

# The Resistance Switching Effect in $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Ceramics

Zhi Zhu, Xingui Tang

School of Physics and Optoelectric Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou Guangdong  
Email: xgtang@gdut.edu.cn

Received: Mar. 11<sup>th</sup>, 2017; accepted: Mar. 28<sup>th</sup>, 2017; published: Mar. 31<sup>st</sup>, 2017

## Abstract

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.4$ ) ceramics were prepared by the traditional high temperature solid state reaction method and had a typical perovskite structure. The structure of the samples was influenced by  $\text{Ba}^{2+}$  doped. As shown by X-ray diffraction patterns, peaks (220) shift toward a low degree with the increasing of  $\text{Ba}^{2+}$  doped, implying that the lattice parameters increase with the increasing  $x$ . All of the samples showed a good resistive switching effect. The switching effect of the samples had a lot of specialties as good as thin film devices or single crystal devices, and the preparation process was simpler and had low cost. Oxygen vacancies were easy to be produced in the sintering process, and it might be the reason for inducing the resistive switching effect. We analyzed the impedance of the samples and calculated the activation energy ( $E_a$ ).  $E_a$  values were between 1 to 2 eV, which confirmed what we suspected. The switching effect of  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  ceramics provides the possibility of new switching devices with the memory effect composed of ceramics.

## Keywords

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  Ceramics, High Temperature Solid State Reaction Method, Resistive Switching, Oxygen Vacancies

## 锆钛酸锶钡陶瓷的电阻开关效应

朱 智, 唐新桂

广东工业大学, 物理与光电工程学院, 广东 广州  
Email: xgtang@gdut.edu.cn

收稿日期: 2017年3月11日; 录用日期: 2017年3月28日; 发布日期: 2017年3月31日

## 摘要

传统高温固相法制备的锆钛酸锶钡陶瓷为钙钛矿结构, 钡离子的掺杂会轻微影响样品的结构。从X-Ray衍射图谱可以看出, 钡离子掺杂量的增加会使(220)峰逐渐向低角度移动, 样品的晶格常数增加。所有的样品展现出较好的电阻开关效应。开关性能与之前大量报道的薄膜和晶体有着相似的优越性能, 同时具有制作工艺更加简单、价格低这一特点。烧结的过程中极易产生氧空位, 这可能是引起电阻开关效应的原因。我们通过对样品的阻抗进行拟合分析, 并计算出活化能。得到的所有活化能都在1 eV到2 eV之间, 证实了之前的猜测。锆钛酸锶钡陶瓷的电阻开关效应也为存储器器件的发展提供了更多的探索空间。

## 关键词

锆钛酸锶钡陶瓷, 高温固相法, 电阻开关, 氧空位

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着科学技术的发展, 我们已步入网络时代, 各种各样的信息呈现出爆炸式的增长。对于海量的信息, 传统的存储技术已逐渐接近其物理极限, 越来越难以满足当下高速度、大容量、低功耗以及微小尺寸的存储要求, 对未来计算技术的发展形成了重大的阻碍。因此, 对高性能的非易失性存储器件的相关研究已经成为一个热点, 而忆阻器件作为这个领域的重要组成部分也日益受到各大科研院所的重点关注。理论上, 忆阻器作为纳米级器件, 具有极高的储存密度, 理论上 5 nm 的忆阻器可达到 466 GB/cm<sup>2</sup> 的存储密度[1]。忆阻器不仅能满足高速度、超大存储容量、低功耗的存储要求, 而且具有纳米量级的尺寸、性能稳定、可堆叠性、容易与现有的 CMOS 工艺相兼容等优越性能, 因此, 这为非易失性存储技术的发展带来了新的希望[2] [3]。

