

铌掺杂锆钛酸铅铁电薄膜调控 CuInS_2 量子点的阻变性能*

朱茂聪 邵雅洁 周静[†] 陈文 王志青 田晶

(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)

(2022年5月9日收到; 2022年6月8日收到修改稿)

CuInS_2 量子点 (quantum dots, QDs) 具有宽尺寸调节范围 (2–20 nm)、丰富的电子俘获位点、高光吸收系数、较高的载流子迁移率和制备工艺简单等优势, 可应用于下一代非易失性存储器, 但其开关电压 (–4.5/4.5 V) 和阻变开关比 (10^3) 还达不到实际使用要求. 本文引入铌掺杂锆钛酸铅 ($\text{Nb:Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, PNZT) 制备 CuInS_2 QDs/PNZT 复合薄膜, 发现 PNZT 的引入可以明显改善 QDs 的阻变性能, 开关电压降至 –4.1/3.4 V, 阻变开关比提升至 10^6 , 在 10^3 次的循环耐久性测试中始终保持良好的稳定性. 切换 PNZT 薄膜的铁电极化方向可以改变 CuInS_2 QDs/PNZT 复合薄膜界面势垒高度和耗尽区宽度, 以此调控 CuInS_2 QDs/PNZT 复合薄膜的阻变性能.

关键词: CuInS_2 量子点, $\text{Nb:Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, 阻变存储器, 界面调控

PACS: 73.21.La, 73.63.–b

DOI: 10.7498/aps.71.20220911

1 引言

阻变存储器 (resistance random access memory, RRAM) 可以通过电压调控实现高阻态 (high resistance state, HRS) 与低阻态 (low resistance state, LRS) 之间的切换, 进而完成数据“0”或“1”的存储^[1,2]. 量子点 (quantum dots, QDs) 的合成方法简单、能耗低, 可以通过控制它的尺寸、形状、组成和表面等调控其阻变性能^[3,4]. Han 等^[5] 将无机 QDs 引入有机介质层 (聚甲基丙烯酸甲酯) 中制备了 QDs/聚合物复合 RRAM. 但由于 QDs 很难被均匀地分散在聚合物中, QDs、聚合物以及电极之间的界面状态不可控, 致使器件的循环稳定性较差^[6]. 采用全无机 QDs 作为介质层可获得高稳定性的 RRAM^[7]. Thomas 等^[8] 制备的 MoS_2 QDs RRAM 在运行 10^3 s 后仍具有良好的稳定性, 但阻变开关

比较低.

研究发现, 铁电材料通过铁电极化可调控其与电极界面间势垒高度来影响器件的电阻大小^[1,9,10], 从而实现高低阻态间切换. Fan 等^[11] 在 Au/NSTO 结构中引入 BaTiO_3 铁电薄膜, 发现 BaTiO_3 铁电薄膜能够通过铁电极化增强对 Au/NSTO 界面处势垒高度以及耗尽区的宽度的调控, 从而提高 RRAM 的阻变性能, 并具有更稳定的循环使用寿命.

CuInS_2 QDs 具有制备成本低、不含有毒元素、带隙可调等特点^[12–14], 当 QDs 尺寸小于 8 nm 时可观察到显著的量子限域效应^[15], 引入介质层可以改变其阻变性能^[16]. 铌掺杂锆钛酸铅 ($\text{Nb:Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, PNZT) 具有高介电性、大剩余极化强度、宽禁带宽度和低漏电流等特点^[17]. 本文拟利用 PNZT 可切换的铁电极化调控 CuInS_2 QDs 的阻变性能, 进一步提升 CuInS_2 QDs 基阻变存储器的数据存储能力.

* 湖北省重点研发计划 (批准号: 2021BAA214) 和武汉理工大学三亚科教园开放基金 (批准号: 2020KF0026, 2021KF0013) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhoujing@whut.edu.cn

2 实验方法

2.1 实验过程

以 Si/SiO₂/Ti/Pt 作为基底, 采用磁控溅射法制备 Pb[(Zr_{0.48}Ti_{0.52})_{0.97}Nb_{0.03}]O₃ (PNZT) 薄膜, 溅射功率为 130 W, 溅射气压为 0.5 Pa, Ar:O₂ 为 90:2. 采用电晕极化对 PNZT 薄膜进行预极化处理, 在室温下向薄膜施加 10 V 的正负向电压, 并保压 10 min, 得到剩余极化方向相反的两种薄膜. 采用热注入法制备 CuInS₂ QDs, 称量 0.75 mmol 的醋酸铜 (In(ac)₃, 纯度 99.9%) 和 0.75 mmol 的碘化亚铜 (CuI, 纯度 99.0%), 加入装有 30 mL 油胺 (C₁₈H₃₇N, 纯度 90.0%) 的三颈烧瓶内. 在氩气氛围中搅拌加热至 140 °C, 得到淡黄色溶液. 称量 1.5 mmol 的二苯基硫脲 (C₁₃H₁₂N₂S, 纯度 98.0%) 加入 2.25 mL 二苯醚 (C₁₂H₁₀O, 纯度 90.0%) 溶液中, 在 80 °C 下加热溶解, 然后迅速倒入三颈烧瓶, 计时反应 5 min. 将反应好后的溶液冷却至室温, 加入甲醇并以 9500 r/min 的转速离心 3 min 得到 CuInS₂ QDs 粉末, 将其分散于正己烷中封装等待使用. 将分散于正己烷的 CuInS₂ QDs 溶液分别旋涂在正向极化、负向极化和无极化的 PNZT 薄膜上, 90 °C 下热处理 5 min, 采用磁控溅射法在 CuInS₂ QDs 薄膜上面溅射 Au 电极, 结构如图 1 所示.

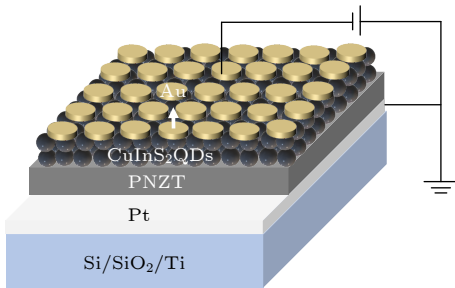


图 1 CuInS₂ QDs/PNZT RRAM 结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of CuInS₂ QDs/PNZT RRAM structure.

