

室温下制备非晶 ZnO 薄膜及其电阻开关特性研究

张 涛, 徐智谋, 武兴会, 刘斌曷

(华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074)

摘 要: 室温下采用紫外固化的方法取代溶胶-凝胶方法中的高温退火制备了氧化锌薄膜, XRD 分析结果表明薄膜为非晶的, XPS 分析结果表明薄膜的主要成分是 ZnO。在深紫外固化后的薄膜表面溅射 Al 作为顶电极获得 Al/a-ZnO/FTO 结构的器件, 研究深紫外照射时间对器件电阻转变性能的影响, 进一步解释了深紫外固化的机制。研究表明: 经过充足时间(12 h)照射的器件表现出双极性电阻开关特性, 阈值电压分布集中($-3.7\text{ V} < V_{\text{set}} < -2.9\text{ V}$, $3.4\text{ V} < V_{\text{reset}} < 4.3\text{ V}$)且符合低电压工作的要求, 至少在 4000 s 内器件的高低阻态都没有发生明显的退化, 表现出了良好的存储器特性。Al/a-ZnO/FTO 器件的这种电阻转变特性可以用空间电荷限制电流传导机制解释。

关 键 词: 深紫外固化; 电阻开关; 非晶态氧化锌薄膜

中图分类号: TN303; TN3894 文献标识码: A

Deposition of Amorphous Zinc Oxide Thin Film at Room Temperature and Its Resistive Switching Characteristics

ZHANG Tao, XU Zhi-Mou, WU Xing-Hui, LIU Bin-Bing

(School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Amorphous zinc oxide thin film was prepared through Sol-Gel method using deep-ultraviolet photochemical activation instead of high temperature annealing. The XRD patterns showed that the zinc oxide film was amorphous. XPS analysis showed that the film was mainly composed of ZnO. The Al top electrodes were deposited on irradiated thin film by DC magnetron sputtering to get Al/a-ZnO/FTO structured device. The influence of deep-ultraviolet irradiation time on switching properties was investigated to understand the mechanism of deep-ultraviolet irradiation. The results illustrate that the device after sufficient irradiation (12 h) has bipolar resistive switching property. The distribution of threshold voltage is very concentrated ($-3.7\text{ V} < V_{\text{set}} < -2.9\text{ V}$, $3.4\text{ V} < V_{\text{reset}} < 4.3\text{ V}$) which meets the need of low voltage operation of the memories. Both HRS and LRS have not obviously attenuated for at least 4000 s. The resistive switching behavior of the Al/a-ZnO/FTO device can be explained by the trap-charged space-charge-limited current mechanism.

Key words: deep-ultraviolet irradiation; resistive switching; amorphous zinc oxide thin film

近年来, 阻变存储器作为一种新型的非易失性存储器受到了学术界和工业界的广泛关注。这种存储器具有存储速度快, 功耗低, 结构简单, 可高密度集成等优点, 集合了动态存储器的成本优势、静态存

储器的高速读写和闪存的非易失性的特点, 有望成为下一代新型通用存储器^[1]。

目前许多材料都被证明具有阻变特性, 比如二元过渡金属氧化物 (ZnO、NiO、Nb₂O₅、TiO₂ 和 ZrO₂

收稿日期: 2014-01-15; 收到修改稿日期: 2014-05-20

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(61076042) National Natural Science Foundation of China(61076042)

作者简介: 张 涛(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: 976258091@qq.com

通讯作者: 徐智谋, 教授. E-mail: xuzhimou@mail.hust.edu.cn

等)^[2-6]和钙钛矿化合物(SrTiO_3 、 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 、 BiFeO_3 等)^[7-9], 其中二元过渡金属氧化物以其结构简单并与 CMOS 工艺兼容, 可以更好地应用于 RRAM(Resistive random access memory)非挥发存储器, 因此引起研究人员的广泛关注^[10]。 ZnO 作为一种二元过渡金属氧化物也被广泛研究, ZnO 薄膜的制备常用激光脉冲沉积、磁控溅射、溶胶-凝胶^[2,11-12]等方法, 其中溶胶-凝胶法是制备薄膜半导体材料的重要手段。但是溶胶-凝胶制备方法存在高温退火处理过程, 因此衬底的选择有局限性, 不能采用便宜、对温度敏感的柔性材料(如聚合物等)作为衬底。但是, 随着柔性电子器件的兴起, 越来越多的电阻式存储器的研究者开始关注在低温下进行制备^[13]。