忆阻器最早是 Chua 在 1971 年提出来的, 直到 2008 年惠普实验室宣布首次在物理上实现了基于 TiO<sub>x</sub> 的忆阻器。大多数忆阻器件都是“三明治”结构, 即两端表面是金属电极或者是其他导电非金属材料, 而中间部分是电介质或者是半导体组成的。当给忆阻器件的两端施加一个脉冲电压, 器件的电阻值能够突然发生巨大的改变, 而且如果给忆阻器件施加适当的脉冲电压, 它的电阻值可以被设置成需要的大小。而这种电阻开关特性早在 1962 年在二元氧化物 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 中就有发现[4]。自此以后, 人们在许多材料中发现了这种现象, 如二元氧化物 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、TiO<sub>2</sub> [5] [6] [7], 钙钛矿材料 SrTiO<sub>3</sub>、La 掺杂 SrTiO<sub>3</sub>、Cr 掺杂 SrZrO<sub>3</sub> [8] [9] [10], 有机材料[11]等等, 由于薄膜和单晶具有较独特、实用的电学性质, 因此已经有大量关于薄膜、单晶的电阻开关效应的研究报道, 但是在陶瓷材料中发现电阻开关效应还鲜有报道。

本实验中, 锆钛酸锶钡陶瓷材料在循环脉冲电压下显示出较好的单极开关现象。众多研究表明, 氧空位是形成电阻开关现象的一个重要机制[12] [13] [14], 陶瓷在制备过程中极有可能产生氧空位, 活化能的大小能够解释是由氧空位的存在引起一系列电学性质变化的现象。本文重点探讨锆钛酸锶钡的电阻开关效应以及氧空位引起其电阻开关效应的机制。

## 2. 实验方法

### 2.1. $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ 的制备

$(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  (以下简称 BSZTx) ( $x=0,0.2,0.4$ ) 陶瓷以高纯度的  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  为原料, 采用传统的高温固相法制备。按照各配方的比例对原料进行称量, 然后加入适量乙醇作为分散剂球磨 15 h 后取出烘干。烘干后的原料放入刚玉坩埚在  $1100^\circ\text{C}$  的条件下预烧 3 h 后, 预烧完成后取出并再次球磨烘干。将烘干好的粉末进行研磨, 然后用筛网过滤出较大的颗粒并再次研磨, 直到都能过筛, 以保证粉末的均匀度。粉体磨好后, 加入适量 5% PVA 进行造粒, 压成小圆片进行埋烧。样品缓慢升温到  $650^\circ\text{C}$  进行排胶, 然后升温到  $1400^\circ\text{C}$  烧结 5 h 得到初步的陶瓷样品。最后将样品打磨光滑并保证具有相同的厚度。

### 2.2. $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ 的测试及表征

采用 X 射线衍射仪(Pgeneral XD-2)CuK $\alpha$  射线源测试衍射图谱, 用电子扫描显微镜(KYKY-EM69)观察表面形貌。将打磨好的样品镀上银浆烧制好电极后, 测试电学性能。漏电流在室温下由 Premier II 测试采集, 输入信号频率为 100 Hz, 采用循环测试回路, 脉冲电压从 0 V 到扫描测试到正向最大值, 然后再扫描测试到负向最大值, 最后再回到 0 V, 形成一个有效的循环测试回路。样品的阻抗-频率图谱是采用 LRC 测试系统在升温条件下完成测试采集的。

## 3. 结果与讨论

图 1 给出了室温时 BSZTx( $x=0,0.2,0.4$ ) 陶瓷在 15 到 70 度之间的 X 射线衍射图谱。样品的衍射图谱表明制备的 BSZTx 陶瓷样品没有其他任何的杂相, 呈现出纯的钙钛矿相, 且可以看出(110)峰衍射强度明显大于其他的峰, 衍射峰非常的尖锐, 这也说明陶瓷经过高温烧结后晶化效果很好,  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  完全固溶在  $\text{SrTiO}_3$  晶格中。从图 1 放大的(220)峰可以看出, 随着  $\text{Ba}^{2+}$  参杂量的增加, (220)峰逐渐朝低角度移动, 说明  $\text{Ba}^{2+}$  的参杂使晶格发生了轻微的变化, 晶格常数增大了。

图 2 为 250 倍放大条件下 BSZTx( $x=0,0.2,0.4$ ) 的扫描电镜测试结果。从图中可以明显看出, 随着  $x$  的增大, 样品表面出现的气孔密度越来越小。这一现象表明样品的致密性随着  $x$  的增大越来越好, 缺陷越来越小。根据冯少新等人对  $\text{TiO}_2$  的研究, 可以认为气孔的形成是由于大量的氧挥发形成的[15]。

