

基于 Au/TiO₂/FTO 结构忆阻器的开关特性与机理研究

余志强 刘敏丽 郎建勋 钱楷 张昌华

Resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of Au/TiO₂/FTO memristor

Yu Zhi-Qiang Liu Min-Li Lang Jian-Xun Qian Kai Zhang Chang-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157302 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180425

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180425>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于六角氮化硼二维薄膜的忆阻器](#)

Two-dimensional hexagonal boron nitride based memristor

物理学报.2017, 66(21): 217304 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217304>

[一种基于忆阻交叉阵列的自适应三高斯模型及其在图像增强中的应用](#)

An adaptive three-Gauss model based on memristive cross array and its application in image enhancement

物理学报.2017, 66(12): 127301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.127301>

[基于 Ni 电极和 ZrO₂/SiO₂/ZrO₂ 介质的 MIM 电容的导电机理研究](#)

Conduction mechanisms of MIM capacitors with ZrO₂/SiO₂/ZrO₂ stacked dielectrics and Ni electrodes

物理学报.2017, 66(8): 087301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.087301>

[基于串并联磁控忆阻器的耦合行为研究](#)

Research of coupling behavior based on series-parallel flux-controlled memristor

物理学报.2015, 64(23): 237303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.237303>

[Ti/HfO₂/Pt 阻变存储单元中的氧空位聚簇分布](#)

Cluster distribution for oxygen vacancy in Ti/HfO₂/Pt resistive switching memory device

物理学报.2015, 64(20): 207302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207302>

基于 Au/TiO₂/FTO 结构忆阻器的开关特性与机理研究*

余志强¹⁾²⁾ 刘敏丽¹⁾ 郎建勋¹⁾²⁾ 钱楷¹⁾ 张昌华^{1)†}

1) (湖北民族学院电气工程系, 恩施 445000)

2) (华中科技大学光学与电子信息学院, 武汉 430074)

(2018年3月12日收到; 2018年5月2日收到修改稿)

采用简单的一步水热法在FTO导电玻璃上外延生长了锐钛矿TiO₂纳米线, 制备了具有Au/TiO₂/FTO器件结构的锐钛矿TiO₂纳米线忆阻器, 系统研究了器件的阻变开关特性和开关机理. 结果表明, Au/TiO₂/FTO忆阻器具有非易失的双极性阻变开关特性. 同时, 在10³ s的时间内, 器件在0.1 V的电阻开关比始终保持在20以上, 表明器件具有良好的非易失性. 此外, 器件在低阻态时遵循欧姆导电特性, 而在高阻态时则满足陷阱控制的空间电荷限制电流传导机制, 同时提出了基于氧空位导电细丝形成与断开机制的阻变开关模型. 研究结果表明Au/TiO₂/FTO忆阻器将是一种很有发展潜力的下一代非易失性存储器.

关键词: TiO₂ 纳米线, 忆阻器, 氧空位, 导电细丝

PACS: 73.40.Rw, 72.60.+g, 72.80.Ga

DOI: 10.7498/aps.67.20180425

1 引言

自2008年实验证实存在TiO₂忆阻器^[1]以来, 忆阻器就引起了科学家们的广泛关注和研究. 忆阻器具有操作速度快、存储密度高、低功耗、多值存储、三维存储以及制备工艺与传统互补金属氧化物半导体工艺兼容等优点, 同时忆阻器还具有小型化的巨大潜力, 它是一种很有发展潜力的下一代非易失性存储器.

随着对忆阻器的材料、性能以及机理方面研究的不断深入, 为了追求更小尺寸、更廉价以及更高存储密度的目标, 研究者们逐渐将目光投向了纳米忆阻器的研究领域, 并且也取得了许多良好的实验结果. 到目前为止, 在实验上已被用于纳米忆阻器的材料主要包括TiO₂^[2], ZnO^[3], MgO^[4], NiO^[5], Ga₂O₃^[6], BiFeO₃^[7], CeO₂^[8], In₂O₃^[9]以

及BiMnO₃^[10]等. 在这些材料中, 锐钛矿TiO₂纳米材料因具有独特的物理和化学性质而受到人们的密切关注. 相对于金红石TiO₂, 锐钛矿TiO₂具有较大的带隙宽度(3.2 eV)、较低的活化能、较大的比表面积以及较高的光催化活性, 因此在染料敏化太阳能电池^[11]、催化剂^[12]、传感器^[13]、忆阻器^[14,15]以及储能材料^[16]等方面都具有重要的应用前景. 在锐钛矿TiO₂忆阻器的研究方面, 目前研究者们主要关注的是锐钛矿TiO₂纳米薄膜忆阻器和锐钛矿TiO₂纳米管忆阻器. 2013年, Yoo等^[17]通过阳极氧化法在Ti金属片上制备了锐钛矿TiO₂纳米管, 同时采用磁控溅射沉积Pt电极后器件表现出明显的阻变开关特性. 2014年, Dongale等^[18]采用水热法在Al金属片上制备了一种多晶锐钛矿TiO₂纳米薄膜, 并且通过磁控溅射沉积Al电极后实现了器件开关阻态的转变. 2016年, Conti等^[19]结合阳极氧化法和化学气相沉积技术在Ti金属片

* 国家自然科学基金(批准号: 61463014)、湖北省教育厅科学技术研究项目(批准号: B2018087)和湖北民族学院博士启动基金(批准号: MY2018B016)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zch-tan@tom.com

上制备了锐钛矿 TiO_2 纳米管与聚合物涂层的复合材料结构, 研究表明聚合物涂层的引入可以有效改善器件的阻变开关性能. 尽管如此, 目前锐钛矿 TiO_2 纳米线忆阻器的研究工作却很少受到人们的关注, 尤其是在以 FTO 导电玻璃为底电极的透明电极忆阻器结构中也未见有相关报道. 同时, 研究者们对于锐钛矿 TiO_2 纳米线忆阻器的阻变开关特性和开关机制都还缺乏足够的认识.

