论文

HfO_x 缓冲层对 γ -Fe₂O₃ 纳米微粒膜电阻开关特性的影响

刘志江, 张守英, 霍进迁, 李建, 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: 2013-10-22; 接受日期: 2013-12-05

国家自然科学基金(批准号: 11274257, 11074205)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: XDJK2011C038)资助项目

摘要 本文利用射频磁控溅射和滴涂法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 HfO_x/ γ -Fe₂O₃/HfO_x 三明治结构, 研究了 HfO_x 缓冲层对 γ -Fe₂O₃ 纳米微粒薄膜电阻开关特性的影响. 微结构观测分析结果显示: γ -Fe₂O₃ 纳米微粒平均粒径约为 34.3 nm, HfO_x 缓冲层为氧配比不足的单斜相多晶薄膜. 电学性能测试表明: 插入 HfO_x 缓冲层后, γ -Fe₂O₃ 纳米微粒薄膜的电阻开关特性明显改善: 在 -0.8 V 读取电压下, 高/低电阻态阻值平均比值约为 18.7, 该比值可稳定维持 >100 个循环周期. 指数定律拟合实验曲线结果表明: 高阻态漏电流以缺陷主导的空间电荷限制隧穿电流为主; 而低阻态则以欧姆接触电导为主. Ag 上电极与 HfO_x 缓冲层界面处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, 从而使得薄膜呈现电阻开关效应.

关键词 γ -Fe₂O₃ 纳米微粒, HfO_x 薄膜, 电阻开关特性

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

doi: 10.1360/SSPMA2013-00079

1 引言

氧化物薄膜基于金属-绝缘体-金属(MIM)结构的电阻开关 (Resistive Switching, RS) 特性研究报道可追溯到20世纪60年代^[1,2]; 时至今日, 研究发现绝大部分过渡金属氧化物都表现出不同程度的RS特性. 除了复杂的层状钙钛矿氧化物(如SrTiO₃^[3])之外, 化学组分相对简单的二元金属氧化物薄膜(如NiO^[4,5], TiO₂^[6], Al_xO_y^[7], ZnO^[8], V_xO_y^[9]等)因其显著的RS特性

而备受研究者关注. 2004年, 韩国三星公司研究人员首次将一个NiO薄膜阻变存储器和一个金属-氧化物-半导体(MOS)场效应晶体管集成在一起^[10], 突破了阻变存储器与当今硅基半导体器件集成不兼容的难题, 从而使得阻变随机存储器(Resistive Random Access Memory, 简称RRAM)凭借存储速度快、功耗低、结构简单、可高密度集成等优点迅速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.

引用格式: 刘志江, 张守英, 霍进迁, 等. HfO_x 缓冲层对 γ -Fe₂O₃ 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

Liu Z J, Zhang S Y, Huo J Q, et al. Effect of HfO_x buffer layer on the resistive switching characteristics of γ -Fe₂O₃ nanoparticle films (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2014, 44: 417–424, doi: 10.1360/SSPMA2013-00079

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为一种磁性氧化物一直广泛应用于磁存储器件, 而最新研究报道发现其纳米微粒堆积而成的颗粒薄膜也表现出一定的电阻开关特性^[11,12], 但由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 属于窄间隙半导体材料($E_g \sim 2 \text{ eV}$, $\epsilon \sim 18$), 不易观测到稳定而明显的 RS 特性, 再加之颗粒薄膜致密度不高, 不利于制备薄膜器件. 相比之下, HfO_2 是一种具有相对较高介电常数(~ 25)的电介质材料体系, 不仅是替代 SiO_2 成为新一代场效应晶体管栅介质的候选材料^[13], 同时也是颇具潜力的快闪电荷存储器的栅控/隧穿层候选材料^[14]. 不仅如此, 研究证明富含氧空位的 HfO_x 薄膜也具有明显的电阻开关特性^[15-18], 而通过在其中掺杂金属纳米微粒可以使得其电阻开关特性得到进一步的改善^[19,20]. HfO_x 薄膜在阻变/电荷存储器件以及场效应晶体管应用中的多重交集引起了我们的注意. 在本文中, 我们在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜上下表面各插入一层 HfO_x 薄膜, 构建 $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x$ 三明治结构, 在提高微粒膜致密度和表面平整度的同时, 利用 HfO_x 薄膜良好的介电性能改善 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜的漏电特性. 实验研究发现, 插入 HfO_x 缓冲层后, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒膜的电阻开关特性得到明显改善: 电流-电压循环扫描曲线呈现出稳定的双极型电阻跳变特性; 在 -0.8 V 的读出电压下, 高/低电阻态阻值比可达 18.7, 该比率可稳定维持 >100 次的循环周期, 且置/复位电压稳定不变.

