

光电协同调控下 HfO_x 基阻变存储器的阻变特性*

王英 黄慧香 黄香林 郭婷婷†

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

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

利用磁控溅射法制备了 $\text{Cu}/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ 和 $\text{Cu}/\text{HfO}_x\text{-ZnO}/\text{Pt}$ 器件. HfO_x 器件和 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件都表现出双极性阻变特性以及具有良好的保持性, 但 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件具有更加优异的阻变性能, 例如均一性、耐受性和重复性. 研究表明, 通过增加 ZnO 富氧层有利于提高器件的阻变性能. 另外, HfO_x 薄膜的禁带宽度约为 5.10 eV, 对 255 nm 波长的光照没有响应. 而 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 薄膜的禁带宽度减小为 4.31 eV, 该器件在波长 255 nm 的光照作用下, 不仅可以提高器件的阻变性能, 还可以通过设置不同强度的光照使器件具有多级存储的能力. 研究发现, 器件在有无光照作用下的阻变行为都与薄膜中的氧空位有关, 所以本文提出了氧空位导电细丝物理模型来解释器件的阻变行为. 本文使用光电协同的方法为研制出低功耗、高存储密度的阻变存储器提供了新思路.

关键词: 阻变存储器, 氧空位, 光电协调, 多级存储**PACS:** 72.60.+g, 85.25.Hv, 81.15.Cd**DOI:** 10.7498/aps.72.20230797

1 引言

随着云计算和人工智能的快速发展, 传统非易失性存储器中最具代表的闪存 (flash) 正面临着工艺逼近物理极限的问题, 即将不能满足人类对存储器小型化、高存储密度和低功耗的需求 [1–4]. 因此, 迫切需要开发下一代非易失性存储器. 阻变存储器 (resistance random access memory, RRAM) 因其结构简单、存储密度高以及互补金属氧化物半导体 (complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 工艺相兼容等优点, 使其成为一种很有发展潜力的下一代非易失性存储器, 能够有效解决传统存储器所遇到的瓶颈问题 [5–9]. RRAM 具有简单的金属/绝缘层/金属 (MIM) 三明治型结构, 在 RRAM 中, 需要具有不同极性或者幅度的高电压来进行写入 (设置) 或擦除 (重置) 操作, 而低电压用于读取器件的电阻状态 [10]. 目前, 已经在

很多种材料中发现了阻变现象, 如 TiO_2 [11], ZnO [12], HfO_2 [1,13] 等氧化物材料, 有机材料 [14] 以及钙钛矿材料 [15,16].

在以上这些材料中, HfO_2 材料因具有高介电常数、大禁带宽度 (~5.9 eV)、低漏电流密度和良好的阻变特性, 被科研人员誉为最有潜力的阻变材料之一. 对于氧化物基 RRAM 的阻变行为, 目前已经提出了各种电阻切换物理模型, 例如金属或氧空位导电细丝的形成和断裂和界面处的电化学反应. 尽管确切的切换机制尚未统一, 目前最被广泛接受的阻变机制是导电细丝机制. 正是因为导电细丝形成和断裂的随机性, 器件的性能参数 (如耐久性和均一性等) 还需要进一步改善. 此外还面临着 RRAM 的共同问题, 例如如何降低器件的操作电压、如何提高器件的存储密度等. 为了解决这些问题, 研究人员提出掺杂、嵌入储氧层和光调控等手段提高器件的性能 [17–20]. 自 2012 年 Ungureanu 等 [21] 发现光调制阻变现象后, 光调控 RRAM 得到了广泛研

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 51802025) 和陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2020JQ-384) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guott@chd.edu.cn

究, 如 Zhu 和 Lu^[22] 报道了可以利用光照修改忆阻器的动力学开关, 并类比于光遗传技术的可塑性修改; Russo 等^[23] 证明了在 UV 照射下, 器件在耐久性和电流值等阻变性能方面有更好的表现; Xie 等^[24] 展示了一种可以用于多功能光电传感器方面的非易失性存储器. 结果表明, 将光照引入 RRAM 的研究中, 为研制出低功耗和高存储密度的 RRAM 提供一种新的方案. 虽然有关光电阻变器件的研究已经取得了很大进展, 但仍需要克服一些重要的挑战, 包括光电线性调节获得更多电导状态和进一步了解光电 RRAM 的工作机制等^[25]. 另外, 由于 HfO_2 材料的禁带宽度较大, 导致目前对该材料光控阻变现象的研究较少, 这极大限制了 HfO_2 基 RRAM 的应用. 因此, 本文采用添加较小带隙的氧化层为 HfO_x 材料在光调控阻变行为方面提供一个新思路.

本文主要利用磁控溅射方法制备 HfO_x 薄膜, 并通过加入一层 ZnO 薄膜来改善器件的阻变性能. 实验结果证明, 加入 ZnO 层阻变层, 可以有效提高器件的均一性和减小操作电压. 同时研究光调控对器件性能的影响, 最后提出基于氧空导电细丝的物理模型来解释器件的阻变现象.

2 实验

先将 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$ 衬底切成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的小方块备用, 然后将衬底依次放入乙醇、丙酮和去离子水中进行超声清洗 15 min. 采用射频磁控溅射技术在 Pt 衬底上镀上薄膜. 分别制备厚为 25 nm 的 HfO_x 薄膜以及厚为 15 nm 的 HfO_x -30 nm ZnO 的双层结构薄膜. 最后再使用直流磁控溅射技术结合掩膜版制得一定形状和尺寸的 Cu 顶电极形成 MIM 结构. 溅射过程中, 使用纯度为 99.99% 的 HfO_2 , ZnO 和 Cu 靶材, 真空度为 $6.9 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 、氩气流量为标准状况下 20 mL/min、薄膜和顶电极

的溅射功率分别为 70 W 和 30 W. 此外, 为研究薄膜的光学特性, 在载玻片上制备了与上述相同工艺的 HfO_x 和 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 薄膜.

采用 XPS 技术对所制备的薄膜进行化学成分分析, 利用半导体参数分析仪 (Keithley 4200) 的两探针法测量了样品的电学性质. 测试过程中, 电压施加在 Cu 电极上, Pt 电极始终接地. 采用紫外可见光谱仪, 对本文所制备的薄膜进行光学性能测试. 本文在光照实验中选用的光源为 255 nm 的紫外光. 光照测试时, 光照始终与样品保持垂直距离 1 cm.

3 实验结果与讨论

图 1(a) 和图 1(b) 分别显示了 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件的测试示意图和 TEM 截面图像. 从图 1(b) 可以看出, 制备的 HfO_x 和 ZnO 薄膜均为非晶态, 界面处发生一定的界面反应, 存在界面层.