图 3 表示在 300 V 测试电压下 BSZTx( $x=0,0.2,0.4$ ) 陶瓷样品的  $I$ - $V$  特性。图 3 中可以看出典型的单极电阻开关现象, 器件的阻态在正向电压  $V_{\text{SET}}$  时从高阻态(HRS)转变为低阻态(LRS), 随后在反向负向电压  $V_{\text{RESET}}$  下又转变为高阻态。从图 2 可以看出, BSZT0 和 BSZT0.2 在负偏压下都会有一个畸变点(电流出现交叉现象), 高低阻态不稳定, 而 BSZT0.4 却一直保持高低阻态良好。这一现象可能样品的烧结质量有关系, 较多的气孔缺陷可能导致了这一现象的产生。

这种单极电阻开关效应的机制通常被认为是样品在电压的诱导刺激下形成“导电丝”, 从而将高阻态转变成低阻态; 又由于电流热效应引起的“导电丝”断裂, 低阻态又转变为高阻态。而且电流热效应和电流的极性没有关系, 这也是器件展现出单极开关特性的原因[16]。

陶瓷样品在高温烧结时往往会产生氧空位。在钙钛矿氧化物中氧空位的电离能够产生传导电子, 可以表述如下:



其中  $\text{Vo}\bullet$  和  $\text{Vo}\bullet\bullet$  分别代表单电离和双电离氧空位。当样品两端施加电压时, 电子移动到器件的阳极, 氧空位移动到器件的阴极, 阳极附近的电子积累到一定量时放电, 阴极附近的氧空位聚集在器件内形成不

对称的结构, 这些氧空位能够形成“导电丝”, 而这种导电丝的形成与断裂改变了电阻阻态[16] [17]。

为了进一步阐明上面的电阻开关现象是由氧空位机制引起, 下面通过样品的阻抗升温频谱以及活化能计算来进行论证。不同温度下的归一化阻抗虚部  $Z''/Z''_{\max}$  频谱如图 4 所示, 每条  $Z''/Z''_{\max}$  曲线在每个特

