

氧分压对 NiO_x 薄膜微结构和电阻开关特性的影响^①

王瑞雪, 霍进迁, 张祎杨, 朱华星, 邱晓燕

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要: 利用磁控溅射方法在镀 Pt 的 Si(100) 衬底上沉积制备 NiO_x 薄膜, 研究了氧分压对薄膜微结构和电阻开关特性的影响. 微结构观测分析结果表明: 在 20% 氧分压下, 可获得沿 [200] 晶向择优生长的 NiO_x 多晶薄膜, 薄膜表面平整致密, 晶粒平均直径约为 13.8 nm, 垂直衬底生长形成柱状晶粒结构. 磁性测试结果显示薄膜具有典型的铁磁性磁化曲线, 但薄膜饱和磁矩随着氧分压增加急剧降低. 电学测试结果表明 20% 氧分压氛围下沉积制备薄膜样品的电流-电压曲线呈现出典型的双极性电阻开关特性: 在 -0.6 V 读取电压下, 可获得大于 10 的高/低电阻态阻值比. 指数定律拟合电流-电压实验曲线表明: 薄膜低电阻态漏电流为欧姆接触电导; 而薄膜处于高电阻态时, 低电压下的漏电流仍以欧姆接触电导为主, 高电压下则以缺陷主导的空间电荷限制电流为主.

关键词: NiO_x 薄膜; 微结构; 电阻开关特性

中图分类号: O472⁺.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2016)01-0133-05

目前, 非易失性存储器主流技术为 Flash 存储技术, 但随着器件尺寸的不断减小, 隧穿氧化层厚度的持续减薄导致存储电荷的隧穿效应越来越严重, 这直接降低了 Flash 存储器件的数据保存持久性能^[1]. 为制造出新一代复合型存储器, 人们先后研发出了铁电存储器、磁存储器、相变存储器和电阻开关随机存储器等一系列新型存储器件. 基于氧化物电阻开关效应的电阻开关随机存储器凭借存储速度快、功耗低、结构简单、可高密度集成等优点成为下一代非易失性存储器的理想候选者^[2]. 从 20 世纪 60 年代至今, 结构复杂的钙钛矿型多元氧化物(如 SrZrO_3 ^[3]), 结构简单的二元金属氧化物(如 NiO , TiO_2 , V_xO_y , ZrO_2 等)^[4]以及石墨烯^[5]都被报道发现具有明显的电阻开关效应.

NiO 是较早被发现具有电阻开关效应的氧化物之一, 可与多种金属材料(如 Pt, Au, W, Ag 和 Ni)^[6]组成金属-氧化物-金属(MIM)三明治电容器结构应用于新一代电阻开关存储器研究. 由于制备技术、方法以及条件的不同, 基于 NiO 的 MIM 结构具有不同的电阻开关特性: 有置位和复位操作无需改变电压极性的单极性电阻开关特性^[7-8], 有置位和复位操作需改变所加电压极性的双极性电阻开关特性^[9-10], 还有置位和复位过程取决于外加电场大小而非电场极性的非极性电阻开关特性^[11-12]. 本文利用磁控溅射法制备 NiO_x 薄膜, 对比研究了氧分压对薄膜微结构和电阻开关特性的影响. 研究发现 20% 氧分压氛围沉积制备的 NiO_x 薄膜具有稳定的双极性电阻开关特性; 在 -0.6 V 的读出电压下, 高/低电阻态平均阻值比率大于 10.

1 实 验

选用 Ni 金属靶(纯度为 99.99%)为溅射靶源, 利用 JGP500 型高真空射频磁控溅射系统反应沉积制备

① 收稿日期: 2015-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(11274257); 重庆市自然科学基金(cstc2014jcyjA40029); 中央高校基本科研业务费专项资金(XDJK2014B043).

作者简介: 王瑞雪(1993-), 女, 内蒙古通辽人, 硕士研究生, 主要从事纳米薄膜存储器件研究.

通信作者: 邱晓燕, 副教授, 硕士研究生导师.