图 2 为 HfO_x 薄膜和 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 薄膜的 XPS 图谱. 图 2(a) 和图 2(b) 分别对应为 HfO_x 薄膜的 Hf 4f 峰和 O 1s 峰, 其中 Hf 4f 峰可拟合为一对双峰, Hf 4f_{7/2} (16.9 eV) 和 Hf 4f_{5/2} (18.61 eV), 对应于 Hf-O 键^[26]; HfO_x 薄膜的 O 1s 峰可以拟合成结合能为 530.28 eV 的 O_A 峰和结合能为 532.18 eV 的 O_B 峰, 分别对应于 HfO_x 薄膜中的晶格氧和非晶格氧^[27]. 通过计算, HfO_x 薄膜的化学计量比约为 1.82, 说明所制备的薄膜是缺氧状态. 此外, 有研究认为, O_B 峰的存在与薄膜中的氧空位有关^[27,28]. 结果说明, 所制备的 HfO_x 薄膜中含有一定量的氧空位.

图 2(c) 和图 2(d) 分别为 ZnO 薄膜的 Zn 2p 和 O 1s 图谱. 由图 2(c) 可见, Zn 2p 光谱显示两个强峰, 中心位于 1021.53 和 1044.73 eV, 这分别与 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 的结合能一致, 自旋轨道

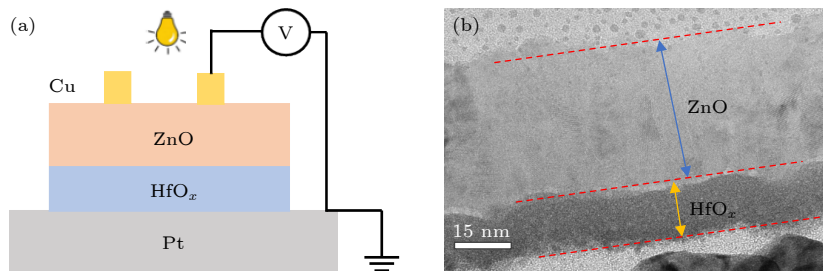


图 1 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 样品的测试示意图 (a) 和 TEM 图像 (b)

Fig. 1. Test schematic (a) and TEM images (b) of $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ samples.

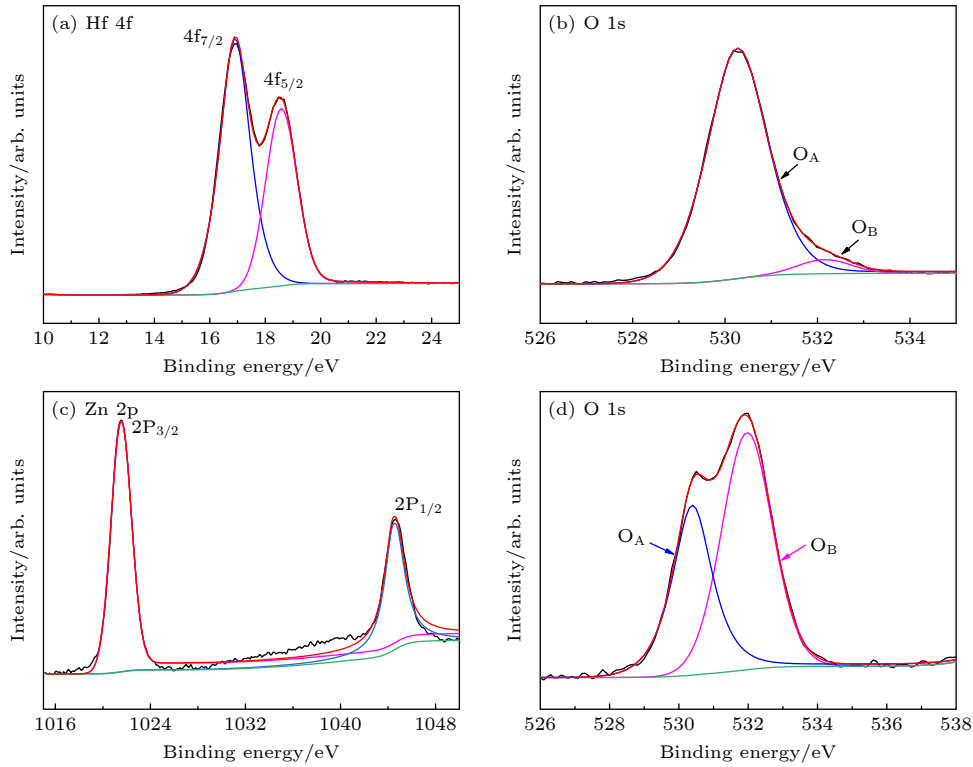

 图 2 (a), (b) HfO_x 薄膜的 XPS 能谱; (c), (d) ZnO 薄膜的 XPS 能谱

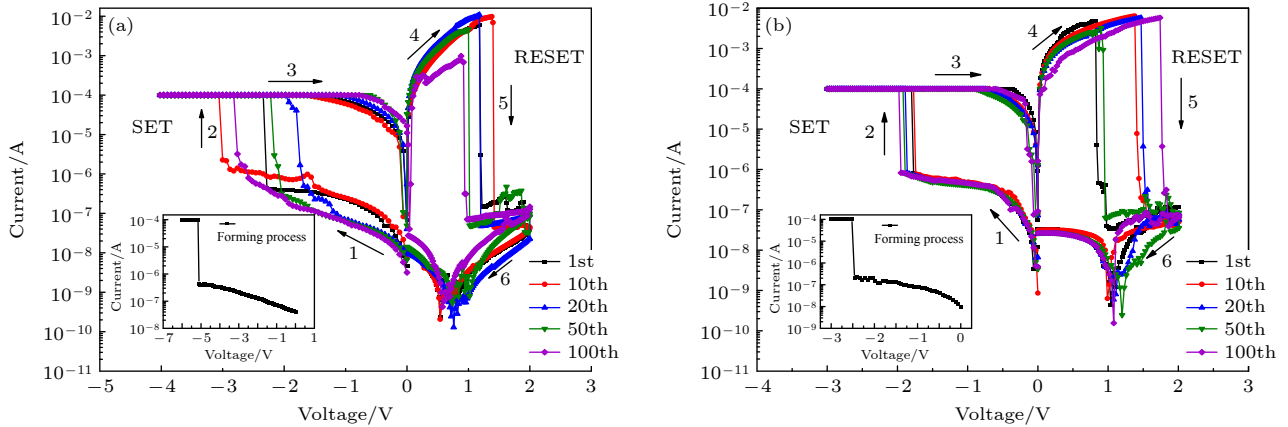
 Fig. 2. (a), (b) XPS spectra of HfO_x film; (c), (d) XPS spectra of ZnO film.

 图 3 器件的双极性 I - V 曲线 (插图为电形成过程) (a) HfO_x ; (b) $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$

 Fig. 3. Bipolar I - V curves of the device (Inset shows the forming process): (a) HfO_x ; (b) $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$.

分裂为 23.2 eV, 证实了 Zn^{2+} 的存在^[29]. 在图 2(d) 中, O 1s 光谱可以拟合出结合能位于 530.39 和 531.96 eV 的 O_A , O_B 峰, 分别对应于 ZnO 薄膜中的 Zn-O 键和非晶格氧^[12]. 同样, O_B 峰被认为与 ZnO 薄膜中缺氧区域的 O^- 和 O^{2-} 离子有关, 其强度部分代表氧空位浓度的相对含量. 对比图 2(b) 和图 2(d), 可以明显看出 ZnO 薄膜中的 O_B 峰占比远大于 HfO_x 薄膜中的占比, 说明 ZnO 薄膜中氧空位多于 HfO_x 薄膜.