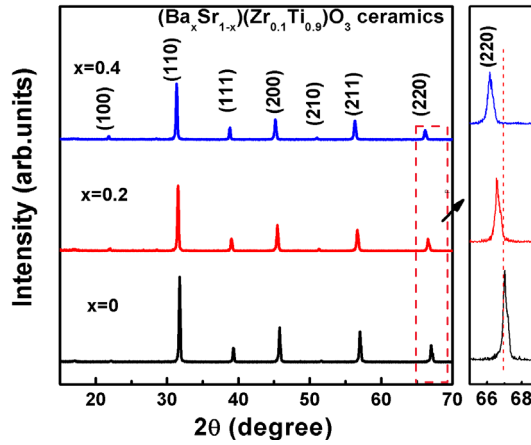


Figure 1. XRD pattern for BSZTx ceramics at room temperature

图 1. 锆钛酸锶钡陶瓷(BSZTx)室温时 XRD 图谱

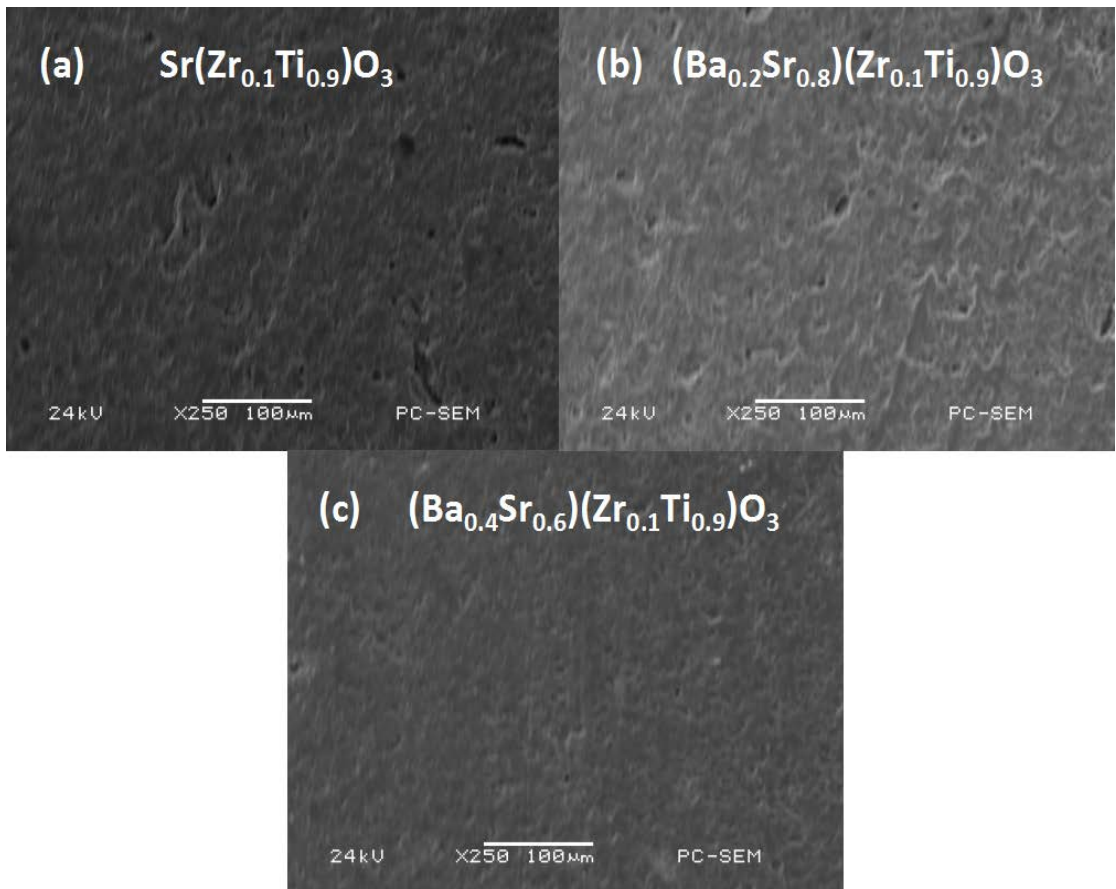
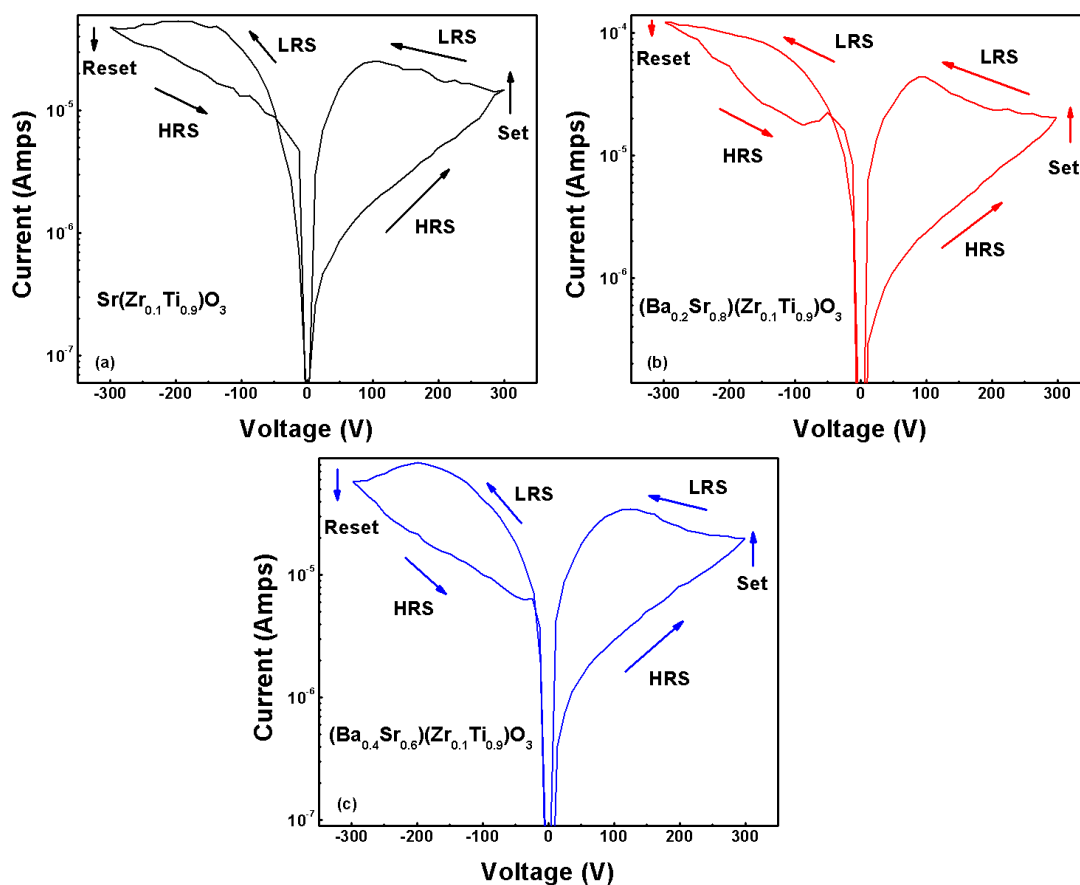