NiO_x 薄膜。将镀 Pt 的 p-Si(100) 单晶基片放入丙酮中超声清洗干净后用高纯氮气吹干, 放入真空室备用。真空室基础真空为 5×10^{-5} Pa, 充入 3 Pa 的 Ar 和 O_2 混合气氛(氧分压分别为 0%, 10%, 20%, 40% 和 60%), 然后在 280 °C 的衬底温度和 70 W 的溅射功率下沉积制备 NiO_x 薄膜。利用 Dektak 6M 型光学台阶仪标定薄膜样品厚度, 除以沉积时间后求出薄膜平均沉积速率, 然后通过控制溅射时间制备出所需厚度的 NiO_x 薄膜样品。在 NiO_x 薄膜样品表面覆盖孔径为 0.2 mm 的多孔不锈钢掩模板, 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 电极, 最终形成 Ag/ NiO_x /Pt 电容器结构。

分别利用 JSM-7100 F 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)和 JEM-2100 F 型高分辨率透射电镜(HRTEM)观测薄膜表面形貌和横截面微观结构, 岛津 XRD-700 型 X 射线衍射仪(XRD)探测薄膜晶体结构, ADE EV-II 型振动样品磁强计(VSM)表征薄膜室温磁化曲线, 最后利用 CHI600D 型电化学分析仪测量不同氧分压条件下沉积制备的 Ag/ NiO_x /Pt 电容器结构的电流-电压曲线(I - U 曲线), 分析表征其电阻开关特性。

2 结果与讨论

2.1 不同氧分压氛围沉积制备 NiO_x 薄膜的晶体结构

为探究氧分压对薄膜成分的影响, 首先利用 XRD 表征了不同氧分压下沉积制备的 60 nm NiO_x 薄膜的晶体结构, 所得 XRD 图谱见图 1: 纯氩氛围(0% 氧分压)沉积制备薄膜为 Ni 多晶薄膜; 当氧分压增加到 10%, Ni 薄膜已被氧化成为多晶 NiO_x 薄膜; 当氧分压进一步增加到 20%, NiO_x 薄膜主要沿 (200) 晶面择优取向生长, 其后随着氧分压的增加, NiO_x 薄膜晶体结构不再发生明显改变。

2.2 不同氧分压氛围沉积制备 NiO_x 薄膜的室温磁性曲线

利用 VSM 测量了不同氧分压(0%, 10%, 20%, 40%, 60%) 氛围沉积制备的 60 nm NiO_x 薄膜的室温磁化曲线, 测量时外加磁场平行于膜面, 所得的室温磁化曲线见图 2(a): 0% 氧分压氛围沉积的 Ni 膜具有典型的铁磁性磁化曲线, 但未观测到明显的磁滞回线; 当氧分压增加到 10%, 薄膜饱和磁矩减小 3 个数量级, 但依然可观测到铁磁性磁化曲线, 这表明薄膜中可能还残留一部分 Ni 原子; 当氧分压继续增加到 20% 及 20% 以上时, 薄膜的铁磁性信号完全消失, 只观测到镀 Pt 硅衬底的抗磁性磁化曲线(图 2(b)). 这表明, 氧分压氛围等于或大于 20% 时制备的薄膜为完全氧化的 NiO_x 薄膜, 无残留的 Ni 原子。

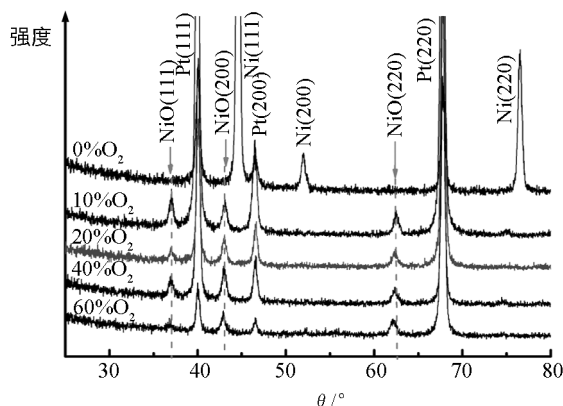
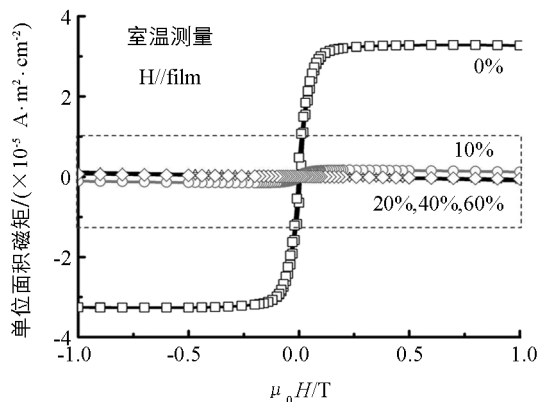
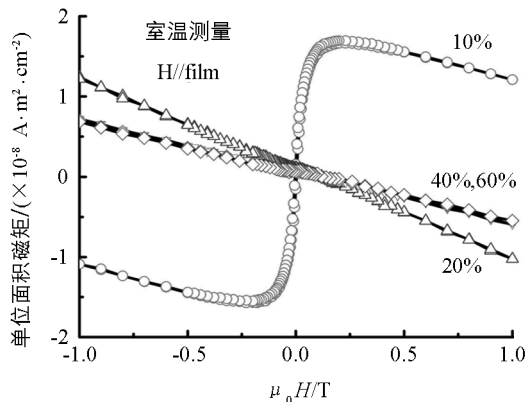