2 实验

我们选用经高温固相反应烧结而成的致密 HfO_2 陶瓷靶(纯度为 99.995%)为溅射靶源, 利用 JGP450 型高真空射频磁控溅射系统沉积制备 HfO_x 薄膜. 衬底选择商用的表面由内到外依次覆盖有厚度为 500 nm 的 SiO_2 , 50 nm 的 Ti 和 200 nm 的 Pt 的 p 型 $\text{Si}(100)$ 单晶基片, 用无水乙醇超声清洗后用高纯氮气吹干, 放入真空室备用. 真空室基础真空为 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 充入 3 Pa 的 Ar 和 O_2 混合气氛($\text{Ar}:\text{O}_2=30:10 \text{ SCCM}$), 以 70 W 的工作功率射频溅射沉积 HfO_x 薄膜, 沉积薄膜的过程中衬底温度保持为 250°C . 利用 Dektak6M 型光学台阶仪标定薄膜样品厚度, 除以沉积时间后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 HfO_x 薄膜. 利用化学诱导相变法^[21]制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉末, 然后利用无水乙醇稀释

后(每毫升无水乙醇配制 2.5 mg $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粉末), 用摇床混合均匀后, 利用滴管滴在高速旋转的 HfO_x 薄膜样品表面, 利用离心力使得较大的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒团被甩离薄膜表面, 而粒径相对较小的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒均匀分布在薄膜表面. 表面滴涂 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒层后的 HfO_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 HfO_x 薄膜, 形成 $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒/ HfO_x 的三明治结构(简称 HFH 结构). 制备好的 HFH 结构样品在 350°C 真空($\sim 1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)退火 30 min, 表面覆盖孔径 ϕ 为 0.2 mm 的圆孔状不锈钢掩模板, 然后在室温 0.5 Pa 氩气氛围中以 20 W 功率直流溅射厚度约为 150 nm 的 Ag 上电极, 最终形成 $\text{Ag}/\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ 的 MIM 电容器结构.

先后利用 X 射线衍射仪(岛津 XRD-7000 型), X 射线光电子能谱(ESCALAB 250 型)和扫描电子显微镜(FEI Quanta 450)分别对 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒和 HfO_x 薄膜进行微结构和物相表征; 利用电化学分析仪(CHI600D)测量其 MIM 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.

3 结果与讨论

3.1 $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x$ 结构的物相和微结构分析

图 1(a)展示的是利用滴涂法沉积在底层 HfO_x 缓冲层上的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜的扫描电子显微镜照片, 正如扫描电镜照片所示, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒自组织形成致密而平整的膜面. 而 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒的 X 射线衍

图 1 (网络版彩图)自组织沉积在 HfO_x 缓冲层上的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜的(a)扫描电子显微镜照片(插图为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒的 XRD 衍射谱)和(b)粒径统计分布示意图

Figure 1 (Color online) (a) Scanning electron microscopy image and (b) the diameter distribution of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle film assembled on the bottom HfO_x buffer layer. Inset in Figure 1(a) shows the XRD pattern of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles.

射谱(见图 1(a)插图)与标准 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末衍射谱(PDF#39-1346)一致,充分证明了本文实验制备的 Fe_2O_3 纳米微粒为单纯的 γ 相晶粒,不存在其他杂相.粒径统计结果(图 1(b))显示: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶粒直径分布在15–65 nm之间,统计平均粒径约为34.3 nm.

