



尺寸调控SnO<sub>2</sub>量子点的阻变性能及调控机理

龚少康 周静 王志青 朱茂聪 沈杰 吴智 陈文

**Size-controlled resistive switching performance and regulation mechanism of SnO<sub>2</sub> QDs**

Gong Shao-Kang Zhou Jing Wang Zhi-Qing Zhu Mao-Cong Shen Jie Wu Zhi Chen Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 197301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210608

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210608>

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<sub>x</sub>/TiN阻变存储单元阻变特性的影响

Influneces of different oxygen partial pressures on switching properties of Ni/HfO<sub>x</sub>/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>

单根SnO<sub>2</sub>纳米线器件的电输运性能及其机理研究

Electrical transport properties and related mechanism of single SnO<sub>2</sub> nanowire device

物理学报. 2018, 67(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181402>

非铅卤素钙钛矿及其阻变性能研究进展

Progress of lead-free perovskite and its resistance switching performance

物理学报. 2021, 70(15): 157301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210065>

纳米氧化锡负极材料锂化反应机理的原位透射电镜研究

*In situ* observation of lithiation mechanism of SnO<sub>2</sub> nanoparticles

物理学报. 2019, 68(15): 158201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190431>

基于Au/TiO<sub>2</sub>/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/TiO<sub>2</sub>/FTO memristor

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

尺寸调控 SnO<sub>2</sub> 量子点的阻变性能及调控机理\*龚少康<sup>1)</sup> 周静<sup>1)†</sup> 王志青<sup>1)</sup> 朱茂聪<sup>1)</sup> 沈杰<sup>1)</sup> 吴智<sup>2)</sup> 陈文<sup>1)</sup>

1) (武汉理工大学材料科学与工程学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

2) (湖南工学院材料与化学工程学院, 衡阳 421002)

(2021 年 3 月 31 日收到; 2021 年 5 月 31 日收到修改稿)

零维 SnO<sub>2</sub> 量子点因具有优异的物理化学稳定性、高电子迁移率和能带结构可调等特性, 是阻变存储器中阻变功能材料的良好选择, 受到了研究者的广泛关注. 本文采用溶剂热法制备了尺寸为 2.51 nm, 2.96 nm 和 3.53 nm 的 SnO<sub>2</sub> 量子点, 在较小尺寸范围内证明了 SnO<sub>2</sub> 量子点能带结构随尺寸离散化的量子尺寸效应; 并基于其量子尺寸效应, 实现了对 SnO<sub>2</sub> 量子点阻变存储器开关电压的有效调控. 研究表明, 尺寸为 3.53 nm 的 SnO<sub>2</sub> 量子点具有较低的开关电压 (-2.02 V/3.08 V) 与较大的阻变开关比 ( $> 10^4$ ), 器件在经过  $2 \times 10^4$  次的耐久性测试后, 阻变性能变化率小于 5%, 具有较好的稳定性与保持性. 基于库仑阻塞效应, SnO<sub>2</sub> 量子点内部缺陷势阱作为俘获中心对电子的自俘获/脱俘作用, 是其实现阻变效应的原因; 此外, SnO<sub>2</sub> 量子点与 ITO, Au 界面肖特基势垒高度的有效控制则是精准调控其阻变开关电压的关键. 以上工作揭示了 SnO<sub>2</sub> 量子点在阻变存储领域的巨大应用潜力和商业化应用价值, 为阻变存储器的发展提供了一项新的选择.

**关键词:** SnO<sub>2</sub> 量子点, 阻变存储器, 量子尺寸效应, 界面势垒

**PACS:** 73.21.La, 73.63.-b, 73.40.Sx

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210608

## 1 引言

在当代大数据背景下, 信息的采集、转换和存储变得尤为重要, 智能手机、数码相机、平板电脑等移动存储设备小型化与智能化的发展对非易失性存储器的性能要求与日剧增<sup>[1]</sup>. 在众多非易失性存储器中, 阻变存储器 (resistive random access memory, RRAM) 因具有结构简单, 低操作电压、快响应速度、存储密度高和低功耗等优势, 显示出广阔的应用前景<sup>[2]</sup>. RRAM 的核心为阻变功能材料, 其在电压激励下具有高阻态 (HRS)/低阻态 (LRS) 的可切换行为, 可以用来实现数据“0”和“1”的存储. 迄今为止, 大量的氧化物、固态电解质、聚合物与复合结构等体材料和薄膜均被用作 RRAM 的阻

变开关材料<sup>[3-7]</sup>, 但这些材料制备过程中所需的高压、高真空和高能耗等苛刻环境, 阻碍了 RRAM 进一步的商业化应用. 与此相比, 量子点 (quantum dots, QDs) 的合成方法更加简单, 特有的库仑阻塞效应与量子隧穿效应<sup>[8,9]</sup>可实现对注入电荷的自俘获, 从而展示出更小的器件尺寸, 更低的开关电压和更快的响应速度, 成为下一代 RRAM 的发展趋势<sup>[10,11]</sup>.

近年来, 研究者对稳定性高且可控性良好的全无机量子点阻变存储器的探索取得了较多成果. 采用自组装制备的 CeO<sub>2</sub> NCs RRAM 表现出双极型开关行为, 具有  $10^4$  的开关比值与  $2 \times 10^3$  s 的时间保持性, 其开关电压约 2.2 V/-2.5 V, 误差范围较小, 稳定性得到良好的提升<sup>[12]</sup>. CeO<sub>2</sub> NCs 表现出开关行为的原因被认为是其内部氧空位在电场

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51572205, 51802093)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0303904)、中央高校基本科研业务费 (批准号: WUT: 2018III019, 2019IVA108, 2020III021) 和湖南省教育厅科学研究项目 (批准号: 20B161) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhoujing@whut.edu.cn

下定向迁移形成了贯通器件的导电细丝,从而由 HRS 转变为 LRS,在反向电压激励下导电细丝发生断裂,再次由 LRS 转变至 HRS.此外,在全无机  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  QDs RRAM 中同样证实了良好的阻变性能,开关比值约  $10^4$ ,且开关电压分布集中,在  $10^6$  s 的时间下性能退化小于 10%<sup>[13]</sup>.其阻变机制符合内部缺陷电荷对注入电子的俘获与脱俘过程,当缺陷电荷被电子完全填充或失去俘获电子时,器件实现 SET 与 RESET 过程的转换.纯  $\text{CsPbBr}_3$  QDs 同样具有优异的阻变性能<sup>[14]</sup>,SET/RESET 电压约  $-2.4$  V/ $1.55$  V,开关比值可达  $10^7$ ,能够与有机/无机复合阻变存储器的性能相媲美.其阻变机制可以通过 Br 空位导电细丝来解释,然而  $\text{CsPbBr}_3$  QDs 易发生相变与聚沉,同时其内部缺陷易与光生载流子复合,导致开关电压分布散乱,循环稳定性也不够理想,制约了实际商业化应用.Zhou 等<sup>[7]</sup>研究了基于全无机零维  $\text{AgInZnS}$  NPs RRAM,器件具有较小的工作电压 ( $-0.4$  V/ $0.4$  V),而开关比值仅为 18.由此可见,量子点 RRAM 的阻变性能还存在些许缺点,如开关比值偏低和稳定性不足,并且缺少调控阻变性能的可行技术.此外,研究人员对量子点材料阻变现象的解释至今仍未有统一的理论,阻变机理仍存在较大争议.因此,需要对全无机量子点阻变存储器进行更深入的研究,探索综合性能优异的量子点阻变材料并完善其阻变机理,优化调控阻变性能.

