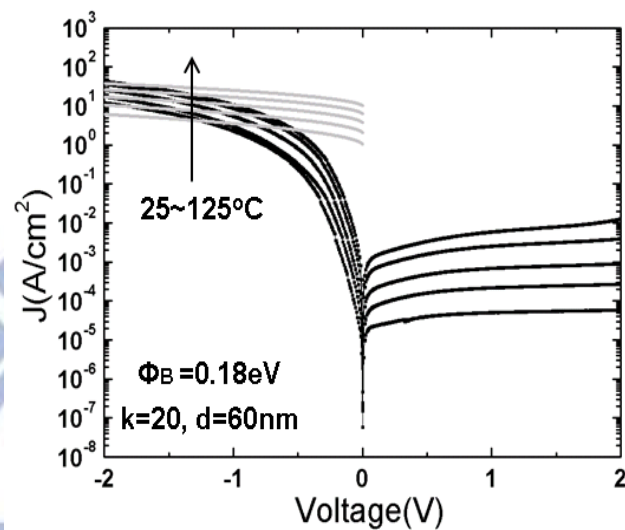


圖 3-23 Al/ TiO₂(60nm)/Pt 負偏壓電流擬和

至於正偏壓的電流曲線，是與下電極 Pt 有關，可以預期界面氧缺濃度稀少，是一個不導通的界面，再加上有強烈的溫度依賴性，因此這個區域的電流傳導機制應為 Schottky emission 主導，以 TiO₂/Pt 的蕭基能障=0.75eV，介電常數=20，TiO₂ 厚度=60 nm 為條件，改變溫度進行電流擬和，會得到類似的趨勢(圖 3-24)。

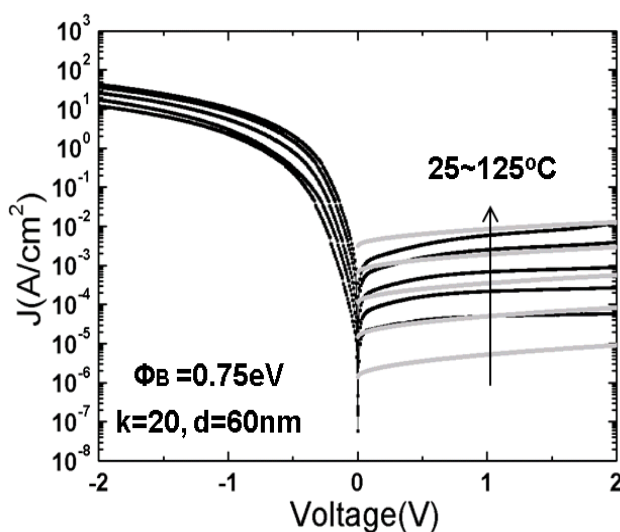


圖 3-24 Al/ TiO₂(60nm)/Pt 正偏壓電流擬和

第四章 脈衝式電壓電流量測

脈衝式電流電壓量測(pulse IV)可以利用兩種儀器來實現，分別是 Agilent 8110A，以及 Agilent B1530A。這兩種儀器的量測結果可以交互參照。

4-1 Agilent 8110A 量測

4-1-1 量測設定

上電極接 Agilent 8110A 的正端，輸入脈衝，下電極接示波器的正端，讀取訊號，負端則共接地。另外在示波器前外接一個精密可變電阻 R_L ，與示波器內阻 R_o (1M 歐姆)並聯，以調整出元件的適當分壓，並聯後的等效電阻為 R 。至於 8110A 的內阻為 50 歐姆，於計算上可以忽略(圖 4-1)。

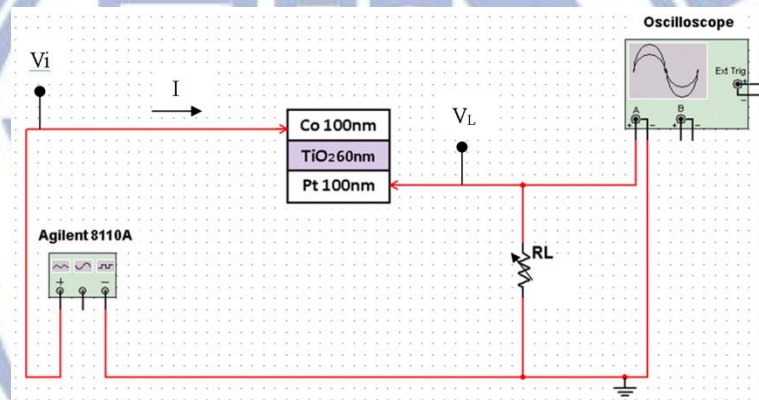


圖 4-1 Agilent 8110A 量測電路布置

以 8110A 輸入振幅=3V 的方波訊號 V_i 為例(圖 4-2(a))，示波器讀取出來的訊號振幅~2.5V(圖 4-2(b))，由於電路的寄生電感、寄生電容效應，會發現讀取的訊號有變形的現象。

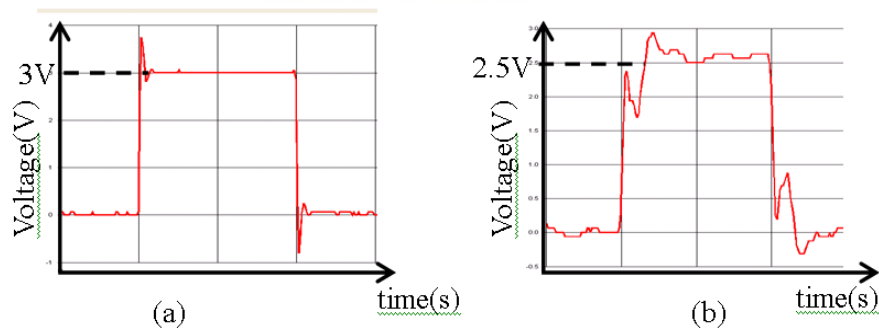


圖 4-2 (a)8110A 輸入訊號 (b)示波器輸出訊號

為了計算精確的電壓值，我們避開訊號變形的區域，將訊號後端進行積分運算以計算電壓平均值： $\bar{V} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} V dV}{t_2 - t_1}$ (圖 4-3)，再利用 50 個訊號求取算術平均值，求得一個偏壓值 V_L ，此時 V_i 減去 V_L 即為於元件的偏壓值 V_d ： $V_i - V_L = V_d$ 。接著由 V_L/R_L ，可算出流通電流 $V_L/R_L = I$ ，一個 V_d 對一個 I ，可以在電流-電壓圖上描繪出一個點。接著調整 8110A 輸出訊號的頻率，改變可變電阻以尋找最佳偏壓點 V_L ，如此反覆操作，於 500Hz、50kHz、500kHz 共三個頻率，每個頻率量測出十個點，共取三十個點，並描繪出圖 4-4。

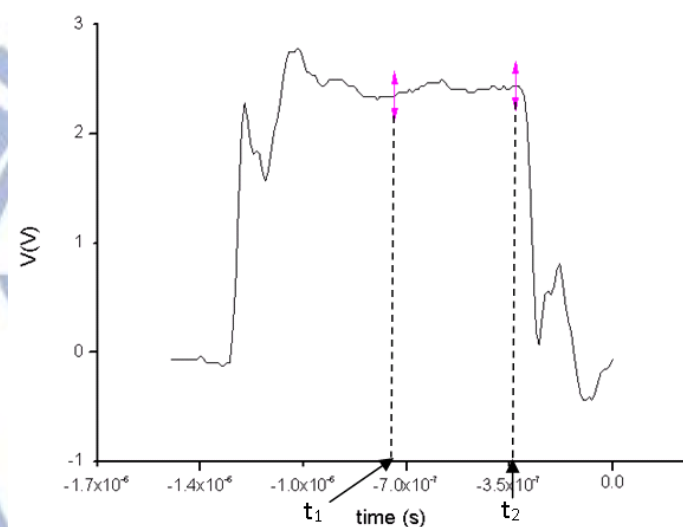
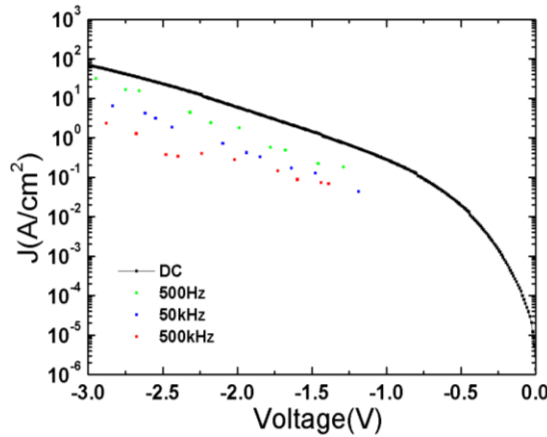


圖 4-3 示波器讀取訊號進行積分計算平均

4-1-2 量測結果

我們發現隨著脈衝的頻率增加，量測到的電流值有跟著降低的趨勢(圖 4-4)，這個現象在 B1530A 的量測也能夠取得同樣的結果，可以交互驗證，並排除可能是量測方式所造成的量測誤差，可以合理推論為元件本身特性所造成的結果。接著為了提昇量測效率，我們採用 Agilent B1530A 進行更多元件的 pulse IV



量測。

圖 4-4 Co/ TiO₂/Pt 脈衝式電壓-電流特性(8110A)

