论文

HfAlO_x/γ-Fe₂O₃/HfAlO_x 纳米堆栈结构的电阻开关特性

郑烨, 张祎杨, 朱华星, 王瑞雪, 张道扬, 邱晓燕*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*联系人, E-mail: qxy2001@swu.edu.cn

收稿日期: 2014-12-03; 接受日期: 2014-12-17; 网络出版日期: 2015-01-20

国家自然科学基金(批准号: 11274257)、重庆市自然科学基金(编号: cstc2014jcyjA40029)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: XDJK2014B043)和西南大学本科科技创新基金(编号: 1318003)资助项目

摘要 本文用磁控溅射和旋涂法成功制备了 HfAlO_x/γ-Fe₂O₃/HfAlO_x 堆栈结构, 该堆栈结构具有典型的双极性电阻开关特性: 在 -1 V 读取电压下可获得高达 90 的高/低电阻态阻值比, 该比值可稳定维持近 50 个循环周期, 远优于相同条件下制备的 γ-Fe₂O₃ 纳米微粒薄膜. 线性拟合电流-电压对数曲线结果表明, 低电阻态时, 样品漏电流特性满足欧姆隧穿机制; 高电阻态时, 低电场下的漏电流以缺陷主导的空间电荷限制隧穿电流为主, 高电场下为串联内置电阻的欧姆隧穿电流; 该堆栈结构的电阻开关特性是“体导电细丝通道”和“电场作用下界面势垒改变”共同作用的结果.

关键词 γ-Fe₂O₃ 纳米微粒, HfAlO_x 薄膜, 电阻开关特性

PACS: 72.80.Ga, 73.40.Rw, 77.80.Fm

doi: 10.1360/SSPMA2014-00468

1 引言

基于氧化物薄膜金属-绝缘体-金属(MIM)结构电阻开关特性的电阻随机存储器(Resistive Random Access Memory, RRAM)凭借存储速度快、功耗低、结构简单、集成密度高等优点已成为除铁电随机存储器、磁电阻随机存储器和相变随机存储器外的另一种新型快闪存储器件. 从 20 世纪 60 年代至今, 多种氧化物都被发现具有电阻开关特性, 其中大部分为二元金属氧化物(Ta₂O₅^[1], NiO^[2,3], TiO₂^[4], HfO₂^[5],

Al_xO_y^[6], ZnO^[7], V_xO_y^[8], γ-Fe₂O₃^[9-11]等), 少部分为复杂钙钛矿氧化物(SrTiO₃^[12], (LaBa)Co₂O_{5+δ}^[13]), 有机复合物(Alq₃^[14])以及石墨烯氧化物^[15]. 2004 年, 韩国三星公司研究人员首次成功将一个 NiO 薄膜 RRAM 和一个金属-氧化物-半导体场效应晶体管(MOS-FETs)集成在一起形成 1R+1T 构型^[16], 突破了 RRAM 与基于 MOS-FETs 的硅基集成电路的集成化技术难题, 从而使得 RRAM 成为下一代非易失性存储器的有力竞选者.

γ-Fe₂O₃ 作为一种铁磁性氧化物一直广泛应用于

引用格式: 郑烨, 张祎杨, 朱华星, 等. HfAlO_x/γ-Fe₂O₃/HfAlO_x 纳米堆栈结构的电阻开关特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45: 037002

Zheng Y, Zhang Y Y, Zhu H X, et al. Resistive switching properties of HfAlO_x/γ-Fe₂O₃/HfAlO_x stacked structures (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2015, 45: 037002, doi: 10.1360/SSPMA2014-00468