研究者总结了过往优化量子点阻变存储器阻变性能的技术手段,包括掺杂、有机/无机复合与核壳结构等<sup>[15]</sup>.然而这些技术方法不仅会改变量子点的表面性质,形成更复杂的界面结构,同时阻变机制也并不明确,导致阻变存储器的稳定性与可控性严重衰退<sup>[16,17]</sup>.然而,研究人员发现,阻变功能材料与电极间的界面势垒对于阻变性能的优化具有更好的效果<sup>[18]</sup>.通过控制阻变材料与电极界面的势垒高度,能够实现阻变开关比与开关电压的良好调节,广泛适用于块体材料的阻变存储器.而基于量子尺寸效应<sup>[19]</sup>,量子点材料的能带结构可以通过尺寸精准控制,从而改变界面势垒高度,在保持量子点表面性质不变的同时,有望实现尺寸对阻变性能的有效调控,这是量子点材料相较于体材料独有的优势.

$\text{SnO}_2$  是一种典型的 IV-VI 族二元金属氧化物半导体,禁带宽度大、电子迁移率高,在气敏传感、

光催化、光伏器件与离子电池等领域具有广泛的应用<sup>[20]</sup>.此外, $\text{SnO}_2$  QDs 离子间较高的结合能使得其相较于其他无机量子点材料具有更佳的物理化学稳定性,是阻变功能材料的良好选择<sup>[21,22]</sup>.通过设计量子尺寸效应的  $\text{SnO}_2$  QDs,控制界面势垒高度,能够实现对于  $\text{SnO}_2$  QDs 阻变性能的有效调控.然而,目前尚无关于  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 的相关报道;此外,基于量子尺寸效应调控量子点 RRAM 阻变性能的研究也缺乏相关的调控机理,极大地制约了其商业化发展.

本文采用剂热法制备了多种尺寸的  $\text{SnO}_2$  QDs,验证其量子尺寸效应,并将其用作阻变材料制备了全无机  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM.研究了  $\text{SnO}_2$  QDs 量子尺寸效应对阻变性能的影响.通过  $\ln I$ - $\ln V$  曲线的线性拟合探究各阶段的电导机制,并以能带结构模型分析了  $\text{SnO}_2$  QDs 的阻变机制和尺寸调控阻变性能的作用机理.

## 2 实验

### 2.1 器件制备

采用溶剂热法制备  $\text{SnO}_2$  QDs,首先取 0.3507 g 结晶四氯化锡 ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 纯度 99.9%),加入盛有 20 mL 油酸 (OA, 纯度 80%—90%)、2.5 mL 油胺 (OLA, 纯度 80%—90%) 的三颈烧瓶中,在 Ar 气氛下以 120 °C 保持磁力搅拌 2 h,得到 Sn-OA 前驱体溶液.随后加入 10 mL 叔丁醇 ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , 纯度 99%) 并将其转移至高压反应釜中,在 160 °C, 180 °C 与 200 °C 下反应 1 h,得到棕色胶体溶液.以 10000 r/min, 5 min 沉淀离心,得到黄棕色的  $\text{SnO}_2$  QDs,将其分散在辛硫醇 ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$ , 纯度 99%) 中封装待用.

选用 1.2 cm × 2 cm 尺寸的 ITO 导电玻璃作为衬底与底电极.量取 50  $\mu\text{L}$   $\text{SnO}_2$  QDs 溶液以 2000 r/min 的转速在 ITO 基底上旋涂 30 s 成膜,随后在 120 °C 下退火 10 min 以去除有机溶剂. Au 上电极采用磁控溅射法制备,电极面积为 0.015  $\text{cm}^2$ .

### 2.2 测试表征

使用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert Pro, PANalytical, Holland) 测试晶体结构,扫描范围为  $10^\circ$ — $80^\circ$ .高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, JEM-2100F, Japan) 与场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Zeiss

Ultra Plus, German) 用于测试微观尺寸与表面形貌. 使用紫外可见光吸收光谱 (UV-Vis, Shimadzu UV-240PC, Japan) 与紫外光电子能谱 (UPS, ESCALAB 250Xi, America) 测试光学吸收光谱与能带结构. 使用 Keithley 2450 源表表征阻变存储器件的阻变性能与循环稳定性, 施加的循环脉冲写入电压为-4 V, 擦除电压为 5 V, 读取电压为-0.1 V, 电压脉冲时间保持 1 ms.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结构与形貌表征

图 1(a)—图 1(c) 所示为不同反应温度下制备 SnO<sub>2</sub> QDs 的 TEM 图像, 插图分别为 SnO<sub>2</sub> QDs 尺寸分布直方图. 可以看出, SnO<sub>2</sub> QDs 均呈现椭球状且单分散性良好. 随制备温度升高 (160 °C, 180 °C 与 200 °C), 粒子尺寸逐渐增加, 平均粒径分别为 2.51 nm, 2.96 nm 和 3.53 nm, 均小于 SnO<sub>2</sub> 的两倍激子玻尔半径 ( $2d_{\text{SnO}_2} = 5.4 \text{ nm}$ )<sup>[23]</sup>, 说明 SnO<sub>2</sub>

QDs 得以成功制备. 图 1(d)—图 1(f) 所示为 3.53 nm SnO<sub>2</sub> QDs 中黄色区域的高分辨 TEM 图像、SAED 衍射图像以及 EDS 成分分析. 可以看出, SnO<sub>2</sub> QDs 具有清晰的晶格条纹, 其晶面间距约 0.264 nm; 根据计算公式  $Rd = L\lambda$  与  $\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$ , 其中  $R$  为衍射斑与透射斑间距;  $d$  为晶面间距;  $L\lambda$  为相机常数;  $a, c$  为晶格常数;  $(h k l)$  为晶面指数. SnO<sub>2</sub> QDs 四个清晰明亮的衍射环分别对应于 (110), (101), (200) 与 (211) 晶面. 此外, Sn 和 O 的原子比分别为 21% 和 40.2%, 与 SnO<sub>2</sub> 的标准化学计量比一致, Cu 元素的出现为 TEM 测试中的铜网所导致.

使用 ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) 价带谱测试了不同尺寸 SnO<sub>2</sub> QDs 的能带结构, 结果见图 2(a)—图 2(c) 所示, 插图为对应的费米边截距  $E_{\text{cutoff}}$  与二次电子截止边截距  $W_{\text{cutoff}}$ ; ultraviolet-visible spectrum (UV-vis) 光谱测试见图 2(d) 和图 2(e). 根据样品的费米边与二次电子截止边截距可以计算得到 SnO<sub>2</sub> QDs 费米能级与

