

光对 ZnO 薄膜电致电阻转变效应的调控研究

孟建光^{1,2}, 尚杰², 薛武红², 刘宜伟², 王军^{1*}, 陈斌^{2*}

(1. 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 利用磁控溅射技术在镀铂硅片上制备 ZnO 薄膜, X 射线衍射测试表明 ZnO 薄膜为纯相结构, 原子力显微镜测试显示 ZnO 薄膜表面平整均匀, 均方根粗糙度为 1.87 nm. 在室温下对 Au/ZnO/Pt 三明治结构的电输运行为进行了研究, 结果表明同时存在电致电阻转变效应和光伏效应, 并且光照可调控电致电阻. 当光强为 $360 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 电阻调控幅度达 78%, 这种光调控的电致电阻转变有助于实现多态存储, 提高存储密度.

关键词: ZnO 薄膜; 光伏; 电致电阻转变; 多态存储; 电输运

中图分类号: O483

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2014) 03-0083-05

随着信息时代的飞速发展, 与信息存储及处理密切相关的电子器件, 如闪存、硬盘、智能手机、电脑等在向智能化、集成化、小型化方向发展, 以满足人们对信息存储产品高密度、高速度、低功耗、低成本的要求. 目前市场上存储器主要为半导体存储器、磁存储器、光存储器. 半导体存储器主要产品类型有动态存储器(Dynamic Random Access Memory, DRAM)、静态存储器(Static Random Access Memory, SRAM)和闪存(FLASH)等. 但上述存储器的一些缺点也随着发展而日益突显出来, 如磁存储器的存取速度慢、功耗高、体积大, 光存储器的存取速度慢, SRAM 和 DRAM 易受电磁干扰, 传统 Flash 存在串扰、操作电压高等技术难题, 在尺寸进一步减小时, 还会因为氧化层厚度的减小导致漏电问题越来越严重. 因此, 新型存储器的开发变得尤为重要.

目前新开发的存储器有铁电存储器(FRAM)、磁存储器(MRAM)、相变存储器(PRAM)以及电阻式存储器(RRAM)等. RRAM 是自 2000 年休斯顿大学 Liu 等人^[1]在薄膜器件中发现可逆电阻转变开始兴起, 相比于其他几种存储器, RRAM 有许多优点:

首先结构简单, 成本低^[2], 一般为三明治结构, 可通过溅射、气相沉积等常规工艺制备; 其次擦写速度快, 脉冲宽度可达 10 ns^[3]. 此外存储密度高, 电阻转变可在几纳米范围内发生^[4], 可实现多态, 使存储密度成倍增加^[5]. 因此, RRAM 的诸多优点使其备受关注, 并且惠普公司已在 2008 年制备出存储单元为 50 nm 的阵列^[6].

RRAM 的主要工作原理是基于电致电阻转变效应, 其由于外加脉冲电场的激励作用, 材料的电阻可以在高低阻态之间转换, 其中介质层的高阻态相当于存储器的“0”态(OFF 态), 低阻态相当于“1”态(ON 态), 利用二进制编码来记录数据^[7]. 其实电致电阻转变现象早在 20 世纪 60 年代就已被发现, 在很多材料中都存在这种现象^[8-10]. 阻变材料的选择和制备是 RRAM 器件制备过程中的关键环节, 二元氧化物因结构简单、制备方便引起人们的广泛关注, 其中, ZnO 是阻变材料中研究较多的一种. 在 RRAM 研究工作中, 对 ZnO 的电阻调控往往是通过电场实现的, 阻态可在高低两个阻态间转换, 但是很少引入外场^[8,11].

笔者在传统电致电阻转变的基础上引入光场,

收稿日期: 2013-05-06.

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y4090498).

第一作者: 孟建光(1985-), 男, 山东潍坊人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 多铁材料的电感调控. E-mail: mengjg@nimte.ac.cn

*通信作者: 王军(1969-), 男, 江西丰城人, 博士/教授, 主要研究方向: 材料科学. E-mail: wangjun2@nbu.edu.cn

陈斌(1975-), 男, 江苏泗阳人, 研究员, 主要研究方向: 多铁材料的物性调控研究. E-mail: chenbin@nimte.ac.cn

增加了1个自由度,以期通过光场和电场的耦合作用获得多个阻态,达到高密度存储目的.由于ZnO具有光伏效应,其材料在光照下产生光电流现象.研究发现,ZnO经光照之后其电致电阻发生了变化.为揭示光照对电致阻变的影响规律,笔者将ZnO的光伏和电致阻变结合起来研究,利用光和电同时对电阻进行调控,研究在多场耦合情况下ZnO的电输运行为,从而为研制新型多功能器件(如光辅助的多态存储器)提供思路,以尽可能满足高密度存储的要求.

