

Cu 掺杂的 ZnO 纳米棒阵列膜的结构与阻变性能

花浩镪, 何新华, 符小艺

(华南理工大学, 广东 广州 510641)

摘要:以 Cu 掺杂的 ZnO (Cu:ZnO, CZO) 薄膜 (thin film, TF) 为缓冲层、以水热法制备了 CZO 纳米棒阵列膜 (nanorods film, NRF), 研究了 CZO NRF 的结构与阻变特性。少量 Cu^{2+} 添加可促进纳米棒的结晶及沿 c 轴取向生长, 补偿本征缺陷。所制备的 CZO NRF/CZO TF 双层器件具有双极性阻变特性, 限制电流对其 I - V 特性和保持特性影响较大, 限制电流较小时, 器件的开关比会降低。当 I_{CC} 分别为 10 和 1 mA 时, 开关比的平均值分别为 7460 和 45。与 CZO TF 单层器件相比, SET 电压分布和高(HRS)低(LRS)阻值的稳定性均获得明显改善, V_{SET} 分布在 +0.3~1.55 V 之间, $\text{HRS} \approx 7.05 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^6 \Omega$, $\text{LRS} \approx 134 \Omega$ 。CZO 纳米棒为导电细丝的形成提供了大量氧空位, 使导电细丝排列整齐、尺寸更均匀, 降低了导电细丝形成的随机性。

关键词: 氧化锌; 纳米棒; 水热; Cu 掺杂; 阻变特性

中图分类号: O484.4⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-218-05

一维 ZnO 纳米棒 (nanorods, NR) 制备方法多样、缺陷丰富, 具有特殊的物理性能, 在纳米器件中极具应用潜力。近几年随着阻变存储器 (RRAM) 的发展, 一维 ZnO NR 被引入 RRAM 中。使用一维 ZnO NR 制备的存储器件可以增加存储单元密度, 有效降低工作电压和功耗^[1]。Kathalingam 等^[2]将横向排列的纳米棒两端与叉指电极相连接组成具有自整流特性和负阻特性的单极性阻变存储器 Al/ZnO NR/Al, 并认为其单极性源于金属 Al 和 ZnO NR 界面上形成的势垒层的形成和断裂。在纳米棒器件中, 垂直排列的纳米棒阵列膜 (NRF) 很有吸引力, 但如果纳米棒密度太低则易引起上下电极之间产生短路; 纳米棒的质量也非常重要, 结晶程度不高或缺陷、杂质太多, 也容易造成器件击穿。高质量的 ZnO NR 可采用气相沉积^[3]、电沉积^[4]、水热^[5-7]等方法来制备, 水热法是使用较多的一种。Chang 等^[5]在 ITO 衬底上直接水热生长 ZnO 纳米棒阵列, 获得了双极性 Pt/ZnO NR/ITO 器件, 器件的稳定性极好, 循环测量 100 次后 V_{SET} 和 V_{RESET} 分别保持在 0.72 ± 0.04 V 和 -0.59 ± 0.07 V。Yao 等^[6]在 Au/Ti/SiO₂/p-Si 衬底上水热合成了垂直排列、有序且致密的 Ga 掺杂 ZnO NR 阵列膜, NR 的紧密排列可避免上下电极导通, Ga³⁺ 掺杂促进 NR 的径向生长, 并抑制氧空位的形成, 从而产生比较稳定的阻变现象。Huang 等^[7]在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上水热合成出存在整

流和阻变 2 种特性的 Pt/ZnO NRs/ZnO TF/Pt 器件, 并认为在 Pt/ZnO 界面处产生的非对称性肖特基势垒导致二极管整流特性的形成, ZnO NR 使器件稳定性获得较大改善, 循环扫描 10^4 s 后器件的阻值变化不大。