图 1 不同氧分压氛围沉积制备 NiO_x 薄膜的 XRD 谱



(a) 不同氧分压氛围沉积制备的 NiO_x 薄膜



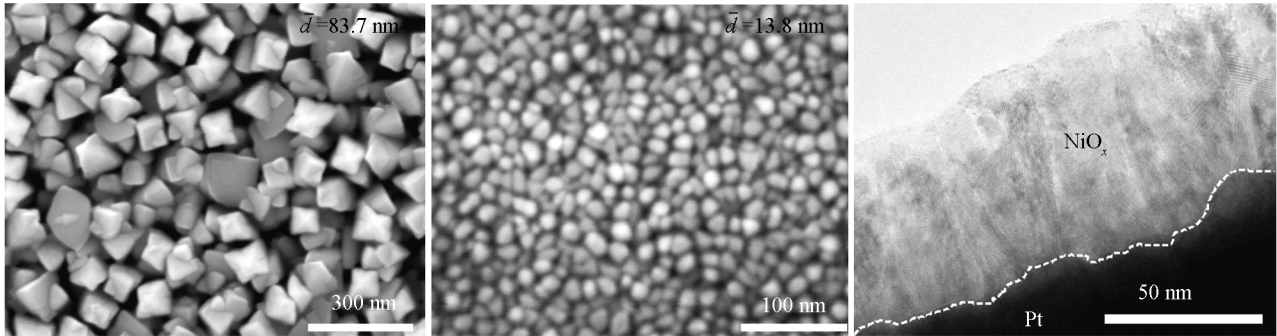
(b) 放大 1 000 倍的 10%, 20%, 40%, 60% 氧分压氛围沉积制备的 NiO_x 薄膜

图 2 NiO_x 薄膜的室温磁化曲线

2.3 不同氧分压氛围沉积制备 NiO_x 薄膜的表面形貌

SEM 观测显示纯氩氛围内沉积制备 Ni 薄膜表面平整致密, 晶粒为四方形(图 3(a)), 晶粒直径分布在

60~138 nm 之间, 统计平均粒径约为 83.7 nm. 10%~60% 氧分压氛围沉积制备的 NiO_x 薄膜表面形貌基本相似, 图 3(b) 展示的是最具代表性的 20% 氧分压氛围沉积薄膜的表面形貌: 薄膜表面平整致密度进一步提高, 晶粒呈椭圆状, 晶粒大小均匀, 直径分布在 10.3~20.1 nm, 统计平均粒径约为 13.8 nm. 图 3(c) 为 20% 氧分压氛围沉积薄膜样品的横截面 TEM 照片, 由图 3(c) 可知, NiO_x 薄膜厚度约为 60 nm, 晶粒为垂直衬底生长的柱状晶粒.



