

Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 界面电阻翻转效应的低频噪声分析\*王爱迪<sup>1)2)</sup> 刘紫玉<sup>3)</sup> 张培健<sup>3)</sup> 孟洋<sup>3)</sup> 李栋<sup>3)</sup> 赵宏武<sup>3)†</sup>

1) (北京矿冶研究总院, 北京 100160)

2) (北矿新材料科技有限公司, 北京 102206)

3) (北京凝聚态物理国家实验室, 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2013年5月7日收到; 2013年6月19日收到修改稿)

本文研究了 Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 三明治结构中的双极电阻翻转效应, 观察到高、低阻态的电阻弛豫现象. 低频噪声测量表明高、低阻态的电阻涨落表现出  $1/f$  行为. 对比试验表明, 高阻态的低频噪声来源于反向偏置肖特基势垒和氧空位的迁移, 强度较大, 低阻态的噪声则源于类欧姆接触底电极区域的氧空位迁移导致的载流子涨落, 强度较低. 同时, 界面上氧空位浓度的弛豫导致了高、低阻态的弛豫过程.

关键词: 电阻翻转效应, 低频噪声, 氧空位

PACS: 72.20.-i, 71.30.+h, 73.50.Td

DOI: 10.7498/aps.62.197201

## 1 引言

在外加电场作用下, 金属/氧化物/金属三明治结构的电阻可在高低阻态之间实现可逆翻转, 称为电阻翻转效应<sup>[1-5]</sup>. 由于具有优良的信息存储特性, 被人们认为是下一代高密度非易失性存储器的有力候选者. 电阻翻转效应一般表现为单极和双极翻转两种现象, 人们对其物理过程做了不同的模型解释<sup>[3,6-9]</sup>, 其中包括: 电场诱导的导电熔丝的破缺和形成, 肖特基势垒, 空间电荷限制电流模型, 氧化还原反应, 氧空位的诱捕和释放等等. 随着研究的深入, 人们越来越倾向于认为电阻翻转效应是器件局部微结构变化引起的一种电阻转变<sup>[4,9]</sup>, 而发生这些变化的微观尺寸常常只有纳米量级, 由于实验手段的限制, 通常无法在电阻转变过程中实时原位观测器件内部结构的微观变化. 另外, 研究中经常观察到电阻转变的不稳定现象<sup>[10-14]</sup>, 电阻翻转会出现比较大的涨落, 但涨落的原因是由于载流子的涨落, 还是离子的迁移, 或者是缺陷陷阱与载流子相互作用等, 这些问题尚未阐明. 另一方面, 从应用的角度而言, 器件发生电阻翻转时的电流涨落

可以反应出导电通道的一些性质, 例如, 除热噪声和散粒噪声之外在低频范围内会产生  $1/f$  噪声, 可以揭示出导电通道内相关缺陷分布的信息<sup>[15-18]</sup>, 同时, 器件的电子噪声也是检验电子器件质量和可靠性的一个关键指标. 在以前的工作中<sup>[19]</sup>, 我们研究了 Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 体系高、低阻态下热电 Seebeck 系数随温度的变化关系, 通过对比实验发现电阻转变过程只发生在底电极与钛酸锶界面附近的区域内. 在本工作中, 我们利用低频噪声测量技术研究了 Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 三明治结构的双极电阻转变过程中的弛豫过程和低频噪声特征, 发现氧空位的迁移和反向偏置的肖特基势垒的存在是导致弛豫和  $1/f$  噪声的主要原因.

## 2 实验

实验中所用的 SrTiO<sub>3</sub> 样品为商用 0.7%Nb 重量掺杂 SrTiO<sub>3</sub>(001) 基片 (10 mm × 10 mm × 0.5 mm)<sup>[19]</sup>. 溅射沉积系统为 Kurt J. Lesker 公司的 PVD 75, 本底真空为  $6 \times 10^{-8}$  Torr (1 Torr =  $1.33 \times 10^2$  Pa), 沉积 SiO<sub>2</sub> 时采用射频溅射方式生长, 溅射工作气体 (Ar) 的气压为 3 mTorr.