目前对过渡元素掺杂 ZnO NRF 的阻变性能研究相当有限。Cu 是较常用的掺杂元素, Cu 容易取代 Zn 形成 Cu_{Zn} 或 Cu_i , 改变 ZnO 的电、磁、光性能^[8,9]以及对纳米棒的形貌调控^[10]。Cu 在改善 ZnO 薄膜阻变特性方面也很有效^[11,12], 因此, 本研究以 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜 (CZO TF) 和阵列膜 (CZO NRF) 为阻变层, 制备 CZO TF 单层和 CZO NRF/CZO TF 双层结构器件, 探讨了限制电流 I_{CC} 对双层器件 I - V 特性和保持特性的影响, 并把两类器件的阻变特性进行对比, 探讨其阻变机制。

1 实验

在 FTO 衬底上, 以乙酸锌、乙酸铜和乙二醇甲醚为原料, 使用 sol-gel 法制备约 100 nm 厚的 Cu 掺杂 ZnO ($\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$) 薄膜 (CZO TF), 于 450 °C 热处理 1 h。以 CZO TF 为缓冲层, 以硝酸锌、硝酸铜和六亚甲基四胺为原料, 按配方式 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x=0\sim 0.15$) 于 95 °C 水热 2 h 制备 CZO 纳米棒膜, Zn^{2+} 浓度为 0.025 mol/L。然后将水热后的样品淋洗、烘干, 于 450 °C 热处理 1 h。

收稿日期: 2017-08-20

基金项目: 广东省科技计划项目 (2007A010500012, 2013A011401010)

作者简介: 花浩镪, 男, 1994 年生, 硕士, 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641, 电话: 020-87110149, E-mail: 357568268@qq.com

采用小型离子溅射仪分别在 CZO TF 和 CZO NRF 表面溅射直径约 200 μm 的 Au 电极以获得 Au/CZO TF/FTO 单层、Au/CZO NRF/CZO TF/FTO 双层结构器件, 其 I - V 曲线在 Keithley 2410 数字源表和探针台上进行。XRD 和 SEM 测试在 PANalytical 的 X'Pert PRO XRD 衍射仪和 FEI 的 Nova Nanosem 430 型扫描电镜上进行。

2 结果与讨论

Cu 掺杂后水热膜的 SEM 照片和 XRD 图谱见图 1。可见, 少量 Cu 掺杂 ($x=0.05$) 促进了 ZnO 的结晶, 纳米棒的直径增加, 约为 90 nm, 且纳米棒顶部端头呈规则的六边形, 图 1b 中的插图表明纳米棒垂直于衬底表

面排列, 长度 ≈ 600 nm。 $x=0.10$ 时, 部分纳米棒端头出现了破裂, 有些甚至连接在一起; 继续增加到 $x=0.15$ 时, 纳米棒状结构完全消失, 形成无规则的多边形结构。图 1e 的 XRD 图谱表明, NR 沿 [002] 方向取向生长, 少量 Cu 掺杂后 (002) 峰有所增加, 对应于 NR 结晶和生长的改善。掺杂量超过 0.10 后, (002) 峰显著降低, 说明 NR 的取向生长减弱。采用水热法能够固溶进 ZnO 晶格的 Cu^{2+} 非常有限, 大部分 Cu^{2+} 倾向于附着在 (002) 面, 降低了表面自由能, 导致纳米棒沿 [002] 方向的生长速率减小, 加大了与其它晶面方向生长速率的差异, 导致纳米棒的相互连接甚至破裂, 影响了后续纳米棒的轴向生长。