(a) 纯氮氛围制备的薄膜表面 (b) 20% 氧分压氛围制备的薄膜表面 (c) 20% 氧分压氛围制备的薄膜横截面

图 3 NiO_x 薄膜的 SEM 和 TEM 照片

2.4 不同氧分压氛围沉积制备 NiO_x 薄膜的电流-电压特性 (I - U 特性)

将 10%, 20%, 40%, 60% 氧分压氛围沉积制备的 60 nm NiO_x 薄膜制备成 $\text{Ag}/\text{NiO}_x/\text{Pt}$ 电容器结构, 先在 2 V 的栅电压下进行 1 s 的预击穿 (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→2 V→0 V→-2 V→0 V) 扫描下的电流-电压 (I - U) 特性, 扫描步长为 0.02 V, 限制电流为 0.1 A. 所得的 I - U 实验曲线见图 4.

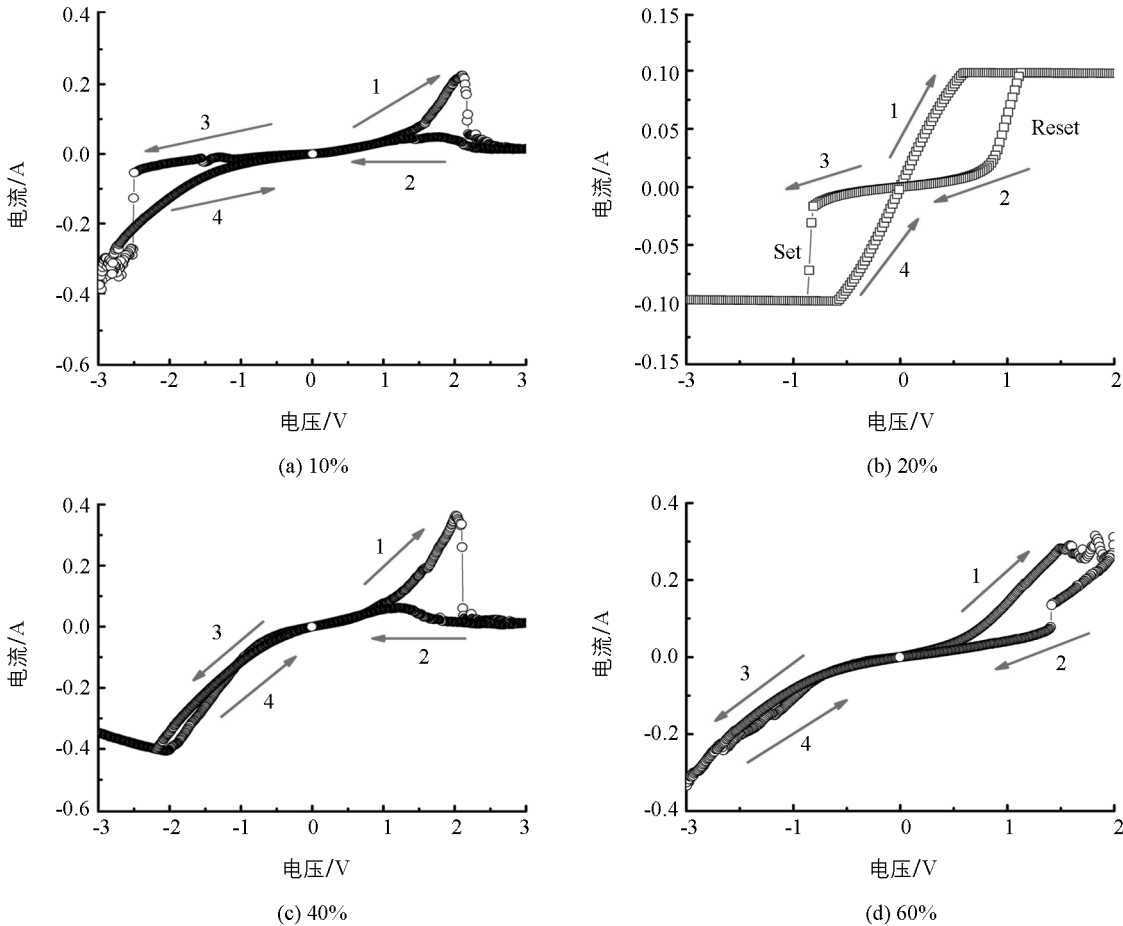


图 4 不同氧分压氛围沉积制备的 60 nm NiO_x 薄膜在循环电压扫描下的电流-电压 (I - U) 曲线

不同氧分压氛围沉积制备的 NiO_x 薄膜都具有不同程度的双极性电阻开关特性. 相比 10%, 40% 和

60%氧分压氛围沉积制备的 NiO_x 薄膜, 20%氧分压氛围沉积制备薄膜具有最稳定和明显的电阻开关特性(图 4(b)): 在正向电压扫描(0 V→2 V)过程中, 薄膜漏电流随电压增加近似线性增大, 对应导电的低电阻态(LRS), 即电容器处于导通“ON”态; 当栅电压减小到 1.4 V 时, 漏电流骤减, 薄膜跳变到高电阻态(HRS), 电容器结构从导通“ON”态跃变至截止“OFF”态, 完成复位过程. 在接下来的负向电压扫描(0 V→-2 V)过程中, 电容器结构一直处于高阻态, 直至扫描电压负向增加到 -0.8 V 时, 漏电流剧增超过限制电流 0.1 A, 电容器重新回到“ON”态, 完成置位过程, 形成典型的双极性电阻开关 I - U 回线. 在 -0.6 V 读取电压下, 高电阻态阻值约为 78 Ω , 低电阻态阻值约为 6 Ω , 高/低电阻态阻值比大于 10, 初步显示出 NiO_x 薄膜在电阻开关存储器方面的应用潜力.