4-2 Agilent B1530A 量測

4-2-1 變頻量測設定

將B1530A的RSU(Remote Sense/Switch Unit)一端接到待測元件上電極輸入脈衝電壓，下電極接地，利用Sample Program.exe這套軟體執行遠端操作，以1MHz的脈衝為例，設定為：電壓從0V掃到-3V，共取301個取樣點，hold time=0(s)，measurement delay=7*10⁻⁷(s)，average time=2*10⁻⁷(s)，pulse的base=0V，period=2*10⁻⁶(s)，width=1*10⁻⁶(s)，rise/fall time=2*10⁻⁷(s)，pulse delay=0(s)。以此為基本設定，改變pulse的period，width及rise/fall time，進行各個頻率的量測。最後量測出來的電壓電流值，是在average time的期間中，每5ns取樣一個點，最後進行算數平均所求得(圖4-5)。各種詳細的脈衝設定，請參照圖4-6，或是安捷倫的說明手冊。[31]

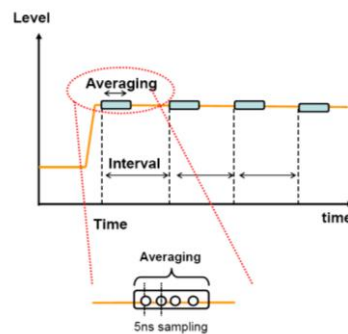


圖 4-5 量測電壓值取樣

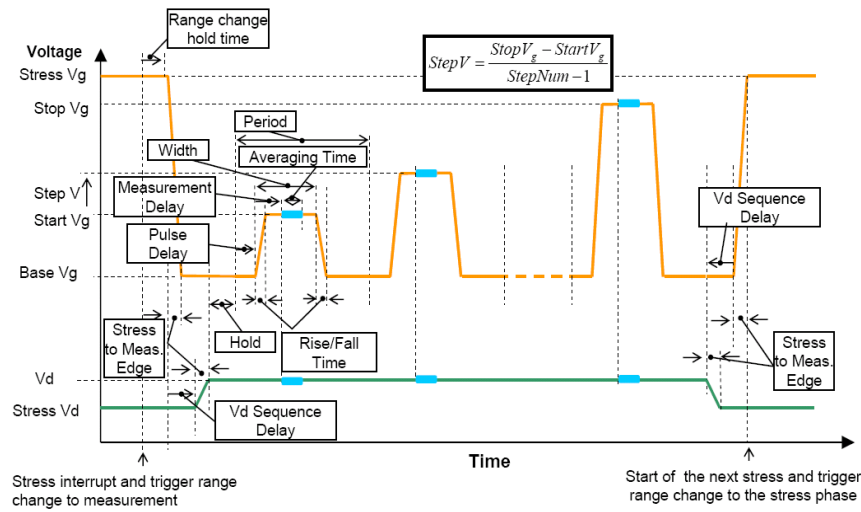


圖 4-6 脈衝設定

量測的設定，會影響到量測訊號的準確度，尤其是 measurement delay 以及 average time 兩個參數。Measurement delay 數值取太多或太少，都會超出輸入訊號的時間軸範圍而抓取錯誤的資訊，量測出來的電流值往往會流通方向相反或是充滿雜訊。Average time 若取太多會將不必要的訊號一起進行平均，最後得出來的數值並非真正的電流值，若取太少則會因為取樣點不足而使電流充滿雜訊。這兩個參數的設定基本上要配合 Sample program 讀取的電流範圍，才有辦法讀取正確的數值，因此量測步驟通常是先量測出元件的直流電壓電流特性，以便估算在某個偏壓時的電流範圍，接著在程式裡設定合理的電流範圍，最後才調整 measurement delay 和 average time，不斷調變的過程中，便可以在整個電壓區段，抓出完整的電流曲線，當然為了確保不會有量測誤差，每個元件都以 50Hz 的頻率與直流電壓電流做比較，確保訊號值相同後才會提昇頻率進行之後的量測。

4-2-2 變頻量測結果

改變頻率由 50Hz 量測至 500kHz，量測傳統的 p-n 二極體的結果如圖 4-7，隨著脈衝頻率增加，電流密度不改變。

pn 接面二極體

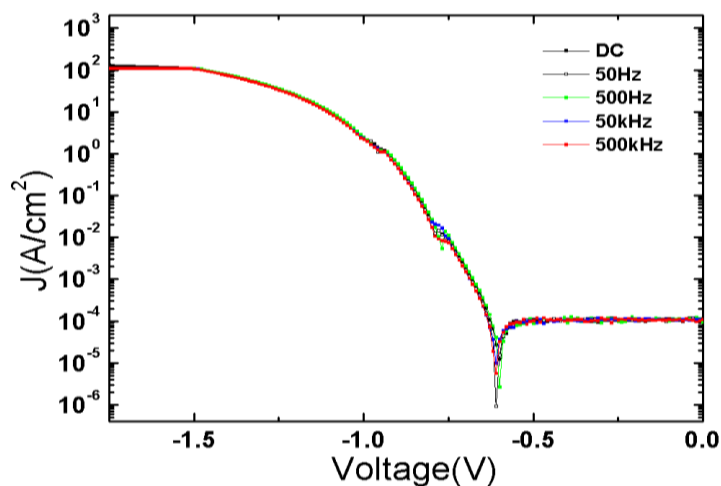


圖 4-7 p-n 二極體脈衝式電壓-電流特性

然而量測 MIM 元件時，50Hz 時電流與 DC 一樣，但當頻率繼續提高時，電流密度會隨著脈衝頻率上升而下降(圖 4-8)，與 p-n 二極體的結果對照，可排除量測因素造成的誤差，並合理假設為元件特性造成的結果。

不同上電極二極體

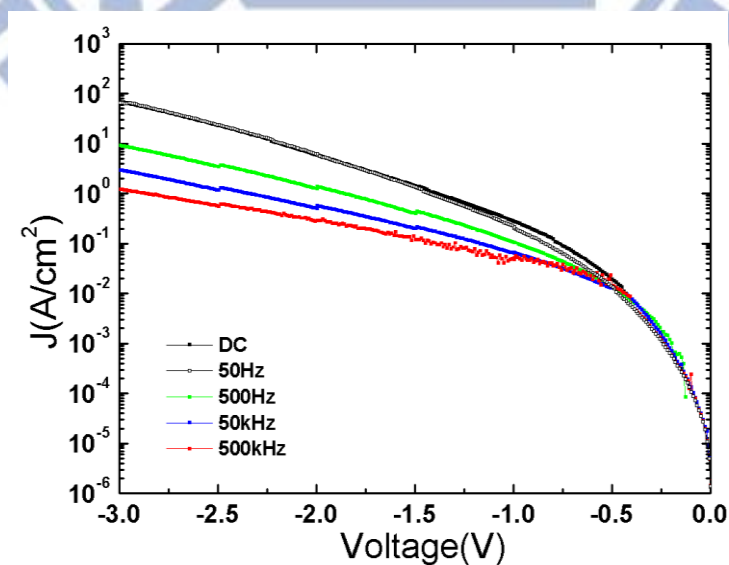


圖 4-8 Co/ TiO₂/Pt 脈衝式電壓-電流特性(B1530A)

同樣的現象，我們可以在不同上電極二極體都觀察到(圖 4-9~圖 4-12)，而這些二極體的上電極都是高活性金屬，皆容易於界面產生大量氧缺，其中氧缺原本被電子所佔據，在負偏壓則會被游離，進而產生界面空乏區，這些空乏電荷產生的局部電場調變了界面蕭基能障，最後才會影響電流密度的大小，因此我們推論電流下降的原因可能與氧缺與脈衝訊號的交互作用有關。