2.2 测试表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert Pro, PANalytical, Holland) 表征 PNZT 薄膜和 CuInS₂ QDs 的晶体结构. 此外, 采用高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM, JEM-2010F, Japan) 表征 CuInS₂ QDs 的微观形貌. 用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Zeiss Ultra Plus, Germany) 对 PNZT 薄膜以及 CuInS₂

QDs/PNZT 薄膜的表面及断面进行形貌表征. 采用紫外光电子能谱 (UPS, AXIS SUPRA, Japan) 和紫外可见光吸收光谱 (UV-Vis, UV-2550, Japan) 对 PNZT 薄膜的吸收光谱与能带结构进行表征. 采用 Keithley 2450 测试 CuInS₂ QDs/PNZT RRAM 的阻变性能与循环稳定性, 读取电压为 -0.1 V, 电压脉冲时间保持 1 ms.

2.3 阻变机理表征中涉及的物理公式

文中涉及的各导电机制的拟合公式及 Tauc 公式如下.

欧姆导电机制^[18]:

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

热离子发射机制^[19]:

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

空间电荷限制电流 (space charge limit current, SCLC) 机制^[20]:

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

式中, n 代表材料导带中所含电子的密度, μ 代表电荷的迁移率, q 代表电荷量, k_B 代表玻尔兹曼常数, T 代表温度, A^* 是 Richardson 常数, ϕ_B 代表界面势垒高度, ϵ_r 代表相对介电常数, ϵ_0 代表真空介电常数, d 代表厚度, E 代表电场强度, θ 代表自由电子密度比率.

Tauc 公式^[21] 为

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m, \quad (4)$$

其中, α 表示薄膜的光吸收系数, h 为普朗克常数, A 为常数, ν 为频率, E_g 为禁带宽度, 不同指数 m 代表直接带隙和间接带隙半导体.

3 结果与讨论

3.1 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜的制备及结构表征

图 2(a) 为 CuInS₂ QDs 的 TEM 图像, 可见 CuInS₂ QDs 呈单分散球状结构, 且球形度良好. 图 2(a) 中的插图是 CuInS₂ QDs 的尺寸分布直方图, 可见制备的 QDs 尺寸均一, 约为 5 nm. 图 2(b) 为 CuInS₂ QDs 的 HRTEM 图像, 清晰明亮的晶

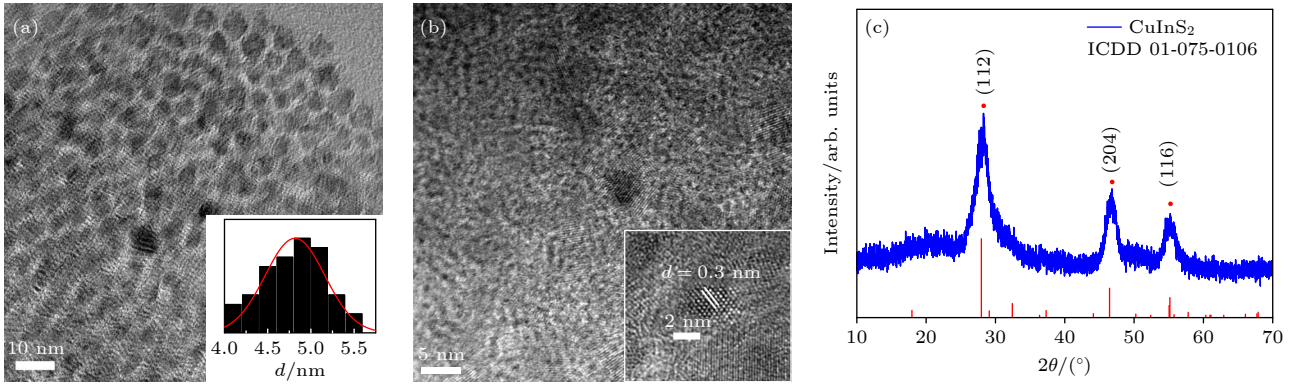


图 2 (a) CuInS₂ QDs 的 TEM 图像 (插图为 CuInS₂ QDs 尺寸分布直方图); (b) CuInS₂ QDs 的 HRTEM 图像; (c) CuInS₂ QDs 的 XRD 图谱

Fig. 2. (a) TEM image of CuInS₂ QDs (Inset is the size distribution histogram of CuInS₂ QDs); (b) HRTEM image of CuInS₂ QDs; (c) XRD pattern of CuInS₂ QDs.

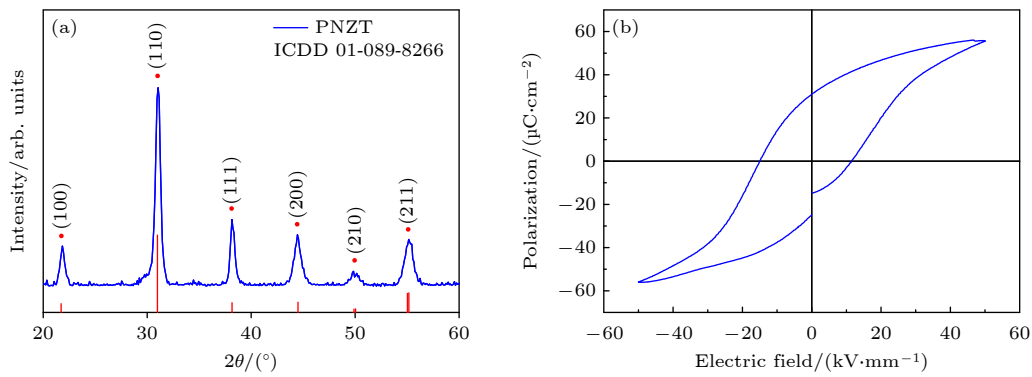


图 3 PNZT 薄膜的 XRD 图谱 (a) 和电滞回线 (b)

Fig. 3. XRD pattern (a) and hysteresis loop (b) of PNZT film.

格条纹表明制备的 CuInS₂ QDs 具有较高的结晶度, QDs 的晶格条纹间距为 0.301 nm, 对应于 CuInS₂ QDs 的 (112) 晶面. CuInS₂ QDs 的 XRD 图谱如图 2(c) 所示, 其在 27.58°, 46.81° 和 55.23° 处有较强的衍射峰, XRD 衍射结果对应于标准 PDF 卡片 (ICDD: 01-075-0106), 三个较强衍射峰分别与 CuInS₂ 的 (112), (204) 和 (116) 晶面对应. 以上结果表明, 制备的 CuInS₂ QDs 具有四方相黄铜矿结构.