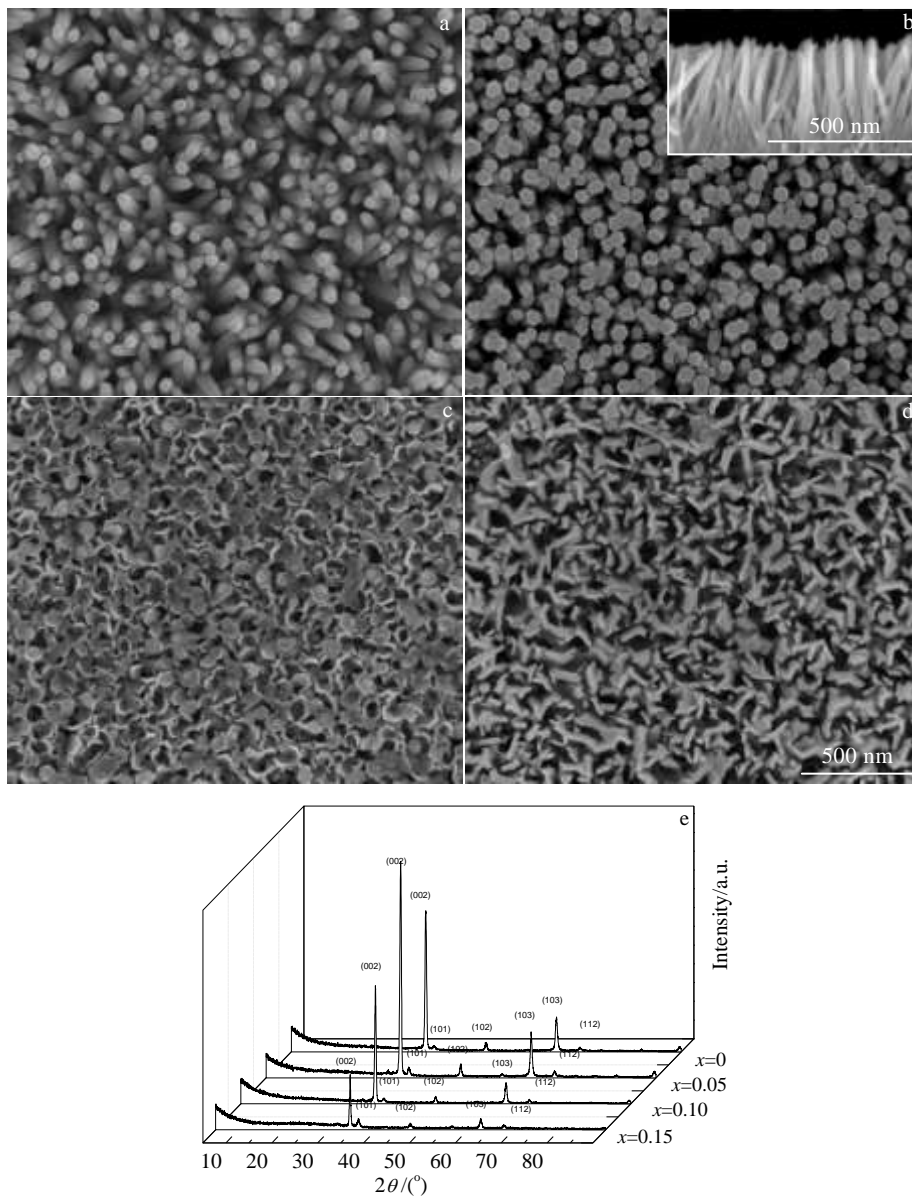


图 1 水热膜的 SEM 照片和 XRD 图谱

Fig.1 SEM images (a~d) and XRD patterns (e) of hydrothermally derived films: (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.10$, and (d) $x=0.15$

