

# 点接触金属/ $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ /Pt 结构稳定的 低电流电阻开关特性\*

刚建雷 黎松林 孟 洋 廖昭亮 梁学锦 陈东敏†

(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2009 年 4 月 4 日收到, 2009 年 4 月 20 日收到修改稿)

利用自主开发的导电原子力显微镜控制 Pt/W 探针构成点接触金属/ $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO)/Pt 三明治结构, 对其电流-电压 ( $I$ - $V$ ) 及脉冲诱导电阻开关 (EPIR) 特性进行了研究. 研究发现, 在 10 nA 限流下两种电极对应结构的  $I$ - $V$  都表现出相当稳定的双极性电阻开关特性, 以及大于 100 的电阻开关比. 进一步测试发现, 点接触 W/PCMO/Pt 器件具有在 10 nA 限流下稳定的 EPIR 特性以及 100 pA 限流下重复的双极性电阻开关特性. 此电流比已报道的电流低 3 个数量级, 表明此结构在低功耗存储器件方面的潜在应用. 通过对比样品不同位置、不同限流、不同接触面积点接触 Pt/PCMO/Pt 的  $I$ - $V$  回滞特性, 把点接触器件在低电流下稳定、显著的电阻开关效应归结于小的器件面积导致强的局域电场加强了 O 离子迁移效应.

关键词: 脉冲诱导电阻开关, 电场下氧离子迁移, 电阻开关

PACC: 7340R, 7390

## 1. 引 言

巨电致电阻 (colossal electro-resistance, CER) 效应是指材料在外加电场的作用下电阻会发生巨大的变化, 电阻的这种巨大差异可作为存储器的 0 和 1 状态. 而脉冲诱导电阻开关 (electrical pulse induced resistance switching, EPIR) 效应是指利用电压 (电流) 脉冲控制样品电阻在 0, 1 状态间转变的特性. 2001 年休斯敦大学 Liu 和 IBM 公司 Beck 分别在金属/ $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO)/金属和金属/Si(Cr)ZrO<sub>3</sub>/金属三明治结构中发现了稳定的 EPIR 效应<sup>[1, 2]</sup>. 随后的研究发现, CER 效应和 EPIR 效应 (统称为电阻开关效应) 作为一个普遍的新奇物理现象存在于很多钙钛矿结构的多元氧化物和二元过渡金属氧化物构成的三明治结构中. 金属/氧化物/金属三明治结构中的电阻开关效应因其物理研究上重要性及在非易失性电阻随机存储器 (RRAM) 方面的潜在应用引起了大家越来越多的关注<sup>[3]</sup>. 为了解释电阻开关现象以下几种模型被提出来: 俘获中心对载流子的俘获和去俘获辅助的空间电荷限制电流 (space charge

limited current, SCLC)<sup>[4, 5]</sup>; 电场下导电通道的产生和断开<sup>[6]</sup>; 由于界面缺陷俘获/去俘获载流子导致界面势垒变化<sup>[7]</sup>; 结构发生局域金属绝缘体相变<sup>[8]</sup>; 在电场下 O 离子 (O 空位) 在电场下迁移导致局域 O 离子 (O 空位) 非平衡<sup>[9]</sup>; 以及最近提出的在电场下缺陷的产生和消失<sup>[10]</sup>. 电阻开关效应除了在物理机制上备受关注外, 它在低功耗电阻存储器方面的应用上也引起了大家广泛的研究兴趣, 例如电阻开关器件的低电压、低电流工作特性研究<sup>[11, 12]</sup>. 关于电阻开关器件的尺寸效应的研究 (如  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[13]</sup> 和  $\text{NiO}$ <sup>[14]</sup>) 表明随着器件尺寸的减小工作电流降低. 最近 Schindler 和他的合作者报道了面积 86 nm 的 Ir/SiO<sub>2</sub>/Cu 存储单元由于形成 Cu 正离子导电通道使得电阻开关可以在 10 pA 写电流下工作. 虽然报道的数据噪声比较大, 这一工作仍引起了大家广泛的关注<sup>[12]</sup>. Fujimoto 研究组报道了 Ag 颗粒点接触构成的 Ag/PCMO/Pt 器件表现出优异的电阻开关特性, 然而面接触 Pt/PCMO/Pt 却没有开关特性出现<sup>[15]</sup>. 可以看到无论是关于器件尺寸的讨论还是关于点接触的报道, 减小器件尺寸对于改善器件性能有很大的作用.

