溶液法制备ZnO多晶薄膜电阻开关耐受性衰退物理机制

王建波, 王颖玥, 江雪, 赖芮涟, 邱晓燕*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*联系人, E-mail: qxy2001@swu.edu.cn

收稿日期: 2019-10-09; 接受日期: 2019-12-25; 网络出版日期: 2020-03-11

国家自然科学基金(编号: 11274257)、重庆市自然科学基金(编号: cstc2019jcyj-msxmX0451)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: XDJK2018B034)资助

摘要 利用溶液法制备出平整致密的ZnO多晶薄膜, 微结构观测分析表明ZnO晶粒为六方纤锌矿结构, 平均粒径约为23.7 nm, 由薄膜样品的紫外-可见光吸收谱计算出其光学带隙宽度约为3.3 eV. Ag/ZnO/ITO三明治结构单元的电流-电压曲线呈现出稳定的双极性电阻开关特性: 置/复位电压小于 ± 0.4 V, 在 -0.1 V的读取电压下可获得 10^3 – 10^4 的高/低电阻值比, 明显优于类似溶液法制备ZnO薄膜的电阻开关性能. 然而, 在周期性电场力作用下, ZnO多晶薄膜内定向漂移的自由氧离子逐渐被晶格氧空位捕获成为不可移动的晶格氧原子. 膜内氧空位缺陷浓度的逐渐降低导致膜内氧空位导电细丝通道越来越细, 器件无法长时间维持稳定的低电阻态. 因此, 随着循环周期数的增加, 器件的低电阻态逐渐向高电阻态衰退, 直至电阻开关窗口消失.

关键词 溶液法, ZnO多晶薄膜, 电阻开关, 耐受性衰退

PACS: 73.61.Ga, 79.60.-i, 81.07.Bc, 81.16.-c

1 引言

随着人类社会逐步进入物联网时代, 人们极需读取速度更快、能耗更低且存储容量更大的新型存储器件. 为此, 科学家们先后研发出了铁电隧道结存储器、自旋磁矩随机存储器、相变存储器和电阻开关随机存储器等一系列新型存储器件. 其中, 电阻开关随机存储器(RRAM)不仅结构简单, 存储速度快, 能耗低, 而且利用3D交叉阵列(Crossbar)技术不仅可成倍提高集成度, 还可与半导体场效应晶体管、二极管和选择器等

组成新型的半导体集成电路, 因此备受研究者关注. RRAM的核心单元通常采用金属-绝缘层-金属三明治结构, 其工作原理是电阻翻转层在周期性电场作用下可在两个或多个电阻态之间往复跳变, 人们称之为电阻开关效应. 早在20世纪60年代^[1], 人们就在Al/SiO₂/Au和Al/Al₂O₃/Au三明治结构中发现了电阻开关效应, 但由于当时器件制备工艺不成熟, 微观物理机理也不明确, 因此并未引起世人过多关注. 直到21世纪初, 随着磁存储和光存储器件先后遭遇器件小型化和集成度进一步提高的瓶颈, 器件结构简单且可集成度

引用格式: 王建波, 王颖玥, 江雪, 等. 溶液法制备ZnO多晶薄膜电阻开关耐受性衰退物理机制. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 077301
Wang J B, Wang Y Y, Jiang X, et al. Endurance degradation of solution-processed ZnO polycrystalline film-based resistive switching memory (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 077301, doi: [10.1360/SSPMA-2019-0348](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0348)

高的RRAM回归研究者视野. 2000年, $\text{Pr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ (PCMO)氧化物薄膜电阻开关效应^[2]的报道开启了RRAM研究热潮. 迄今为止, 研究者们发现的适用于RRAM电阻翻转层的材料不仅涵盖二元过渡金属氧化物(ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , MnO_2 等)^[1,3,4], 三元钙钛矿结构氧化物(SrZrO_3 , SrTiO_3 , SrRuO_3 等)^[5-8]以及复杂的多元氧化物(PCMO, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 等)^[2,9,10], 还扩展到了有机材料体系(CuTCNQ , PEDOT等)^[11,12]和石墨烯^[13]等新型材料. 其中, 化学成分和结构简单的二元过渡金属氧化物是电阻翻转层的最佳候选材料.

ZnO是一种常见的二元过渡金属氧化物半导体材料^[14], 具有优异的光学和电学性能, 不仅广泛应用于半导体薄膜晶体管^[15]、发光二极管^[16]、光催化^[17]和钙钛矿太阳能电池^[18,19]等多个研究领域, 而且在RRAM领域也颇具应用潜力^[20-35]. 制备ZnO薄膜常见方法主要有磁控溅射法(Magnetron Sputtering)^[20-25]、原子层沉积法(ALD)^[26-28]、脉冲激光沉积法(PLD)^[29-31]以及溶液法(Solution Method)^[32-35]等. 前三种属于物理制备方法, 制备的ZnO薄膜虽然具有相对稳定的电阻开关效应, 但器件翻转电压普遍较大($>0.5\text{ V}$), 开关电阻比不高($<10^3$). 相比之下, 溶液法制备ZnO薄膜所需原材料更便宜, 制备工艺和设备要求都相对较低, 但遗憾的是其电阻开关性能的稳定性, 特别是耐受性急待进一步提高^[36].