磁记录器件, 但近来研究报道^[9-11]发现其纳米微粒薄膜也具有一定的电阻开关特性. 但由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为窄间隙半导体材料($E_g \sim 2\text{ eV}$, $\varepsilon \sim 18$), 且其微粒尺寸均匀性和薄膜致密度还有待进一步提高, 所以其高/低电阻态阻值相差不大, 稳定性也不如人意. 基于以上原因, 设计了如下堆栈结构: 在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒薄膜的上下表面各插入一层均匀致密的绝缘层, 对微粒薄膜表面起到修饰作用的同时, 增强薄膜的介电性能从而降低薄膜的漏电流. 在前期研究工作中^[11], 选择了具有相对较高介电常数(~ 25)的 HfO_2 作为绝缘层材料, 大幅改善了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒薄膜的电阻开关稳定性, 但遗憾的是 HfO_2 薄膜抗结晶温度较低($< 500^\circ\text{C}$), 不能承受半导体集成工艺常规的高温退火处理($> 800^\circ\text{C}$). 本文中, 选择在 HfO_2 中掺入具有较高抗结晶温度($\sim 1000^\circ\text{C}$)的 Al_2O_3 形成的伪二元化合物 $(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0.33$, 简称为 HfAlO_x)为绝缘层材料. 这是因为其不仅保持了相对较高的介电常数(~ 18)^[17]和优良的介电性能, 其抗结晶温度也提高到约 900°C ^[18]. 而且研究还发现, 掺入的 Al 离子能有效抑制氧气在薄膜中的扩散率^[19]. 本文研究结果显示, 插入 HfAlO_x 绝缘层后, 不仅大幅改善了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒薄膜的电阻开关稳定性, 而且相比 HfO_2 绝缘层, 样品高电阻态的阻值大幅提高, 高/低电阻比值提高了近十倍.

2 实验

选用高温烧结而成的致密 HfAlO_x 陶瓷靶($\text{HfO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=2:1\text{ mol}$)为溅射靶源, 利用 JGP450 型高真空射频磁控溅射系统沉积制备 HfAlO_x 薄膜. 衬底选择表面依次镀有 100 nm Pt, 50 nm Ti 和 500 nm SiO_2 薄膜层的 p 型 Si(100)单晶基片. 将衬底放入无水乙醇中超声清洗干净后用高纯氮气吹干, 放入基础真空为 $3 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 的真空室备用, 然后在 3 Pa 氩气工作氛围, 以 100 W 工作功率射频溅射沉积 HfAlO_x 薄膜. 利用 Dektak 6M 型光学台阶仪标定出薄膜样品的厚度, 除以沉积时间估算出薄膜平均沉积速率, 然后通过控制薄膜沉积时间制备所需厚度的 HfAlO_x 薄膜. 为提高薄膜的均匀性与致密性, 室温沉积后的薄膜样品在管式炉氮气氛围 600°C 下后退火处理 30 min . 利用化学诱导相变法^[20]制备出 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒, 用

无水乙醇稀释后(每毫升无水乙醇配制 2.5 mg $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒), 用磁力搅拌计混合均匀后, 利用滴管滴在高速旋转的 HfAlO_x 薄膜样品表面, 利用离心力使得粒径较大的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒团被甩离薄膜表面, 而粒径相对较小的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒均匀分布在 HfAlO_x 薄膜表面形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒层. 旋涂 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒层后的 HfAlO_x 薄膜样品在室温放置 24 h , 待其自然晾干后, 再次放入真空室, 在相同的制备条件下沉积覆盖第二层 HfAlO_x 薄膜, 形成 $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒/ HfAlO_x 堆栈结构(简称 HFH 结构, 如图 1 所示). 值得注意的是, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是一种亚稳态铁氧化物, 当温度高于 500°C , 亚铁磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 易相变为更稳定的反铁磁性的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 因此, 为避免 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒在后续制备和退火过程中发生相变, 制备好的 HFH 样品在氮气中的后退火温度控制在 350°C , 使其远低于文献报道的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相变成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相变温度(525°C – 650°C)^[21]. 退火后的 HFH 样品表面覆盖孔径为 0.2 mm 的不锈钢掩模板, 然后在室温 0.5 Pa 氩气氛围以 20 W 功率直流溅射厚度约为 150 nm 的 Ag 电极, 形成 $\text{Ag}/\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x/\text{Pt}$ 的电容器结构.

先后利用 X 射线衍射仪(岛津 XRD-7000 型)表征 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒的晶体结构; 利用场发射扫描电镜(JSM-7100F)和高分辨透射电镜(JEM-2100F)观测样品的微结构; 利用 Hp4294A 型高精密度阻抗分析仪测量其介电性能; 利用电化学分析仪(CHI600D)测量其电容器结构的电流-电压(I - V)曲线, 分析表征其电阻开关特性, 并探讨其电流隧穿和电阻开关的物理机制.