图 3(a) 为 PNZT 薄膜的 XRD 图谱, 可见 PNZT 薄膜具有四方相钙钛矿结构 (ICDD 01-089-8266), 其最高峰位于 31.05°, 对应于 PNZT 的 (110) 晶面. 图 3(b) 为 PNZT 的电滞回线. 可见 PNZT 薄膜拥有较大的剩余极化强度, 即 31.0 μC/cm², 矫顽场强为 11.6 kV/mm.

图 4(a) 展示了 CuInS₂ QDs/PNZT RRAM 断面的 FESEM 图像, 可见 CuInS₂ QDs 层的厚度在 81 nm 左右, PNZT 薄膜约为 104 nm. 两者界面结

合良好, QDs 膜层致密且无明显孔洞. 图 4(b) 为 PNZT 薄膜表面的 FESEM 图像, 可见 PNZT 薄膜表面均匀致密, 晶粒形状尺寸均一. 图 4(c) 为旋涂 CuInS₂ QDs 后 PNZT 表面 FESEM 图像, QDs 在 PNZT 薄膜表面呈单分散分布, 无明显的团聚. 图 4(d) 是 CuInS₂ QDs 薄膜的元素分布, 可见 Cu, In 和 S 三种元素均匀地分布在 PNZT 薄膜的表面, 以上结果表明 CuInS₂ QDs 薄膜已经被均匀地覆盖在 PNZT 薄膜上.

3.2 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜的阻变性能表征

分别在不同极化状态的 PNZT 薄膜上旋涂 CuInS₂ QDs 制备 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜, *I-V* 测试曲线如图 5(a) 所示, 开关电压的直方图见图 5(b), 图 5(c)–(f) 分别为 CuInS₂ QDs RRAM 和无极化及正负向极化下 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜的循环耐久性测试. 可见 CuInS₂ QDs/PNZT

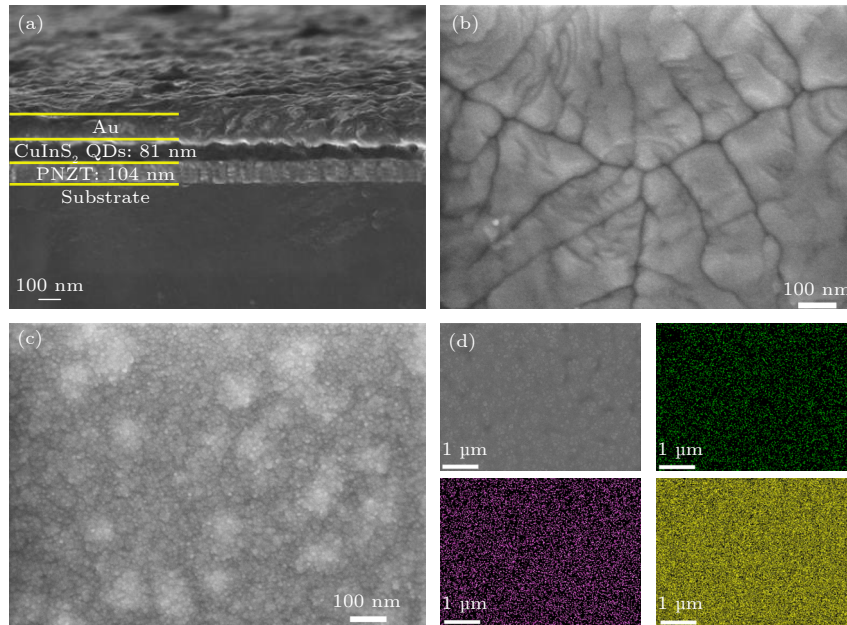


图 4 (a) CuInS₂ QDs/PNZT RRAM 的断面 FESEM 图像; (b) PNZT 薄膜与 (c) CuInS₂ QDs 薄膜的表面 FESEM 图像; (d) CuInS₂ QDs 薄膜表面元素分布图
 Fig. 4. (a) Cross-sectional FESEM image of CuInS₂ QDs/PNZT RRAM; FESEM image of the surface for (b) PNZT film and (c) CuInS₂ QDs film; (d) surface element distribution of CuInS₂ QDs film.

复合薄膜呈现双极性阻变特征, 在不同极化状态下表现出不同的阻变性能, 相关数据见表 1.

表 1 不同器件的阻变性能
 Table 1. Resistance switching performance of the different devices.

测试单元	工作电压/V	阻变开关比
CuInS ₂ QDs RRAM	-4.5/4.5	3.4×10^3
无极化PNZT/CuInS ₂ QDs RRAM	-5.6/5.0	1.7×10^5
正向极化PNZT/CuInS ₂ QDs RRAM	-6.4/5.7	1.8×10^4
负向极化PNZT/CuInS ₂ QDs RRAM	-4.1/3.4	4.8×10^6

可以看出, PNZT 薄膜引入可以明显提高 CuInS₂ QDs 的阻变开关比, 开关电压则有不同的变化. 引入没有极化的 PNZT 薄膜时, 由于 PNZT 本身的高绝缘性, CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜 HRS 和 LRS 状态的电阻不同程度地增加, 开关电压明显增加, 但阻变开关比提高了约 10². 正向极化 PNZT 薄膜使得开关电压进一步提高, 同时提高了 LRS 状态的电阻, 导致 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜阻变开关比反而降低. 负向极化则使得开关电压明显降低, 甚至比 CuInS₂ QDs 薄膜的还低, 同时也降低了 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜 LRS 状态的电阻, 导致阻变开关比进一步提高. 说明

引入 PNZT 铁电薄膜可以改善 CuInS₂ QDs 的阻变性能, 通过改变 PNZT 的极化方向可以调控复合薄膜的阻变性能.