本文采用工艺简单的溶液法在镀有氧化铟锡(ITO)导电层的玻璃基片上制备出平整致密的ZnO多晶薄膜. 该薄膜不仅具有稳定的双极性电阻开关特性, 而且器件翻转电压降低至 $\pm 0.4\text{ V}$ 以下, 在低至 -0.1 V 的读取电压下仍可获得高达 10^3 – 10^4 的开关电阻比, 明显优于类似方法制备的无掺杂ZnO薄膜电阻开关存储器件, 适用于新一代低工作电压、高性能的电阻开关

存储器件. 除此之外, 本文针对溶液法制备ZnO薄膜电阻开关存储器件耐受性较差的问题, 研究了器件耐受性能衰退的过程和物理机制, 为将来改善和提高器件耐受性提供了新的研究思路.

2 实验和方法

2.1 衬底的清洗

在超声清洗仪内依次使用无水丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗ITO导电玻璃基片($15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}$) 15 min, 然后用高纯氮气吹干基片表面残留的去离子水. 接下来将其置于紫外臭氧清洗仪中清洗 15 min, 去除表面残留的有机分子团后备用.

2.2 ZnO薄膜的制备

如图1所示, 首先将0.328 g二水合乙酸锌(纯度99.99%)溶于2 mL乙二醇甲醚(纯度ACS)中配置成浓度为 0.75 mol/L 的溶液, 然后加入60 μL 乙醇胺(纯度 $>99.5\%$)作为稳定剂. 将配置好的溶液置于磁力搅拌机上, 在 60°C 加热条件下以1000 r/min的转速搅拌12 h得到黄色透明前驱体溶液. 利用移液器吸取100 μL 前驱体溶液滴在静止放置的基片上, 然后启动匀胶机, 在3500 r/min转速下旋转30 s形成均匀的ZnO前驱体薄膜. 将旋涂好的薄膜样品置于加热台上在 150°C 干燥15 min, 然后再在 350°C 退火1 h, 待其自然冷却至室温后即可获得表面平整致密的ZnO薄膜.

2.3 Ag金属点电极的制备

在ZnO薄膜表面覆盖孔径为0.2 mm的不锈钢多孔掩模板, 然后将其移入背底真空度为 $2 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 的蒸镀仪内, 在瞬时电流100 A的条件下, 在薄膜表面蒸镀厚

图 1 (网络版彩图)ZnO薄膜制备流程

Figure 1 (Color online) Preparation process of ZnO film.

约 150 nm 的 Ag 点电极, 最终得到如图 2(a) 所示的 Ag/ZnO/ITO 三明治结构电阻开关存储单元.

2.4 ZnO 薄膜的微结构与电学性质表征

本文利用丹东 TD-3500 型 X 射线衍射仪 (XRD) 探测 ZnO 薄膜的晶体结构; 利用 JSM-7100F 型热场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 Hitachi E-sweep 型原子力显微镜 (AFM) 观测薄膜表面和横截面微结构; 利用紫外-可见分光光度计 (UV-vis) 测量 ZnO 薄膜的吸收谱, 并用于计算薄膜的吸收边和光学带隙宽度. 利用 Keithley-2400 源表测量 Ag/ZnO/ITO 存储单元的电流-电压 (I - V) 曲线. 本文设计搭建了图 2(b) 所示的测试电路, 利用 Tektronix 示波器监测在周期性电脉冲作用下, 100 Ω 标准电阻上电压波形的变化, 从而估测器件的翻转速度. 利用棉签蘸取丙酮擦拭样品, 人工剥离薄膜表面蒸镀的 Ag 电极, 然后用 Ar^+ 离子束溅射清洗薄膜表面 10 s, 去除薄膜表面可能残留的 Ag 电极和其他杂质后, 将 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 的 X 射线 (光斑面积约为 200–900 μm^2) 聚焦到剥离了 Ag 电极后的薄膜表面区域, 探测电学测试前后薄膜各元素化学价态的变化.