图 3(a) 和图 3(b) 分别展示了两器件的双极性阻变曲线, 插图为器件的 I - V 曲线, 即电形成 (forming) 过程, 为防止器件被击穿, 设置了 0.1 mA 的限制电流来保护器件. 两个器件的初始状态都显示为高阻态 (HRS), 需要经过电形成过程. 随后, 电压设置为顺时针方向, 顺序如图 3(a) 中箭头和数字所示. 首先给器件施加负电压, 当负电压增大到一定值时, 器件的阻值从 HRS 转换到低阻态 (LRS), 这一转变过程称为设置 (SET) 过程, 电流

突变时对应的电压为设置电压. 当施加反向偏压时, 随着电压的增大, 器件电流瞬间减小, 此时器件的阻值从 LRS 突变成 HRS, 这一转换过程被称为复位 (RESET) 过程, 对应的电压为复位电压. 一般来说, 器件经过电形成过程后, 薄膜内会产生新的氧空位为后续的循环测试提供氧空位, 使得后面的设置过程更易发生, 故设置电压小于电形成电压, 并且可以进行多次设置, 复位循环测试. 从图 3(a) 和图 3(b) 可以明显观察到, 相比 HfO_x 器件, $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件具有较小的电形成电压, 这可能是因为 ZnO 薄膜具有较小的氧空位形成能, 使得 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 薄膜中含有更多的氧空位, 导致 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件更容易发生阻变切换, 这与 XPS 分析结果一致. 另外, 从图 3 还能明显看出, $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件具有更好的重复性.

为进一步探究 ZnO 层的加入对器件阻变特性的影响, 图 4 对两种器件的阻变性能进行了对比研究. 图 4(a) 为样品操作电压统计分布图, HfO_x 样品展示出了更宽的操作电压分布, 特别是设置电压, 这与图 3(a) 中 I - V 曲线表现出的结果一致. 图 4(b) 为样品的电阻统计分布图, 对于 LRS 的电

阻分布, 两种样品的分布均较为分散, 而 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 样品的 HRS 电阻分布明显更加紧凑. 图 4(c) 显示了器件的耐受性, 两种器件均在直流电压下进行测试, 对于 HRS 电流, 两种样品的波动都较小. HfO_x 器件的 LRS 电流表现出了较大的波动, 而 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 样品的分布明显波动更小, 这可能是因为 HfO_x 薄膜中氧空位的随机分布, 导致导电细丝的形成及数量也是随机的, 而 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 薄膜中氧空位含量较多, 并且复位电压较小, 导电细丝溶解并不彻底, 为下一次导电细丝的形成提供了路径, 降低了导电细丝形成的随机性, 从而减缓了器件 LRS 电流分布的分散性. 另外, 由于 HfO_x 和 ZnO 薄膜之间存在界面层在一定程度上改善了器件的均一性, 这可能是因为施加反向电压后, 部分氧离子和氧空位能聚集在界面层处发生复合, 使这部分氧缺陷随机分布性减弱, 有助于产生稳定的导电细丝, 提高器件的均一性. 图 4(d) 给出了器件的保持特性, 两种器件均在直流 0.5 V 电压下进行读取, 两种器件的保持性展示出满意的结果, LRS 和 HRS 电流可以保持 10^4 s 后而没有任何明显的退化. 实验结果证明所制备的器件是非易失性的.

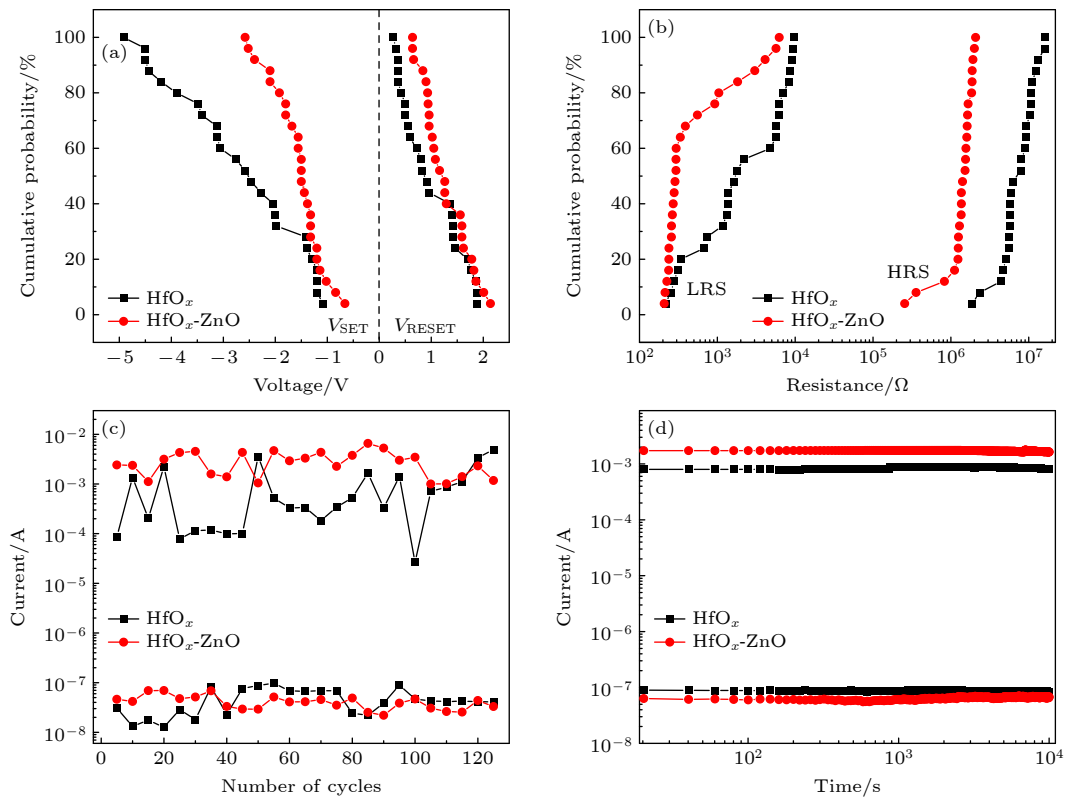


图 4 两种器件的阻变性能 (a) 操作电压分布; (b) 电阻分布; (c) 耐受性; (d) 保持性

Fig. 4. Switching properties of two samples: (a) Statistical distribution of switching voltages; (b) statistical distribution of resistances; (c) endurance; (d) retention properties.

