

电致电阻效应及其机理研究

白雪冬

一、电致电阻效应的发现与应用前景

在简单的金属/金属氧化物/金属三明治结构中，研究发现施加电压能够改变器件的电阻，而且这种改变是持久的且是可逆的。通过改变电压的极性或大小，器件可以在两个阻态或多个阻态之间切换，这就是巨电致电阻效应 (CER)，如图 1 所示，在大多数情景下，器件有两个可翻转的阻态。电致电阻的发现可以追溯到 1962 年，当时希克莫特 (T. Hickmott) 在铝/绝缘体/铝三明治结构中发现有电致负电阻效应，即电压引起高电阻态到低电阻态的转变。在此后的六十年代人们相继在其他薄膜器件中发现电致电阻效应，但当时并没有引起更多地关注。直到 2000 年，美国休斯顿大学的研究小组在巨磁阻氧化物 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO) 薄膜中再次发现电致电阻现象，进一步利用脉冲能够实现两个阻态的翻转，而且电阻变化是非易失性的，他们证明了这种效应可以用于非易失存储器，由此引发了电致电阻研究的热潮。同一年，IBM 研究小组发现 SrTiO_3 和 SrZrO_3 薄膜也有这种效应。电致电阻效应的重要性在 2002 年被广泛认识和接受。发现 PCMO 电脉冲诱导电阻转变现象的休斯顿大学研究组联合夏普 (Sharp) 公司一起提出非易失电阻随机存储器 (RRAM) 概念，并开发了基于 PCMO 的非易失电阻随机存储器原型器件。所谓的非易失电阻随机存储器，就是使用电学脉冲擦写阻态，并且断电之后其阻态保持不变，信息由阻态表示：对应双阻态情况，高阻态 (HRS) 对应“0”，低阻态 (LRS) 对应“1”。这样的随机存储器在系统关闭或无电源供应时仍能保持数据信息。当时的原型 RRAM 已具有比闪存快 100 倍的数据读写速度。RRAM 结构简单，一个存储单元可以是一个电阻器和一个二极管 (1R1D)，或者一个电阻器和一个晶体管 (1R1T)，这种简单结构不仅可以提高数据读写速度，还可以提高存储密度。另外，数据擦写的偏压在 1 伏量级，电流可以小到纳安量级，因此功耗也非常小。2008 年英国《自然》杂志上发表了《找回了丢失的忆阻器》论文，推动电致电阻效应研究进入了更深入的层次，RRAM 有望成为下一代非易失存储器。

