

# HfO<sub>2</sub>/NiO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub> 堆栈的三电阻态开关特性与导电机制\*

陈涛<sup>1)</sup> 张涛<sup>1)</sup> 殷元祥<sup>1)</sup> 谢雨莎<sup>1)</sup> 邱晓燕<sup>1)2)†</sup>

1) (西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

2) (西南大学, 微纳结构光电子学重庆市重点实验室, 重庆 400715)

(2023 年 3 月 7 日收到; 2023 年 4 月 28 日收到修改稿)

采用磁控溅射制备了沿〈100〉晶向择优生长的 NiO<sub>x</sub> 薄膜, 并与多晶 HfO<sub>2</sub> 薄膜组装成 HfO<sub>2</sub>/NiO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub> 堆栈器件, 研究其电阻开关特性和导电机制. 微结构分析表明, NiO<sub>x</sub> 薄膜主要成分为 NiO 和 Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 薄膜整体富含氧空位. HfO<sub>2</sub>/NiO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub> 堆栈器件初期呈现两电阻态的双极性电阻开关特性, 高低电阻比约为 10<sup>5</sup>; 但中后期逐步演变为具有“两级置位过程”的三电阻态开关特性. 器件循环耐受性大于 3×10<sup>3</sup> 个周期, 数据持久性接近 10<sup>4</sup> s. 器件高低电阻态满足欧姆导电机制, 而中间电阻态遵循空间电荷限制电流导电机制. NiO<sub>x</sub> 薄膜中的氧空位导电细丝和上层 HfO<sub>2</sub> 薄膜中的空间电荷限制电流共同作用使得 HfO<sub>2</sub>/NiO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub> 堆栈器件表现出稳定的三电阻态开关特性, 有望应用于多级非易失性存储器和类脑神经突触元件.

**关键词:** HfO<sub>2</sub>/NiO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub> 堆栈, 三电阻态, 两级置位

**PACS:** 84.37.+q, 73.40.Rw, 81.15.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230331

## 1 引言

随着便携式电脑、智能手机与“物联网”科技的深度融合和广泛应用, 人们需求尺寸更小、存储密度更大和读写速度更快的新型非易失性存储器件. 相比铁电随机存储器、磁阻随机存储器和相变随机存储器, 电阻随机存储器 (resistive random access memory, RRAM) 不仅结构简单、功耗低、存储密度高和读写速度快, 而且可利用三维交叠结构提高集成度<sup>[1]</sup>, 适用于下一代非易失性存储器. 其中具有多级存储特性的 RRAM 器件还广泛应用于存算一体型忆阻器、类神经突触传输逻辑电路和类脑神经网络<sup>[2-4]</sup>.

RRAM 核心单元通常为金属-绝缘体-金属三明治结构. 绝缘层电阻在外电场作用下可在两个或多个稳定电阻态之间来回跳变, 人们称之为电阻开

关效应. 从 1964 年首次报道电阻开关效应<sup>[5]</sup>至今, 具有电阻开关效应的材料体系涵盖了大部分金属氧化物, 金属硫化物和部分有机材料, 其中 NiO<sub>x</sub> 是人们最早熟知的一种电阻开关材料. 由于 Ni 原子具有多种化合价态, 因此 NiO<sub>x</sub> 薄膜 RRAM 器件的翻转电压通常弥散性较大<sup>[6]</sup>, 数据持久性和循环耐受性也有待进一步提高<sup>[7,8]</sup>. 在过去的半个多世纪里, 研究者们通过在 NiO<sub>x</sub> 中掺杂各种电化学反应活性材料 (如 Li<sup>[9,10]</sup>, Ti<sup>[11]</sup>, P<sup>[12]</sup>, Mn<sup>[13]</sup>, Cu<sup>[14]</sup>, W<sup>[15]</sup>, Nb<sup>[16]</sup> 等) 改变电阻翻转层载流子浓度; 或者通过插入各种界面缓冲层 (如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[6]</sup>, Ta<sup>[17]</sup>, Pt<sup>[18]</sup>, IrO<sub>2</sub><sup>[19]</sup>, HfO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>, Mg<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>O<sup>[21]</sup>, BaTiO<sub>3</sub><sup>[22]</sup> 等) 改变界面势垒, 有效提高了器件性能. 另一方面, 过渡金属氧化物 HfO<sub>2</sub> 作为一种宽禁带 (5—6 eV) 绝缘材料, 常用于制备互补型金属-氧化物-半导体场效应晶体管的栅极<sup>[23]</sup>. 研究表明, HfO<sub>2</sub> 薄膜也是一种优秀的电阻开关材料, 具有开关速度快、高低电阻比

\* 重庆市自然科学基金 (批准号: cstc2019jcyj-msxm X0451) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qxy2001@swu.edu.cn

大、功耗低和存储数据持久等优点<sup>[24]</sup>. 不仅如此, 其还可用作界面修饰层或缓冲层<sup>[25–28]</sup>提升RRAM器件电阻开关性能. 受此启发, 我们制备了择优取向的 $\text{NiO}_x$ 薄膜, 与 $\text{HfO}_2$ 薄膜组合成 $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$ 堆栈结构. 利用 $\text{HfO}_2$ 绝缘层改变界面势垒并调控 $\text{NiO}_x$ 薄膜的氧空位浓度. 实验发现该堆栈结构在正电压区域内表现出“两级置位过程”, 呈现独特的三电阻态开关特性.

## 2 实验

选p型Si(100)基片(10 mm×10 mm×0.5 mm)为衬底, 用丙酮将其超声清洗干净后浸泡在稀释的HF溶液(HF和 $\text{H}_2\text{O}$ 体积比为1:9)中约2 min, 去除基片表面的 $\text{SiO}_2$ 层; 最后用高纯氮气吹干, 放入基础真空为 $2\times 10^{-4}$  Pa的腔体备用. 实验选用Pt金属靶(99.99%纯度)为溅射源. 为消除Pt靶材中硫杂质在沉积的Pt薄膜表面生成“微孔”缺陷, 在纯Ar气氛中掺入15%分压的氧气, 确保制备的Pt薄膜表面平整致密且具有良好的导电性<sup>[29]</sup>. 在2.7 Pa的 $\text{Ar}+\text{O}_2$ (Ar和 $\text{O}_2$ 流量比为17:3)混合气氛中, 用25 W功率在加热到700 °C的Si基片上直流磁控溅射5 min, 沉积厚约50 nm的Pt薄膜. 然后, 以 $\text{HfO}_2$ 陶瓷靶(99.99%纯度)为溅射源, 在3 Pa纯Ar气氛, 350 °C衬底温度条件下, 用70 W功率在Pt薄膜上射频磁控溅射20 min, 沉积厚约10 nm的第一层 $\text{HfO}_2$ 薄膜. 为提高 $\text{HfO}_2$ 薄膜的结晶度和平整度, 将制备好的样品在3 Pa纯 $\text{O}_2$ 氛围中原位退火30 min. 接下来, 以Ni金属靶(99.99%纯度)为溅射源, 在0.5 Pa的 $\text{Ar}+\text{O}_2$ (Ar和 $\text{O}_2$ 流量比为4:1)混合气氛以及700 °C衬底温度条件下, 用60 W功率在 $\text{HfO}_2$ 薄膜上射频磁控溅射90 min,

紧接着在生长氛围中原位退火30 min, 获得厚约80 nm的 $\text{NiO}_x$ 薄膜. 随后, 在 $\text{NiO}_x$ 薄膜上溅射第二层 $\text{HfO}_2$ 薄膜, 制备条件与制备第一层 $\text{HfO}_2$ 薄膜的条件相同. 最后, 以Ag金属靶(99.99%纯度)为溅射源, 在0.5 Pa纯Ar气氛, 250 °C衬底温度和–100 V偏压条件下, 用25 W功率在覆盖多孔不锈钢模板(孔径为0.2 mm)的样品表面直流磁控溅射10 min, 制备厚约150 nm的Ag电极, 最终得到如图1(a)所示的 $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ 堆栈器件. 以上各制备流程的详细工艺参数见表1.

