

# **Atomic Layer Deposition of Vanadium Oxide and Tantalum Oxide Thin Films for Resistive Switching Applications**

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln



vorgelegt von

**Shuangzhou Wang**

aus Chongqing, China

Köln, 2022

## Abstract

Effective and economic information memory storage has been ever-upgrading towards disruptive innovations such as internet of things (IoT)<sup>1</sup> and artificial intelligence (AI)<sup>2</sup>. On the contrary to volatile memory, nonvolatile memory conserves the data storage independent of the power supply. Redox-based resistive switching random access memory (ReRAM) cells have emerged as a promising candidate for the next generation nonvolatile storage devices in fields of machine learning<sup>3</sup>, logic circuits<sup>4</sup> and neuromorphic computing<sup>5</sup>, comprising the significant application scenario for memristors<sup>6</sup>, because of their high performance, energy efficiency, scalability and economic potential<sup>3, 7-10</sup>. They possess simple metal-insulator-metal (MIM) structure and register the resistance change of the insulating layer (i.e. metal oxide thin film) as response to the electrical stimuli to store the information and is realized by redox reactions and local ionic migration processes that are reversible<sup>29,30</sup>.

However, ReRAM devices demands precise thin film fabrication technology<sup>9,10</sup>. In recent decades, atomic layer deposition (ALD) has been a subject of intensive research by both academic researchers and industrial partners because of its potential to grow ultrathin ( $\leq 10$  nm) metal oxide films with high phase purity and conformal coverage<sup>11-14</sup>, all of which are essential for ReRAM application. Inspired by the steadily growing ReRAM research, the present thesis focuses on ALD of two transition metal oxides, namely vanadium oxides (e.g.  $V_2O_5$  and  $VO_2$ ) and tantalum oxide ( $Ta_2O_5$ ).

In the first part of this work, vanadium oxide thin films were deposited by ALD from vanadyl tri-isopropoxide ( $VO(O^iPr)_3$ , VTIP) and water. Post growth annealing processes were carried out under various temperatures (from 350 to 500 °C) and time durations (from 30 to 300 min). The as-grown vanadium oxide was composed of  $\beta$ - $V_2O_5$  and  $VO_2$  phases. After annealing above 350 °C, the films crystallized into coexisting of  $V_3O_7$  and  $V_2O_5$  phases. The annealing time significantly intensifies the  $V_2O_5$  (001) diffraction peak. Additionally, both annealing temperature and time affected the surface morphology of the films, resulting in interconnected micro-rods with voids. Based on the results from the post-growth annealing studies, a 15 nm as-grown amorphous  $VO_x$  film was fabricate into the Pt/ $VO_x$ /Ti/Pt crossbar structures with the size of  $1 \mu m^2$ . The devices showed  $I$ - $V$  characteristics interesting for the RS applications. Depending on the electroforming and current compliance conditions, bipolar-type memory switching (BRS) with, pure threshold switching (TS), as well as a combination of memory and threshold switching (BRS+TS) could be obtained. In case of BRS, a resistance ratio  $R_{OFF}/R_{ON} > 10^3$  was achieved. TS is attractive for its highly non-linear  $I$ - $V$  characteristic and its possible

application for avoiding sneak current. The (BRS+TS) scenario is proposed to be the comprehensive influences of phase transition, migration of oxygen vacancies and effect of grain boundaries.

The second part of this work focuses on the ALD grown Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films by tantalum isopropoxide ([Ta(O<sup>i</sup>Pr)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>) and water as metal and oxide precursors, respectively. As grown Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films were amorphous and stoichiometric with dense and homogeneous grains on the surface. They crystallized upon annealing above 600 °C, with dramatically increase of the surface roughness. The resistive switching behaviors of the amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based ReRAM devices were tested with respect to different thickness of integrated Ta layer (5, 10 and 15 nm) and cell dimensions (2x2 μm<sup>2</sup> and 10x10 μm<sup>2</sup>). The thickness of the Ta layer influences the electroforming process. Electroforming-free and reliable resistive switching was observed on devices with larger Ta thickness (10 nm and 15 nm). All the devices with Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta/Pt stack exhibited high quality bipolar-type memory switching independent of area size, indicating perfect filamentary-type resistive switching, allowed by the transport of oxygen ions and vacancies under electrical stimuli. The SET voltage V<sub>SET</sub> was observed to be less than 0.6 V, and the RESET voltage V<sub>RESET</sub> was about -1.1 V. Devices based on symmetric Pt/6 nm Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt stack without Ta layer failed to perform stable resistive switching operations possibly due to lack of homogeneity of the switching layer and high carbon content.