为了探究光调控对器件阻变性能的影响, 本文对器件进行了光照实验, 研究了器件的光学性能, 如图 5 所示. 图 5(a) 为 HfO_x 样品的 UV-Vis 光谱图, 观察到该薄膜在低于 255 nm 波长的紫外区显示出一个特征吸收. 根据经典的 Tauc 方法, 可以估算出薄膜的禁带宽度, 结果如图 5(a) 插图所示, 估算出 HfO_x 薄膜的带隙约为 5.10 eV, 这可能是因为薄膜中存在氧缺陷, 使得薄膜中氧原子和铪原子的比例小于理想的化学配比, 氧空位和铪填隙原子的存在, 导致薄膜的带隙小于理论值, 这与 Pereira 等 [30] 的研究结果一致. 同样地, $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 样品的 UV-Vis 光谱图如图 5(b) 所示, 样品在低于 300 nm 波长的区域有明显的特征吸收, 估算出薄膜的禁带宽度大约为 4.31 eV. 本文选用 255 nm 的光源对样品进行照射, 对应的能量约为 4.86 eV, 高于 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 样品的带隙 4.31 eV, 低于 HfO_x 薄膜的带隙 5.10 eV, 可能 HfO_x 样品对所加光源不响应.

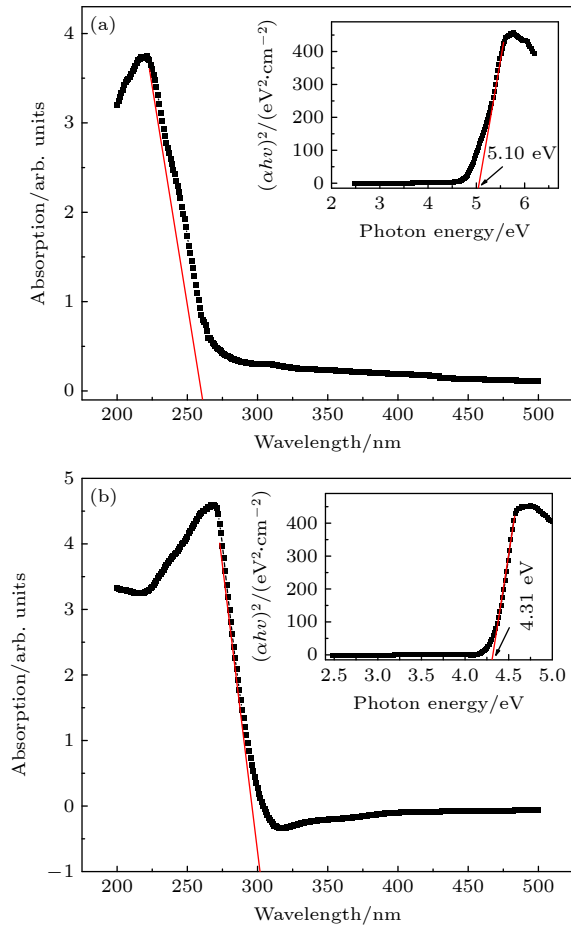


图 5 薄膜的 UV-Vis 光谱图 (插图为光学带隙) (a) HfO_x ; (b) $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$
Fig. 5. UV-Vis spectra of the films (Inset shows Tauc plot): (a) HfO_x ; (b) $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$.

图 6 是两种器件在 255 nm 波长光照不同强度下的 I - V 曲线, 插图为 Forming 曲线. 图 6(a) 是 HfO_x 器件的 I - V 曲线, 该器件的操作电压在有无光照下没有明显的变化, 说明光照对 HfO_x 器件的设置和复位过程没有明显的影响. 只是器件处于 HRS 状态时, 在光照下的电流略有增大. 这可能是由于 HfO_x 薄膜的禁带宽度为 5.10 eV, 大于

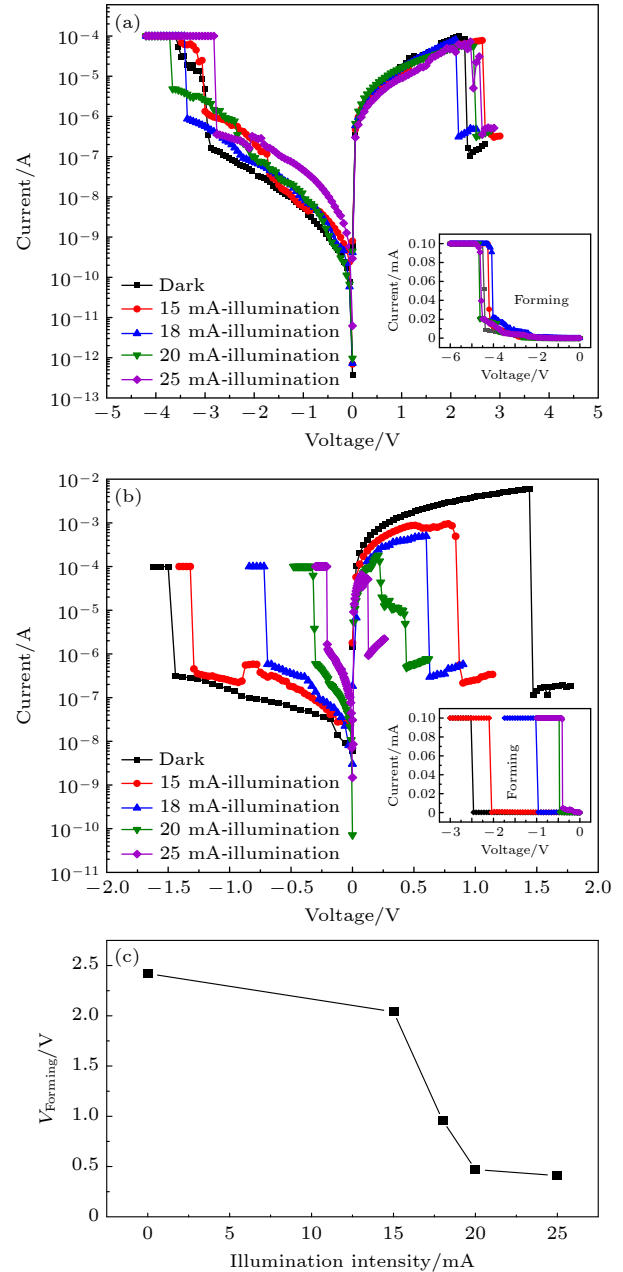


图 6 不同强度光照下器件的 I - V 曲线 (插图为电形成过程) (a) HfO_x ; (b) $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$; (c) $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件开启电压随光照强度的变化

Fig. 6. Bipolar I - V curves of the device under different light intensity: (The inset shows the forming process): (a) HfO_x ; (b) $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$; (c) forming voltage of $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ device changes with the light intensity.

波长为 255 nm 光照的能量 (4.86 eV), 因此当光照射薄膜时, 薄膜中的电子不会吸收光照能量发生禁带跃迁, 此时流经器件的光电流只由光照激发薄膜中的缺陷态而产生. 由于 HfO_x 薄膜中的缺陷含量很小, 所以光照对 HfO_x 器件的阻变特性没有明显影响.

图 6(b) 是 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件在不同光照强度下的 I - V 曲线, 插图为电形成过程. 可以看出, 器件的 V_{Forming} , V_{SET} 和 V_{RESET} 随着光照强度的增大而减小. Sharma 等 [31] 研究表明, 使用能量大于薄膜禁带宽度的光照射器件时, 会导致穿过薄膜的导电细丝有较高形成速率. 随着光强的增大, 单位时间内穿过单位面积的人射光子数量会增加, 即光子通量增大, 从而在形成导电细丝之前产生更多的电子-空穴对. 另外, 有研究表明, ZnO 薄膜在紫外光照射下会产生新的氧空位和其他晶格缺陷, 这些新产生的氧空位在电场的作用下能够参与并促进氧空位型导电细丝的形成, 有利于降低器件的操作电压 [23,32–34]. 图 6(c) 给出了 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件开启电压随光照强度的变化, 可以看出随着光照强度增大, 器件的开启电压呈下降趋势, 这与本文的实验结果一致.