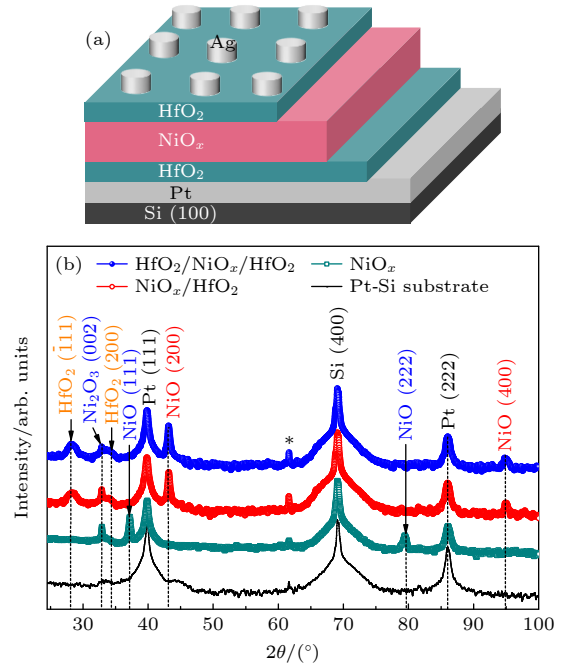


图1 (a)  $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2/\text{Pt-Si}$  堆栈器件结构示意图; (b) 沉积在Pt-Si衬底上的 $\text{NiO}_x$ 薄膜,  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$ 和 $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$ 堆栈样品的XRD谱

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the  $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2/\text{Pt-Si}$  stack; (b) XRD spectra of the  $\text{NiO}_x$  film,  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  and  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  stacks on Pt coated Si (Pt-Si) substrates.

表1  $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2/\text{Pt}$  堆栈器件的制备工艺参数  
Table 1. Preparation parameters of the  $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2/\text{Pt}$  stack.

成分	溅射源 (99.99%纯度)	生长气氛 流量(比)	衬底 温度/°C	溅射方式 功率/W, 偏压/V	生长 时间/min	退火气氛 流量(比)	退火 温度/°C	退火 时间/min
Pt金属层	Pt金属靶	2.7 Pa $\text{Ar}+\text{O}_2$ $\text{Ar}:\text{O}_2 = 17:3$	700	直流 25, 0	5	—	—	—
$\text{HfO}_2$ 薄膜	$\text{HfO}_2$ 陶瓷靶	3 Pa Ar 30 sccm	350	射频 70, 0	20	3 Pa $\text{O}_2$ 30 sccm	350	30
$\text{NiO}_x$ 薄膜	Ni金属靶	0.5 Pa $\text{Ar}+\text{O}_2$ $\text{Ar}:\text{O}_2 = 4:1$	700	射频 60, 0	90	0.5 Pa $\text{Ar}+\text{O}_2$ $\text{Ar}:\text{O}_2 = 4:1$	700	30
Ag电极	Ag金属靶	0.5 Pa Ar 30 sccm	250	直流 25, –100	10	—	—	—

注: sccm为 $\text{cm}^3/\text{min}$ .

在样品表征方面, 分别利用岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) 和 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 表征薄膜晶体结构和化学成分. 利用 JSM-7100F 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 观测薄膜形貌和元素分布. 用 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 观测样品横截面微结构. 最后用 Keithley 2400 型源表测量器件电流-电压 ( $I$ - $V$ ) 和电阻-时间 ( $R$ - $t$ ) 曲线.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 薄膜微结构观测和化学成分分析

图 1(b) 展示了沉积在覆盖 Pt 金属层的 Si 衬底 (Pt-Si) 上的  $\text{NiO}_x$  薄膜,  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  和  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈样品的 XRD 谱. Pt-Si 衬底的 XRD 谱除含有 Si(400) 晶面衍射峰和杂质衍射峰 (星号\* 标记) 外, 还出现了很强的立方相 Pt(111) 和 (222) 晶面衍射峰 (PDF#04-0802), 这表明制备的 Pt 薄膜沿面心立方的  $\langle 111 \rangle$  晶向择优生长. 由于面心立方 NiO 的晶格常数 (约 0.42 nm) 与 Pt 的晶格常数 (约 0.39 nm) 仅相差约 7%, 因此沉积在 Pt  $\langle 111 \rangle$  晶格上的  $\text{NiO}_x$  在晶格应力作用下也主要沿  $\langle 111 \rangle$  晶向择优生长, 所以其 XRD 谱出现了很强的 NiO(111) 和 (222) 晶面衍射峰 (PDF#47-1049). 除此之外, 还可观察到一个较弱的六方相  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (002) 晶面衍射峰 (PDF#14-0481), 这说明沉积在

Pt  $\langle 111 \rangle$  薄膜上的  $\text{NiO}_x$  薄膜主要成分为择优取向的 NiO  $\langle 111 \rangle$  和少量的多晶  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . 沉积在 Pt  $\langle 111 \rangle$  薄膜上的  $\text{HfO}_2$  薄膜 XRD 谱里只有单斜相  $\text{HfO}_2$  ( $\bar{1}11$ ) 和 (200) 晶面衍射包 (PDF#34-0104), 这表明其为单斜相多晶薄膜. 由于单斜相  $\text{HfO}_2$  晶格常数大于 0.51 nm, 与立方相 NiO 的晶格失配度超过 20%, 所以不存在晶格模板效应. 依据能量最低原理, 沉积在  $\text{HfO}_2$  多晶薄膜上的  $\text{NiO}_x$  主要沿表面自由能最低的  $\langle 100 \rangle$  晶向择优生长, 所以  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  和  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈样品的 XRD 谱中除了较弱的  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ (002) 晶面衍射包外, 都出现了很强的 NiO(200) 和 (400) 晶面衍射峰. 这表明沉积在  $\text{HfO}_2$  多晶薄膜上的  $\text{NiO}_x$  薄膜主要为择优取向的 NiO  $\langle 100 \rangle$  和少量的多晶  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .

图 2 为择优取向的  $\text{NiO}_x \langle 111 \rangle$  和  $\langle 100 \rangle$  薄膜表面 SEM 照片. 如图 2(a) 所示,  $\text{NiO}_x \langle 111 \rangle$  晶粒形似三棱锥, 平均棱长约 56 nm. 这些三棱锥形晶粒彼此密排形成致密但凹凸不平的膜面. 而  $\text{NiO}_x \langle 100 \rangle$  晶粒近似为方柱体, 平均边长约 80 nm; 方柱体形晶粒彼此密排形成相对平整的膜面, 但局部区域存在位错缺陷, 如图 2(b) 所示. 图 3(a) 为  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈样品横截面的 SEM 照片, 可以看到清晰的层状堆叠结构. 由于  $\text{HfO}_2$  薄膜太薄 (约 10 nm), 相对较弱的 Hf 元素特征峰被临近位置的 Si 特征峰完全掩盖 (见图 3(b)), 不过探测到了 Hf 元素的原子百分含量, 如图 3(b) 右上插图所示. 由于 SEM 配置的 EDS 分辨率有限, 我们未能得到清晰的 Hf 元素面分布图, Ni 和 O 元素的面分布图也没有呈现出如 Pt 和 Si 元素面分布图那样明显的带状或层状分布, 如图 3(c)–(f) 所示.

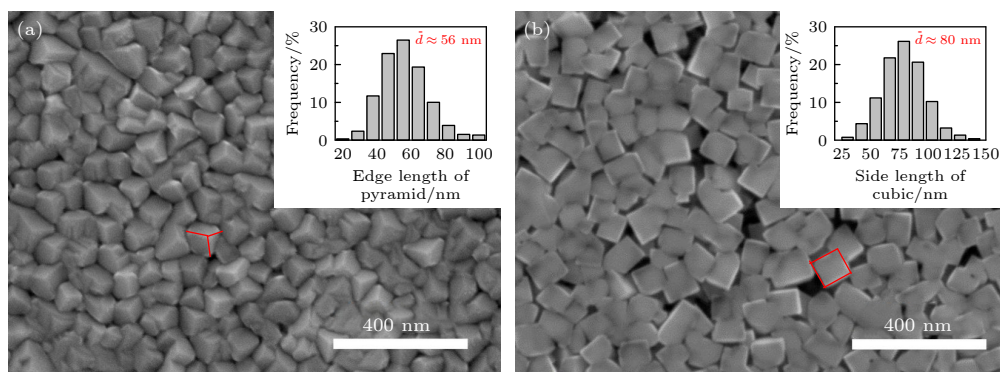


图 2 择优取向的 (a)  $\text{NiO}_x \langle 111 \rangle$  和 (b)  $\text{NiO}_x \langle 100 \rangle$  薄膜 SEM 照片和粒径分布统计图 (右上插图)

Fig. 2. Top-view SEM images and particle size distributions (upper-right insets) of  $\text{NiO}_x$  films with the preferred (a)  $\langle 111 \rangle$  and (b)  $\langle 100 \rangle$  orientations, respectively.