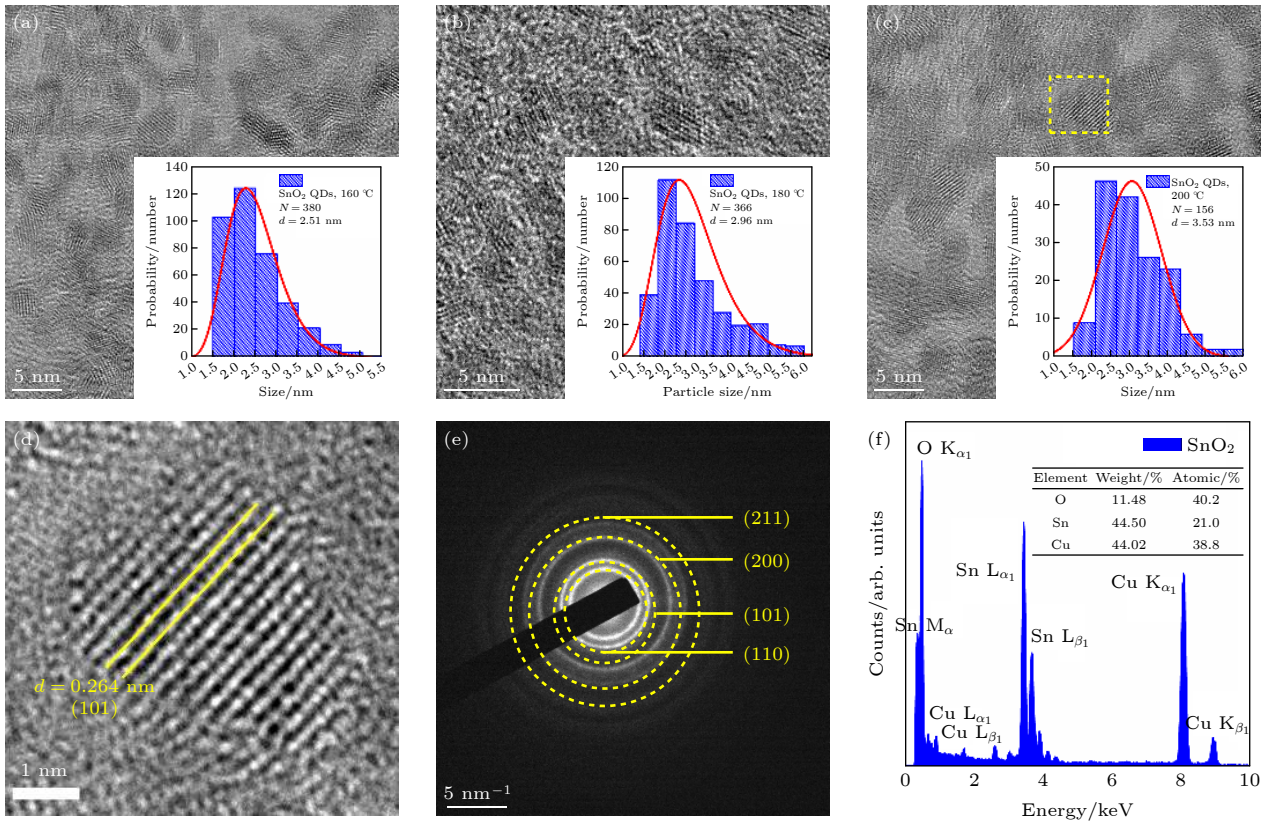


图 1 不同反应温度下制备的 SnO<sub>2</sub> QDs 的 TEM 图像 (a) 160 °C; (b) 180 °C; (c) 200 °C. 插图分别为对应的 SnO<sub>2</sub> QDs 尺寸分布直方图. 3.53 nm SnO<sub>2</sub> QDs 的 (d) 局部 HRTEM 图像, (e) 选区电子衍射图像与 (f) EDS 能谱分析

Fig. 1. TEM images of SnO<sub>2</sub> QDs prepared at (a) 160 °C, (b) 180 °C and (c) 200 °C. Inset gives the distribution histogram of SnO<sub>2</sub> QDs size. (d) Magnified TEM image, (e) SAED pattern and (f) EDS spectrum of 3.53 nm SnO<sub>2</sub> QDs.

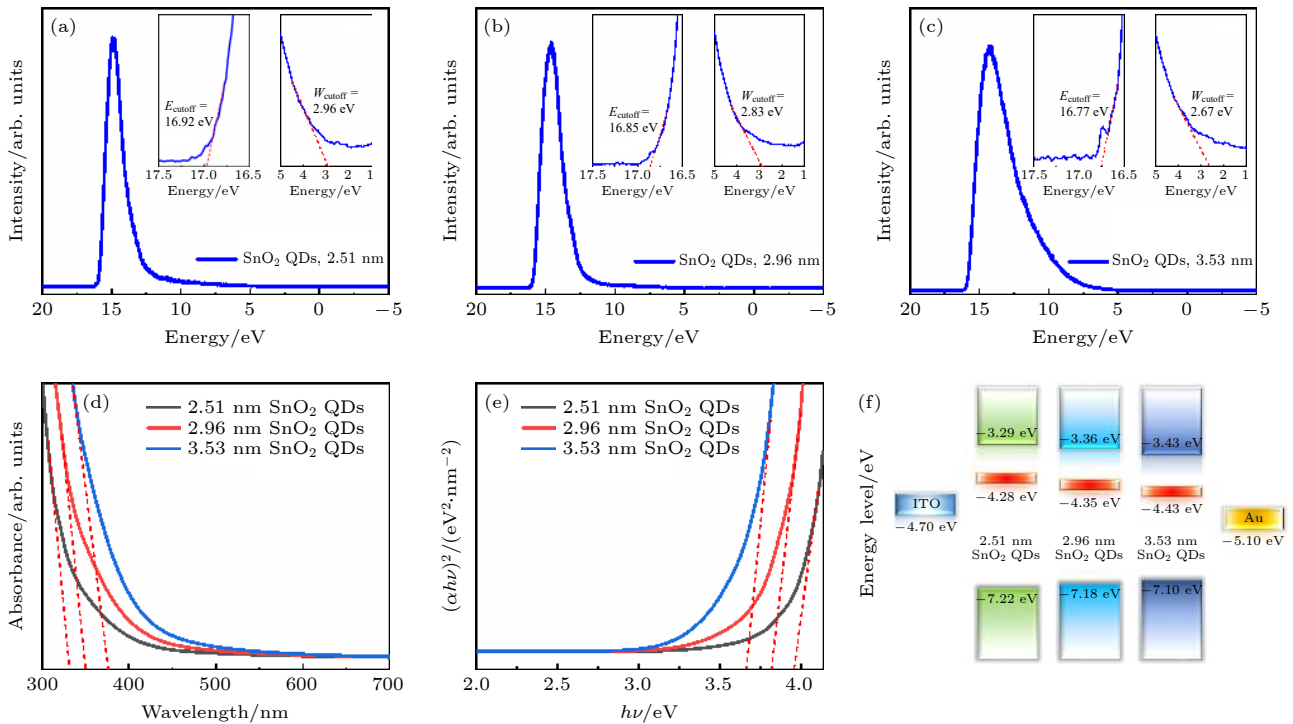


图 2 SnO<sub>2</sub> QDs 的 UPS 图谱 (a) 2.51 nm; (b) 2.96 nm; (c) 3.53 nm. 插图为费米边、二次电子截止边截距. 不同尺寸 SnO<sub>2</sub> QDs 的 (d) UV-vis 光谱, (e) 光学禁带曲线及 (f) 能带结构示意图

Fig. 2. UPS spectra of (a) 2.51 nm, (b) 2.96 nm and (c) 3.53 nm of SnO<sub>2</sub> QDs, and insets shows the Secondary electron cutoff and Fermi edge intercepts. (d) UV-vis absorption spectra, (e) optical band gaps plots and (f) energy band structure of SnO<sub>2</sub> QDs with different sizes.

价带能级的位置. 此外, 从 UV-vis 光谱可以看出, 随着 SnO<sub>2</sub> QDs 尺寸由 2.51 nm 增大至 3.53 nm, 其特征吸收边界逐渐红移, 因此对应的光学禁带宽度也随之减小, 不同尺寸的 SnO<sub>2</sub> QDs 禁带宽度分别为 3.95 eV, 3.82 eV, 3.67 eV. 最终根据计算得到的各尺寸 SnO<sub>2</sub> QDs 的具体能级结构如图 2(f) 所示. 可以看出, 随着 SnO<sub>2</sub> QDs 尺寸的增大, 其光学禁带宽度逐渐减小, 同时导带能级与费米能级位置逐渐降低, 价带能级逐渐上移, 能级的离散化效果较为明显, 表现出良好的量子尺寸效应.

随后, 通过简单的旋涂法将不同尺寸的 SnO<sub>2</sub> QDs 涂覆在 ITO 导电玻璃上, 制备了 SnO<sub>2</sub> QDs 薄膜及相应的 SnO<sub>2</sub> QDs RRAM. 图 3(a) 和图 3(b) 所示为 ITO 与 SnO<sub>2</sub> QDs 薄膜的表面 SEM 图像; 图 3(c) 和图 3(d) 给出了 SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 的器件结构示意图与横截面 FESEM 图像. 可以看出, 在 ITO 上旋涂 SnO<sub>2</sub> QDs 薄膜后, ITO 表面被完全覆盖, 颗粒大小均一, 无微裂纹与起伏存在, 说明 SnO<sub>2</sub> QDs 成膜性良好, 颗粒间结合紧密. 此外, 横截面 FESEM 图像清晰地显示了 SnO<sub>2</sub> QDs RRAM

的三明治夹层结构, SnO<sub>2</sub> QDs 层与 Au 电极和 ITO 之间结合良好, 无明显的孔洞与缺陷存在.