Figure 2. SEM images of BSZTx ceramics

图 2. BSZTx 陶瓷的 SEM 形貌图



**Figure 3.** *I-V* characteristics curve at 300 V of BSZTx ceramics

**图 3.** BSZTx 陶瓷在 300V 电压循环测试的 *I-V* 特性图

定的温度下都有一个峰对应某个特征频率，而且峰位随着温度增加向高频方向飘移。

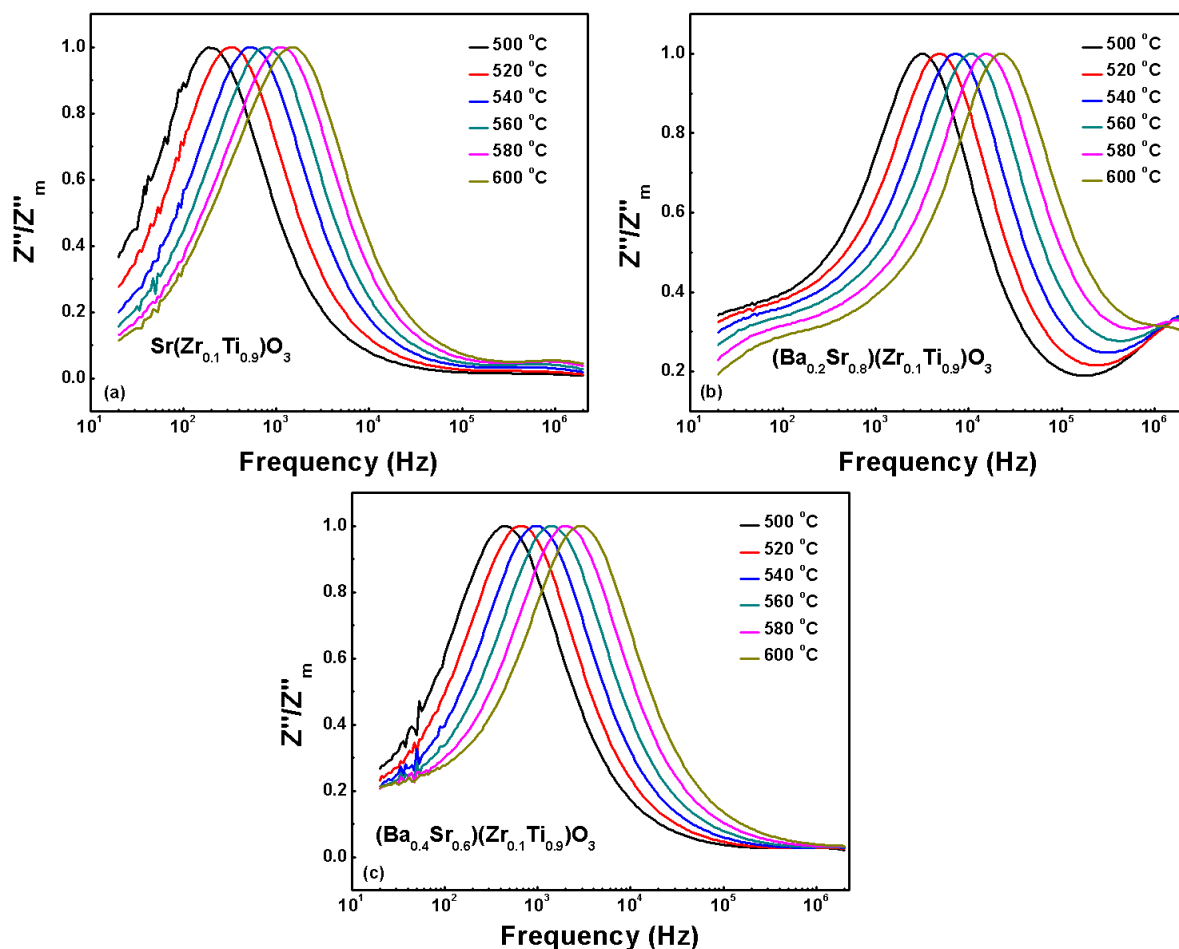
在钙钛矿结构中，电荷传导是个复杂的跳变过程，这种跳变通常发生在由晶格结构或者其他离子、原子局部区域引起的势垒附近。在高温介电弛豫过程中，活化能可以通过 Arrhenius 公式进行拟合：