图1 (网络版彩图) $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ 堆栈结构的结构示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ stacked structure sample.

3 结果与讨论

3.1 HFH 样品的微结构观测与分析

图 2(a) 是旋涂法制备的 300 nm 厚的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜表面的电子显微镜照片. 由图可知, 经过旋涂成膜和后退火处理后, 原本平均直径约 10 nm 的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒^[22]相互团聚长大自组织形成结构松散的糕状微粒薄膜, 薄膜表面凹凸不平, 粗糙度较大. 薄膜的横截面透射电镜照片(图 2(b))显示, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒团聚形成多晶晶粒, 但由于微粒之间以及微粒薄膜与衬底间的黏附力较弱, 不足以抵抗制备薄膜横截面透射电镜样品所必经的切割打磨过程中的摩擦力以及离子束减薄过程中的轰击力, 所以靠近衬底的部分微粒脱落形成空洞后被环氧树脂(Epoxy)填充, 从而造成图 2(b)中薄膜与衬底间“中空”的假象,

实际薄膜样品与衬底间并无此缝隙. 选区电子衍射谱(图 2(c))中主要观测到了属于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(220), (311), (400), (440)和(511)晶面及其等效晶面的衍射斑, 与化学诱导法制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒的 XRD 衍射谱(图 2(d))基本一致, 这充分证明在旋涂成膜和后退火的过程中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒虽然因为团聚而形貌发生改变, 但未发生相变, 依然保持为 γ 纯相. 在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜表面覆盖一层致密均匀的非晶 HfAlO_x 薄膜后, 扫描电镜观测(图 2(e))显示无定形的 HfAlO_x 有效地填补了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒薄膜表面的凹凸不平, 明显改善样品表面的平整度.

3.2 HFH 样品的介电性能研究

为了证明 HFH 堆栈结构具有优于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜的介电性能, 利用 Hp4294A 型高精度阻抗

图 2 (网络版彩图)旋涂法制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜的扫描电镜照片(a), 横截面透射电镜照片(b)和选区电子衍射照片(c). 为了便于对比分析, 图中还展示了化学诱导相变法制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒的 XRD 衍射谱(d)和 $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ 堆栈结构表面的扫描电镜照片(e)

Figure 2 (Color online) (a) Scanning electron micrograph, (b) cross-section HRTEM image and (c) electron diffraction image of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particle film fabricated by spin coating. As a reference, (d) XRD spectrum of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particles and (e) scanning electron micrograph of the $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ stacked structure sample are also shown.

分析仪测量了 HFH 堆栈结构的电容和介电损耗随测试频率的变化曲线. 利用公式 $\varepsilon = Cd/\varepsilon_0 A$ (其中 ε_0 为真空介电常数, d 为薄膜厚度, C 为测量电容值, A 为电极面积) 换算得出 HFH 堆栈结构相对介电常数 ε 随频率的变化曲线 (图 3). 在 (0.1–5 MHz) 的频率范围内, 样品的介电损耗 < 0.1 , 且相对介电常数随频率变化较小, 1 MHz 测试频率下样品的相对介电常数约为 22, 该介电常数略高于单纯的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜的介电常数 (~ 18), 充分证明采用 HFH 堆栈结构可有效地提高 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜的介电性能.

3.3 HFH 样品的电流-电压特性曲线表征

为了对比研究插入 HfAlO_x 薄膜层前后 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜的电流-电压 (I - V) 特性, 在相同制备条件下分别制备了 200 nm 厚的 HfAlO_x 和 300 nm 厚的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜样品为参比样品. 所有样品的 MIM 电容器结构先在 2 V 的栅电压下进行预击穿处理, 然后测量其在循环电压 ($0 \rightarrow 2 \rightarrow 0 \rightarrow -2 \rightarrow 0$ V) 扫描下的 I - V 曲线, 所得实验曲线均采用对数纵坐标表示如图 4. 由图 4(a) 可知, 200 nm 厚的 HfAlO_x 薄膜显示出较好的绝缘性能, 在 ± 2 V 栅电压范围内循环电压扫描所得的 I - V 曲线彼此完全重合, 这表明本文实验制备的 HfAlO_x 薄膜并不具有电阻开关特性. 300 nm 厚的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜在循环电压扫描下 I - V 曲线虽然呈现出高低两个电阻态 (图 4(b)), 但是高低电阻态阻值相差不大. 可能的原因是旋涂法制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜致密度, 均匀性和表面平整度

图 3 (网络版彩图) $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ 堆栈结构的相对介电常数和介电损耗随频率变化的曲线

Figure 3 (Color online) Frequency-dependence of dielectric constant and dielectric loss for the $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ stacked structure sample.