3 结果和讨论

3.1 ZnO 薄膜的表面形貌、晶体结构和光学带隙

图 3(a) 和 (b) 分别为 ZnO 薄膜表面和横截面 SEM 照片. 由图可知, 薄膜表面平整致密, 厚约 100 nm. 利用 AFM 扫描薄膜表面得到的照片如图 3(c) 所示, 薄膜表面平均粗糙度 (RMS) 约为 2.4 nm, 相应选区的线扫描谱图如图 3(d) 所示, 统计平均粒径约为 23.7 nm. 为排除 ITO 导电层衍射峰对薄膜衍射峰的干扰, 选择石英

玻璃为衬底, 在相同条件下制备相同厚度 ZnO 薄膜进行 XRD 测试. 如图 4(a) 所示, 薄膜的 XRD 谱线与六方纤锌矿结构 ZnO 标准衍射图谱 (PDF#36-1451) 基本一致. 除此之外, 未观测到其他明显的杂质峰, 这表明本文实验制备薄膜为六方纤锌矿结构的 ZnO 多晶薄膜. 溶液法制备的 ZnO 薄膜内通常会残留一些前驱体反应物的有机化学官能团, 不过我们早期的实验测试^[37]已经证实 350°C 煅烧处理能有效去除薄膜中的有机残留物. 接下来, 我们利用 UV-vis 探测了 ZnO 多晶薄膜的吸收光谱. 如图 4(b) 所示, 薄膜在 380 nm 附近存在一个明显的吸收边. 将图 4(b) 的数据在 $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ 坐标系中重新绘制得到图 4(b) 右上角的插图, 延长吸收边处的切线与横坐标相交, 由交点的横坐标可知 ZnO 多晶薄膜的光学带隙约为 3.3 eV, 该值与文献所报道的 ZnO 的光学带隙值 (3.3 eV) 相吻合^[14]. XRD 衍射谱和 UV-vis 吸收谱证明本文实验制备薄膜为 ZnO 多晶薄膜.

3.2 Ag/ZnO/ITO 电阻开关存储单元的电流-电压特性

我们利用 Keithley 2400 源表测量 Ag/ZnO/ITO 单元的电流-电压 (I - V) 曲线, 为防止样品被击穿, 设置限制电流 (CC) 为 1 mA. 图 5(a) 展示的是 Ag/ZnO/ITO 单元在 0 $\rightarrow$ -0.4 $\rightarrow$ 0 $\rightarrow$ 0.4 $\rightarrow$ 0 V 循环电压扫描 50 个周期的 I - V 曲线. 可以发现, Ag/ZnO/ITO 电阻开关单元呈现稳定的双极性电阻开关特性: 器件最初处于高电阻态 (HRS), 当扫描电压由 0 V 负向增加超过 -0.2 V 时, 器件漏电流骤然增大, 器件由高电阻态跃变至低电阻态 (LRS), 完成置位 (Set) 过程. 此后, 器件一直维持在 LRS, 直到扫描电压由 0 V 正向增加至 0.2 V 左右, 器件漏电流急剧下降, 器件由 LRS 回到 HRS, 该过程称为复位 (Reset) 过程. 在 -0.1 V 读取电压 (V_r) 下, 器件的开关电阻比 (R_H/R_L)

图 2 (网络版彩图) Ag/ZnO/ITO 存储单元结构示意图 (a) 和器件翻转速度测试电路示意图 (b)

Figure 2 (Color online) Schematic illustration (a) and circuit diagram for characterizing the switching speed (b) of the Ag/ZnO/ITO memory cell.

图 3 (网络版彩图) ZnO 薄膜的形貌表征. (a) 表面 SEM 照片; (b) 横截面 SEM 照片; (c) 表面 AFM 照片; (d) 选区线扫描图谱

Figure 3 (Color online) Surface morphology of ZnO films. (a) The top-view SEM image; (b) the cross-sectional SEM image; (c) AFM image; (d) selected area line profiles.

$R_L > 10^3$. 利用图2(b)所示的测试电路, 本文粗略估测了器件的开关速度. 如图5(b)所示, 器件完成Set和Reset过程所需的时间分别约为13和16 μs . 此外, 本文还表征了器件保持存储态的时间持久性. 如图5(c)所示, 当利用脉冲电压序列分别将器件置/复位后, 器件稳定保持在LRS/HRS上的时间都超过了 1.1×10^4 s, 和当前文献所报道的无掺杂ZnO薄膜电阻开关存储器件的信息保持性($\sim 10^4$ s)在同一个数量级^[25]. 表1列出了近年来文献报道的基于ZnO多晶薄膜的双极性电阻开关单元制备工艺和主要性能参数. 相比磁控溅射、ALD以及PLD等设备和工艺要求较高的制备方法, 本文利用溶

液法制备的ZnO多晶薄膜不仅具有更高的开关电阻比(10^3 – 10^4), 而且器件所需的置/复电压也降低至小于 ± 0.4 V, 可应用于制备新一代低成本、低工作电压和高性能的电阻开关器件.

