

SnSe₂ 的忆阻及磁阻效应*何斌¹⁾ 何雄¹⁾ 刘国强¹⁾ 朱璨¹⁾ 王嘉赋²⁾ 孙志刚^{1)†}

1) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

2) (武汉理工大学理学院, 武汉 430070)

(2020年1月28日收到; 2020年3月15日收到修改稿)

忆阻和磁阻效应在当前电子信息存储领域都有着广泛的应用. 近年来, 硫族化合物 SnSe₂ 作为一种同时具有忆阻与磁阻效应的存储材料, 受到广大科研工作者的关注, 该材料的电输运机理的深入探索具有十分重要的意义. 本文采用熔融法结合放电等离子烧结技术成功制备了高纯度的 SnSe₂ 块体材料, 测量了不同温度、不同磁场条件下的电流-电压特性曲线, 系统地研究了其忆阻与磁阻效应. 研究表明: 不同温度下的忆阻特征可被归结为缺陷控制下的空间电荷限制电流效应; 温度降低导致忆阻现象减弱, 这与低温下杂质电离较弱导致可接受注入载流子的缺陷变少从而空间电荷限制电流效应变弱有关. 同时发现, 样品在低温下呈现较大的负磁阻效应, 这是因为在低温下杂质散射占主导作用, 电子在传导时会受到杂质的多重散射导致载流子局域化, 负磁阻效应与磁场对载流子局域化的抑制作用有关; 随着温度升高, 散射机制逐渐由杂质散射转变为晶格散射为主, 负磁阻效应逐渐转变为正磁阻效应.

关键词: 忆阻, 空间电荷限制电流效应, 磁阻, 载流子局域化**PACS:** 73.43.Qt, 73.40.Rw, 85.30.Fg, 72.15.Rn**DOI:** 10.7498/aps.69.20200160

1 引言

忆阻器作为一种基本电路元件, 于 1971 年被 Chua^[1] 首次提出. 迄今为止, 研究人员在越来越多的材料体系 (氧化物、固态电解质、钙钛矿结构材料、有机高分子等各种材料) 中发现了电阻转变行为^[2-5]. 因具有良好可控的电阻转变状态特性, 忆阻器在阻变存储器、非易失性逻辑运算、神经突触仿生等方面有着巨大的应用前景^[6,7]. 磁阻效应在信息存储领域也具有十分重要的研究价值, 基于磁阻效应的磁传感器、计算机硬盘磁头、磁随机存储器等已被广泛应用于计算机技术及其他工业领域^[8,9]. 因此, Prezioso 等^[10] 进一步研究了忆阻与磁阻效应的耦合器件, 这为信息存储器件的多功能化提供

了一条新的途径.

Sn-Se 基化合物在电子器件和传感器等方面具有很好的应用价值^[11-13], 国内外众多科研人员都对这一类材料有着浓厚的研究兴趣; 其中 SnSe₂ 作为同时具有忆阻和磁阻效应的存储材料, 受到科研工作者的广泛关注^[14-17]. 2008 年 Chung 等^[14] 与 Micoulaut 等^[15] 报道了 SnSe₂ 在相变前后巨大的电阻比, 表明 SnSe₂ 在相变存储方面具有一定的应用价值. Wang 等^[16] 随后研究了 SnSe₂ 薄膜相变存储器, 他们发现器件在高电流下的 $I-V$ 曲线具有典型的忆阻特征, 并认为这种电阻转变行为可能来源于焦耳热导致的相变, 因器件的重复性差, 忆阻特征的机理并未进一步挖掘. 2018 年 Lee 等^[17] 发现了薄膜 SnSe₂ 在低温 5 K 与 10 K 附近出现了微弱的负磁阻现象, 并归因于载流子的局域化效应.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11574243, 11174231, 11834012) 和国家重点研发计划 (批准号: 2018YFE0111500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sun_zg@whut.edu.cn

综上所述,目前 SnSe₂ 在信息存储领域上拥有较大的研究潜力,但其忆阻与磁阻效应在机理层面上有待进一步研究,这将为了之后实现更多信息存储的多功能器件建立基础.基于此,本文通过高温熔融法与放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 成功制备了致密度良好的块体 SnSe₂ 样品,系统地研究了其忆阻与磁阻效应.与先前研究工作不同的是,我们发现块体 SnSe₂ 在不同温度下的忆阻特征可被归结为空间电荷限制电流效应 (space charge limiting current effect, SCLC).另外,观察到低温下材料呈现负磁阻效应,随着温度升高负磁阻效应逐渐转变为正磁阻效应,我们认为这和散射机制的转变有关.

