



非铅卤素钙钛矿及其阻变性能研究进展

曾凡菊 谭永前 唐孝生 张小梅 尹海峰

Progress of lead-free perovskite and its resistance switching performance

Zeng Fan-Ju Tan Yong-Qian Tang Xiao-Sheng Zhang Xiao-Mei Yin Hai-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 157301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210065

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210065>

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

氧分压对Ni/HfO_x/TiN阻变存储单元阻变特性的影响

Influences of different oxygen partial pressures on switching properties of Ni/HfO_x/TiN resistive switching devices

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

过渡金属元素X(X=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=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>

基于Au/TiO₂/FTO结构忆阻器的开关特性与机理研究

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

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

La施主掺杂SrTiO₃单晶的阻变性能研究

Resistance switching of La doped SrTiO₃ single crystals

物理学报. 2018, 67(18): 187303 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180904>

发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals

物理学报. 2020, 69(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191767>

分子包埋纳米粒子薄膜阻变特性研究进展

Latest studies on resistance switching of molecular thin films embedded with nanoparticles

物理学报. 2017, 66(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.017101>

综述

非铅卤素钙钛矿及其阻变性能研究进展*

曾凡菊^{1)2)†} 谭永前¹⁾ 唐孝生^{2)‡} 张小梅¹⁾ 尹海峰¹⁾

1) (凯里学院大数据工程学院, 凯里 556011)

2) (重庆大学光电工程学院, 重庆 400044)

(2021年1月11日收到; 2021年2月9日收到修改稿)

近年来, 铅基卤素钙钛矿因其制备工艺简单、载流子扩散距离长以及离子迁移速率快等优点而被应用于阻变存储器. 然而, 铅基卤素钙钛矿结构中的铅对人类健康与环境保护存在威胁, 限制了铅基卤素钙钛矿在数据存储领域的实际应用. 研究者们针对铅基钙钛矿铅毒性的问题展开了一系列研究. 其中, 非铅卤素钙钛矿因不含铅而被认为是最有前景的下一代新型阻变存储介质材料. 最近几年, 锡基、铋基、锑基和铜基等非铅卤素钙钛矿被引入阻变存储器领域. 本文系统地综述了非铅卤素钙钛矿材料及其阻变性能, 归纳了非铅卤素钙钛矿的阻变性能及其阻变机理, 指出了非铅卤素钙钛矿材料应用于阻变存储器存在的关键问题, 为进一步研究非铅钙钛矿阻变存储器提供了参考.

关键词: 非铅钙钛矿, 阻变存储器, 阻变性能, 阻变机理**PACS:** 73.40.Rw, 73.40.Sx, 81.07.-b**DOI:** 10.7498/aps.70.20210065

1 引言

随着信息时代的迅猛发展, 尤其是大数据、云计算和物联网的兴起, 信息存储容量大以及存储单元小型化的需求不断增强, 广泛应用的硅基 Flash 存储器因其读写速率慢 (写入/擦除时间: 1 ms/0.1 ms)、耐受性差 (10^6 个写入/擦除周期)、写入电压高 (> 10 V) 以及已接近微型化的物理极限等的不足^[1], 难以满足存储设备对大容量、高速度以及低功耗的需求. 目前, 克服这一难题的技术路线主要分为两类, 一类是在传统的存储技术基础上减小工艺线宽以达到缩小存储单元的目的, 典型的有纳米存储器与电荷捕获性存储器^[2,3]; 另一类则是探索不同于原有技术工艺的新型存储器, 如铁

电存储器^[4]、磁性存储器^[5]、相变存储器^[6]及阻变存储器^[7]等. 其中, 阻变存储器因其结构简单、操作速度快、可缩小性好及耐受性长等优点被广泛认为是下一代非易失性存储器有力的竞争者之一^[8,9].

阻变存储器结构一般为金属/存储介质/金属, 作为核心材料的存储介质一般为绝缘体或半导体, 常用的存储介质材料有金属氧化物^[10-14]、有机物^[15-18]和氧化物钙钛矿^[19-22]等. 合成金属氧化物需要高温或溅射, 成本较高^[23]; 有机物不稳定易分解^[24]; 合成氧化物钙钛矿需要高温且氧化物钙钛矿薄膜表现为脆性, 不易于柔性器件的制备^[25]. 近年来, 卤素钙钛矿因其制备工艺简单、光吸收系数大、带隙可调、载流子扩散距离长以及离子迁移速率快等优点而被广泛应用于光电器件领域^[26-30], 如太阳能电池^[31]、发光二极管^[32]、场效应管^[33]等.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61975023, 61875211, 51602033, 61520106012)、凯里学院博士专项课题 (批准号: BS202004, BS201301)、凯里学院学术新苗培养及创新探索专项课题 (批准号: 黔科合平台人才 [2019]01-4) 和贵州省教育厅创新群体重大项目 (批准号: 黔教合 KY 字 [2018]035) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zengfanju@cqu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xtang@cqu.edu.cn

其中铅基卤素钙钛矿因其特有的迟滞现象而被应用于阻变存储器^[34–38]. 不足的是, 铅为重金属, 对人类健康及环境保护存在威胁, 限制了铅基卤素钙钛矿在数据存储领域的实际应用. 目前, 降低铅基卤素钙钛矿铅毒性成为了研究者们研究热点. 其中, 非铅卤素钙钛矿因不含铅而被认为是最有前景的下一代新型阻变存储介质材料^[39].

近年来, 国内外一些研究者对卤素钙钛矿阻变存储器进行了综述, Choi 等^[40]对有机-无机杂化卤素钙钛矿阻变性能进行了综述, Kim 等^[41]、Xiao 等^[42]、Jeong 等^[43]以及 Li 等^[44]对有机-无机杂化卤素钙钛矿和无机卤素钙钛矿阻变性能进行了综述. 针对非铅卤素钙钛矿及其阻变性能的综述鲜有报道. 因此, 本文对非铅钙卤素钙钛矿材料、阻变性能和阻变机理进行综述, 并指出非铅钙钛矿阻变存储器存在的关键问题, 为非铅卤素钙钛矿阻变性能的调控提供理论依据, 为开发新一代非铅高性能非易失性阻变存储器提供参考.

2 非铅卤素钙钛矿材料及其阻变性能研究

2.1 卤素钙钛矿简介

卤素钙钛矿的晶体结构见图 1^[45], 其化学分子式为 ABX_3 , 其中 A 代表正一价的有机官能团或金属离子 (如 $MA^+(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$, $FA^+(\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+)$, Cs^+ 或 Rb^+), 位于原胞的 8 个顶点; B 代表二价金属离子 (如 Pb^{2+} 或 Sn^{2+}), 位于四面体原胞中心; X 代表卤素元素 (Cl^- , Br^- 或 I^-), 位于四面体的

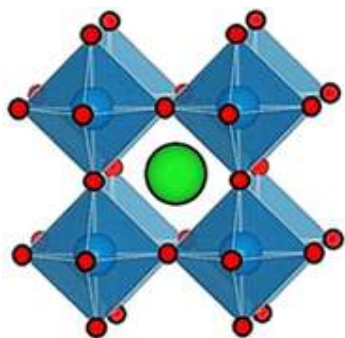


图 1 卤素钙钛矿分子结构式 ABX_3 (A : 绿球, 代表正价金属离子或有机官能团; B : 蓝球, 代表金属阳离子; X : 红球, 代表卤素阴离子)^[45]

Fig. 1. Crystal structure of trihalide perovskite with a chemical structure of ABX_3 , where A is the organic cation or metal cation (green), B is the metal cation (blue), and X is the halide anion (red)^[45].

6 个表面中心. 其中, 具有制备工艺简单、带隙可调、载流子扩散距离长以及离子迁移速率快的铅基卤素钙钛矿被广泛应用于太阳能电池、发光二极管、场效应管和阻变存储器等领域. 但铅属于重金属, 已被证实了会扰乱动物血液、肾脏、肝脏、睾丸、大脑以及神经系统的功能^[46]. 因此, 针对含铅卤素钙钛矿结构中含重金属元素铅, 探索具有优异性能的非铅卤素钙钛矿成为了众多研究者新的探索领域. 目前, 对非铅卤素钙钛矿的研究主要有: 锡基卤素钙钛矿、锗基卤素钙钛矿、铋基卤素钙钛矿、铋基卤素钙钛矿和铜基卤素钙钛矿等.