但遗憾的是, 在连续循环60个周期后, 器件的电阻开关性能出现明显衰退, 器件的LRS逐渐向HRS偏移. 如图6(a)和(b)所示, 循环到第90个周期时, 正向偏压范围内LRS与HRS重合, “电阻开关窗口”首先消失; 循环到第100个周期时, 负向偏压范围内的“电阻开关窗口”也消失了. 此后, I - V 曲线稳定在HRS, 不再发生Set过程跃变到LRS, 即不再表现出电阻开关特性. 此外, 器件的Set/Reset电压也随着循环周期数的增加发生明显变化. 如图6(c)所示, 在前60个 I - V 循环周期里, Reset电压在0.1–0.2 V电压范围内正常波动. 但循环到第80个周期后, Reset电压逐渐减小接近0 V, 到第90个循环周期时, 正向偏压范围 I - V 曲线不再表现出明显的Reset过程. 而Set电压的变化则与之相反, Set电压随着循环周期数的增加逐渐从–0.2 V缓慢增加到约–0.4 V, 直到第100个循环周期时, 负向偏压范围内的 I - V 曲线也不再表现出明显的Set过程.

值得注意的是, 通常情况下电阻开关存储器件耐受性衰退过程大多表现为器件高阻态逐渐衰退到低阻态, 如表1所示. 其主要原因是膜内氧离子在与活性电极的氧化还原反应中逐渐被消耗殆尽, 膜内的氧空位浓度增加, 薄膜绝缘性降低, 薄膜体电阻减小. 而本文器件耐受性衰退过程则与之相反: 器件高阻态一直较稳定, 而低阻态则随着循环次数的增加逐渐退化到高阻态, 如图6(b)所示. 我们猜测在持续的电场应力作用

图 4 (网络版彩图) ZnO 多晶薄膜的X射线衍射谱(a), 紫外-可见光吸收谱(b)以及在 $(ahv)^2$ - $h\nu$ 坐标中绘制的谱图(插图)

Figure 4 (Color online) The X-ray diffraction spectrum (a), ultraviolet-visible absorption spectrum (b) and corresponding $(ahv)^2$ - $h\nu$ plot (inset) of ZnO polycrystalline film.

下, 薄膜成分可能发生了变化, 因此接下来我们利用 XPS 探测分析了 I - V 循环测试 100 个周期前后 ZnO 多晶

薄膜中 Zn 和 O 元素化学结合能的变化. 修正荷电效应后的 O 1s 和 Zn 2p 的 XPS 能谱分别如图 7(a) 和 (b) 所示.

图 5 (网络版彩图) (a) Ag/ZnO/ITO 存储单元连续循环 50 个周期的电流-电压 (I - V) 曲线. (b) 器件翻转速度表征曲线: 上图为输入电压脉冲序列, 包含间隔为 60 μ s, 脉冲宽度为 150 μ s, 幅度分别为 ± 1 V 的 Reset 和 Set 电压脉冲; 下图为测试电路中标准电阻上测得的输出电压波形曲线. (c) 器件保持高/低电阻态的时间曲线

Figure 5 (Color online) (a) Consecutive 50 I - V loops of Ag/ZnO/ITO memory cell. (b) Switching speed curve of Ag/ZnO/ITO memory cell: the upper panel is a set of input voltage pulses for Set (+1 V) and Reset (-1 V) with a pulse width of 150 μ s for each operation and an interval width of 60 μ s; the lower panel is the output voltage curve of the reference resistor corresponding to the input voltage pulses. (c) Retention performance of Ag/ZnO/ITO memory cell.

表 1 基于 ZnO 多晶薄膜的双极性电阻开关存储单元主要性能对比表^{a)}

Table 1 Performance comparison of bipolar resistive switching memory cells based on ZnO polycrystalline films^{a)}

Structure	Preparation method	V_{Set} (V)	V_{Reset} (V)	$R_{\text{H}}/R_{\text{L}}$	Endurance (cycles)	Degradation direction	Reference
Cr/ZnO/Pt	magnetron sputtering	0.5–0.6	–0.5– –0.75	10 – 10^2	N/A	HRS→LRS	[20]
Cu/ZnO/Pt	magnetron sputtering	1.96	–0.78	10 – 10^3	100	HRS→LRS	[21]
Al/ZnO/Pt	magnetron sputtering	0.5	–0.6	10^2	150	HRS→LRS	[22]
ITO/ZnO/ITO	magnetron sputtering	–0.55– –0.84	2.03–2.72	50–150	200	HRS→LRS	[23]
Al/ZnO/Al	magnetron sputtering	–2.2	2.3	10	28	HRS→LRS	[24]
Au/ZnO/ITO	magnetron sputtering	2.4	–3.6	10	N/A	N/A	[25]
Al/ZnO/Pt	ALD	3	–1	10^3	50	HRS→LRS	[26]
Al/ZnO/Pt	ALD	1.3	–1	$\sim 10^3$	100	N/A	[27]
Al/ZnO/Pt	ALD	1.2	–0.6	100	100	HRS→LRS	[28]
Al/ZnO/FTO	PLD	–3	2.4	~ 10	10	HRS→LRS	[29]
TiN/ZnO/Pt	PLD	1.25	–1	2	20	N/A	[30]
Ti/ZnO/Pt	PLD	0.52	–0.56	880	100	N/A	[31]
Ag/ZnO/Pt	solution method	0.25–0.5	–0.5– –1	10 – 10^2	50	HRS→LRS	[32]
Ag/ZnO/Ag	solution method	1.6	–2	~ 10	N/A	HRS→LRS	[33]
Ag/ZnO/FTO	solution method	0.8	–0.8	10^3	100	N/A	[34]
Au/ZnO/rGO	solution method	3	–3	10^3	100	N/A	[35]
Ag/ZnO/ITO	solution method	–0.2– –0.4	0.07–0.21	10^3 – 10^4	60	LRS→HRS	本文