\* 国家重点基础研究发展规划项目 (批准号: 2009CB930803, 2013CB921700) 和国家自然科学基金 (批准号: 10834012) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: hwzhao@iphy.ac.cn

首先在 SrTiO<sub>3</sub> 两面生长了 40 nm 的 SiO<sub>2</sub> 作为绝缘支撑层, 并通过标准的紫外光刻工艺在 SiO<sub>2</sub> 绝缘层上形成 80 μm × 80 μm 的方形孔洞. 然后利用直流磁控溅射的方法在孔洞中填充 Au 电极, 使得 Au 电极和孔洞中露出的 SrTiO<sub>3</sub> 相接触, 再用速干银胶粘合金线引出电极. 采用 Keithley 公司的 2400 源表, 通过直流模式和常规两端法方式测量电流-电压曲线, 测量顺序按 0 → V<sub>max</sub> → 0 → -V<sub>max</sub> → 0 进行, 其中一端电极接地(底电极), 另一端施加电压. 噪声测量是在密封良好的铜盒内进行, 可以避免外界工频电磁波及其他噪声的干扰, 采用我们自行搭建的微弱信号放大-采集系统来实现: 器件在一个纯净的直流偏置电压下产生电流, 经过一个极低噪声前置放大器 DPLCA-200 后, 利用 National Instruments 公司的 DSA4461 数据采集卡采集时域信号, 经过信号处理后 (FFT) 得到噪声的功率谱.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 电阻翻转特性

在样品形成稳定的电阻翻转特性之前必须先经历 forming 过程, 一般是从 0 V 开始施加负向电压, 逐渐增加扫描电压到 -15 V 左右, 同时设置适当的限制电流 (50 mA). 当负向电压增加到一定大小时, 器件电流会迅速急剧增大, 器件由初始状态转变到低阻状态, 表示 forming 完成. 增加正向扫描电压到转变阈值时 (1.8 V 左右) 器件由低阻态向高阻态转变, 当扫描电压反向增加到 -1.5 V 左右时, 器件重新向低阻态转变, 如图 1 所示. 当样品最终达到稳定后, 对样品连续进行 50 次 I-V 测量, 基本重复的实验结果表明其具有稳定、良好的双极转变特性. 进一步, 我们进行了电极对比实验<sup>[19]</sup>, 结果发现在电阻翻转过程中, 只有底电极界面附近的电阻发生了变化, 而顶电极附近的界面以及块体的整体电阻没有发生改变, 即电阻翻转主要发生在底电极界面上.

#### 3.2 高低电阻态弛豫特性

我们测试了刚完成 forming 过程的 Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 样品的电阻保持特性, 如图 2 所示. 在测试中, 我们用电压幅度为 0.2 V、宽度为 25 ms 的电脉冲来连续测量样品的高、低电阻, 为了防止连续测量对样品产生热效应积累, 我们分别测量了

间隔时间  $t$  在 500 s 至 100 ms 范围内测量电脉冲对样品电阻弛豫过程的影响, 通过对比测量最终确定测试的脉冲间隔设置为 5 s. 图 2 表明, 在进行测试的 500 s 之内, 低电阻和高电阻均出现弛豫过程, 低电阻由最初的 500 Ω 增加到将近 1 kΩ, 而高电阻则从 MΩ 量级下降到了 10<sup>4</sup> Ω 的量级. 很明显, 相对于低电阻来说, 高电阻的变化幅度更大. 随着保持性测量的进一步进行, 样品的电阻会渐渐趋于稳定. 这种弛豫现象与文献中报道的具有电阻转变效应的材料的电阻值随时间弛豫的现象相似<sup>[11-14]</sup>.