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验前需要准备好的主要材料包括ZnO靶材、金(Au)靶材、孔径为 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的掩模板、清洗好的镀铂硅片等.实验中用到的仪器主要有X射线衍射仪(XRD,德国Bruker AXS的D8 Advance型X射线衍射仪);D3100型原子力显微镜(AFM, Veeco公司);JGP450高真空磁控溅射镀膜系统(沈阳科学仪器有限公司);MUE-ECO电子束蒸发系统(日本ULVAC公司);低温探针台(LakeShore公司).其中低温探针台与Keithley 4200-SCS半导体参数测量系统集成为一体,探针台上配有光源,光强可调.

1.2 Au/ZnO/Pt样品的制备

首先将镀铂硅片清洗干净,放入装好ZnO靶材的磁控溅射系统,制备ZnO薄膜.制备工艺:采用溅射系统的射频溅射模式,溅射功率为 60 W ,氧气和氩气的体积比为 $1:4$,气压为 1 Pa ,溅射时间为 20 min ,膜厚约为 100 nm .为保证镀膜均匀,基片以 $5\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度自转.薄膜制备完成后将其取出,覆盖上掩模板(孔径为 $100\text{ }\mu\text{m}$),放入电子束蒸发系统生长金电极,电极厚度约为 50 nm .

1.3 样品的物相、形貌表征及测试方法

样品的结构形态通过X射线衍射仪进行表征,XRD以Cu的 $K\alpha$ 为射线源,管电压为 $\leq 50\text{ kV}$,管电流为 $\leq 40\text{ mA}$,步长 0.02° ,扫描范围 $30^\circ\sim 60^\circ$,在静态空气气氛下测试.薄膜的表面形貌用原子力显微镜表征.测试过程为利用低温探针台先测试样品的电流-电压曲线($I-V$ 曲线);然后引入光场,测试样品在有光和无光条件下的光电流;最后将两者结合,在电致电阻效应的基础上改变光强,研

究光对 $I-V$ 特性的影响.图1为样品结构及测试方法示意图,探针台的探针分别与金顶电极和铂底电极接触,用以施加电压和测试数据.

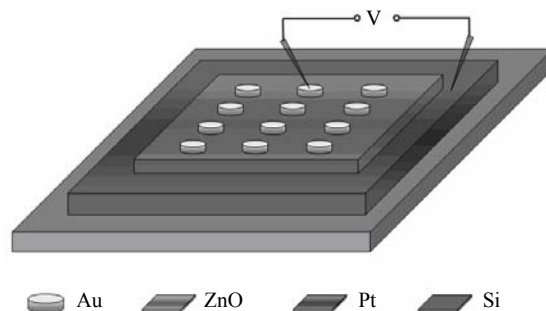


图1 Au/ZnO/Pt样品结构及测试方法

2 结果与讨论

2.1 ZnO薄膜的表征

ZnO薄膜的XRD图谱如图2所示.从图2的主图可以看出,除了衬底的衍射峰和ZnO择优生长的(002)峰之外,没有其他杂峰,表明制备的ZnO薄膜材料是纯相.插图是ZnO薄膜的原子力显微镜照片,扫描区域为 $0.2\text{ }\mu\text{m}\times 0.2\text{ }\mu\text{m}$,均方根粗糙度为 1.87 nm ,图片显示颗粒起伏小,表面平整均匀,无明显团聚现象.

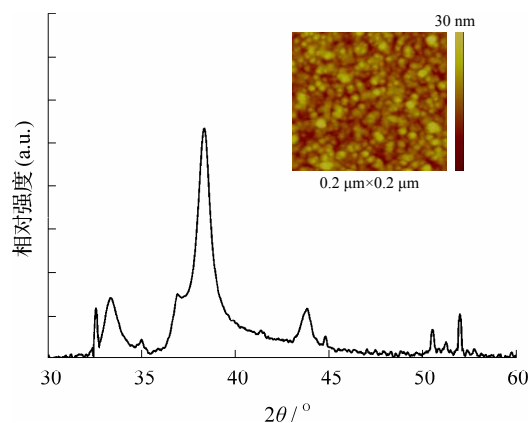


图2 ZnO薄膜的XRD图谱和表面形貌(插图)