为此, 本工作在室温下采用深紫外照射来固化旋涂在 FTO 衬底上的溶胶, 制备得到非晶态氧化锌薄膜。因为用室温下的深紫外照射取代了高温退火, 所以整个过程都是在室温下进行的。在深紫外固化后的薄膜表面溅射 Al 作为顶电极获得 Al/a-ZnO/FTO 结构的器件, 研究深紫外照射时间对器件电阻转变性能的影响, 进一步解释了深紫外固化的机制, 最后对经过充足深紫外照射的薄膜的电阻转变特性进行了研究。

1 实验方法

首先配制溶胶, 称取 0.297 g 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶于 10 mL 2-巯基乙醇(2-ME)中, 然后在 75℃ 下磁力搅拌 4 h 促进水解, 搅拌结束后将溶液静置 24 h, 最后得到无色均匀的透明溶胶。

实验使用 FTO 导电玻璃作为氧化锌薄膜旋涂的衬底。将 2 cm×2 cm FTO 导电玻璃依次用蒸馏水、乙醇、饱和氢氧化钾、异丙醇和丙酮溶液超声清洗 15 min, 并用氮气吹干, 然后在 90℃ 烘干。匀胶过程第一步采用 500 r/min 的转速旋转 10 s, 第二步采用 3000 r/min 的转速旋转 30 s, 结束后试片置于 80℃ 热板上烘烤 10 min。重复上述匀胶和烘干过程, 直至达到所需要的厚度, 实验数据一律采用旋涂 2 层 ZnO 的样品。最后, 在室温下将旋涂有氧化锌薄膜的试片放在 8 mW/cm² 低压深紫外汞灯(其中 95% 的输出功率在 253.7 nm, 5% 的输出功率在 184.9 nm)下照射。为了探究照射时间对薄膜电阻转变特性的影响, 相同的样品在相同条件下分别照射 2、4、8、12、13 h。

为了对样品电学性质进行测试, 采用直流磁控溅射和金属掩模板在氧化锌薄膜表面沉积一层厚度为 400 nm, 直径为 250 μm 的金属 Al 电极。采用 JSM-7600F 型扫描电子显微镜(SEM)对氧化锌薄膜

的厚度进行表征。采用 PANalytical PW3040/60 型 X 射线衍射仪(XRD)和 KRATOS XSAM800 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)分析薄膜的结晶取向和成分。采用 Agilent B2901A 型半导体特性测试系统在室温条件下测试器件的电学性质。

2 结果与讨论

2.1 薄膜表面形貌特征及结晶分析

图 1 为氧化锌/FTO 衬底截面的扫描电镜照片, 从图中可以看出, 薄膜的厚度约为 100 nm。

图 2(a)为经过不同时间深紫外照射之后氧化锌薄膜的 XRD 图谱, 从中可以看到经过深紫外照射之后氧化锌薄膜的 XRD 图谱中只有衬底 FTO(掺杂的 SnO_2)的衍射峰, 所以通过深紫外照射制备的氧化锌薄膜呈非晶态(a-ZnO)。Kim^[14]和 Pu^[15]等研究也证明经过紫外照射处理的金属氧化物薄膜确实呈现非晶态, 图 2(b)为照射 12 h 氧化锌薄膜的 O1s XPS 能谱, O1s 峰为不对称的包络峰。为了分析 O1s 的价态, 图 2(b)中给出了 O1s 峰经过高斯-洛伦兹拟合以后的结果, 发现存在两种成分的 O, 一种对应的结合能为 531.0 eV, 一种对应的结合能为 532.1 eV。其中, 531.0 eV 处的 O 属于 ZnO 中的 O, 是 ZnO 薄膜中按化学计量比存在的 O^{2-} ^[16]; 而 532.1 eV 处的 O 主要与 ZnO 薄膜吸附的 O_2 有关^[17]。图 2(c)为氧化锌薄膜的 Zn2p XPS 图谱。Zn2p_{3/2}、Zn2p_{1/2} 均为对称的高斯-洛伦兹峰, 表明 Zn 的价态较为单一。Zn2p_{3/2} 的结合能为 1021.7 eV, 和块体 ZnO 中 Zn2p_{3/2} 的结合能(1021.75 eV)相近, 说明 Zn 处于氧化状态, 即大部分 Zn 元素都以 Zn^{2+} 存在, 薄膜中没有原子态的 Zn(1021.1 eV)^[18]。图 2(d)为不同照射时间得到薄膜中的原子组成比例, 随着照射时间的增加, 薄膜中的碳、氮和硫的相对含量逐渐减少, 直至最后完全从薄膜中移除(因为整个制样过程都是在