要获得良好的阻变特性，需要结晶良好的阻变层，以确保较高的初始电阻，否则难以观察到阻变现象。由图 1 可知，Cu 掺杂 $x=0.05$ 的水热 NR 表现出较好的结晶性，因此下面选择该组成制备 CZO NRF/CZO TF 双层器件研究其阻变特性。阻变性能测试前需要设定 I_{CC} 值以避免器件永久性击穿。图 2 是在不同 I_{CC} 下双层器件的 I - V 曲线。由于器件本身结构上的不对称，包括阻变层和电极的不对称，曲线都呈现出明显的不对称，特别是反向扫描中，漏电流一般都随反向电压的增大呈阶梯型下降。未设定 I_{CC} 值时，当电压由 0 V 到 1.08 V 时，电流从 5.76×10^{-5} A 陡增至 5.1×10^{-3} A，器件电阻骤减，HRS 转换到 LRS，SET 过程完成，由于未设定 I_{CC} 数值，SET 过程中器件的漏电流明显增大 (4.8×10^{-2} A)，因此反向扫描时 RESET 过程不太明显，大多仍保持在相对较低的阻值状态。当电压由 0 扫描至 -0.29、-0.75 和 -0.96 V 时，电流变化幅度不大。 $I_{CC}=10$ mA 时，当正向电压增加到约 1.45 V，电流从 3.13×10^{-5} A 突增至 1.21×10^{-3} A，当电压继续升高到约 2.48 V 时，由于限流的作用，电流被强制保持在 10 mA；当反向电压扫描至 -1.15、-1.91 和 -2.5 V 时，漏电流发生不同程度的降低，在约 -2.5 V 时电流值降幅最大，器件重新复位于 HRS。当 $I_{CC}=1$ mA 时，电压在 1.44 V 时漏电流出现一个小的激增；升压到 2.4 V 时电流增大至限流阈值 1 mA；反向电压扫描时电流变化不明显，在 -1.03 V 时器件的电流有一定程度的降低。

图 3 是在 I_{CC} 分别为 10、1 mA 时连续测量 100 次后器件的高(HRS)、低(LRS)阻值，阻值是在 0.1 V 低电压下读取。HRS、LRS、开关比 (OFF/ON) 与限制电流的大小密切相关。 $I_{CC}=10$ mA 时， $HRS \approx 7.05 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^6 \Omega$ ， $LRS \approx 134 \Omega$ ， $OFF/ON \approx 5260 \sim 1.6 \times 10^4$ ；当 I_{CC} 降低至 1 mA 时，高、低态阻值有较大变化， $HRS \approx 1.72 \times 10^4 \sim$

$3.93 \times 10^4 \Omega$ ， $LRS \approx 560 \Omega$ ， $OFF/ON = 31 \sim 70$ 。2 种限流下器件开关比的平均值分别为 7460 和 45，说明虽然降低限制电流可以有效保护器件，但是以牺牲部分开关比为代价的。当电压升高到 V_{SET} 时，漏电流激增，但当 I_{CC} 较小时，漏电流被强行限制在较低水平，器件的阻值只有较小幅度的降低，因而开关比较低；当 I_{CC} 较高时，虽然开关比显著提高，但器件容易发生永久性击穿，造成器件良率大幅降低。当 $I_{CC}=10$ mA 时，CZO NRF/CZO TF 器件可以较好地完成 SET 和 RESET 整个循环，同时达到较高的开关比，满足阻变器件的性能要求。

图 4 为 CZO NRF/CZO TF 双层和 CZO TF 单层器件的 I - V 曲线， $I_{CC}=10$ mA。两类器件具有相似的双极性阻变现象，但单层器件的对称性要优于双层器件。对单层器件来说， $V_{SET} \approx 2.3$ V， $V_{RESET} \approx -2.36$ V， V_{SET} 和 V_{RESET} 相差不大；对双层器件来说， $V_{SET} \approx 1.45$ V， $V_{RESET} \approx -2.5$ V， V_{SET} 明显低于 V_{RESET} 。单层器件的 V_{SET} 略高于双层器件，但 V_{RESET} 值则相差不多。对 2 种器件转换电压的统计分布见图 5。双层器件的 V_{SET} 分布在 0.31~1.52 V 之间，与单层器件 (0.5~5.4 V) 相比，分散性有了很大的改善； V_{RESET} 分布在 -2.63~-0.68 V 之间，与单层器件 (-2.25~-0.45 V) 相近。图 6 是循环测量 100 次后两类器件的 HRS 和 LRS 阻值。双层器件的 HRS 和 LRS 均高于单层器件，且多次测量后阻值的一致性明显优于单层器件。双层器件的高阻值介于 $7.05 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^6 \Omega$ ，单层器件的高阻值介于 $1.8 \times 10^4 \sim 1.4 \times 10^5 \Omega$ ；两类器件的低阻值相对来说比较稳定，平均值分别约为 134 Ω 和 91 Ω ，OFF/ON 比值分别约为 7460 和 770。