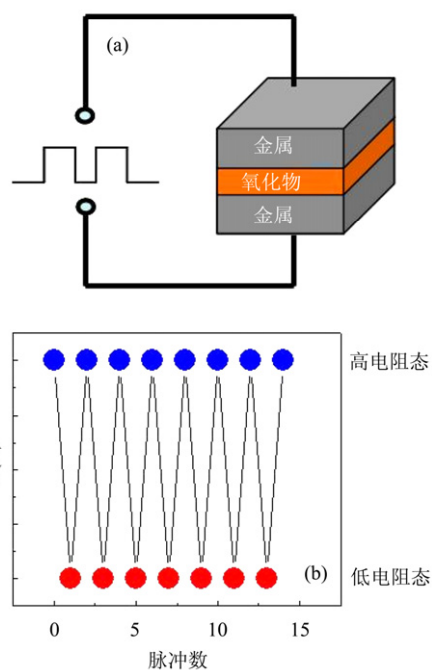


图 1 (a) 金属/氧化物/金属三明治器件结构；
(b) 不同电压脉冲下测量的高电阻态和低电阻态，
两种阻态电阻值可以相差几个数量级

二、电致电阻效应研究的现状

根据电阻转变所表现的电流-电压 (I-V) 曲线的形式，可以将电阻转变分为两类：单极型 (Unipolar) 和双极型 (Bipolar)，如图 2 所示。单极型转变是，从高阻态到低阻态或低阻态到高阻态的转变发生在大小不同但极性一样的偏压，或正或负；双极型转变是，从高阻态到低阻态和低阻态到高阻态的转变偏压极性相反。图 2 中细斜线示意电路处于低阻态即“开”态，粗线示意电路处于高阻态即“关”态。图中的箭头示意扫描偏压和电流的走向。单极型电阻转变器件在正偏压区和负偏压区的工作是对称的，扫描电压从零点开始，如图 2(a) 所示，图中的虚线表示实验中给仪表设定的限制电流值 CC ，以免电流过大使电阻或仪表被烧毁。随着偏压扫描，当电流出现突然跃变达到 CC 值，说明电路被打开，呈现“开”态；对于双极型电阻转变 (图 2(b))，电流-电压曲线构成一个闭合的回滞

循环, 说明在不同的偏压扫描过程分别呈现了高阻态和低阻态。

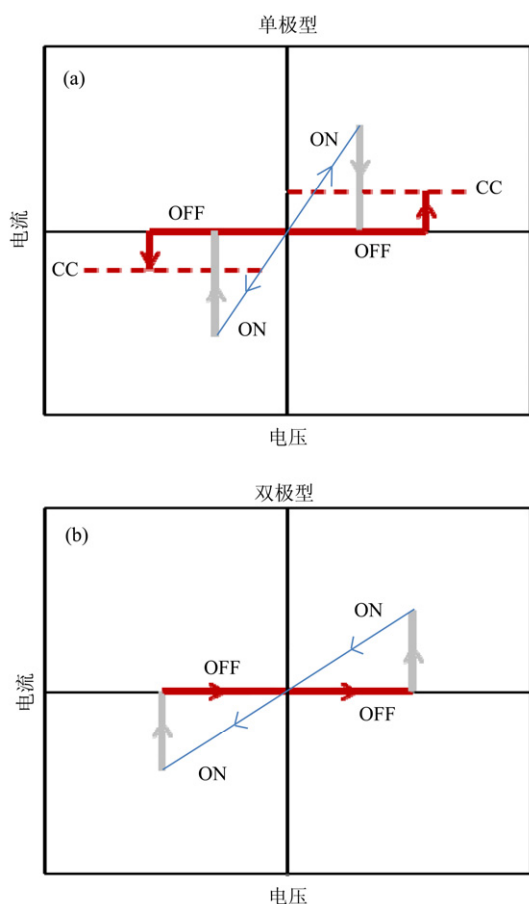


图 2 两种电致电阻效应特征示意图

尽管电致电阻效应的应用潜力巨大, 目前它还没有应用到产业界, 关于电致电阻效应的研究工作主要集中在机理的探索上。过去大量的研究都试图去弄清电场如何引起电阻的改变, 有不少模型被提出来, 但到现在为止还没有共识, 一些模型或现象仍有争议。由于这种三明治薄膜结构微小, 导致电阻改变的区域又在纳米尺度或在表面/界面处, 给机理的研究带来了挑战。目前提出了一些模型, 比如界面处的肖特基模型, 电场导致的晶体缺陷的产生, 载流子的捕获与释放, 极化子的融化与有序电流丝的产生和断裂和氧离子迁移等, 其中导电丝模型提得较多, 低电阻状态可以想象成有一条导电的通道把器件的两个电极联通起来, 而高电阻状态可以认为是这个导电的路径断裂, 所以器件关断, 如图 3 所示。这是一个唯象模型, 用它很容易理解电阻态的转换, 但是, 这种导电通道到底是什么还没

有定论。应该说, 在不同的材料体系中, 这种导电通道可以是不一样的。总之, 虽然电流丝模型目前被很多人采用, 但是唯象的导电丝模型不能告诉我们电阻变化的真正来源, 即微观机制。

