

Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/Pt 异质结电致电阻效应的改善*

王仲伟 张建 李红维 董春颖 赵晶 赵旭 陈伟†

(河北师范大学物理科学与信息工程学院,河北省新型薄膜材料实验室,石家庄 050024)

(2010年12月31日收到;2011年2月24日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积技术制备了 Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt 和 Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/Pt 异质结并研究了 La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ 功能插层对异质结电致电阻特性的影响. 实验结果表明 La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ 功能层的引入有效提高了器件的电阻转变特性,尤其是电阻转变率和疲劳性得到了极大的改善. 对 La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ 插层改善电致电阻转变特性的机理进行了定性的分析.

关键词: 电致电阻效应, 电阻转变比率, 疲劳特性

PACS: 73.40.RW, 73.90.+f

1. 引言

近年来金属/氧化物/金属三明治结构的电致电阻转变(EPIR)效应在非易失性存储器(RRAM)方面的潜在应用引起了人们的广泛关注^[1-4]. 目前已发现在过渡金属氧化物^[5,6]、钙钛矿结构的稀土氧化物^[7-9]等材料中均存在电场诱导的电阻转变现象. 2000年休斯顿大学的Liu等人^[10]在金属/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/金属三明治结构器件中发现了稳定的EPIR效应,随后Re_{1-x}A_xMnO₃(Re = Pr, La; A = Ca, Sr)薄膜的电致电阻转变现象引起了人们的极大兴趣. 在钙钛矿结构的稀土氧化物材料中,Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃(PCMO)薄膜在室温下具有代表性的EPIR效应同时也是人们研究最多的材料^[10]. 研究表明Ti/PCMO/Pt异质结在外电场的作用下具有易实现稳定阻变的特点,然而其电阻转变率、稳定性、疲劳特性等指标与实际应用仍有相当大的差距.

本文通过在PCMO与Pt之间插入La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃(LSMO)功能层,使得器件的EPIR特性,尤其是电阻转变率和疲劳性得到了极大的改善. 我们经过多次实验,重复得到了LSMO功能层对RRAM器件性能改善的结果,证明我们的工作具有一般性.

2. 实验方法

采用脉冲激光沉积技术(PLD)在Pt/Ti/SiO₂/Si基片上分别生长PCMO和PCMO/LSMO薄膜,其中PCMO和LSMO薄膜的厚度分别为400 nm和200 nm. 采用波长为248 nm的KrF准分子激光器,激光能量密度约为5 J/cm²,激光频率为5 Hz. 沉积过程中基片Pt/Ti/SiO₂/Si的温度为700 °C,工作气体为1.5 Pa的高纯氧. 薄膜沉积完毕后在腔室内原位冷却到室温. 用掩模板在PCMO薄膜上制备直径为0.2 mm的金属Ti作为顶电极.

Keithley2612数字源表测量器件的*I-V*曲线和EPIR特性. 正偏压的方向定义为电流从顶电极Ti流向底电极Pt的方向.

3. 结果与讨论

图1分别给出了Ti/PCMO/Pt和Ti/PCMO/LSMO/Pt异质结电致电阻效应形成过程的*I-V*特征曲线. 由图可以看到两个器件正向电压扫描区域均出现了明显的负微分电阻(NDR). 目前普遍认为NDR的出现是与活泼电极在外电场作用下的氧化

* 河北省自然科学基金(批准号:E2008000194)和河北省教育厅基金(批准号:2009133)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chen07308@mail.hebtu.edu.cn

有关^[11]. 本文中所采用的是活泼金属 Ti 电极,因此正向偏压下 PCMO 中的氧离子向 Ti 电极的迁移将会导致界面 TiO_x 层的出现. 目前已有多篇文献观察到了界面处活泼金属电极的氧化层^[12-14].

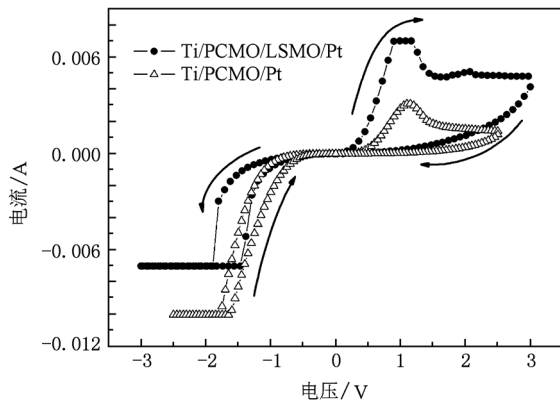


图1 Ti/PCMO/LSMO/Pt 和 Ti/PCMO/Pt 异质结的阻变形成过程的特征 I-V 曲线

从图1可以看出,对于插入 LSMO 功能层的样品,在正偏压区域,当电压从 $0 \rightarrow +V_{\max}$ 的过程中,通过器件的电流比没有 LSMO 功能层的器件大很多,即该器件的初始电阻低于没有 LSMO 功能层的样品的初始电阻.