ZnO 中最常见的缺陷是氧空位 (V_o 、 V_o^+ 、 V_o^{++}) [13]，采用湿化学法制备的 ZnO 薄膜，缺陷浓度高，初始电阻偏低 ($<100 \Omega$)，因而 SET 过程并不明显 [14]。Cu 掺杂后不仅提高了薄膜的致密度，Cu 在 ZnO 中作为深能级受主杂质，还可部分补偿氧空位，降低本征载流子浓度 [11]，使薄膜的电阻率、因而 HRS 阻值显著增大，所制备的 CZO TF 单层器件呈现出如图 4 所示的较大存储窗口。因此采用 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜作为缓冲层在其上继续水热生长纳米棒。纳米棒中储备了大量氧空位，由于表面缺陷的移动高于内部，氧空位更容易聚集在纳米棒表面形成众多小细丝。因此施加正向电压时，这些小细丝相互融合，基本上沿纳米棒 [002] 方向直线延伸扩展 [5]，直至达到 SET 电压，导电细丝连通上下电极。Cu 掺杂对纳米棒的成分影响不大，但对纳米棒的形貌和结晶影响较大，少量 Cu 掺杂 (0.05) 促进了纳米棒的形貌规则性、结晶性和取向生长 (图 1)，因此在纳米棒表面更易形成排列整齐的导电细丝。

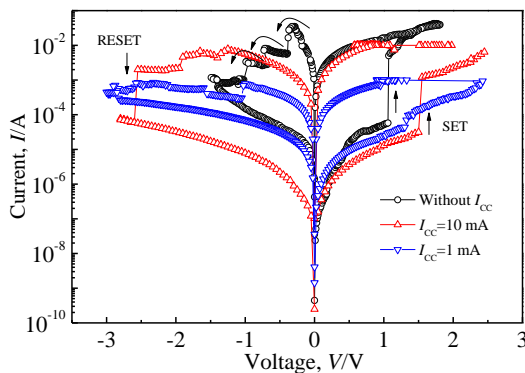


图 2 限制电流对 CZO NRF/CZO TF 器件 I - V 特性的影响
Fig.2 Effect of I_{CC} on I - V behavior of CZO NRF/CZO TF devices

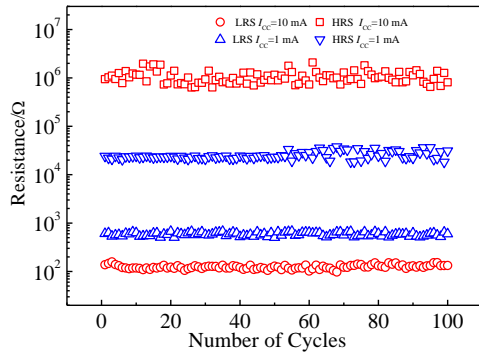


图 3 不同限制电流下 CZO NRF/CZO TF 器件的阻值分布
Fig.3 Resistance distribution of CZO NRF/CZO TF devices under different I_{CC}

在 CZO NRF/CZO TF 双层器件中, 阻变层由 CZO 薄膜与纳米棒串联构成。在正向电压下, 氧空位沿纳米棒扩散到薄膜中, 限制了导电细丝的恢复和断裂, 纳米棒中导电细丝的形状更加整齐、尺寸更加均匀, 比多晶薄膜中杂乱的分支细丝更稳定, 因而 CZO NRF/CZO TF 双层器件表现出较好的阻变特性, 具有较低的 V_{SET} 值, 且 V_{SET} 的分散性和稳定性都获得改善。对 V_{RESET} 而言, 在导电细丝结合最薄弱的地方, 氧化还原反应和焦耳热共同导致导电细丝的断裂, 随机性较小, 而水热 CZO NR 并没有从根本上改变这一现象, 因此两类器件的 V_{RESET} 及其分散性相近。