在 TiO_2 纳米线的制备方面, 其制备方法主要包括水热法^[11]、磁控溅射沉积法^[20]、模板法^[21]、化学气相沉积法^[22]和阳极氧化法^[23]等. 其中, 水热法的制备工艺相对简单、成本低、反应条件相对温和, 同时适合大规模的纳米材料合成, 因此它是常用的制备 TiO_2 纳米线的方法之一. 本文采用简单的一步水热法在 FTO 导电玻璃上制备了具有 [101] 择优生长取向的锐钛矿 TiO_2 纳米线, 并且设计了一种具有三明治器件结构的 Au/ TiO_2 /FTO 忆阻器. 实验中系统研究了锐钛矿 TiO_2 纳米线的晶体结构和外延生长机制, 重点分析了 Au/ TiO_2 /FTO 忆阻器的阻变开关特性和开关机制, 研究结果为 Au/ TiO_2 /FTO 忆阻器的应用提供了重要的实验和理论基础.

2 实验方法

锐钛矿 TiO_2 纳米线忆阻器的制备过程如图 1 所示, Au/ TiO_2 /FTO 忆阻器具有三明治夹层的器件结构. 其中, 器件主要由 Au 上电极、锐钛矿 TiO_2 纳米线中间活化层以及 FTO 导电玻璃底电极构成. 在实验过程中, 器件的 Au 上电极通过金属掩模板直流磁控溅射沉积得到, 其厚度和直径分别约为 100 nm 和 80 μm ; 器件的 FTO 导电玻璃底电极来自商业采购; 而器件的中间活化层锐钛矿 TiO_2 纳米线则采用简单的一步水热法在 FTO 导电玻璃上外延生长得到, 其厚度约为 0.65 μm .

在锐钛矿 TiO_2 纳米线的制备过程中, 所使用的化学试剂分别为草酸钛钾、二甘醇以及去离子水. 其中, 所有的化学试剂均为分析纯, 在使用前都未做进一步的处理. 在实验过程中, 首先将含有 15 mL 二甘醇、0.001 mol 草酸钛钾和 5 mL 去离子水的混合液转移到容量为 25 mL 的聚四氟乙烯高压反应釜内胆中. 接下来, 取一片尺寸为 1.5 cm \times 2 cm、导电面朝下的 FTO 导电玻璃放入

高压反应釜内胆中. 最后将高压反应釜置于马弗炉中, 在 180 $^\circ\text{C}$ 的水热温度下加热 3 h 制备得到锐钛矿 TiO_2 纳米线样品.

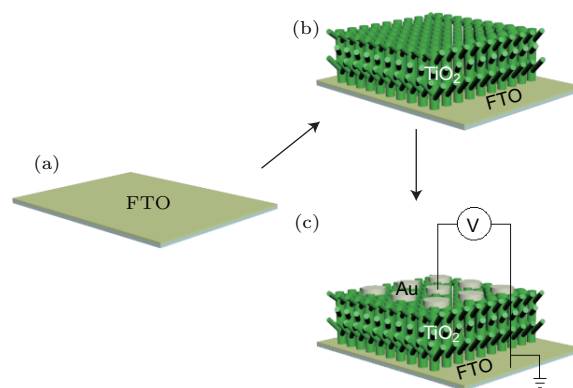


图 1 Au/ TiO_2 /FTO 忆阻器的制备过程示意图 (a) FTO 导电玻璃; (b) 锐钛矿 TiO_2 纳米线的结构示意图; (c) Au/ TiO_2 /FTO 忆阻器的结构示意图

Fig. 1. Schematic of the process flow for fabricating the Au/ TiO_2 /FTO based device: (a) FTO; (b) anatase TiO_2 nanowires; (c) Au/ TiO_2 /FTO memristor.

锐钛矿 TiO_2 纳米线样品的晶体结构通过 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical PW3040/60) 进行测试, 其中 X 射线采用 Cu $K\alpha$ 辐射, 其波长为 0.1542 nm. 锐钛矿 TiO_2 纳米线样品的形貌结构采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, FEI Nova NanoSEM 450) 进行分析. 锐钛矿 TiO_2 纳米线样品的化学价态通过 X 射线光电子能谱仪 (XPS, AXIS-ULTRA DLD-600W) 进行测定, 并且在测试过程中, 采用 Al $K\alpha$ 单色光源, 仪器的背底真空度不低于 1×10^{-7} Pa.

Au/ TiO_2 /FTO 忆阻器的电流-电压 (I - V) 特性曲线通过安捷伦数字源表 B2901 进行测试, 测试环境均在室温常压条件下进行. 此外, 在进行器件 I - V 特性测试的过程中, 始终保持器件的底电极接地, 同时对器件的上电极施加测试偏置电压.

3 结果与讨论

3.1 材料的晶体结构

图 2 (a) 为锐钛矿 TiO_2 纳米线样品的 XRD 图, 可以看到, 除了 FTO 导电玻璃衬底的特征衍射峰外, 样品只在 25.37 $^\circ$ 和 48.16 $^\circ$ 附近出现 TiO_2 的特征衍射峰. 通过对比发现, 样品的特征衍射峰与锐钛矿 TiO_2 (JCPDS card No. 21-1272)^[24] 以及文献^[11,25] 相符, 表明所制备的样品为锐钛矿 TiO_2

纳米线, 具有四方晶系的晶体结构. 此外, 样品在 25.4° 和 48.2° 附近的 TiO₂ 特征衍射峰分别对应锐钛矿 TiO₂ 的 (101) 和 (200) 晶面, 同时样品在 (101)

晶面的特征衍射峰强度明显高于后者, 表明所制备的锐钛矿 TiO₂ 纳米线样品具有 [101] 方向的择优生长取向.