### 3.2 阻变性能研究

图 4(a) 所示为 SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 的阻变性能测试结果, 电压扫描顺序为 0 V → -4 V → 0 V → 5 V → 0 V, 数字 1—8 代表器件在不同电压下的电阻状态以及扫描顺序. 可以看出, SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 都表现出典型的双极型开关行为, 初始状态为高阻态 (HRS, OFF 态).

由 0 V 开始施加负向扫描电压时 (过程 1), SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 的电流由 10<sup>-6</sup> A 逐渐增大. 当电压增大到一定值 (V<sub>SET</sub>, 过程 2) 时, 器件的电流迅速增大到 10<sup>-1</sup> A 左右, 此时器件转变为低阻态 (LRS, ON 态), 进一步增大电压或回扫到 0 V, SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 仍然处于 LRS (过程 3, 过程 4). 随后扫描电压转为正向 (过程 5), 器件的电流随电压增大而逐渐增加. 当正向电压增大到某一值 (V<sub>RESET</sub>, 过程 6) 时, 电流由 10<sup>-1</sup> A 左右迅速降低至 10<sup>-5</sup> A 左右, SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 重新由 LRS 切换为 HRS.

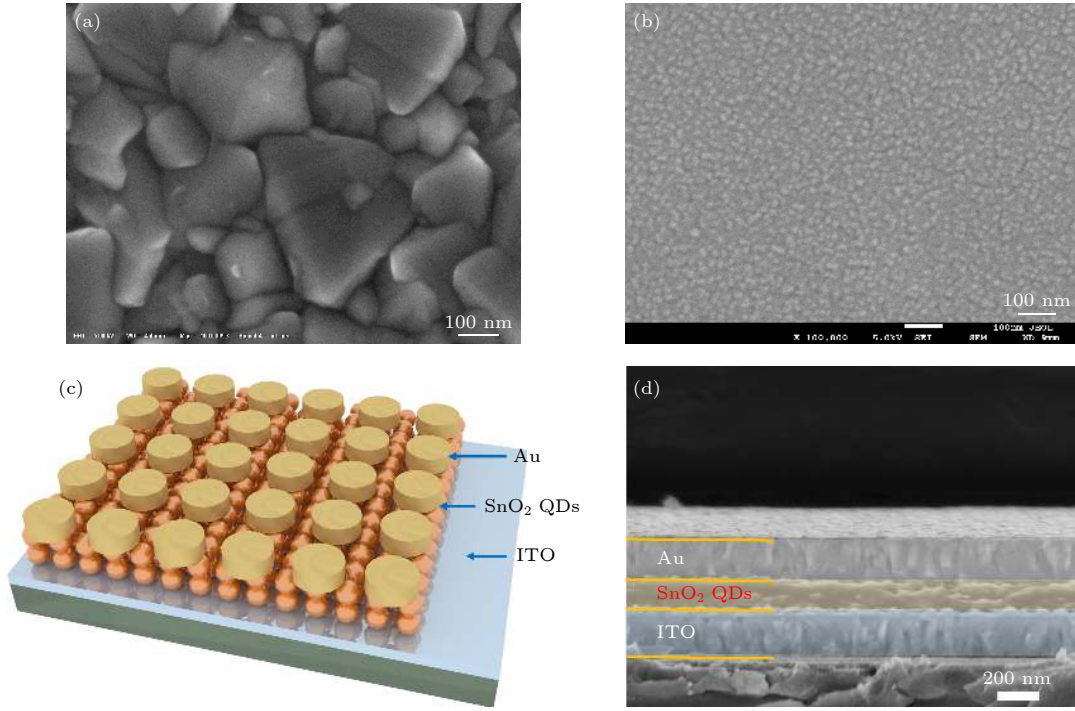


图 3 (a) ITO 与 (b)  $\text{SnO}_2$  QDs 薄膜的表面 SEM 图像. (c)  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 的器件结构示意图及 (d) 横截面 FESEM 图像  
 Fig. 3. Surface SEM picture of (a) ITO and (b)  $\text{SnO}_2$  QDs film. (c) Device structure schematic diagram of  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM and its (d) cross-sectional FESEM image.

当电压继续增大或回扫至 0 V 时, 器件仍处于 HRS (过程 7, 过程 8). 可以发现, 无论器件处于 HRS 或 LRS, 切断电源后仍能维持当前的电阻状态, 这表明  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 具有非易失性存储的特性.

阻变存储器在 HRS/LRS 之间的转变对应于 SET/RESET 过程, 在存储过程中可实现信息的写入/擦除<sup>[2,11]</sup>. 图 4(b) 所示为不同尺寸  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 对应的 SET/RESET 电压, 图 4(c) 所示为其循环稳定性测试, 插图给出了循环脉冲电压直方图. 可以看出, 随着  $\text{SnO}_2$  QDs 尺寸增大, SET/RESET 电压逐渐降低 (由 -3.18 V/4.35 V 减小至 -2.02 V/3.08 V), 表现出良好的尺寸-开关电压依赖性, 说明可通过  $\text{SnO}_2$  QDs 尺寸变化实现阻变性能的调控. 不同尺寸的  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 在写入/擦除操作后都表现出明显的电阻态差异, LRS 阻值约 40  $\Omega$ , HRS 阻值约  $5 \times 10^5 \Omega$ , 开关比值约  $10^4$ . 此外, 器件在经过  $2 \times 10^4$  次的重复读写测试后, 电阻值与阻变开关比的变化率小于 5%, 表明  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 具有良好的循环稳定性与保持性. 3.53 nm  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 的开关电压频率分布统计如图 4(d) 所示, 可见器件的 SET/RESET 电压分布集中, 具

有较好的均一性. 根据  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 的阻变特性, 通过控制  $\text{SnO}_2$  QDs 尺寸形成梯度化的电阻态, 具有多级存储的应用潜力.

### 3.3 电荷传输机制研究

电荷传输机制是研究量子点阻变存储器的重要内容. 图 5(a) 和图 5(b) 所示为 3.53 nm  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 的  $\ln I - \ln V$  曲线, 对 SET/RESET 过程分别进行线性拟合, 分析各阶段的电导机制<sup>[24]</sup>. SET 过程可以分为三个部分: 1) 在负向电压扫描初始阶段 (slope 1,  $0 < V < V_1$ ),  $\ln I - \ln V$  曲线斜率为 1.06, 表明  $I \propto V$ , 属于典型的线性欧姆电导; 2) 当电压继续增大 (slope 2,  $V_1 < V < V_{\text{SET}}$ ), 曲线斜率为 1.75, 电导公式拟合表明此阶段匹配于热电子发射 (thermionic emission) 机制, 即  $\ln I \propto V^{1/2}$ , 拟合曲线如图 5(c) 所示; 3) 在电压回扫阶段 (slope 3,  $0 < V < -4$  V), 斜率拟合为 1.03, 符合欧姆传导机制. RESET 过程被划分为四个阶段: 1) 在正向电压扫描初始状态下 (slope 1,  $0 < V < V_{\text{RESET}}$ ), 器件仍处于 LRS,  $\ln I - \ln V$  曲线斜率为 1.10, 符合欧姆传导机制; 2) 当器件由 LRS 转换为 HRS 并开始回扫 (slope 2,  $V_2 < V < 5$  V) 时, 曲线斜率为 2.13, 表明  $I \propto V^2$ , 属于典型的空穴电