2.2 锡基卤素钙钛矿及其阻变性能

锡基卤素钙钛矿即采用二价锡 (Sn^{2+}) 离子完全替代原卤素钙钛矿中的铅 (Pb^{2+}) 离子, 构成 ASnX_3 ($A = \text{MA}^+$, FA^+ 或 Cs^+ , $X = \text{Cl}^-$, Br^- 或 I^-) 卤素钙钛矿, 锡基卤素钙钛矿为直接带隙半导体, 其带隙低于 1.4 eV, 具有激子结合能较低 (仅 18 meV) 和超载流子迁移率的特点^[47], 广泛应用于太阳能电池领域, 少量应用于阻变存储器. 目前报道具有阻变性能的锡基卤素钙钛矿主要有 CsSnBr_3 和 CsSnI_3 . 光滑致密的 CsSnBr_3 钙钛矿薄膜以及 $\text{Pt/CsSnBr}_3/\text{Pt}/\text{PET}$ 柔性阻变存储器是由 Wang 等^[48]采用气相沉积法获得, 该器件的开/关比为 10^5 , 但其耐受性在空气中测试仅为 50 (如图 2 所示). 此外, Han 等^[49]采用氢碘酸对 CsSnI_3 非铅卤素钙钛矿进行修饰, 制备了 Ag 或 $\text{Au}/\text{PMMA}/\text{CsSnI}_3/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 阻变存储器 (如图 3 所示), 采用 Ag 电极所获得器件的操作电压极低, 低于 0.15 V, 开/关比为 10^4 , 耐受性测试可达 600 次, 但器件的保持时间仅为 7×10^3 s, 且测试环境必须为真空条件. 这主要是由于 CsSnBr_3 和 CsSnI_3 晶体结构中的二价 Sn^{2+} 离子在空气中易被氧化成四价 Sn^{4+} 离子, 导致 CsSnBr_3 和 CsSnI_3 结构不稳定, 阻态保持时间太短, 因此, 测试需在真空条件或保护气体 (N_2 或 Ar_2) 氛围进行, 限制了它的实际应用.

2.3 锗基卤素钙钛矿及其阻变性能

锗基卤素钙钛矿即铅基卤素钙钛矿的 Pb^{2+} 离子被二价的锗离子 (Ge^{2+}) 完全替代, 构成 AGeX_3 ($A = \text{MA}^+$, FA^+ 或 Cs^+ , $X = \text{Cl}^-$, Br^- 或 I^-) 卤素钙钛矿, Ge 与 Sn 属同族元素, 二价 Ge^{2+} 离子具有与锡基卤素钙钛矿类似的特点, 在空气中易被氧化

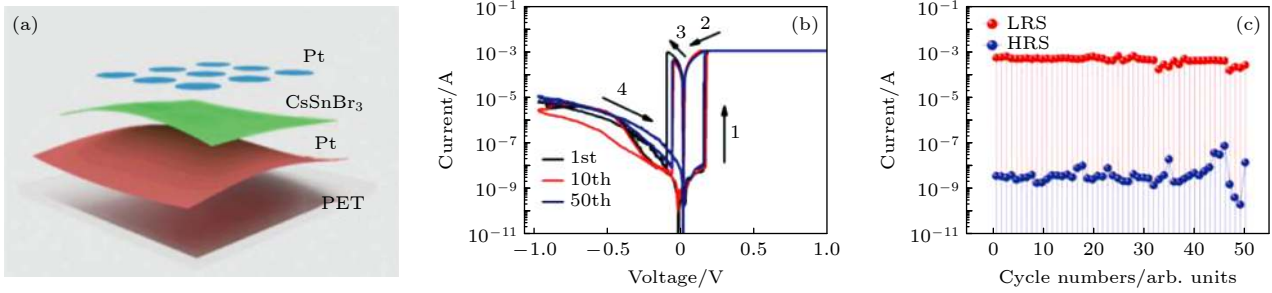


图 2 CsSnBr₃ 非铅钙钛矿材料阻变性能 (a) Pt/CsSnBr₃/Pt/PET 阻变存储器结构示意图; (b) 电流-电压 (*I-V*) 特性曲线; (c) 耐受性^[48]

Fig. 2. Resistive switching performance of CsSnBr₃ lead-free halide perovskite: (a) Schematic of Pt/CsSnBr₃/Pt/PET resistive switching device; (b) typical current-voltage (*I-V*) curve; (c) endurance performance^[48].

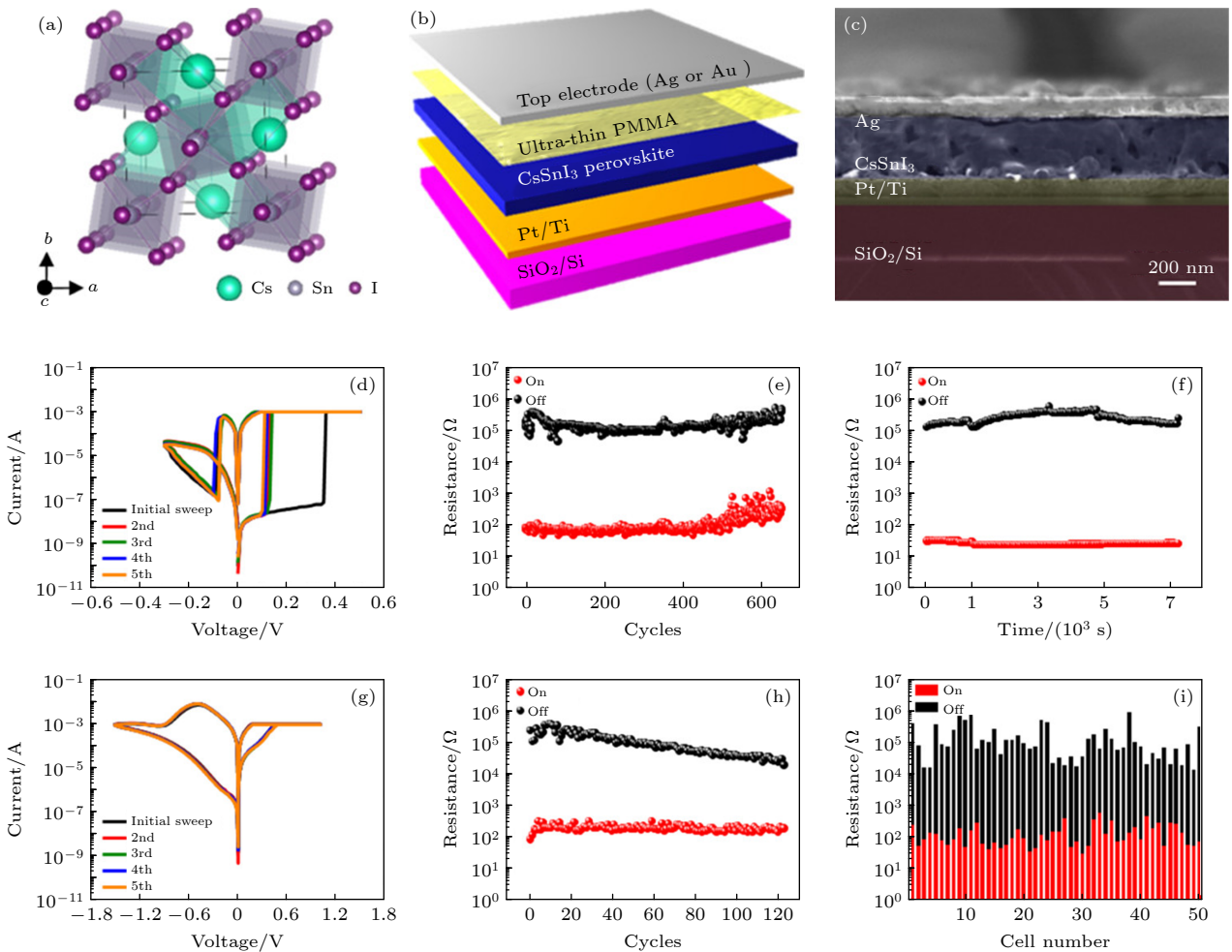


图 3 CsSnI₃ 非铅钙钛矿材料及其阻变性能 (a) CsSnI₃ 晶体结构; (b) 阻变存储器结构; (c) 器件的截面 SEM 图; Ag/CsSnI₃/Pt/Ti/SiO₂/Si 器件的 (d) *I-V* 特性曲线、(e) 耐受性和 (f) 高低阻态保持特性; Au/CsSnI₃/Pt/Ti/SiO₂/Si 器件的 (g) *I-V* 特性曲线、(h) 耐受性和 (i) 50 个不同元器件高低阻态^[49]

Fig. 3. Resistive switching performance of CsSnI₃ lead-free perovskite: (a) CsSnI₃ crystal structure; (b) schematic of the Ag or Au/PMMA/CsSnI₃/Pt/SiO₂/Si vertical stack structure; (c) cross-sectional SEM image of the device; (d) the typical *I-V* curves, (e) endurance performance, and (f) retention characteristics of low resistances state (LRS) and high resistance state (HRS) of the Ag/PMMA/CsSnI₃/Pt devices; (g) the typical *I-V* curves, (h) endurance performance, and (i) HRS and LRS of 50 different cells of the Au/PMMA/CsSnI₃/Pt devices^[49].

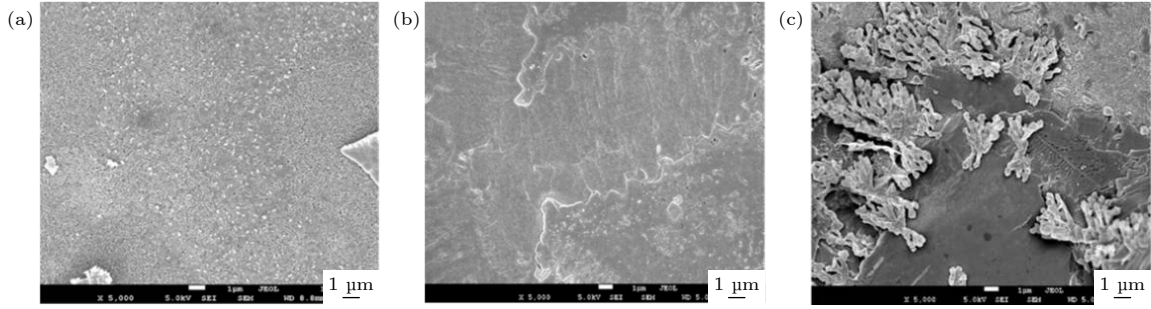

 图 4 (a) CsGeI₃, (b) MAgGeI₃ 和 (c) FAgGeI₃ 的表面扫描电子显微镜 (SEM) 图谱^[50]

 Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) images of (a) CsGeI₃, (b) MAgGeI₃, and (c) FAgGeI₃ films^[50].