2 实验部分

目前 SnSe₂ 的制备方法主要包括:高温熔融法^[18],气相沉积法^[19],磁控溅射法^[20],机械球磨法^[13],溶剂反应法^[16,21]等;其中高温熔融法具有简单方便且产量高等优点,易于后续块体的制备,因此我们的工艺流程主要包括两步,如图 1,首先采用高温熔融法制备 SnSe₂ 粉末,其次通过放电等离子烧结得到致密度良好的块体.原材料选择高纯度 Sn 粉 (纯度 99.9%) 与 Se 粉 (纯度 99.9%),按 1:2 的摩尔比均匀混合至石英管中进行真空密封,在 1273 K 温度下保温 10 h,再以 10 K/min 降至 773 K 并且保温 5 h,最后随炉冷却,得到所需 SnSe₂ 粉体样品.然后,将 SnSe₂ 粉体置于直径 15 mm 的石墨模具中,在 673 K, 60 MPa 条件下进行 SPS 烧结,保温 40 min,获得圆柱形块体样品.

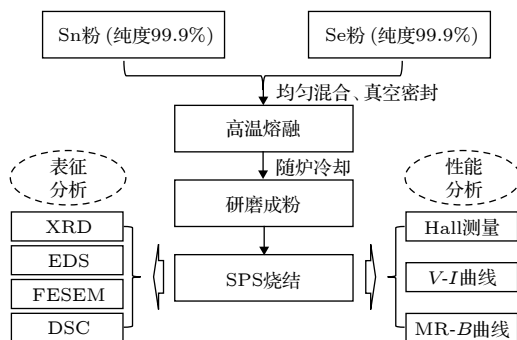


图 1 块体 SnSe₂ 的制备流程

Fig. 1. Preparation processes of the bulk SnSe₂.

采用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD, D8 Advance) 对所得样品进行物相分析,扫描角

度范围为 10°—80°,扫描速率为 4°/min.通过场发射扫描电镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM, SU8020) 对所得块体样品的断面结构进行表征分析.采用电子探针显微分析仪 (electron probe micro-analyze, EPMA, JXA-8230) 中的能谱仪 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 对所得材料的元素实际比例进行表征分析.通过阿基米德排水法测量所得块体样品的密度.

为了研究块体的热稳定性,对块体进行差示扫描量热仪 (TA-DSC2500) 测试,测量温度范围为 223—450 K,升温速率为 10 K/min.采用红外热像仪 (Fluke Ti450),在 285 K 环境温度下测量样品导电过程中的温度变化.

为了将烧结得到的块体制成特定器件,利用线切割机 (STX-202 AQ) 将圆柱状样品切割成特定大小的长方体 (7 mm × 2.5 mm × 2 mm),然后通过高真空电子束蒸镀沉积的方法在长方体两端制备 Cu 金属电极,电极间距为 1 mm,再在 Cu 金属电极上通过导电银浆引出导线,最终得到 Cu/SnSe₂/Cu 器件.电输运测量采用东方晨景低温 Hall 测量系统,其中 Keithley 6220 电流源提供可调直流电流,Keithley 6485 皮安计测量电流,电压由检测电路中的 Keithley 2182A 电压表进行检测,测量温度范围为 10—300 K,测量过程中磁场方向平行样品表面且垂直电流.采用范德堡法获得该材料的电阻率、载流子浓度以及迁移率等一系列半导体参数.