都差强人意, 薄膜漏电较大, 所以高低电阻态区别不明显. 与之形成鲜明对比的是采用堆栈结构的 HFH 样品不仅观测到了明显而稳定的 I - V 回线 (图 4(c)), 而且呈现出典型的双极性电阻开关特性: 在正向电压扫描 ($0 \rightarrow 2$ V) 过程中, 样品最初处于高电阻态 (HRS); 当栅电压增加到 1.5 V 左右, 样品漏电流剧增约 2 个数量级接近 0.1 A, 此时样品从高电阻态跃变至低电阻态 (LRS), 从而完成置位 (set) 过程. 在随后的反向电压扫描 ($2 \rightarrow 0 \rightarrow -2$ V) 过程中, HFH 样品一直处于低阻态, 直到栅电压再次反向扫描至 -1.6 V 左右时, 样品从 LRS 跃变至 HRS, 完成复位 (Reset) 过程. 相比无 HfAlO_x 薄膜层的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜, HFH 样品的高低电阻态区别非常明显, 高低态电阻比值 (R_H/R_L) 大于 90. 这是因为插入的 HfAlO_x 薄膜层不仅对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒薄膜粗糙的表面起到了有效的修饰作用, 提高了样品表面平整度; 而且 HfAlO_x 具有较好的绝缘性能, 在低电场下可起到一个内置串联电阻的作用, 能有效地降低分布在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒薄膜层的电压, 从而减小样品整体的漏电流. 此外, 由于 HfAlO_x 还具有相对较大的能隙 ($E_g \sim 6$ eV), 增大了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米薄膜与 Pt 和 Ag 电极之间的势垒, 有效地抑制了直接隧穿电流, 从而使得 HFH 样品高电阻态阻值大幅提高.

3.4 HFH 样品的电阻开关特性研究

为了提高数据读写的准确性和稳定性, 应用于 RRAM 的存储材料应具有尽可能大的 R_H/R_L 比值和稳定持久的电阻开关特性, 因此接下来研究了 HFH 样品的 R_H , R_L , V_{set} 和 V_{reset} 电压随循环电压扫描次数的变化. 如图 5(a) 所示, 在 -1 V 读取电压下, HFH 样品的 R_H 和 R_L 可稳定维持近 50 个循环无明显变化, 且 R_H/R_L 比值超过 90, 该比值远大于同条件制备下的无 HfAlO_x 薄膜层的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜 ($R_H/R_L \sim 2$) 以及类似条件下制备的以 HfO_x 为绝缘层的 $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x$ 堆栈结构样品 ($R_H/R_L \sim 10$)^[11]. 另一方面, 在近 50 次循环电压扫描过程中, V_{set} 和 V_{reset} 电压分别稳定在 1.5 和 -1.6 V 附近无明显波动 (图 5(b)), 显示出良好的跃变电压稳定性.

3.5 HFH 样品隧穿电流物理机制探讨

从图 4(c) 中分别截取 HRS 和 LRS 的 I - V 曲线, 在双对数坐标中重新绘图发现样品在 HRS 和 LRS 时的

图 4 (网络版彩图)200 nm 厚的 HfAlO_x 薄膜(a), 300 nm 厚的 γ -Fe₂O₃ 纳米微粒薄膜(b)和 100 nm HfAlO_x/300 nm γ -Fe₂O₃/100 nm HfAlO_x 堆栈结构(c)的电流-电压曲线图

Figure 4 (Color online) Typical current-voltage curves of (a) the 200 nm-thick HfAlO_x film, (b) the 300 nm-thick γ -Fe₂O₃ nano-particle film and (c) the 100 nm HfAlO_x/300 nm γ -Fe₂O₃/100 nm HfAlO_x stacked structure sample.