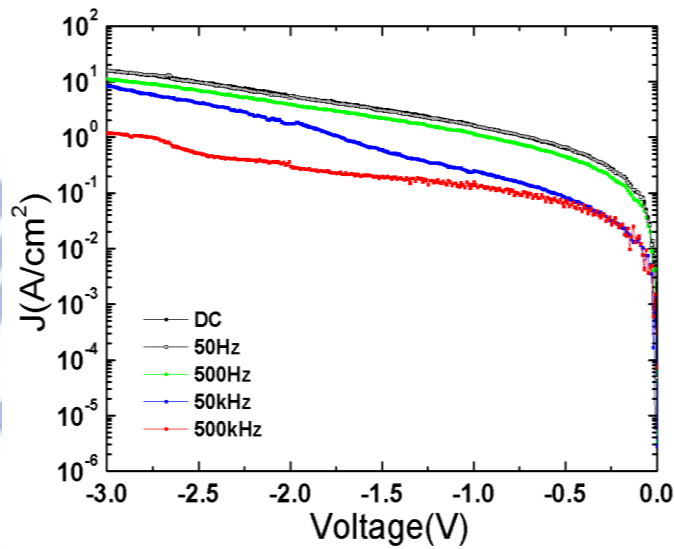


圖 4-9 Hf/TiO₂/Pt 脈衝式電壓-電流特性

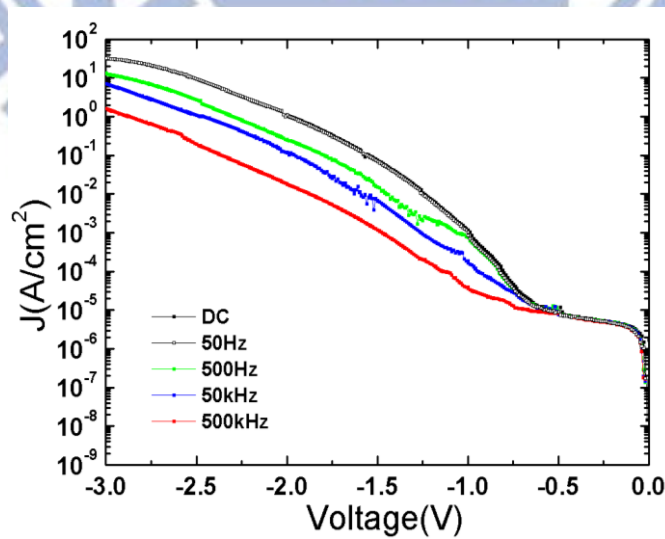


圖 4-10 Ni/TiO₂/Pt 脈衝式電壓-電流特性

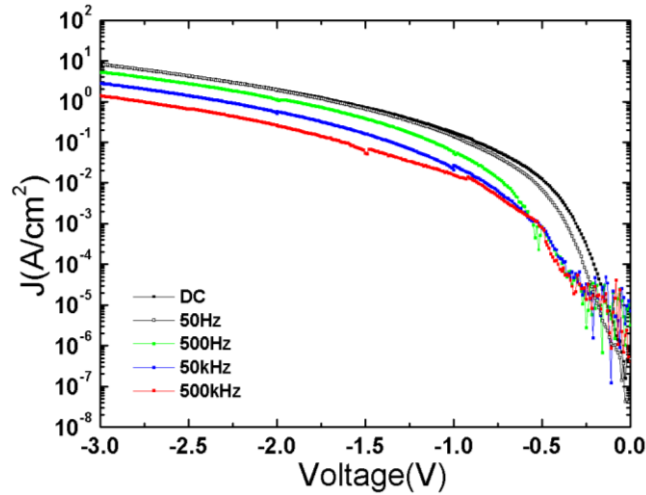


圖 4-11 Ti/TiO₂/Pt 脈衝式電壓-電流特性

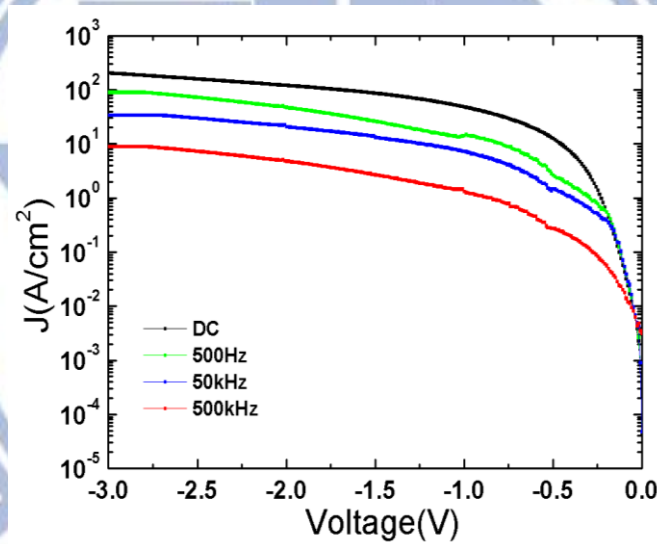


圖 4-12 W/TiO₂/Pt 脈衝式電壓-電流特性

電流會隨著脈衝頻率上升而下降的原因，推測是由於接面的氧缺活化速度跟不上訊號速度。所謂活化，是指佔據氧缺的電子被偏壓給游離，使得氧缺由不帶電成為帶正電的缺陷，這個過程稱之為氧缺的活化[35]。然而當脈衝頻率漸漸提高，氧缺的活化數量逐漸降低，那麼之前所提到的蕭基能障調變也跟著減弱，使得電子不易通過，電流下降，過程若以能帶圖表示即為圖 4-13。

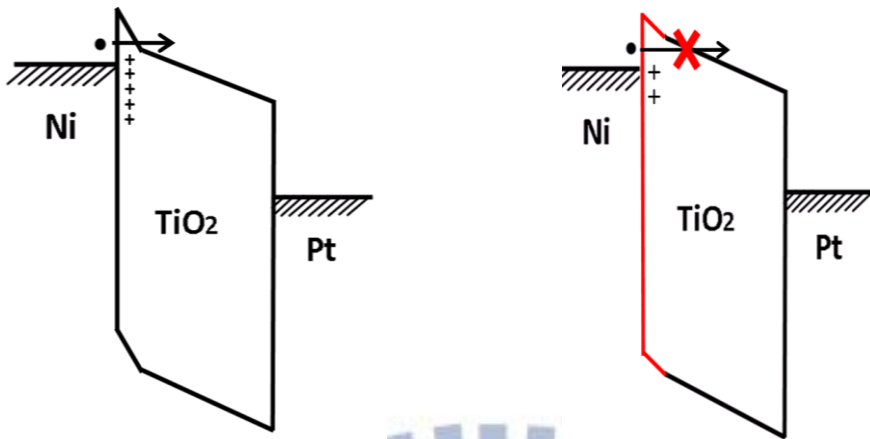


圖 4-13 (a)低頻脈衝氧缺活化數量 (b)高頻脈衝氧缺活化數量

為了觀察更高頻率電流的表現，我們將脈衝頻率提升至 1MHz，然而卻發現當脈衝頻率接近 1MHz 時，電流會呈現在低壓時即很導通的狀況，這個現象在不同元件上在接近 MHz 的頻率都會看到，推測是由於線路的寄生電感電容導致量測結果失真(圖 4-14)，這部份仍須改善量測環境才有辦法解決，眼前的量測我們只將頻率最高提升至 500kHz。

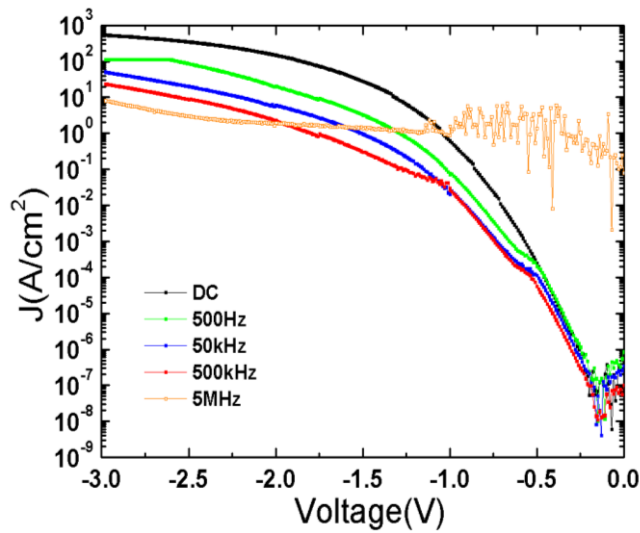


圖 4-14 Al/TiO₂/Pt 脈衝式電壓-電流特性

不同 TiO₂ 厚度選擇器

量測不同厚度的結果，我們發現電流下降的趨勢在 15nm TiO₂ 的元件較不明顯(圖 4-15)，猜測由於相同電壓下，15nm TiO₂ 比起 60 nm TiO₂ 的電場較小，脈衝電壓對氧缺活化的能力較強，而氧缺總共的數量有限，當所有氧缺皆被活化後，蕭基能障將不會再發生調變，因此電流下降的趨勢減緩，而 60 nm TiO₂ 的元件則由於電場較弱，仍有大量氧缺未被活化，此時頻率效應的影響就會比較明顯(圖 4-17)。

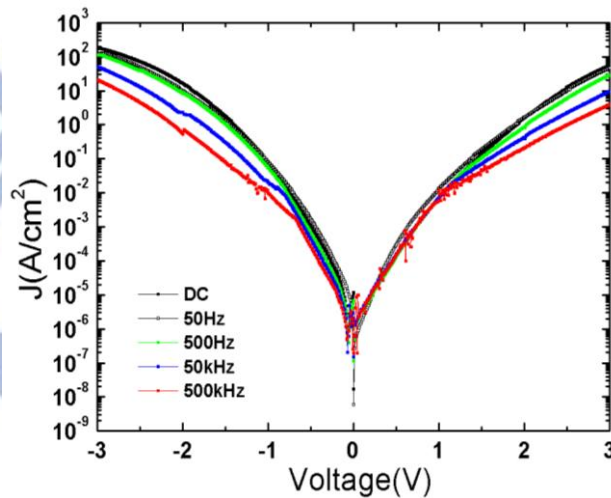


圖 4-15 Ni/15nm TiO₂/Ni 脈衝式電壓-電流特性

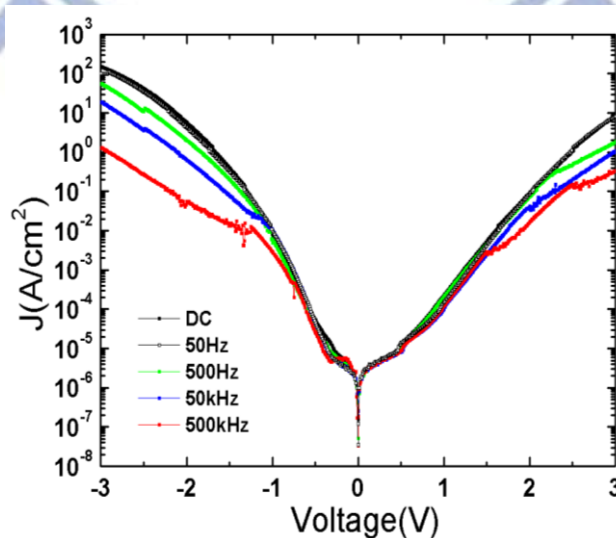


圖 4-16 Ni/30nm TiO₂/Ni 脈衝式電壓-電流特性

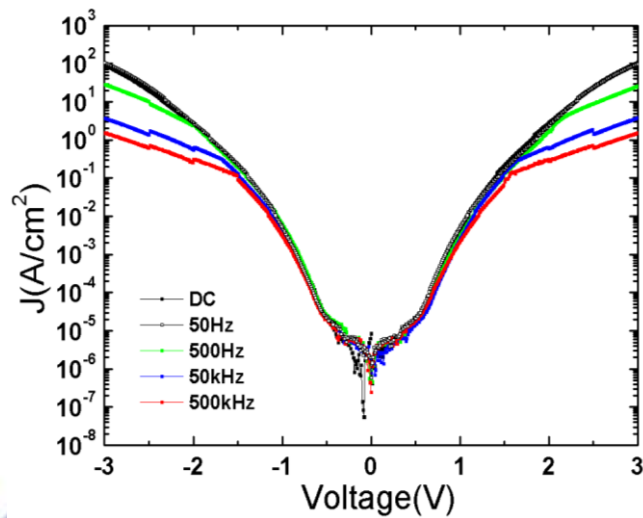


圖 4-17 Ni/60nm TiO₂/Ni 脈衝式電壓-電流特性

不同界面氧缺濃度的二極體

從這些元件量測結果發現，覆蓋 5nm Ti 氧氣吸收層的元件電流下降趨勢較不明顯(圖 4-18)，可以推論是由於 5nm Ti 元件的界面氧缺濃度較低，即使高頻下活化速度跟不上，但有限的氧缺濃度依然大部分被活化完畢，因此頻率繼續提高，電流便不會再下降。至於 15nm Ti 元件界面有較多氧缺，改變頻率活化的氧缺效應較為明顯，反應在電流上即為較明顯的下降趨勢(圖 4-20)。