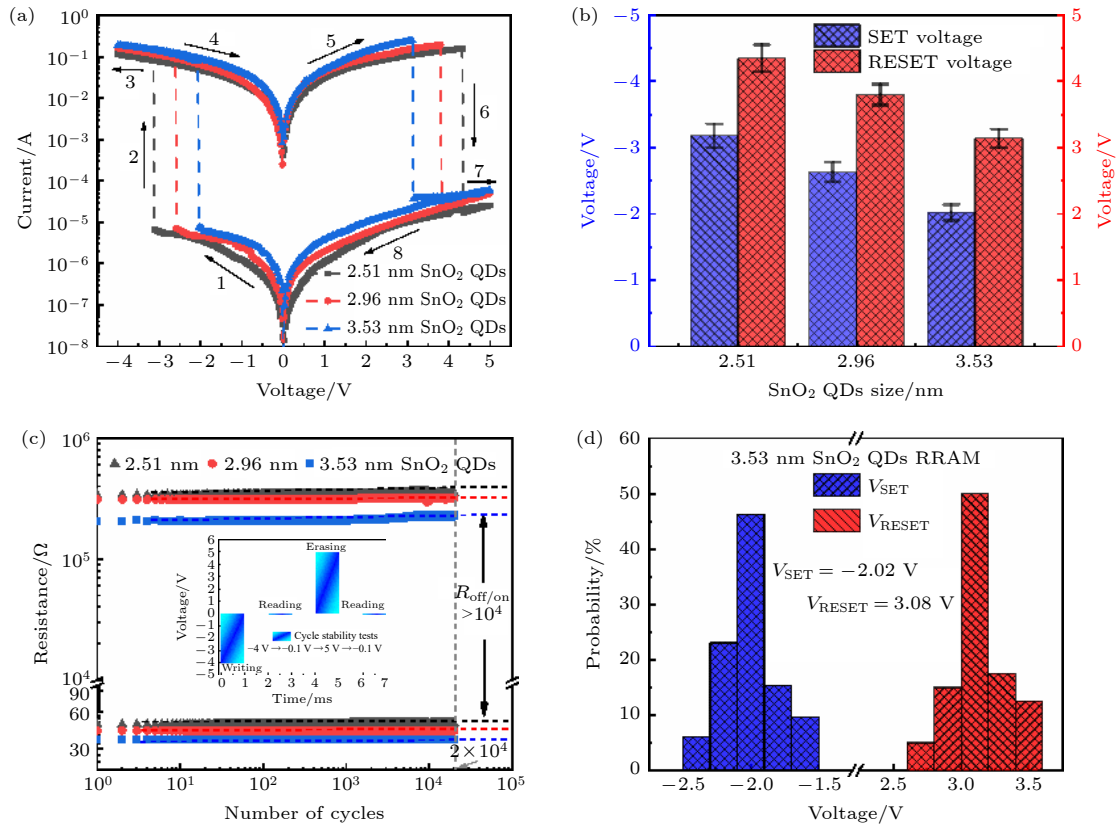


图 4 (a) 不同尺寸下 SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 的  $I$ - $V$  特性曲线; (b) SET/RESET 电压随 SnO<sub>2</sub> QDs 尺寸的变化曲线; (c) 不同尺寸 SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 的循环稳定性曲线, 插图为施加的脉冲电压直方图; (d) 3.53 nm SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 的 SET/RESET 电压频率分布直方图

Fig. 4. (a)  $I$ - $V$  curves of SnO<sub>2</sub> QDs RRAM with different sizes; (b) variation of SET/RESET voltage with SnO<sub>2</sub> QDs size; (c) cycle stability tests of SnO<sub>2</sub> QDs RRAM and inset shows the impulse voltage curve; (d) SET/RESET voltage distribution of 3.53 nm SnO<sub>2</sub> QDs RRAM.

荷限制电流 (space charge limit current, SCLC) 传导机理, 拟合曲线如图 5(d) 所示; 3) 电压持续减小 (slope 3,  $V_3 < V < V_2$ ), 斜率为 1.64, 同样属于热电子发射机制; 4) 当电压逐渐减小至 0 V (slope 4,  $0 < V < V_3$ ),  $\ln I$ - $\ln V$  曲线斜率拟合为 1.09, 对应欧姆传导。

由以上分析可以看出, SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 在 LRS 下都表现为欧姆传导机制; 而在 HRS 下则由欧姆传导、热电子发射与 SCLC 机制主导. 各阶段的拟合公式如下:

欧姆传导 [25]:

$$J = nq\mu E, \quad (1)$$

热电子发射 [25]:

$$J = A^* T^2 \exp \left\{ \frac{-q[\phi_B - \sqrt{qE/(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)}}]{KT} \right\}, \quad (2)$$

SCLC [26]:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon_r \theta \frac{E^2}{d}, \quad (3)$$

其中  $n$  为电子数量,  $q$  为电荷量,  $\mu$  为电荷迁移率,  $E$  为电场强度,  $A^*$  为有效 Richardson 常数,  $T$  为温度,  $\phi_B$  为界面肖特基势垒高度,  $\epsilon_r$  为薄膜相对介电常数,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $K$  为 Boltzmann 常数,  $\theta$  为自由电子密度比率,  $d$  为薄膜厚度. 对于不同尺寸的 SnO<sub>2</sub> QDs RRAM, 测试环境与制备一致,  $q$ ,  $A^*$ ,  $K$ ,  $\epsilon_0$  与  $\theta$  为常数,  $n$ ,  $\mu$ ,  $E$ ,  $T$ ,  $\epsilon_r$  与  $d$  相同; 因此器件电荷传输受到界面肖特基势垒  $\phi_B$  的影响, 界面势垒的不同是影响 SnO<sub>2</sub> QDs 阻变性能的重要原因. 此外, 根据热电子发射公式, 电流密度  $J$  随着  $\phi_B$  的增大而减小, 呈现反比关系。

### 3.4 阻变机理及调控机制研究

材料制备过程中的缺陷、掺杂与空位等因素都会影响其阻变行为. 研究者提出了许多阻变效应的作用机理, 如导电细丝形成/断裂 [12,27,28]、陷阱填充限制电流 [13,29,30] 与界面肖特基势垒调制 [18,31,32] 等, 得到了广泛认可; 而量子点材料的阻变机理较为复