\* 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (批准号: KJ951-A1-001) 和国家自然科学基金 (批准号: 90406017, 10427402) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: dmchen@aphy.iphys.ac.cn

导电扫描探针显微镜的导电探针可作为纳米尺寸的点接触金属顶电极,借助显微镜稳定的机械平台可构成稳定的针尖/氧化物/电极三明治结构,通过对导电显微镜的电子控制系统的再开发可方便地进行电阻开关特性的相关测量。

在本文中,利用自主开发的导电原子力显微镜(AFM)可控地形成点接触金属/PCMO/Pt 结构。对其电学特性研究发现,W 和 Pt 探针构成的器件在 10 nA 限流下都具有重复的电阻开关特性。然而点接触 W/PCMO/Pt 器件在 10 nA 限流下具有稳定的 EPIR 特性,以及在 100 pA 限流下具有稳定的电阻开关特性。进一步对 Pt/PCMO/Pt 器件在不同样品位置、不同限制电流以及不同接触面积  $I-V$  回滞特性分析,认为点接触器件稳定的开关特性是由于小接触面积导致强的局域电场加强了 O 离子迁移效应。

## 2. 实验方法

PCMO 薄膜生长在附有 170 nm 的 Pt 底电极的  $\text{Si}(111)$  衬底上。材料制备采用了一套特殊的背对背的磁控溅射生长技术在低衬底温度(小于 400 °C)下完成,此生长工艺可以和现今 CMOS 工艺兼容。图 1(a) 给出制备的 PCMO 薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱,除了底电极 Pt 的(111)峰,PCMO 的(200)(112)也比较强,表明薄膜具有特定生长取向。截面高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)研究结果在内插图中给出,表明 PCMO 为厚度 120 nm 的多晶薄膜。薄膜表面形貌通过自主开发的导电 AFM 进行了表征,如图 1(b)所示。在  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  的区域内表面起伏小于 5 nm。这表明薄膜表面平整,从而保证了针尖和 PCMO 接触的稳定。

电学测试基于自主开发的导电 AFM 在室温下实现。探针采用细金属丝按照化学腐蚀的方法制备,电子显微镜下观测针尖曲率半径小于 50 nm。实验设备如图 2(a) 中内插图所示,AFM 控制电路和测试电路可以方便地进行切换。测试过程如下:首先对样品进行 AFM 表征,选出表面平整的区域,将针尖移到该区域,然后进行悬臂振动幅度和针尖与样品间距的关系(距离谱)测试以判断针尖与样品间距。图 2(a) 给出距离谱测试结果。当振幅不变时表明针尖与样品已经轻轻接触上了(针尖与样品间距为零),在图中用箭头标出。为保证接触的稳定,通过压低针尖在针尖与样品间加一个恒定的压力,压低的区

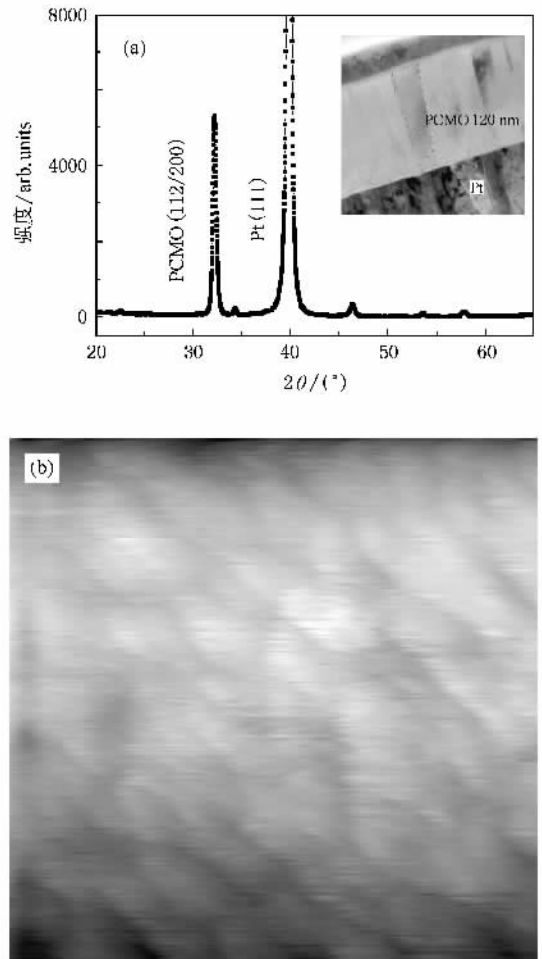


图 1 PCMO 薄膜的 XRD 谱及其表面的 AFM 形貌图 (a)薄膜的 XRD 谱,内插图显示 PCMO 截面 HRTEM 图;(b)表面形貌的 AFM 图像,扫描面积为  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ ,表面起伏小于 5 nm