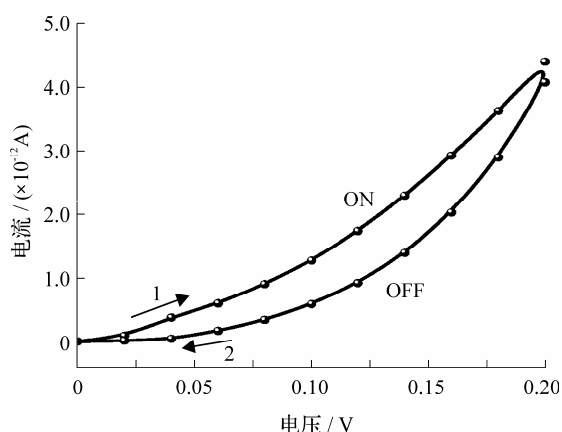
2.2 电场对电阻的调控

室温下,利用Keithley 4200半导体参数测量系统测试了样品在无光照时的电流-电压曲线($I-V$ 曲线),测试结果如图4所示.从图中可以看出,在电场的激励作用下,材料的电阻可以在高低两个阻态之间可逆变化,即呈现出了电致电阻转变现象.该阻变具有非易失性和循环特性,如图5所示,循

环次数达 100 次, 开关比为 12.5. 在电压正向扫描过程中, 随着电压的增大, 薄膜中由热激发引起的载流子浓度逐渐提高, 薄膜的电导逐渐增大, $I-V$ 曲线的斜率也随之增大, 呈现低阻态; 在电压减小的过程中, 电极注入的电子与薄膜制备过程中引入的氧空位所提供的空穴载流子发生复合, 用于电荷输运过程的空穴载流子浓度降低, 因而呈现高阻态, 使其电流-电压响应曲线呈现回滞现象. 由于电子-空穴复合过程具有一定的不可逆性, 导致空穴载流子浓度发生一定程度的永久性降低, 使开关循环操作中低阻态的阻值逐渐增大, 开关比逐渐降低(图 5)^[12-13].

2.3 光场对载流子的调控

图 6 是 ZnO 薄膜在有光照两种条件下的 $I-V$ 曲线. 从图中可以见, 在偏压为零时, 无光照时电流为零, 当有光照之后, 便出现了光电流, 即所谓的闭路电流. 光电流的产生主要是因为样品中金属和半导体的肖特基接触形成了金属-半导体结(MS 结)^[14-15]. 我们还进一步研究了光强对光电流的影响, 测试结果如图 7 所示, 图中阴影区域表示有光照, 其他区域无光照, 两区域的时间间隔相等. 由图可见, 一直无光照时的光电流为零, 且在图中显示为 1 条黑色平直线. 然后用 $180 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的光强照射, 随着光照的有无, 光电流呈现出相应增大和减小的周期变化规律. 当用光强为 $270 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $360 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的光照射时, 也出现同样的规律, 且光电流随着入射光强度的增强而增大. 出现这种现象的原因主要是样品中产生的光生载流子浓度随光强增加所致. 样品中的 MS 结存在内建电场, 加入光照后, 光子被吸收, 产生电子-空穴对, 电子和空穴在内建电场的作用下而分离, 在复合之前向相反方向运动, 因此产生了光电流, 当光强增大时, 将产生更多数量的电子和空穴, 所以光电流随之增大^[14]. 加入光场后, 电流突然增大, 达到一



R_{ON} 为 0.1 V 时 ON 态的电阻, R_{OFF} 为 0.1 V 时 OFF 态的电阻.