$$\omega_p = \omega_0 \cdot \exp(-E_a/k_\beta T) \quad (3)$$

其中  $\omega_0$ ,  $E_a$ ,  $k_\beta$ ,  $T$  分别代表特征频率，活化能，玻尔兹曼常数和绝对温度。对于特征峰有  $Z''/Z''_{\max} = 1$ ，测试得到的角频率  $\omega_p = 2\pi f$ 。用公式 3 拟合阻抗  $Z''/Z''_{\max}$  频谱，拟合结果如图 5 所示。由图可知，活化能的值分别为为 1.20, 1.07, 1.00 eV。众所周知的是，如果是氧空位引起的弛豫机制，那么即便是在不同材料的钙钛矿氧化物中，它们的活化能大小在数量上是相似的[18] [19] [20]。有报道指明氧空位对应不同活化能的关系与不同计量配比有关[21] [22]：即  $ABO_{2.8}$ ,  $E_a = 0$  eV,  $ABO_{2.9}$ ,  $E_a = 1$  eV,  $ABO_{2.95}$ ,  $E_a = 1.5$  eV,  $ABO_3$ ,  $E_a = 2$  eV。类似的由氧空位机制引起的电学性质报道： $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  (1.49 eV),  $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$  (1.40 eV),  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $BaZrO_3$  (1.37 eV) [23] [24] [25]，我们得到的活化能为：1.20 eV ( $x = 0$  时)，1.07 eV ( $x = 0.2$  时)，和 1.00 eV ( $x = 0.4$  时)，都处在 1 eV 与 2 eV 之间，因此我们有理由相信氧空位机制是引起以上电学性质变化的原因。

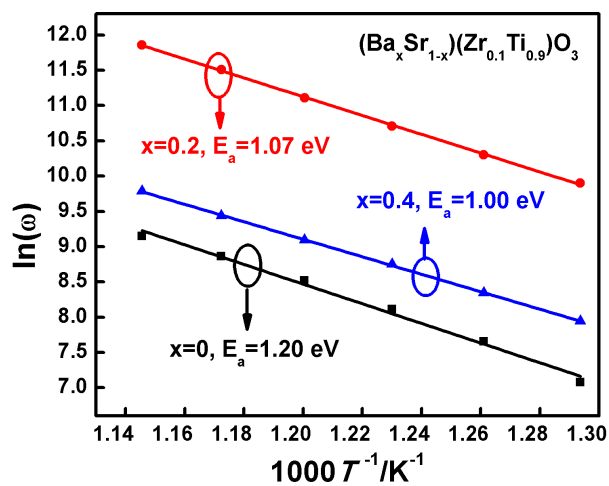
#### 4. 结论

传统高温固相法制作的锆钛酸铋陶瓷表现出良好的钙钛矿结构， $Ba^{2+}$  参杂的量会轻微影响样品的



**Figure 4.** The variation of normalized imaginary part of impedance ( $Z''/Z''_{\max}$ ) with frequency at different temperatures for the BSZTx ceramics