间在图中用圆圈表示。(对于特定的接触电阻的测试发现电阻值可以保持几分钟不变,表明接触的稳定,保证了测试的可靠性。)然后切换工作模式进行电学测试,包括准直流  $I-V$  和 EPIR 测试。通过对 AFM 电子系统的再开发,即 8 通道 16 位 100 kHz DT9842 数字信号处理(DSP)数据采集卡的模拟输入输出进行编程来进行相关测试。与通常的直流  $I-V$  测试不同,此处采用嵌入式 DSP 系统进行数据采集,可以一次完成设定的采集序列,每个测试数据点的采集时间从 1 ms 到几十毫秒可调。在实验中一次完成曲线三次重复测试,再将数据从 DSP 传回主机显示处理,保证测试结果的重复可靠。EPIR 测量也采用编程采集序列方法实现,时序图在图 2(b) 中画出。一个小的测量偏压(读电压)一直加到样品上,先是正向置位(set)脉冲激励,测量高阻态对应的电流值,然后是负向重置(reset)脉冲激励,测试脉冲过后低

阻态的电流.在测量过程中约定偏压加到探针上,底电极 Pt 接地,  $I-V$  测量顺序按  $0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow -V_{\max} \rightarrow 0$  进行.

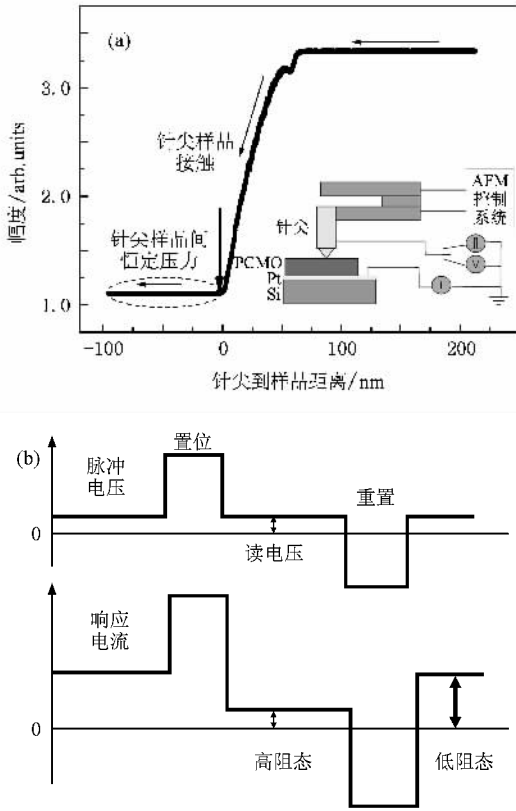


图 2 实验装置及 EPIR 测试 (a)用距离谱测试表征针尖样品间距 内插图为测试实验装置示意图 (b)EPIR 测试的脉冲电压和测量电流的时序图

### 3. 结果与讨论

点接触 Pt/PCMO/Pt 器件的  $I-V$  特性曲线在图 3 中给出.图 3(a)给出器件在扫描电压为 1.8 V 下得到的 6 条  $I-V$  曲线,开关方向用箭头指示.由此可以看到器件  $I-V$  曲线表现出很好的重复性和显著的电阻开关效应.平均 6 条曲线得到偏压在 +0.1 和 -0.1 V 下的电阻开关比分别为 136 和 105.图 3(b)给出扫描电压为 0.8, 1.0, 1.5 和 1.8 V 对应的  $I-V$  特性曲线.由此可以看到,不同扫描电压对应的  $I-V$  曲线特性具有很好的一致性,这也表明器件具有很好的电学稳定性.