图 5 (网络版彩图)HFH 样品在 -1 V 读取电压下提取的高/低电阻态阻值(R_H/R_L)(a)和置/复位(V_{set}/V_{reset})电压随循环电压扫描次数的变化关系图(b)

Figure 5 (Color online) Variation in (a) the extracted R_H and R_L at the reading voltage of -1 V and (b) the switching voltage (V_{set} and V_{reset}) of the HFH sample as a function of the cycle numbers.

I - V 曲线都满足线性关系, 如图 6 所示. 利用指数定律拟合实验数据结果表明, LRS 时的 I - V 曲线的指数约为 1.19, 基本符合欧姆接触隧穿机制($I \propto V$); 而在 HRS 时, 低电场下 I - V 曲线指数为 2.02, 符合 child's 平方定律($I \propto V^2$), 漏电流以缺陷主导的空间电荷限制电流为主; 而高电场下 I - V 曲线指数减小到 0.82, 略小于欧姆接触隧穿机制指数 1, 且此时样品的等效电阻远大于 LRS 的电阻值. 可能的原因如下: 大于 0.1 V 的栅电压使得 HFH 样品中的 γ -Fe₂O₃ 微粒薄膜处于软击穿状态, 但上下 HfAlO_x 薄膜层依然保持较好的绝缘性, 因此样品的漏电流为串联内电阻的欧姆接触隧穿电流.

3.6 HFH 样品电阻开关物理机制探讨

迄今为止, 氧化物薄膜 MIM 结构电阻开关的物

理机制主要分为导电细丝通道(Filamentary Conductive Path)^[23]和界面型导电通道(Interface-type Path)^[24]两大类. 图 4(a)已证明 HfAlO_x 薄膜层本身无电阻开关特性, 再考虑到 HfAlO_x 薄膜层主要改善 γ -Fe₂O₃ 纳米微粒薄膜的表面形貌和界面势垒, 因此有理由相信本文中 HFH 堆栈结构的电阻开关特性是“ γ -Fe₂O₃ 薄膜中氧离子定向漂移形成的体导电细丝通道”和“电场作用下 HfAlO_x 薄膜与电极界面势垒改变”共同作用的结果, 当在上电极施加正的栅极电压时, 在电场力的作用下, γ -Fe₂O₃ 纳米微粒薄膜中的氧离子定向漂移进入 HfAlO_x 薄膜层并逐渐累积在 HfAlO_x 薄膜与 Ag 电极界面处, 随着栅极电压的逐渐增大, HfAlO_x 薄膜层的有效势垒高度和厚度逐渐降低, 当降低到一定程度时, 电子从 Pt 电极隧穿进入 HfAlO_x 薄膜层, 累积在 HfAlO_x 薄膜层中的氧离子捕获电子

图 6 (网络版彩图)双对数坐标表示的 HFH 样品在高/低电阻态时的 $I-V$ 实验曲线及指数定律拟合曲线. 图中点线代表实验曲线, 实线代表拟合曲线

Figure 6 (Color online) $I-V$ curves (in log-log scale) at the high/low resistance state for the $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ stacked structure sample. The dotted and solid lines represent the experimental data and the power-law fitting lines, respectively.

成为氧原子, HfAlO_x 薄膜层起到类似“氧原子收集池”的作用, 如图 7(a)所示. 随着氧离子的持续漂移, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜中产生大量的氧空位(V_{O}^{2+}), 当氧空位浓度增加到彼此连通形成导电细丝通道, 且 HfAlO_x 薄膜层也被软击穿时, 整个 HFH 结构漏电流剧增, 从高电阻态跃变到低电阻态(图 7(b)). 当施加负的栅极电压在薄膜中产生的反向电场达到一定强度时, 原本累积在 HfAlO_x 薄膜层的氧原子在电场的作用下失去电子成为可移动的氧离子并反向漂移回到薄膜层, 陆续填补其中的氧空位, 使得导电细丝通道截断(图 7(c)), 样品从低电阻态回到高电阻态(图 7(d)). 随着循环电压扫描次数的增加, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜中可移动的氧离子逐渐减少, 同时承受大部分电压降的 HfAlO_x 薄膜层中电场应力诱导产生的缺陷越来越多, HfAlO_x 薄膜层的绝缘性能逐渐下降至此最终被硬击穿, 从而 HFH 样品不再具有电阻开关特性. 虽然 HFH 样品电阻开关的周期性还有待于进一步提高, 但其大于 90 的高/低电阻值比和稳定的跃变电压初步显示出其在 RRAM 存储器方面的应用潜力, 更重要的是, 考虑到 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 较强的铁磁性, HFH 样品在磁场下的电阻开关特性更令人期待.