在50 nm厚的 HfO_x 薄膜上滴涂厚约100 nm的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜后,再在表面沉积覆盖厚约100 nm的 HfO_x 薄膜,形成图 2(a)插图所示的HFH结构.将其在真空中 350°C 退火30 min后,利用XRD对其进行晶体微结构表征,所得XRD谱图如图 2(a)所示.除去源自衬底的处于 33° 和 62° 的两个杂质峰以及Ti(111),Pt(111)和Si(100)峰外,还观测到了来至单斜相多晶 HfO_2 的(111)和(200)晶面衍射峰以及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(220), (311), (400), (511)和(440)晶面衍射峰.由于 HfO_2 (200)晶面衍射峰位置非常接近 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (311)晶面衍射峰,因此二者部分迭加在一起.以上分析结果表明, 350°C 真空退火后, HfO_x 缓冲层为单斜相多晶结构,但 Fe_2O_3 纳米微粒依然保持为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纯相,并未相变为常见的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相.为了进一步证明以上结论,我们利用XPS结合Ar离子刻蚀技术对同一个样品进行了化学成分深度剖析,经过荷电效应修正后的Hf4f能级结合能谱(图 2(b))显示样品中Hf元素的

Hf4f_{7/2}和Hf4f_{5/2}结合能峰值分别位于16.5 eV和18.3 eV,略小于完全氧配比的 HfO_2 的结合能值^[22],这表明 HfO_x 薄膜存在一定程度的氧失配. $\text{Fe}2\text{p}$ 元素的 $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 结合能谱(见图 2(c))中只观测到了位于710 eV的 Fe^{3+} 态,而未观察到位于709 eV的 Fe^{2+} 态,这充分表明在沉积 HfO_x 缓冲层以及对HFH样品进行后退火处理的过程中, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒依然保持单一的 γ 相并未生成 Fe_3O_4 等二次产物,该结论与XRD分析结果相一致,也与Li等人^[23]的报道结果相一致.综上所述,在优化的制备条件下,沉积的 HfO_x 缓冲层为单斜相多晶薄膜,且存在一定程度的氧配比不足;结合化学诱导相变法和物理滴涂法制备 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜以及样品的后退火处理过程中,通过控制样品制备温度(250°C)和退火温度(350°C),使其远低于文献报道的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒相变成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒的相变温度(525°C – 650°C)^[24],从而确保了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜为单一 γ 纯相,无其他杂相.

3.2 $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x$ 结构的电流-电压特性研究

我们在真空退火后100 nm $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/50\text{ nm HfO}_x$ 三明治结构表面沉积制备了厚约150 nm的Ag电极,形成 $\text{Ag}/\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ 的MIM电容器结构.

图 2 (网络版彩图)沉积在Pt/Ti/SiO₂/Si(100)衬底上的100 nm $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/50\text{ nm HfO}_x$ 三明治结构在真空 350°C 退火30 min后的(a) XRD谱图以及(b) Hf4f和(c) Fe2p能级的XPS谱

Figure 2 (Color online) (a) XRD pattern, and XPS spectra of (b) Hf4f and (c) Fe2p core level for the 100 nm $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/50\text{ nm HfO}_x$ sandwich structures on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrate after annealing in high vacuum at 350°C for 30 min.

为了进行对比分析, 我们还在相同的条件下制备了无 HfO_x 缓冲层的等厚度的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜以及无 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒层的厚约 150 nm 的 HfO_x 薄膜的 MIM 电容器结构. 所有 MIM 电容结构先在 2 V 的 forming 电压下进行了 1 s 的 forming 处理, 然后利用电化学分析仪分别表征其在循环电压(0 V $\rightarrow$ 2 V $\rightarrow$ 0 V $\rightarrow$ -2 V $\rightarrow$ 0 V) 扫描下的电流-电压(I - V)特性, 扫描步长为 0.01 V, 所得的 I - V 实验曲线采用对数纵坐标表示. 如图 3(a)所示, 无 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒层的 HfO_x 薄膜在 ± 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 HfO_x 薄膜虽然存在一定的氧空位缺陷, 但并不具有电阻开关特性. HfO_x 薄膜在 -2 V 栅电压时的漏电流密度约为 0.4 A/cm^2 , 这表明 HfO_x 薄膜在高达 $7 \times 10^6 \text{ V/m}$ 的高电场强度下仍保持了较好的介电性能. 无 HfO_x 缓