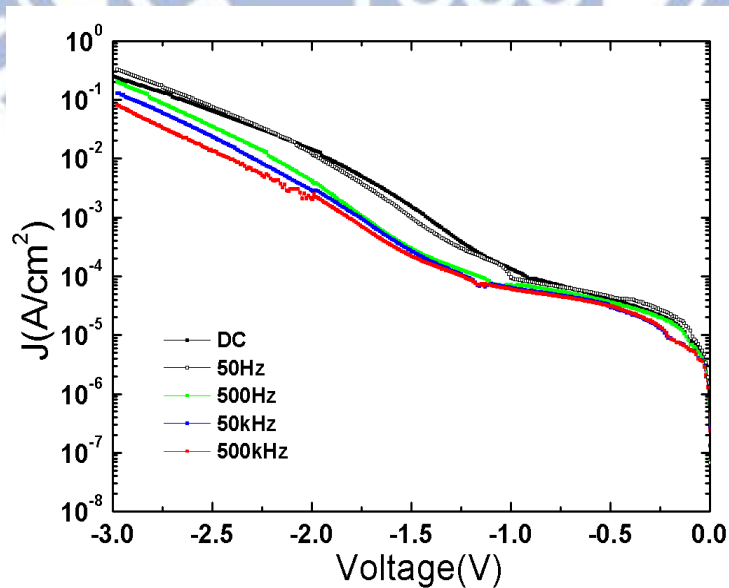


圖 4-18 Pd/TiO_x/TiO₂/Pt 脈衝式電壓-電流特性(5nm Ti)

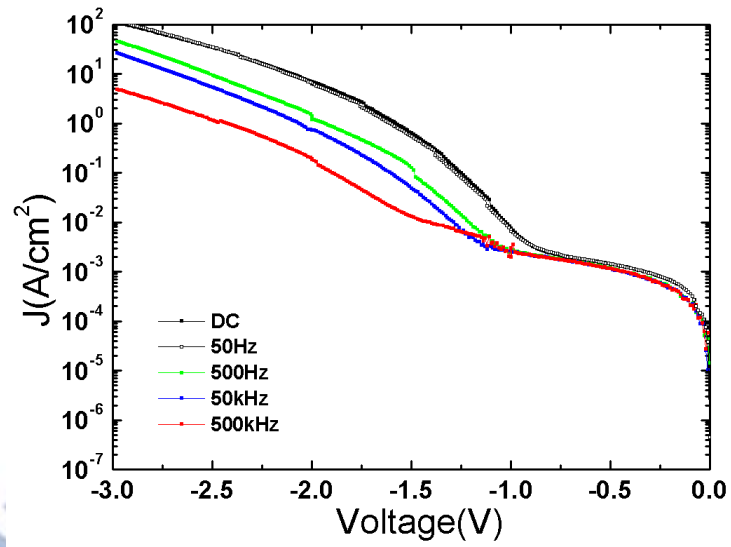


圖 4-19 Pd/TiO_x/TiO₂/Pt 脈衝式電壓-電流特性(10nm Ti)

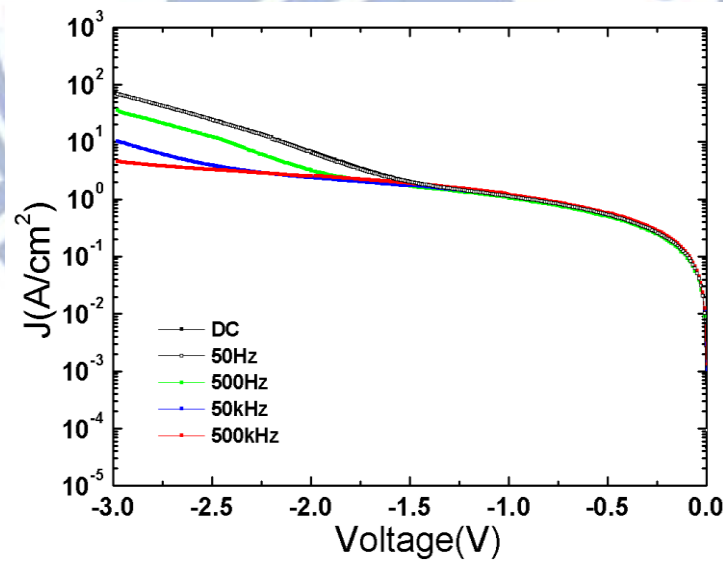


圖 4-20 Pd/TiO_x/TiO₂/Pt 脈衝式電壓-電流特性(20nm Ti)

不同上電極截面積選擇器

交錯陣列(crossbar)中上電極不同線寬(line width)的選擇器，由於電子在 TiO_2 中傳導是沿著晶粒邊界移動，電流大小不會受到上電極截面積影響，因此電流密度會隨著線寬縮小而變大，而在這樣的傳導狀況下，依然會有頻率效應造成的電流下降(圖 4-21~圖 4-23)，其中 1V~-1V 的電流由於儀器本身偵測電流的範圍不足，沒辦法讀取真正的訊號，而在畫面上顯示雜訊，必須在 Agilent 4156 才有辦法量測正確直流訊號。

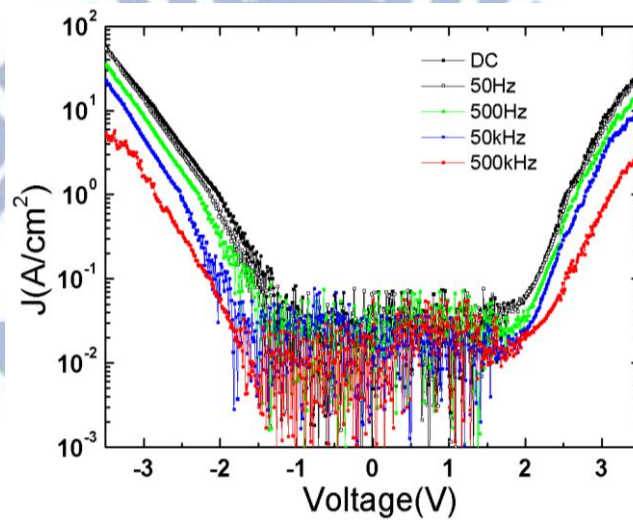


圖 4-21 crossbar Ni/TiO₂/Ni 脈衝式電壓-電流特性(line width=1μm)

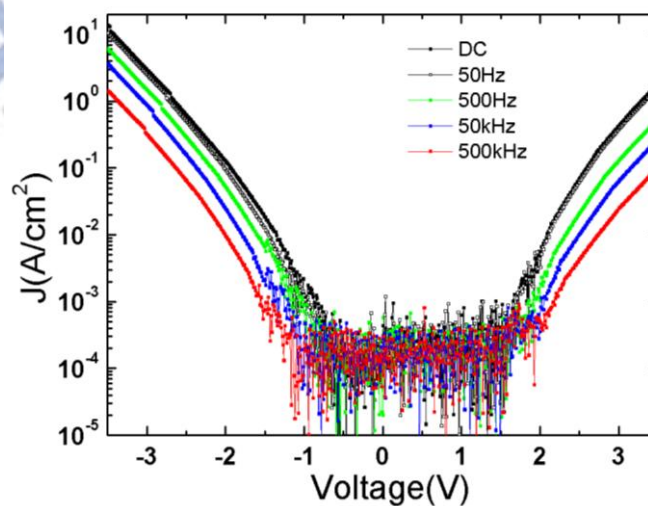


圖 4-22 crossbar Ni/TiO₂/Ni 脈衝式電壓-電流特性(line width=10μm)

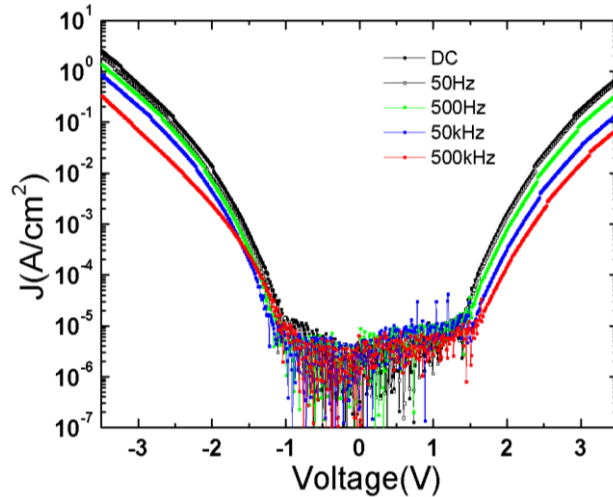


圖 4-23 crossbar Ni/TiO₂/Ni 脈衝式電壓-電流特性(line width=100um)