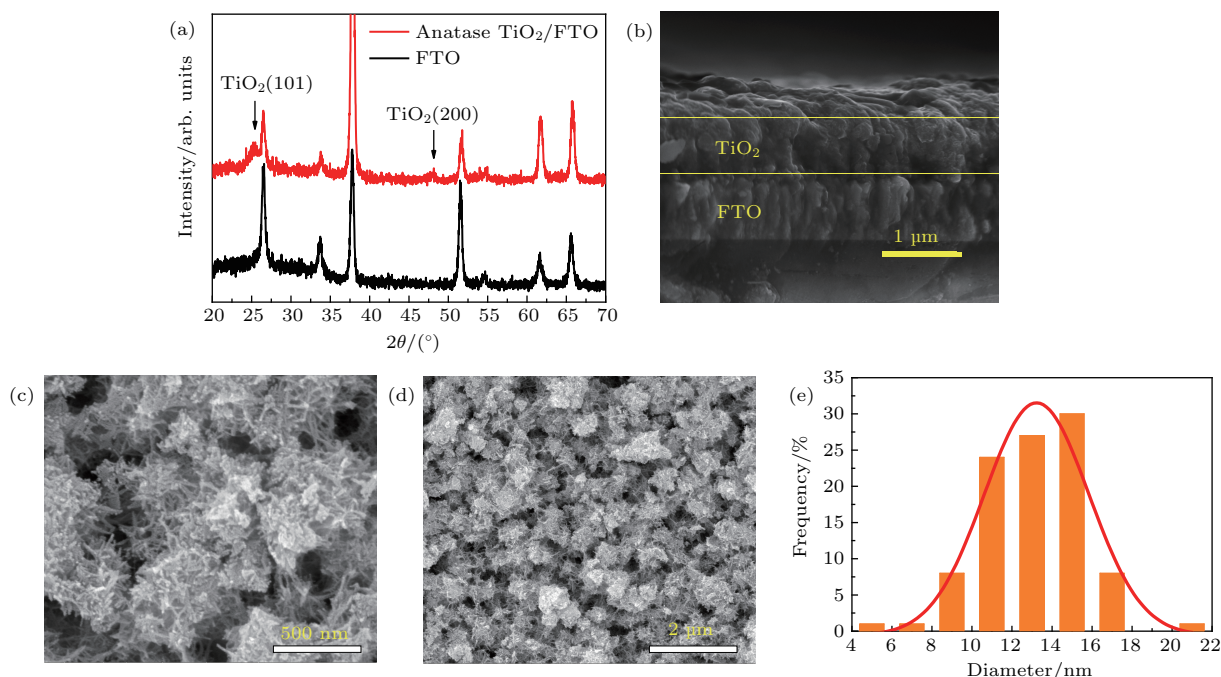


图2 锐钛矿 TiO₂ 纳米线样品的 XRD 图和形貌 FESEM 图 (a) 样品的 XRD 图; (b) 样品的截面形貌 FESEM 图; (c), (d) 样品的表面形貌 FESEM 图; (e) 样品的直径分布直方图

Fig. 2. XRD patterns and FESEM images of the anatase TiO₂ nanowires: (a) XRD patterns of the TiO₂ nanowires; (b) cross-sectional view FESEM image of the TiO₂ nanowires; (c) and (d) top-view FESEM images of the TiO₂ nanowires; (e) diameter distribution histogram of the TiO₂ nanowires.

为了阐明锐钛矿 TiO₂ 纳米线在 FTO 导电玻璃上的外延生长机制, 可以通过总表面能量最小化的基本原理加以解释. 通常, 对于锐钛矿 TiO₂ 纳米线, 其不同的晶面所表现出来的物理和化学性能均有所不同, 而这也与锐钛矿 TiO₂ 各晶面的表面能量大小不同相关. 在锐钛矿 TiO₂ 纳米线的水热法生长过程中, 具有高表面能量的 TiO₂ 晶面在 TiO₂ 纳米线的生长过程中消失得最快, 以保证整个锐钛矿 TiO₂ 纳米线在生长过程中总表面能量最低. 根据文献 [26] 的报道, 锐钛矿 TiO₂ 各晶面的表面能量大小依次为 $E_{(110)} \approx 1.09 \text{ J/m}^2$, $E_{(001)} \approx 0.90 \text{ J/m}^2$, $E_{(100)} \approx 0.53 \text{ J/m}^2$ 以及 $E_{(101)} \approx 0.44 \text{ J/m}^2$. 由于锐钛矿 TiO₂ 在 (101) 晶面的表面能量最低. 因此, 根据总表面能量最小化的基本原理, 锐钛矿 TiO₂ 纳米线将表现出 [101] 方向的择优生长取向.

图 2(b)—(d) 所示为锐钛矿 TiO₂ 纳米线样品的截面和表面形貌 FESEM 图. 从图 2(b)—(d) 可

以看到, 在 FTO 导电玻璃衬底上外延生长的锐钛矿 TiO₂ 层的厚度约为 0.65 μm. 同时, FTO 导电玻璃衬底表面都被致密均匀的锐钛矿 TiO₂ 纳米线所覆盖. 此外, 根据图 2(e) 锐钛矿 TiO₂ 纳米线样品的直径分布直方图所示, 锐钛矿 TiO₂ 纳米线样品的尺寸分布满足高斯分布规律, 其平均直径尺寸为 13.5 nm.

为了进一步分析锐钛矿 TiO₂ 纳米线样品表面的成分和化学价态, 图 3 给出了锐钛矿 TiO₂ 纳米线样品的 XPS 图. 在测试过程中, 为了消除荷电效应的影响, 所有的谱图都经过表面污染碳的 C 1s 285 eV 进行校准. 图 3(a) 为样品的表面元素 XPS 扫描全谱图, 可以看到, 样品的表面仅由 Ti, O 和 C 等元素组成, 而不含其他杂质元素. 图 3(b) 展示了样品中 Ti 2p 的 XPS 图及其高斯拟合图, 在 464.35 和 458.65 eV 结合能附近分别观察到 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 峰, Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{3/2} 峰之间的能隙为 5.70 eV, 实验结果与文献 [27] 报道的