成四价 Ge⁴⁺离子^[50]. 此外, AGeX₃ 前驱体材料很难溶于非极性溶剂, 导致生长的钙钛矿薄膜粗糙度较大 (如图 4 所示), 光电性能较差, 在太阳能电池应用中, 其光电转换效率仅为 0.2%^[50], 在阻变性能方面目前还没有相关报道.

2.4 铋基卤素钙钛矿

元素周期表中, 铋 (Bi) 元素与 Pb 挨得很近, Bi 具有与 Pb 类似的 6s²6p⁰ 电子结构, 因此, 铋基卤素钙钛矿具有光吸收能力强、载流子寿命长等特点. 不同于 Pb²⁺离子, 铋离子常见的为正三价 Bi³⁺离子, 因此, 采用 Bi 构建的铋基非铅卤素钙钛矿与铅基卤素钙钛矿晶体结构有所不同, 与铅基、锡基或锆基卤素钙钛矿相比, 铋基卤素钙钛矿在 BiX₆⁻八面体的连接类型上具有更多样化的尺寸^[51], 如 0 维、1 维、2 维或 3 维结构, 常见的结构式有 ABi₃X₁₀ 和 A₃Bi₂X₉ (A = MA⁺, FA⁺, Cs⁺, X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) 卤素钙钛矿. 目前, 报道具有阻变性能的铋基卤素钙钛矿主要有 Rb₃Bi₂I₉^[52], Cs₃Bi₂I₉^[52] 和 CsBi₃I₁₀^[53]. Rb₃Bi₂I₉ 属于 2 维晶体结构, 其中 Rb⁺离子以点共享 BiX₆⁻八面体, 如图 5(a) 所示. Cs₃Bi₂I₉ 属于 0 维晶体结构, 如图 5(b) 所示, 其中 Cs⁺离子以面共享 BiX₆⁻八面体. 将 Cs₃Bi₂I₉ 晶体

结构中 3 个 Cs 原子中的两个替换为碘 (I) 和 Bi 原子, 则构成层状结构的 CsBi₃I₁₀ 晶体结构, 如图 5(c) 所示^[53]. Cuhadar 等^[52] 以 A₃Bi₂I₉ 合成的 Au/A₃Bi₂I₉/Pt/Ti/SiO₂/Si 阻变存储器结构及性能如图 6 所示, 结果显示其具有双极型阻变特性, 开/关比高达 10⁷, 但高阻态不稳定, 保持时间仅为 1000 s. Xiong 等^[54] 合成的 Al/CsBi₃I₁₀/ITO 阻变存储器结构及性能如图 7 所示, 该器件具有相对稳定的高低阻态, 开/关比为 10³, 器件于空气中存放 2 个月仍具有稳定的阻变性能. 此外, 2019 年, Cheng 等^[55] 采用 Bi 与 Ag 共同替代铅合成了 Cs₂AgBiBr₆ 非铅双钙钛矿, 并合成了金 (Au)/Cs₂AgBiBr₆/ITO 阻变存储器 (如图 8 所示), 该阻变存储器在经过 1000 次开/关周期、10⁵ s 读数、10⁴ 次机械弯曲后仍保持稳定的阻变性能, 最重要的是, 其阻变性能可在湿度高达 80%、温度高达 453 K、酒精灯外焰加热 10 s 和 5×10⁵ rad 剂量的 ⁶⁰Co γ 射线辐照照射等严苛条件下仍保持稳定的阻变性能 (如图 9 所示). 不足的是, 其操作电压较大 (-10 V/2 V). 上述结果表明: 铋基卤素钙钛矿具有优异的阻变性能, 然 Bi 仍属于重金属, 铋替代 Pb 仍存在毒性, 对环境对人类仍具有潜在伤害.

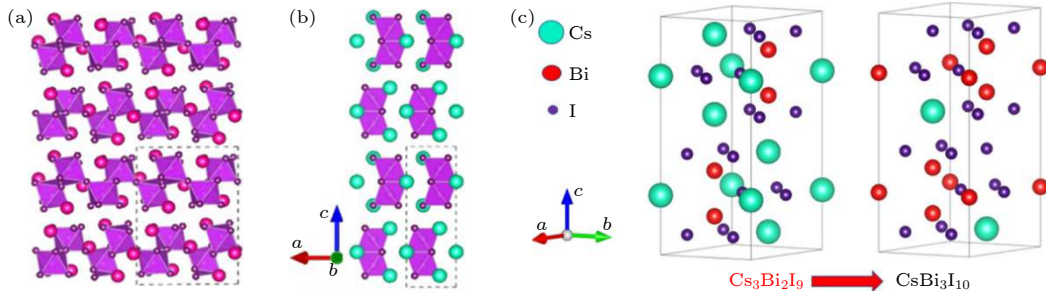

 图 5 铋基非铅卤素钙钛矿晶体结构 (a) Rb₃Bi₂I₉^[52]; (b) Cs₃Bi₂I₉^[52]; (c) CsBi₃I₁₀^[53]

 Fig. 5. Crystal structure of Bi-based perovskite: (a) Rb₃Bi₂I₉^[52]; (b) Cs₃Bi₂I₉^[52]; (c) CsBi₃I₁₀^[53].

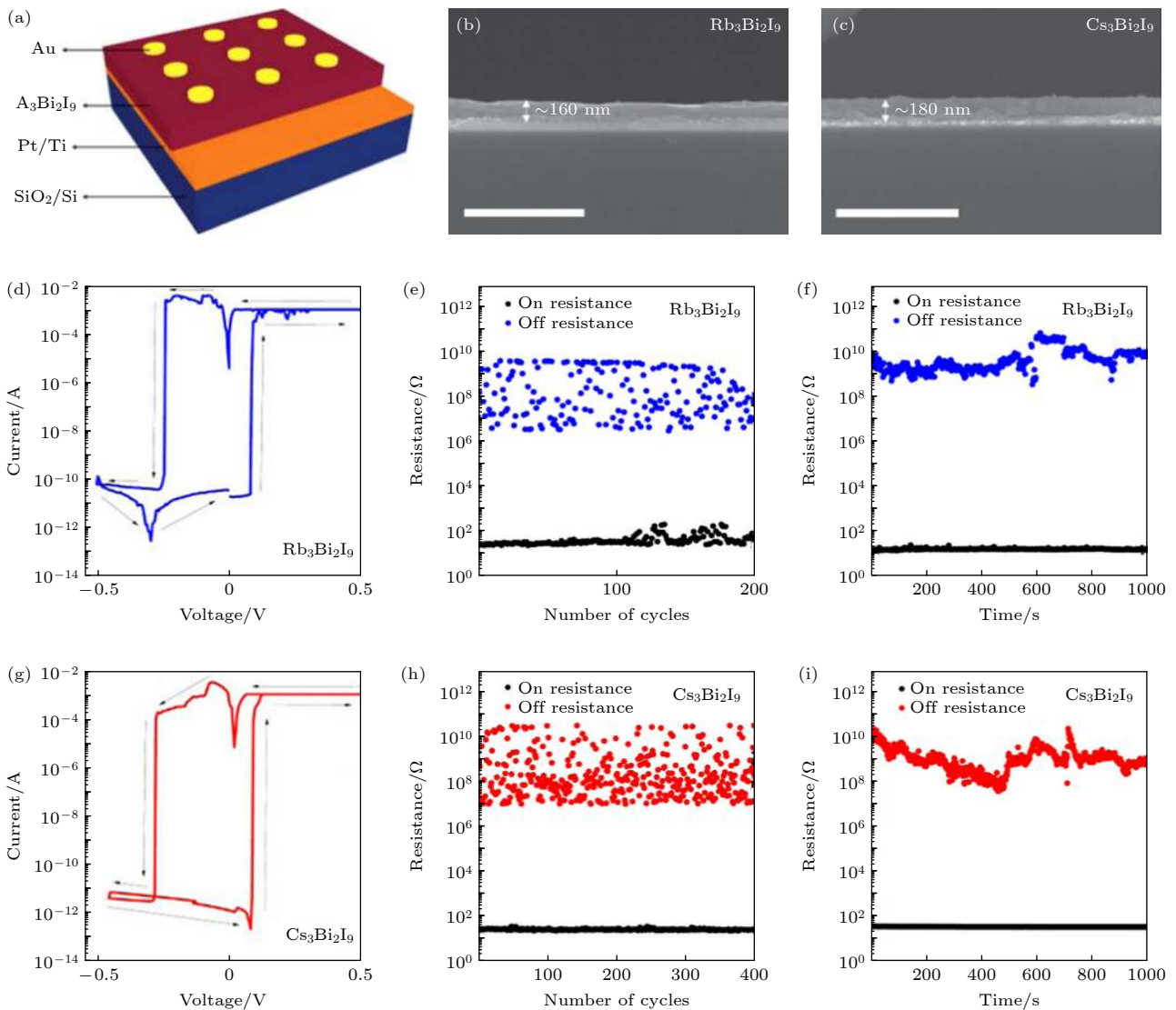


图6 铋基非铅卤素钙钛矿阻变存储器 (a) Au/A₃Bi₂I₉/Pt/Ti/SiO₂/Si 器件结构示意图; (b) Rb₃Bi₂I₉ 阻变存储器截面 SEM 图; (c) Cs₃Bi₂I₉ 阻变存储器截面 SEM 图; Rb₃Bi₂I₉ 阻变存储器的 (d) *I-V* 特性曲线、(e) 耐受性和 (f) 保持特性; Cs₃Bi₂I₉ 阻变存储器的 (g) *I-V* 特性曲线、(h) 耐受性和 (i) 保持特性^[52]