4-2-3 改變 pulse width 量測

進一步的探討脈衝電壓的影響，我們可以假設一個 base voltage=0V，pulse amplitude=0V~-3V 對於氧缺活化的影響分為兩種，0V 時由於相對電壓為正，電子會從 TiO₂ 的導帶回到氧缺的陷阱能階，與氧缺複合，及所謂電子捕捉(electron capture)，此時氧缺不帶電。而當脈衝電壓為負時，原本占據氧缺的電子會被電場驅動而游離，及所謂的電子發射(electron emission)，此時氧缺被活化帶正電並調變蕭基能障(圖 4-24)。

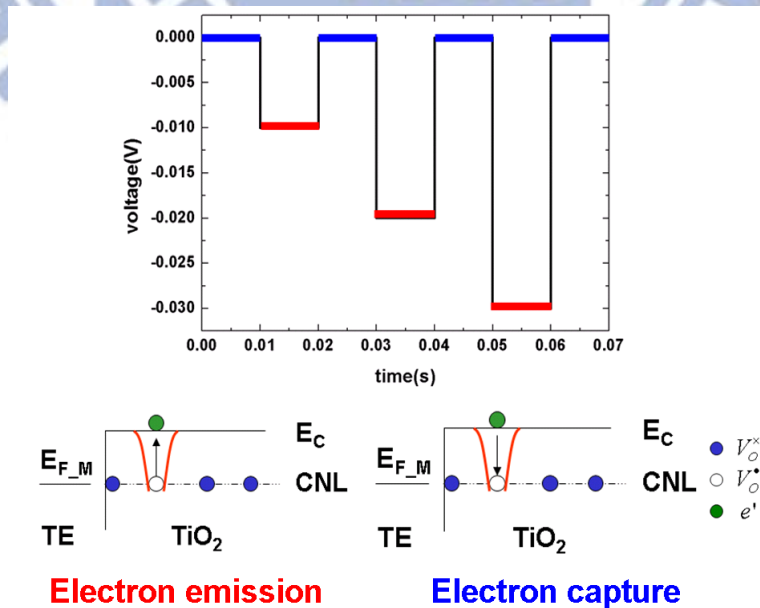


圖 4-24 脈衝對於氧缺的影響

為了證明這個假設的正確性，我們將 pulse 的 base 時間長度固定為 10ms，僅改變 pulse width (pulse width) (10ms~0.1us)，即固定電子捕捉的時間，觀察改變電子發射時間長度對於電流特性的影響(圖 4-25)。

除了 pulse width，溫度也會影響電子發射或捕捉的速度[36]，因此改變 pulse width 的同時，也做了變溫量測(25 度~125 度)來交叉比對，量測結果如圖 4-26~圖 4-28。

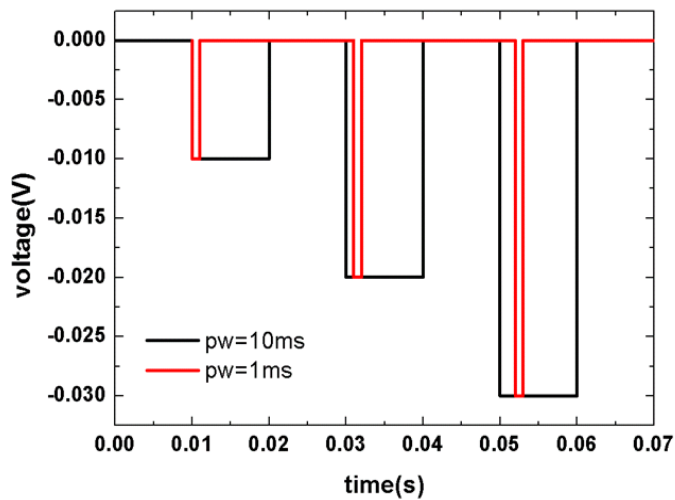


圖 4-25 pulse width=10ms,1ms 脈衝電壓訊號示意圖

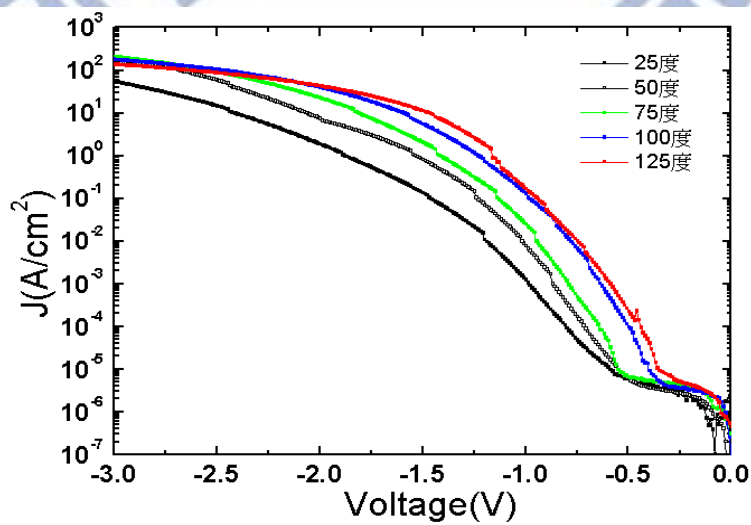


圖 4-26 pulse width=10ms 脈衝訊號變溫電壓電流特性

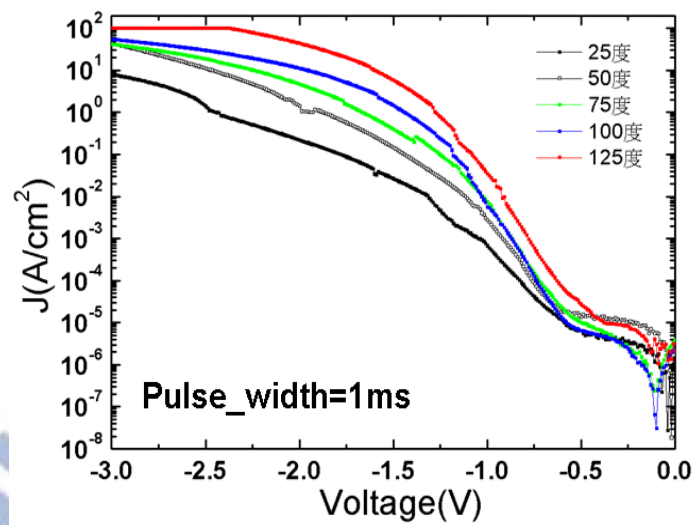


圖 4-27 pulse width=1ms 脈衝訊號變溫電壓電流特性

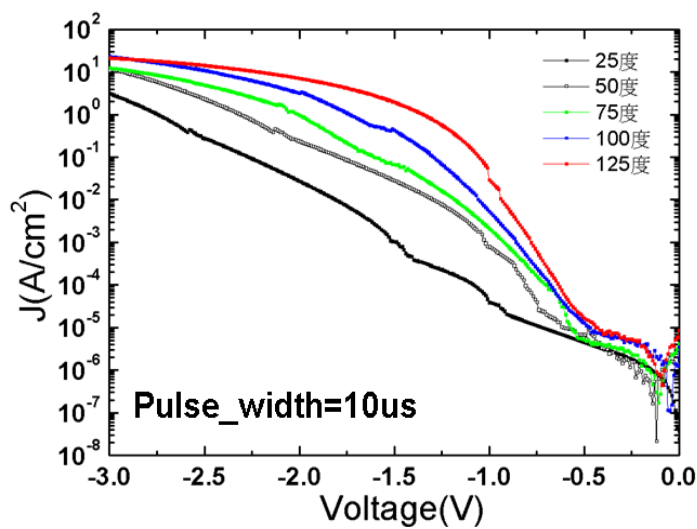


圖 4-28 pulse width=10us 脈衝訊號變溫電壓電流特性

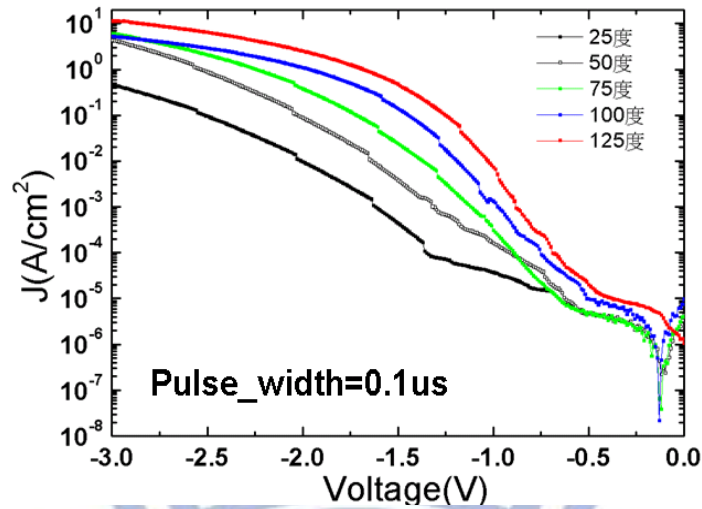


圖 4-29 pulse width=0.1us 脈衝訊號變溫電壓電流特性

量測結果發現，隨著溫度升高電流增加，推測是由於高溫時電子釋放速度增快，因此活化的氧缺數量較多，形成較導通的介面的緣故。第二個現象，比較 pulse width=1ms, 10us, 0.1us 三個資料，我們發現在-1.5V 左右的電流密度值，對溫度的依賴性，隨著 pulse width 縮短有增加的趨勢(圖 4-29)。