3.3 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜的阻变机理表征

CuInS₂ QDs RRAM 的 *I-V* 测试曲线取双对数如图 6 所示. 起初 CuInS₂ QDs 处于 HRS 状态, 当负向施加电压处于 0 V 到 -0.9 V 区间内时 (Slope1), 曲线的斜率是 1.04, 即 *I* 与 *V* 成正比, 属于欧姆导电行为; 当施加电压处于 -0.9 V 到 -2.2 V 区间时 (Slope2), 曲线的拟合斜率为 1.99, 可认为 *I* 与 *V*² 成正比, 表明此时电流受 SCLC 导电机制调控; 继续增加电压至 -2.2 V 到 -4.5 V 区间时 (Slope3), 曲线的拟合斜率为 3.07, 即 *I* 与 *V*^{3.07} 成正比, 表明此时电流仍受 SCLC 导电机制调控. 达到开关电压 (-4.5 V), CuInS₂ QDs 进入 LRS 状态, 继续增加电压或撤掉电压, 状态不变, 曲线 (Slope4) 的拟合斜率为 1.05, 完成设置 (SET) 过程中. 说明当 CuInS₂ QDs RRAM 处于 LRS 时, 电流由欧姆导电机制控制. 在复位 (RESET) 过程中, 起初 CuInS₂ QDs 处于 LRS 状态, 即使正向施加电压也不会改变其状态, 此时曲线 (Slope5) 的斜率为 1, 复合薄膜仍由欧姆导电机制主导; 当正向施加电压达到 4.5 V

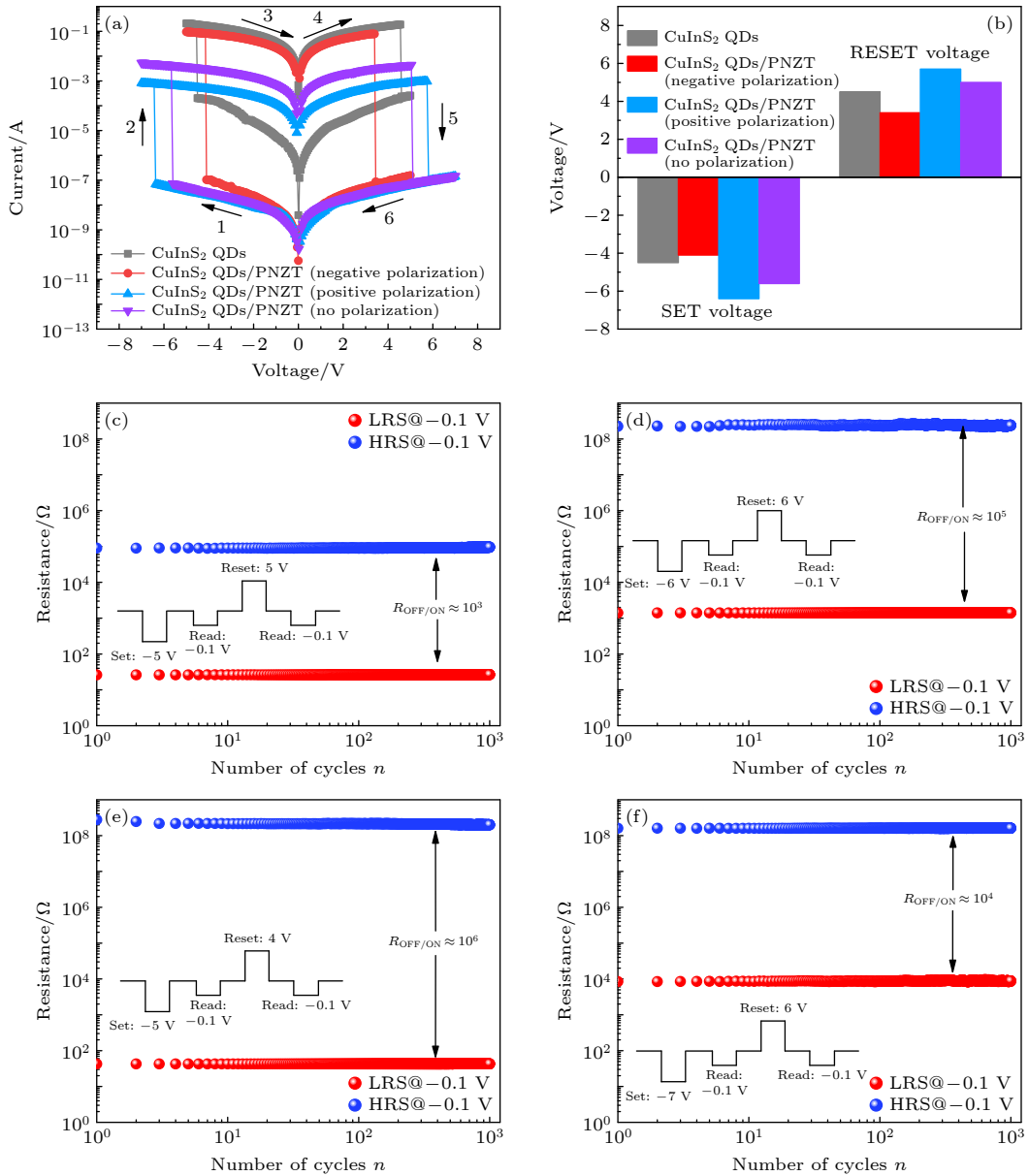


图 5 CuInS₂ QDs RRAM 与正负向和无极化下 CuInS₂ QDs/PNZT RRAM 的 (a) *I-V* 曲线与 (b) 开关电压直方图; (c) CuInS₂ QDs RRAM 循环稳定性测试; (d) 无极化, (e) 负向极化和 (f) 正向极化的 CuInS₂ QDs/PNZT RRAM 循环稳定性测试 (插图为施加的脉冲电压)

Fig. 5. (a) *I-V* curves and (b) SET/RESET voltage histograms of CuInS₂ QDs RRAM and CuInS₂ QDs/PNZT RRAM with the different polarization orientations; (c) cycling stability test of CuInS₂ QDs RRAM; cycling stability test of (d) no polarized, (e) negative polarized and (f) positive polarized CuInS₂ QDs/PNZT RRAM (Inset is the applied pulse voltage).

时, QDs 恢复 HRS 状态, 继续增加电压或降低电压, 状态不变. 施加电压降低至 5.0—3.6 V 区间时 (Slope6), 此时 I 与 $V^{2.73}$ 成正比, 说明此时电流再次受 SCLC 导电机理调控; 电压继续降低至 3.6—0.5 V 区间时 (Slope7), I 与 $V^{1.92}$ 成正比, 表明此时的电流由 SCLC 机制主导; 当电压从 0.5 V 降低至 0 V 时 (Slope8), 此阶段的曲线斜率为 1.12, 符合欧姆导电机理. 说明当 CuInS₂ QDs 处于 HRS 时, 电流由欧姆导电以及 SCLC 机制共同主导.