Fig. 6. The Bi-based perovskite resistance random access memory (ReRAM) devices: (a) Schematic of Au/A₃Bi₂I₉/Pt/Ti/SiO₂/Si based ReRAM devices; (b) the cross-section SEM image of Rb₃Bi₂I₉ based ReRAM device; (c) the cross-section SEM image of Cs₃Bi₂I₉ based ReRAM device; (d) the typical *I-V* curve, (e) endurance, and (f) retention of Rb₃Bi₂I₉ based ReRAM; (g) the typical *I-V* curve, (h) endurance, and (i) retention of Cs₃Bi₂I₉ based ReRAM^[52].

2.5 铋基卤素钙钛矿

铋 (Sb) 位于元素周期表中 Pb 的右上角, 其三价阳离子 Sb³⁺ 具有与二价 Pb²⁺ 离子相似的电子构型. 将铋化合物作为人类利什曼病的治疗剂研究已有报道, 证明了铋化合物的低毒性^[56], 因此, 人们预计 Sb 也是铅的无毒替代品. 由于 Sb 具有高氧化态 (+3), 铋基非铅卤素钙钛矿具有低维尺寸的晶体结构, 易形成二聚体结构或层状结构, 典型的化学结构为 A₃Sb₂X₉ (A = MA⁺, FA⁺ 或 Cs⁺, X = Cl⁻, Br⁻ 或 I⁻)^[57]. Yang 等^[58] 采用溶液旋涂

法合成了基于 MA₃Sb₂Br₉ 的 Ag/PMMA/MA₃Sb₂Br₉/ITO 阻变存储器 (图 10), 但由于 MA 有机官能团的存在, MA₃Sb₂Br₉ 结构很不稳定, 该器件性能测试需在真空条件下完成. 结果显示, 其开关比为 10², 耐受性可达 300 次, 保持时间为 10⁴ s, 将其应用于模拟人工突触, 其功耗低于 117.9 fJ/μm². 虽然其稳定性较差, 但从另一方面揭示了低毒非铅卤素钙钛矿在神经网络计算方面具有可观的应用前景.

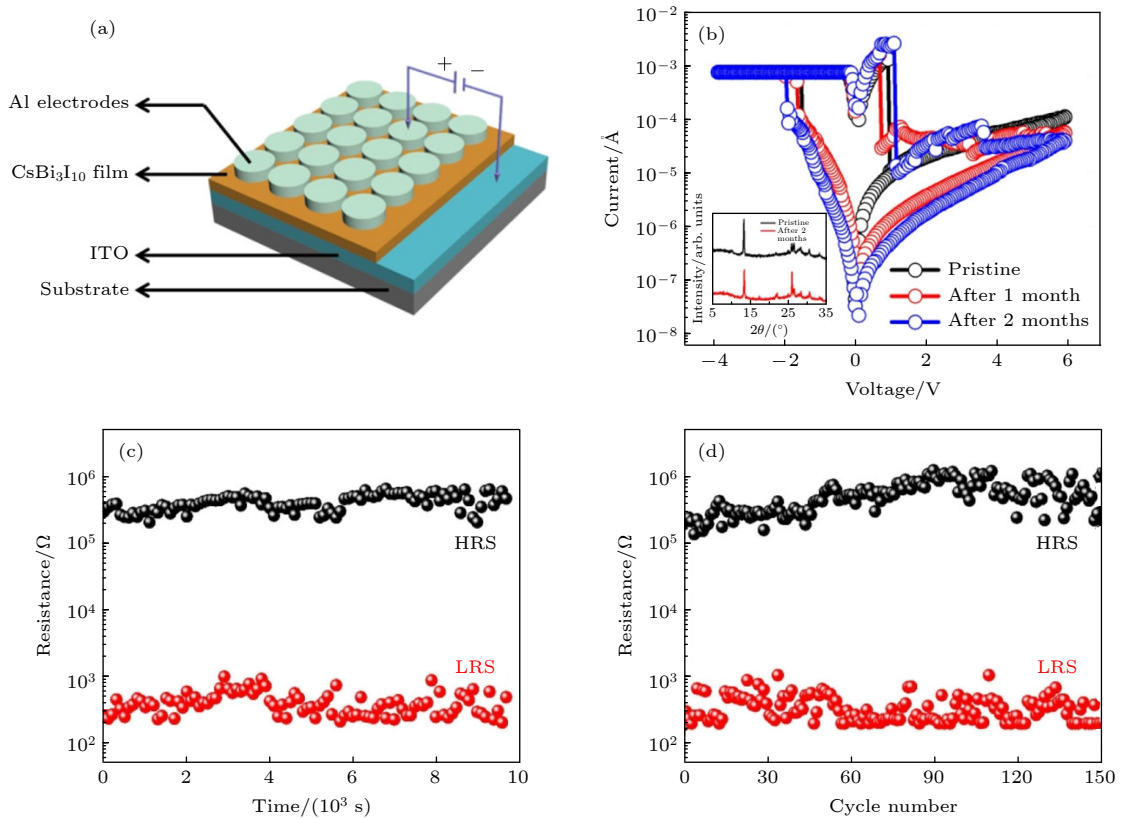


图 7 Al/CsBi₃I₁₀/ITO 阻变存储器 (a) 阻变存储器结构; (b) 稳定性; (c) 保持特性; (d) 耐受性^[54]
 Fig. 7. Al/CsBi₃I₁₀/ITO ReRAM device^[54]: (a) Schematic; (b) stability; (c) retention; (d) endurance.

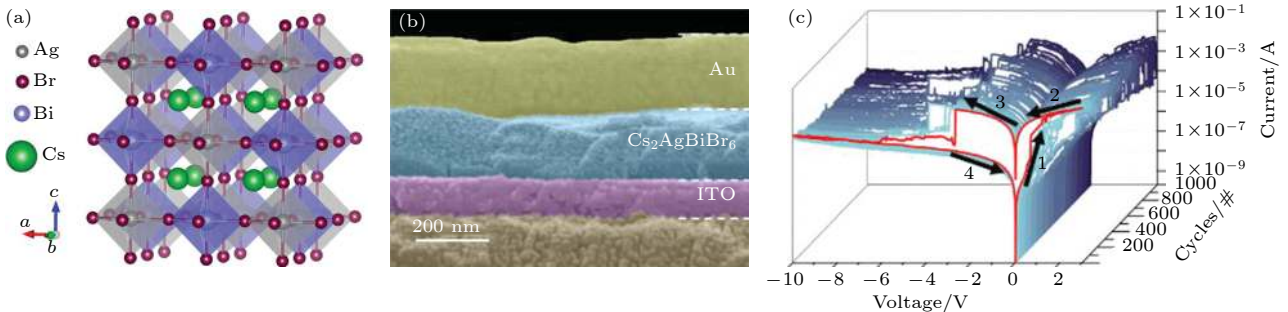


图 8 (a) Cs₂AgBi₂Br₆ 的晶体结构; (b) Au/Cs₂AgBi₂Br₆/ITO 阻变存储器的截面 SEM; (c) 循环耐受性^[55]
 Fig. 8. (a) Crystal structure of Cs₂AgBi₂Br₆; (b) the cross-section SEM image and (c) the cycle endurance characteristics of Au/Cs₂AgBi₂Br₆/ITO ReRAM^[55].