利用相同的方法测试了点接触 W/PCMO/Pt 结构的  $I-V$  曲线如图 4 所示.对器件连续进行 80 次  $I-V$  曲线的测试(图中给出第 1, 20, 40, 60 和 80 次的

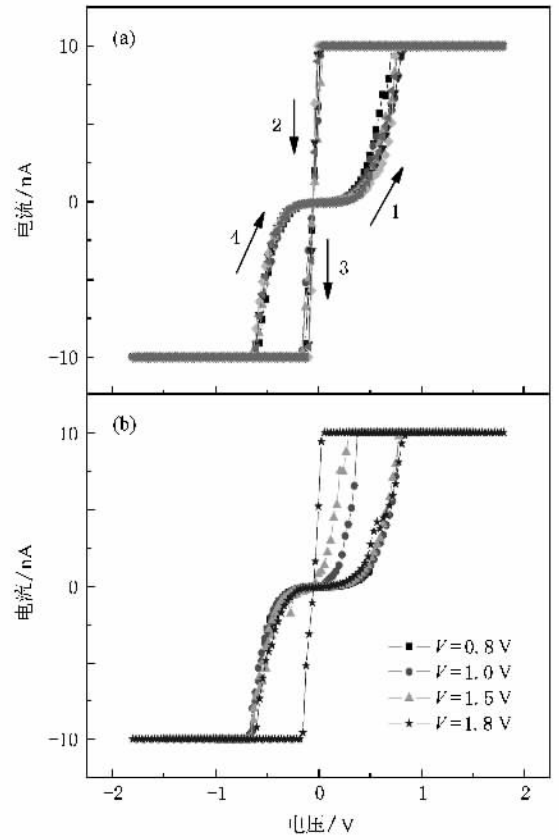


图 3 点接触 Pt/PCMO/Pt 器件在 10 nA 限流下的  $I-V$  曲线 (a) 相同扫描电压下的  $I-V$  曲线 (b)不同扫描电压下的  $I-V$  曲线

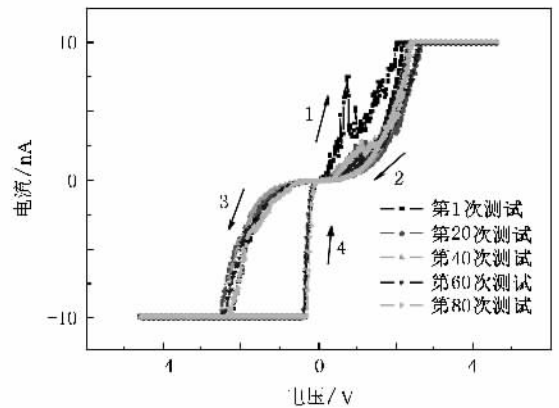


图 4 点接触 W/PCMO/Pt 结构在 10 nA 限流下  $I-V$  曲线

结果),可以看到  $I-V$  曲线首先表现出明显的电阻开关效应(开关方向如图中箭头所示),其次除了正向电压区间在低阻态时噪声相对大些,曲线的其他部分重合得很好.平均 80 条曲线得到负向电压区间在 -0.2 V 偏压下电阻开关比达到 105.由此可知,在如此小的电流下器件  $I-V$  曲线具有很好的重复性以及较大的电阻开关比.

在低工作电流下稳定的 EPIR 效应对于器件应用更有意义,因此测试了点接触 W/PCMO/Pt 器件在 10 nA 限流下 EPIR 效应并在图 5 给出.按图 2(b) 的测试序列进行,读电压为  $-0.2\text{ V}$ ,正向置位脉冲和负向重置脉冲幅度为  $\pm 5\text{ V}$ ,脉冲宽度为  $30\ \mu\text{s}$ ,正负脉冲间隔  $50\ \text{ms}$  用于脉冲诱导电阻的测试.可以看到在正向置位电压脉冲的激励下器件由低阻态变为高阻态,在负向重置电压脉冲激励下器件由高阻态变为低阻态.高低阻态对应的电阻比大于 50,这与从  $I-V$  曲线得到电阻开关比基本一致.