2.5 20%氧分压氛围沉积制备 NiO_x 薄膜的隧穿电流机制

截取图 4(b)中正向电压扫描获得的高/低电阻态的 I - U 曲线, 采用双对数纵坐标重新作图(图 5). 利用指数定律拟合结果显示: 低电阻态的 I - U 曲线指数为 1.13, 基本满足欧姆隧穿机制($I \propto U$); 而在高电阻态时, 低电压(<0.4 V)下 I - U 曲线指数为 1.06, 表明此时仍以欧姆接触隧穿为主; 当扫描电压大于 0.4 V, I - U 曲线指数增大至 2.19, 更接近 child's 平方定律($I \propto V^2$), 这表明随着扫描电压的增加, 电容器结构的漏电流主要以缺陷主导的空间电荷限制电流为主.

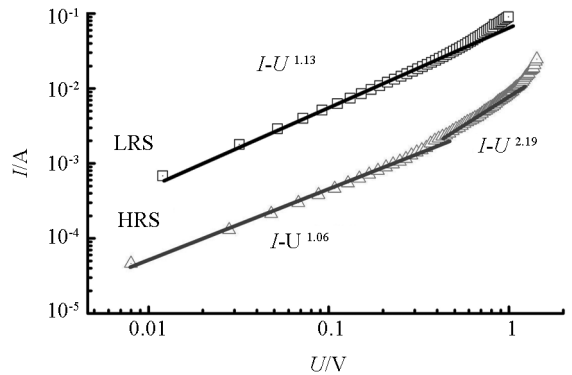
3 结 论

本文利用磁控溅射方法在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)

衬底上成功制备了 Ag/ NiO_x /Pt (MIM) 三明治电容器结构, 利用 XRD, VSM, SEM, TEM 和电化学分析仪测试研究了氧分压对薄膜微结构和电阻开关特性的影响. 微结构观测分析表明纯氧氛围沉积薄膜为 Ni 薄膜, 等于和大于 20%氧分压条件下可获得沿[200] 晶向择优生长的 NiO_x 多晶薄膜; 薄膜表面平整致密, 晶粒平均直径约为 13.8 nm, 垂直衬底生长形成柱状晶粒结构. VSM 测试结果显示薄膜具有典型的铁磁性磁化曲线, 但饱和磁矩随着氧分压的增加急剧减弱. 相比其它氧分压制备样品, 20%氧分压氛围制备的 NiO_x 薄膜具有良好的双极性电阻开关特性: 在 -0.6 V 读取电压下, 高/低电阻态平均比值大于 10. 指数拟合定律表明: 低电阻态时, 薄膜漏电流为欧姆接触电导; 而高电阻态时, 低电压下的漏电流仍以欧姆接触电导为主, 高电压下则以缺陷主导的空间电荷限制电流为主.