图 7 是不同方向极化下 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜在设置及复位过程的拟合曲线. 如图 7(a) 所示, 负向极化下 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜在初始时处于 HRS 状态, 在 0 V 到 -0.5 V 区间时 (Slope9), 属于欧姆导电机理; 当电压升至 -0.5 V 到 -3.0 V 区间时 (Slope10), 如图 7(b) 所示, 曲线的拟合结果显示 $\ln I$ 与 $V^{1/2}$ 成正比, 表明此时复合薄膜由热离子发射导电机理主导; 在 -3.0 V 到 -4.1 V 区间 (Slope11), 属于 SCLC 导电机理. 当达到开

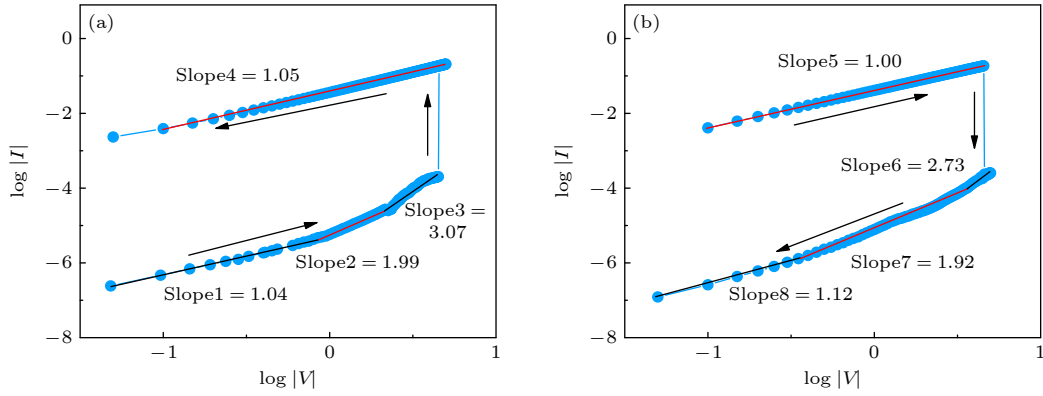


图 6 CuInS₂ QDs RRAM 在 (a) 设置过程及 (b) 复位过程的拟合曲线

Fig. 6. Fitting curves of CuInS₂ QDs RRAM during (a) set process and (b) reset process.

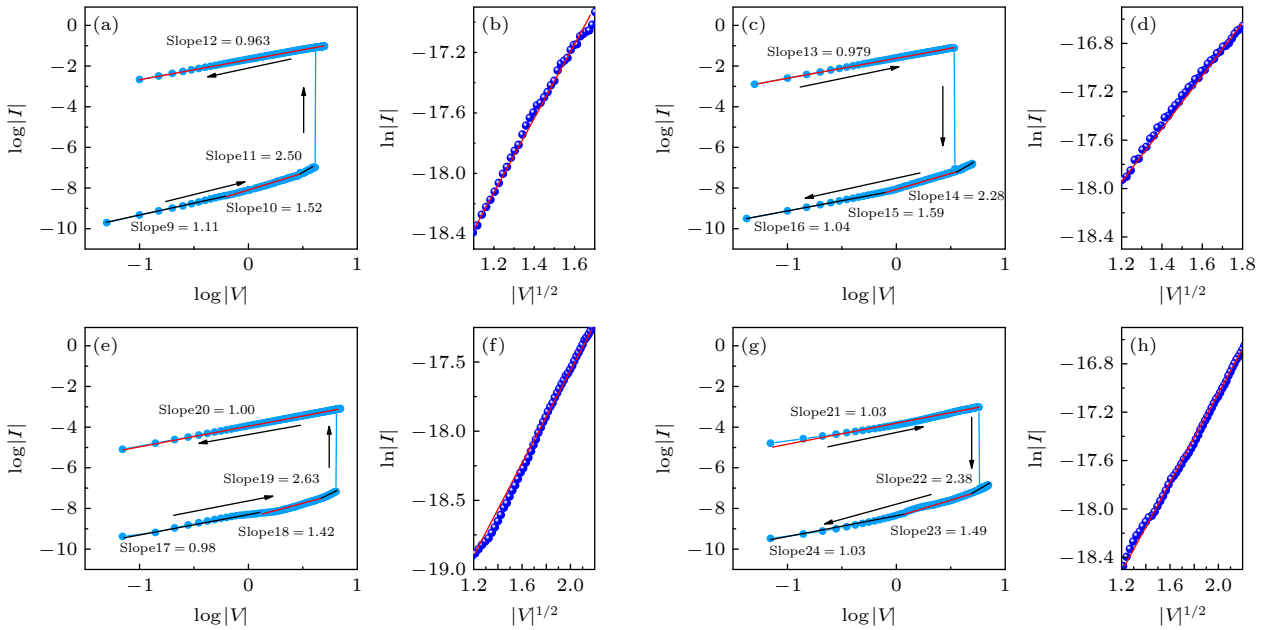


图 7 负向极化下 CuInS₂ QDs/PNZT RRAM (a) 设置过程及 (b) Slope10 阶段的拟合曲线, (c) 复位过程及 (d) Slope15 阶段的拟合曲线; 正向极化下 CuInS₂ QDs/PNZT RRAM (e) 设置过程及 (f) Slope18 阶段的拟合曲线, (g) 复位过程及 (h) Slope23 阶段的拟合曲线

Fig. 7. Fitting curves of CuInS₂ QDs/PNZT RRAM under negative polarization in (a) set process and (b) Slope10 stage, (c) reset process and (d) Slope15 stage; fitting curves of CuInS₂ QDs/PNZT RRAM under positive polarization in (e) set process and (f) Slope18 stage, (g) reset process and (h) Slope23 stage.

关电压 (-4.1 V), CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜进入 LRS 状态, 随后增加电压及电压回扫时 (Slope12), 属于欧姆导电机制. 可见当 CuInS₂ QDs/PNZT RRAM 处于 LRS 时, 电流由欧姆导电机制控制.