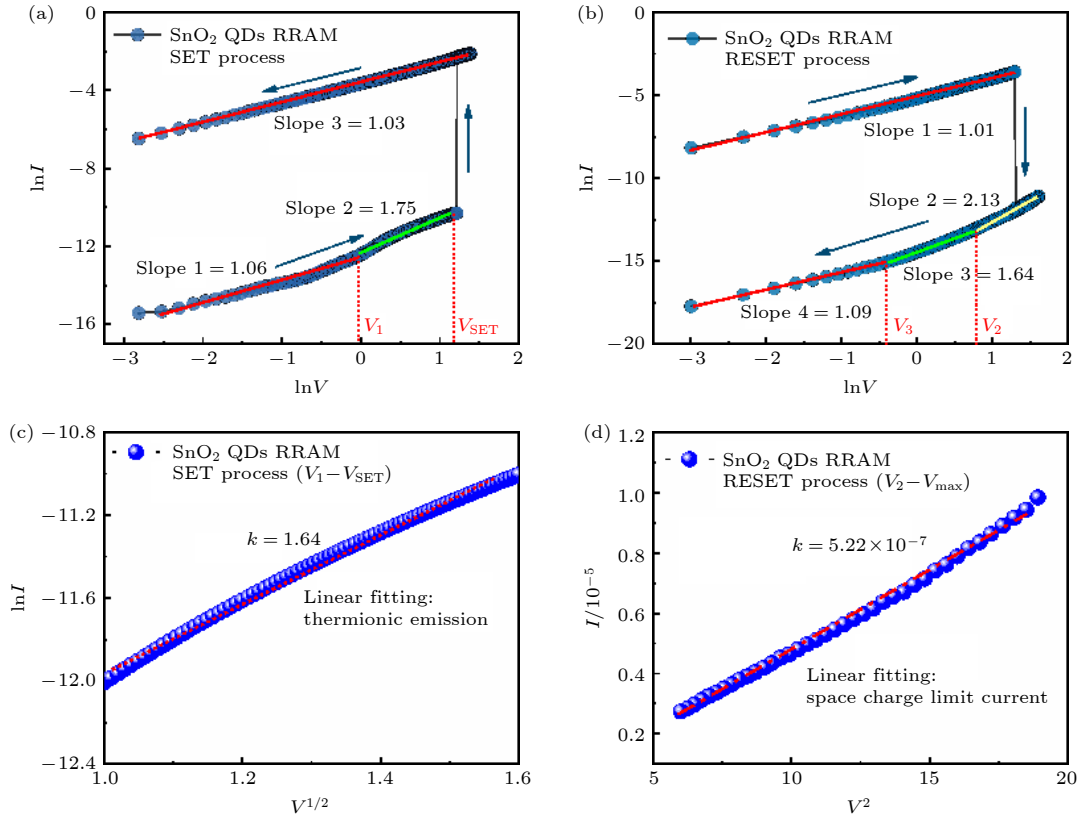


图 5 3.53 nm SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 在 (a) SET 过程, (b) RESET 过程的电导机制拟合曲线; 局部区域的电导机制拟合 (c) SET 过程  $V_1$ - $V_{SET}$  阶段, (d) RESET 过程  $V_2$ - $V_{max}$  阶段

Fig. 5. Conduction mechanism fitting curves of (a) SET process and (b) RESET process on 3.53 nm SnO<sub>2</sub> QDs RRAM. Local region of conduction mechanism (c) stage of  $V_1$ - $V_{SET}$  in SET process; (d) stage of  $V_2$ - $V_{max}$  in RESET process.

杂, 目前尚未有统一的理论解释. 在我们的工作中, 根据 SnO<sub>2</sub> QDs 阻变曲线的双极型开关行为, 内部/表面缺陷在偏压下迁移聚集导致局部导电路径相互贯通形成导电细丝从而实现 HRS/LRS 转换是可能的原因; 同时, 氧空位在界面处的聚集/耗尽状态增强/破坏界面肖特基势垒达到电阻切换也是可能存在的机理. 然而, SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 使用的电极 Au 为惰性, 且无 Forming 过程, 并不符合导电细丝/形成断裂机理的基本特征<sup>[33,34]</sup>; 同时  $I$ - $V$  曲线中并未出现界面肖特基势垒调制机理常有的正负向偏压 LRS 电流不对称现象<sup>[35,36]</sup>, 这表明 SnO<sub>2</sub> QDs 的阻变效应并非由单一的阻变机理控制.

根据电荷传输机制拟合, SET/RESET 阶段具有明显的热电子发射与 SCLC 效应. 在量子点材料中, SCLC 的出现是陷阱填充限制电流的典型特征<sup>[37]</sup>, 源于内部陷阱作为空间电荷与注入电子的填充/脱俘限制作用, 存在陷阱填充电压  $V_{TFL}$ , 同时还会引起电子迁移率与电流密度的显著变化<sup>[38]</sup>, 符合 HRS/LRS 的切换行为. 此外, 热电子发射效

应是肖特基势垒调制的常见现象, 对应于电极热发射电子跃迁界面肖特基势垒的传输过程, 其电流密度由势垒高度控制<sup>[39]</sup>. 同时, SnO<sub>2</sub> QDs 的热电子发射效应与 SET 过程相邻, 与 SET/RESET 电压变化具有相关性. 因此可以推断, SnO<sub>2</sub> QDs 的阻变效应由陷阱填充限制电流与界面肖特基势垒调制共同作用; 陷阱对电子的填充/脱俘行为主导了 HRS/LRS 切换, 而界面肖特基势垒则调控其注入电流密度与 SET/RESET 电压.

图 6 所示为 SnO<sub>2</sub> QDs RRAM 能带结构示意图及模拟电路图. 在初始状态下 (图 6(a)), 费米能级达到热平衡, ITO/SnO<sub>2</sub> QDs 与 SnO<sub>2</sub> QDs/Au 界面形成了内建电场  $E_{S-I}$ ,  $E_{S-A}$  (耗尽区宽度为  $W_I$ ,  $W_A$ ) 与背靠背排列的肖特基势垒  $\varphi_I$  与  $\varphi_A$ .  $\varphi_I$ ,  $\varphi_2$  为两侧的电子势垒. 此外, 肖特基势垒在正负向偏置下具有差异巨大的结电阻  $R_I$ ,  $R_A$ , 对电压的分压作用  $V_I$  与  $V_A$  不可忽略<sup>[40]</sup>. 根据陷阱填充限制电流机理, 陷阱填充电压  $V_{TFL}$  为  $V_{TFL} = \frac{qN_t d^2}{2\epsilon_r}$ , 其中  $N_t$  为陷阱密度, 其他参数与前文相同.