由上文可知, 光照对 HfO_x 器件没有明显的影响, 后续将只研究 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件在光照下的阻变性能. 图 7 分别统计了 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件在不同光照

条件下的耐受性和操作电压分布. 由图 7(a)–(e) 可以看出, 器件在无光照时, LRS 电流分布的波动比较大, 波动幅度随着光照强度的增大而减小. 虽然 HRS 电流分布波动的幅度没有 LRS 电流分布波动大, 但波动幅度也随着光照强度的增大而减小. 结果表明, 光照可以改善器件的耐受性, 这可能是因为光照产生的光电流会在薄膜中留下更多空位, 并且薄膜中的氧空位或缺陷在电场作用下发生定向漂移, 改善了薄膜中缺陷随机分布的问题, 从而使器件具有更好的耐受性 [25]. 图 7(f) 是器件的操作电压分布统计图. 可以明显看出与上文一致的结论, 加入光照很大程度降低了器件的设置电压和复位电压, 光照越强减小效果越明显, 这是因为随着光照强度的增大, 光电流也不断增大, 这说明本文制备的器件具有很大的光阻效应 [35]. 并且随着光照强度的增大, 器件操作电压分布的波动性也逐渐减小, 使器件获得更好的均一性. 总体来说, 光照的加入可以很好地改善本文所制备器件的阻变性能, 并且可以很大程度地减小操作电压从而降低器件的功耗.

为了进一步探究光照对器件阻变性能的影响, 本文分析了 HRS 和 LRS 状态下电阻与不同光照强度之间的关系. 由图 8(a) 可以看出, 在 255 nm 波长的光照下, HRS 状态下的电阻随着光照强度

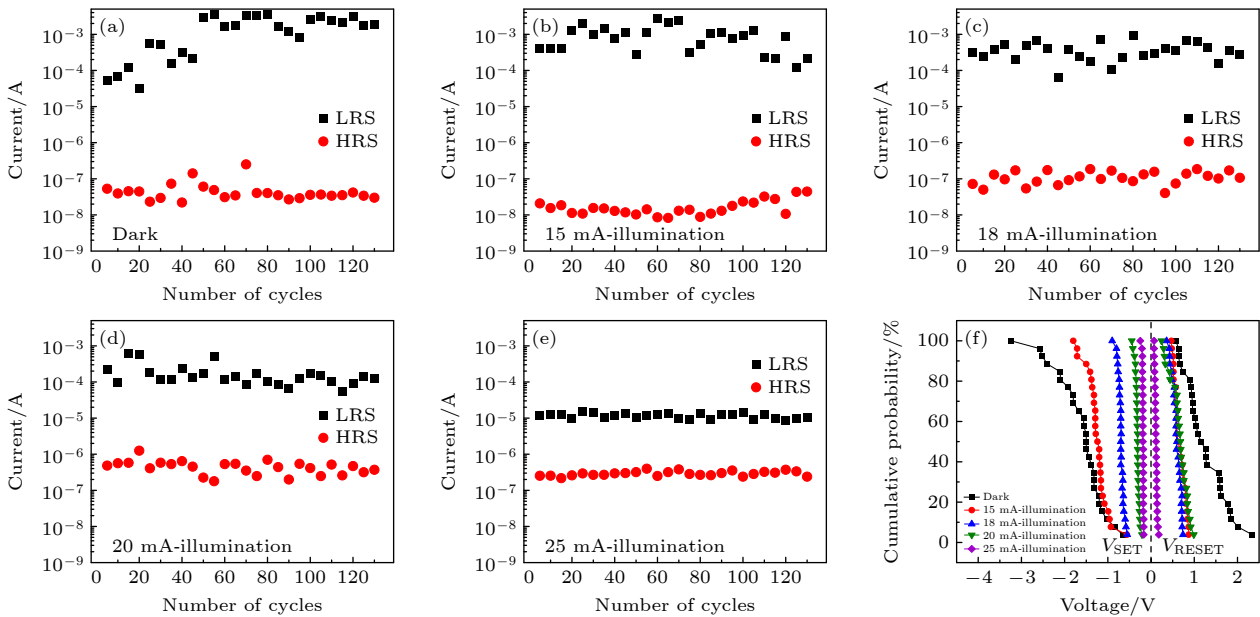


图 7 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件不同强度光照下的阻变性能 (a)–(e) 耐受性; (f) 操作电压分布

Fig. 7. Resistive switching performance of the $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ device under different light intensities: (a)–(e) Endurance; (f) statistical distribution of switching voltages.

的增大而减小, 即减小了器件的开关比. 相较于 HRS 态的电阻, 器件 LRS 态的电阻随着光照强度的增大发生的变化并不明显. 另外, 由图 8(a) 可以明显观察到, 器件在不同光照强度下至少可以表现出 6 个不同的阻值状态, 说明该器件具备多级存储的潜力. 图 8(b) 显示了该器件在不同光照条件下高、低阻态电流的保持特性, 插图为低阻态保持特性的局部放大图. 由图 8(b) 可见, 在不同光照强度下器件的 LRS 和 HRS 电流能够保持 10^4 s 而不发生衰减, 表明器件的各个阻值状态均具有良好的数据保持性.

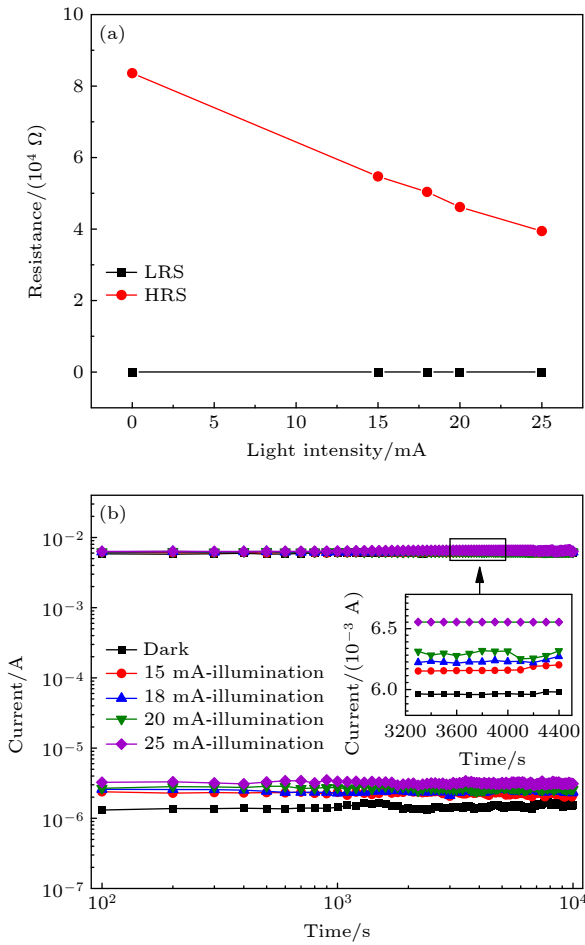


图 8 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件的多级存储的性能 (a) 高低阻值; (b) 保持性

Fig. 8. Multilevel memory performance of $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ device: (a) High and low resistances; (b) retention properties.