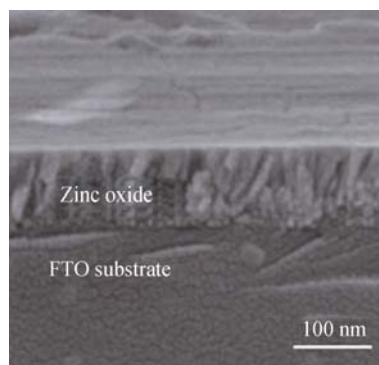


图 1 氧化锌/FTO 衬底的截面 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of cross sectional zinc oxide film on the FTO substrate

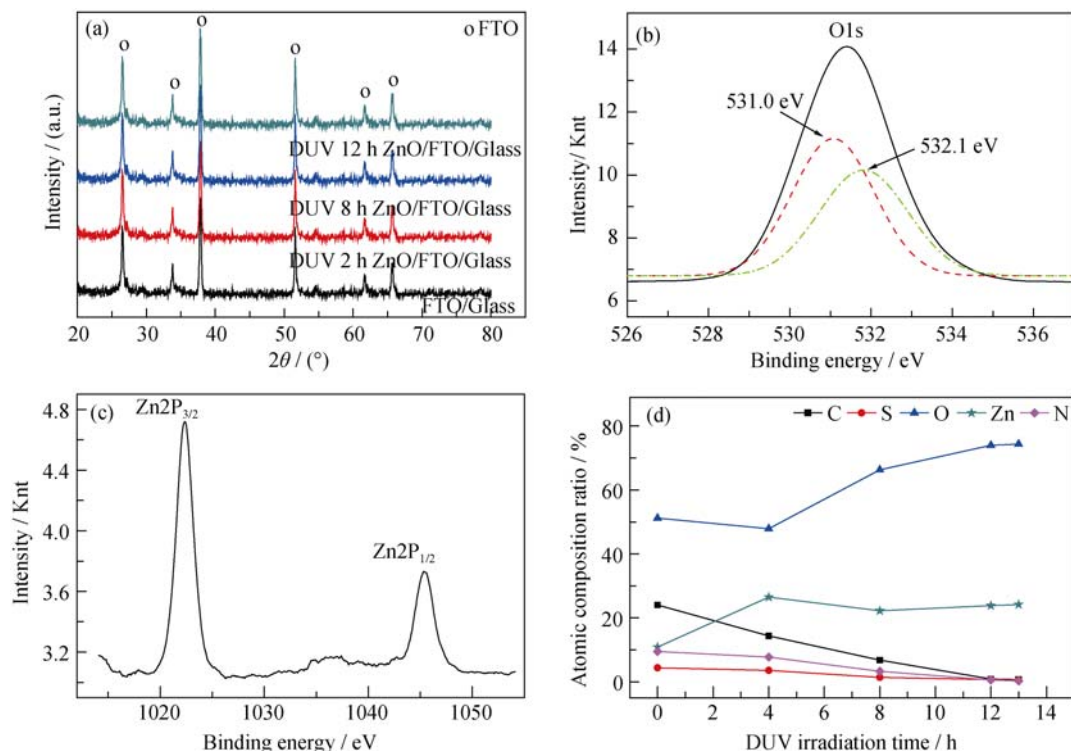


图 2 不同照射时间的氧化锌薄膜 XRD 图谱(a)、O1s(b)和 Zn2p(c)XPS 图谱以及不同照射时间所得薄膜的原子组成比例(d)
Fig. 2 XRD patterns of zinc oxide film irradiated with different time (a), O1s (b) and Zn2p (c) XPS spectra of zinc oxide film and atomic composition ratios of zinc oxide film with different irradiation time (d)

大气环境下进行的, 所以在进行 XPS 测试前对薄膜进行了 Ar^+ 刻蚀去除表面的污染和杂质, 由此可以确定薄膜的主要成分为 ZnO。

2.2 深紫外照射时间对薄膜的影响

图 3 为制备氧化锌薄膜溶胶的光吸收特性图谱。从图谱中可以看出 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 2-ME 的溶胶在 300 nm 以下对光有很强的吸收。而实验采用的低压汞灯的两个主要发射峰在 253.7 nm 和 184.9 nm 处, 所以实验采用的深紫外照射可以很好地促进薄膜的形成。