This research was carried out in the framework of University of Cologne Forum project (UoC Forum) and funded by Excellence Strategy of University of Cologne to promote collaborations between Research Center Jülich (research group of Prof. Dr. Rainer Waser, Dr. Susanne Hoffmann-Eifert from Peter Grünberg Institute – Elektronische Materialien, Research Center Jülich) and the Institute of Inorganic Chemistry (research group of Prof. Dr. Sanjay Mathur from Institute of Inorganic Chemistry, University of Cologne).

## Abstrakt

Die effektive und kostengünstige Speicherung von Informationen wird durch disruptive Innovationen wie das Internet of Things (IoT)<sup>1</sup> und Künstliche Intelligenz (KI)<sup>2</sup> immer wichtiger. Im Gegensatz zu flüchtigen Speichern bewahrt ein nichtflüchtiger Speicher die Daten unabhängig von der Stromversorgung. Redox-basierte ReRAM-Zellen (Resistive Switching Random Access Memory) haben sich aufgrund ihrer hohen Leistung, Energieeffizienz, Skalierbarkeit und ihres wirtschaftlichen Potenzials als vielversprechender Kandidat für die nächste Generation nichtflüchtiger Speicherbausteine in den Bereichen maschinelles Lernen<sup>3</sup>, logische Schaltungen<sup>4</sup> und neuromorphes Computing<sup>5</sup> erwiesen, die das wichtigste Anwendungsszenario für Memristoren darstellen<sup>6-10</sup>. Sie besitzen eine einfache Metall-Isolator-Metall (MIM)-Struktur und registrieren die Widerstandsänderung der Isolierschicht (d.h. Metalloxid-Dünnschicht) als Reaktion auf die elektrischen Reize, um die Informationen zu speichern, und werden durch Redoxreaktionen und lokale Ionenwanderungsprozesse realisiert, die reversibel sind<sup>29,30</sup>.

ReRAM-Bauteile erfordern jedoch eine präzise Technologie zur Herstellung von Dünnschichten<sup>9,10</sup>. In den letzten Jahrzehnten wurde die Atomlagenabscheidung (ALD) sowohl von akademischen Forschern als auch von Partnern aus der Industrie intensiv erforscht, da sie das Potenzial hat, ultradünne ( $\leq 10$  nm) Metalloxidschichten mit hoher Phasenreinheit und gleichmäßiger Bedeckung zu erzeugen<sup>11-14</sup>, was für ReRAM-Anwendungen unerlässlich ist. Angeregt durch die stetig wachsende ReRAM-Forschung konzentriert sich die vorliegende Arbeit auf die ALD von zwei Übergangsmetalloxiden, nämlich Vanadiumoxiden (z.B.  $V_2O_5$  und  $VO_2$ ) und Tantaloxid ( $Ta_2O_5$ ).

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Vanadiumoxid-Dünnschichten durch ALD aus Vanadyltriisopropoxid ( $VO(O^iPr)_3$ , VTIP) und Wasser abgeschieden. Nach dem Wachstum wurden Glühprozesse bei verschiedenen Temperaturen (von 350 bis 500 °C) und Zeitdauern (von 30 bis 300 min) durchgeführt. Das gewachsene Vanadiumoxid bestand aus den Phasen  $\beta$ - $V_2O_5$  und  $VO_2$ . Nach dem Glühen bei über 350 °C kristallisierten die Schichten in koexistierende  $V_3O_7$ - und  $V_2O_5$ -Phasen. Durch die Glühzeit wird der  $V_2O_5$  (001)-Beugungspeak deutlich verstärkt. Darüber hinaus wirkten sich sowohl die Glühtemperatur als auch die Glühdauer auf die Oberflächenmorphologie der Filme aus, was zu miteinander verbundenen Mikrostäben mit Hohlräumen führte. Basierend auf den Ergebnissen der Glühversuche nach dem Wachstum wurde ein 15 nm dicker amorpher  $VO_x$ -Film in die Pt/ $VO_x$ /Ti/Pt-Querbalkenstrukturen mit einer Größe von  $1 \mu m^2$  eingearbeitet. Die Bauelemente