为了探究所制备器件在有无光照下的阻变机制, 首先将器件的 I - V 曲线重新绘制于双对数坐标下进行拟合, 结果如图 9 所示. 器件在所有光照下的 I - V 曲线拟合结果类似. 图 9(a) 是 HfO_x 器件在不同光照下 HRS 的拟合曲线, 可以分为两个部分:

1) 在低压区, 此时双对数坐标下 I - V 曲线的斜率拟合为 $1(I-V)$, 可以认为这一阶段器件的导电机理符合欧姆导电; 2) 在电压不断增大的情况下, 电流与电压的平方成正比 ($I-V^2$), 此时器件的导电方式主要为空间电荷限制电流 (space charge limited current, SCLC) 机制. 图 9(a) 中插图为 LRS 的拟合曲线, 所有曲线拟合斜率都为 $1(I-V)$, 这表示器件 LRS 的导电方式都以欧姆导电为主. 图 9(b) 是

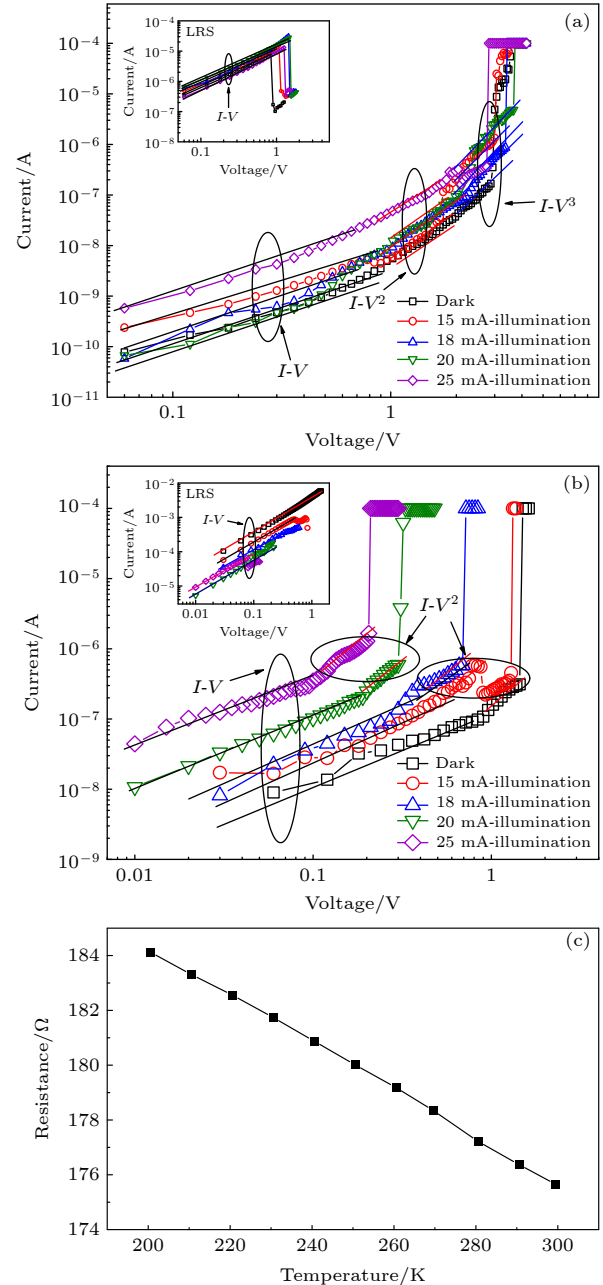
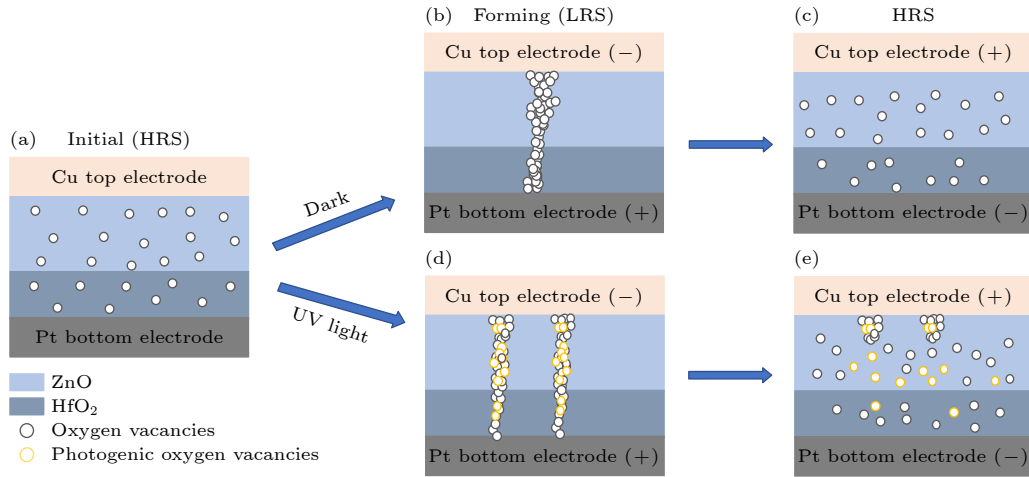


图 9 器件的阻变机制 (a) HfO_x ; (b) $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$; (c) $\text{Cu}/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ 器件 LRS 阻值与温度的关系

Fig. 9. Resistive switching mechanism of devices: (a) HfO_x ; (b) $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$; (c) relationship between LRS resistance and temperature of $\text{Cu}/\text{HfO}_x/\text{Pt}$.

图 10 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件的电阻开关物理微观过程Fig. 10. Physical microscopic process of the resistance switch of the $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ device.

$\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 样品 HRS 状态下 I - V 曲线拟合结果, 与 HfO_x 器件拟合结果一致, 说明 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 样品 HRS 状态的导电机理为 SCLC 机制. 图 9(b) 插图 为 LRS 的拟合曲线, 所有曲线拟合斜率都为 1 (I - V), 表示器件 LRS 的电流传输方式都以欧姆导电为主. 结果表明, 光照的加入只是有光电流的产生增大了流经器件的电流, 并未改变器件的阻变机制.

通过上述分析可知, 本文所制备器件的阻变机制为导电细丝机制. 双极性阻变行为的导电细丝模型可分为两类: 一类是金属导电细丝模型; 另一类是氧空位导电细丝模型. 由于本文使用的电极为 Cu, 是一种典型的活性金属, 并且通过上文 XPS 分析可知, 本文所制备的薄膜是缺氧态的. 因此导电细丝可能是金属 Cu 导电细丝, 也有可能是氧空位导电细丝, 为了确定导电细丝的主要成分, 测试了 Cu/ HfO_x /Pt 器件 LRS 下阻值与温度的关系, 结果如图 9(c) 所示. 从图 9(c) 可知, LRS 阻值随着温度的升高而减小, 表现出典型的半导体导电特征, 说明导电细丝的成分主要是氧空位. 因此, 确定了器件阻变行为主要受氧空位导电细丝控制.