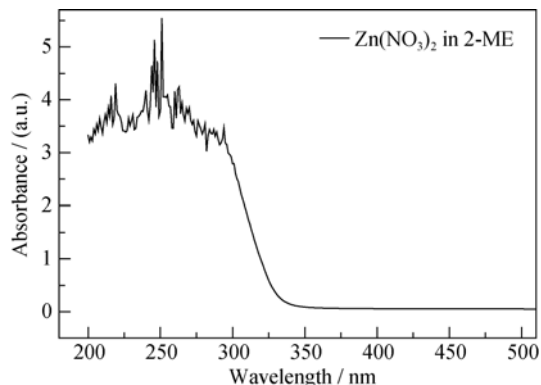


图 3 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 2-ME 溶胶的光吸收特性
Fig. 3 Light absorption characteristic of the $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in 2-ME sol

首先, 紫外照射可对溶胶进行光分解, 在光致激发的作用下溶胶会分解成 Zn 和有机配体。类似的其他溶胶在紫外照射下的光分解反应已有报道^[19-20], 这个过程相对比较快。然后, 紫外照射分解大气中的氧气产生活性氧(可能是臭氧)被薄膜吸收, 并且与 Zn 的悬空键反应填补氧空位^[21]。最后, 薄膜中的有机配体和残留的溶剂被氧化成挥发气体, 从而形成致密的氧化锌薄膜, 这个过程相对比较慢。

为了理解紫外照射形成致密薄膜的机制, 本课题组研究了照射时间对薄膜电阻转变特性的影响。图 4 为不同深紫外照射时间下 Al/a-ZnO/FTO 结构的 I - V 特性曲线, 并以半对数坐标表示。测试时, 选用直流电压扫描模式, 并始终保持 FTO 底电极接地, 偏压一律加在 Al 电极上。从图 4(a)可以看出, 经过 2 h 深紫外照射薄膜没有表现出电阻转变特性, 因为光照时间太短, 高能深紫外光子只完成了对溶胶的分解这个相对较快的过程, 还没有形成氧化锌薄膜。从图 4(b)可以看出, 随着光照时间的增加, 电阻转变的阈值电压从 9 V 逐渐减小到了 6 V、4 V, 电阻开比也逐渐增大, 电阻转变的性能逐渐变好。

从图 2(d)中也可以看出碳、氮和硫的含量随着照射时间的增加而逐渐减小。这说明有机配体和

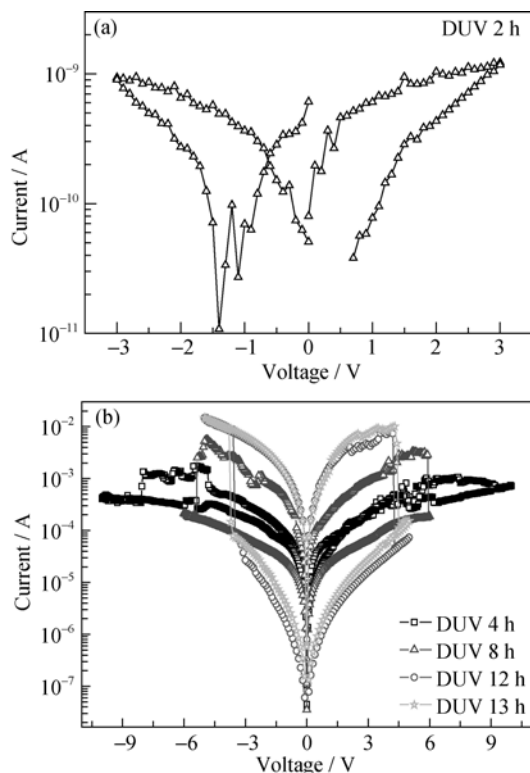


图 4 不同深紫外照射时间下 Al/a-ZnO/FTO 的 I - V 特性曲线
Fig. 4 I - V curves of Al/a-ZnO/FTO under different DUV time