a) N/A: Not available

图 6 (网络版彩图) Ag/ZnO/ITO存储单元的特性随循环扫描周期数的变化图. (a) I - V 曲线; (b) 高/低电阻态阻值(R_H/R_L); (c) 置/复位电压(V_{Set}/V_{Reset})

Figure 6 (Color online) Performance evolutions with switching cycles for the characteristic of Ag/ZnO/ITO memory cell. (a) I - V curves; (b) resistances on high/low resistance states (R_H/R_L); (c) Set/Reset voltages (V_{Set}/V_{Reset}).

图 7 (网络版彩图) I - V 循环测试100个周期前后ZnO多晶薄膜各元素的X射线光电子能谱. (a) O 1s, (b) Zn 2p; (c) Ag 3d

Figure 7 (Color online) XPS spectra of O 1s (a), Zn 2p (b) and Ag 3d (c) core levels for ZnO polycrystalline films before and after 100 I - V cycles measurement.

利用高斯分布函数拟合分析发现O 1s的XPS谱图中含有结合能依次从高到低的3个峰: S1峰(531.2 eV), S2峰(530.3 eV)和S3峰(529.8 eV). S1峰来源于ZnO多晶薄膜表面的吸附氧, 如 OH^- 和 O_2 等^[38,39]; S2峰则源于薄膜中氧配比不足的 $\text{Zn}-\text{O}_{x<1}$ 键^[40]; S3峰则对应完全化学配比的 $\text{Zn}-\text{O}$ 键^[41]. 分析 I - V 测试前后O 1s的XPS谱图可以发现: I - V 测试100个周期后, S2峰的相对强度和积分面积明显减小, 而S3峰的相对强度和积分面积则大幅增加. 这表明 I - V 测试后, ZnO多晶薄膜氧配比不足的状态大为改善, 这与文献报道的“电场作用下自由氧离子被氧化成晶格氧原子”的观点^[42-44]相一致. 图7(b)所示的Zn 2p的XPS谱图也印证了这一结论: I - V 循环测试后, Zn 2p的两个自旋-轨道耦合能级(2p_{1/2}和2p_{3/2})

的结合能间距从23.1 eV减小到了23 eV, 与完全化学计量配比ZnO原子中Zn 2p的两个耦合能级的结合能间距完全吻合^[38]. I - V 循环前后ZnO多晶薄膜Zn和O元素化学结合能的变化充分证明了持续的电场应力作用使得膜内的自由氧离子被氧化成晶格氧原子, 薄膜由氧配比不足的 $\text{ZnO}_{x<1}$ 逐渐转变成为完全化学计量配比的ZnO.

由于本文实验采用了Ag活性金属电极, 为了甄别在电学测量过程中 Ag^+ 是否扩散进入薄膜内部, 我们还利用XPS探测了 I - V 测试前后ZnO薄膜中是否含有Ag元素. 修正荷电效应后的Ag 3d XPS谱图(图7(c))清楚显示 I - V 测试前后薄膜表层都不存在Ag元素, 从而排除了电学测试过程中 Ag^+ 扩散进入薄膜内部形成导电

细丝通道的可能.