CZO 纳米棒不仅为器件提供氧空位, 而且可作为缓冲层防止因高电流引起的器件失效。另外, 纳米棒的阻值必须控制在一定范围内: 如果电阻太高, NRF 的电压降增大, 需要施加较高电压才能完成 Forming 和 SET 过程, 这样会增大漏电流和功耗; 如果阻值太低, NRF 层则仅可看作是简单的金属接触^[15]。由于水

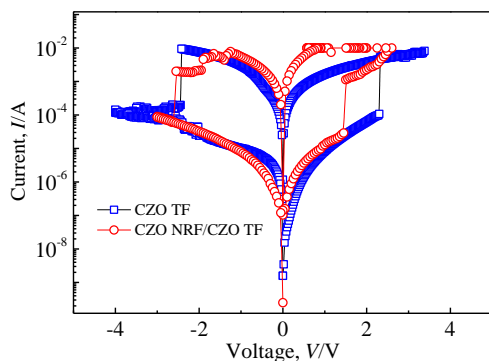


图 4 CZO NRF/CZO TF 和 CZO TF 器件的电流-电压曲线
Fig.4 I - V curves of CZO NRF/CZO TF and CZO TF devices

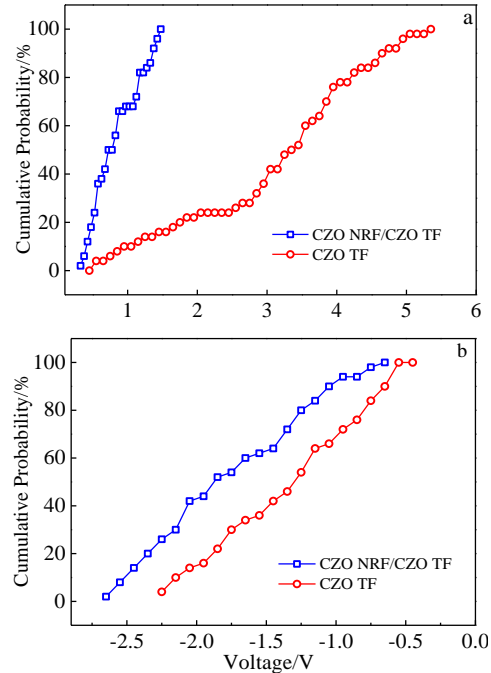


图 5 CZO NRF/CZO TF 和 CZO TF 器件的转换电压统计分布
Fig.5 Statistical distribution of V_{SET} (a) and V_{RESET} (b) of CZO NRF/CZO TF and CZO TF devices

热膜含有较多缺陷, 故在制备器件前先将水热膜进行热处理, 以降低晶体缺陷浓度, 因此其阻值都要高于单层器件。

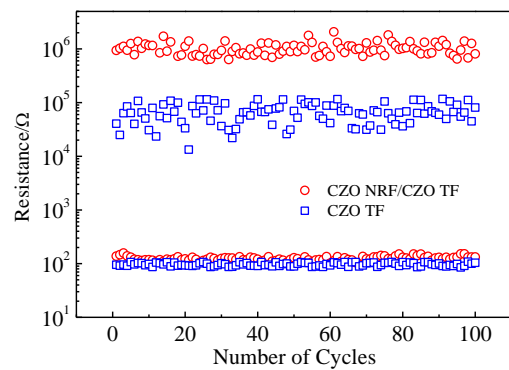


图 6 CZO NRF/CZO TF 和 CZO TF 器件的阻值分布
Fig.6 Resistance distribution of CZO NRF/CZO TF and CZO TF devices