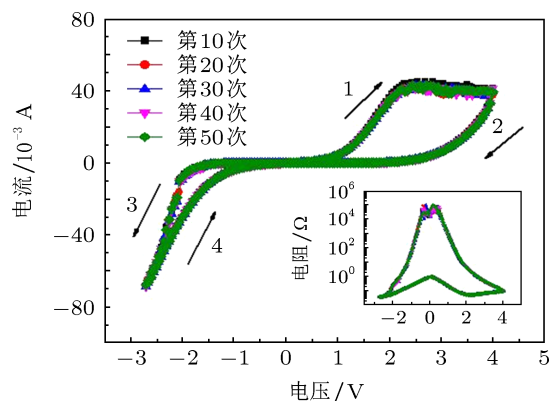


图 1 Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 的稳定电阻翻转特性

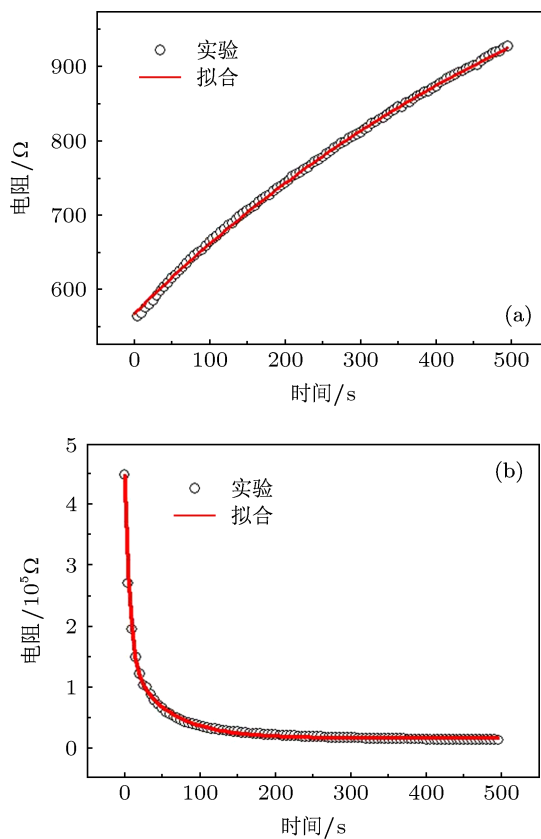


图 2 (a) 低电阻和 (b) 高电阻的保持特性测试及拟合

我们用指数衰减函数对低电阻和高电阻的弛豫过程进行了拟合, 拟合公式如下:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1}, \quad (1)$$

其中  $y_0$  代表初始值,  $A_1$  代表与弛豫相关的系数,  $t_1$  代表弛豫时间, 拟合结果如图 2 所示. 可以看出, 对于高、低电阻的弛豫过程, 利用 (1) 式可以实现对实验数据很好的拟合, 其中, 对低电阻的弛豫过程,  $t_1 = 684.6$  s, 高电阻状态下,  $t_1 = 6.8$  s.

Nian 等人曾经观察到复杂氧化物  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  中电阻的弛豫现象, 并提出氧空位的扩散效应导致了电阻弛豫 [13], Li 等观察到  $\text{Al}/\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pt}$  中低电阻态的弛豫行为, 并归结于在电场作用下氧离子移动导致的低自由能界面  $\text{AlO}_x$  层的缓慢恢复过程 [11], Schulman 等人测量到  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  和  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  中高、低电阻的弛豫现象, 认为除了氧空位的扩散外, 晶界附近的陷阱中心与氧空位的复合和释放也是重要因素 [14]. 在我们的实验中,  $\text{SrTiO}_3$  块体电阻很小, 阻变发生在底电极  $\text{SrTiO}_3/\text{Au}$  界面区域. 在高阻态, 底电极界面是肖特基势垒 [20], 在小电场的驱动下, 会

有一部分氧空位向底电极扩散和聚集, 这样就会引起电阻逐渐减小的弛豫过程, 这种弛豫现象取决于底电极界面的肖特基势垒的高度以及势垒被氧空位扩散的调制行为, 实验表明, 少量的氧空位可以极大地改变高阻态的电阻, 即产生快速弛豫过程; 另一方面, 在低阻态, 大量氧空位对底电极界面肖特基势垒进行了调制, 引起界面肖特基势垒坍塌, 导致底电极界面是类欧姆接触, 而  $\text{SrTiO}_3$  块体和顶电极的电阻都很小, 在小电场的驱动下, 虽然会有一部分氧空位继续向底电极扩散, 但不会引起类欧姆性质的底电极界面电阻的较大变化, 相应的顶电极区域氧空位的减少则引起顶电极区域电阻增加, 从而产生电阻弛豫, 这种变化相对缓慢.

### 3.3 高低电阻态弛豫效应的低频噪声测试

为进一步了解高、低电阻弛豫过程的物理机理, 我们分别测量了处于不同电阻弛豫状态下样品的电流涨落的功率谱密度, 在测量过程中, 对样品施加的偏置电压  $V = 0.1$  V, 前放增益为  $10^5$ .