冲层的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜在循环电压扫描下的 I - V 曲线虽然呈现出高低两个电阻态(图 3(b)), 但高低态阻值相差很小, 且阻值不稳定. 可能的原因是本实验中制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒粒径分布较大(15–65 nm), 微粒自组织团聚能力较弱, 所以微粒薄膜不够致密, 从而导致微粒膜电学性能的不稳定性. 与之形成鲜明对比的是, 在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜上下表面分别插入 HfO_x 缓冲层后, HFH 结构具有明显而稳定的 I - V 回线(图 3(c)), 呈现出典型的双极型高/低电阻态开关特性: 在正向电压扫描(0 V $\rightarrow$ 2 V)过程中, MIM 电容结构漏电流较小($< 0.01 \text{ A}$), 对应高阻态(HRS), 此时 MIM 结构处于“OFF”状态; 当栅电压增加到 1.9 V 时, 漏电流剧增至原来的 10 倍左右($\sim 0.1 \text{ A}$), 对应电阻较小态(LRS), 此时 MIM 结构从“OFF”态跃变至“ON”态, 完成置位(set)过程. 在随后的反向电压扫

图 3 (网络版彩图) (a) 无 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒层的 150 nm HfO_x 薄膜, (b) 无 HfO_x 缓冲层的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜以及 (c) 100 nm $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/50 \text{ nm HfO}_x$ 三明治结构的电流-电压(I - V)特性曲线

Figure 3 (Color online) Current-voltage (I - V) curves of (a) the 150 nm-thick HfO_x film without $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particle layer, (b) the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particle film without HfO_x buffer layer and (c) the 100 nm $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/50 \text{ nm HfO}_x$ sandwich structure.

描(2 V→0 V→-2 V)过程中, HFH 结构一直处于低阻态, 直到栅电压再次反向扫描至-1.6 V 时, 漏电流骤降回到初始值, 重新恢复到“OFF”态, 完成复位(Reset)过程, 形成典型的双极型跳变 $I-V$ 回线。相比 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜, 溅射制备的 HfO_x 薄膜更致密, 不仅有利于填补 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒间隙, 提高样品致密性和表面平整度; 而且由于 HfO_x 薄膜具有相对较高的介电常数和较大的带隙($E_g \sim 6$ eV), 不仅起到了降低电势的作用, 更重要的是增大了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米薄膜与上下电极之间的势垒, 有效地抑制了直接隧穿电流, 从而使得 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米薄膜的电阻开关特性大为改善。

为了确保数据读写的准确性与数据保存的稳定性, 需要阻变存储材料具有大的高低电阻值比率和长久的稳定性, 所以我们接下来研究了 HFH 结构电阻开关特性的高低电阻值比率及其稳定性。图 4 展示的是 HFH 结构在-0.8 V 读出电压下高阻态阻值(HRS), 低阻态阻值(LRS)以及置位电压(V_{Set})和复位电压(V_{Reset})随循环电压扫描次数的变化关系图。如图 4(a)所示, 在-0.8 V 的读出电压下, 经历 100 次循环电压扫描后, HFH 结构的 LRS 阻值一直稳定维持在 10–20 Ω 之间。HRS 阻值虽然在 160–445 Ω 较大范围内上下波动, 但最低的高/低电阻比值依然 >10, 平均比值可达 18.7。在长达 100 次的循环电压扫描过程中, 置位电压(V_{Set})和复位电压(V_{Reset})一直稳定在 1.9 V 和 -1.6 V 附近无明显波动(图 4(b)), 显示了稳定的电阻跳变特性。