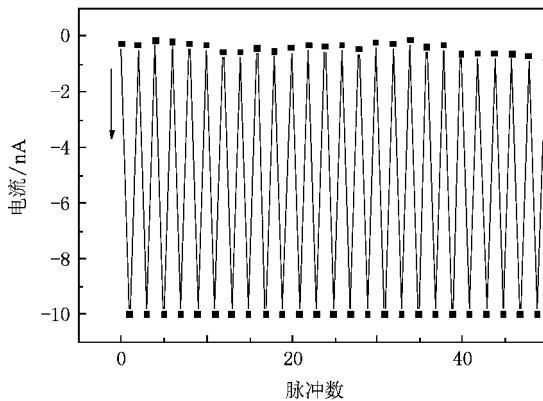


图 5 点接触 W/PCMO/Pt 结构在 10 nA 限流下 EPIR 效应 读电压为  $-0.2\text{ V}$  脉冲宽度为  $30\ \mu\text{s}$  脉冲幅度为  $\pm 5\text{ V}$

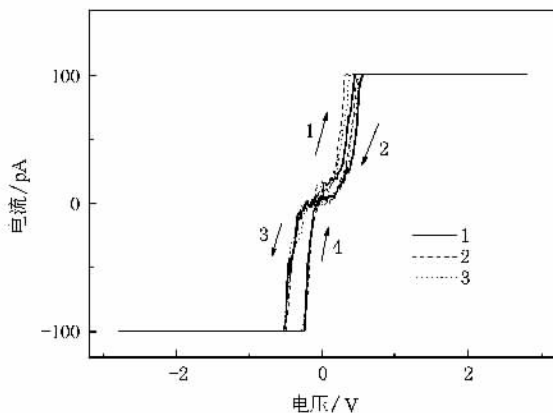


图 6 W/PCMO/Pt 结构在 100 pA 限流下的  $I-V$  曲线

点接触结构的工作电流极限是另外一个有意义的问题,因此进一步测试了 100 pA(仪器测量极限)限流下点接触 W/PCMO/Pt 结构的  $I-V$  特性.图 6 给出在  $\pm 2.8\text{ V}$  扫描电压下的 3 条  $I-V$  曲线,虽然噪声稍大仍可以看到正向电压下  $I-V$  曲线特性有较好的一致性,而在负向电压下曲线重合得很好,这与在 10 nA 限流下负向电压区间  $I-V$  曲线重复性好于正

向的结果一致,这可能与 W 电极的特性有关.平均 3 条曲线得到在  $-0.2\text{ V}$  时电阻开关比为 110.

点接触形成器件结构可以在低电流下稳定工作,下面就不同的工作条件对点接触器件  $I-V$  特性的影响进行一些对比.在 10 nA 限流、相同的接触方式下在样品不同位置可以得到相似特性的  $I-V$  曲线分别在图 7(a)–(c) 中给出,其中每组曲线至少包含 3 次重复测试结果.不同限流下同一位置点接触器件的  $I-V$  曲线在图 7(d)–(f) 中给出.按图 2(a) 描述的探针接触流程形成点接触器件在 100 nA,  $10\ \mu\text{A}$ ,  $100\ \mu\text{A}$  限流下表现出稳定、明显的  $I-V$  回滞特性.图 7(g)–(i) 为在不同样品位置逐渐加大针尖样品作用力以形成较大的接触面积的情况下器件  $I-V$  回滞特性.在大的接触面积的情况下器件  $I-V$  曲线没有表现出明显的电流饱和现象和较小的开关比,这与小接触面积情况下有很大的不同.

接下来对点接触形成的金属/PCMO/Pt 结构稳定重复的电阻开关特性的原因进行讨论.首先,在低电流下稳定的开关特性与电极材料无关.由于形成氧化层增强了活性金属/绝缘层/金属器件电阻开关效应在最近引起了广泛关注<sup>[16–19]</sup>,关于点接触结构活性金属比惰性金属开关效应增强的详细讨论将另文介绍.在本文中活性金属和惰性金属的电阻开关比相当而惰性金属 Pt 器件的稳定性要优于活性金属 W 器件,特别是在正向偏压区间,这显然与活性电极增强电阻开关效应不同,表明有另外的机制导致两种电极稳定的开关效应.图 7(d)–(f) 中在相差三个量级的电流限制下  $I-V$  都表现出稳定重复的开关特性,这表明稳定的开关效应与限流值大小无关.在图 7(a)–(c) 中不同的样品位置  $I-V$  回滞的重复性和稳定性有一定的差异,但是具有相似的特性,说明不同样品点的属性对点接触器件有一定的影响,但不是关键性因素.而在图 7(g)–(i) 中可以看到,在不同接触面积即便在相近的工作电流下器件  $I-V$  回滞表现出巨大的差异.这表明不同的接触方式可能是导致  $I-V$  特性差异的主要原因.点接触构成的器件结构具有较小的金属-PCMO 界面,导致在相同的偏压下强的局域电场.电场下 O 空位的迁移曾经用来解释惰性金属器件的电阻开关效应<sup>[9,11]</sup>,用扫描电压下金属与 PCMO 界面形成活性金属氧化层来解释活性金属器件的电阻开关方向和正向偏压的负微分电阻现象<sup>[16]</sup>.在这里强的局域电场会加强离子迁移和氧化还原效应,进而加大电阻开关效应.这就解释了为什