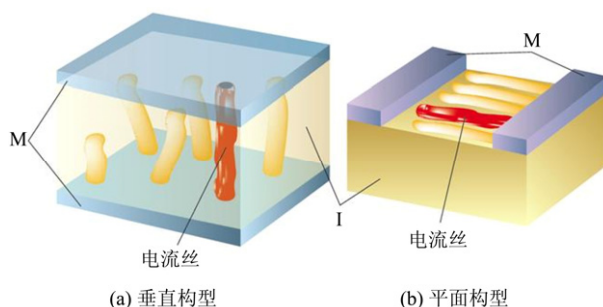


图 3 金属 (M) - 绝缘体 (I) - 金属 (M) 异质结中电流丝结构示意图

三、高分辨实验技术表征电致电阻效应的微观机理

到目前为止, 发现具有电致电阻效应的材料体系基本上是金属氧化物和离子型导体, 因此, 电致电阻效应很可能与氧离子或其他离子电迁移过程有关。下面讲述的是电致电阻效应微观机理研究的新进展, 利用本人所在课题组开发的先进纳米表征技术即扫描隧道显微镜 (STM) 与透射电子显微镜 (TEM) 结合技术 (见中心彩色插页), 原位实时地观察表面/界面离子电迁移过程, 在原子尺度表征和理解电致电阻效应。

1. $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜的电致电阻效应

$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (PCMO) 薄膜器件结构见示意图 4, 底电极为 Pt 金属, 顶电极采用两类金属, 一类是惰性金属如 Pt、Au、Ag 等, 另一类是活性金属