2.6 铜基卤素钙钛矿

铜 (Cu) 是过渡金属, 作为酶的一部分在人体中必不可少, 可用于医学研究和临床实践. 例如用于癌细胞的放射治疗^[59]. 在日常生活中可用作普通导体, 与具有 3 维结构的铅基卤素钙钛矿不同, 铜由于具有较小的离子半径, 且具有两种化合价, 能构建的结构有很多. 电子结构为 $3d^9(t_{2g}^6, e_g^3)$ 的二价 Cu^{2+} 离子在空气中比其他两种二价 Sn^{2+} 与 Ge^{2+} 更稳定, 例如 $(p-F-C_6H_5C_2H_4-NH_3)_2CuBr_4$ ^[60],

$(CH_3(CH_2)_3NH_3)_2CuBr_4$ ^[60] 以及 $MA_2CuCl_xBr_{4-x}$ ^[61] 等, 都具有稳定的晶体结构. 对于一价 Cu^+ 离子构建的卤素钙钛矿在空气中同样稳定. 如 2018 年 Yang 等^[62] 合成的 Cs_2CuX_4 ($X = Cl, Br$ 或 Br/I) 量子点, 该量子点不仅显示出高的光致发光量子产率, 还表现出出色的稳定性; 同年, Jun 等^[63] 合成了 $Cs_3Cu_2I_5$ 卤素钙钛矿薄膜和单晶, 其蓝光荧光量子产率 (PLQY) 可达 62%, 在空气中保存 2 个月晶体结构和光学性能依然不发生明显改变. 本团队

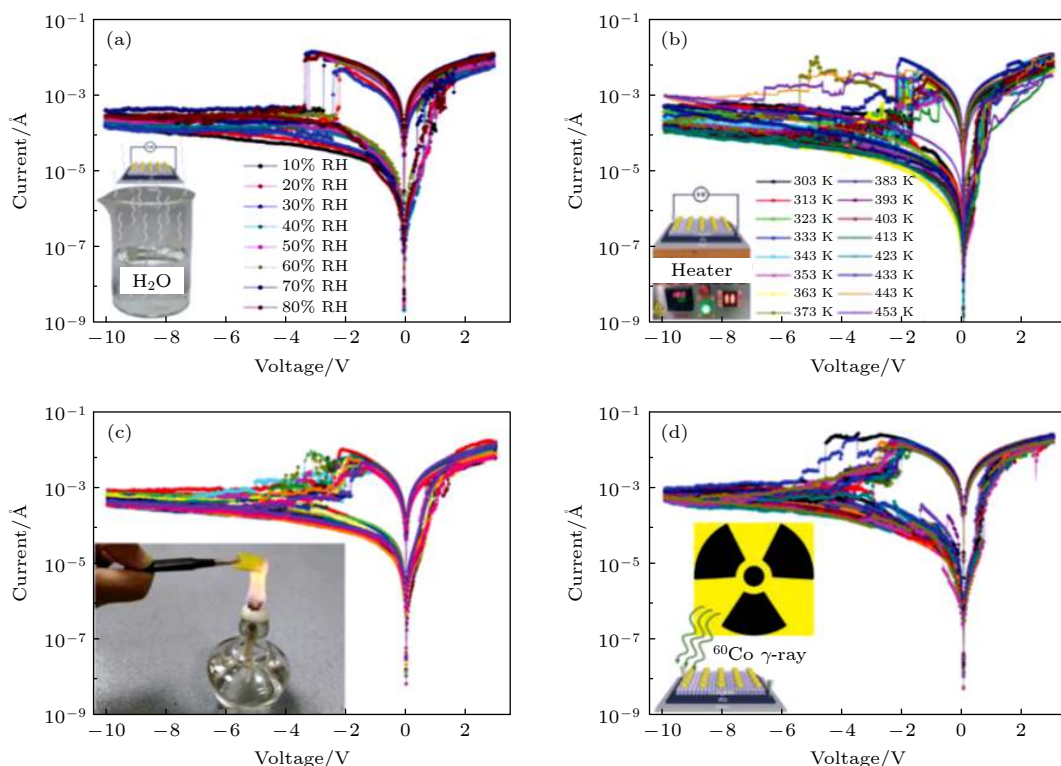


图 9 Au/Cs₂AgBi₂Br₆/ITO 器件在不同恶劣环境下的 I - V 特性曲线 (a) 相对湿度 (RH) 10%—80%; (b) 温度范围为 303—453 K; (c) 酒精灯外焰加热 10 s; (d) 在 ⁶⁰Co 射线照射下曝露, 总剂量高达 5×10^5 rad(SI)^[55]

Fig. 9. I - V characteristics of Au/Cs₂AgBi₂Br₆/ITO device in different harsh environments: (a) 10%—80% relative humidity; (b) temperature range from 303 to 453 K; (c) burnt by luminous cone of alcohol lamp for 10 s; (d) exposed under ⁶⁰Co γ -ray irradiation with a total dose as high as 5×10^5 rad (SI)^[55].

进一步采用乙酸甲酯作为反溶剂合成了空气中长期稳定、光滑致密的 Cs₃Cu₂I₅ 薄膜^[64], 该薄膜在空气中存放 2 月后, 晶体结构和光学性能仍保持稳定, 并以此合成了 Ag/PMMA/Cs₃Cu₂I₅/ITO 阻变存储器 (图 11(a)—(c))^[65], 该器件具有双极型阻变性能, 工作电压低于 ± 1 V, 开/关比大于 10², 耐受性稳定 (100 个循环) 及保持时间长 ($> 10^4$ s), 所有测试均在空气中进行. 鉴于氧化物钙钛矿已在神经网络计算领域展现出了应用潜力^[66–68], 我们团队进一步采用 Ag/PMMA/Cs₃Cu₂I₅/ITO 阻变存储器模拟了包括长期增强与长期抑制在内的生物突触行为, 仿真结果显示出了 94% 的手写识别精度 (图 11(d)—(f))^[65]. 揭示了非铅的、结构稳定的铜基卤素钙钛矿在阻变存储器及神经网络计算领域具有广阔的应用前景.

3 非铅卤素钙钛矿阻变存储器的工作机制

非铅卤素钙钛矿阻变存储器的工作机制尚不明确, 根据非铅卤素钙钛矿阻变存储器内部导电通

路形成的方式不同, 普遍认为非铅卤素钙钛矿阻变存储器的工作机制可分为导电细丝模型与界面模型.

3.1 导电细丝模型

导电细丝模型可分为电化学金属模型 (ECM) 和价态改变模型 (VCM), ECM 模型如图 12(a) 所示. 常见的非铅卤素钙钛矿阻变存储器的结构为: 顶电极 (活性金属)/非铅卤素钙钛矿/底电极 (惰性电极), 向顶电极施加正向电压时, 活性金属电极将发生氧化还原反应, 在非铅卤素钙钛矿层形成导电细丝, 器件置于低阻态; 反之, 若施加反向电压, 导电细丝断裂, 器件被重置于高阻态, 在周期性电压的作用下, 器件实现了高阻态与低阻态的连续切换 (图 12(c)).

VCM 如图 12(b) 所示, 不同于 ECM 模型, 该器件以非铅卤素钙钛矿存储介质介于两惰性电极之间构成阻变存储器, 在电场作用下, 卤素钙钛矿内的缺陷态 (如碘空位 V_{OI} 或溴空位 V_{OBr}) 产生迁移, 形成导电细丝, 变换电压极性, 导电细丝断裂.