为更清晰地观测  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈样品的界面微结构, 利用 HRTEM 重新观测了其横截面. 如图 4(a) 所示, Pt 金属层、上(下)  $\text{HfO}_2$  和  $\text{NiO}_x$  薄膜层分别厚约 50, 10 和 80 nm. 由于下层  $\text{HfO}_2$  多晶薄膜生长未达到原子级平整度, 所以其上生长的相邻  $\text{NiO}_x$  (100) 晶粒出现了一定角度的倾斜和高低错位, 从而导致  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$  界面并不平直, 而是有一定起伏. 在更高分辨率下观测发现, 起伏较大的局部区域 (红色方框所示) 会出现明显尖角,

如图 4(b) 所示. 通过标度晶面间距, 可以确认上层  $\text{HfO}_2$  薄膜基本沿着  $\text{NiO}_x$  (200) 晶面外延生长. 图 4(c) 为图 4(a) 中  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2/\text{Pt}$  界面局部区域 (白色方框所示) 的高倍数 HRTEM 照片, 可以发现下层  $\text{HfO}_2$  晶粒无明显择优取向, 为多晶薄膜.

为表征  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈中各层薄膜化学成分, 利用 Ar 离子束逐层刻蚀样品 (每次刻蚀 50 s), 然后利用 XPS 探测样品中各元素核心能级结合能值. 所有 XPS 谱均用无定形碳的 C 1s 能级

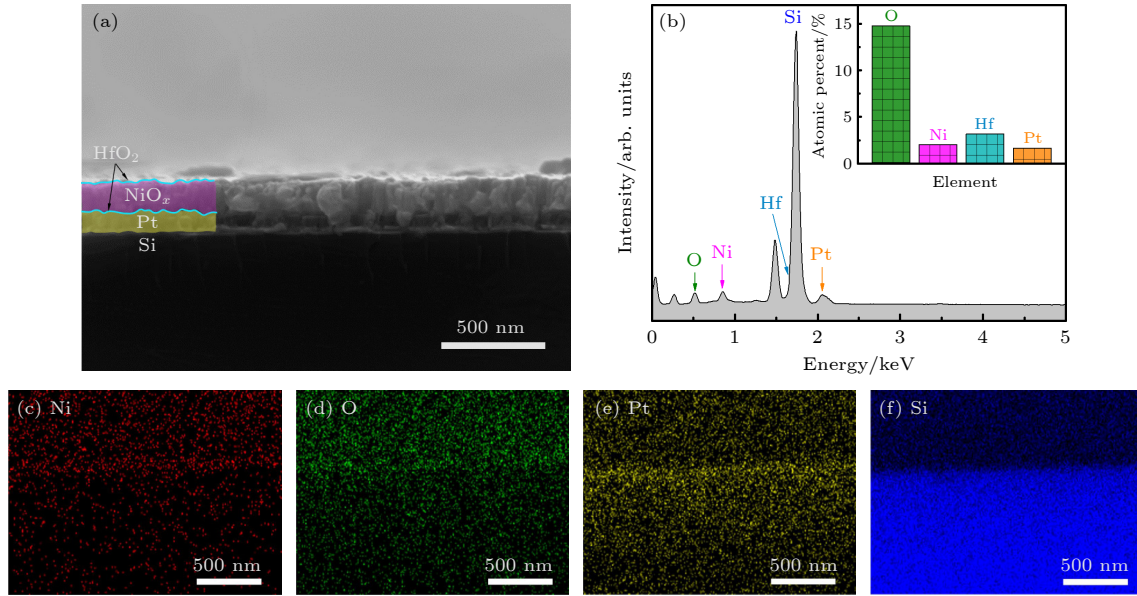


图 3  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈样品横截面的 (a) SEM 照片, (b) EDS 面扫描总谱以及 (c) Ni, (d) O, (e) Pt 和 (f) Si 元素的面分布图. 图 (b) 中插图为 Ni, O, Pt 和 Hf 元素的原子百分含量柱状图

Fig. 3. (a) Cross-sectional SEM image, (b) EDS spectrum, and EDS maps of (c) Ni, (d) O, (e) Pt and (f) Si elements for the  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  stack on the Pt-Si substrate. Inset in Fig.(b) shows the atomic percent of Ni, O, Pt, and Hf elements in the sample.

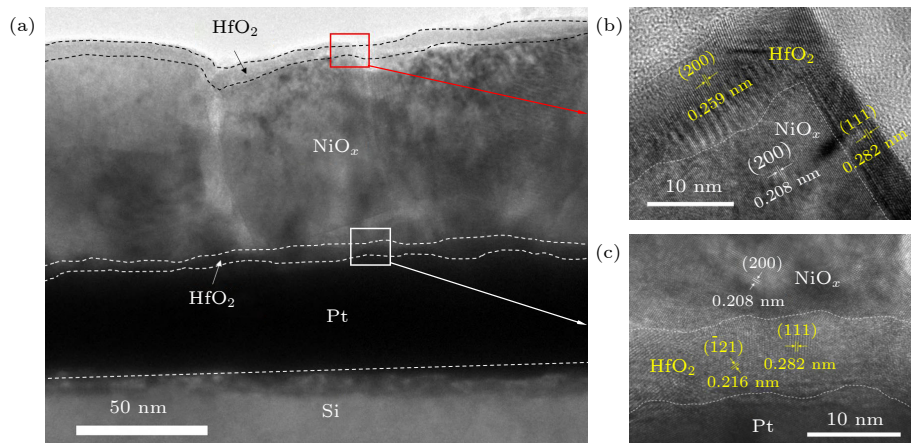


图 4 (a) 沉积在 Pt-Si 衬底上的  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈横截面的 HRTEM 照片; 图 (a) 中的 (b)  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$  界面局部区域 (红色方框标注) 和 (c)  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2/\text{Pt}$  局部区域 (白色方框标注) 的高倍数 HRTEM 照片

Fig. 4. (a) HRTEM images for the cross sectional  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  stack on Pt-Si substrate. Magnified HRTEM images for (b) the  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$  and (c) the  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2/\text{Pt}$  interfaces marked with the red and the white boxes in Fig.(a), respectively.

结合能 (284.8 eV) 进行了荷电效应校正. 图 5 横坐标数字 (0—12) 代表刻蚀次数, 图中曲线分别代表样品中 Hf, Ni, Pt 和 O 的原子百分含量随刻蚀次数的变化. 如图 5 所示, 刻蚀前 O 的原子百分含量最高, 这是因为样品整体都是氧化物, 而且表面存在吸附氧. 前 2 次刻蚀过程中 O 的原子百分含量逐步下降, 但在随后刻蚀过程中不再有明显变化. 这表明第 2 次刻蚀完全去除了样品表面的吸附氧, 并且深入到样品内部. 随着刻蚀次数的增加, Hf 的原子百分含量从最高值逐步下降; 在第 3 次刻蚀后降低到最低水平, 直到第 11 次刻蚀后才有所回升. 而 Ni 的原子百分含量则从零开始逐渐增大, 在第 3 次刻蚀后逐步达到并一直保持较高含量, 直到第 11 次刻蚀过程中才大幅降低. 这表明第 3 次刻蚀到达了上层  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$  界面, 而第 11 次刻蚀到达了下层  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  界面. 相比之下, Pt 的原子百分含量一直几乎为零, 仅在第 12 次刻蚀过程中略有上升, 这表明第 12 次刻蚀已经接近  $\text{HfO}_2/\text{Pt}$  界面.

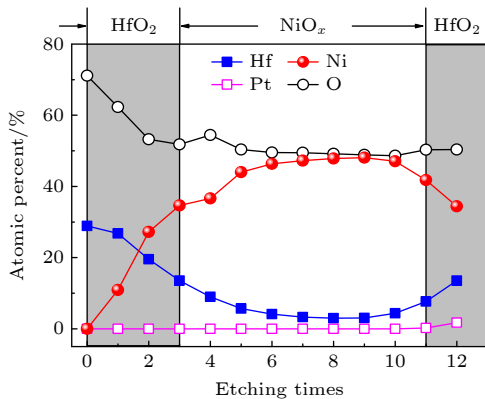


图 5  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈中 Hf, Ni, Pt 和 O 的原子百分含量随刻蚀次数的变化

Fig. 5. Variations of the atomic percent for Hf, Ni, Pt, and O in the  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  stack with etching times.