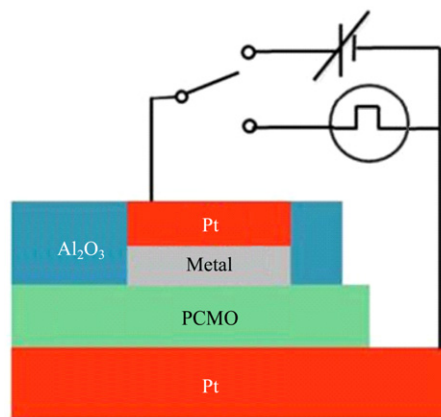


图 4 电致电阻效应测试器件结构图

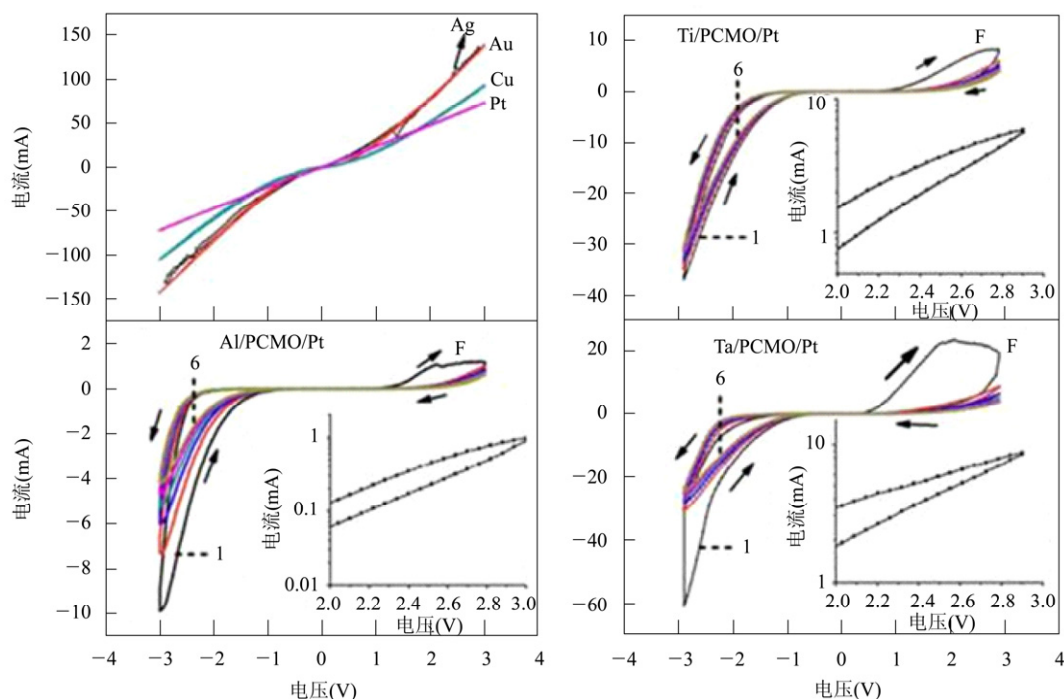


图5 分别为惰性金属/PCMO/Pt、活性金属 (Ti、Al、Ta) /PCMO/Pt 结构的电致电阻效应测试曲线

如 Ti、Al、Ta 等。电致电阻效应测试结果见图 5，对于惰性金属顶电极结构，如图 5 左上图所示，电流-电压曲线呈单调变化，没有表现出电致电阻效应；而对于活性金属顶电极结构，却表现出明显的电致电阻效应。以镀 Ta 电极 PCMO 薄膜器件为例说明，见图 5 右下图所示，电流-电压曲线呈显著的闭合回滞循环特征，即电阻随电压扫描过程出现高阻态和低阻态。

将上述各种金属顶电极界面做成透射电镜截面样品，界面的高分辨结构表征见图 6，对于用 Pt、Au、Ag 等惰性金属制作的顶电极，它们与 PCMO 的界面清晰明锐，没有非晶层形成（图 6 (a)）；而对于用 Ti、Al、Ta 等活性金属制作的顶电极，与 PCMO 界面处均有非晶层形成（图 6 (b) ~ (d)），其厚度在 5 个纳米左右。其原因是，在施加电场时 PCMO 中部分氧离子发生电迁移，从而将活泼的顶电极金属氧化。由此可见，氧离子的电迁移和界面金属的氧化还原过程与 PCMO 电致电阻效应密切相关。

2. Ag_2S 纳米离子导体的电致电阻效应

为了研究硫化银 (Ag_2S) 纳米离子导体的电致阻变效应机理，在透射电镜中构造测量电路，将 Ag_2S 纳米晶黏附在银 (Ag) 丝上，Ag 作为一个施加偏压的电极，金属钨 (W) 针尖作为另一个接地

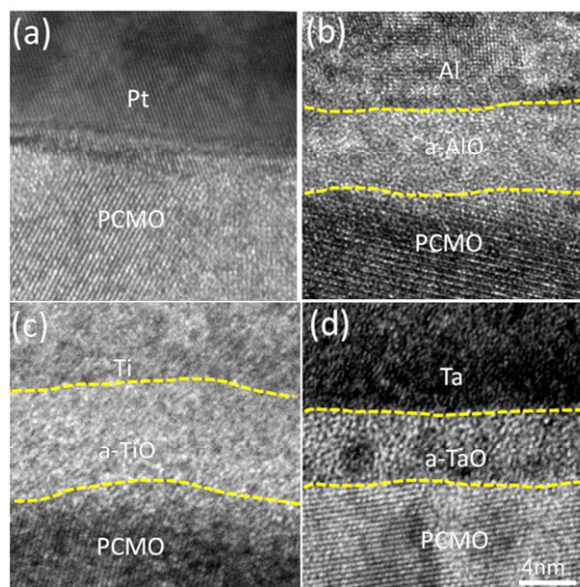


图6 PCMO 薄膜与不同材料顶电极界面的高分辨 TEM 图像，(a) Pt/PCMO；(b) Al/PCMO；(c) Ti/PCMO；(d) Ta/PCMO

电极。在透射电镜中原位观察到 Ag_2S 纳米晶在电场作用下发生绝缘的硫银矿相和导电的辉银矿相之间的结构转变，而且电极界面处发生银的电氧化和还原过程，生成的银离子在电场作用下可以在硫化银中迁移。如图 7 所示，在正、反向偏压下分别在 W 电极界面处发生银析出和回缩现象。通过详细的