经上述分析, Cu/ HfO_x /Pt 和 Cu/ $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ /Pt 器件在有光照下的阻变机制是一致的, 阻变行为的发生都依赖于薄膜中氧空位导电细丝的形成和断裂. 因此, 以 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件为例, 建立了适用于本文所制备器件的阻变机制模型, 如图 10 所示. 器件初始状态为 HRS, 需要进行一个电形成过程. 该过程中, 氧空位在外加电场的作用下迁移至并在上电极累积, 最终氧空位将上下电极连通形成导电细丝, 使器件实现了由 HRS 转换到 LRS.

器件在没有光照条件下时, 电形成过程如图 10(b) 所示, 由于薄膜中氧空位的随机分布和数量较少, 此时需要较大的电压才能使导电细丝形成. 图 10(d) 则显示了器件在紫外光照射下的电形成过程, 薄膜在 255 nm 的光照下会产生额外的氧空位使薄膜中的氧空位增多, 并且额外产生的氧空位浓度会随着光照强度的增大而增多, 可以促进导电细丝的形成, 因此与无光照相比, 器件在光照下的电形成过程在更小的电压下就能完成. 图 10(c) 和图 10(e) 分别是器件在无、有光照下的复位过程. 给器件施加反向电压时, 氧空位与氧离子复合, 使导电细丝发生断裂, 器件又回到 HRS. 与无光照对比, 器件在光照下薄膜内会含有更多的氧空位增加了与氧离子复合的概率, 导致导电细丝在更小的电压下发生断裂. 并且导电细丝在小电压下断裂的更加不完全使后续的设置过程中导电细丝更易形成. 设置过程与电形成过程相似, 只是由于有了电形成过程薄膜中会产生新的缺陷或者导电细丝断裂不彻底, 使得所需电压小于电形成电压. 结合实验结果可知, 本文制备的 Cu/ $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ /Pt 器件在 255 nm 的光照下可以获得更小的 Forming 电压和操作电压. 多条导电细丝的形成, 以及导电细丝在复位过程中的不完全溶解, 可充当后续开关行为的灯丝尖端, 这使得器件在光照下表现出更为优异的均一性和稳定性^[36].

4 结 论

利用磁控溅射法制备了 HfO_x 和 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 结

构的 RRAM. 研究表明, 两种器件都表现出较为稳定的双极性阻变行为, 由于 HfO_x 薄膜内氧缺陷含量较小且分布随机, 导致 HfO_x 器件的阻变参数分布范围广, 器件的耐受性较差. $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件因为 ZnO 层的加入, 导致阻变层内氧空位浓度增大, 使得 $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件阻变参数分布更加紧凑, 耐受性也更加优良. HfO_x 器件因较大的禁带宽度对 255 nm 紫外光没有明显的响应. $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 薄膜的光学带隙在 4.31 eV 左右, 对 255 nm 紫外光具有明显的光响应, 器件在光照下由于电子跃迁而产生光电流, 并且光电流随着强度的增大而增大. $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ 器件的操作电压和均一性都随着光照强度的增大得到进一步改善. 虽然光照减小了器件的开关比, 但通过施加不同的光照强度使器件具备多个阻值状态进而实现多级存储, 有利于增强器件的存储密度. 光照的加入并未改变两种器件的阻变机制, 器件在有无光照下作用下的阻变行为都可以采用氧空位导电细丝解释.

参考文献

- [1] Guo T, Elsheikh H, Yu Z, Yu B, Wang D, Kadhim M S, Chen Y Z, Hou W T, Sun B 2019 *Mater. Today Commun.* **20** 100540
- [2] Yoo S J, Agbenyeke R E, Choi H, Jeon K, Ryu J J, Eom T, Park B K, Chung T M, Jeong D S, Song W 2022 *Appl. Surf. Sci.* **577** 151936
- [3] Killedar S T, Ahir N A, Morankar P J, Tiwari A P, Kim D K 2020 *Opt. Mater.* **109** 110333
- [4] Gong S K, Zhou J, Wang Z Q, Zhu M C, Shen J, Wu Z, Chen W 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 197301 (in Chinese) [龚少康, 周静, 王志青, 朱茂聪, 沈杰, 吴智, 陈文 2021 物理学报 **70** 197301]
- [5] Guo T T, Huang H X, Huang X L, Wang Y, Duan L, Xu Z 2022 *J. Alloys Compd.* **921** 166218
- [6] More K D, Narwade V N, Halge D I, Dadge J W, Bogle K A 2020 *Physica B* **595** 412339
- [7] He H K, Yang R, Zhou W, Huang H M, Xiong J, Gan L, Zhai T Y, Guo X 2018 *Small* **14** 1800079
- [8] Zhou H, Wei X D, Wei W, Ye C, Zhang R L, Zhang L, Xia Q, Huang H, Wang B 2019 *Surf. Coat. Tech.* **359** 150
- [9] Zhang J J, Zhou L, Wang H Q, Dong G Z, Fan H Q 2023 *Foundry Technology* **44** 23 (in Chinese) [张娇娇, 周龙, 王洪强, 董广志, 樊慧庆 2023 铸造技术 **44** 23]
- [10] Wang Y H, He Z Q, Lai X B, Liu B Y, Chen Y B, Zhang L W, Wang F P 2021 *J. Alloys Compd.* **873** 159809
- [11] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nature* **453** 80
- [12] Zhang L, Huang H, Ye C, Chang K C, Zhang R L, Xia Q, Wei X D, Wei W, Wang W F 2018 *Semicond. Sci. Tech.* **33** 085013
- [13] Dai Y H, Pan Z Y, Chen Z, Wang F F, Li N, Jin B, Li X F 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 073101 (in Chinese) [代月花, 潘志勇, 陈真, 王菲菲, 李宁, 金波, 李晓风 2016 物理学报 **65** 073101]
- [14] Leydecker T, Herder M, Pavlica E, Bratina G, Hecht S, Orgiu E, Samorì P 2016 *Nat Nanotechnol.* **11** 769
- [15] Lee Y J, Liu K H, Peng Y, Yen M C, Tamada K 2020 *Nat. Commun.* **12** 4460
- [16] Zeng F J, Tan Y Q, Tang X S, Zhang X M, Yin H F 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 157301 (in Chinese) [曾凡菊, 谭永前, 唐孝生, 张小梅, 尹海峰 2021 物理学报 **70** 157301]
- [17] Ge N N, Gong C H, Yuan X C, Zeng H Z, Wei X H 2018 *RSC Adv.* **8** 29499
- [18] Kao M C, Chen H Z, Chen K H, Shi J B, Chen K P 2020 *Thin Solid Films* **697** 137816
- [19] Chen Z L, Yu Y, Jin L F, Li Y F, Li Q Y, Li T T, Li J, Zhao H L, Zhang Y T, Dai H T 2021 *J. Mater. Chem. C* **8** 2178
- [20] Singh L, Kaushik V, Rajput S, Kumar M 2021 *J. Lightwave Technol.* **39** 5869
- [21] Ungureanu M, Zazpe R, Golmar F, Stoliar P, Llopis R, Casanova F, Hueso L E 2012 *Adv. Mater.* **24** 2496
- [22] Zhu X J, Lu W D 2018 *Acs Nano* **12** 1242
- [23] Russo P, Xiao M, Liang R, Zhou N Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 17062301
- [24] Xie S, Pei L, Li M Y, Zhu Y D, Cheng X Y, Ding H Q, Xiong R 2018 *J. Alloys Compd.* **778** 141
- [25] Xue W H, Ci W J, Xu X H, Liu G 2020 *Chin. Phys. B.* **29** 048401
- [26] Sharath S U, Bertaud T, Kurian J, Hildebrandt E, Walczyk C, Calka P, Zaunseil P, Sowinska M, Walczyk D, Gloskovskii A, Schroeder T, Alff L 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063502
- [27] Guo T T, Wang Y X, Duan L, Fan J B, Wang Z Z 2021 *Vacuum* **189** 110224
- [28] Bon C Y, Kim D, Lee K, Choi S, Yoo S I 2020 *AIP Adv.* **10** 115117
- [29] Kannadasan N, Shanmugam N, Cholan S, Sathishkumar K, Viruthagiri G, Poonguzhali R 2014 *Current Appl. Phys.* **14** 1760
- [30] Pereira L, Barquinha P, Fortunato E, Martins R 2005 *Mater. Sci Engineer B* **118** 210
- [31] Praksgh R, Sharma S, Kumar A, Kaur D 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 052108
- [32] Wu P, Zhang J, Lu J G, Li X F, Wu C J, Sun R J, Feng L S, Jiang Q J, Lu B, Pan X H 2014 *IEEE T Electron. Dev.* **61** 1431
- [33] Liu P, She G W, Liao Z L, Wang Y, Wang Z Z, Shi W S, Zhang X H, Lee S T, Chen D M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 635
- [34] Laiho R, Poloskin D S, Stepanov Y P, Vlasenko M P, Vlasenko L S, Zakhvalinskii V S 2009 *J Appl. Phys.* **106** 56
- [35] Wang X J, Wang Y Y, Feng M, Wang K Y, Tian Y M 2020 *Current Appl. Phys.* **20** 261104
- [36] Tan T T, Du Y H, Sun Y L, Zhang H, Cao A, Zha G Q 2019 *J. Mater. Sci.* **30** 13445