3.3 $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x$ 结构电流隧穿和电阻开关物理机制探讨

我们从图 3(c)中截取出高/低电阻态的 $I-V$ 曲线, 采用对数坐标重新作图(见图 5), 并利用指数定律进行拟合。拟合结果显示: 低阻态时的 $I-V$ 曲线指数约为 1.08, 满足典型的欧姆接触隧穿特性($I \propto V$); 而在高阻态时, 低电场下 $I-V$ 曲线指数为 1.25, 表明仍以欧姆接触隧穿为主, 但是在翻转电压附近, $I-V$ 曲线指数增加为 2.22, 更接近 child's 平方定律($I \propto V^2$), 这表明随着电场强度的增加, HFH 结构的漏电流主要以缺陷主导的空间电荷限制电流为主。

迄今为止, 氧化物薄膜 MIM 结构电阻开关特性的物理机制主要分为两种: 一种为导电细丝(Filamentary Conductive Path)^[25]模型, 在周期性外电场作用下, 绝缘氧化物薄膜中导电细丝通道周期性的导通与截断导致薄膜电阻在高/低态之间往复跳变; 另一种统称为界面型导电通道(Interface-type Path)^[26]模型: 位于上电极与薄膜界面附近的可移动电荷在周期性外电场作用下的往复漂移导致薄膜交替处于导通与截止的状态。区别二者的一个有效方法是检验其 MIM 结构的高/低电阻态阻值是否与电极面积有关。我们选用含多孔径分布的掩模板在同一块 HFH 结构样品上制备了直径分别为 0.1 mm, 0.2 mm 和 0.5 mm 的 Ag 电极, $I-V$ 特性测量表明本文实验制备的 HFH 结构的高/低电阻态阻值与电极面积无明显关系(图未在本文中展示), 这从侧面证明本文实验制备的 HFH

图 4 (网络版彩图) $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x$ 三明治结构的(a)高/低电阻态阻值和(b)置/复位电压随循环电压扫描次数的变化关系图, 其中高/低电阻态阻值读出电压为-0.8 V

Figure 4 (Color online) Variation in (a) the resistance of HRS/LRS at the reading voltage of -0.8 V and (b) the $V_{\text{Set}}/V_{\text{Reset}}$ with switching cycles in the 100 nm $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/50$ nm HfO_x sandwich structure.

图 5 (网络版彩图) 对数坐标表示的 $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x$ 三明治结构在高/低电阻态时的 I - V 实验曲线及其指数定律拟合曲线. 图中点线代表实验曲线, 实线代表拟合曲线

Figure 5 (Color online) I - V curves (in log-log scale) at the low-resistance state and high-resistance state for $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x$ sandwich structure. The symbols and the solid lines represent the experimental data and the power-law fittings, respectively.

结构样品的电阻开关特性不属于界面型导电通道机制. 利用 Yu 等人^[27]提出的导电细丝模型, 我们对 HFH 结构的电阻开关机制解释如下: 当在上电极施加正的栅极电压时, 在感应电场的作用下, HfO_x 缓冲层中的氧离子定向漂移至薄膜与 Ag 电极界面处, 逐渐在该处累积并与该处的电子中和成为氧原子, 氧离子定向漂移的结果等效于在 HfO_x 缓冲层中相应位置产生了新的氧空位; 当正的栅极电压增大到一定程度后, 氧空位彼此连通, 从而在整个 HFH 结构中形成导电细丝通道, 电子沿着导电细丝隧穿整个 HFH 结构, 漏电流剧增, HFH 结构从“OFF”态跃变为“ON”态. 此时, HFH 结构处于局域性导通状态, 但该导通状态属于缺陷诱导的软击穿状态, 在反向电场作用下, 可恢复至部分截断状态, 完全有别于不可恢复的硬击穿状态. “ON”态时 HFH 结构的阻值主要为处于软击穿状态的 HfO_x 缓冲层和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒层的剩余电阻及测量电路中引入的接触电阻这三者的串联电阻, 其中接触电阻占主导地位, 所以 LRS 阻值的波动范围较小. 而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, 原本累积在上电极界面处的氧离子又反向漂移回到 HfO_x 缓冲层, 并填补其中的氧空位, 使得导电细丝断开, 所以漏电流骤然减小, HFH 结构从“ON”态回到“OFF”态, 此时漏电流以电场作用下缺陷主导的空间电荷限制电流为主, 其阻值主要来源于上电极附近导电细丝截断层的电阻, 在氧离子多次来回漂移的过程中, 由于缺陷及电场应力导致薄膜性质的不均匀