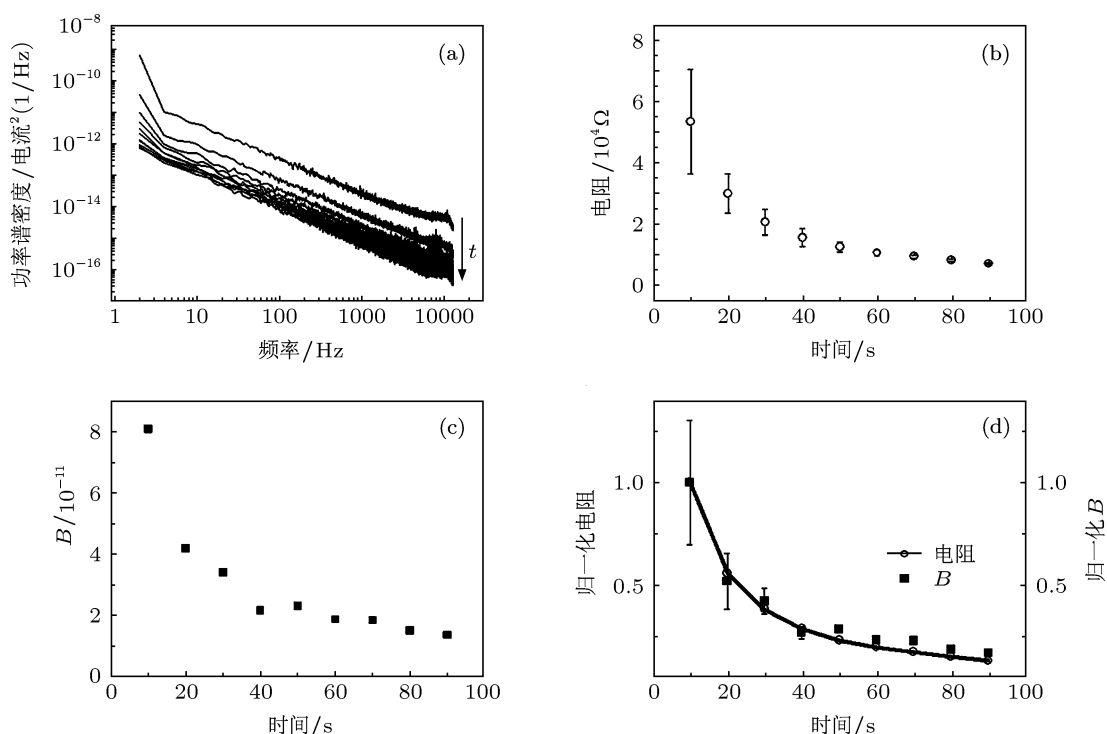


图 3 (a) Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 在高电阻状态下电阻弛豫过程中的低频噪声; (b) 测量噪声过程中样品电阻随时间的弛豫; (c) 噪声参数  $B$  随时间的弛豫; (d) 归一化的电阻和噪声参数  $B$  的弛豫对比

低频噪声信号的功率谱强度一般可以表示为

$$S_I = A + \frac{B}{f^\gamma}, \quad (2)$$

式中,  $S_I(f)$  的单位为  $I^2/\text{Hz}$ ,  $A$  为白噪声的强度,  $B$  为噪声强度参数;  $\gamma$  为频率因子, 是无量纲的常量.

对于高电阻的弛豫过程, 通过对噪声数据进

行分析, 得到如图 3 所示电阻弛豫过程中的低频噪声谱. 可以发现, 在高电阻态随时间的衰减弛豫中 (图 3(b)), 高电阻态的噪声功率谱强度也在逐渐下降 (见图 3(a)), 进一步根据 (2) 式对噪声数据随频率变化关系进行拟合, 发现在高阻态弛豫过程中测量到的噪声频率因子  $\gamma$  分布在 1.106 和 1.014 之间, 说明在弛豫过程中的功率谱密度符合传统的  $1/f$  噪声理论 [21], 这与 Lee 等人分别在 NiO, Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 和 HfO<sub>2</sub> 中观察到的噪声行为是一致的 [17,18,22]. 同时, 如图 3(c) 所示, 在高阻态弛豫过程中, 反应  $1/f$  噪声水平的噪声

强度参数  $B$  也出现了弛豫现象. 我们把电阻的弛豫和  $B$  参数的弛豫进行归一化处理并将两者进行比较, 如图 3(d) 所示, 发现电阻的弛豫曲线和参数  $B$  的弛豫曲线基本重合, 表明高电阻态  $1/f$  噪声幅值的弛豫与电阻的弛豫有相同的来源. 从过去我们的实验中可知 [19], SrTiO<sub>3</sub> 块体的电阻很小, Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 结构中发生电阻转变时电压降主要分布在底电极界面区域, 因此, 我们认为高电阻状态下测量到的  $1/f$  噪声主要是由底电极界面贡献的, 其弛豫过程反应了底电极界面电阻的弛豫.