3.3 Ag/ZnO/ITO存储单元电阻开关物理机制和器件耐受性衰退机理探究

本文实验中, Ag/ZnO/ITO电阻开关存储单元表现出不常见的“低阻态向高阻态演变”的衰退过程, 这是因为溶液法制备的ZnO多晶薄膜中存在较多还未与Zn原子成键的自由 O^{2-} . 换言之, 刚制备的薄膜为氧配比不足的 $ZnO_{x<1}$, 膜内存在较多的氧空位 $V_o^{\bullet\bullet}$, 如图8(a)所示. 此时ZnO薄膜的电阻小于同等厚度的完全化学计量配比ZnO薄膜的电阻值. 当加上负向偏压时, O^{2-} 向ITO电极漂移, 同时在Ag电极附近产生并累积新的氧空位, 随着 O^{2-} 自上而下的漂移, 自上而下累积的氧空位与薄膜中原有的氧空位相互连结形成多条并联 $V_o^{\bullet\bullet}$ 导电细丝通道^[45], 薄膜导电性进一步增加, 器件翻转到LRS, 完成Set过程, 如图8(b)所示. 当加上正向偏压时, O^{2-} 向Ag电极反向漂移, 在高浓度的氧空位区域与氧空位 $V_o^{\bullet\bullet}$ 相遇并复合成为晶格O原子, 导致该区域内氧空位导电细丝通道断裂, 薄膜从LRS回到HRS, 完成Reset过程, 如图8(c)所示. 由于 O^{2-} 被捕获成为晶格O原子后再度被释放成为自由 O^{2-} 的过程并不是完全可逆的, 所以随着循环次数的增加, 膜内定向漂移的自由 O^{2-} 逐渐被晶格氧空位捕获成为不可移动的晶格O原子, 氧配比不足的 $ZnO_{x<1}$ 薄膜逐渐变为完全化学计量配比的ZnO, 薄膜电阻大幅增加, 因此导致较大的开关电

阻比. 膜内氧空位 $V_o^{\bullet\bullet}$ 浓度的降低导致膜内越来越难以形成氧空位导电细丝, 因此所需的Set电压逐渐增加. 与此同时, 膜内氧空位 $V_o^{\bullet\bullet}$ 浓度的降低也导致形成的氧空位导电细丝通道越来越细, 不仅所需的Reset电压大幅减小, 而且当器件处于漏电流较大的LRS时, 变细的导电细丝通道极易受到焦耳热的扰动发生局部断裂, 从而无法维持稳定的导电细丝通道, 因此器件无法长时间维持稳定的LRS, 从而表现出图6(b)所示的“低阻态逐渐向高阻态演变”的衰退过程, 直到电阻开关窗口完全消失.

4 结论

我们利用溶液法制备出了平整致密的ZnO多晶薄膜, 微结构观测和光学测试表明薄膜平均晶粒尺寸约为23.7 nm, 光学带隙宽度约为3.3 eV. Ag/ZnO/ITO存储单元呈现出优良的双极性电阻开关特性: 器件的置/复位电压小于 ± 0.4 V, 在 -0.1 V的读取电压可获得 10^3 – 10^4 的开关电阻比, 可应用于下一代低成本、低工作电压和高性能的电阻开关存储器. 在耐受性测试过程中, 器件表现出“低阻态向高阻态演变”的衰退过程. 这是由于溶液法制备的薄膜为氧配比不足的 $ZnO_{x<1}$, 膜内同时存在高浓度的晶格氧空位和自由移动的氧离子. 在周期性电场力作用下, 定向漂移的氧离子逐渐被晶格氧空位捕获成为不可移动的晶格氧原子, 薄膜内氧空位浓度降低, 导致氧空位导电细丝通道越来越细,

图8 (网络版彩图) Ag/ZnO/ITO存储单元电阻开关物理微观过程示意图. (a) 未施加电场时薄膜的初始状态; (b) 在负向电场力作用下, 定向漂移的 O^{2-} 促进了薄膜内氧空位 $V_o^{\bullet\bullet}$ 导电细丝通道的形成, 器件从HRS跃变到LRS, 完成Set过程; (c) 在正向电场力作用下, 反向漂移的 O^{2-} 与氧空位 $V_o^{\bullet\bullet}$ 复合导致氧空位导电细丝通道断裂, 器件从LRS回到HRS, 完成Reset过程

Figure 8 (Color online) Schematic diagrams of resistive switching processes for the Ag/ZnO/ITO memory cell. (a) Initial state of ZnO polycrystalline film without applied electric field. (b) Set process: under the negative electric field, drifted oxygen ions improve the forming of oxygen-vacancy conductive filaments, makes the memory cell switch from HRS to LRS. (c) Reset process: under the positive electric field, oxygen ions drift back and recombine with oxygen vacancies, which results in the rupture of oxygen-vacancy conductive filaments. Thus, the memory cell switches back to HRS.

更易受到焦耳热的扰动发生断裂, 从而使得薄膜无法处于稳定的低阻态. 最后, $\text{ZnO}_{x<1}$ 薄膜逐渐变成完全化

学计量配比的 ZnO , 薄膜体电阻逐渐增大, 不再表现出周期性的电阻开关效应.