残留的溶剂在照射过程中被逐渐氧化成挥发气体,这个过程是持续的而不是在短时间内完成的。在这个过程中由于薄膜上还残留着有机配体和溶剂,导致空间电荷传导所需要的电场强度较大,对薄膜的均匀性和器件的性能也有很大的影响。当照射时间大于 12 h 时,薄膜的电阻转变特性没有发生明显的变化。另从图 2(d)中碳、氮和硫的相对含量可以看出,此时碳、氮和硫已经从薄膜中被完全移除,这表明当这些有机配体和残留的溶剂被完全除去的时候,深紫外照射的作用达到了最大,已经形成了功能良好的器件。这说明在充足的光照强度和时间内,深紫外照射处理过程可以在室温下通过光催化去除金属氧化物薄膜表面对电不活跃的有机添加物^[14],从而形成功能良好的器件。

2.3 a-ZnO 薄膜的电阻转变特性

图 5(a)为经过深紫外照射 12 h 的 Al/a-ZnO/FTO 结构的 I - V 特性曲线,其中电压的扫描方向如箭头所示,从整个 I - V 特性曲线来看,它呈现出双极性电阻开关的特性。实验中 Al 和 FTO 分别作为上、下电极,其中 FTO 是惰性电极,Al 是活性电极,所以只用考虑 Al 和 a-ZnO 的接触面。由于形成氧化铝(-158.23 kJ/mol)所需的标准吉布斯自由能远小于 ZnO(-320.5 kJ/mol),在 Al/ZnO 界面会发生如下

氧化反应: $\text{Al} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{AlO}_x$, 形成 AlO_x , 这一界面氧化物层已被 AES^[22]和 TEM^[23]等手段所证实,所以在初始时刻有自然形成的 AlO_x 层作为绝缘层,原始的器件处于高阻态。当在器件上加了一个足够高的负向偏压后,绝缘层发生还原反应: $\text{AlO}_x \rightarrow \text{Al} + \text{O}^{2-}$, 氧离子从 AlO_x 绝缘层中分离向 FTO 和 a-ZnO 的接触面移动,绝缘层被还原,最初的绝缘层就消失了,器件就会变成低阻态。再向器件上加一个正向偏压后,氧离子又会重新向 Al 和 a-ZnO 的接触面移动,绝缘层又会再一次形成,使器件呈现出高阻态,就这样随着 AlO_x 绝缘层的形成与消失形成了一个可重复的双极性电阻开关的特性曲线。

为了进一步研究 Al/a-ZnO/FTO 结构的电流传输机制,将图 5(a)中的负电压方向的 I - V 数据在双对数坐标系下重新绘制,如图 5(b)所示。可以清楚地看到在低阻态区域 I - V 特性曲线的斜率约等于 1, 接近线性关系,显示出欧姆特性($I \propto V$)。但是在高阻态的区域,电流传导的特性更为复杂,在 $0 \sim 0.6$ V 之间曲线的斜率约等于 1, 也呈线性($I \propto V$); 随着电压的增加电流与电压的关系遵循 $I \propto V^2$ (蔡尔德定律); 当电压大于高阻态的阈值电压时,电流急剧上升,曲线的斜率约等于 4, 这是因为绝缘层的捕获陷阱全部被空间电荷占据,从而引起电流的上升,表明 Al/a-ZnO/FTO 结构的电流传输机制为空间电荷限制电流传导^[24]。

图 5(c)是基于对 Al/ZnO/FTO 结构进行了 20 次连续的 I - V 特性曲线测试后的一个 V_{set} (薄膜从高阻态(HRS)转变为低阻态(LRS)的转变电压)和 V_{reset} (薄膜从低阻态(LRS)转变为高阻态(HRS)的转变电压)的相对分布曲线,从图中可以看出 V_{set} 分布在 $-3.7 \sim -2.9$ V 之间, V_{reset} 分布在 $3.4 \sim 4.3$ V 之间,二者的分布都比较集中,符合存储器件的工作要求。

为了研究器件的阻态保持性能,在室温下分别对器件处于高阻态和低阻态时的电流进行了随时间变化的测试,结果如图 5(d)所示,其中读取电压为 -1 V。从图中可以看到至少在 4000 s 内,器件的高低阻态都没有发生明显的退化,证明该器件具有良好的保持特性。如图 5(e)所示为连续扫描循环下的开关保持特性,电阻开关比保持在 100 以上,表明在电场的作用下 a-ZnO 薄膜的电学性质较稳定而没有发生改变。