如图 7(c) 所示, 在复位过程中, 复合薄膜初始处于 LRS 状态 (Slope13), 此时属于欧姆导电机制. 当施加电压达到开关电压 (3.4 V), 复合薄膜恢复 HRS 状态. 当施加电压回扫至 5.0—3.4 V 区间时 (Slope14), 属于 SCLC 导电机制; 当电压回扫至 3.4—0.8 V 区间时 (Slope15), 如图 7(d) 所示, 此时的 $\ln I$ 与 $V^{1/2}$ 成正比, 表明此时的电流由热离

子发射机制主导; 当电压由 0.8 V 回扫至 0 V 时 (Slope16), 属于欧姆导电机制. 说明当 CuInS₂ QDs/PNZT RRAM 处于 HRS 时, 电流由欧姆导电、热离子发射以及 SCLC 机制共同主导, 这与单一 CuInS₂ QDs RRAM 在 HRS 时由欧姆导电和 SCLC 导电机制主导不同, 表明当 CuInS₂ QDs 复合 PNZT 铁电薄膜后, 复合薄膜的导电机制发生改变.

图 7(e)—(h) 是正向极化下 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜在设置及复位过程的拟合曲线, 与负向极化下 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜的导电机制相类似, 说明 PNZT 的极化方向并不会改变复合薄

膜的阻变机制. 图 8 为纯 PNZT 薄膜的光学性能. 从图 8(a) UV-vis 光谱看出 PNZT 的特征吸收边为 344 nm, 根据 $(\alpha h\nu)^2-h\nu$ 关系曲线 (图 8(b)), 采用 Tauc 公式计算得 PNZT 的光学带隙为 3.47 eV, 这与文献 [22] 报道的结果符合. PNZT 薄膜的 UPS 能谱见图 8(c), 对二次电子截止边与费米边进行放大处理见图 8(d). 二次电子截止边的截距在 15.78 eV 处, 表明系统提供的 21.20 eV 的光子能量最多只能激发结合能为 15.78 eV 的电子, 因此 PNZT 的逸出功 $\phi = 21.20 \text{ eV} - 15.78 \text{ eV} = 5.42 \text{ eV}$, 对应于费米能级与真空能级的能量差; 进一步确定其价带顶 (valence band maximum, VBM) 位置, 费米边的截距在 1.10 eV 处, 得 PNZT 的 VBM 位置与费米能级的能量差为 1.10 eV, 因此 PNZT 的 VBM 位于 $E_{\text{VBM}} = -(5.42 \text{ eV} + 1.10 \text{ eV}) = -6.52 \text{ eV}$. 结合图 8(b) 所示 PNZT 薄膜的带隙, 得到 PNZT 薄膜的导带底 (conduction band minimum, CBM) 位于 $E_{\text{CBM}} = -6.52 \text{ eV} + 3.47 \text{ eV} = -3.05 \text{ eV}$. 在前期工作中, 我们已经采用相同的方法表征了 CuInS₂ QDs 的能带结构, 其费米能级为 -5.04 eV, $E_{\text{CBM}} = -3.28 \text{ eV}$, $E_{\text{VBM}} = -5.23 \text{ eV}$ [23].

图 9 给出了 CuInS₂ QDs 与 PNZT 等材料的能带结构示意图及铁电极化对界面能带结构的影响. 可以看出, CuInS₂ QDs 的带隙位于 PNZT 的带隙之间, 且 CuInS₂ QDs 的费米能级高于 PNZT 薄膜, 当 CuInS₂ QDs 与 PNZT 薄膜形成 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜时, 界面电子将从 CuInS₂ QDs 流向 PNZT 薄膜, 导致界面处的能带发生弯曲, 并在 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜界面处形成耗尽区及界面势垒 [24,25]. 界面势垒及耗尽区的形成增加了 CuInS₂ QDs RRAM 在 HRS 状态时的电阻, 从而提高了器件的阻变开关比. 当 PNZT 处于负向极化时 (图 9(c)), 界面处存在的正极化电荷将会在复合薄膜界面形成内建电场将促进界面电子从 CuInS₂ QDs 向 PNZT 薄膜的流动. 与此同时, 从正到负的偶极子导致 PNZT 的能带向复合薄膜界面倾斜, 将在复合薄膜界面处聚集更多的缺陷电荷. 这都能有效降低界面的势垒高度和界面耗尽区的宽度 (W_d), 有利于降低开关电压阈值以及复合薄膜在 LRS 时的电阻. 相反地, 当 PNZT 处于正向极化时 (图 9(d)), 界面处存在的负极化电荷将排斥 CuInS₂ QDs 中的自由电子, 阻碍界面电子从