图 4 无光照时样品的电流随电压的关系

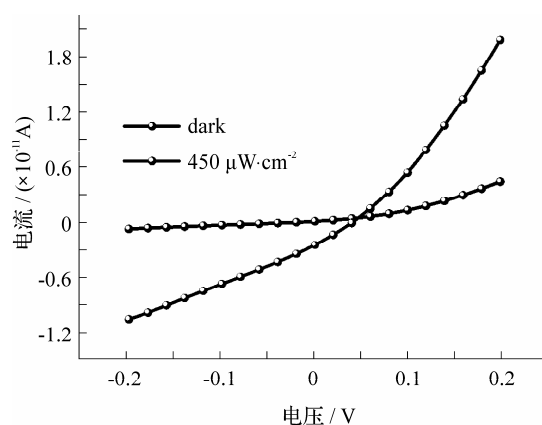


图 6 有无光照时的电流-电压($I-V$)曲线

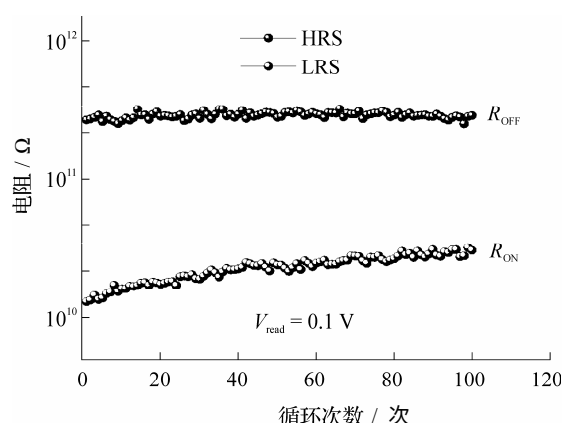


图 5 ZnO 薄膜的抗疲劳性

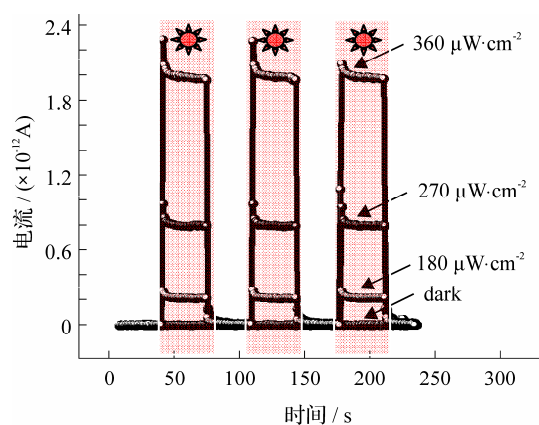


图 7 光强对光电流大小的影响

个峰值, 然后减小恢复平稳. 而尖峰的出现是因为光照的瞬间产生了热电流引起的^[16].

2.4 光对电致阻变的调控

从以上研究可以看出光和电都可以对 ZnO 薄膜的电输运行为进行调控, 并且光电耦合可以实现多态存储, 其结果如图 8 所示. 图中的曲线是在无光条件下测得的, 说明未加光照时, 样品中存在电阻转变现象, 存在高、低两个阻态, 最终即为图 3 的测试结果. 并且当加入 180、270、360 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光强的光照后, 这种现象依然存在, 但随着光强的增强 $I-V$ 曲线相有所上移, 表明电流增大. 图形也明显地显示出随着光强的增强, 电流发生变化, 表明材料的电阻值发生了变化, 新出现了 3 对阻态, 图中通过某个电压值(如 0.17 V)作 1 条垂直于电压轴的直线, 与 $I-V$ 曲线相交, 共可得到 8 个阻态, 分别为从 Level 1 到 Level 8 的列示, 因此, 最终结果也表明利用光可以实现对电阻的多态调控, 并且此种现象主要是由光强引起的载流子浓度改变所致^[17-18].

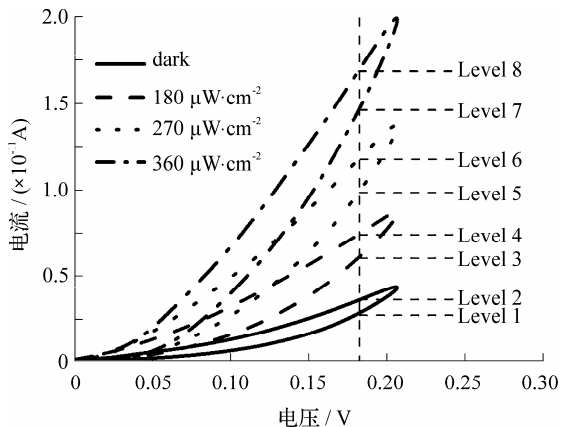


图 8 光强对 Au/ZnO/Pt 材料体系电致阻变的调控

由图 5 可进一步计算光场对电致电阻转变的调控幅度. 在无光照时, 0.2 V 的电压使电阻发生转变, 设此时的电流为 I_0 , 对应的电阻为 R_0 ; 而引入光场后, 0.2 V 时发生电阻转变的电流设为 I , 对应的电阻为 R . 定义光对电致电阻转变的调控幅度为:

$$|(R - R_0) / R_0| \times 100\%,$$

则 180 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 档光强引起的调控幅度为:

$$\left| \frac{2.24 \times 10^{10} - 4.53 \times 10^{10}}{4.53 \times 10^{10}} \right| \times 100\% = 51\%.$$

同样方法计算可得 360 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 档光强引起的

调控幅度达 78%. 由此可见, 如此巨大的调控和较低转变电压(0.2 V)有望应用于光调控的高密度、低功耗多功能器件的研制, 如光探测、光控 RRAM 等.