以上现象是由于没有 LSMO 功能层的样品中 PCMO 薄膜与 Pt 直接接触,由于晶格不匹配在 PCMO 与 Pt 接触界面会产生缺陷^[15]. 然而面心立方结构 Pt 的晶格常数(0.392 nm)与钙钛矿结构的 LSMO 的晶格常数(0.39 nm)极为接近,同时 PCMO 薄膜与 LSMO 薄膜有着相似的钙钛矿结构,并且晶格失配较小^[16],所以功能层 LSMO 的引入避免了 PCMO 与 Pt 的直接接触,而 PCMO 与 LSMO 同属钙钛矿结构,界面晶格匹配度好,从而可以有效减小 PCMO 与底电极之间的界面电阻.

测量表明,形成过程之后器件在外电压的作用下稳定出现电致电阻转变效应. 图2(a)为 Ti/PCMO/Pt 和 Ti/PCMO/LSMO/Pt 异质结在形成过程之后,反复施加 $0 \rightarrow +V_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow -V_{\max} \rightarrow 0$ 偏压第1次和第20次的半对数坐标下的 I-V 曲线,阻态的转变方向如图中所示,与其他文献中报道的 Ti/PCMO 异质结的电阻转变方向相同^[11].

图2(b)是通过图2(a)计算的电阻转变率与电压的关系,电阻转变率定义为 $(R_{\text{HRS}} - R_{\text{LRS}})/R_{\text{LRS}}$. 从图2(b)可以看到插入 LSMO 功能层的器件在正负偏压下的最大电阻转变率分别达到了 243% 和

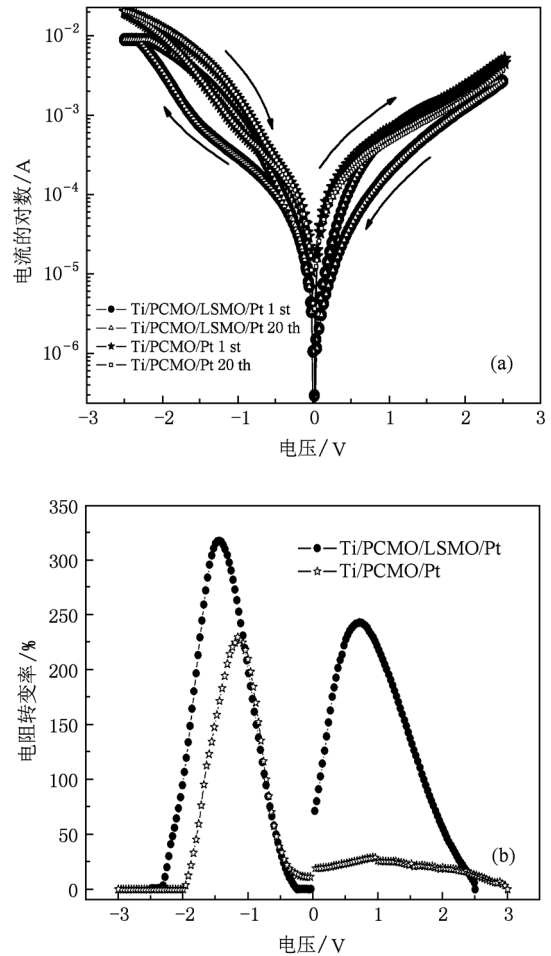


图2 (a)Ti/PCMO/LSMO/Pt 和 Ti/PCMO/Pt 异质结循环施加 $0 \rightarrow +V_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow -V_{\max} \rightarrow 0$ 偏压第1次与第20次测试的半对数坐标下 I-V 曲线;(b)外加偏压与电阻转变比率的关系

317%,比 Ti/PCMO/Pt 有了明显的提高,尤其是正偏压下的电阻转变率提高更为显著.