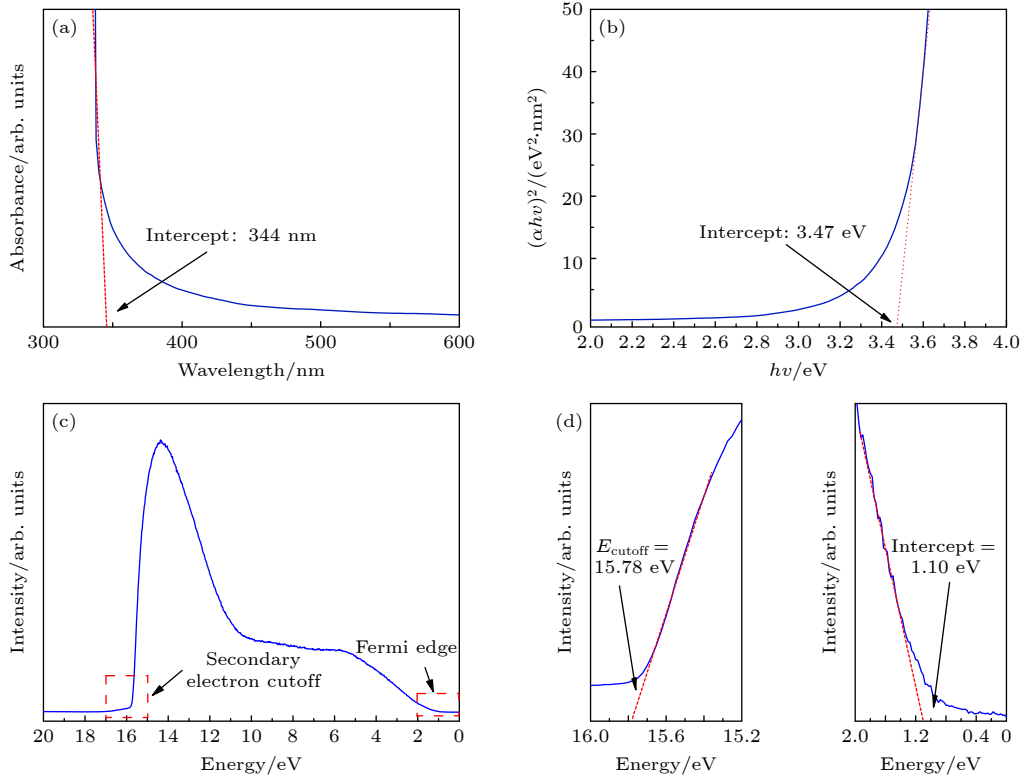


图 8 PNZT 薄膜的光学性能 (a) UV-Vis 光谱图; (b) 光学带隙图; (c) PNZT 薄膜的 UPS; (d) 二次电子截止边谱和费米边谱
Fig. 8. Optical performance of PNZT films: (a) UV-Vis spectrum; (b) optical band gap; (c) UPS of PNZT film; (d) secondary electron cutoff and Fermi edge intercepts.

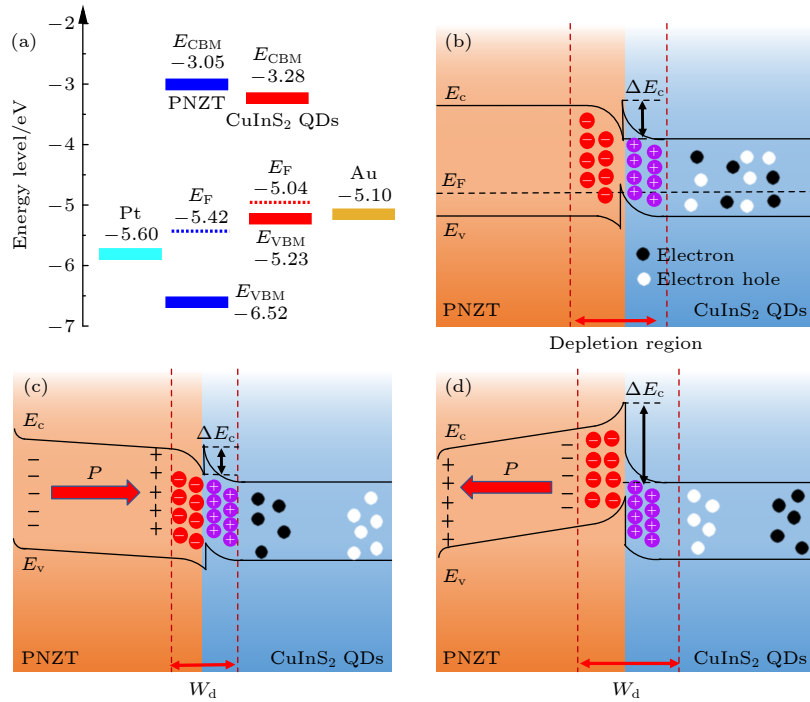


图 9 (a) PNZT 与 CuInS₂ QDs 的能带结构. CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜界面能带结构示意图 (b) 无极化; (c) 负向极化; (d) 正向极化

Fig. 9. (a) Band structures of PNZT and CuInS₂ QDs. Schematic diagram of the interfacial band structure of CuInS₂ QDs/PNZT film: (b) No polarization; (c) negative polarization; (d) positive polarization.

CuInS₂ QDs 流向 PNZT 薄膜, 而且从负到正的偶极子使 PNZT 的能带向底电极倾斜, 导致缺陷电荷向底电极迁移, 这都将导致界面处的能带弯曲增加, 耗尽区及界面势垒增加, 增加了复合薄膜在 LRS 状态时的电阻, 反而削弱了 PNZT 引入增加的阻变开关比, 同时增加了器件的开关电压阈值.

4 结 论

利用 PNZT 薄膜可切换的铁电极化调控了 CuInS₂ QDs 的阻变特性. 采用磁控溅射制备 PNZT 薄膜, 将 CuInS₂ QDs 旋涂在 PNZT 铁电薄膜上制备 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜. 实验结果表明, 纯 CuInS₂ QDs 薄膜的开关电压 (-4.5/4.5 V) 和阻变开关比为 (10³), PNZT 引入使 HRS 状态时的电阻增加明显大于 LRS 状态电阻, 从而提高了复合薄膜的阻变开关比; 负向极化状态时的 PNZT 促进了界面电子从 CuInS₂ QDs 向 PNZT 薄膜的流动, 降低了界面的势垒高度和界面耗尽区 (W_d) 的宽度, 通过降低复合薄膜处于 LRS 时的电阻降低开关电压和提升阻变开关比 (-4.1/3.4 V, 10⁶), 并且在 10³ 次的循环耐久性测试中始终保持着良

好的稳定性; 正向极化状态时的 PNZT 阻碍了界面电子从 CuInS₂ QDs 向 PNZT 薄膜的流动, 增加了界面的势垒高度和界面耗尽区 (W_d) 的宽度, 由于 LRS 状态电阻的增加, 开关电压提高至 -6.4/5.7 V, 阻变开关比为 10⁴. 改变极化方向可以调控 CuInS₂ QDs/PNZT 复合薄膜的阻变性能, 是由于 PNZT 的极化方向改变了界面能带结构, 影响了导电机制.

参考文献

- [1] Wang Z J, Bai Y 2019 *Small* **15** 1805088
- [2] Zeng F J, Tan Y Q, Tang X S, Zhang X M, Yin H F 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 157301 (in Chinese) [曾凡菊, 谭永前, 唐孝生, 张小梅, 尹海峰 2021 物理学报 **70** 157301]
- [3] Lü Z Y, Wang Y, Chen J G, Wang J J, Zhou Y, Han S T 2020 *Chem. Rev.* **120** 3941
- [4] Yan X B, Pei Y F, Chen H W, et al. 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805284
- [5] Han S T, Hu L, Wang X, Zhou Y, Zeng Y J, Ruan S, Pan C, Peng Z 2017 *Adv. Sci.* **4** 1600435
- [6] Kim T W, Yang Y, Li F, Kwan W L 2012 *NPG Asia Mater.* **4** e18
- [7] Wang Y, Lü Z, Chen J, Wang Z, Zhou Y, Zhou L, Chen X, Han S T 2018 *Adv. Mater.* **30** 1802883
- [8] Thomas A, Resmi A, Ganguly A, Jinesh K 2020 *Sci. Rep.* **10** 12450
- [9] Chen Z, He L, Zhang F, Jiang J, Meng J, Zhao B, Jiang A