图 6 展示了样品中 Pt 4f, Hf 4f 和 Ni 2p 核心能级的 XPS 深度剖析谱. 如图 6(a) 所示, 第 12 次刻蚀样品后才探测到较为明显的 Pt 双峰 (Pt 4f<sub>7/2</sub> 主峰结合能约为 71.5 eV), 这表明 Pt 并未扩散进入  $\text{HfO}_2$  薄膜, 也未生成其他化合物. 图 6(b) 为 Hf 4f 的 XPS 深度剖析谱, 分析可知, 样品表面为完全化学配比的  $\text{HfO}_2$  双峰 (Hf 4f<sub>7/2</sub> 主峰结合能约为 18.1 eV); 随着刻蚀深度增加, 逐渐新增氧配比不足的  $\text{HfO}_{x<2}$  双峰 (Hf 4f<sub>7/2</sub> 主峰结合能约为 15.0 eV). 当刻蚀到上层  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$  界面处, Hf

4f 双峰整体偏移到低结合能位置 (Hf 4f<sub>7/2</sub> 主峰结合能约为 17.3 eV), 这表明上层  $\text{HfO}_2$  薄膜从表面到内部逐渐从  $\text{HfO}_2$  变成缺氧的  $\text{HfO}_{x<2}$ . 当刻蚀到下层  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  界面附近, Hf 4f 双峰整体逐步向高结合能位置偏移, 最后回到完全化学配比的  $\text{HfO}_2$  结合能峰位处, 这表明下层  $\text{HfO}_2$  薄膜从上到下逐渐从  $\text{HfO}_{x<2}$  变为  $\text{HfO}_2$ . 综合分析可知,  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈中上 (下)  $\text{HfO}_2$  薄膜主体都为  $\text{HfO}_2$ , 仅在与  $\text{NiO}_x$  薄膜接壤的上 (下) 界面区域含有氧配比不足的  $\text{HfO}_{x<2}$ . 图 6(c) 为 Ni 2p 的 XPS 深度剖析谱, 其 Ni 2p<sub>3/2</sub> 主峰由 P1, P2 和 P3 峰叠加而成, 其中 P1 峰 (~852.9 eV) 属于 Ni<sup>[30]</sup>, P2 峰 (~853.9 eV) 属于 NiO<sup>[31]</sup>, 而 P3 峰 (~856.1 eV) 则属于  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ <sup>[32]</sup>. 整个 Ni 2p 深度剖析谱中始终存在 Ni, 这表明实验制备的  $\text{NiO}_x$  薄膜整体残留 Ni 原子, 即富含氧空位. 图 7 展示了  $\text{NiO}_x$  薄膜区域内 P1, P2 和 P3 峰面积随刻蚀次数的变化趋势. 分析可知, Ni 原子在  $\text{NiO}_x$  薄膜上表面区域含量最高, 然后逐步下降, 在薄膜内部降到最低, 直到下表面区域才略有回升.  $\text{NiO}_x$  薄膜上表面和内部的 NiO 含量无明显变化, 仅在下表面区域略有下降; 而  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  在  $\text{NiO}_x$  薄膜上表面几乎为零, 薄膜内部和下表面则含量较高. 综上所述,  $\text{NiO}_x$  薄膜整体都富含氧空位, 其中上表面区域氧空位含量最高, 下表面区域次之. 这是因为本文实验制备  $\text{NiO}_x$  薄膜选用的是 Ni 金属靶材而不是 NiO 陶瓷靶材, 虽然

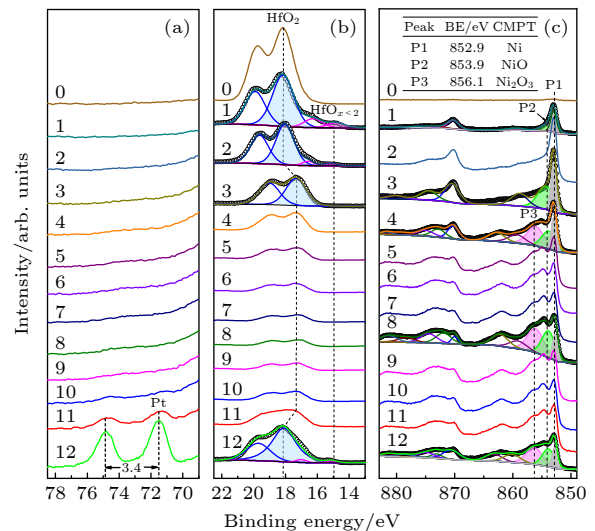


图 6  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈样品的 (a) Pt 4f, (b) Hf 4f 和 (c) Ni 2p 核心能级的 XPS 深度剖析谱

Fig. 6. XPS depth profiles of (a) Pt 4f, (b) Hf 4f and (c) Ni 2p core levels for the  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  stack.

薄膜样品经历了原位高温退火氧化过程, 但依然残留了部分 Ni 原子, 所以  $\text{NiO}_x$  薄膜存在较高浓度的氧空位. 另一方面, 上下界面处的  $\text{HfO}_{x < 2}$  也可能夺取临近  $\text{NiO}_x$  中的氧离子, 从而加剧  $\text{NiO}_x$  薄膜上下表面的缺氧程度.

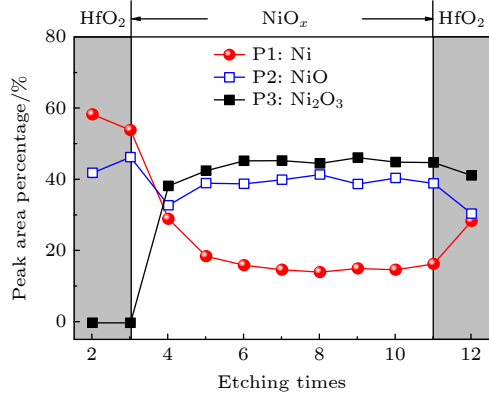


图 7 P1, P2 和 P3 峰面积百分比随刻蚀次数的变化

Fig. 7. Variations of the peak area percentage for P1, P2, and P3 sub-peaks with etching times.

### 3.2 $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$ 堆栈的电阻开关特性

制备了以 Ag 为顶电极, Pt 金属层为底电极,  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈为电阻翻转层的 RRAM 器件, 并在优化的限制电流 (compliance current, CC) 和  $0 \rightarrow +V \rightarrow 0 \rightarrow -V \rightarrow 0$  V 的循环电压扫描条件下表征了器件的电阻开关特性. 如图 8(a) 所示,  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件初期的  $I$ - $V$  回线为传统的双极性电阻开关特性: 器件初始处于高电阻态 (high resistance state, HRS), 当扫描电压增大到约 0.15 V, 器件发生置位 (Set) 过程, 从 HRS 跳变到低电阻态 (low resistance state, LRS). 当电压反向扫描到达 -0.1 V 附近, 器件发生复位 (Reset) 过程, 从 LRS 回到 HRS. 器件在 0.1 V 读取电压下的高低电阻值之比 ( $R_H/R_L$ ) 约为  $10^5$ . 但连续循环电压扫描超过 400 个周期后, 正电压区域内的  $I$ - $V$  曲线逐步从“一级 Set 过程”演变成“两级 Set 过程”: 器件先在 0.15 V 左右发生第一级 Set 过程 (Set1), 从 HRS 跳变到中间电阻态 (intermediate