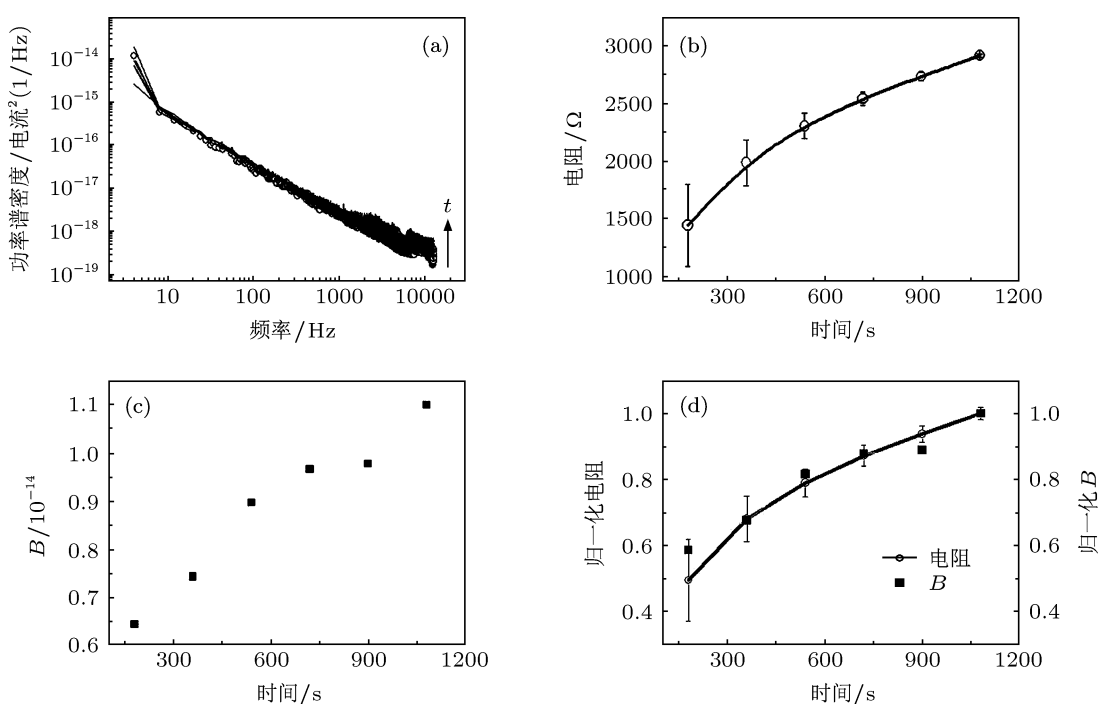


图 4 (a) Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 结构处于低电阻状态下电阻弛豫过程中的低频噪声; (b) 测量噪声过程中样品电阻随时间的弛豫; (c) 噪声参数  $B$  随时间的弛豫; (d) 归一化的电阻弛豫和噪声参数  $B$  的弛豫对比

同样, 我们对低电阻态弛豫过程的实验数据进行了类似的处理和分析, 如图 4 所示. 在弛豫过程中测量到的噪声频率因子  $\gamma$  分布在 1.122 和 1.201 之间, 说明在低电阻弛豫过程中的功率谱密度也表现为  $1/f$  噪声行为. 如图 4(b) 所示, 在噪声测量中, 处于低电阻态的样品电阻一直在弛豫增加, 与此同时, 低电阻态的功率谱密度也相应有所提高 (图 4(a)), 而反应  $1/f$  噪声水平的噪声强度参数  $B$  也出现了增大的弛豫现象如图 4(c) 所示. 通过把低电阻的弛豫和参数  $B$  的弛豫进行归一化处理并将两者进行比较, 发现低电阻的弛豫曲线和参数  $B$  的弛豫曲线基本重合, 如图 4(d) 所示, 说明低电阻态下

$1/f$  噪声幅值的弛豫和电阻的弛豫是同步的. 由于 Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 三明治结构电阻的变化主要来自于底电极界面 [19], 所以, 我们认为低电阻状态下测量到的  $1/f$  噪声及其弛豫过程主要是由底电极界面导致的.