参考文献

- Hickmott T W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films. *J Appl Phys*, 1962, 33: 2669–2682
- Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A. Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 2749–2751
- Akinaga H, Shima H. Resistive random access memory (ReRAM) based on metal oxides. *Proc IEEE*, 2010, 98: 2237–2251
- Sakamoto T, Banno N, Iguchi N, et al. A Ta_2O_5 solid-electrolyte switch with improved reliability. In: 2007 IEEE Symposium on VLSI Technology. Kyoto, 2007. 38–39
- Beck A, Bednorz J G, Gerber C, et al. Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 139–141
- Szot K, Speier W, Bihlmayer G, et al. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 . *Nat Mater*, 2006, 5: 312–320
- Acharya S K, Nallagatla R V, Togibasa O, et al. Epitaxial brownmillerite oxide thin films for reliable switching memory. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 7902–7911
- Choi J S, Kim J S, Hwang I R, et al. Different resistance switching behaviors of NiO thin films deposited on Pt and SrRuO_3 electrodes. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 022109
- Xing Z W, Wu N J, Ignatiev A. Electric-pulse-induced resistive switching effect enhanced by a ferroelectric buffer on the $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 052106
- Shang D S, Wang Q, Chen L D, et al. Effect of carrier trapping on the hysteretic current-voltage characteristics in $\text{Ag}/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pt}$ heterostructures. *Phys Rev B*, 2006, 73: 245427
- Billen J, Steudel S, Müller R, et al. A comprehensive model for bipolar electrical switching of CuTCNQ memories. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 263507
- Liu X, Ji Z, Tu D, et al. Organic nonpolar nonvolatile resistive switching in poly(3, 4-ethylene-dioxythiophene): Polystyrenesulfonate thin film. *Org Electron*, 2009, 10: 1191–1194
- Lin C C, Chen Y D, Lin N C. Graphene oxide based device for flexible RRAM application. In: IEEE 2nd International Symposium on Next-Generation Electronics (ISNE). Kaohsiung, 2013. 396–398
- Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys*, 2005, 98: 041301
- Carcia P F, McLean R S, Reilly M H, et al. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 1117–1119
- Lee C Y, Haung Y T, Su W F, et al. Electroluminescence from ZnO nanoparticles/organic nanocomposites. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 231116
- Chakrabarti S, Dutta B K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *J Hazard Mater*, 2004, 112: 269–278
- Azmi R, Hadmojo W T, Sinaga S, et al. High-efficiency low-temperature ZnO based perovskite solar cells based on highly polar, nonwetting self-assembled molecular layers. *Adv Energy Mater*, 2017, 8: 1701683
- Liu D, Kelly T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nat Photon*, 2013, 8: 133–138
- Chang W Y, Huang H W, Wang W T, et al. High uniformity of resistive switching characteristics in a $\text{Cr}/\text{ZnO}/\text{Pt}$ device. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: G29–G32
- Zhuge F, Peng S, He C, et al. Improvement of resistive switching in $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Pt}$ sandwiches by weakening the randomness of the formation/rupture of Cu filaments. *Nanotechnology*, 2011, 22: 275204
- Wang X, Qian H, Guan L, et al. Influence of metal electrode on the performance of ZnO based resistance switching memories. *J Appl Phys*, 2017, 122: 154301