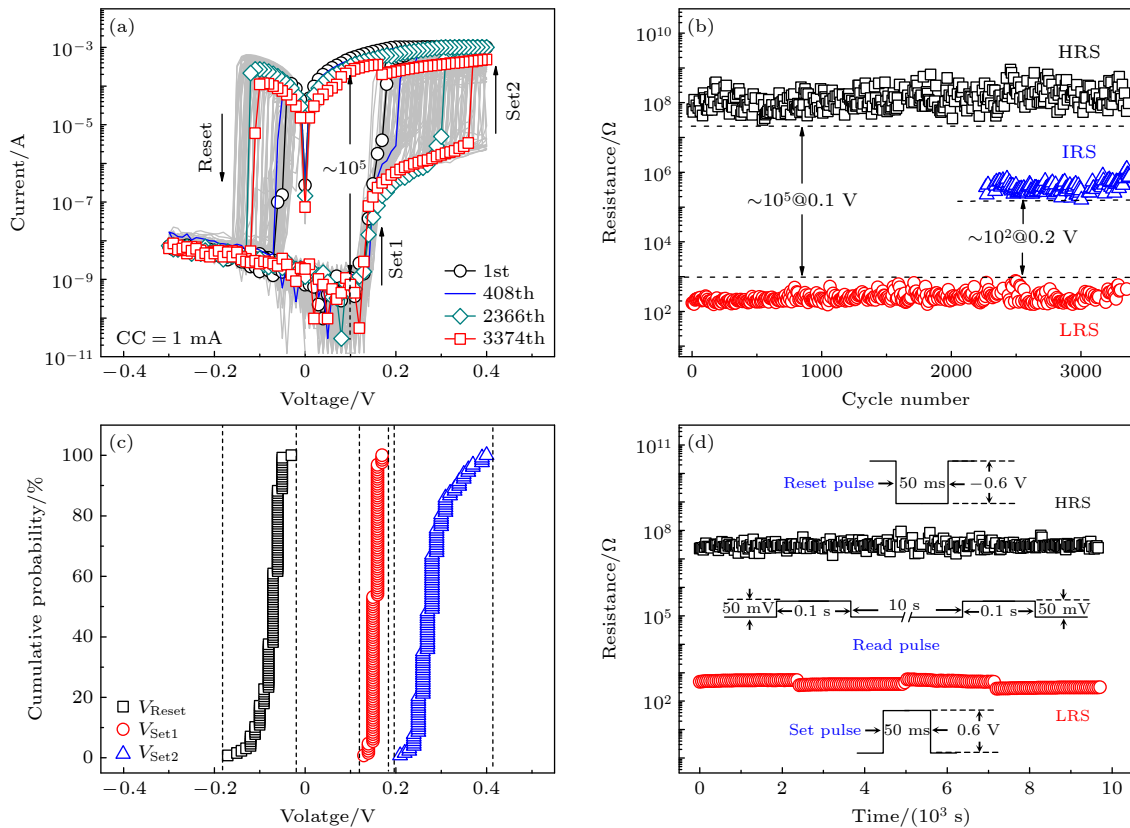


图 8  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件的电阻开关特性 (a)  $I$ - $V$  回线; (b) 0.1 V 电压读取的高电阻态, 中间电阻态和低电阻态阻值随循环周期数的变化; (c)  $V_{\text{Set1}}$ ,  $V_{\text{Set2}}$  和  $V_{\text{Reset}}$  的累积概率分布以及 (d) 器件在高 (低) 电阻态的持续时间

Fig. 8. Resistive switching properties of the  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  stack: (a)  $I$ - $V$  loops; (b) variations of resistance for the HRS, IRS and LRS with the cycle number at the reading voltage of 0.1 V; (c) cumulative probability distributions of  $V_{\text{Set1}}$ ,  $V_{\text{Set2}}$  and  $V_{\text{Reset}}$ ; (d) retention time of the HRS and the LRS.



resistance state, IRS), 并稳定停留在该状态直到扫描电压继续增大到  $> 0.2$  V, 器件发生第二级 Set 过程 (Set2), 从 IRS 跳变到 LRS, 呈现出独特的三电阻态开关特性. 这使得  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件在不同电压下读取的高低电阻值比不同:  $0.1$  V 电压读取的  $R_H/R_L$  约为  $10^5$ , 而  $0.2$  V 电压读取的  $R_H/R_L$  约为  $10^2$ . 值得注意的是, 虽然器件在正电压区域出现了“两级 Set 过程”, 但在负电压区域始终只有一级 Reset 过程. 循环耐受性 (endurance) 测试表明, 器件可稳定循环超过  $3 \times 10^3$  个周期, 如图 8(b) 所示. 接下来, 我们统计了  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件后期稳定发生第一级和第二级 Set 过程的电压 ( $V_{\text{Set1}}$  和  $V_{\text{Set2}}$ ) 以及 Reset 电压 ( $V_{\text{Reset}}$ ) 的累积概率分布. 如图 8(c) 所示,  $V_{\text{Set1}}$  集中分布在  $130\text{--}170$  mV 区域内, 电压弥散性最小; 而  $V_{\text{Set2}}$  分布范围从  $210$  mV 一直延续到  $400$  mV, 电压弥散性最大; 相比之下,  $V_{\text{Reset}}$  的弥散性居于二者之间, 分布在  $-30\text{--}-170$  mV 区域内. 最后, 表征了  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件在断电状态下的数据持久性 (retention). 先用脉冲宽度为  $50$  ms, 幅值为  $0.6$  V 的正 (负) 脉冲方波将器件 Set (Reset). 然后用脉冲宽度为  $0.1$  s, 幅值为  $50$  mV, 脉冲间隔为  $10$  s 的读取脉冲序列 (read pulse) 表征器件的  $R$ - $t$  曲线. 如图 8(d) 所示, 断电后器件停留在 HRS (LRS) 的时间都接近  $1 \times 10^4$  s, 显示出良好的持久性. 表 2 统计了近年文献报道的各种氧化物/ $\text{NiO}_x$  堆栈 RRAM 器件主要的电阻开关参数. 对比可知, 本文实验制备的  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件不仅独具三电阻态开关特性, 而且具有更低的翻转电压

和更小的电压弥散性. 但也应注意到, 相比同期制备的  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈参比器件,  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件的循环耐受性和持久性稍下滑.

### 3.3 $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$ 堆栈器件的导电机理

为探究器件的导电机理, 除了  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件, 我们还分别制备了以  $\text{NiO}_x$  薄膜和  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈为电阻翻转层的参比器件. 先在优化测试条件下表征了三种器件的  $I$ - $V$  回线, 然后在双对数坐标下重新绘制器件 Set 过程前后的  $I$ - $V$  曲线, 最后分段进行线性拟合分析. 如图 9(a) 所示,  $\text{NiO}_x$  薄膜器件初始处于 LRS; 在正电压区域发生 Reset 过程, 负电压区域发生 Set 过程,  $I$ - $V$  回线沿顺时针方向绕行,  $R_H/R_L$  只有约  $10$ , 循环耐受性也  $< 70$  个周期. 这是因为本文制备的  $\text{NiO}_x$  薄膜整体具有较高浓度的氧空位, 器件整体漏电流较大导致的后果. 如图 9(b) 所示,  $\text{NiO}_x$  薄膜器件 Set 过程前后 LRS 和 HRS 的  $I$ - $V$  曲线都满足线性关系 ( $I \propto V$ ), 这表明  $\text{NiO}_x$  薄膜器件遵循欧姆导电机理. 相比之下, 在  $\text{NiO}_x$  薄膜下表面插入  $\text{HfO}_2$  薄膜的  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件初始处于 HRS, 漏电流大幅降低至约  $10$  nA,  $R_H/R_L$  提升到  $> 10^4$ , 循环耐受性接近  $10^4$  个周期, 如图 9(c) 所示. 值得注意的是, 随着循环次数增加, 器件  $R_H$  逐渐变大. 原因是 Ni 原子氧化生成 NiO 的标准吉布斯自由能较低 ( $-211.7$  kJ/mol [34]), 测试过程中裸露在空气中的  $\text{NiO}_x$  薄膜表面 Ni 原子极易与空气中的游离氧发生氧化反应生成 NiO, 从而改善了薄膜表面的缺氧状况, 提高了  $\text{NiO}_x$  薄膜的绝缘性, 因此  $R_H$  随着测试时间推移呈增大趋

表 2 各种氧化物/ $\text{NiO}_x$  堆栈 RRAM 器件的电阻开关性能参数  
Table 2. Resistive switching parameters of RRAM cells based on various oxide/ $\text{NiO}_x$  stacks.

Cell structure	Switching type	$V_{\text{Set}}/\text{V}$	$V_{\text{Reset}}/\text{V}$	$R_H/R_L$	Endurance	Retention/s	Ref.
NiFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{NiO}$ /Pt	Unipolar	2.30—4.20	0.55—1.50	$\sim 1 \times 10^3$	$> 1 \times 10^2$	$1 \times 10^4$	[6]
Pt/ $\text{IrO}_2$ / $\text{NiO}$ / $\text{IrO}_2$ /Pt	Unipolar	1.43	0.41	$> 1 \times 10^2$	$2 \times 10^2$	—	[19]
Ag/ $\text{HfO}_2$ / $\text{NiO}$ /Pt	Bipolar	0.20	-0.20	$> 1 \times 10^3$	$> 5 \times 10^3$	$> 1 \times 10^3$	[20]
Pt/ $\text{NiO}$ / $\text{Mg}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}$ /Pt	Rectifying	—	0.54—0.62	$\sim 1 \times 10^6$	$1 \times 10^2$	$6 \times 10^4$	[21]
Au/ $\text{BaTiO}_3$ / $\text{NiO}$ /Pt	Unipolar	2.00	1.00	—	—	—	[22]
Ag/ $\text{HfO}_2$ /nb- $\text{NiO}$ /Pt	Bipolar	0.16—0.38	-0.19—-0.38	$\sim 1 \times 10^4$	$1.2 \times 10^3$	$> 1 \times 10^4$	[28]
Pt/ $\text{BiFeO}_3$ / $\text{NiO}$ /Pt	Bipolar	1.00—1.50	-0.20—-0.60	$> 10$	30	—	[33]
Ag/ $\text{NiO}_x$ / $\text{HfO}_2$ /Pt	Bipolar	0.12—0.18	-0.02—-0.17	$> 1 \times 10^4$	$\sim 1 \times 10^4$	$> 1 \times 10^4$	Reference cell
Ag/ $\text{HfO}_2$ / $\text{NiO}_x$ / $\text{HfO}_2$ /Pt	Bipolar	Set1: 0.13—0.17	-0.03—-0.17	$\sim 1 \times 10^5$	$> 3 \times 10^3$	$\sim 1 \times 10^4$	This work
		Set2: 0.21—0.40		$\sim 1 \times 10^2$			