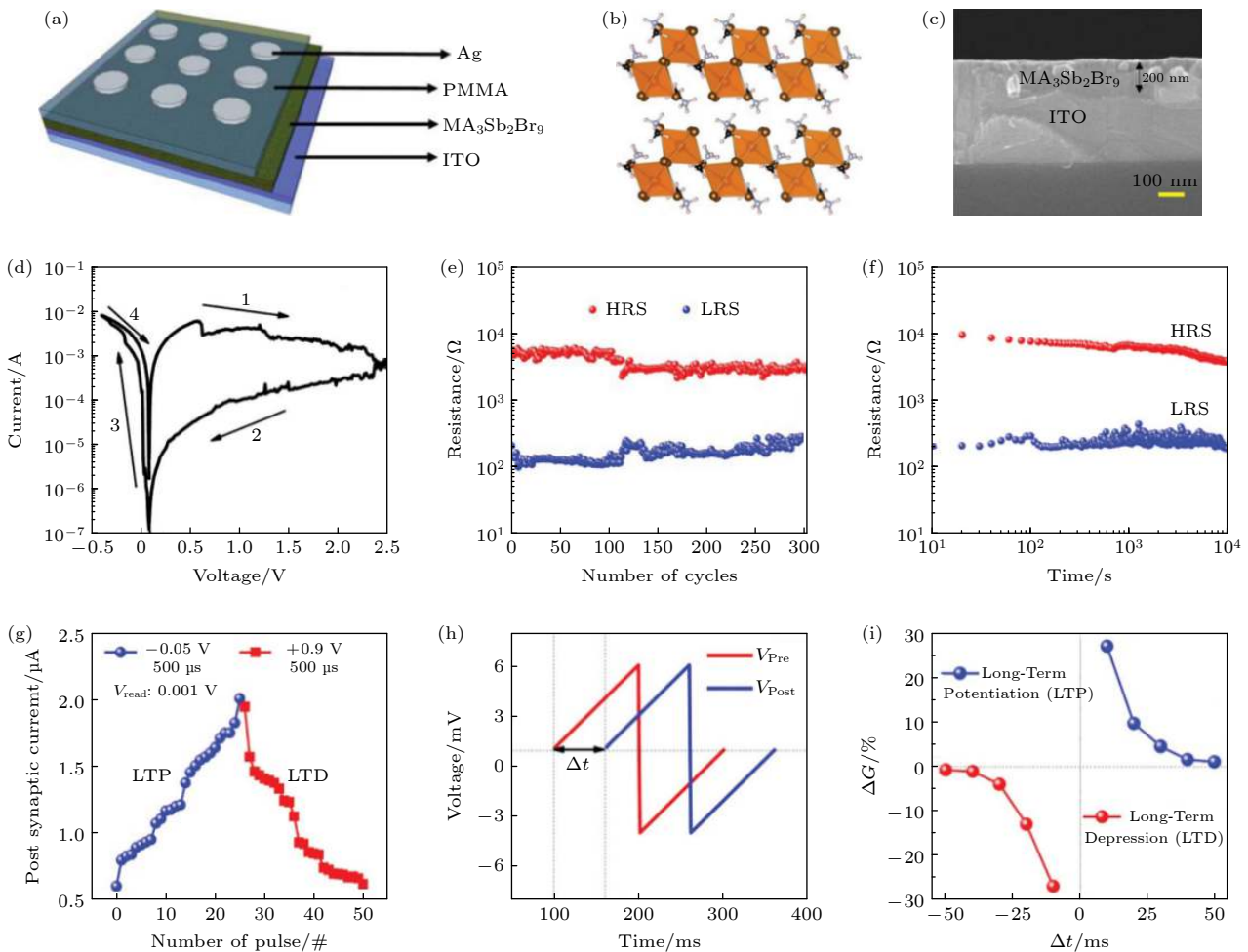


图 10 (a) Ag/PMMA/MA₃Sb₂Br₉/ITO 阻变存储器结构示意图; (b) MA₃Sb₂Br₉ 晶体结构; (c) MA₃Sb₂Br₉ 薄膜截面 SEM 图; MA₃Sb₂Br₉ 基阻变存储器的 (d) I - V 特性曲线、(e) 耐久性和 (f) 保持时间; (g) 依赖于连续脉冲的长期增强 (LTP) 和长期抑制 (LTD) 现象; (h) 突触前和突触后突峰 (用于模拟突峰时间依赖性可塑性 (STDP)); (i) STDP 行为^[58]

Fig. 10. (a) Schematic device structure of Ag/PMMA/MA₃Sb₂Br₉/ITO ReRAM; (b) crystal structure of MA₃Sb₂Br₉; (c) cross-sectional SEM image; (d) I - V characteristics, (e) endurance, and (f) retention time of MA₃Sb₂Br₉ based memristors; (g) long-term potentiation (LTP) and long-term depression (LTD) depending on consecutive pulses; (h) presynaptic and postsynaptic spikes for emulating spike timing dependent plasticity (STDP); (i) STDP behavior of an MA₃Sb₂Br₉ memristor^[58].

例如, 将 Cs₃Bi₂I₉^[52] 置于惰性电极 Au 与 Pt 电极之间, 其阻变特性主要由碘空位 V_{OI} 导电细丝的形成与断裂控制, 实现高阻态与低阻态的切换; 分别将 CsSnBr₃^[48] 或 Cs₂AgBiBr₆^[55] 介于惰性电极 Au 及 Pt 电极之间, 在电场作用下, 其阻变特性主要由 V_{OBr} 导电细丝的形成与断裂控制, 实现高阻态与低阻态的切换 (图 12(c)).

3.2 界面模型

在非铅卤素钙钛矿阻变存储器中, 存储介质材料与电极材料的接触方式有欧姆接触与肖特基接触, 欧姆接触即非铅卤素钙钛矿与电极材料的费米能级接近, 电流-电压呈线性关系, 而肖特基接触则

是非铅卤素钙钛矿与电极材料的功函数相差很大, 导致界面处形成肖特基势垒. 在外加电场作用下, 肖特基势垒宽度会随电压极性发生改变, 可移动电子浓度随着势垒宽度改变而改变, 使得器件在高阻态与低阻态之间发生切换. Han 等^[49] 所报道的 Au/PMMA/CsSnI₃/Pt/Ti/SiO₂/Si 卤素钙钛矿存储器中 (图 13), Au 与 PMMA/CsSnI₃ 的界面处由于功函数相差较大, 形成肖特基势垒, 在 Au 顶电极施加正向偏置电压时, 锡空位在顶电极与 p 型钙钛矿层的界面积累, 耗尽层宽度减小, 电子更容易隧穿通过肖特基势垒, 器件被置于低阻态; 当顶电极施加反向偏置电压时, 界面上的锡空位减少, 势垒宽度增加, 器件被置于高阻态.

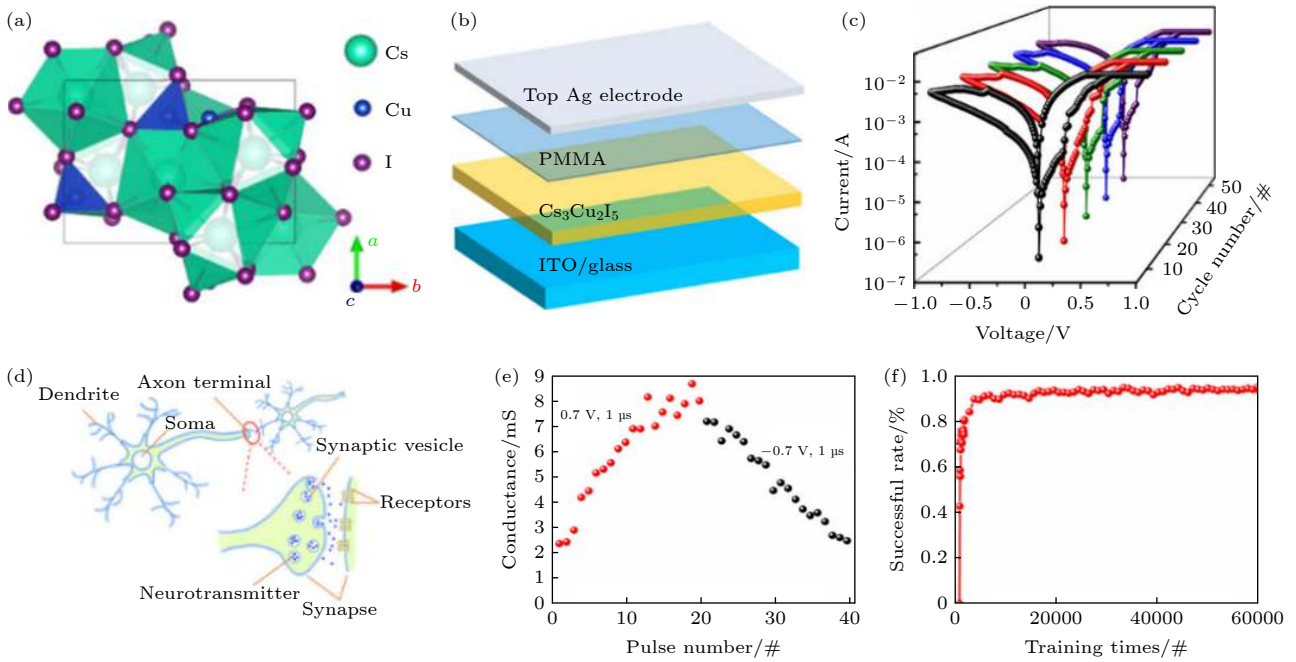


图 11 (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 非铅钙钛矿晶体结构; $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ 阻变存储器的 (b) 垂直结构示意图和 (c) 循环测试; (d) 模拟神经突触示意图; (e) 线性增强和线性抑制; (f) 美国国家标准技术研究院数据库 (MNIST) 训练数据识别精度^[65]

Fig. 11. (a) $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ crystal structure; (b) vertical stack structure schematic and (c) cycle tests of the Ag/PMMA/ $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ /ITO memristor; (d) schematic of synapses; (e) linear potentiation and depression; (f) successful recognition accuracy monitored while training the data set from Modified National Institute of Standards and Technology (MNIST)^[65].