性, 使得每一次反向漂移的氧离子数目都有所差异, 从而导致每次导电细丝截断层厚度大小不同, 所以 HRS 阻值波动较大. 此外, 需要指出的是, HFH 结构中的缓冲层并不是完全化学配比的 HfO_2 薄膜, 而是氧配比不足的 HfO_x 薄膜(见前文 XPS 分析结果), 随着电压循环扫描次数的增加, HfO_x 缓冲层中电场应力诱导的缺陷越来越多, 缺陷的存在将使得 HfO_x 缓冲层的绝缘性能有所下降. 而且依据导电细丝模型, HFH 结构 HRS 阻值并不是整个 HfO_x 缓冲层的阻值, 而是上电极附近导电细丝通道截断层的电阻, 所以 HRS 阻值远小于相同厚度 HfO_2 薄膜的阻值.

虽然 HFH 结构电阻开关性能的稳定性还有待于进一步提高, 但其显著的电阻跃变特性展示了其在阻变存储器方面的应用潜力; 更重要的是, 由于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒具有较强的铁磁性, HFH 结构在磁场下的电阻开关特性更令人期待, 而该部分研究内容我们将另文详述.

4 结论

本文利用射频磁控溅射方法和滴涂法在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)衬底上成功制备了 100 nm $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒/50 nm HfO_x (HFH)三明治结构, 研究了其微结构和电阻开关特性. SEM 观测表明 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒的平均粒径约 34.3 nm. XRD 和 XRS 分析表明在优化条件下(250°C 衬底温度下, 3 Pa 的 Ar+O₂ 混合气氛中, 以 70 W 的功率射频溅射制备 HfO_x 薄膜, 然后在真空中 350°C 退火 30 min)沉积制备的 HfO_x 为单斜相多晶薄膜, 且存在一定程度的氧配比不足; 而结合化学相变诱导法和滴涂法制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米微粒薄膜在经历后退火过程后依然保持单一的 γ 相. 电流-电压特性曲线测量与分析结果显示: HFH 三明治结构具有显著的电阻开关特性, 在 -0.8 V 的读出电压下, 高/低电阻态平均电阻比值约为 18.7, 置/复位电压分别为 1.9 V 和 -1.6 V, 该电阻开关特性可稳定维持 >100 次的循环周期, 初步显示出其在阻变存储器方面的应用前景. 指数定律拟合结果表明: 低阻态时, HFH 三明治结构的漏电流遵循欧姆接触隧穿规律 ($I \propto V$); 而高阻态则以缺陷主导的空间电荷限制隧穿电流为主 ($I \propto V^2$). 在周期性外电场作用下, 位于 Ag 上电极与 HfO_x 缓冲层界面附近的氧离子的定向漂移导致 HFH 三明治结构中的导电细丝通道周期性地导通与截止, 从而使得其表现出电阻开关特性.