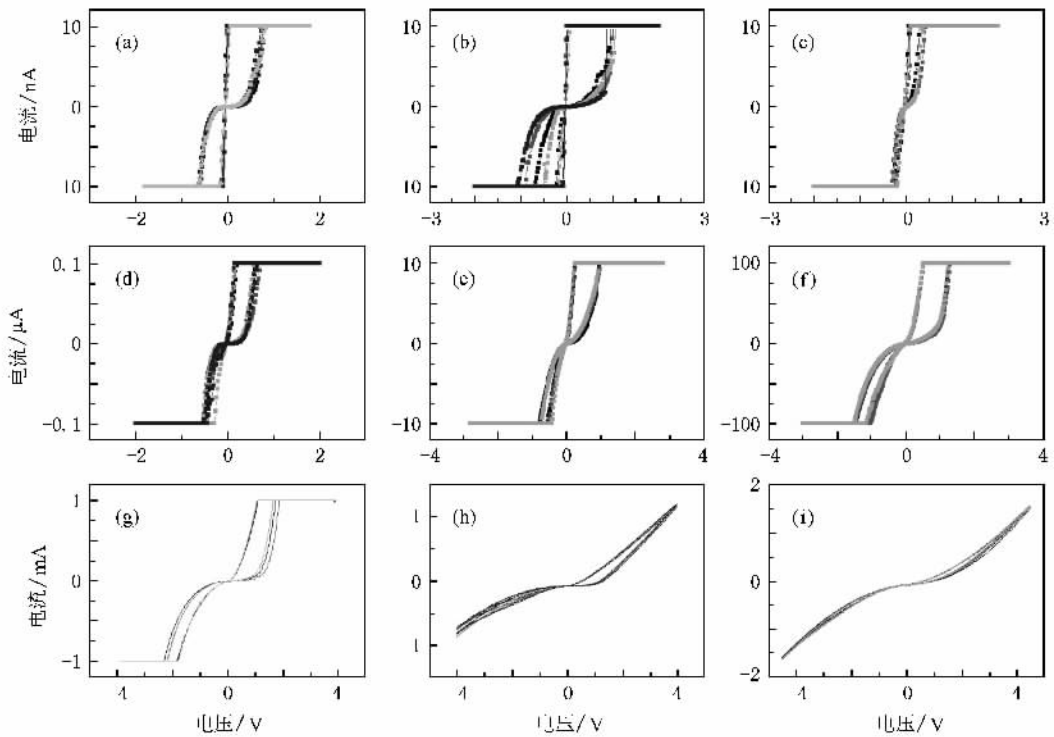


图7 点接触 Pt/PCMO/Pt 结构在不同情形下的  $I-V$  曲线 (a)–(c)表示不同位置 (d)–(f)表示不同限流 (g)–(i)表示不同接触面积

么在 10 nA 下活性和惰性电极对应的点接触器件都表现出稳定显著的开关特性.而活性金属器件  $I-V$  特性的稳定性在正向偏压区负微分电阻附近重合得不好.这可能是相对大的工作电流(如 100  $\mu\text{A}$ )情形,在 10 nA 限流下形成的氧化层不够厚所致.

由上可知,在 100 pA 限流下点接触器件仍表现出重复、显著的电阻开关特性.这比已报道的开关器件工作电流小 3 个数量级.这表明,除了金属阳离子迁移类型的电阻开关器件<sup>[12]</sup>,钙钛矿结构多元氧化物 PCMO 的双极性开关被首次证明了可以在 100 pA 电流下稳定地工作;减小的器件尺寸对于器件集成度、降低器件工作电流具有重要作用.