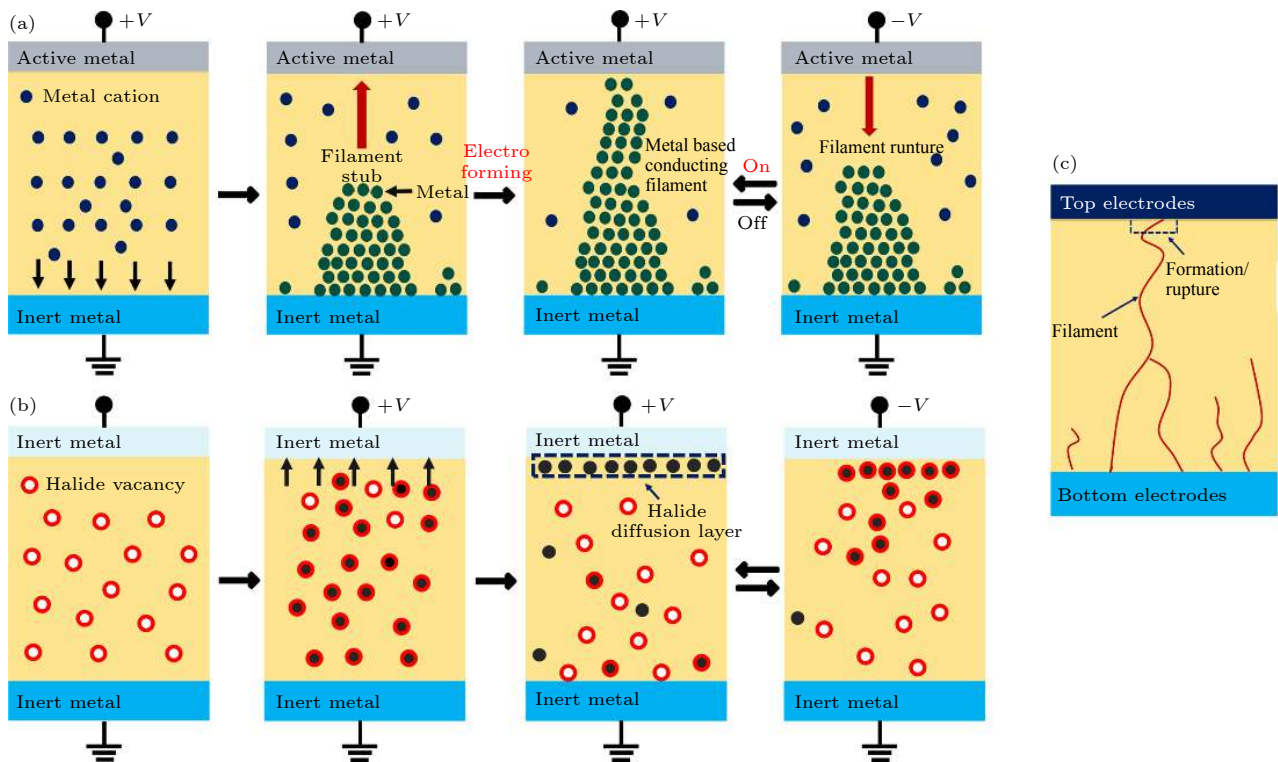


图 12 (a) ECM 机理; (b) VCM 机理; (c) 导电细丝在存储介质层的形成和断裂示意图

Fig. 12. (a) ECM switching mechanism; (b) VCM switching mechanism; (c) the schematic illustration of filament formation and rupture in the switching layer.

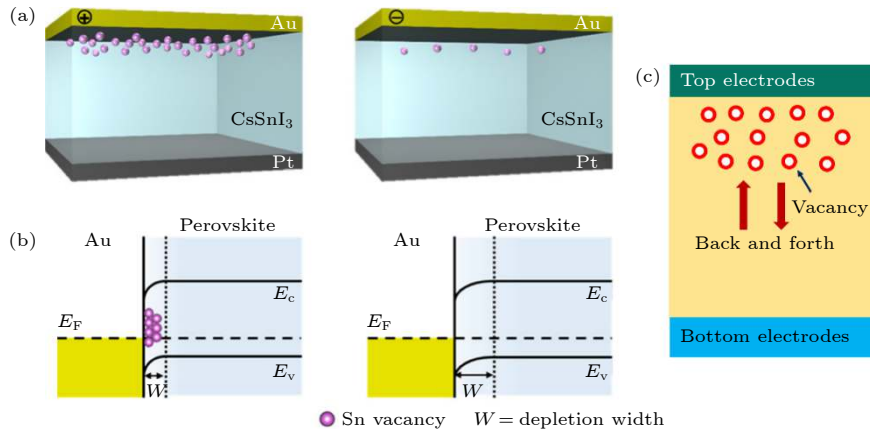


图 13 (a) Au/PMMA/CsSnI₃/Pt 器件界面型机理示意图^[49]; (b) 电场作用下, p 型钙钛矿层中锡空位的积累引起的耗尽宽度变化^[49]; (c) 界面型机理示意图

Fig. 13. (a) Schematic of the interface-type switching mechanism in the Au/PMMA/CsSnI₃/Pt device^[49]; (b) depletion width variation in the p-type perovskite layer according to the accumulation of Sn vacancies under an electric field^[49]; (c) the schematic illustration of interface-type switching mechanism in the switching layer.

表 1 基于非铅卤素钙钛矿的阻变存储器的阻变性能

Table 1. Resistive switching performance of resistive switching memory parameters based on lead-free halide perovskites.

器件结构	设置/重置电压/V	开/关比	耐受性/次	保持特性/s
Pt/CsSnBr ₃ /Pt/PET ^[48]	0.2/-0.15	10 ⁵	50	10 ⁴
Ag/PMMA/CsSnI ₃ /Pt/Ti/SiO ₂ /Si ^[49]	0.15/-0.3	10 ⁴	600	7 × 10 ³
Au/Cs ₃ Bi ₂ I ₉ /Pt/Ti/SiO ₂ /Si ^[52]	-0.5/0.1	10 ⁷	400	10 ³
Au/Rb ₃ Bi ₂ I ₉ /Pt/Ti/SiO ₂ /Si ^[52]	-0.5/0.09	10 ⁷	100	10 ³
Al/CsBi ₃ I ₁₀ /ITO ^[54]	-1.7/0.9	10 ³	100	10 ⁴
Au/Cs ₂ AgBiBr ₆ /ITO ^[55]	-3.4/2	10 ²	10 ³	10 ⁵
Au/Cs ₃ Bi ₂ I ₉ /ITO ^[66]	-0.5/0.3	10 ²	10 ³	10 ⁴
Ag/PMMA/MA ₃ Sb ₂ Br ₉ /ITO ^[58]	2.5/-0.5	10 ²	300	10 ⁴
Ag/PMMA/Cs ₃ Cu ₂ I ₅ /ITO ^[65]	-1/0.75	10 ²	100	10 ⁴

4 总 结

本文对非铅卤素钙钛矿材料及其阻变性能进行了概述. 如表 1 所列, 基于非铅卤素钙钛矿的阻变存储器已显示出优异的阻变性能, 开启电压低于 0.15 V, 耐受性可达 1000 次以上, 保持时间大于 10⁴ s, 证明非铅卤素钙钛矿材料具有优异的阻变性能, 其中, 铋基和铜基非铅卤素钙钛矿已在阻变存储器及神经网络计算领域展现出广阔的应用前景. 但仍存在以下问题: 1) 目前合成的锡基非铅卤素钙钛矿阻变材料主要采用空气中易于氧化成四价 Sn⁴⁺离子的二价 Sn²⁺离子完全替代 Pb²⁺离子, 导致锡基钙钛矿结构不稳定, 阻态保持时间太短, 测试需在真空条件进行, 限制了它的实际应用; 2) 具有稳定结构的铋基非铅卤素钙钛矿中的铋毒

性虽然比铅低, 但仍属于重金属; 3) 有机-无机混合非铅卤素钙钛矿因其含有具有吸湿性及热不稳定的有机阳离子, 导致有机-无机非铅卤素钙钛矿在空气中不稳定; 4) 铜基卤素钙钛矿具有稳定的阻变性能, 但其阻变机理尚不明确, 还需要进一步深入研究, 明确其阻变机理, 提高其阻变性能. 后续对于非铅卤素钙钛矿的研究应加强低毒非铅金属卤素钙钛矿材料的阻变性能研究, 并对其阻变机理、逻辑运算及神经网络领域进行深入探索.

参考文献

- [1] Yang J J, Strukov D B, Stewart D R 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 13
- [2] Choi S, Shin J H, Lee J, Sheridan P, Lu W. D 2017 *Nano Lett.* **17** 3113
- [3] Zidan M A, Strachan J P, Lu W D 2018 *Nat. Electron.* **1** 22
- [4] Mao D, Mejia I, Salas-Villasenor A L, Singh M, Stiegler H,