4 结论

本文结合射频磁控溅射方法和旋涂法成功制备

图 7 (网络版彩图)HFH 堆栈结构电阻开关物理机制示意图. (a) 置位过程, (b) 低阻态, (c) 复位过程和(d) 高阻态

Figure 7 (Color online) Schematic graph of the resistive switching process for the $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ stacked structure sample: (a) Set process, (b) Low resistance state (LRS), (c) Reset process and (d) High resistance state (HRS).

了 100 nm HfAlO_x /300 nm $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒/100 nm HfO_x 薄膜堆栈结构样品. 微结构观测分析表明, 在样品制备和退火的过程中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜依然保持单一的 γ 相. $I-V$ 特性曲线测量与分析表明, 由于 HfAlO_x 薄膜层提高了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜的表面平整度和界面势垒, 1 MHz 测试频率下, HFH 堆栈结构的有效介电常数提高到 22, 且电阻开关特性得到大幅改善, 在 -1 V 的读出电压下可获得大于 90 的高/低电阻值比, 该比值可稳定维持近 50 个循环周期. 利用指数定律拟合 $I-V$ 曲线结果表明, 当样品处于低电阻态时, 样品漏电流特性以欧姆隧穿机制为主; 而在高电阻态时, 低电场下的漏电流以缺陷主导的空间电荷限制电流为主, 随着栅电压的逐渐增强, 电子传导满足串联内电阻的欧姆隧穿定律. HFH 样品的电阻开关特性是“体导电细丝通道”和“电场作用下的界面势垒变化”共同作用的结果, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒层中

氧离子的定向漂移使得薄膜中氧空位缺陷形成的导电细丝通道周期性地导通与截断, 从而使得堆栈结构呈现高/低电阻态; 而 HfAlO_x 薄膜作为内部绝缘层,

在大幅改善 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜表面平整度的同时提高了界面有效势垒, 从而提高了样品的高电阻态阻值和电阻开关的稳定性.