- 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 184106
- [10] Jia L N, Huang A P, Zheng X H, Xiao Z S, Wang Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **21** 217306 (in Chinese) [贾林楠, 黄安平, 郑晓虎, 肖志松, 王玫 2012 物理学报 **21** 217306]
- [11] Fan Z, Fan H, Yang L, Li P, Lu Z, Tian G, Huang Z, Li Z, Yao J, Luo Q 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 7317
- [12] Peng Z, Liu Y, Chen K, Yang G, Chen W 2014 *Chem. Eng. J.* **244** 335
- [13] Zhang M, Jing Y, Zhang J, Sheng Z, Hou Y, Xu J, Chen B, Liu J, Wang M, Hou X 2022 *Interdiscip. Mater.* **1** 157
- [14] Gao X Q, Zhuo N Z, Wang H B, Cui Y P, Zhang J Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 137801 (in Chinese) [高小钦, 卓宁泽, 王海波, 崔一平, 张家雨 2015 物理学报 **64** 137801]
- [15] Liu L, Li H, Liu Z, Xie Y H 2018 *Mater. Des.* **149** 145
- [16] Wang H, Yan X 2019 *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.* **13** 1900073
- [17] Lee Y C, Tsai C C, Liou Y C, Hong C S, Chu S Y 2021 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **10** 063010
- [18] Onlaor K, Thiwawong T, Tunhoo B 2014 *Org. Electron.* **15** 1254
- [19] Ma Z, Wu C, Lee D U, Li F, Kim T W 2016 *Org. Electron.* **28** 20
- [20] Zhang X G, Pantelides S T 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 266602
- [21] Feng Y, Lin S, Huang S, Shrestha S, Conibeer G 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 125701
- [22] Durruthy-Rodríguez M, Gervacio-Arciniega J, Hernández-García M, Yáñez-Limón J 2018 *J. Adv. Ceram.* **7** 109
- [23] Shao Y J, Shen J, Gong S K, Chen W, Zhou J 2020 *Inorg. Chim. Acta.* **36** 2093 (in Chinese) [邵雅洁, 沈杰, 龚少康, 陈文, 周静 2020 无机化学学报 **36** 2093]
- [24] Adamu B I, Falak A, Tian Y, Tan X, Meng X, Chen P, Wang H, Chu W 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 8411
- [25] Hao G Q, Zhang R, Zhang W J, Chen N, Ye X J, Li H B 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 017104 (in Chinese) [郝国强, 张瑞, 张文静, 陈娜, 叶晓军, 李红波 2022 物理学报 **71** 017104]

Resistive properties of CuInS₂ quantum dots regulated by niobium-doped lead zirconate titanate ferroelectric films*

Zhu Mao-Cong Shao Ya-Jie Zhou Jing[†] Chen Wen
Wang Zhi-Qing Tian Jing

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

(Received 9 May 2022; revised manuscript received 8 June 2022)

Abstract

As a new type of non-volatile memory, quantum dot resistive random access memory (RRAM) has attracted much attention for its easy preparation, fast responding time, high storage density, and smaller device size. CuInS₂ quantum dot (CuInS₂ QD) is a kind of excellent resistive functional material with abundant electron capture sites, high optical absorption coefficient, and high carrier mobility. In this work, CuInS₂ QDs/Nb:Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PNZT) films are prepared by spin-coating CuInS₂ QDs on PNZT films. The results show that the resistive properties of CuInS₂ QDs RRAMs can be effectively improved by introducing PNZT films and can be controlled by changing the polarization direction. The CuInS₂ QDs/PNZT film in the negative polarization state promotes the interfacial electrons to enter into the PNZT film, which will reduce the height of the interfacial barrier and the thickness of the interfacial depletion region. And it will reduce the resistance of the composite film at the low resistance state (LRS). Compared with the switching voltage and resistive switching ratio of the pure CuInS₂ QDs film (10³), the switching voltage of the device decreases to -4.1/3.4 V and the resistive switching ratio increases to 10⁶. Furthermore, it maintains good stability in the 10³ cycle durability test. In contrast, the CuInS₂ QDs/PNZT film interface has a larger barrier height and depletion-layer thickness when the PNZT is in the positive polarization state, which increases the resistance of the composite film in the LRS state. As a result, the switching voltage of the device increases to -6.4/5.7 V with a resistive switching ratio of 10⁴. The resistive properties of the CuInS₂ QDs/PNZT film can be tuned by changing the polarization direction, as the polarization direction of the PNZT changes the interfacial energy band structure and affects the conduction mechanism. This work reveals the feasibility of using ferroelectric thin films to improve the resistive properties of quantum dots RRAMs and thus providing an approach to further developing RRAMs.

Keywords: CuInS₂ quantum dots, Nb:Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃, resistive random access memory, interface regulation

PACS: 73.21.La, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.71.20220911

* Project supported by the Key Research and Development Project of Hubei Province, China (Grant No. 2021BAA214) and the Sanya Science and Education Innovation Park of Wuhan University of Technology, China (Grant Nos. 2020KF0026, 2021KF0013).

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

铌掺杂锆钛酸铅铁电薄膜调控CuInS₂量子点的阻变性能

朱茂聪 邵雅洁 周静 陈文 王志青 田晶

Resistive properties of CuInS₂ quantum dots regulated by niobium-doped lead zirconate titanate ferroelectric films

Zhu Mao-Cong Shao Ya-Jie Zhou Jing Chen Wen Wang Zhi-Qing Tian Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 207301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220911

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220911>

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

尺寸调控SnO₂量子点的阻变性能及调控机理

Size-controlled resistive switching performance and regulation mechanism of SnO₂ QDs

物理学报. 2021, 70(19): 197301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210608>

取向相关的Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃外延薄膜的相图和介电性能

Phase diagram and dielectric properties of orientation-dependent PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ epitaxial films

物理学报. 2021, 70(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202164>

氧分压对Ni/HfOx/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/HfOx/TiN resistive switching devices

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

基于非挥发存储器的存内计算技术

Non-volatile memory based in-memory computing technology

物理学报. 2022, 71(14): 148507 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220397>

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>

柔性Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃薄膜的高温铁电特性

Ferroelectricity of flexible Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin film at high temperature

物理学报. 2019, 68(8): 087302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181967>