该器件的电致电阻效应可以用在外电场下金属电极氧化/还原反应^[17,18]机理解释. 在正偏压下,薄膜中的氧离子(O^{2-})在电场的作用下向顶电极 Ti 移动,从而在 Ti/PCMO 接触界面层形成 TiO_x 层,使得器件电阻由低阻态向高阻态转变. 在负向偏压下, TiO_x 层还原为 Ti 与 O^{2-} 并使 O^{2-} 向 PCMO 层迁移,电阻又由高阻态回到低阻态. 实验结果表明插入 LSMO 功能层后,器件的电阻转变比率显著提高,这可能是由于功能层 LSMO 的引入,为器件提供了更充足的氧离子,使得在外场的作用下向 Ti 电极方向移动的 O^{2-} 离子相对较多,导致在 Ti/PCMO 接触界面形成的 TiO_x 层较厚,高阻态的电阻增大;同时由于 LSMO 的引入避免了 PCMO 与 Pt 的直接接触,有效减小了 PCMO 与底电极之间的界面电阻而使

低阻态电阻减小,因此器件的电阻转变率显著提高.

图 3(a)为在 +4 V/ -4 V, 1 s 的脉冲对诱导下 Ti/PCMO/LSMO/Pt 和 Ti/PCMO/Pt 异质结的 EPIR 特性的比较. 由此图可见, Ti/PCMO/Pt 异质结在 2000 次的正负脉冲偏压测试下出现明显的阻变疲

劳现象,电阻转变率减小到约 40%,而插入 LSMO 功能层的 Ti/PCMO/LSMO/Pt 异质结的疲劳性得到了极大的改善,如图 3(b)所示, Ti/PCMO/LSMO/Pt 异质结经过 1×10^4 次的电阻转变也没有出现显著的疲劳现象.

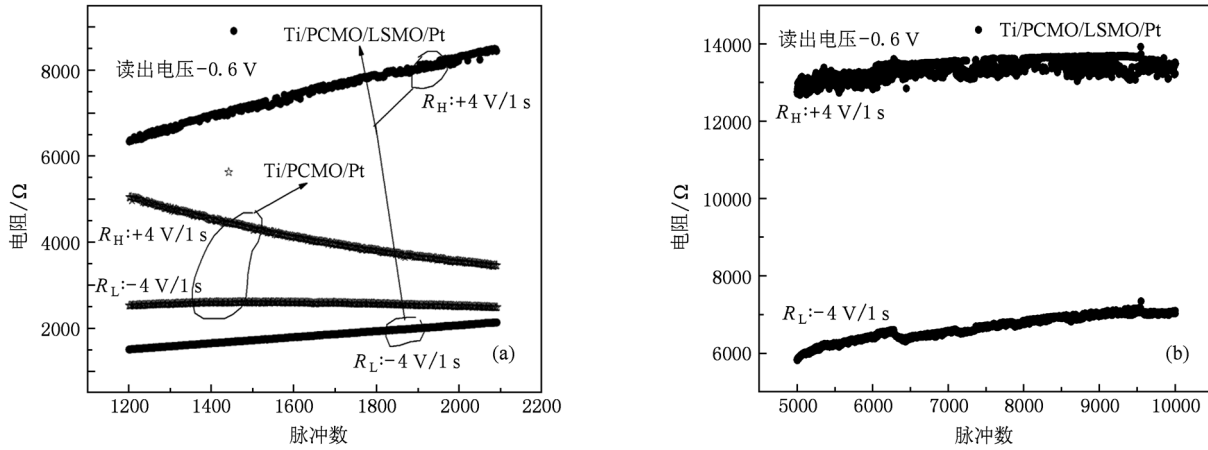


图 3 (a) Ti/PCMO/Pt 和 Ti/PCMO/LSMO/Pt 异质结的 EPIR 特性; (b) Ti/PCMO/LSMO/Pt 异质结正负偏压循环测试 1×10^4 次的 EPIR 特性. 施加脉冲电压为 +4 V/ -4 V, 脉冲宽度为 1 s, 读出电压为 -0.6 V

Hasan 等人^[18,19]研究发现采用活泼金属做顶电极时,金属越活泼,器件的电阻转变速度越慢,越容易出现疲劳现象. 这可能是由于越活泼的金属作电极时,形成稳定的金属氧化层越厚,损耗的 O^{2-} 越多. Ti/PCMO/Pt 器件中采用活泼金属 Ti 为顶电极, PCMO 中的 O^{2-} 在外场作用下向 Ti 电极迁移,在 Ti/PCMO 界面产生 TiO_x 氧化层,而在反复施加正负偏压的过程中, TiO_x 氧化层在负偏压下不会完全还原为 Ti 与 O^{2-} , 从而使得与 Ti 反应的 O^{2-} 越来越少,造成了 Ti/PCMO/Pt 器件很容易出现阻变的疲劳现象. Ti/PCMO/LSMO/Pt 器件中插入的 LSMO 功能层可以给系统提供更充足的氧离子,起到了类似于 O^{2-} 的储蓄库的作用,在一定程度上弥补了 O^{2-} 在高低阻变过程中发生的损耗,从而改善了器件的疲劳性. 图 3 中我们注意到插入 LSMO 的 Ti/PCMO/LSMO/Pt 异质结的高阻态的电阻值随转变次数的增多首先出现增大的趋势而后趋于稳定值.