Ti⁴⁺ 相符. 图 3(c) 显示了样品中 O 1s 的 XPS 图和高斯拟合图. 可以观察到, 通过高斯曲线拟合, 样品中 O 1s 的 XPS 峰可以分为三个峰, 它们分别位于 529.85, 531.60 以及 532.10 eV 结合能附近. 文献报道表明, 529.85 eV 结合能附近的 XPS 峰与 TiO₂ 的 Ti—O 离子键相关 [28], 而 531.60 eV 和 532.10 eV 结合能附近的 XPS 峰则分别与锐钛矿 TiO₂ 纳米线表面的氧空位缺陷以及吸附的 O₂ 或者 H₂O 等对应 [29]. 因此, 样品的 XPS 测试表明, 在锐钛矿 TiO₂

纳米线样品表面存在一定浓度的氧空位缺陷. 对于锐钛矿 TiO₂ 纳米线, 氧空位的存在属于本征缺陷, 它将在锐钛矿 TiO₂ 纳米线的导带底附近引入施主 [30] 能级, 从而直接影响锐钛矿 TiO₂ 纳米线的电子结构和光学性质. 而对于 Au/TiO₂/FTO 忆阻器而言, 锐钛矿 TiO₂ 纳米线样品中氧空位缺陷的存在可以作为载流子的俘获中心, 它将直接影响器件的阻变开关特性.

3.2 器件的电学特性

为了研究 Au/TiO₂/FTO 忆阻器的阻变开关特性, 图 4 通过电压扫描的模式记录了器件的 *I-V* 特性曲线, 其中电压的扫描顺序和方向为 0 V → +6 V → 0 V → -6 V → 0 V, 图中箭头表示电压的扫描方向, 数字代表电压的扫描顺序. 图 4(a) 所示为 Au/TiO₂/FTO 忆阻器的结构简图. 在进行器件 *I-V* 特性测试的过程中, 测试偏置电压始终施加在器件的 Au 电极上, 同时保持器件的 FTO 底电极接地.

图 4(b) 为 Au/TiO₂/FTO 忆阻器在线性坐标系下的 *I-V* 曲线. 从图 4(b) 可以观察到, 器件在正向偏置电压和反向偏置电压下均表现出明显滞后的 *I-V* 特性, 表明 Au/TiO₂/FTO 忆阻器具有双极性的阻变开关特性. 图 4(c) 展示了 Au/TiO₂/FTO 忆阻器在半对数坐标系下的 *I-V* 曲线. 从图 4(c) 可以发现, Au/TiO₂/FTO 忆阻器的初始态为高阻态 (HRS), 其电阻超过 10⁴ Ω. 在正向偏置电压区, 当对器件施加逐渐增大的正向偏置电压时, 器件的电流缓慢增加 (过程 1). 当正向偏置电压超过 3.1 V 时, 器件的电流急剧增大, 器件从 HRS 转变到低阻态 (LRS), 这种转变过程被称为设置过程 (Set 过程), 对应的偏置电压被称为设置电压 V_{Set} . 与此同时, 在器件的偏置电压从 6 V 扫描回 0 V 的过程中, 器件始终保持在 LRS (过程 2), 表明器件的 LRS 是非易失的. 在反向偏置电压区, 当对器件施加逐渐增大的反向偏置电压时, 器件保持 LRS (过程 3). 当反向偏置电压超过 -5.5 V 时, 器件的电流明显减小, 器件从 LRS 转变到 HRS, 这种转变过程被称为重置过程 (Reset 过程), 对应的偏置电压被称为重置电压 V_{Reset} . 接下来, 在器件的反向偏置电压从 -6 V 扫描回 0 V 的过程中, 器件一直保持在 HRS (过程 4), 表明器件的 HRS 也是非易失的. 此外, Au/TiO₂/FTO 忆阻器在正向偏置电

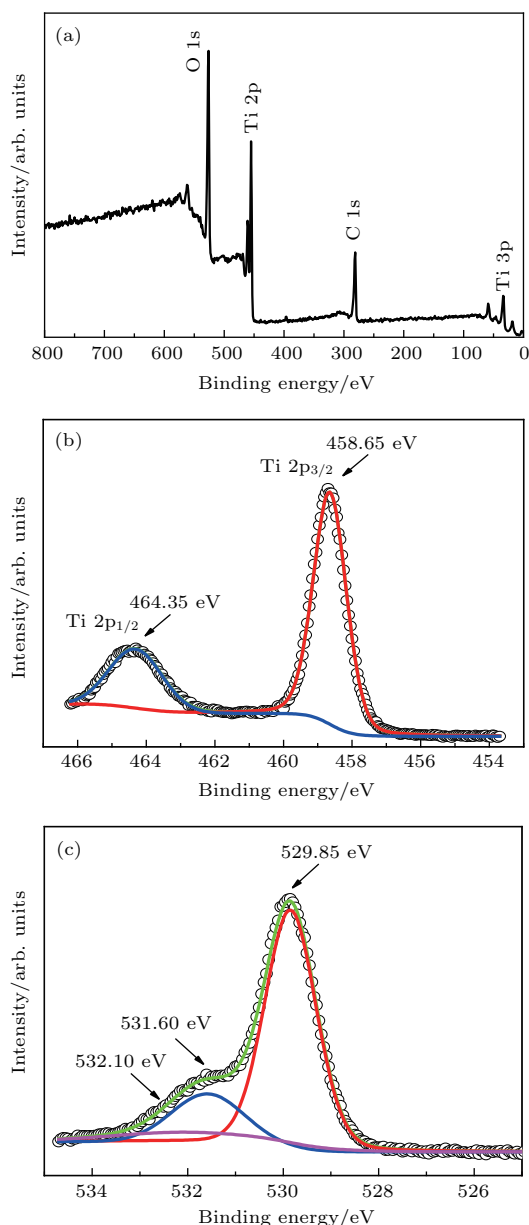


图 3 锐钛矿 TiO₂ 纳米线样品的 XPS 图 (a) 样品的 XPS 扫描全谱图; (b) 样品中 Ti 2p 的 XPS 图; (c) 样品中 O 1s 的 XPS 图

Fig. 3. XPS spectrum of the anatase TiO₂ nanowires: (a) XPS survey spectrum; (b) Ti 2p XPS spectrum; (c) O 1s XPS spectrum.