3 结论

用磁控溅射法制备了 Au/ZnO/Pt 样品, 研究发现同时存在电致阻变效应和光伏效应, 且光可调控电致阻变效应, 调控幅度较大, 如 360 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光强引起的调控幅度已高达 78%, 可以实现多态存储, 提高存储密度, 为制备新型的多功能存储器件提供了重要思路.

参考文献:

- [1] Liu S Q, Wu N J, Ignatieva A. Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76:2749-2751.
- [2] Waser R, Dittmann R, Staikovand K G. Redox-based resistive switching memories-nanoionic mechanisms, prospect, and challenges[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21:2632-2663.
- [3] Hosoi Y, Tamai Y, Ohnishi T, et al. High speed unipolar switching resistance RAM (RRAM) technology[J]. *Electron Devices Meeting*, 2006, 31:547-550.
- [4] Szot K, Speier W, Bihlmayer G, et al. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃[J]. *Nature Materials*, 2006(5):312-320.
- [5] Liu Qi, Dou Chunmeng, Wang Yan, et al. Formation of multiple conductive filaments in the Cu/ZrO₂:Cu/Pt device[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95:23501-23509.
- [6] Yang J J, Pickett M D, Stewart D R. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008(3):429-433.
- [7] Mariana U, Raul Z, Federico G, et al. A light-controlled resistive switching memory[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24:2496-2500.
- [8] Peng Shanshan, Zhuge Fei, Chen Xinxin, et al. Mechanism for resistive switching in an oxide-based electrochemical metallization memory[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100:72101-72108.
- [9] Hickmott T W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33:2669-2682.
- [10] Argall F. Switching phenomena in titanium oxide thin films[J]. *Solid-state Electronics*, 1968, 11:535-541.

- [11] Park J, Lee S, Yong K. Photo-stimulated resistive switching of ZnO nanorods[J]. Nanotechnology, 2012, 23: 385707-385715.
- [12] Bueno P R, Varela J A, Barrado C M, et al. A comparative study of thermal conductivity in ZnO- and SnO₂-based varistor systems[J]. Journal of American Ceramic Society, 2005, 88(9):2629-2631.
- [13] Wang Junpeng, Wang Zeyan, Huang Baibiao, et al. Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO[J]. Applied Materials and Interfaces, 2012(4):4024-4030.
- [14] 陈宜生. 物理效应及其应用[M]. 天津: 天津大学出版社, 1996:18-23; 244.
- [15] Katiyar R K, Kumar A, Morell G, et al. Photovoltaic effect in a wide-area semiconductor-ferroelectric device [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99:92906-92913.
- [16] Choi T, Lee S, Choi Y J, et al. Switching ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃[J]. Science, 2009, 324:63-72.
- [17] 赵省贵, 陈长乐, 金克新. La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 薄膜的外场诱导电阻变化特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2008(1):37-42.
- [18] 罗炳成, 陈长乐, 谢廉. Fe₃O₄ 薄膜的电输运及光诱导特性研究[J]. 物理学报, 2011, 60(2):27306-27312.

Effect of Illumination on Electric Field Induced Resistive Switching of ZnO film: Study

MENG Jian-guang^{1,2}, SHANG Jie², XUE Wu-hong², LIU Yi-wei², WANG Jun^{1*}, CHEN Bin^{2*}

(1.Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: ZnO film is prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by magnetron sputtering. The X-ray diffraction and atomic force microscope are employed to characterize its structure and surface morphology, respectively. The result shows that the ZnO film has a pure phase and a smooth surface with a root-mean-square roughness of 1.87 nm. At room temperature, the electrical transport property of the Au/ZnO/Pt structure is investigated. It further shows that the photovoltaic effect and the electric field induce the resistive switching effect co-existing in the sample. Furthermore, the electric field induced resistance can be tuned by varying illumination, and the resistive adjustability can reach as high as 78% when the illumination with 360 $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ is applied. The photo-tuned resistive switching contributes to both the favored multi-resistance state storage and the storage density.

Key words: ZnO film; photovoltaic effect; electric field induced resistive switching; multi-resistance state storage; electrical transport

(责任编辑 章践立)