Resistive switching characteristics of HfO_x -based resistance random access memory under photoelectric synergistic regulation^{*}

Wang Ying Huang Hui-Xiang Huang Xiang-Lin Guo Ting-Ting[†]

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

(Received 28 March 2023; revised manuscript received 28 July 2023)

Abstract

$\text{Cu}/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ and $\text{Cu}/\text{HfO}_x\text{-ZnO}/\text{Pt}$ resistance random access memory (RRAM) devices are prepared by magnetron sputtering. The results show that the $\text{Cu}/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ device has the stable bipolar resistive switching characteristics, good retention (as long as 10^4 s), and a switching ratio greater than 10^3 . The current conduction mechanism of HfO_x device is ohmic conduction at low resistance, while space charge limited current (SCLC) mechanism dominates at high resistance, and the conductive filament is composed of oxygen vacancies. Owing to the low content and random distribution of oxygen defects in the HfO_x film, the endurance and uniformity of the device are poor. Compared with HfO_x device, $\text{HfO}_x\text{-ZnO}$ device exhibits lower operating voltage and better uniformity and stability. The main reason is that ZnO material has smaller formation energy of oxygen vacancy, which can produce more oxygen defects under electric field to participate in the resistive switching behavior of the device, thereby reducing the operating voltage and improving the uniformity of the device. In addition, owing to the existence of the interface between HfO_x and ZnO film, the random distribution of oxygen defects is inhibited, that is, the random fracture and formation of conductive filament are inhibited, which is beneficial to improving the uniformity of the device. In addition, the resistive switching behaviors of $\text{Cu}/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ and $\text{Cu}/\text{HfO}_x\text{-ZnO}/\text{Pt}$ RRAM devices under different intensities of 255 nm ultraviolet illumination are studied. For $\text{Cu}/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ device, the light of 255 nm wavelength shows little effect on its resistive switching characteristics. For the $\text{Cu}/\text{HfO}_x\text{-ZnO}/\text{Pt}$ RRAM device, the operating voltage and stability of the device can be improved by increasing the light intensity. Although the switching ratio of the device decreases with the increase of light intensity, the device can exhibit multiple resistance states by adjusting different light intensities to achieve multi-level storage. Finally, the analysis of the I - V curves of the devices indicates that the two types of devices show similar resistive switching mechanisms under the illumination of light or no light, which can be explained by the resistive switching mechanism of oxygen vacancy conductive filament. Therefore, a physical model based on the oxygen vacancy conductive filament is established to explain the resistive switching behavior of the device in this paper.

Keywords: resistance random access memory, oxygen vacancies, photoelectric modulation, multilevel memory

PACS: 72.60.+g, 85.25.Hv, 81.15.Cd

DOI: 10.7498/aps.72.20230797

^{*} Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51802025) and the Natural Science Foundation Research Plan of Shaanxi Province, China (Grant No. 2020JQ-384).

[†] Corresponding author. E-mail: guott@chd.edu.cn

光电协同调控下 HfO_x 基阻变存储器的阻变特性

王英 黄慧香 黄香林 郭婷婷

Resistive switching characteristics of HfO_x -based resistance random access memory under photoelectric synergistic regulation

Wang Ying Huang Hui-Xiang Huang Xiang-Lin Guo Ting-Ting

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 197201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230797

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230797>

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

过渡金属元素 $X(X=\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ 掺杂对 ZnO 基阻变存储器性能的影响

Effect of transition metal element $X(X=\text{Mn, Fe, Co, and Ni})$ doping on performance of ZnO resistive memory

物理学报. 2018, 67(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172459>

氧分压对 $\text{Ni/HfO}_x/\text{TiN}$ 阻变存储单元阻变特性的影响

Influneces of different oxygen partial pressures on switching properties of $\text{Ni/HfO}_x/\text{TiN}$ resistive switching devices

物理学报. 2018, 67(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172194>

基于 $\text{Au/TiO}_2/\text{FTO}$ 结构忆阻器的开关特性与机理研究

Resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of $\text{Au/TiO}_2/\text{FTO}$ memristor

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

基于非挥发存储器的存内计算技术

Non-volatile memory based in-memory computing technology

物理学报. 2022, 71(14): 148507 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220397>

$\text{Ni/ZnO/BiFeO}_3/\text{ZnO}$ 多层膜中磁场调控的电阻开关效应

Resistance switching effect regulated by magnetic field in $\text{Ni/ZnO/BiFeO}_3/\text{ZnO}$ multilayers

物理学报. 2022, 71(18): 187303 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220609>

尺寸调控 SnO_2 量子点的阻变性能及调控机理

Size-controlled resistive switching performance and regulation mechanism of SnO_2 QDs

物理学报. 2021, 70(19): 197301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210608>