压的作用下能够从HRS转变到LRS, 同时又能在反向偏置电压的作用下由LRS转变到HRS, 表明Au/TiO₂/FTO忆阻器具有非易失的双极性阻变开关特性.

图4(d)进一步给出了Au/TiO₂/FTO忆阻器在室温下的高低阻态保持特性, 其中器件电阻的读取电压为0.1 V. 从图4(d)可以看到, 在10³ s

的时间内, Au/TiO₂/FTO忆阻器的高低阻态和阻变存储窗口都没有出现明显的退化现象, 同时器件的电阻开关比也始终保持在20以上. 此外, 从Au/TiO₂/FTO忆阻器高低阻态的变化趋势看, 器件的存储窗口完全可以保持更长的时间, 表明Au/TiO₂/FTO忆阻器具有良好的非易失性.

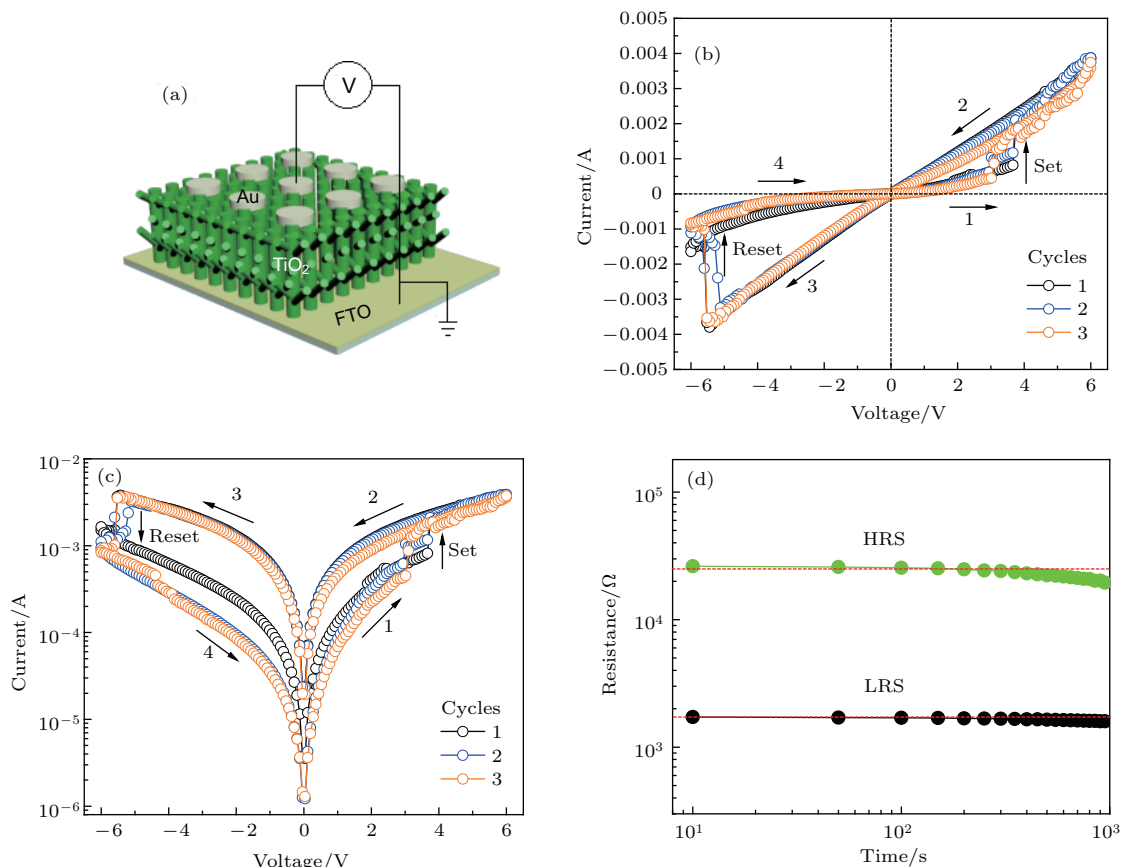


图4 Au/TiO₂/FTO忆阻器的I-V特性 (a) 器件的结构简图; (b), (c) 分别为器件在线性和半对数坐标系下的I-V曲线; (d) 器件在室温下的高低阻态保持特性图
 Fig. 4. I-V characteristics of the Au/TiO₂/FTO based device: (a) Schematic diagram of the device; (b) I-V curves of the device plotted in linear scale, and (c) I-V curves of the device plotted in semi-log scale; (d) retention characteristics of the device at room temperature.

3.3 器件的开关机制

为了明确Au/TiO₂/FTO忆阻器的阻变开关机制, 首先分析了器件在阻变开关过程中的电流传输机制^[31,32]. 通常, 忆阻器的电流传输机制可以通过I-V曲线关系分为满足欧姆定律($I \propto V$)的导电细丝传导机制^[33]、隧穿传导机制($\ln(I/V^2) \propto V^{-1}$)^[34]、肖特基传导机制($\ln(I) \propto V^{1/2}$)^[35], Frenkel-Poole传导机制($\ln(I/V) \propto V^{1/2}$)^[36]以及空间电荷限制电流传导机制(在欧姆导电区 $I \propto V$,

在Child导电区 $I \propto V^2$)^[37]等.