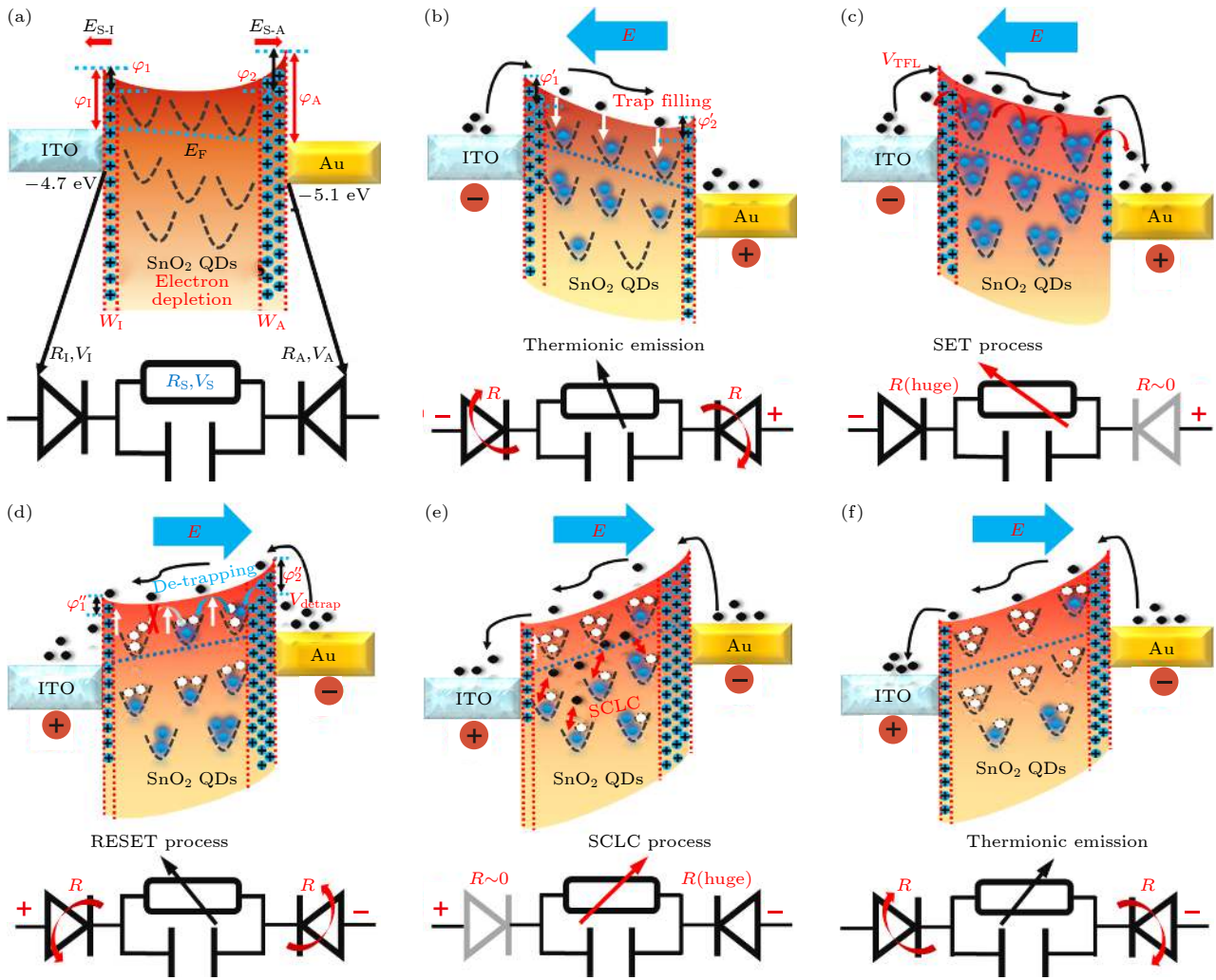


图 6 (a) ITO/SnO<sub>2</sub> QDs/Au 界面势垒模型; 各阶段的阻变行为 (b) 热电子发射区域; (c) SET 过程; (d) RESET 过程; (e) SCLC 区域; (f) RESET 阶段热电子发射区域

Fig. 6. (a) Schematic diagram of ITO/SnO<sub>2</sub> QDs/Au interfacial barrier model and resistive switching behavior in (b) thermionic emission, (c) SET, (d) RESET, (e) SCLC, (f) thermionic emission of RESET process.

在负向电压扫描初始阶段 ( $0 < V < V_1$ ), 界面肖特基势垒  $\phi_1$  和  $\phi_A$  分别处于负偏置与正偏置; 此时偏压激励较小, 热注入电子难以越过势垒  $\phi_1$ , 只有 SnO<sub>2</sub> QDs 价带热运动激发的电子在导带迁移, 器件整体电流密度极小, 表现出欧姆传导. 随着电压增大 ( $V_1 < V < V_{SET}$ ), ITO 热发射电子越过肖特基势垒  $\phi_1$  进入 SnO<sub>2</sub> QDs 层, 随即被内部陷阱所俘获, 如图 6(b) 所示. 此阶段注入电子浓度远小于陷阱浓度, 器件仍处于 HRS; 同时  $\phi_1$  逐渐增大,  $\phi_2$  逐渐降低, ITO/SnO<sub>2</sub> QDs 界面内建电场增强, 结电阻  $R_1$  分压作用明显, 电荷传输由热电子发射主导. 当电压增大至  $V_{SET}$  时, 如图 6(c) 所示, SnO<sub>2</sub> QDs 层的实际施加电压达到  $V_{TFL}$ , 内部陷阱被电荷完全填充, 形成了相互贯通的陷阱/电子

跳跃路径, 电流密度与电子迁移率迅速增大, 转换为 LRS. 此时肖特基势垒对于电流密度的限制作用削弱, 表现为欧姆传导; 同时  $R_1$  分压作用强烈, 而  $R_A$  处于正向导通, 分压几乎为零. 随后电压继续增大或回扫, 陷阱处于填充状态, 器件保持 LRS, 电荷传输表现为欧姆传导.

当电压扫描转为正向后,  $\phi_1$  处于正偏置,  $\phi_A$  处于负偏置; 随着电压增大,  $\phi_1$  随之减小,  $\phi_2$  随之增大, 被俘获电子受到偏压激发逐渐脱离陷阱, 但跳跃路径仍存在; 此时陷阱脱俘电子浓度远大于热注入电子浓度, 故器件处于 LRS. 当电压增大至  $V_{RESET}$  时 (图 6(d)), SnO<sub>2</sub> QDs 层的实际施加电压达到电子脱俘电压  $V_{Detrap}$ , 贯通器件的陷阱/电子跳跃路径断开, 注入电流受到界面肖特基势垒

$\varphi_2$  限制使得电流密度与电子迁移率迅速降低, 切换为 HRS. 此时  $R_1$ ,  $\varphi_1'$  较小, 而  $R_A$ ,  $\varphi_2'$  较大, 内建电场得到增强, 分压作用强烈. 图 6(e) 所示为电压回扫 ( $5V > V > V_2$ ) 阶段, Au 电极热注入电子越过界面肖特基势垒  $\varphi_A$  进入  $\text{SnO}_2$  QDs 层后被陷阱再次俘获, 而极高的偏压激励又使其脱俘; 陷阱作为空间电荷与注入电子的填充/脱俘限制作用表现为空间电荷限制电流, 电荷传输由 SCLC 机制主导. 随后电压减小 ( $V_2 > V > V_3$ ),  $\text{SnO}_2$  QDs 内部陷阱处于未填充状态, 此时  $\text{SnO}_2$  QDs/Au 界面肖特基热发射电子决定了整体的电流密度, 故电荷传输表现为热电子发射机制, 如图 6(f) 所示. 随后电压减小至 0 V, 器件内部只有  $\text{SnO}_2$  QDs 热运动产生的电子在导带迁移, 电荷传输为欧姆电导.

由于量子尺寸效应, 不同尺寸  $\text{SnO}_2$  QDs 的能带结构不同, 3.53 nm 与 2.51 nm 的  $\text{SnO}_2$  QDs 相比具有更小的界面肖特基势垒高度, 因此热注入电流增大, 且结电阻分压作用降低, HRS/LRS 转换的 SET/RESET 电压减小. 综上所述,  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 的开关电压呈现量子点尺寸依赖性, 其大小可以通过尺寸简单而有效地调控.

## 4 结 论

本文采用溶剂热法制备了 2.51 nm, 2.96 nm 和 3.53 nm  $\text{SnO}_2$  QDs, 使用简单的旋涂法制备了全无机 ITO/ $\text{SnO}_2$  QDs/Au RRAM, 并基于  $\text{SnO}_2$  QDs 的量子尺寸效应, 实现了尺寸对阻变性能的有效调控. 研究表明,  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 具有良好的尺寸-开关电压依赖性; 随着  $\text{SnO}_2$  QDs 尺寸的增大,  $\text{SnO}_2$  QDs 与 ITO, Au 电极界面肖特基势垒高度降低, 分压效果减小, 因而 SET/RESET 电压随之降低. 此外, 器件具有典型的双极型开关行为, 3.53 nm 的  $\text{SnO}_2$  QDs RRAM 具有较小的开关电压 (-2.02 V/3.08 V) 与较大的开关比值 ( $10^4$ ), 并且器件在  $2 \times 10^4$  次循环读写测试下阻变性能退化低于 5%, 显示出良好的稳定性. 在库仑阻塞效应的基础上,  $\text{SnO}_2$  QDs 的内部缺陷陷阱对电子的填充/脱俘作用主导了阻变开关行为. 实验和理论研究结果表明,  $\text{SnO}_2$  QDs 在阻变存储领域中具有潜在的商业化应用前景, 为下一代阻变存储器提供了一种新的思路.