参考文献

- 1 Lee A R, Bae Y C, Baek G H, et al. Multi-level resistive switching observations in asymmetric $\text{Pt}/\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}/\text{TiO}_x\text{N}_y/\text{TiN}/\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}/\text{Pt}$ multilayer configurations. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 063505
- 2 Gibbons J F, Beadle W E. Switching properties of thin NiO films. *Solid-State Electron*, 1964, 7: 785–790
- 3 Seo S, Lee M J, Seo D H, et al. Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5655–5657
- 4 Kim K M, Han S, Hwang C S. Electronic bipolar resistance switching in an anti-serially connected $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ structure for improved reliability. *Nanotechnology*, 2012, 23: 035201
- 5 Yu S, Guan X, Wong H S P. Conduction mechanism of $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ resistive switching memory: A trap-assisted-tunneling model. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 063507
- 6 Kim S, Choi Y K. Resistive switching of aluminum oxide for flexible memory. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 223508
- 7 Li H X, Chen X P, Chen Q, et al. Effects of bottom electrode on resistive switching characteristics of ZnO films (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2013, 62: 077202 [李红霞, 陈学平, 陈琪, 等. 下电极对 ZnO 薄膜电阻开关特性的影响. *物理学报*, 2013, 62: 077202]
- 8 Wei X Y, Hu M, Zhang K L, et al. Micro-structural and resistive switching properties of vanadium oxide thin films (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2013, 62: 047201 [韦晓莹, 胡明, 张楷亮, 等. 氧化钒薄膜的微结构及阻变特性研究. *物理学报*, 2013, 62: 047201]
- 9 Hu Q L, Jung S M, Lee H H, et al. Resistive switching characteristics of maghemite nanoparticle assembly. *J Phys D-Appl Phys*, 2011, 44: 085403
- 10 Yoo J W, Hu Q L, Baek Y J, et al. Resistive switching characteristics of maghemite nanoparticle assembly on Al and Pt electrodes on a flexible substrate. *J Phys D-Appl Phys*, 2012, 45: 225304
- 11 Liu Z J, Zhang S Y, Huo J Q, et al. Effect of HfO_x buffer layer on the resistive switching characteristics of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particle films (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2014, 44: 417–424 [刘志江, 张守英, 霍进迁, 等. HfO_x 缓冲层对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒膜电阻开关特性的影响. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2014, 44: 417–424]
- 12 Szot K, Speier W, Bihlmayer G, et al. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 . *Nat Mater*, 2006, 5: 312–320
- 13 Liu J, Collins G, Liu M, et al. PO_2 dependant resistance switch effect in highly epitaxial (LaBa) $\text{Co}_2\text{O}_{5+6}$ thin films. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 094101
- 14 Nau S, Sax S, List-Kratochvil E J W. Unravelling the nature of unipolar resistance switching in organic devices by utilizing the photovoltaic effect. *Adv Mater*, 2014, 26: 2508–2513
- 15 Yi M D, Yong C, Ling H F, et al. Temperature dependence of resistive switching behaviors in resistive random access memory based on graphene oxide film. *Nanotechnology*, 2014, 25: 185202
- 16 Baek I G, Lee M S, Seo S, et al. Highly scalable nonvolatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses. *IEEE Int*, 2004: 587–590
- 17 Qiu X Y, Liu H W, Fang F, et al. Phase separation and interfacial reaction of high-k HfAlO_x films prepared by pulsed-laser deposition in oxygen-deficient ambient. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 072906
- 18 Qiu X Y, Liu Q M, Gao F, et al. Room-temperature weak ferromagnetism of amorphous HfAlO_x thin films deposited by pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 242504
- 19 Wang X F, Li Q, Lee P D, et al. Characterization of the interface between the Hf-based high-k thin film and the Si using spatially resolved electron energy-loss spectroscopy. *Micron*, 2010, 41: 15–19
- 20 Wen B C, Li J, Lin Y Q, et al. A novel preparation method for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and their characterization. *Mater Chem Phys*, 2011, 128: 35–38
- 21 Gustard B, Schuele W J. Anomalous high remanence in $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x$ particles. *J Appl Phys*, 1966, 37: 1168–1169
- 22 Chen L L, Li J, Lin Y Q, et al. Surface modification and characterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized by chemically-induced transition. *Mater Chem Phys*, 2013, 141: 828–834
- 23 Waser R, Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories. *Nat Mater*, 2007, 6: 833–840

24 Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides. *Mater Tod*, 2008, 11: 28–36

Resistive switching properties of $\text{HfAlO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfAlO}_x$ stacked structures

ZHENG Ye, ZHANG YiYang, ZHU HuaXing, WANG RuiXue,
ZHANG DaoYang & QIU XiaoYan*

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

100 nm HfAlO_x /300 nm $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /100 nm HfAlO_x stacked structures have been fabricated by radio frequency magnetron sputtering combined with spin-coating methods. This stacked structure exhibits typical bipolar resistive switching memory characteristics: the ratio of high and low resistance at the reading voltage of -1 V is bigger than 90, and can be well maintained during nearly 50 switching cycles, which is much better than that of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particle films fabricated under the same conditions. The logarithmic plots and power-law fittings for current-voltage log curves demonstrate that an ohmic conduction process is dominated on the low resistance state. While on the high resistance state, a trap-controlled space-charge limited current conduction process is responsible for the current transport when applying a low electric field and an ohmic conduction process with an internal resistor in series is worked when applying a relatively high electric field. Both “filamentary conducting paths” and “interface potential barrier change induced by the electric field” are responsible for the resistive switching: the drift of oxygen ions in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particle films results in the formation and annihilation of filamentary conducting paths composed by oxygen vacancies, and the HfAlO_x layer not only improves the surface roughness of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particle films, but also increases the interface potential barrier, thus increases the effective resistance of the sample on the high resistance state and the stability of the resistive switching.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particles, HfAlO_x films, resistive switching memory

PACS: 72.80.Ga, 73.40.Rw, 77.80.Fm

doi: 10.1360/SSPMA2014-00468