- Gnade B E, Quevedo-Lopez M A 2013 *Org. Electron.* **14** 505
- [5] Jinnai B, Zhang C, Kurenkov A, Bersweiler M, Sato H, Fukami S, Ohno H 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 102402
- [6] Zhou J, Ji H K, Lan T, Yan J W, Zhou W L, Miao X S. 2016 *J. Electron. Mater.* **44** 235
- [7] Chen Y Q, Liu X, Liu Y, Peng C, Fang W X, En Y F, Huang Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 232104
- [8] Pan F, Gao S, Chen C, Song C, Zeng F 2014 *Mat. Sci. Eng. R.* **83** 1
- [9] Lanza M, Wong H S P, Pop E, et al. 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800143
- [10] Jang J, Choi H H, Paik S H, Kim J K, Chung S, Park J H 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1800355
- [11] Duan W, Rao C, Wang X, Pei Y Mater. 2018 *Res. Express* **6** 016413
- [12] Lee M J, Lee C B, Lee D, et al. 2011 *Nat. Mater.* **10** 625
- [13] Yang J J, Pickett M D, Li X, Ohlberg D A, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 429
- [14] Ng W H, Mehonic A, Buckwell M, Montesi L, Kenyon A J 2018 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **17** 884
- [15] Song Y, Jang J, Yoo D, Jung S H, Hong S, Lee J K, Lee T 2015 *Org. Electron.* **17** 192
- [16] Busby Y, Crespo-Monteiro N, Girleanu M, Brinkmann M, Ersen O, Pireaux J J 2015 *Org. Electron.* **16** 40
- [17] You Y, Yang K, Yuan S, Dong S, Zhang H, Huang Q, Gillin W P, Zhan Y, Zheng L 2014 *Org. Electron.* **15** 1983
- [18] Suga T, Sakata M, Aoki K, Nishide H 2014 *ACS Macro Lett.* **3** 703
- [19] Lee H S, Kang K M, Han W J, Lee T W, Park C S, Choi Y J, Park H H 2014 *Appl. Mech. Mater.* **597** 184
- [20] Nili H, Walia S, Balendhran S, Strukov D B, Bhaskaran M, Sriram S 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 6741
- [21] Li S, Zeng H Z, Zhang S Y, Wei X H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 153506
- [22] Cui Y, Peng H, Wu S, Wang R, Wu T 2013 *ACS Appl. Mater. Inter.* **5** 1213
- [23] Ielmini D 2016 *Semicond. Sci. Technol.* **6** 063002
- [24] Liu X, Ji Z, Liu M, Shang L, Li D, Dai Y 2011 *Chin. Sci. Bull.* **56** 3178
- [25] Panda D, Tseng T Y 2014 *Ferroelectrics* **471** 23
- [26] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, Snaith H J, Herz L M 2014 *Adv. Mater.* **26** 1584
- [27] Kojima A, Teshima K, Shirai Y, Miyasaka T 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050
- [28] Eames C, Frost J M, Barnes P R, O'Regan B C 2015 *Nat. Commun.* **6** 7497
- [29] Leguy A M, Frost J M, McMahon A P, Sakai V G, Kochemann W, Law C, Li X, Foglia F 2015 *Nat. Commun.* **6** 7124
- [30] Shi D, Adinolfi V, Comin R, Yuan M J, Alarousu E, Buin A, Chen Y, Hoogland S 2015 *Science* **347** 519
- [31] Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J 2014 *Nat. Photon.* **8** 506
- [32] Chin X Y, Perumal A, Bruno A, et al. 2018 *Energ. Environ. Sci.* **11** 1770
- [33] Kagan C R, Mitzi D B, Dimitrakopoulos C D 1999 *Science* **286** 945
- [34] Choi E S, Yang J M, Kim S G, Cuhadar C, Kim S Y, Kim S H, Lee D, Park N G 2019 *Nanoscale* **11** 14455
- [35] Kim D J, Tak Y J, Kim W G, Kim J K, Kim J H, Kim H J 2017 *Adv. Mater. Interfaces* **4** 1601035
- [36] Kim S G, Van Le Q, Han J S, et al. 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1906686
- [37] Kim S Y, Yang J M, Choi E S, Park N G 2019 *Nanoscale* **11** 14330
- [38] Zhu Y Y, Cheng P W, Shi J, Wang H J, Liu Y, Xiong R, Ma H Y, Ma HX 2019 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1900754
- [39] Liang L, Gao P 2018 *Adv. Sci.* **5** 1700331
- [40] Choi J, Han J S, Hong K, Kim S Y, Jang H W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704002
- [41] Kim H, Han J S, Kim G, Kim S Y, Jang H W 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 5226
- [42] Xiao X Y, Hu J, Tang S, Yan K, Gao B, Chen H L, Zou C 2020 *Adv. Mater. Technol.* **5** 1900914
- [43] Jeong D N, Yang J M, Park N G 2020 *Nanotechnology* **31** 152001
- [44] Li B X, Hui W, Ran X Q, Xia D, Xia F, Chao L F, Chen Y H, Huang W 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7476
- [45] Mohd Yusoff A R B, Gao P, Nazeeruddin M K 2018 *Coord. Chem. Rev.* **373** 258
- [46] Schroeder H, Balassa J J 1961 *J. Chronic Dis.* **14** 408
- [47] Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G 2013 *Inorg. Chem.* **52** 9019
- [48] Wang H J, Lin J Q, Zhu Y Y, Zeng X, Wei H, Cheng P W, Lu H B, Liu Y, Xiong R 2020 *Adv. Electron. Mater.* **11** 202000799
- [49] Han J S, Le Q V, Choi J, Kim H, Kim S G, Hong K, Moon C W, Kim T L, Kim S Y, Jang H W 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 8155
- [50] Krishnamoorthy T, Ding H, Yan C, Leong W L, Baikie T, Zhang Z, Sherburne M, Li S, Asta M, Mathews N, Mhaisalkar S G 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 23829
- [51] Li M Q, Hu Y Q, Bi L Y, Zhang H L, Wang Y, Zheng Y Z 2017 *Chem. Mater.* **29** 5463
- [52] Cuhadar C, Kim S G, Yang J M, Seo J Y, Lee D, Lee D 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 29741
- [53] Liang G X, Chen X Y, Z H Chen, Lan H B, Zheng Z H, Fan P, Tian X Q, Duan J Y, Wei Y D, Su Z H 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 27423
- [54] Xiong Z, Hu W, She Y, Lin Q Q, Hu L J, Tang X S, Sun K 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 30037
- [55] Cheng X F, Qian W H, Wang J, Yu C, He J H, Li H, Xu Q F, Chen D Y, Li N J, Lu J M 2019 *Small* **15** 1905731
- [56] Sundar S, Chakravarty J 2010 *Int. J. Environ. Res. Public Health* **7** 4267
- [57] Ahmad K, Mobin S M 2020 *ACS Omega* **44** 28404
- [58] Yang J M, Choi E S, Kim S Y, Kim J H, Park J H, Park N G 2019 *Nanoscale* **11** 6453
- [59] Lewis J S, Laforest R, Buettner T L, et al. . 2001 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **3** 1206
- [60] Cui X P, Jiang K J, Huang J H, Zhang Q Q, Su M J, Yang L M, Song Y L, Zhou X Q 2015 *Synthetic Met.* **209** 247
- [61] Cortecchia D, Dewi H A, Yin J, et al. 2016 *Inorg. Chem.* **55** 1044
- [62] Yang P, Liu G, Liu B, Liu X, Lou Y, Chen J, Zhao Y 2018 *Chem. Commun.* **54** 11638
- [63] Jun T, Sim K, Imura S, Sasase M, Kamioka H, Kim J, Hosono H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1804547
- [64] Zeng F J, Guo Y Y, Hu W, et al. 2020 *J. Lumin.* **223** 117178
- [65] Zeng F J, Guo Y Y, Hu W, Tan Y Q, Zhang X M, Feng J L, Tang X S 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 23094
- [66] Hu Y Q, Zhang S F, Miao X L, Su L S, Bai F, Qiu T, Liu J Z, Yuan G L 2017 *Adv. Mater. Interfaces* **4** 1700131
- [67] Shi T, Yang R, Guo X 2016 *Solid State Ionics* **296** 114
- [68] Nili H, Walia S, Kandjani A E, et al. 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3172

REVIEW

Progress of lead-free perovskite and its resistance switching performance^{*}

Zeng Fan-Ju^{1)2)†} Tan Yong-Qian¹⁾ Tang Xiao-Sheng^{2)‡}Zhang Xiao-Mei¹⁾ Yin Hai-Feng¹⁾1) (*School of Big Data Engineering, Kaili University, Kaili 556011, China*)2) (*College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China*)

(Received 11 January 2021; revised manuscript received 9 February 2021)

Abstract

With the rapid development of the information age, the demand for information storage capacity and miniaturization of memory units has been being increased. However, the commonly used silicon-based flash memory has nearly approached to its physical limit. The resistive switching random access memory (ReRAM) has become one of the promising candidates for the next-generation non-volatile memory due to its simple structure, fast operation speed, excellent flexibility, and long endurance. Recently, we witnessed that the lead halide perovskites, as hot star materials, have been widely used in optoelectronic fields owing to their advantages of low cost, excellent photoelectric properties, and solution process ability. Moreover, the lead halide perovskite has been successfully used as the active layer in ReRAM device because of its tunable bandgap, long charge carrier diffusion length, fast ion migration, and high charge carrier mobility. Whereas the toxicity of lead in halide perovskite is a very horrible problem in lead halide perovskite-based ReRAM devices. The lead-free halide perovskite is considered to be the most promising material for perovskite-based ReRAM devices because it does not contain lead element. Most recently, a large number of scientists from different groups have begun to study lead-free perovskite-based ReRAM devices. For example, tin, bismuth, antimony, and copper-based halide perovskite materials have been utilized in ReRAM devices and exhibited excellent resistance switching (RS) performances. Here in this paper, the recent development of lead-free perovskite and its RS performance are reviewed, including lead-free halide perovskite materials, RS performances, and RS mechanisms of lead-free perovskite-based ReRAM. Finally, the key problems and development prospects of lead-free perovskite-based ReRAM are also presented, which provides a fundamental step towards developing the RS performance based on lead-free halide perovskites.

Keywords: lead-free halide perovskite, resistive switching random access memory, resistance switching performance, mechanism of resistance switching

PACS: 73.40.Rw, 73.40.Sx, 81.07.-b

DOI: 10.7498/aps.70.20210065

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61975023, 61875211, 51602033, 61520106012), the Doctoral Project of Kaili University, China (Grant Nos. BS202004, BS201301), the Academic New Seedling Cultivation and Innovation Exploration Special Project of Kaili University, China (Grant No. Qian Ke He Ping Tai Ren Cai [2019]01-4), and the Major Research Projects of Innovative Groups in Education Department of Guizhou Province of China (Grant No. Qian Jiao He KY[2018]035).

† Corresponding author. E-mail: zengfanju@cqu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xstang@cqu.edu.cn