## 参考文献

- [1] Chen A 2016 *Solid-State Electron.* **125** 25
- [2] Chang T C, Chang K C, Tsai T M, Chu T J, Sze S M 2016 *Mater. Today* **19** 254
- [3] Li Y, Chu J, Duan W, Cai G, Fan X, Wang X, Wang G, Pei Y 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 24598
- [4] Shi C Y, Min G Z, Liu X Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 178702 (in Chinese) [史晨阳, 闵光宗, 刘向阳 2020 物理学报 **69** 178702]
- [5] Zhou G, Yang X, Xiao L, Sun B, Zhou A 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 163506
- [6] Gao S, Yi X, Shang J, Liu G, Li R W 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 1531
- [7] Zhou D, Chen F G, Han S, Hu W, Zang Z G, Hu Z P, Li S Q, Tang X S 2018 *Ceram. Int.* **44** S152
- [8] Sun J P, Wang T H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2563 (in Chinese) [孙劲鹏, 王太宏 2003 物理学报 **52** 2563]
- [9] Datta S 2013 *Quantum Transport: Atom to Transistor* (England: Cambridge University Press) pp18, 170, 285
- [10] Fan F, Zhang B, Cao Y, Yang X, Gu J, Chen Y 2017 *Nanoscale* **9** 10610
- [11] Yan X, Pei Y, Chen H, Zhao J, Zhou Z, Wang H, Zhang L, Wang J, Li X, Qin C, Wang G, Xiao Z, Zhao Q, Wang K, Li H, Ren D, Liu Q, Zhou H, Chen J, Zhou P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805284
- [12] Younis A, Chu D, Mihail I, Li S 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 9429
- [13] Wang Z Q, Liu Y L, Shen J, Chen W, Miao J, Li A, Liu K, Zhou J 2020 *Sci. China Mater.* **63** 2497
- [14] Chen Z, Zhang Y, Yu Y, Cao M, Che Y, Jin L, Li Y, Li Q, Li T, Dai H, Yang J, Yao J 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 181103
- [15] Wang H, Yan X B 2019 *Phys. Status Solidi RRL* **13** 1900073
- [16] Banerjee W, Liu Q, Long S B, Lv H B, Liu M 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 303002
- [17] Hwang B H, Lee J S 2018 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800519
- [18] Jia L N, Huang A P, Zheng X H, Xiao Z S, Wang M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 217306 (in Chinese) [贾林楠, 黄安平, 郑晓虎, 肖志松, 王玫 2012 物理学报 **61** 217306]
- [19] Chen K Q, Zhou J, Chen W, Zhou P, He F, Liu Y L 2015 *Part. Part. Syst. Char.* **32** 999
- [20] Chen D Y, Huang S H, Huang R, Zhang Q, Le T T, Cheng E, Hu Z J, Chen Z W 2018 *Mater. Res. Lett.* **6** 462
- [21] Xu Z M, Guan P Y, Younis A, Chu D W, Li S 2017 *RSC Adv.* **7** 56390
- [22] Sarkar P K, Bhattacharjee S, Prajapat M, Roy A 2015 *RSC Adv.* **5** 105661
- [23] Shaalan N W, Hamad D, Abdel-Latif A Y, Abdel-Rahim M A 2016 *Prog. Nat. Sci.* **26** 145
- [24] Onlaor K, Thiwawong T, Tunhoo B 2014 *Org. Electron.* **15** 1254
- [25] Braun D 2010 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **41** 2622
- [26] Zhang X G, Pantelides S T 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 266602
- [27] Valov I, Waser R, Jameson J R, Kozicki M N 2011 *Nanotechnology* **22** 254003
- [28] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [29] Anoop G, Kim T Y, Lee H J, Panwar V, Kwak J H, Heo Y J, Yang J H, Lee J H, Jo J Y 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700264
- [30] Zhang P, Xu B, Gao C, Chen G L, Gao M Z 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 30336
- [31] Nieh C H, Lu M L, Weng T M, Chen Y F 2014 *Appl. Phys.*

- Lett.* **104** 1951
- [32] Liu D Q, Cheng H F, Zhu X, Wang N N, Zhang C Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 187301 (in Chinese) [刘东青, 程海峰, 朱玄, 王楠楠, 张朝阳 2014 物理学报 **63** 187301]
- [33] Dash C S, Prabaharan S R S 2019 *Rev. Adv. Mater. Sci.* **58** 248
- [34] Jeong J S, Topsakal M, Xu P, Jalan B, Wentzcovitch R M, Mkhoyan K A 2016 *Nano Lett.* **16** 6816
- [35] Kumar A, Mukherjee S, Kranti A 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 405601
- [36] Hsu C C, Wang S Y, Lin Y S, Chen Y T 2018 *J. Alloys Compd.* **779** 609
- [37] Shi H P, Zheng J P, Cheng B C, Zhao J, Su X H, Xiao Y H, Lei S J 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 229
- [38] Khan M T, Agrawal V, Almohammed A, Gupta V 2018 *Solid State Electron.* **145** 49
- [39] Mei F, Shen H, Li L B, Zang G Z, Zhou M, Ti R X, Yang D Y, Huang F Z, Lu X M, Zhu J S 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 143503
- [40] Liu Y, Guo J, Zhu E B, Liao L, Lee S J, Ding M N, Shakir I, Gambin V, Huang Y, Duan X F 2018 *Nature* **557** 696

# Size-controlled resistive switching performance and regulation mechanism of SnO<sub>2</sub> QDs\*

Gong Shao-Kang<sup>1)</sup> Zhou Jing<sup>1)†</sup> Wang Zhi-Qing<sup>1)</sup> Zhu Mao-Cong<sup>1)</sup>  
Shen Jie<sup>1)</sup> Wu Zhi<sup>2)</sup> Chen Wen<sup>1)</sup>

1) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

2) (*School of Materials and Chemistry Engineering, Hunan Institute Technology, Hengyang 421002, China*)

( Received 31 March 2021; revised manuscript received 31 May 2021 )

## Abstract

As a non-volatile memory, zero-dimensional quantum dot resistive random access memory (RRAM) has shown broad application prospects in the field of intelligent electronic devices due to its advantages of simple structure, low switching voltage, fast response speed, high storage density, and low power consumption. Tin dioxide quantum dots (SnO<sub>2</sub> QDs) are a good option for resistive functional materials with excellent physical and chemical stabilities, high electron mobilities, and adjustable energy band structures. In this paper, the SnO<sub>2</sub> QDs with sizes of 2.51 nm, 2.96 nm and 3.53 nm are prepared by the solvothermal method, and the quantum size effect is observed in a small size range and the effective regulation of resistive switching voltage is achieved based on its quantum size effect, which is the unique advantage of quantum dot material in comparison with that of bulk material. Research result shows that as the size of SnO<sub>2</sub> QD increases, the SET/RESET voltage gradually decreases from -3.18 V/4.35 V to -2.02 V/3.08 V. The 3.53 nm SnO<sub>2</sub> QDs have lower SET/RESET voltage (-2.02 V/3.08 V) and larger resistive switching ratio ( $> 10^4$ ), and the resistive switching performance of the device has changed less than 5% after having experienced durability tests  $2 \times 10^4$  times, showing good stability and retention. Besides, according to the fitting of charge transport mechanism, SnO<sub>2</sub> QD RRAM exhibits Ohmic conduction under LRS, while Ohmic conduction, thermionic emission and space charge limit current work together during HRS. The resistive switching effect of SnO<sub>2</sub> QDs is controlled by trap filled limit current and interface Schottky Barrier modulation; the trapping/de-trapping behavior of internal defect potential well of SnO<sub>2</sub> QDs on electrons dominates the HRS/LRS switching, while the effective control of ITO/SnO<sub>2</sub> QDs and SnO<sub>2</sub> QDs/Au interface Schottky barrier is the key to accurately regulating the switching voltage. The reason why SnO<sub>2</sub> QD RRAM exhibits good size-switching voltage dependence is that the larger SnO<sub>2</sub> QD has lower Fermi level and interface Schottky barrier height, so the junction resistance voltage division is reduced, and the SET/RESET voltage decrease accordingly. This work reveals the huge application potential and commercial application value of SnO<sub>2</sub> QDs in the field of resistive switching memory, and provides a new option for the development of RRAM.

**Keywords:** SnO<sub>2</sub> quantum dots, resistive random access memory, quantum size effect, interface barrier

**PACS:** 73.21.La, 73.63.-b, 73.40.Sx

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210608

\* Project Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51572205, 51802093), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFB0303904), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant Nos. WUT: 2018III019, 2019IVA108, 2020III021), and the Scientific Research Project of Hunan Education Department, China (Grant No. 20B161).

† Corresponding author. E-mail: [zhoujing@whut.edu.cn](mailto:zhoujing@whut.edu.cn)