参考文献:

- [1] DERHACOBIAN N, HOLLMER S C, GILBERT N, et al. Power and Energy Perspectives of Nonvolatile Memory Technologies [J]. Proceedings of the IEEE, 2010, 98(2): 283-298.
- [2] MEIJER G I. Who Wins the Nonvolatile Memory Race? [J]. Science, 2008, 391(5870): 1625-1626.
- [3] WU M C, LIN M H, YEH Y T, et al. Highly Stable SrZrO₃ Bipolar Resistive Switching Memory by Ti Modulation Layer [J]. ECS Transactions, 2010, 28(2): 411-420.
- [4] WONG H S P, HENG Y L, SHIMENG Y, et al. Metal-Oxide RRAM [J]. Proceedings of the IEEE, 2012, 100(6): 1951-1970.
- [5] LIN C C, CHEN Y D, LIN N C. Graphene Oxide Based Device for Flexible RRAM Application [J]. Next-Generation Electronics (ISNE). Proceedings of the IEEE, 2013, 25(6): 369-389.
- [6] WASER R, AONO M. Nanoionics-Based Resistive Switching Memories [J]. Nat Mater, 2007, 6(11): 833-840.
- [7] KUGELER C, WENG R, SCHROEDER H, et al. Study on the Dynamic Resistance Switching Properties of NiO Thin Films [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(8): 2258-2260.



点线代表实验曲线, 实线代表拟合曲线.

图 5 双对数坐标表示的 20%氧分压氛围沉积制备的 NiO_x 薄膜在高/低电阻态时的 I - U 实验曲线及其指数定律拟合曲线

- [8] LIU Z, LIU Y, ZHANG S, et al. Magnetron Sputtered Ni-Rich Nickel Oxide Nano-Films for Resistive Switching Memory Applications [J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2013, 10(1): 20–25.
- [9] ZHU Y D, LI M Y, HU Z Q, et al. Fabrication and Mechanism of High Performance Bipolar Resistive Switching Device Based on $\text{SrTiO}_3/\text{NiO}$ Stacked Heterostructure [J]. *Microelectronic Engineering*, 2013, 104: 85–89.
- [10] SUN X W, DING L H, LI G Q, et al. Conversion of Two Types of Bipolar Switching Induced by the Electroforming Polarity in $\text{Au}/\text{NiO}/\text{SrTiO}_3/\text{Pt}$ Memory Cells [J]. *Appl Phys A*, 2014, 115(1): 147–151.
- [11] MA G K, TANG X L, SU H, et al. Effects of Electrode Materials on Bipolar and Unipolar Switching in NiO Resistive Switching Device [J]. *Microelectronic Engineering*, 2014, 129: 17–20.
- [12] SEO S, LEE M J, SEO D H, et al. Reproducible Resistance Switching in Polycrystalline NiO Films [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(23): 5655–5677.

Effects of Oxygen Partial Pressure on the Microstructure and Resistive Switching Properties of NiO_x Thin Films

WANG Rui-xue, HUO Jin-qian, ZHANG Yi-yang,
ZHU Hua-xing, QIU Xiao-yan

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

Abstract: NiO_x films on Pt-covered Si (100) substrates are deposited by means of radio frequency magnetron sputtering, and the effects of oxygen partial pressure on their microstructures and resistive switching properties are investigated. Microstructure investigation reveals that NiO_x films deposited with 20%-oxygen partial pressure exhibit a polycrystalline structure with a preferred crystalline orientation direction of [200] and a smooth surface topography. Columnar crystalline grains with an average diameter of 13.8 nm are perpendicular to the substrate. With the increase of oxygen partial pressure, the saturation magnetic moment of NiO_x films decreases sharply. Compared with those samples deposited with other oxygen partial pressures, the NiO_x films deposited with 20%-oxygen partial pressure show the best bipolar resistance switching characteristics: the average ratio of high/low resistance is more than 10 at the read voltage of -0.6 V . The logarithmic plots and power-law fittings for current-voltage curves demonstrate that an ohmic conduction process is dominated on the low resistance state, while on the high resistance state, an ohmic conduction process is still worked when the applied gate voltage is lower than 0.4 V , and a trap-controlled space-charge limited current conduction process is dominated when the applied gate voltage is higher than 0.4 V .

Key words: NiO_x film; microstructure; resistive switching property

责任编辑 潘春燕