3 结果与讨论

3.1 材料的结构与性质

图 2(a) 为熔融法制备的粉体 XRD 谱图,可知样品的 XRD 特征峰与 JCPDS 数据库里面的 PDF#01-089-2939 标准卡片特征峰符合得很好. SnSe₂ 晶体所属空间群为 *P*-3 \bar{m} 1 ($a = b = 3.81 \text{ \AA}$, $c = 6.14 \text{ \AA}$),从图 2(a) 中可以看到 (001), (002), (003), (004), (005) 等晶面所产生的衍射峰较强,这些衍射峰均属于 [001] 晶面族,但依然还存在一些其他晶面的小峰,这与之前高温熔融法^[22]和溶剂反应法^[21]报道的 XRD 图谱一致.图 2(b) 和图 2(c) 为 SPS 烧结后样品的 FESEM 断面形貌图,从图 2(c) 中可以看出,晶体表面干净且观察不

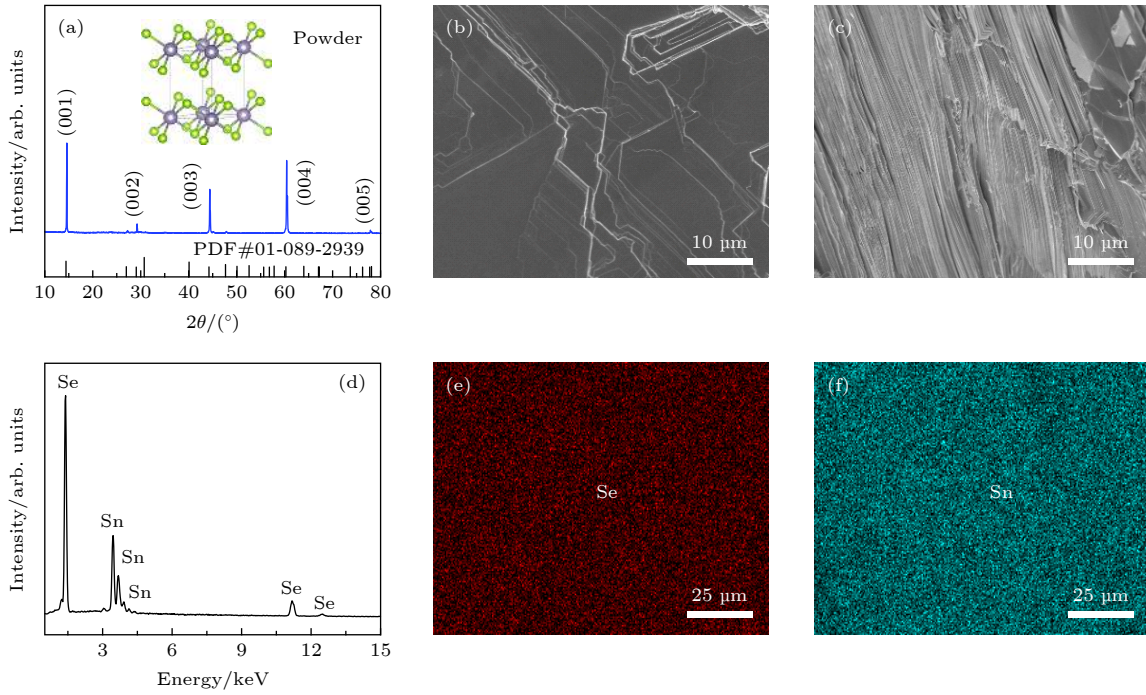


图 2 (a) SnSe₂ 粉体 XRD, 插图为样品的晶体结构; (b) 和 (c) 样品断面 FESEM 图; (d) EDS 能谱图; (e) EDS 面扫 Se 分布图; (f) EDS 面扫 Sn 分布图

Fig. 2. (a) XRD patterns of SnSe₂, the inset is the crystal structure of the SnSe₂; (b) and (c) FESEM images of the fresh fracture surface of SnSe₂ after SPS synthesis; (d) EDS spectrum of SnSe₂; (e) the Se elemental map and (f) the Sn elemental map.