3 结 论

- 1) CZO NRF/CZO TF 阻变特性表明, 与 CZO TF 单层器件相比, CZO NRF/CZO TF 双层器件的 HRS、SET 电压分布和高、低阻值的稳定性均获得明显改善。
- 2) 限制电流的设定对器件阻变性能的实现至关

重要, 适当提高限制电流有利于提高 HRS 和开关比。

3) 通过改变限制电流, 可以获得不同阻值的 HRS 和 LRS, 为阻变器件的多值存储提供了可能性。

参考文献 References

- [1] Chuang M Y, Chen Y C, Su Y K *et al.* *ACS Appl Mater Interface*[J], 2014, 6(8): 5432
- [2] Kathalingam A, Kim H S, Kim S D *et al.* *Mater Lett*[J], 2015, 142: 238
- [3] Lang Jihui(郎集会), Hao Jiaqi(郝佳琦), Zhang Siqi(张思琪) *et al.* *Journal of Jilin Normal University*(吉林师范大学学报)[J], 2016, 37(2): 20
- [4] Cao Ping(曹萍), Bai Yue(白越). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(6): 1419
- [5] Chang W Y, Lin C A, He J H *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2010, 96(24): 242 109
- [6] Yao I C, Lee D Y, Tseng T Y *et al.* *Nanotechnology*[J], 2012, 23(14): 145 201
- [7] Huang C H, Huang J S, Lin S M *et al.* *Acs Nano*[J], 2012, 6(9): 8407
- [8] Garces N Y, Wang L, Bai L *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2002, 81: 622
- [9] Aravind A, Jayaraj M K, Kumar M *et al.* *J Mater Sci: Mater Electron*[J], 2013, 24(1): 106
- [10] He Xinhua(何新华), He Xutao(贺旭涛), Fu Xiaoyi(符小艺). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 404
- [11] Jia C H, Dong Q C, Zhang W F. *J Alloy Compd*[J], 2012, 520: 250
- [12] Xu Q Y, Wen Z, Wu D. *J Phys D: Appl Phys*[J], 2011, 44(33): 335 104
- [13] Ghosh M, Ningthoujam R S, Vatsa R K *et al.* *J Appl Phys*[J], 2011, 110(5): 054 309
- [14] Dong Qingchen(董清臣), Jia Caihong(贾彩虹), Zhang Weifeng(张伟风). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2011, 30(5): 18
- [15] Yang Y C, Pan F, Liu Q *et al.* *Nano Lett*[J], 2009, 9(4): 1636

Structure and Resistive Switching Behaviors of Cu Doped ZnO Nanorod Array Films

Hua Haoqiang, He Xinhua, Fu Xiaoyi

(South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Cu doped ZnO (CZO) nanorod films (NRF) were fabricated on CZO thin films (TF) coated FTO substrates by the hydrothermal method, and the microstructure and resistive switching characteristics were further investigated. The doping of Cu²⁺ helps to improve the quality of crystallization and the oriented growth of nanorods along *c* axis, in the meantime, effectively compensates the intrinsic defects of nanorods. The prepared CZO NRF/CZO TF devices exhibit bipolar resistive switching behaviors. The compliance current has a great effect on *I-V* curves and retention performance, and the OFF/ON ratio decreases under a low value of *I_{CC}*. The mean OFF/ON ratios are 7460 and 45 when *I_{CC}*=10 mA and 1 mA, respectively. Compared with the CZO TF devices, CZO NRF/CZO TF devices show narrow distribution of *V_{SET}* and good stability of HRS and LRS, with the *V_{SET}* of +0.3~1.55 V, HRS of $7.05 \times 10^5 \sim 2.1 \times 10^6 \Omega$ and LRS of $\approx 134 \Omega$. CZO nanorods provide large quantities of oxygen vacancy for the formation of conductive filaments with orderly arrangement and uniform size.

Key words: ZnO; nanorods; hydrothermal; Cu doping; resistive switching characteristics

Corresponding author: He Xinhua, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, Tel: 0086-20-87110149, E-mail: imxhhe@scut.edu.cn