图5展示了Au/TiO₂/FTO忆阻器在双对数坐标系下的I-V曲线. 从图5可以观察到, 在器件的Set和Reset过程中, 当器件处于LRS时, 器件I-V曲线的斜率分别为1.01和1.08, 此时器件的I-V关系满足欧姆定律($I \propto V$), 这与文献^[33]报道的导电细丝传导机制相符, 表明器件在LRS时遵循导电细丝传导机制. 此外, 当器件处于HRS时, 其电流传输机制则相对比较复杂. 如图5(a)所示, 在器件的Set过程中, 当器件处于HRS时, 在较低的

正向电压下, 器件 I - V 曲线的斜率为 1.13, 此时器件的电流传输机制满足欧姆定律 ($I \propto V$). 随着正向偏置电压的不断增大, 器件 I - V 曲线的斜率依次增大到 1.51 和 2.14, 这与陷阱控制的空间电荷限制电流 (SCLC) 传导相符合 [31,37], 表明器件处于 HRS 时的导电机制遵循陷阱控制的 SCLC 传导机制. 值得注意的是, 在器件的 Reset 过程中, 当器件处于 HRS 时, 其电流传输机制与器件在 Set 过程中的类似. 如图 5 (b) 所示, 当器件处于 HRS 时, 随着反向电压的逐渐升高, 器件 I - V 曲线的斜率依次变为 1.02, 1.34 和 2.58, 这也与陷阱控制的 SCLC 传导机制相符. 实验结果表明, 当 Au/TiO₂/FTO 忆阻器处于 LRS 时, 其电流传输机制满足导电细丝传导机制. 而当器件处于 HRS 时, 器件服从陷阱控制的 SCLC 传导机制. 由于器件的初始态为 HRS, 而 SCLC 传导机制正好是一种绝缘体的导电机制, 它反映了锐钛矿 TiO₂ 介质层本身的导电行为. 而器件在 LRS 所表现出的欧姆导电行为则表明在器件中形成了具有金属导电特性的导电细丝. Au/TiO₂/FTO 忆阻器在高低阻态所表现出的截然不同的导电机制预示了其 LRS 的导电特性应当是一种局域性行为. 因此, 器件的阻变开关机制遵循局域性的导电细丝传导机制 [33].

当 Au/TiO₂/FTO 忆阻器处于 LRS 时, 器件的电流传输机制满足欧姆定律, 此时器件的电流密度与偏置电压之间满足如下关系 [38]:

$$J = qn_o\mu_n \frac{V}{d_s}, \quad (1)$$

式中, J 表示电流密度, q 表示元电荷, n_o 为自由载流子密度, μ_n 表示电子迁移率, V 为偏置电压, d_s 表示锐钛矿 TiO₂ 纳米线介质层的厚度.

当 Au/TiO₂/FTO 忆阻器处于 HRS 时, 器件的电流传输机制遵循陷阱控制的 SCLC 传导机制, 此时器件的电流密度与偏置电压之间的关系为 [37]

$$J = \varepsilon\mu_n \left(\frac{\theta}{\theta + 1} \right) \frac{9V^2}{8d_s^3}, \quad (2)$$

式中, ε 表示介电常数; θ 表示自由电子与被陷阱俘获电子的比率,

$$\theta = \frac{N_c}{N_t} \exp \left[\frac{-(E_c - E_t)}{kT} \right], \quad (3)$$

其中, N_c 表示导带底的有效态密度, N_t 表示未被电子占据的陷阱数目, E_c 为导带底能级, E_t 为陷阱能级, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度.

根据图 3 的 XPS 测试结果, 在锐钛矿 TiO₂ 纳米线样品表面存在一定浓度的氧空位缺陷. 因此, Au/TiO₂/FTO 忆阻器的阻变开关过程可以通过氧空位导电细丝的形成与断开机制进行解释. 通常, 氧空位导电细丝的形成过程可以看作是氧空位在电场作用下的定向迁移导致的, 它将在器件的上电极与底电极之间形成氧空位导电通道, 从而使器件从 HRS 转变为 LRS. 而氧空位导电细丝的断开过程则可以认为是导电细丝在焦耳热效应下的扩散作用以及氧空位与氧离子的复合作用共同引起的, 它将使器件从 LRS 转变回 HRS. 在氧空位导电细丝的形成和断开过程中, 器件实现了开关阻态的转变.

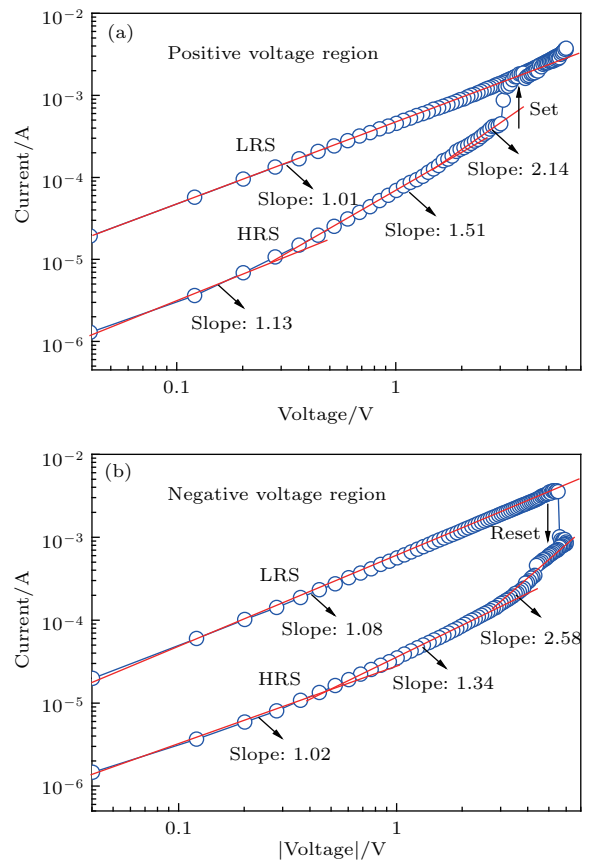
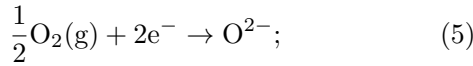
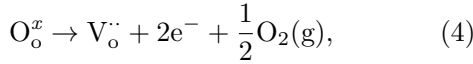


图 5 Au/TiO₂/FTO 忆阻器在双对数坐标系下的 I - V 曲线 (a) Set 过程中的 I - V 曲线; (b) Reset 过程中的 I - V 曲线

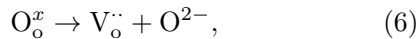
Fig. 5. I - V curves of the Au/TiO₂/FTO memristor plotted in log-log scale; (a) I - V curves of the device plotted in the positive voltage region; (b) I - V curves of the device plotted in the negative voltage region.