zeigten  $I$ - $V$  Eigenschaften, die für RS-Anwendungen interessant sind. Abhängig von den Elektroforming- und Stromeinhaltsbedingungen konnten bipolare Speicherschaltung (BRS) mit reiner Schwellenschaltung (TS) sowie eine Kombination aus Speicher- und Schwellenschaltung (BRS+TS) erzielt werden. Im Falle von BRS wurde ein Widerstandsverhältnis  $ROFF/RON > 103$  erreicht. TS ist aufgrund seiner hochgradig nichtlinearen  $I$ - $V$  Kennlinie und seiner möglichen Anwendung zur Vermeidung von Kriechströmen attraktiv. Das (BRS+TS) Szenario wird als umfassender Einfluss des Phasenübergangs, der Migration von Sauerstoffleerstellen und der Wirkung von Korngrenzen vorgeschlagen.

Der zweite Teil dieser Arbeit konzentriert sich auf die ALD-gewachsenen  $Ta_2O_5$ -Filme mit Tantalisopropoxid ( $[Ta(O^iPr)_5]_2$ ) und Wasser als Metall- bzw. Oxidvorläufer. Die gewachsenen  $Ta_2O_5$ -Schichten waren amorph und stöchiometrisch mit dichten und homogenen Körnern auf der Oberfläche. Sie kristallisierten bei einer Glüh Temperatur von über  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , wobei die Oberflächenrauigkeit drastisch zunahm. Das resistive Schaltverhalten der amorphen ReRAM-Bauelemente auf  $Ta_2O_5$ -Basis wurde in Abhängigkeit von der Dicke der integrierten Ta-Schicht (5, 10 und 15 nm) und der Zellengröße ( $2 \times 2\ \mu\text{m}^2$  und  $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ ) getestet. Die Dicke der Ta-Schicht beeinflusst den Elektroforming-Prozess. Bei Bauelementen mit größerer Ta-Schichtdicke (10 nm und 15 nm) wurde ein elektroformungsfreies und zuverlässiges Widerstandsschalten beobachtet. Alle Bauelemente mit Pt/ $Ta_2O_5$ /Ta/Pt-Stapel wiesen unabhängig von der Flächengröße eine hochwertige bipolare Speicherschaltung auf, was auf eine perfekte fadenförmige Widerstandsschaltung hindeutet, die durch den Transport von Sauerstoffionen und Leerstellen unter elektrischer Anregung ermöglicht wird. Die SET-Spannung  $V_{SET}$  betrug weniger als 0,6 V und die RESET-Spannung  $V_{RESET}$  lag bei etwa -1,1 V. Bauelemente, die auf einem symmetrischen Pt/6 nm  $Ta_2O_5$ /Pt-Stapel ohne Ta-Schicht basieren, konnten keine stabilen Widerstandsschaltvorgänge durchführen, was möglicherweise auf die mangelnde Homogenität der Schaltschicht und den hohen Kohlenstoffgehalt zurückzuführen ist.

Diese Forschungsarbeit wurde im Rahmen des Projekts University of Cologne Forum (UoC Forum) durchgeführt und von der Exzellenzstrategie der Universität zu Köln finanziert, um die Zusammenarbeit zwischen dem Forschungszentrum Jülich (Forschungsgruppe von Prof. Dr. Rainer Waser, Dr. Susanne Hoffmann-Eifert vom Peter Grünberg Institut - Elektronische Materialien, Forschungszentrum Jülich) und dem Institut für Anorganische Chemie (Forschungsgruppe von Prof. Dr. Sanjay Mathur vom Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln) zu fördern.