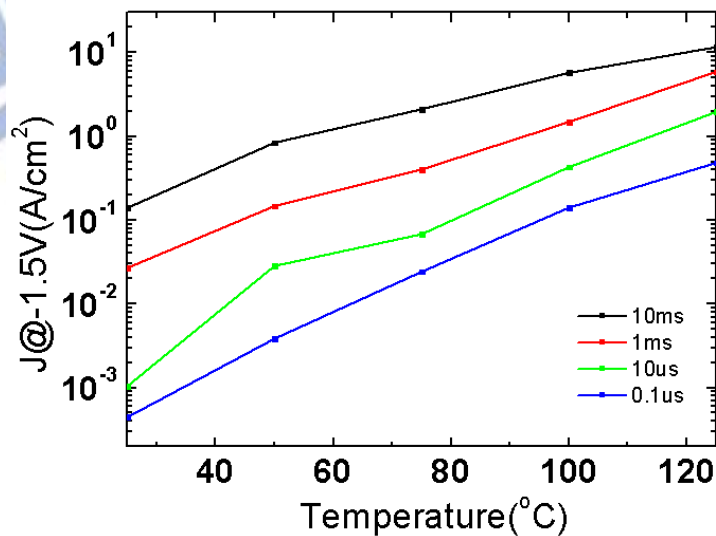


圖 4-30 不同 pulse width 下的電流密度對溫度依賴性

會有如此現象，以簡單的示意圖來說明，是由於在圖 4-30(a)的情況下，即便是低溫，但由於 pulse width 長，大部分的氧缺已被活化，當升溫後進入到圖

4-30(b)的情況，僅多了一顆電子被游離，對蕭基能障的調變影響有限；相反地圖 4-30(c)中，短 pulse width 再加上低溫，氧缺活化數量稀少，如果升溫後進入圖 4-30(d)的情形，會發現被活化的氧缺數量大大增加，反應在蕭基能障和電流的改變上便很明顯。若我們由 field emission 公式去計算出來在-3V 時的 n 值 (定義: 自由電子濃度)，變可以觀察到對於短 pulse width 來說，n 對溫度的改變較為明顯，長 pulse width 對溫度的改變則微弱許多(圖 4-31)，這可補充說明氧缺活化情形

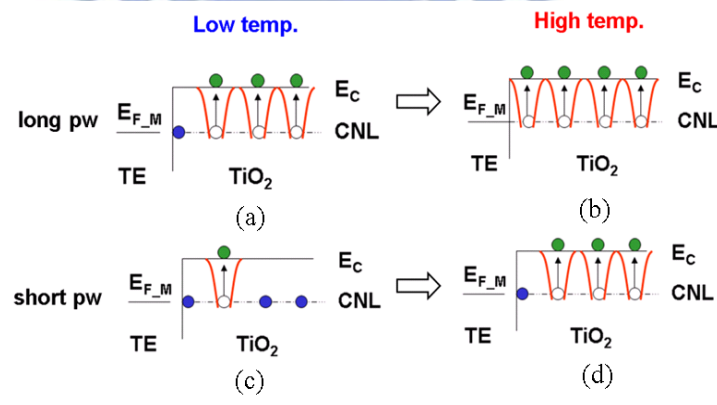


圖 4-31 氧缺活化情形 (a)低溫，長 pulse width (b)高溫，長 pulse width (c)低溫，短 pulse width (d)高溫，短 pulse width

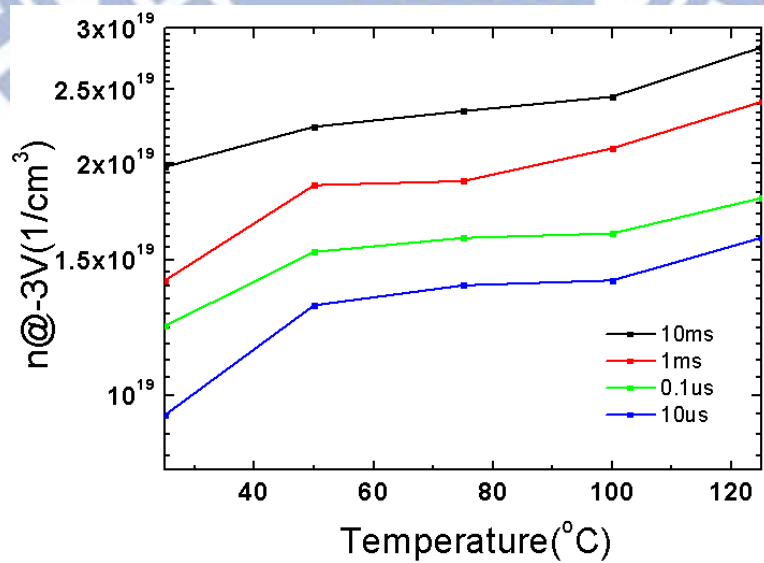


圖 4-32 不同 pulse width 下自由電子濃度 n 對溫度依賴性

下一個量測，為了觀察電子捕捉對於氧缺活化的影響，我們將 pulse base voltage 固定在-3V 並固定 base 時間長度，即固定電子發射的時間，改變 pulse width(10ms~0.1us)，即改變電子捕捉的時間(圖 4-32)，並且由於溫度對於電子發射和電子捕捉都會有影響，因此也同時進行了變溫量測(25 度~125 度)，量測結果如圖 4-33~圖 4-35 所示。