### 3.4 Au/ SrTiO<sub>3</sub>/Au 电阻弛豫机制与 $1/f$ 噪声

从上述讨论和前人工作我们可以知道, 在 Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au 中的电阻翻转主要发生在底电极附近的界面区域, 是通过导电通道的产生和湮没来实

现的, 顶电极界面及  $\text{SrTiO}_3$  类欧姆接触, 高阻态时底电极的肖特基势垒处于反偏状态, 在电场驱动下, 氧空位向底电极扩散引起势垒塌陷, 产生类欧姆接触, 最终导致低阻态. 而在电阻翻转过程中, 高、低电阻态的  $1/f$  噪声的来源及其弛豫行为是不一样的. 首先, 从电阻的弛豫时间来说, 高阻态的弛豫时间明显小于低阻态的弛豫时间, 相差两个量级(图 2); 其次, 在弛豫测量时间范围内, 高阻态的电阻、噪声强度的变化率要高于低阻态(图 3、图 4). 另外, 样品高电阻态的电阻值比低阻态大约两个量级, 但是噪声水平却高约 4—5 个量级, 这些区别意味这高、低阻态的变化虽然都来自底电极界面区域, 但噪声水平却有不同的表现.

Lee 等研究了  $\text{Pt/NiO/Pt}$  的单极电阻翻转过程中的低频噪声行为<sup>[17]</sup>, 认为样品中局域导电通道的渗逾(percolation)现象引起高、低阻态的  $1/f$  噪声, 在低阻态氧空位(氧离子)扩散的贡献是不可忽视的; Park 等人则提出金属/氧化物/金属结构中反偏的肖特基势垒将同样产生  $1/f$  噪声的理论模型<sup>[23]</sup>, 判据之一是高阻态的功率谱密度  $S_f$  正比于  $I^2$ ; Ielmini 和 Lee 等人观察到  $\text{NiO}$  和  $\text{TiO}_x$  中的随机电报信号噪声而非  $1/f$  噪声<sup>[15,16]</sup>; Sasaki 则认为氧空位的迁移(hopping)过程是产生低频噪声的主要根源<sup>[12]</sup>. 在噪声实验中, 我们没有观察到  $\text{Au/SrTiO}_3/\text{Au}$  样品中的随机电报信号噪声. 在高阻态, 底电极界面存在肖特基势垒, 氧空位在电场下发生迁移, 因此, 高阻态的  $1/f$  噪声的来源应该是反偏的肖特基势垒和氧空位迁移导致的载流子涨落共同作用的结果, 因此噪声强度大; 在低阻态, 电极界面处于类欧姆接触, 当对样品施加负向

电压时, 积聚在底电极附近的氧空位向顶电极迁移<sup>[24]</sup>, 底电极界面处的氧空位浓度减小, 且电子填充到大量的陷阱里面成为不可动的载流子, 缺陷陷阱减少, 载流子数目涨落很小, 对应的  $1/f$  噪声幅值较低.

另外, 在电阻的弛豫过程中, 当样品处在高电阻状态的时候, 对应其  $1/f$  低频噪声水平随电阻的弛豫而相对下降, 也就是说, 在高电阻弛豫的过程中, 底电极界面处的缺陷在逐渐减少, 这是由于在高电阻状态下, 底电极附近积累了过多的氧空位<sup>[24]</sup>, 大量氧空位和空气中的氧结合而消失, 使得界面上氧空位的浓度不断减小, 相应的电阻随着时间的增加而逐渐降低. 低电阻的弛豫过程则是相反, 由于底电极附近氧空位浓度很小, 多余的氧离子由于浓度梯度的作用发生扩散, 导致底电极附近氧空位浓度有所增加, 界面上缺陷的浓度也有所增加, 导致对应  $1/f$  低频噪声水平相对升高.

## 4 结论

综上所述, 我们研究了  $\text{Au/SrTiO}_3/\text{Au}$  三明治结构电阻翻转过程中高、低电阻态的弛豫现象和低频噪声特性, 发现底电极界面附近的氧空位的浓度与低频噪声的幅度密切相关, 高阻态的低频噪声来源于反向偏置肖特基势垒和氧空位的迁移, 强度较大, 低阻态的噪声则源于类欧姆接触底电极区域的氧空位迁移导致的载流子涨落, 强度较低. 同时, 界面上氧空位浓度的弛豫导致了高、低阻态的弛豫过程.