## 4. 结 论

利用导电 AFM 探针与 PCMO 点接触构成

W/PCMO/Pt 器件,对其  $I-V$  和 EPIR 特性进行了测试.研究发现,在 10 nA 下器件  $I-V$  特性在 80 次测量下具有相当好的重复性、较大的电阻开关比以及稳定的 EPIR 特性.在 100 pA 限流下发现器件仍然有较好的  $I-V$  重复性.作为对比,用相同的方法测试了点接触 Pt/PCMO/Pt 器件的  $I-V$  特性,发现 Pt 电极点接触形成的器件在 10 nA 限流下同样具有很好的  $I-V$  重复性和较大的电阻开关比.对不同样品位置、不同限流、不同接触面积的点接触 Pt/PCMO/Pt 器件  $I-V$  特性研究表明,点接触器件在低电流下稳定、显著的电阻开关特性归结于小的器件尺寸导致强局域电场加强了 O 离子迁移效应.

感谢 4DS 公司提供 PCMO 样品,对本所尚大山博士的有益建议表示感谢.

- [1] Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2749  
 [2] Beck A, Bednorz J G, Gerber C, Rossel C, Widmer D 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 139  
 [3] Waser R, Aono M 2007 *Nat. Mater.* **6** 833

- [4] Odagawa A, Sato H, Inoue I H, Akoh H, Kawasaki M, Tokura Y, Kanno T, Adachi H 2004 *Phys. Rev. B* **70** 224403  
 [5] Shang D S, Wang Q, Chen L D, Dong R, Li X M, Zhang W Q 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245427

- [ 6 ] Kim K M , Choi B J , Hwang C S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242906
- [ 7 ] Sawa A , Fujii T , Kawasaki M , Tokura Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4073
- [ 8 ] Kim D S , Kim T H , Lee C E , Lee Y T 2006 *Phys. Rev. B* **74** 174430
- [ 9 ] Nian Y B , Strozier J , Wu N J , Chen X , Ignatiev A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146403
- [ 10 ] Das N , Tsui S , Xue Y Y , Wang Y Q , Chu C W 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235418
- [ 11 ] Li S L , Gang J L , Li J , Chu H F , Zheng D N 2008 *J. Phys. D* **41** 185409
- [ 12 ] Schindler C , Weides M , Kozicki M N , Waser R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 122910
- [ 13 ] Rossel C , Meijer G I , Brémaud D , Widmer D 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 2892
- [ 14 ] Ahn S E , Lee M J , Park Y , Kang B S , Lee C B , Kim K H , Seo S , Suh D S , Kim D C , Hur J H , Xianyu W X , Stefanovich G , Yin H X , Yoo I K , Lee J H , Park J B , Baek I G , Park B H 2008 *Adv. Mater.* **20** 924
- [ 15 ] Fujimoto M , Koyama H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **91** 223504
- [ 16 ] Li S L , Shang D S , Gang J L , Li J , Zheng D N 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 033710
- [ 17 ] Shono K , Kawano H , Yokota T , Gomi M 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 055002
- [ 18 ] Hasan M , Dong R , Choi H J , Lee D S , Seong D J , Pyun M B , Hwang H S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202102
- [ 19 ] Kawano H , Shono K , Yokota T , Gomi M 2008 *Appl. Phys. Express* **1** 101901

## Reproducible low-current resistive switching of metal/ $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ /Pt junctions with a point-contact top electrode<sup>\*</sup>

Gang Jian-Lei Li Song-Lin Meng Yang Liao Zhao-Liang Liang Xue-Jin Chen Dong-Min<sup>†</sup>

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

( Received 4 April 2009 ; revised manuscript received 20 April 2009 )

### Abstract

Current-voltage ( $I$ - $V$ ) and the electrical pulse induced resistive switching (EPIR) characteristics of metal/ $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ /Pt sandwich structures , where the metal is a point-contact Pt or W electrode , are investigated by using a home-made conductive AFM. The structures with both Pt and W tips behaves as rather reproducible bipolar resistive switching (RS) with an RS ratio larger than 100. However W/ $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ /Pt structures shows EPIR under a compliance current of 10 nA and reproducible bipolar RS under a compliance current of 100 pA , which is about three orders lower than the published values and shows the potential applications in low power memory device. Further analysis of  $I$ - $V$  characteristics at different positions of sample , under different current compliances , with different contact areas of device suggests that an enhanced oxygen vacancy migration due to point contact induced local intense electrical field , gives rise to a stable RS for Pt/ $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ /Pt devices.

**Keywords** : electrical pulse induced resistive switching , oxygen ions drift in the electrical field , resistive switching

**PACC** : 7340R , 7390

<sup>\*</sup> Project supported by the Main Direction Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences ( Grant No. KJXC2-SW-W26 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 90406017 , 10427402 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : dmchen@aphy. iphy. ac. cn