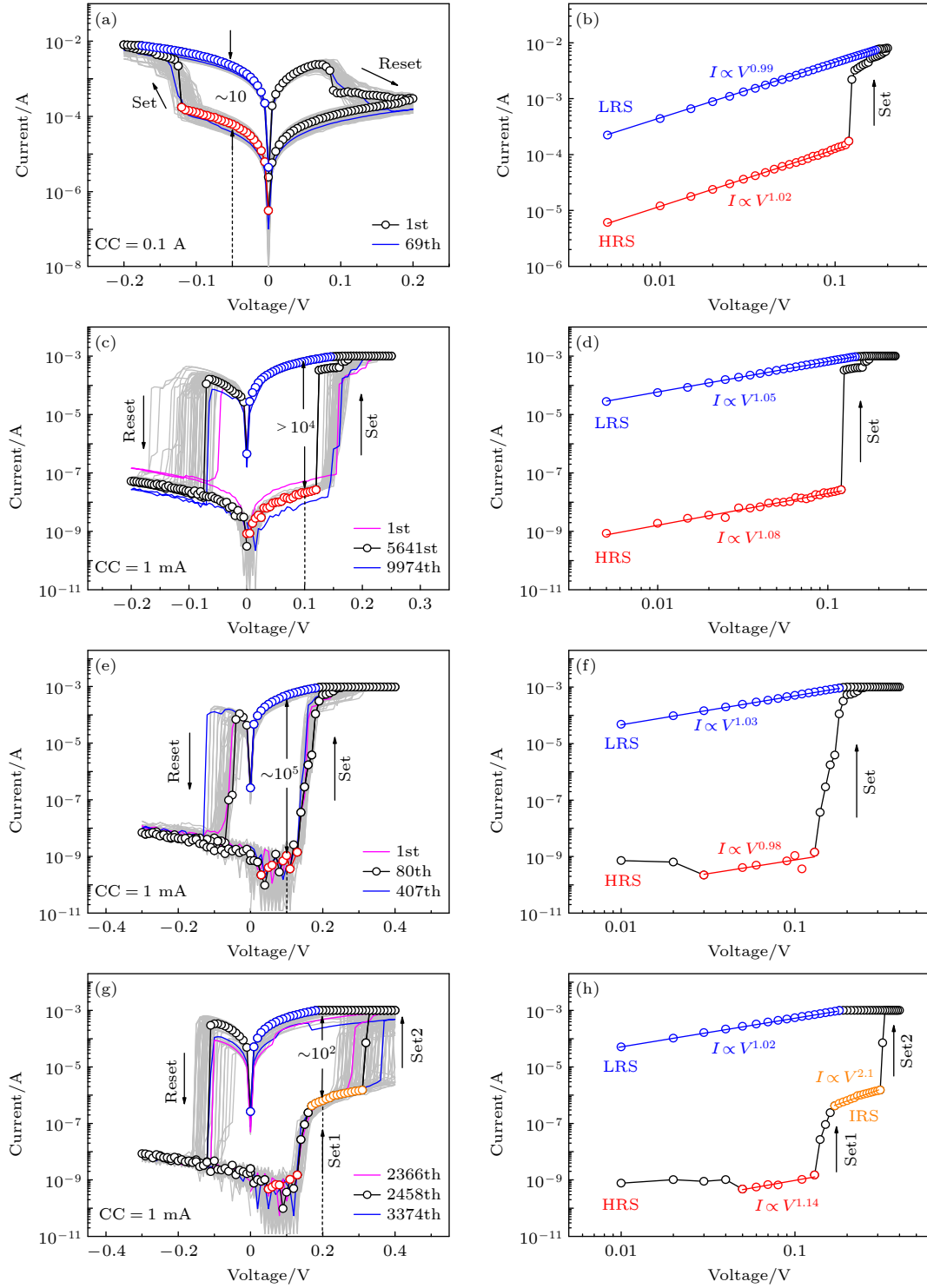


图 9 (a), (b)  $\text{NiO}_x$  薄膜, (c), (d)  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  和 (e)—(h)  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈在对数-线性坐标中的  $I$ - $V$  回线及其在双对数坐标中绘制的 Set 过程附近的  $I$ - $V$  曲线

Fig. 9.  $I$ - $V$  loops in logarithmic-linear scale and replotted  $I$ - $V$  curves in double-logarithmic scale near the Set process of RRAM cells based on (a), (b)  $\text{NiO}_x$  films, (c), (d)  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  and (e)—(h)  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  stacks, respectively.

势. 在双对数坐标中,  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件 Set 过程附近的 HRS 和 LRS 的  $I$ - $V$  曲线也都满足线性关系 (图 9(d)), 这表明  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件也主要遵循欧姆导电机理. 由图 9(e)—(h) 可知,  $\text{HfO}_2/$

$\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件无论初期 (见图 9(e), (f)) 还是中后期 (见图 9(g), (h)) 的 HRS 和 LRS 依然都遵循欧姆导电机理; 但 IRS 的  $I$ - $V$  曲线满足平方关系 ( $I \propto V^2$ ), 遵循空间电荷限制电流导电机理 [35].



综上所述,  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件初期遵循欧姆导电机理, 但中后期同时存在欧姆导电和空间电荷限制电流. 空间电荷限制电流是一种界面效应, 其稳定性不如欧姆导电这种体效应. 当上层  $\text{HfO}_2$  薄膜被击穿, 骤然增大的漏电流将很快导致器件整体被硬击穿, 所以  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  器件整体的循环耐受性和数据持久性比  $\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  参比器件稍微下滑.

### 3.4 $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$ 堆栈电阻开关的微观机制

过渡金属氧化物电阻开关物理机制主要包括导电细丝通道和界面导电机理两大类, 其中导电细丝通道又分为金属离子导电桥<sup>[36,37]</sup>和氧空位 ( $\text{V}_\text{O}$ ) 导电细丝<sup>[38–40]</sup>两种. 由于 Ag 离子质量远大于氧离子 ( $\text{O}^{2-}$ ), 所以其在氧化物薄膜中的迁移率 ( $\sim 2.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[41]</sup>) 小于  $\text{O}^{2-}$  迁移率 ( $\sim 3.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[42]</sup>), 因此通常需要较大的 forming 电压 ( $\sim 3.5 \text{ V}$ )<sup>[43]</sup> 才能形成 Ag 离子导电桥, 而且器件的翻转电压也相对较大 ( $> 1 \text{ V}$ )<sup>[44,45]</sup>. 本文实验虽然选用 Ag 为顶电极材料, 但  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件无需 forming 过程且翻转电压均  $< 0.4 \text{ V}$ ; 在如此低的电压下不排除可能会有少量 Ag 离子扩散进入  $\text{HfO}_2$  薄膜表层, 但还不足以形成贯穿  $\text{HfO}_2$  和  $\text{NiO}_x$  薄膜层的 Ag 离子导电桥. 本文 XPS 分析表明  $\text{HfO}_2$  薄膜仅在与  $\text{NiO}_x$  薄膜接壤的界面区域存在  $\text{HfO}_{x<2}$ , 薄膜主体是完全氧配比  $\text{HfO}_2$ , 因此在低电压下可维持较好的绝缘性, 有效地降低器件漏电流. 而  $\text{NiO}_x$  薄膜整体都缺氧, 上表面区域更是存在大量  $\text{V}_\text{O}$ , 因此更适用  $\text{V}_\text{O}$  导电细丝模型. 当在 Ag 电极施加正电压时,  $\text{NiO}_x$  薄膜中可移动的  $\text{O}^{2-}$  在电场作用下向 Ag 电极漂移, 同时原位生成新的  $\text{V}_\text{O}$ . 随着越来越多的  $\text{O}^{2-}$  从