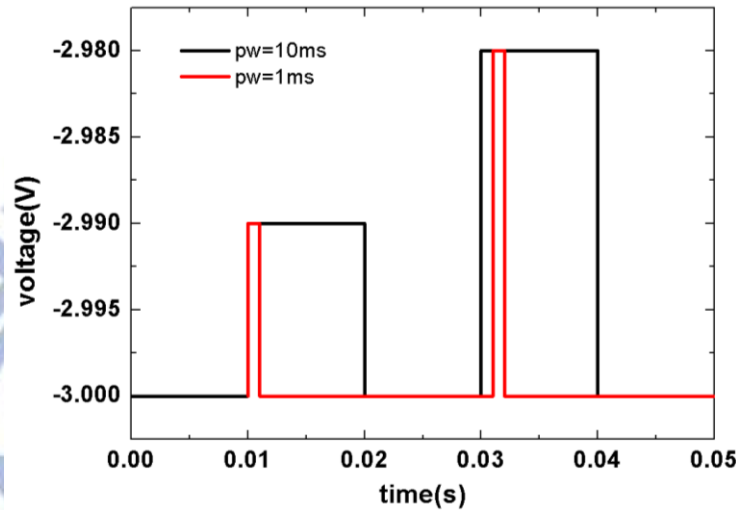


圖 4-33 pulse width=10ms,1ms 脈衝電壓訊號示意圖

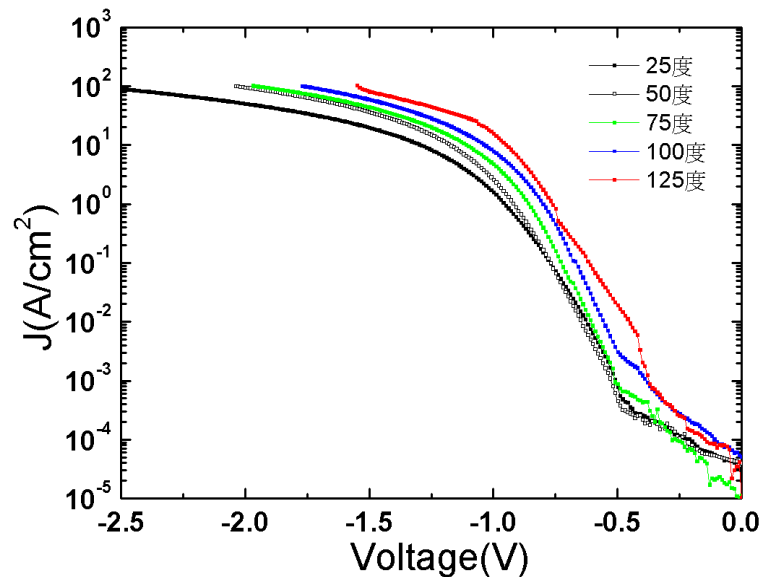


圖 4-34 pulse width=10ms 脈衝訊號變溫電壓電流特性

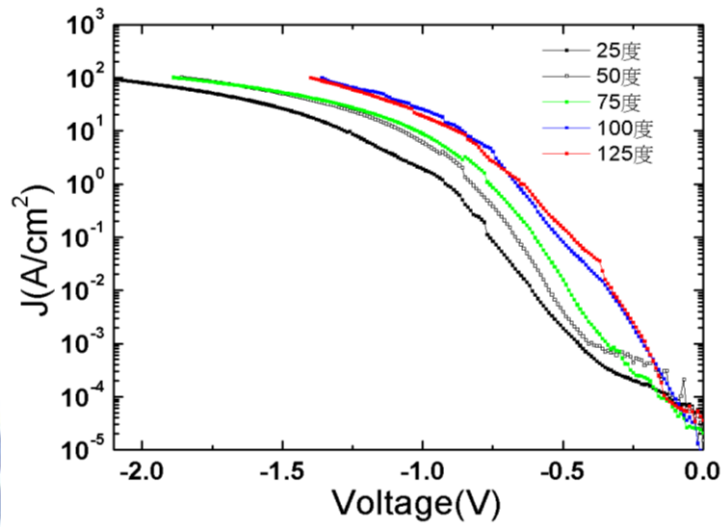


圖 4-35 pulse width=1ms 脈衝訊號變溫電壓電流特性

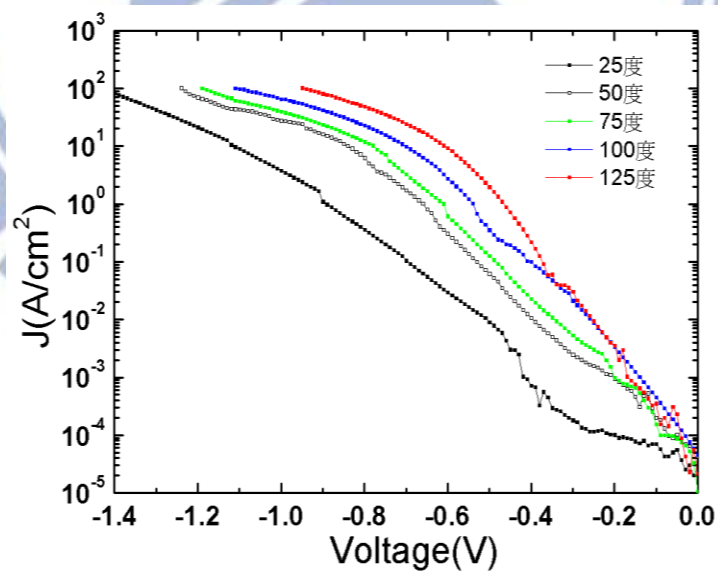


圖 4-36 pulse width=10us 脈衝訊號變溫電壓電流特性

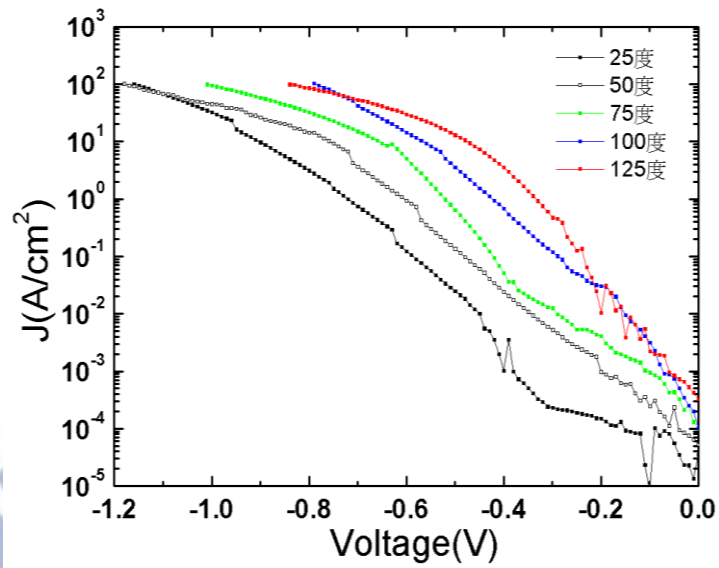


圖 4-37 pulse width=0.1us 脈衝訊號變溫電壓電流特性

量測結果發現，第一，隨著溫度升高，電流會逐漸變大，是由於高溫下電子發射的速度增快，介面更加導通的緣故。第二個現象，隨著 pulse width 縮短，電流密度@-0.5V 對溫度的依賴性提高(圖 4-37)。

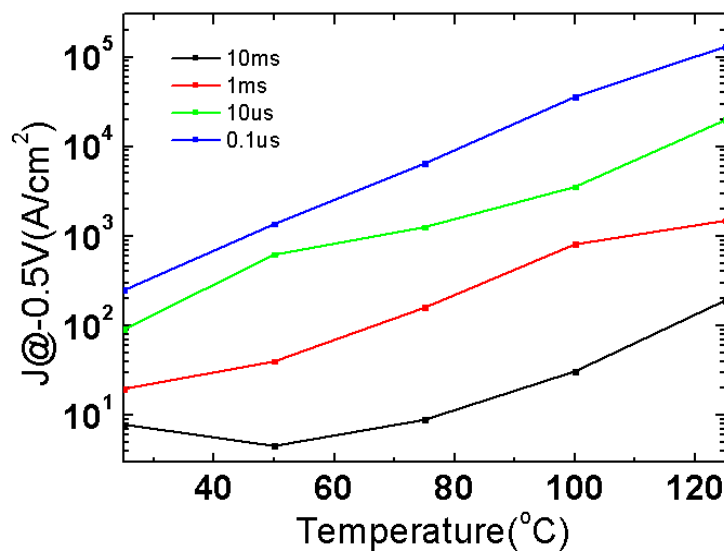


圖 4-38 不同 pulse width 下的電流密度對溫度依賴性

這個現象發生的原因，是由於在低溫時，較長 pulse width 有較多的機會提供氧缺捕捉電子(圖 4-38(a))，當溫度升高後，即使大部分的氧缺都被活化，然而由於長 pulse width 提供電子有足夠的時間跟氧缺復合，電子捕捉的量很多(圖 4-38(b))，因此溫度對於氧缺活化的影響在長 pulse width 下比較不明顯。相對之下短 pulse width，電子與氧缺復合的時間較少(圖 4-38(c))，升溫之後氧缺活化增加的比例較高(圖 4-38(d))，因此短 pulse width 對溫度的依賴性較為明顯。

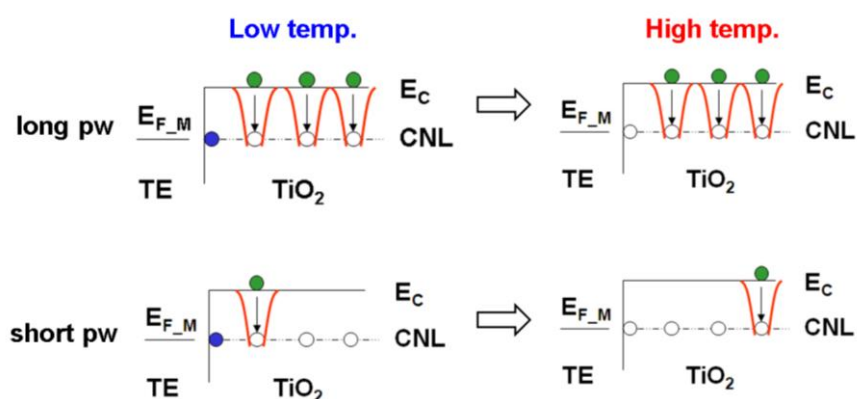


圖 4-39 氧缺活化情形 (a)低溫，長 pulse width (b)高溫，長 pulse width
(c)低溫，短 pulse width (d)高溫，短 pulse width

如果以 field emission 公式計算不同 pulse width 下的 n 值，可以發現短 pulse width 的 n 值在升溫時增加幅度比長 pulse width 的大，換句話說，高溫時電子的確在短 pulse width 非常不容易與氧缺復合，相對之下長 pulse width 復合的機會較多，因此剩下的自由電子濃度不高。這個結果可與前面論述的氧缺活化影響相互應證(圖 4-39)。

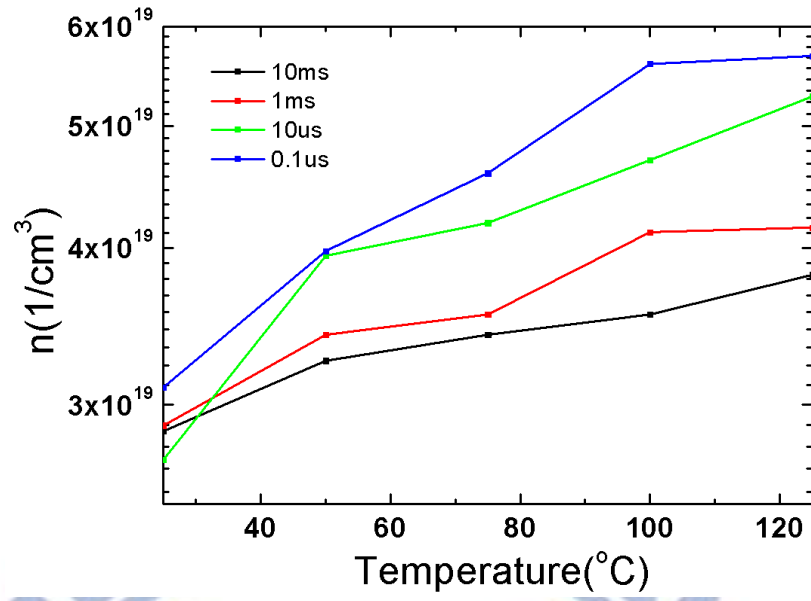


圖 4-40 不同 pulse width 下自由電子濃度 n 對溫度依賴性



第五章 結論

在本研究中，針對以 TiO_2 為絕緣層的金屬-介電層-金屬的結構，探討其電流的傳導機制， TiO_2 中的氧氣缺陷濃度占了非常重要的角色。首先我們對不同上電極的二極體進行了直流電壓電流量測，並利用數種電流傳導機制電流擬和，整理出以下結論：(1)低電負度的金屬電極，包括 Ti、Al、Hf、Fe、W、Ta、Co，由於接面氧缺濃度高，導電度因此也很高，電流傳導的瓶頸為本體傳導，我們發現 P-F conduction 是最有可能的主要傳導機制，(2)當絕緣層厚度增厚，P-F conduction 會出現漸進式的電流變化，其中電流快速增加的原因是由於正向回授的 P-F ionization 造成，(3)高電負度的金屬電極，包括 Cu、Pd、Pt，由於接面氧缺濃度相對較低，傳導瓶頸為接面，我們推測 Schottky emission 和 field emission 是最有可能的主導機制。