参考文献

- 1 Hickmott T W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films. *J Appl Phys*, 1962, 33(9): 2669–2682
- 2 Gibbons J F, Beadle W E. Switching properties of thin NiO films. *Solid-State Electron*, 1964, 7(11): 785–790
- 3 Watanabe Y, Bednorz J G, Bietsch A, et al. Current-driven insulator-conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO₃ single crystals. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(23): 3738–3740
- 4 Seo S, Lee M J, Seo D H, et al. Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(23): 5655–5657
- 5 Liu Z, Chen T P, Liu Y, et al. Magnetron sputtered Ni-rich nickel oxide nano-films for resistive switching memory applications. *Int J Appl Ceram Technol*, 2013, 10(1): 20–25
- 6 Kwon D H, Kim K M, Jang J H, et al. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 148–153
- 7 Kim S, Choi Y K. Resistive switching of aluminum oxide for flexible memory. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 223508
- 8 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(7): 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(7): 077202]
- 9 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(4): 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(4): 047201]
- 10 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. In: *The Proceedings of Electron Devices Meeting*. IEEE, 2004. 587–590
- 11 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
- 12 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
- 13 Choi J H, Mao Y, Chang J P, et al. Development of hafnium based high-k materials-A review. *Mater Sci Eng R Reports*, 2011, 72(6): 97–136
- 14 Das S, Manna S, Singha R, et al. Light emission and floating gate memory characteristics of germanium nanocrystals. *Phys Status Solidi A*, 2011, 208(3): 635–638
- 15 Yu S, Guan X, Wong H S P. Conduction mechanism of TiN/HfO(x)/Pt resistive switching memory: A trap-assisted-tunneling model. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(6): 063507
- 16 Bersuker G, Gilmer D C, Veksler D, et al. Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties. *J Appl Phys*, 2011, 110(12): 124518
- 17 Yu S, Jeyasingh R, Wu Y, et al. Characterization of low-frequency noise in the resistive switching of transition metal oxide HfO₂. *Phys Rev B*, 2012, 85(4): 045324
- 18 Yu S, Jeyasingh R, Wu Y, et al. AC conductance measurement and analysis of the conduction processes in HfO_x based resistive switching memory. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(23): 232105
- 19 Lee D, Seong D, Choi H. Excellent uniformity and reproducible resistance switching characteristics of doped binary metal oxides for non-volatile resistance memory applications. In: *The Proceedings of Electron Devices Meeting*. IEEE, 2006. 797–800
- 20 Guan W H, Long S B, Jia R, et al. Nonvolatile resistive switching memory utilizing gold nanocrystals embedded in zirconium oxide. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(6): 062111
- 21 Wen B C, Li J, Lin Y Q, et al. A novel preparation method for γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their characterization. *Mater Chem Phys*, 2011, 128: 35–38
- 22 Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp, 1992
- 23 Li P, Jiang E Y, Bai H L. Fabrication of ultrathin epitaxial γ -Fe₂O₃ films by reactive sputtering. *J Phys D-Appl Phys*, 2011, 44: 075003
- 24 Gustard B, Schuele W J. Anomalously 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(3): 1168–1169
- 25 Waser R, Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories. *Nat Mater*, 2007, 6: 833–840
- 26 Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides. *Mater Today*, 2008, 11(6): 28–36
- 27 Yu S, Lee B, Wong H S P. *Metal Oxide Resistive Switching Memory in Functional Metal Oxide Nanostructures*. New York: Springer-Verlag, 2011

Effect of HfO_x buffer layer on the resistive switching characteristics of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle films

LIU ZhiJiang, ZHANG ShouYing, HUO JinQian, LI Jian & QIU XiaoYan^{*}

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

100 nm $\text{HfO}_x/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/50$ nm HfO_x sandwich structures have been fabricated on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrates by radio frequency magnetron sputtering combined with spin-coating methods. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectra investigations reveal that the oxygen-deficient HfO_x buffer layers exhibit a monoclinic polycrystalline structure, and the self-organized $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-particles have an average diameter of 34.3 nm. After inserting the upper and bottom HfO_x buffer layers, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle film exhibits a more notable and stable bipolar resistive switching memory characteristic: the ratio of high and low resistance at the reading voltage of -0.8 V is about 18.7. This on/off ratio can be well maintained after 100 switching cycles, suggesting a good durability of memory characteristics. The logarithmic plots and power-law fittings for current-voltage curves demonstrates that a trap-controlled space-charge limited current conduction process is responsible for the current transport in the high resistance state, while a ohmic conduction process is dominated in the low resistance state. The drift of oxygen ions at the interface between Ag top electrodes and the HfO_x buffer layer results in the formation and annihilation of a conductive filament, which is responsible for the resistive switching.

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

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

doi: 10.1360/SSPMA2013-00079