下往上发生漂移,  $\text{NiO}_x$  薄膜中的  $\text{V}_\text{O}$  浓度增大, 逐渐从下往上堆积形成  $\text{V}_\text{O}$  细丝, 如图 10(a) 所示. 当电压增大到  $V_{\text{Set1}}$ ,  $\text{V}_\text{O}$  细丝在  $\text{NiO}_x$  薄膜中导通, 器件发生 Set1 过程, 从 HRS 跳变到 IRS. 而最初漂移到  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$  界面处的  $\text{O}^{2-}$  由于受到界面势垒阻挡而停止漂移, 逐渐与界面处  $\text{NiO}_x$  薄膜中残留的 Ni 原子发生氧化反应从而逐步改善  $\text{NiO}_x$  薄膜上表面的缺氧程度. 直到持续 400 余次循环后, 界面附近的 Ni 原子被完全氧化成  $\text{NiO}_x$ , 后续漂移到界面处的  $\text{O}^{2-}$  开始逐渐堆积, 如图 10(b) 所示. 当堆积的  $\text{O}^{2-}$  浓度达到隧穿临界值, 且在下一电压达到  $V_{\text{Set2}}$  时,  $\text{O}^{2-}$  突破界面势垒, 隧穿进入上层  $\text{HfO}_2$  薄膜, 形成空间电荷限制电流, 器件发生 Set2 过程, 从 IRS 跳变到 LRS, 如图 10(c) 所示. 当在 Ag 电极加上负电压时, 堆积在  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$  界面处的  $\text{O}^{2-}$  发生反向漂移, 界面处  $\text{O}^{2-}$  浓度降低导致隧穿停止; 与此同时, 漂移回到  $\text{NiO}_x$  薄膜中的  $\text{O}^{2-}$  与导电细丝顶部的  $\text{V}_\text{O}$  复合, 使得导电细丝顶部断裂. 以上两个过程几乎同时发生和进行, 所以器件在负电压区域内的  $I-V$  曲线并未出现稳定的 IRS, 而是直接从 LRS 跳变回到 HRS, 完成 Reset 过程, 如图 10(d) 所示. 在上述过程中, 下层  $\text{HfO}_2$  薄膜层作为绝缘层, 有效地降低了器件漏电流; 而上层  $\text{HfO}_2$  薄膜层通过界面势垒效应参与了器件 Set2 过程, 从而使得器件表现出独特的“两级 Set 过程”.

## 4 结 论

本文分别在 Pt (111) 金属薄膜和  $\text{HfO}_2$  多晶薄膜上磁控溅射制备了沿 (111) 和 (100) 晶向择优取向的  $\text{NiO}_x$  薄膜.  $\text{NiO}_x$  薄膜主要成分为  $\text{NiO}$  和  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , 以及少量的 Ni 原子, 所以薄膜富含氧空位.  $\text{NiO}_x$  (111) 晶粒为三棱锥形,  $\text{NiO}_x$  (111) 薄膜表面致密但

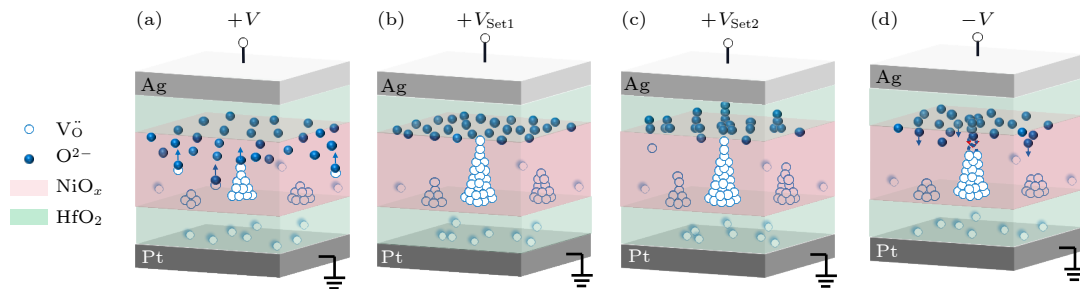


图 10  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  堆栈器件电阻开关微观机制示意图 (a) 扩散过程; (b) Set1 过程; (c) Set2 过程; (d) Reset 过程

Fig. 10. Schematic illustrations of the resistive switching mechanism for the  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  stack in the (a) diffusion; (b) Set1; (c) Set2 and (d) Reset processes.

较为粗糙, 因此器件电阻开关性能较差.  $\text{NiO}_x$  (100)晶粒呈方柱形,  $\text{NiO}_x$  (200)薄膜表面相对平整, 但局部区域存在位错缺陷.  $\text{NiO}_x$  (200)薄膜与  $\text{HfO}_2$ 薄膜组成的  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$  (200)/ $\text{HfO}_2$ 堆栈器件初期表现为传统的双极性电阻开关特性, 0.1 V电压读取的  $R_{\text{H}}/R_{\text{L}}$  约为  $10^5$ , 数据持久性接近  $10^4$  s. 这一时期器件电阻变化主要是因为  $\text{NiO}_x$  (200)薄膜中的  $\text{V}_{\text{O}}$ 导电细丝在周期性外电场作用下导通或断裂. 随着循环次数增加, 漂移到上层  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$ 界面处的  $\text{O}^{2-}$ 将  $\text{NiO}_x$  (200)薄膜上表面处残留的 Ni 原子完全氧化后再逐渐堆积达到临界浓度, 然后在更高的置位电压下克服界面势垒隧穿进入  $\text{HfO}_2$ 薄膜层形成空间电荷限制电流, 使得器件发生第二级 Set 过程, 所以  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$  (200)/ $\text{HfO}_2$ 堆栈器件在正电压区域表现出具有“两级 Set 过程”的三电阻态开关特性. 这种稳定的三电阻态开关特性有望用于制备新型的存算一体忆阻器、可编程逻辑电路和类脑神经突触仿生元件.

## 参考文献

- [1] Lanza M, Sebastian A, Lu W D, Le Gallo M, Chang M F, Akinwande D, Puglisi F M, Alshareef H N, Liu M, Roldan J B 2022 *Science* **376** 1066
- [2] Zhou G D, Ji X Y, Li J, Zhou F C, Dong Z K, Yan B T, Sun B, Wang W H, Hu X F, Song Q L, Wang L D, Duan S K 2022 *iScience* **25** 105240
- [3] Zhou G D, Sun B, Hu X F, Sun L F, Zou Z, Xiao B, Qiu W K, Wu B, Li J, Han J J, Liao L P, Xu C Y, Xiao G, Xiao L H, Cheng J B, Zheng S H, Wang L D, Song Q L, Duan S K 2021 *Adv. Sci.* **8** 2003765
- [4] Zhu W, Guo T T, Liu L, Zhou R R 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 068502 (in Chinese) [朱玮, 郭恬恬, 刘兰, 周荣荣 2021 物理学报 **70** 068502]
- [5] Gibbons J F, Beadle W E 1964 *Solid-State Electron.* **7** 785
- [6] Wang G Y, Hu L, Xia Y D, Li Q, Xu Q Y 2020 *J. Magn. Mater.* **493** 165728
- [7] Xia W Y, Sun X W, Yin Y F, Jia C H, Li G Q, Zhang W F 2020 *AIP Adv.* **10** 105319
- [8] Chu J X, Li Y, Fan X H, Shao H H, Duan W J, Pei Y L 2018 *Semicond. Sci. Technol.* **33** 115007
- [9] Jung K, Choi J, Kim Y, Im H, Seo S, Jung R, Kim D, Kim J S, Park B H, Hong J P 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 034504
- [10] Yuan X C, Wei X H, Dai B, Zeng H Z 2016 *Appl. Surf. Sci.* **362** 506
- [11] D'Aquila K, Liu Y Z, Iddir H, Petford-Long A K 2015 *Phys. Status Solidi RRL* **9** 301
- [12] Lee S, Kim D, Eom H, Kim W B, Yoo B 2014 *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 024202
- [13] Ge N N, Gong C H, Yuan X C, Zeng H Z, Wei X H 2018 *RSC Adv.* **8** 29499
- [14] Li J C, Hou X Y, Cao Q 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 164507
- [15] Kim J, Na H, Lee S, Sung Y H, Yoo J H, Lee D S, Ko D H, Sohn H 2011 *Curr. Appl. Phys.* **11** e70
- [16] Kim J, Lee K, Sohn H 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** H881
- [17] Ma G K, Tang X L, Zhang H W, Zhong Z Y, Li X, Li J, Su H 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 238
- [18] Huang Y C, Chen P Y, Chin T S, Liu R S, Huang C Y, Lai C H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 153106
- [19] Kim D C, Lee M J, Ahn S E, Seo S, Park J C, Yoo I K, Beak I G, Kim H J, Yim E K, Lee J E, Park S O, Kim H S, Chung U I, Moon J T, Ryu B I 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 232106
- [20] Qiu X Y, Wang R X, Zhang Z, Wei M L, Ji H, Chai Y, Zhou F C, Dai J Y, Zhang T, Li L T, Meng X S 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 142103
- [21] Chen X M, Zhou H, Wu G H, Bao D H 2011 *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **104** 477
- [22] Li S, Wei X H, Lei Y, Yuan X C, Zeng H Z 2016 *Appl. Surf. Sci.* **389** 977
- [23] Zhang T, Zhang Z, Chan C H, Li L T, Wei M L, Meng X S, Dai J Y, Qiu X Y 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 305105
- [24] Banerjee W, Kashir A, Kamba S 2022 *Small* **18** 2107575
- [25] Park M, Jeon B, Park J, Kim S 2022 *Nanomaterials* **12** 4206
- [26] Chen Y J, Chang K C, Chang T C, Chen H L, Young T F, Tsai T M, Zhang R, Chu T J, Ciou J F, Lou J C, Chen K H, Chen J H, Zheng J C, Sze S M 2014 *IEEE Electron Device Lett.* **35** 1016
- [27] Yan X Y, Wang X T, Wang D, et al. 2020 *Nanotechnology* **31** 115209
- [28] Yin Y X, Xie Y S, Chen T, Xiang Y J, Zhou K, Qiu X Y 2023 *Appl. Surf. Sci.* **613** 155994
- [29] Qiu X Y, Wang R X, Li G Q, et al. 2017 *Appl. Surf. Sci.* **406** 212
- [30] Kim K S, Winograd N 1974 *Surf. Sci.* **43** 625
- [31] Khan M Q, Ahmad K, Alsalmeh A, Kim H 2022 *Mater. Chem. Phys.* **289** 126463
- [32] Smolarek M, Kierzkowska-Pawlak H, Kapica R, Fronczak M, Sitarz M, Lesniak M, Tyczkowski J 2021 *Catalysts* **11** 905
- [33] Luo J M, Zhang H N, Chen S H, Yang X D, Bu S L, Wen J P 2016 *Chem. Phys. Lett.* **652** 98
- [34] Pan F, Chen C 2014 *Resistive Random Access Memory Materials and Devices* (Beijing: Science Press) p43 (in Chinese) [潘峰, 陈超 2014 阻变存储器材料与器件 (北京: 科学出版社) 第43页]
- [35] Sze S M, Ng K K 2007 *Physics of Semiconductor Devices* (3rd Ed.) (America: John Wiley & Sons, Inc.) p227
- [36] Siddik A, Halder P K, Garu P, et al. 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 295103
- [37] Li Y, Fang P W, Fan X H, Pei Y L 2020 *Semicond. Sci. Technol.* **35** 055004
- [38] Zhang W, Lei J Z, Dai Y X, Zhang X H, Kang L M, Peng B W, Hu F R 2022 *Nanotechnology* **33** 255703
- [39] Li Z H, Li J C, Cui H P 2021 *J. Alloys Compd.* **858** 158091
- [40] Ismail M, Chand U, Mahata C, Nebhen J, Kim S 2022 *J. Mater. Sci. Technol.* **96** 94
- [41] Wang W, Covi E, Lin Y H, et al. 2021 *IEEE Trans. Electron Devices* **68** 4342
- [42] Hong D S, Wang W X, Chen Y S, Sun J R, Shen B G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 113504
- [43] Yuan F, Shen S S, Zhang Z G, Pan L Y, Xu J 2016 *Superlattices Microstruct.* **91** 90
- [44] Razi P M, Angappane S, Gangineni R B 2021 *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* **263** 114852
- [45] Sun B, Zhang X J, Zhou G D, Yu T, Mao S S, Zhu S H, Zhao Y, Xia Y D 2018 *J. Colloid Interface Sci.* **520** 19