图 6 给出了 Au/TiO₂/FTO 忆阻器的阻变开关机制模型. 在器件的阻态转变过程中, 在未对器件施加偏置电压之前, 在锐钛矿 TiO₂ 介质层中氧空

位的分布是随机的,因此在器件的上电极和底电极之间没有形成氧空位导电细丝通道,此时器件处于HRS.如图6(a)所示,在器件的Set过程中,当对器件施加正向偏置电压时,在TiO₂介质层中除了产生氧空位的定向迁移外,同时在Au/TiO₂界面处还会产生一定数量的氧离子和氧空位,其反应过程可以表示为^[33]



总的反应过程为



其中, O_o^x表示TiO₂介质层中处于正常晶格位置的氧原子, O²⁻表示带两个负电荷的氧离子, V_o^{··}表示带两个正电荷的氧空位.

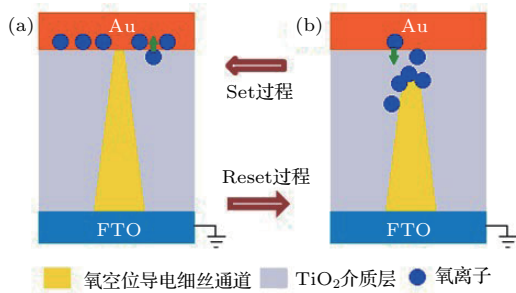


图6 Au/TiO₂/FTO忆阻器的阻变开关机制模型 (a) 器件的Set过程; (b) 器件的Reset过程

Fig. 6. Schematic description of the switching mechanism in Au/TiO₂/FTO memristor during Set (a) and Reset (b) processes.

在正向偏置电压的作用下,带正电荷的氧空位将向器件的底电极方向移动,并逐渐在器件的上电极和底电极之间形成导电细丝通道,从而使器件的电阻逐渐减小.与此同时,带负电荷的氧离子在正向偏置电压的作用下将向Au电极方向迁移并最终被Au电极所吸附.随着正向偏置电压的逐渐增大,当正向偏置电压超过V_{Set}时,在器件的上电极与底电极之间形成了由氧空位构成的导电细丝通道,器件将从HRS转变为LRS.

如图6(b)所示,在器件的Reset过程中,当对器件施加反向偏置电压时,Au电极将逐渐释放出被吸附的氧离子,而这些氧离子在反向偏置电压的作用下将向底电极方向迁移.与此同时,在Au/TiO₂界面处,这些带负电荷的氧离子将与界面处带正电荷的氧空位发生复合作用^[33]

(V_o^{··} + O²⁻ → O_o^x).随着反向偏置电压的不断增大,更多的氧离子和氧空位在界面处发生复合,这将导致界面处接触电阻的逐渐增大.当反向偏置电压接近重置电压V_{Reset}时,氧空位导电细丝在焦耳热效应的扩散作用以及氧空位与氧离子的复合作用共同影响下逐渐断开,器件将从LRS转变回HRS.

4 结 论

本文通过简单的一步水热法在FTO导电玻璃上制备了具有[101]择优生长取向的锐钛矿TiO₂纳米线,并以此为基础制备了具有三明治器件结构的Au/TiO₂/FTO忆阻器.实验中系统研究了材料的晶体结构和外延生长机制,重点讨论了器件的阻变开关特性,阐明了器件的阻变开关机制,同时提出了器件的阻变开关机制模型.结果表明:

1) 锐钛矿TiO₂纳米线样品的尺寸分布满足高斯分布规律,其平均直径尺寸为13.5 nm;XPS测试表明,在锐钛矿TiO₂纳米线样品表面存在一定量的氧空位缺陷,它将直接影响锐钛矿TiO₂纳米线的电子结构和光学性质;

2) Au/TiO₂/FTO忆阻器在阻变开关过程中表现出非易失的双极性阻变开关特性,器件的设置电压V_{Set}为3.1 V,重置电压V_{Reset}为-5.5 V;此外,在10³ s的时间内,器件在0.1 V的电阻开关比始终保持在20以上,表明器件具有良好的非易失性;

3) Au/TiO₂/FTO忆阻器在LRS时满足欧姆导电特性,而在HRS时则服从陷阱控制的SCLC传导机制;与此同时,根据材料的XPS分析结果以及器件的电学特性,提出了基于氧空位导电细丝形成和断开机制的阻变开关模型.

研究结果为锐钛矿TiO₂纳米线忆阻器的应用提供了一种新的简单、廉价和高效制备工艺.

参考文献

- [1] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nature* **453** 80
- [2] Yang J J, Pickett M D, Li X, Ohlberg D A, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 429
- [3] Chang W Y, Lin C A, He J H, Wu T B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 242109
- [4] Nagashima K, Yanagida T, Oka K, Taniguchi M, Kawai T, Kim J S, Park B H 2010 *Nano Lett.* **10** 1359