**图 4.** BSZTx 陶瓷在不同温度下的归一化阻抗虚部  $Z''/Z''_{\max}$  频谱



**Figure 5.** The plot fitted from the imaginary part of impedance ( $Z''/Z''_{\max}$ ) according to the Arrhenius

**图 5.** 阻抗虚部  $Z''/Z''_{\max}$  频谱峰值 Arrhenius 拟合

结构。所有的样品展现出较好的电阻开关效应。开关性能与之前大量报道的薄膜和晶体有着相似的优越性能, 同时具有制作工艺更加简单这一特点。为了证明电阻开关效应是与样品在烧结过程中产生的氧空位有关系的, 我们通过对各样品的阻抗进行拟合分析, 并计算出活化能。得到的所有活化能都在 1 eV 到 2 eV 之间, 进一步确定引起开关效应的根本原因是陶瓷在高温烧结过程中产生了氧空位。锆钛酸锶钽陶瓷的电阻开关效应也为存储器器件的发展提供了更多的探索空间。

## 基金项目

国家自然科学基金资助项目(11574057)。

## 参考文献 (References)

- [1] Lewis, D.L. and Lee, H.H.S. (2009) Architectural Evaluation of 3D Stacked RRAM Caches. *IEEE International Conference on 3D System Integration*, San Francisco, 28-30 September 2009, 1-4. <https://doi.org/10.1109/3dic.2009.5306582>
- [2] 胡舒凯, 俊杰, 周海芳, 张拥军, 方旭东. 忆阻器存储研究与展望[J]. 计算机研究与发展, 2012, 49(s1): 79-84.
- [3] 刘东青, 程海峰, 朱玄, 王楠楠, 张朝阳. 忆阻器及其阻变机理研究进展[J]. 物理学报, 2014, 63(18): 20-28.
- [4] Hickmott, T.W. (1962) Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films. *Journal of Applied Physics*, **33**, 2669-2682. <https://doi.org/10.1063/1.1702530>
- [5] 季振国, 王君杰, 毛启楠, 席俊华. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的制备及其电阻开关特性的研究[J]. 无机材料学报, 2012, 27(3): 323-326.
- [6] 张涛, 徐智谋, 武兴会, 刘斌曷. 室温下制备非晶 ZnO 薄膜及其电阻开关特性研究[J]. 无机材料学报, 2014, 29(11): 1161-1166.
- [7] Kwon, D.H., Kim, K.M., Jang, J.H., Jeon, J.M., Lee, M.H., Kim, G.M., Li, X.S., Park, G.S., Lee, B., Han, S., Kim, M. and Hwang, C.S. (2010) Atomic Structure of Conducting Nanofilaments in TiO<sub>2</sub> Resistive Switching Memory. *Nature Nanotechnology*, **5**, 148-153. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.456>
- [8] Szot, K., Speier, W., Bihlmayer, G. and Waser, R. (2006) Switching the Electrical Resistance of Individual Dislocations in Single-Crystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Nature Materials*, **5**, 312-320. <https://doi.org/10.1038/nmat1614>
- [9] Hirose, S., Nakayama, A. and Niimi, H. (2008) Fabrication and Characterization of Colossal Electroresistance Chip Devices Composed of Polycrystalline Lanthanum-Doped Strontium Titanate and Palladium Electrodes. *Journal of American Ceramic Society*, **91**, 478-484. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02159.x>
- [10] Beck, A., Bednorz, J.G., Gerber, C., Rossel, C. and Widmer, D. (2000) Reproducible Switching Effect in Thin Oxide Films for Memory Applications. *Applied Physics Letters*, **77**, 139-141. <https://doi.org/10.1063/1.126902>
- [11] Scott, J.C. and Bozanno, L.D. (2007) Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials. *Advanced Materials*, **19**, 1452-1463. <https://doi.org/10.1002/adma.200602564>
- [12] Park, J., Kwon, D.H., Park, H., Jung, C.U. and Kim, M. (2014) Role of Oxygen Vacancies in Resistive Switching in Pt/Nb-Doped SrTiO<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, **105**, Article ID: 183103. <https://doi.org/10.1063/1.4901053>
- [13] Jung, C.H., Park, M.K. and Woo, S.I. (2012) Improvement of Oxygen Vacancy Migration through Nb Doping on Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Films for Resistance Switching Random Access Memory Application. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 262107. <https://doi.org/10.1063/1.4730400>
- [14] Lee, S., Lee, J.S., Park, J.B., Kyoung, Y.K., Lee, M.J. and Noh, T.W. (2014) Anomalous Effect Due to Oxygen Vacancy Accumulation Below the Electrode in Bipolar Resistance Switching Pt/Nb: SrTiO<sub>3</sub> Cells. *AIP Advances*, **2**, Article ID: 066103.
- [15] 冯少新, 李宝会, 金庆华, 郭振亚, 丁大同. 金红石结构 TiO<sub>2</sub> 晶体点缺陷形成能的经验途径计算[J]. 物理学报, 2000, 49(7): 1307-1311.
- [16] Pan, F., Chen, C., Wang, Z.S., Yang, Y.C., Yang, J. and Zeng, F. (2010) Nonvolatile Resistive Switching Memories-Characteristics, Mechanisms and Challenges. *Progress in Natural Science*, **20**, 1-15.
- [17] Sawa, A. (2008) Resistive Switching in Transition Metal Oxides. *Materials Today*, **11**, 28-36.
- [18] Wang, X.F., Lu, X.M. and Zhang, C. (2010) Oxygen-Vacancy- Related High-Temperature Dielectric Relaxation in SrTiO<sub>3</sub> Ceramics. *Journal of Applied Physics*, **107**, Article ID: 114101. <https://doi.org/10.1063/1.3430987>
- [19] Singh, G., Tiwari, V.S. and Gupta, P.K. (2010) Role of Oxygen Vacancies on Relaxation and Conduction Behavior of