3 结论

采用室温下深紫外固化的方法取代了溶胶-

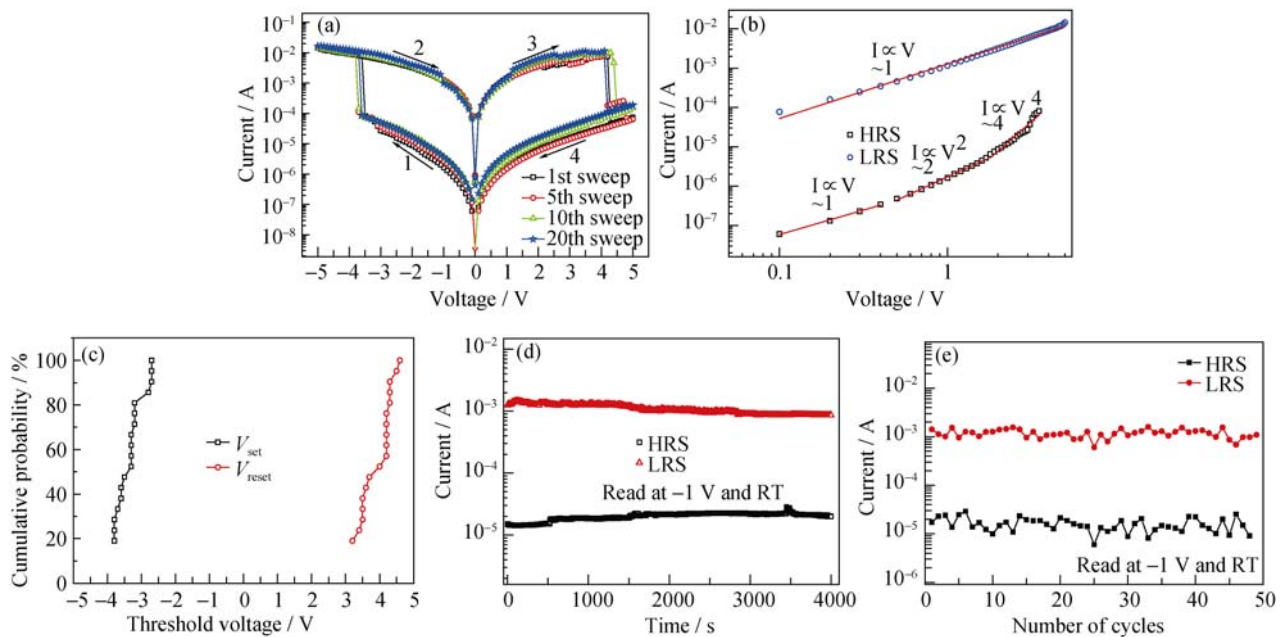


图 5 Al/a-ZnO 薄膜电阻转变特性

Fig. 5 Resistance property of Al/a-ZnO/FTO

(a) I - V curves; (b) I - V curves of the Al/a-ZnO/FTO device under negative bias voltage direction in the double logarithmic coordinates (the number within the plot indicates the slope of I - V curve); (c) Distribution of threshold voltage of Al/a-ZnO/FTO device; (d) Retention properties of resistance state at room temperature; (e) Switching endurance characteristic under continued sweep cycles

凝胶方法中的高温退火制备了非晶态氧化锌薄膜。在非晶态氧化锌薄膜表面溅射 Al 作为顶电极获得 Al/a-ZnO/FTO 结构的器件, 通过研究深紫外照射时间对器件电阻开关性能的影响, 进一步解释了深紫外固化的机制。研究表明: 经过充足的深紫外照射 (12 h) 的 Al/a-ZnO/FTO 结构器件表现出双极性电阻开关的特征, 这种电阻转变特性可以用空间电荷限制电流传导机制解释。阈值电压分布集中 ($-3.7 \text{ V} < V_{\text{set}} < -2.9 \text{ V}$, $3.4 \text{ V} < V_{\text{reset}} < 4.3 \text{ V}$), 并且符合存储器低电压工作的要求, 而且至少在 4000 s 内, 器件的高低阻态都没有发生明显的退化, 表现出良好的存储器件的特性。整个过程都是在室温下进行的, 有利于采用溶胶-凝胶法在类似聚合物衬底材料上制备柔性的薄膜电阻开关器件, 这对电阻式存储器在柔性电子器件上的应用具有重要意义。

参考文献:

- [1] WASER R, AONO M. Nanoionics-based resistive switching memories. *Nat. Mater.*, 2007, **6**(11): 833–840.
- [2] VILLAFUERTE M, HELUANI S P, JUAREZ G, *et al.* Electric pulse induced reversible resistance in doped zinc oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(5): 2105–2108.
- [3] KIM D C, SEO S, AHN S E, *et al.* Electrical observations of filamentary conduction for the resistive memory switching in NiO films. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(20): 2102–2105.
- [4] SIM H, CHOI D, LEE D, *et al.* Resistance-switching characteristics of polycrystalline Nb₂O₅ for nonvolatile memory application. *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 2005, **26**(5): 292–294.
- [5] CAO X, LI X M, YU W D, *et al.* Study on the resistive switching behaviors of TiO₂ thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(1): 49–52.
- [6] LEE D, CHOI H, SIM H, *et al.* Resistance switching of the nonstoichiometric zirconium oxide for nonvolatile memory applications. *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 2005, **26**(10): 719–721.
- [7] WATANABE Y, BEDNORZ J G, BIETSCH A, *et al.* Current-driven insulator-conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO₃ single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(23): 3738–3740.
- [8] SEONG D J, HASSAN M, CHOI H, *et al.* Resistive-switching characteristics of Al/Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ for nonvolatile memory applications. *IEEE Elec. Dev. Lett.*, 2009, **30**(9): 919–921.
- [9] CHEN S W, WU J M. Unipolar resistive switching behavior of BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition. *Thin Solid Films*, 2010, **591**(1): 499–504.
- [10] WASER R, DITTMANN R, STAIKOV G, *et al.* Redox-based resistive switching memories-nanoionic mechanisms, prospects and challenges. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(25/26): 2632–2663.
- [11] CHANG W Y, LAI Y C, WU S F, *et al.* Unipolar resistive switching characteristics of ZnO thin films for nonvolatile memory

- applications. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(2): 2110–2113.
- [12] SUNGHO K, HANUL M, GUPTA D, *et al.* Resistive switching characteristics of Sol-Gel zinc oxide films for flexible memory applications. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2009, **56**(4): 696–699.
- [13] FANG R C, WANG L H, SUN Q Q, *et al.* Resistive switching of HfO₂ based flexible memories fabricated by lowtemperature atomic layer deposition. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2012, **30**(2): 602–606.
- [14] KIM Y H, HEO J S, KIM T H, *et al.* Flexible metal-oxide devices made by room temperature photochemical activation of Sol-Gel films. *Nature*, 2012, **489**(7414): 128–132.
- [15] PU H F, ZHOU Q F, YUE L, *et al.* Solution-processed indium gallium zinc oxide thin-film transistors with infrared irradiation annealing. *Semicond. Sci. Technol.*, 2013, **28**(10): 5002–5007.
- [16] JEONG S H, KHO S, JUNG D, *et al.* Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their surface characteristics. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, **174**: 187–192.
- [17] CHEN M, WANG X, YU Y H, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al doped ZnO films. *Applied Surface Science*, 2000, **158**(1/2): 134–140.
- [18] ISLAM M N, GHOSH T B, CHOPRA K L. XPS and X-ray diffraction studies of aluminum-doped zinc oxide transparent conducting films. *Thin Solid Films*, 1996, **280**(1/2): 20–25.
- [19] PARK H H, ZHANG X, LEE S W, *et al.* Facile nanopatterning of zirconium dioxide films via direct ultraviolet-assisted nanoim print lithography. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**(3): 657–662.
- [20] VERSACE D, SOPPERA O, LALEVEE J, *et al.* Influence of zirconium propoxide on the radical induced photopolymerisation of hybrid Sol-Gel materials. *New J. Chem.*, 2008, **32**(12): 2270–2278.
- [21] BOYD I, ZHANG J. Photo-induced growth of dielectrics with excimer lamps. *Solid-State Electron.*, 2001, **45**(8): 1413–1431.
- [22] LIU X J, LI X M, WANG Q, *et al.* Study on the negative resistance switching properties in Ti/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt sandwiches devices. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, **25**(2): 151–156.
- [23] CHEN C, PAN F, WANG Z S, *et al.* Bipolar resistive switching with self-rectifying effects in Al/ZnO/Si structure. *J. Appl. Phys.*, 2012, **111**(1): 013702.
- [24] SHANG D S, WANG Q, CHEN L D, *et al.* Effect of carrier trapping on the hysteretic current-voltage characteristics in Ag/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt heterostructures. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(24): 245427–1–7.