- 23 Wu S J, Wang F, Zhang Z C, et al. High uniformity and forming-free ZnO-based transparent RRAM with HfO_x inserting layer. *Chin Phys B*, 2018, 27: 087701
- 24 Chauhan A K S, Sharma D K, Datta A. Rate limited filament formation in Al-ZnO-Al bipolar ReRAM cells and its impact on early current window closure during cycling. *J Appl Phys*, 2019, 125: 104503
- 25 Wang H, Zhu Y, Liu Y. Characteristics of the bipolar resistive switching behavior in memory device with Au/ZnO/ITO structure. *Chin J Phys*, 2018, 56: 3073–3077
- 26 Zhang J, Yang H, Zhang Q, et al. Bipolar resistive switching characteristics of low temperature grown ZnO thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 012113
- 27 Zhang J, Yang H, Zhang Q, et al. Structural, optical, electrical and resistive switching properties of ZnO thin films deposited by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition. *Appl Surf Sci*, 2013, 282: 390–395
- 28 Zhang J, Yang H, Zhang Q, et al. Resistive switching of *in situ* and *ex situ* oxygen plasma treated ZnO thin film deposited by atomic layer deposition. *Appl Phys A*, 2014, 116: 663–669
- 29 Macaluso R, Mosca M, Costanza V, et al. Resistive switching behaviour in ZnO and VO_2 memristors grown by pulsed laser deposition. *Electron Lett*, 2014, 50: 262–263
- 30 Punugupati S, Temizer N K, Narayan J, et al. Structural and resistance switching properties of epitaxial Pt/ZnO/TiN/Si(001) heterostructures. *J Appl Phys*, 2014, 115: 234501
- 31 Ren S, Dong W, Tang H, et al. High-efficiency magnetic modulation in Ti/ZnO/Pt resistive random-access memory devices using amorphous zinc oxide film. *Appl Surf Sci*, 2019, 488: 92–97
- 32 Xu D, Xiong Y, Tang M, et al. Top electrode-dependent resistance switching behaviors of lanthanum-doped ZnO film memory devices. *Appl Phys A*, 2014, 114: 1377–1381
- 33 Choi K H, Mustafa M, Rahman K, et al. Cost-effective fabrication of memristive devices with ZnO thin film using printed electronics technologies. *Appl Phys A*, 2012, 106: 165–170
- 34 Patil S, Chougale M, Rane T, et al. Solution-processable ZnO thin film memristive device for resistive random access memory application. *Electronics*, 2018, 7: 445
- 35 Zhou Z, Xiu F, Jiang T, et al. Solution-processable zinc oxide nanorods and a reduced graphene oxide hybrid nanostructure for highly flexible and stable memristor. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 10764–10768
- 36 Laurenti M, Porro S, Pirri C F, et al. Zinc oxide thin films for memristive devices: A review. *Critical Rev Solid State Mater Sci*, 2017, 42: 153–172
- 37 Li L T, Zhang T, Wei M L, et al. Low-voltage resistance switching of solution-processed ZnO nanoparticle films (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2017, 47: 107301 [李鲁涛, 张婷, 魏明龙, 等. 溶液法制备 ZnO 纳米微粒薄膜的低压电阻开关特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 107301]
- 38 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Gaithersburg, MN: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1978
- 39 Crist B V. Handbook of Monochromatic XPS Spectra. The Elements of Native Oxides. New York: Wiley, 2000
- 40 Caglar Y. Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies. *J Alloys Compd*, 2013, 560: 181–188
- 41 Chen M, Wang X, Yu Y H, et al. X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. *Appl Surf Sci*, 2000, 158: 134–140
- 42 Xu N, Liu L F, Sun X, et al. Characteristics and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memories. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 232112
- 43 Kumar A, Das M, Garg V, et al. Forming-free high-endurance Al/ZnO/Al memristor fabricated by dual ion beam sputtering. *Appl Phys Lett*, 2017, 110: 253509
- 44 Zhang L, Huang H, Ye C, et al. Exploration of highly enhanced performance and resistive switching mechanism in hafnium doping ZnO memristive device. *Semicond Sci Technol*, 2018, 33: 085013
- 45 Liu X J, Biju K P, Lee J, et al. Parallel memristive filaments model applicable to bipolar and filamentary resistive switching. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 113518

Endurance degradation of solution-processed ZnO polycrystalline film-based resistive switching memory

WANG JianBo, WANG YingYue, JIANG Xue, LAI RuiLian & QIU XiaoYan^{*}

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Metal oxide-based resistive switching memory cell has potential applications in the next generation of nonvolatile memory devices due to its simple structure, fast reading/writing speed, and good endurance. Zinc oxide (ZnO) is one of excellent resistive switching candidate materials owing to its low-cost, simple preparation process and significant resistive switching characteristics. In this work, homogeneous ZnO precursor solution is spin-coated on indium tin oxide (ITO)-coated glass substrate to deposit a smooth and dense film composed by ZnO nanoparticles with the hexagonal wurtzite structure. Atomic force microscopy images reveal the average grain size of ZnO polycrystalline nanoparticle is about 23.7 nm. An optical band gap of about 3.3 eV is derived from the ultraviolet-visible light absorption spectra. Current-voltage (I - V) curves of Ag/ZnO/ITO memory cells exhibit reversible low-voltage bipolar resistive switching characteristics. Their switching voltages ($V_{\text{Set}}/V_{\text{Reset}}$) are lower than ± 0.4 V, and the ON/OFF resistance ratio is 10^3 – 10^4 at the read voltage of -0.1 V, which are superior to resistive switching performance of other ZnO polycrystalline films prepared via similar solution methods. However, the memory cell can only maintain 60 stable I - V cycles. After that, the low resistance state gradually degrades to the high resistance state, and the resistive switching memory window completely disappears after 100 I - V cycles. X-ray photoelectron spectra of Zn 2p and O 1s core-levels for ZnO film before and after I - V measurement demonstrate that as-grown film is oxygen-defective $\text{ZnO}_{x<1}$ film, but it becomes stoichiometric ZnO film after I - V measurement. Under sustained electric field stress, some drifted oxygen ions combine with oxygen vacancies and change to localized lattice oxygen atoms, this partially remedies the oxygen-deficiency of as-grown non-stoichiometric $\text{ZnO}_{x<1}$ polycrystalline films. Reduce of oxygen-vacancy concentration results oxygen-vacancy conductive filaments become slender and easy to rupture. Thus, the memory cell can't stably stay on the low resistance state. With the gradual degradation from the low resistance state to the high resistance state, the resistive switching window gradually disappears.

solution method, ZnO polycrystalline film, resistive switching, endurance degradation

PACS: 73.61.Ga, 79.60.-i, 81.07.Bc, 81.16.-c

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0348](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0348)