我们认为这是由于反复阻态转变时在 Ti/PCMO 界面形成的 TiO_x 在负偏压下还原不完全导致的. 在经过多次循环后,当正偏压下形成的 TiO_x 与负偏压下被还原的 Ti 和 O^{2-} 达到平衡时,高阻态的阻值趋于稳定值,电阻转变率保持稳定.

4. 结 论

与 $Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/Pt$ 相比,插入 LSMO 的 $Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3/Pt$ 异质结具有优异的阻变特性,其电阻转变比率和疲劳性得到了很大提高. 电阻转变比率的提高主要归因于 LSMO 功能层的引入克服了 PCMO 与底电极 Pt 直接接触而形成界面缺陷这一弊端,同时在电阻转变过程中 LSMO 功能层起到了氧离子的储蓄库的作用,因而同时改善了器件的电阻转变比率和电阻转变的疲劳性.

[1] Nian Y B, Strozier J, Wu N J, Chen X, Ignatiev A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146403
 [2] Szot K, Speier W, Bihlmayer G, Waser R 2006 *Nat. Mater.* **5** 312

[3] Shang D S, Wang Q, Chen L D, Dong R, Li X M, Zhang W Q 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245427
 [4] Shen W, Dittmann R, Breuer U, Waser R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 222102

- [5] Sun B, Liu Y X, Liu L F, Xu N, Wang Y, Liu X Y, Han R Q, Kang J F 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 061630
- [6] Chang S H, Lee J S, Chae S C, Lee S B, Liu C, Kahng B, Kim D W, Noh T W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 026801
- [7] Gang J L, Li S L, Meng Y L, Zhao L, Liang X J, Chen D M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5730 (in Chinese) [刚建雷、黎松林、孟洋廖、昭 亮、梁学锦、陈东敏 2009 物理学报 **58** 5730]
- [8] Shang D S, Chen L D, Wang Q, Yu W D, Li X M, Sun J R, Shen B G 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 063511
- [9] Chen S S, Yang C P, Deng H, Sun Z G 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3798 (in Chinese) [陈顺生、杨昌平、邓 恒、孙志刚 2008 物理学报 **57** 3798]
- [10] Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2749
- [11] Shono K, Kawano H, Yokot T 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 055002
- [12] Kawano H, Shono K, Yokotal T, Gomi M 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 101901
- [13] Li S L, Liao Z L, Li J, Gang J L, Zheng D N 2009 *J. Phys. D* **42** 045411
- [14] Liao Z L, Wang Z Z, Meng Y, Liu Z Y, Gao P, Gang J L, Zhao H W, Liang X J, Bai X D, Chen D M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 253503
- [15] Chang W Y, Liao J H, Lo Y S, Wu T B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 172103
- [16] Yang W M, Peng G, Li J J, Yu J 2008 *J. Huazhong Univ. Sci. Tech.* **36** 56 (in Chinese) [杨卫明、彭 刚、李建军、于 军 2008 华中科技大学学报 **36** 56]
- [17] Yang R, Li X M, Yu W D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 072103
- [18] Hasan M, Dong R, Choi H, Yoon J, Park J B, Seong D J, Hwangb H 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** 239
- [19] Hasan M, Dong R, Choi H J, Lee D S, Seong D J, Pyun M B, Hwangb H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202102

Improvement of resistive switching in Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/Pt heterostructures*

Wang Zhong-Wei Zhang Jian Li hong-Wei Dong Chun-Ying Zhao Jing Zhao Xu Chen Wei[†]

(College of Physics Science and Information Engineering, Hebei Normal University, Department of Physics

and Hebei Advanced Thin Film Laboratory, Shijiazhuang 050024, China)

(Received 31 December 2010; revised manuscript received 24 February 2011)

Abstract

Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt and Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/Pt heterostructures are prepared using a pulsed laser deposition (PLD) technique, and the resistive switching of the heterostructures is investigated. The Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/Pt heterostructure, which has a La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ modulation layer, shows superior characteristics of resistive switching. In particular, the switching ratio and the fatigue properties are improved greatly in this heterostructure. The mechanism of resistive switching in Ti/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/Pt heterostructure is also discussed in this paper.

Keywords: electric pulse induced resistive switching, ratio of resistance change, fatigue properties

PACS: 73.40.RW, 73.90.+f

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (Grant No. E2008000194) and the Science Foundation of Hebei Education Department (Grant No. 2009133).

[†] Corresponding author. E-mail: chen07308@mail.hebtu.edu.cn