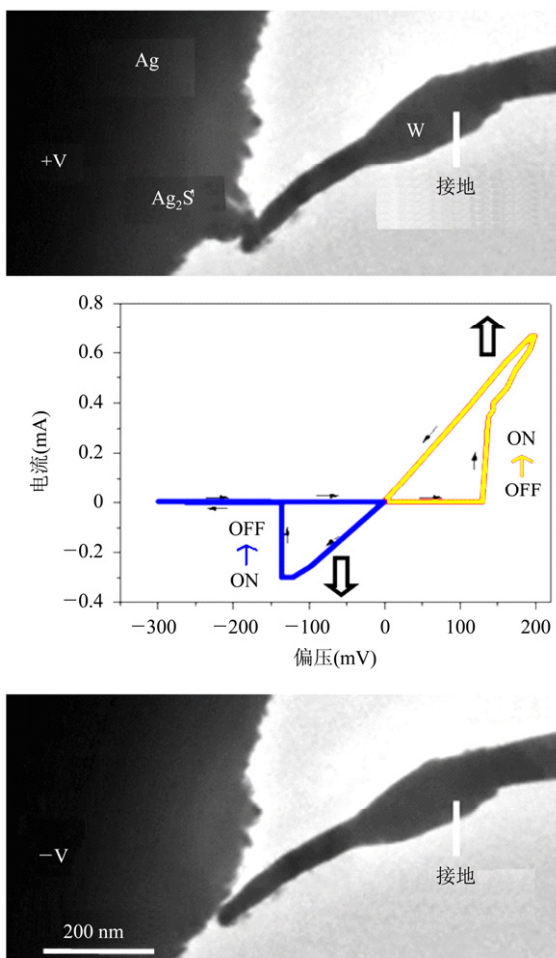


图 7 Ag_2S 纳米离子导体电阻开关过程的原位透射电镜观察

透射电镜结构表征和成分分析，揭示了在正向偏压下辉银矿硫化银相和银颗粒形成导电通道，导致电路呈现“关”到“开”态的转变（图 7 上）；在反向偏压下，银颗粒回缩返回到电极上，断开了电流

通道，导致电路呈现“开”到“关”态的转变（图 7 下）。

四、结束语

电致电阻效应已经被发现 40 年了，但由于现象和过程发生在微小区域，过去长时间内难以可控制地构筑器件和理解其微观物理机制，相关研究一直停滞不前。随着纳米科学技术的发展，设计构筑微小器件甚至控制微观过程成为可能，电致电阻效应这个传统的现象开始激发人们极大的研究热情，也有希望被用来制作下一代电阻随机存储器。目前国际上竞相构筑不同类型的原型器件，试图从微观过程出发理解电致电阻效应的物理机理，并可控地构筑可应用器件。虽然不同的机理模型被提出，但它们仍存在争议，还没有定论。本文报告了利用透射电镜中的原位扫描探针技术，探测电阻开关现象发生时的离子电迁移过程，观察到电致电阻效应与表面/界面离子迁移过程密切相关。在原子尺度原位表征表面/界面离子电迁移过程，可更深入地理解电致电阻效应的机理。此外，氧化物和离子导体材料体系的性质和功能与离子的迁移密切相关，除本文讲述的存储器外，还有传感器、燃料电池、催化和其他强关联电子学器件等，透射电镜中的扫描探针技术使观察和操纵离子进而实现功能调控成为可能。

致谢：本文是在中科院物理研究所高鹏博士、廖昭亮博士和许智博士的论文基础上整理形成的。感谢国家自然科学基金委、科技部、中科院的经费支持。

（中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室 100190）

科苑快讯

褐藻催生电池新技术

锂离子电池往往使用导电的碳电极，然而用硅取代碳的呼声却越来越高。不过其中最大的障碍是硅基电极会很快退化。现在借助一种巨型海藻——褐藻，将可能攻克这一难题。

美国乔治亚理工学院（Georgia Institute of Technology）的科瓦伦科（Igor Kovalenko）和同事已经发布了一种纳米硅粉和藻朊酸盐（褐藻中的一种天然多糖）制成的电极，这种稳定电池的容量是最新型石墨电极的 8 倍。藻朊酸盐比现有技术所用

的塑料更便宜，也更环保。这种长寿命电池无疑将广受笔记本电脑用户的欢迎。



（高凌云编译自 2011 年 11 月《欧洲核子中心快报》）