- [5] Huang Y C, Chen P Y, Huang K F, Chuang T Z, Lin H H, Chin T S, Liu R S, Lan Y W, Chen C D, Lai C H 2014 *NPG Asia Mater.* **6** e85
- [6] Hsu C W, Chou L J 2012 *Nano Lett.* **12** 4247
- [7] Shirolkar M M, Hao C, Dong X, Guo T, Zhang L, Li M, Wang H 2014 *Nanoscale* **6** 4735
- [8] Younis A, Chu D, Li S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 253504
- [9] Younis A, Chu D, Li S 2013 *RSC Adv.* **3** 13422
- [10] Sun B, Li C M 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 6718
- [11] Wu W Q, Lei B X, Rao H S, Xu Y F, Wang Y F, Su C Y, Kuang D B 2013 *Sci. Rep.* **3** 1352
- [12] Liu Z Y, Zhang X T, Nishimoto S, Jin M, Tryk D A, Murakami T, Fujishima A 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 253
- [13] Yoriya S, Prakasam H E, Varghese O K, Shankar K, Paulose M, Mor G K, Latempa T J, Grimes C A 2006 *Sens. Lett.* **4** 334
- [14] Yoo H K, Lee S B, Lee J S, Chang S H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 183507
- [15] Yu Z Q, Qu X P, Yang W P, Peng J, Xu Z M 2016 *J. Alloys Compd.* **688** 37
- [16] Ortiz G F, Hanzu I, Djenizian T, Lavela P, Tirado J L, Knauth P 2009 *Chem. Mater.* **21** 63
- [17] Yoo J E, Lee K Y, Tighineanu A, Schmuki P 2013 *Electrochem. Commun.* **34** 177
- [18] Dongale T D, Shinde S S, Kamat R K, Rajpure K Y 2014 *J. Alloys Compd.* **593** 267
- [19] Conti D, Lamberti A, Porro S, Rivolo P, Chiolerio A, Pirri C F, Ricciardi C 2016 *Nanotechnology* **27** 485208
- [20] In S I I, Almqvist K P, Lee H, Andersen I H, Qin D D, Bao N Z, Grimes C A 2012 *Bull. Korean Chem. Soc.* **33** 1989
- [21] Lei Y, Zhang L D, Meng G W, Li G H, Zhang X Y, Liang C H, Chen W, Wang S X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1125
- [22] Wu J J, Yu C C 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 3377
- [23] Wu Y H, Long M C, Cai W M, Dai S D, Chen C, Wu D Y, Bai J 2009 *Nanotechnology* **20** 185703
- [24] Wu W Q, Rao H S, Xu Y F, Wang Y F, Su C Y, Kuang D B 2013 *Sci. Rep.* **3** 1892
- [25] Wu W Q, Feng H L, Rao H S, Xu Y F, Kuang D B, Su C Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 3968
- [26] Nguyen C K, Cha H G, Kang Y S 2011 *Cryst. Growth Des.* **11** 3947
- [27] Santara B, Giri P K, Imakita K, Fyji M 2013 *Nanoscale* **5** 5476
- [28] Gopel W, Anderson J, Frankel D, Jaehrig M, Phillips K, Schafer J A, Rocker G 1984 *Surf. Sci.* **139** 333
- [29] Bogle K A, Bachhav M N, Deo M S, Valanoor N, Ogale S B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 203502
- [30] Zhen C, Wang L Z, Liu L, Liu G, Lu G Q, Cheng H M 2013 *Chem. Commun.* **49** 6191
- [31] Wong H S P, Lee H Y, Yu S M, Chen Y S, Wu Y, Chen P S, Lee B, Chen F T, Tsai M J 2012 *Proc. IEEE* **100** 1951
- [32] Chang Y F, Fowler B, Chen Y C, Lee J C 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 043709
- [33] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [34] Wu Y L, Lin S T 2006 *IEEE Trans. Dev. Mater. Reliab.* **6** 75
- [35] Lin C Y, Wang S Y, Lee D Y, Tseng T Y 2008 *J. Electrochem. Soc.* **155** H615
- [36] Kim Y M, Lee J S 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 114115
- [37] Liu Q, Guan W H, Long S B, Chen J N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 012117
- [38] Kim K M, Choi B J, Shin Y C, Choi S, Hwang C S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 012907

Resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of Au/TiO₂/FTO memristor*

Yu Zhi-Qiang¹⁾²⁾ Liu Min-Li¹⁾ Lang Jian-Xun¹⁾²⁾ Qian Kai¹⁾ Zhang Chang-Hua^{1)†}

1) (Department of Electrical Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China)

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

(Received 12 March 2018; revised manuscript received 2 May 2018)

Abstract

Resistance random access memory is regarded as one of the most promising candidates for the future nonvolatile memory applications due to its good endurance, high storage density, fast erase speed and low power consumption. As one of the most important transition-metal oxides, the anatase TiO₂ has received intense attention due to its inexpensive cost, strong optical absorption, favorable band edge positions and superior chemical stability. In the last decade, the nanometer-sized TiO₂ has been shown to exhibit a wide range of electrical and optical properties, such as nanoscale electronics and optoelectronics, which rely mainly on the unique size and shape. Recently, various anatase TiO₂ based devices such as the anatase TiO₂ nanotube based memristor and the anatase TiO₂ nano-film based memristor have been intensively studied due to their nonvolatile resistive switching performances. Furthermore, many conduction mechanisms have been used to elucidate the resistive switching behaviors of the anatase TiO₂ based devices. However, the direct growth of anatase TiO₂ nanowire arrays (NWAs) on the FTO substrate is still a challenge since there exists a large lattice mismatch of about 19% between the anatase TiO₂ NWAs and the FTO substrate. Moreover, the Au/TiO₂/FTO based device has not been reported and the resistive switching mechanism of the anatase TiO₂ NWAs based memristor is still unclear. In this work, the anatase TiO₂ NWAs with (101) preferred orientation are successfully grown on the FTO substrate by a facile one-step hydrothermal process. The resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of the as-fabricated Au/TiO₂/FTO memristor are investigated systematically. The result indicates that the Au/TiO₂/FTO memristor exhibits nonvolatile bipolar resistive switching behavior. Meanwhile, the resistance ratio between high resistance state and low resistance state exceeds 20 at 0.1 V, which can be maintained over 10³ s without significant degradation. In addition, the conduction mechanism of the low resistance state is governed by the ohmic conduction mechanism, while the trap-controlled space charge limited current conduction mechanism dominates the high resistance state. The resistive switching model of the Au/TiO₂/FTO memristor is developed, and the resistive switching mechanism could be attributed to the formation and rupture of the conductive filaments relating to the localized oxygen vacancies. It demonstrates that the Au/TiO₂/FTO memristor may be a potential candidate for the future nonvolatile memory applications.

Keywords: TiO₂ nanowire, memristor, oxygen vacancies, conductive filaments

PACS: 73.40.Rw, 72.60.+g, 72.80.Ga

DOI: 10.7498/aps.67.20180425

* Projected supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61463014), the Scientific Research Project of Education Department of Hubei Province, China (Grant No. B2018087), and the Doctoral Fund of Hubei University for Nationalities, China (Grant No. MY2018B016).

† Corresponding author. E-mail: zch-tan@tom.com