由直流電壓電流的量測結果，能夠將 MIM 結構簡化為兩個對向串接的蕭基二極體，並以上下電極對絕緣層的交互作用來解釋。金屬電極的功函數和電負度是兩個影響的主要因素。功函數的大小影響蕭基能障的高低，即電子傳導的難易程度；電負度能夠判斷金屬的活性，進而影響接面的氧缺濃度。功函數越高，蕭基能障越高，接面傳導越困難；電負度越高，金屬活性越低，在 TiO_2 中造成的氧缺濃度越低，蕭基能障調變的效應越弱，接面傳導以及本體傳導皆越困難。

接者我們改變金屬-半導體接面的氧缺濃度，製作了三種不同厚度的 Ti 氧氣吸收層，分別為 5nm、10nm、20nm，量測的結果發現 20nm 的元件電流飽和 $\sim 10^2(\text{A/cm})$ 速度最快，5nm 則最慢，可見氧缺濃度的確會改變電流傳導的表現，此結論在未來設法改變選擇器電流非線性因子時，具有高度的參考價值。

最後我們針對不同元件作了脈衝式電流電壓量測，量測頻率從 50Hz 增加至 500kHz，發現隨著脈衝頻率的上升，電流漸漸減少，推測是由於接面氧缺活化速度跟不上脈衝速度，蕭基能障調變效應減弱而使得傳導變困難的因素。進一步的分析發現 pulse width 的長短會影響溫度依賴性，可以氧缺濃度的多寡來解釋。

第六章 未來與展望

本研究在 MIM 元件的電流傳導機制研究，概括出一個粗略的輪廓，然而對於 Ni/TiO₂/60nm/Ni 的元件來說，其三階段的電流傳導現象依然有一些盲點需要解釋。我們在第一階段小電壓時以 P-F conduction 主導以及大電壓時 field emission 主導的電流機制，以公式進行電流擬和可以符合趨勢，但第二階段的電流上升區域，尚未找到公式進行電流擬和。未來希望利用變溫以及 pulse IV 的量測數據，來反推出 Ni/TiO₂ 的蕭基能障大小，以及擬和出完整的電流曲線。

另外在脈衝式電壓電流量測部分，目前量測的最高頻率限制於 500kHz，再將頻率向上提升便會出現無法解釋的電流現象，估計是由於電路中非理想寄生電容電感造成的誤差，因此無論是在量測儀器的安排上，或是量測程式的設定上，都還有一定進步的空間。



參考文獻

- [1] R. Waser, "Resistive non-volatile memory devices," *Microelectronic Engineering*, vol. 86, pp. 1925-1928, 2009.
- [2] J. Shin, I. Kim, K. P. Biju, M. Jo, J. Park, J. Lee, S. Jung, W. Lee, S. Kim, and S. Park, "TiO₂-based metal-insulator-metal selection device for bipolar resistive random access memory cross-point application," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, pp. 033712-033712-4, 2011.
- [3] J. J. Huang, T. H. Hou, C. W. Hsu, Y. M. Tseng, W. H. Chang, W. Y. Jang, and C. H. Lin, "Flexible one diode-one resistor crossbar resistive-switching memory," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 04DD09, 2012.
- [4] J. J. Huang, Y. M. Tseng, C. W. Hsu, and T. H. Hou, "Bipolar nonlinear Ni/TiO₂/Ni selector for 1S1R crossbar array applications," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 32, p. 1427, 2011.
- [5] J. J. Huang, C. W. Kuo, W. C. Chang, and T. H. Hou, "Transition of stable rectification to resistive-switching in Ti/TiO/Pt oxide diode," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 262901, 2010.
- [6] M. G. Kim, S. M. Kim, E. J. Choi, S. E. Moon, J. Park, H. C. Kim, B. H. Park, M. J. Lee, S. Seo, and D. H. Seo, "Study of transport and dielectric of resistive memory states in NiO thin film," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, 2005.
- [7] H. Lee, P. Chen, T. Wu, Y. Chen, C. Wang, P. Tzeng, C. Lin, F. Chen, C. Lien, and M. J. Tsai, "Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO₂ based RRAM," in *Electron Devices Meeting, 2008. IEDM 2008. IEEE International*, 2008, pp. 1-4.
- [8] W. Chien, Y. Chen, E. Lai, Y. Yao, P. Lin, S. Horng, J. Gong, T. Chou, H. Lin, and M. Chang, "Unipolar switching behaviors of RTO WO_x RRAM," *Electron Device*

Letters, IEEE, vol. 31, pp. 126-128, 2010.

[9] C. Lee, B. Kang, A. Benayad, M. Lee, S. E. Ahn, K. Kim, G. Stefanovich, Y. Park, and I. Yoo, "Effects of metal electrodes on the resistive memory switching property of NiO thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 93, pp. 042115-042115-3, 2008.

[10] D. H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X. S. Li, G. S. Park, B. Lee, and S. Han, "Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 148-153, 2010.

[11] R. Waser and M. Aono, "Nanoionics-based resistive switching memories," *Nature materials*, vol. 6, pp. 833-840, 2007.

[12] L. Goux, J. Lisoni, M. Jurczak, D. Wouters, L. Courtade, and C. Muller, "Coexistence of the bipolar and unipolar resistive-switching modes in NiO cells made by thermal oxidation of Ni layers," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, pp. 024512-024512-7, 2010.

[13] Y. C. Yang, F. Pan, Q. Liu, M. Liu, and F. Zeng, "Fully room-temperature-fabricated nonvolatile resistive memory for ultrafast and high-density memory application," *Nano Lett*, vol. 9, pp. 1636-1643, 2009.

[14] E. Linn, R. Rosezin, C. Kügeler, and R. Waser, "Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories," *Nature materials*, vol. 9, pp. 403-406, 2010.

[15] S. Yu, J. Liang, Y. Wu, and H. S. P. Wong, "Read/write schemes analysis for novel complementary resistive switches in passive crossbar memory arrays," *Nanotechnology*, vol. 21, p. 465202, 2010.

[16] J. J. Huang, Y. M. Tseng, W. C. Luo, C. W. Hsu, and T. H. Hou, "One selector-one resistor (1S1R) crossbar array for high-density flexible memory

applications," in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International*, 2011, pp. 31.7. 1-31.7. 4.

[17] 曾奕銘, "利用選擇器串接電阻式記憶體在可撓式基板上製作高密度交錯式記憶體陣列," 2011.

[18] N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga, "Rectifying characteristic of Pt/TiO/metal/Pt controlled by electronegativity," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 042107, 2010.

[19] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates Jr, "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results," *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 735-758, 1995.

[20] K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky, "Structural and electronic properties of titanium dioxide," *Physical Review B*, vol. 46, p. 1284, 1992.

[21] B. J. Morgan and G. W. Watson, "Intrinsic n-type defect formation in TiO₂: a comparison of rutile and anatase from GGA+ U calculations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 2321-2328, 2010.

[22] P. Knauth and H. Tuller, "Electrical and defect thermodynamic properties of nanocrystalline titanium dioxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 897, 1999.

[23] A. A. Bonapasta and F. Filippone, "Photocatalytic reduction of oxygen molecules at the (100) TiO₂ anatase surface," *Surface science*, vol. 577, pp. 59-68, 2005.

[24] C. Wu, "The research on the reliability of MOS capacitor of high-k HfO₂ ultrathin film deposited on different substrates," 2003.

[25] 鄭新川, "Zn_{1-x}Mg_xO 薄膜之單極電阻轉換效應," 2008.

[26] C. Y. Lee, "Electrical analysis of metal oxide semiconductor device with rare earth oxide thin films," 2009.

[27] S. M. Sze, *Physics of semiconductor device*, 2nd ed., Wiley, New York, 1981,

p380, 403, 852.

[28] McGraw-Hill, *McGraw-Hill concise encyclopedia of physics*: McGraw-Hill Professional, 2002.

[29] F. Padovani and R. Stratton, "Field and thermionic-field emission in Schottky barriers," *Solid-State Electronics*, vol. 9, pp. 695-707, 1966.

[30] J. G. Simmons, "Poole-Frenkel effect and Schottky effect in metal-insulator-metal systems," *Physical Review*, vol. 155, p. 657, 1967.

[31] Sample Program Learning Kit User's Guide

[32] S. Trasatti, "Work function, electronegativity, and electrochemical behavior of metals: III. electrolytic hydrogen evolution in acid solutions," *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 39, pp. 163-184, 1972.

[33] website "Functional combinations in solid states" by h.dr. V.Gavryushin, h.dr. A.Žukauskas

[34] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2007, pp.150~pp.152

[35] B. Long, J. Ordosgoitti, R. Jha, and C. Melkonian, "Understanding the charge transport mechanism in VRS and BRS states of transition metal oxide nanoelectronic memristor devices," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 58, pp. 3912-3919, 2011.

[36] Y. Beggah, D. Mekki, N. Tabet, and R. Tarento, "Calculation of the electron beam induced current at the interface of a Schottky contact in the presence of Shockley-Read-Hall recombination," *Solid-State Electronics*, vol. 42, pp. 379-383, 1998.

簡歷

- 基本資料

姓名:陳冠龍 (Guan-Long Chen)

性別:男

生日:民國 77 年 4 月 11 日

住址:台北市松山區民生東路 5 段 222-1 號 6 樓

電話:02-27688565

E-mail:caregutsfair@yahoo.com.tw

- 學歷

國立交通大學電子系(95 年 9 月~99 年 6 月)

國立交通大學電子研究所碩士班(99 年 9 月~101 年 11 月)

- 論文題目

二氧化鈦雙極非線性選擇器元件電流傳導機制研究

Current Conduction Mechanisms of TiO₂-based Bipolar Nonlinear Selection Device