# Tri-level resistive switching characteristics and conductive mechanism of $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$ stacks<sup>\*</sup>

Chen Tao<sup>1)</sup> Zhang Tao<sup>1)</sup> Yin Yuan-Xiang<sup>1)</sup>Xie Yu-Sha<sup>1)</sup> Qiu Xiao-Yan<sup>1)2)†</sup><sup>1)</sup> (School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)<sup>2)</sup> (Chongqing Key Laboratory of Micro & Nano Structure Optoelectronics, Southwest University, Chongqing 400715, China)

( Received 7 March 2023; revised manuscript received 28 April 2023 )

## Abstract

With the extensive integration of portable computers and smartphones with “Internet of Things” technology, further miniaturization, high reading/writing speed and big storage capacity are required for the new-generation non-volatile memory devices. Compared with traditional charge memory and magnetoresistive memory, resistive random access memory (RRAM) based on transition metal oxides is one of the promising candidates due to its low power consumption, small footprint, high stack ability, fast switching speed and multi-level storage capacity.

Inspired by the excellent resistive switching characteristics of NiO and  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{NiO}_x$  films are deposited by magnetron sputtering on the Pt(111) layer and the polycrystalline  $\text{HfO}_2$  film, respectively. Their microstructures, resistive switching characteristics and conductive mechanisms are studied. X-ray diffractometer data show the (111) preferred orientation for the  $\text{NiO}_x$  film deposited on the Pt(111) layer but the (100) preferred one for the film deposited on the polycrystalline  $\text{HfO}_2$  layer. X-ray photoelectron depth profile of Ni 2p core level reveals that the  $\text{NiO}_x$  film is the mixture of oxygen-deficient NiO and  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .  $\text{NiO}_x$ (111) films show bipolar resistive switching (RS) characteristics with a clockwise current-voltage ( $I$ - $V$ ) loop, but its ratio of the high resistance to the low resistance ( $R_H/R_L$ ) is only  $\sim 10$ , and its endurance is also poor. The  $\text{NiO}_x$ (200)/ $\text{HfO}_2$  stack exhibits bipolar RS characteristics with a counterclockwise  $I$ - $V$  loop. The  $R_H/R_L$  is greater than  $10^4$ , the endurance is about  $10^4$  cycles, and the retention time exceeds  $10^4$  s. In the initial stage, the  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x$ (200)/ $\text{HfO}_2$  stack shows similar bi-level RS characteristics to the  $\text{NiO}_x$ (200)/ $\text{HfO}_2$  stack. However, in the middle and the last stages, its  $I$ - $V$  curves gradually evolve into tri-level RS characteristics with a “two-step Setting process” in the positive voltage region, showing potential applications in multilevel nonvolatile memory devices and brain-like neural synapses. Its  $I$ - $V$  curves in the high and the low resistance state follow the relationship of ohmic conduction ( $I \propto V$ ), while the  $I$ - $V$  curves in the intermediate resistance state are dominated by the space-charge-limited-current mechanism ( $I \propto V^2$ ). The tri-level RS phenomena are attributed to the coexistence of the oxygen-vacancy conductive filaments in the  $\text{NiO}_x$ (200) film and the space charge limited current in the upper  $\text{HfO}_2$  film.

**Keywords:**  $\text{HfO}_2/\text{NiO}_x/\text{HfO}_2$  stack, tri-level resistive state, two-step setting process

**PACS:** 84.37.+q, 73.40.Rw, 81.15.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230331

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. cstc2019jcyj-msxm X0451).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [qxy2001@swu.edu.cn](mailto:qxy2001@swu.edu.cn)





## HfO<sub>2</sub>/NiO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub>堆栈的三电阻态开关特性与导电机制

陈涛 张涛 殷元祥 谢雨莎 邱晓燕

## Tri-level resistive switching characteristics and conductive mechanism of HfO<sub>2</sub>/NiO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub> stacks

Chen Tao Zhang Tao Yin Yuan-Xiang Xie Yu-Sha Qiu Xiao-Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 148401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230331

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230331>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

变组分Al对HfO<sub>2</sub>阻变特性影响: 第一性原理研究

First principles study of effect of variable component Al on HfO<sub>2</sub> resistance

物理学报. 2019, 68(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181995>

一阶回转曲线图谱法及其在HfO<sub>2</sub>基铁电薄膜极化翻转行为研究中的应用

First-order reversal curve diagram and its application in investigation of polarization switching behavior of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric thin films

物理学报. 2021, 70(12): 127702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210115>

HfO<sub>2</sub>基铁电场效应晶体管读写电路的单粒子翻转效应模拟

Single-event-upset effect simulation of HfO<sub>2</sub>-based ferroelectric field effect transistor read and write circuits

物理学报. 2020, 69(9): 098502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200123>

纳米材料及HfO<sub>2</sub>基存储器件的原位电子显微学研究

In situ transmission electron microscopy studies on nanomaterials and HfO<sub>2</sub>-based storage nanodevices

物理学报. 2018, 67(12): 126802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180731>

基于Au/TiO<sub>2</sub>/FTO结构忆阻器的开关特性与机理研究

Resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of Au/TiO<sub>2</sub>/FTO memristor

物理学报. 2018, 67(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180425>

大功率磁控管用新型Y<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>陶瓷阴极研究

A novel Y<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic cathode applied to high power magnetron tube

物理学报. 2020, 69(3): 037901 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191496>