- [1] Waser R, Aono M 2007 *Nature materials* **6** 833
- [2] Yang J J, Pickett M D, Li X, Ohlberg D A A, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nanotechnology* **3** 429
- [3] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [4] Strachan J P, Pickett M D, Yang J J, Aloni S, Kilcoyne A L D, Ribeiro G M, Williams R S 2010 *Adv. Mater.* **22** 3573
- [5] Miao F, Yang J J, Borghetti J, Ribeiro G M, Williams R S 2011 *Nanotechnology* **22** 254007
- [6] Valov I, Waser R, Jameson J R, Kozicki M N 2011 *Nanotechnology* **22** 254003
- [7] Strachan J P, Strukov D B, Borghetti J, Yang J J, Ribeiro G M, Williams R S 2011 *Nanotechnology* **22** 254015
- [8] Szot K, Rogala M, Speier W, Klusek Z, Besmehn A, Waser R 2011 *Nanotechnology* **22** 254001
- [9] Kim K M, Jeong D S, Huang C S 2011 *Nanotechnology* **22** 254002
- [10] Pennetta C, Trefan T, Reggiani L 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5238
- [11] Li S L, Liao Z L, Li J, Gang J L, Zheng D N 2009 *Journal of Physics D: Applied Physics* **42** 045411
- [12] Sasaki M, 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 014501
- [13] Nian Y B, Strozier J, Wu N J, Chen X, Ignatiev A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146403
- [14] Schulman A, Rozenberg M J, Acha C 2012 *Phys. Rev. B* **86** 104426
- [15] Ielmini D, Nardi F, Cagli C 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053503
- [16] Lee J K, Lee J W, Park J, Chung S W, Roh J S, Hong S J, Cho I W, Kwon H I, Lee J H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 143502
- [17] Lee S B, Park S, Lee J S, Chae S C, Chang S H, Jung M H, Jo Y, Kahng B, Kang B S, Lee M J, Noh T W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 122112
- [18] Maccaronio V, Crupi F, Procel L M, Goux L, Simoen E, Trojman L, Miranda E 2013 *Microelectronic Engineering* **107** 1
- [19] Zhang P J, Meng Y, Liu Z Y, Li D, Su T, Meng Q Y, Mao Q, Pan X Y, Chen D M, Zhao H W 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 063702
- [20] Shang D S, Sun J R, Shi L, Shen B G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93**

102106

[21] Weissman M B 1988 *Reviews of Modern Physics* **60** 537

[22] Lee M S, Lee J K, Hwang H S, Shin H C, Park B G, Park Y J, Lee J H  
2011 *Japanese Journal of Applied Physics* **50** 011501

[23] Park C H, Lee J H 2012 *Solid-State Electronics* **69** 85

[24] Janousch M, Meijer G I, Staub U, Delley B, Karg S F, Andreasson B  
P 2007 *Adv. Mater.* **19** 2232

# Low frequency noise analysis and resistance relaxation in Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au for bipolar resistive switching\*

Wang Ai-Di<sup>1)2)</sup> Liu Zi-Yu<sup>3)</sup> Zhang Pei-Jian<sup>3)</sup> Meng Yang<sup>3)</sup>  
Li Dong<sup>3)</sup> Zhao Hong-Wu<sup>3)</sup>†

1) (Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100160, China)

2) (BGRIMM Advanced Materials Science & Technology Co., Ltd, Beijing 102206, China)

3) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 7 May 2013; revised manuscript received 19 June 2013)

## Abstract

The resistance relaxation in Au/SrTiO<sub>3</sub>/Au sandwiches with bipolar resistance switching has been investigated by the low frequency analysis. The power spectral density of the conducting current fluctuation in the high resistance state and the low resistance state shows  $1/f$  behaviors. By contrast experiment, the low frequency noise for the high resistance state is ascribed to the Schottky barrier under reverse bias and the oxygen vacancy diffusion, while the noise in the low resistance state is due to the carriers fluctuation arising from the oxygen vacancy migration. The resistance relaxation can be further understood as the diffusion of oxygen vacancies under an electric field.

**Keywords:** resistive switching, low frequency noise, oxygen vacancies

**PACS:** 72.20.-i, 71.30.+h, 73.50.Td

**DOI:** 10.7498/aps.62.197201

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2009CB930803, 2013CB921700), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10834012).

† Corresponding author. E-mail: hwzhao@iphy.ac.cn