- KNbO<sub>3</sub> Ceramic. *Journal of Applied Physics*, **107**, Article ID: 064103. <https://doi.org/10.1063/1.3309745>
- [20] Wang, J., Tang, X.G., Chan, H.L.W., Choy, C.L. and Luo, H.S. (2005) Dielectric Relaxation and Electrical Properties of 0.94Pb(Fe<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-0.06PbTiO<sub>3</sub> Single Crystals. *Applied Physics Letters*, **86**, 152907-152909. <https://doi.org/10.1063/1.1901818>
- [21] Steinsvik, S., *et al.* (1997) The Defect Structure of SrFe<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0 - 0.8) Investigated by Electrical Conductivity Measurements and Electron Energy Loss Spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **58**, 969-976.
- [22] Lin, G.C., Liu, H. and Zhang, J.X. (2012) Oxygen Vacancy Relaxation in Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub> Ceramics. *Solid State Phenomena*, **184**, 98-103. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.184.98>
- [23] Liu, L.J., Huang, Y.M., Su, C.X., Fang, L., Wu, M.X., Hu, C.Z. and Fan, H.Q. (2011) Space-Charge Relaxation and Electrical Conduction in K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> at High Temperatures. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **104**, 1047-1051. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6358-4>
- [24] Zhang, T.F., Tang, X.G., Liu, Q.X., Lu, S.G., Jiang, Y.P., Huang, X.X. and Zhou, Q.F. (2014) Oxygen-Vacancy Related Relaxation and Conduction Behavior in (Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics. *AIP Advances*, **4**, Article ID: 107141. <https://doi.org/10.1063/1.4900610>
- [25] Liu, L.J., Huang, Y.M., Li, Y.H., Wu, M.X., Fang, L., Hu, C.Z. and Wang, Y.A. (2012) Oxygen-Vacancy Related High-Temperature Dielectric Relaxation and Electrical Conduction in 0.95K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-0.05BaZrO<sub>3</sub> Ceramic. *Physica B*, **407**, 136-139.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [app@hanspub.org](mailto:app@hanspub.org)