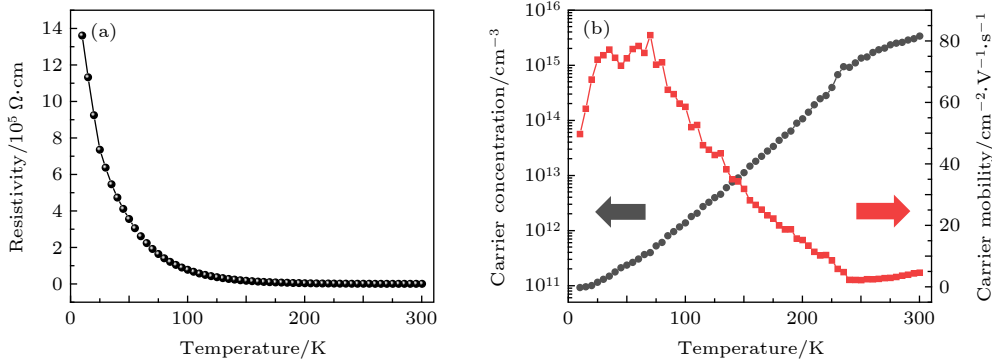


图 3 (a) 10—300 K 下的 $\rho-T$ 曲线; (b) 材料的载流子浓度与迁移率在 10—300 K 下的变化曲线
Fig. 3. Temperature dependence (10–300 K) of the resistivity (a) and carrier concentration and mobility (b).

到明显的杂质颗粒; 另外可以发现样品晶粒呈层片状分布, 这可能与 *P-3ml* 的层状晶体结构以及 SPS 压力烧结有关^[22]. 图 2(d) 的 EDS 结果表明, Sn 与 Se 的原子比为 1.00:1.96, Se 的含量稍小于 SnSe₂ 的化学计量比, 这表明样品中可能存在微量 Se 空位. 通过图 2(e) 和 (f) 的能谱面扫描分析发现, Sn 与 Se 元素分布十分均匀, 进一步说明本文制备得到的样品物相纯度很高. 通过阿基米德排水法测得块体密度为 5.806 g/cm³(理论密度 5.949 g/cm³), 对应致密度 98%, 这高于 Xu 等^[18] 采用等离子活化烧结得到致密度 89% 的块体, 表

明样品经 SPS 烧结后所得块体的致密度很高.

图 3 给出了样品电阻率、载流子浓度和迁移率随温度变化关系图. 如图 3(a) 所示, 该材料的电阻率随着温度升高呈现下降的趋势, 从 10 K 时 $1.36 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 下降至 300 K 时 $481.54 \Omega \cdot \text{cm}$, 呈现出明显的半导体特性. 由图 3(b), 载流子浓度从 10 K 时 $9.22 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 单调升至 300 K 时 $3.42 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 载流子浓度与温度的变化关系可能和 EDS 表征出的微量 Se 空位电离密切相关. 对于迁移率, 在 10 至 70 K 温度范围内, 迁移率随着温度的升高而增大, 从 49.74 升至 $81.95 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 这

是由于在此温度区间内电离杂质散射起主导作用; 当温度在 70 至 300 K 时, 晶格散射起主导作用, 因此随着温度的升高载流子迁移率逐渐下降.

3.2 器件的热稳定性与忆阻现象

图 4 呈现了 Cu/SnSe₂/Cu 器件在恒温 300 K 与 10 K 下的忆阻行为, V - I 曲线通过电流源在扫描范围 (-100 mA \rightarrow 0 \rightarrow 100 mA \rightarrow 0 \rightarrow -100 mA) 下连续扫描三次得到, 电流步进值为 1 mA. 由图 4(a) 可知, 300 K 下正向扫描 (-100 mA \rightarrow 0 \rightarrow 100 mA) 与反向扫描 (100 mA \rightarrow 0 \rightarrow -100 mA) 的 V - I 曲线明显不重合; 对于图 4(b), 10 K 下的正向扫描与反向扫描的 V - I 曲线依然不重合, 但相比 300 K 阻滞现象减弱. 在连续三次循环测量下, 器件展现出完全可重复的忆阻特征.

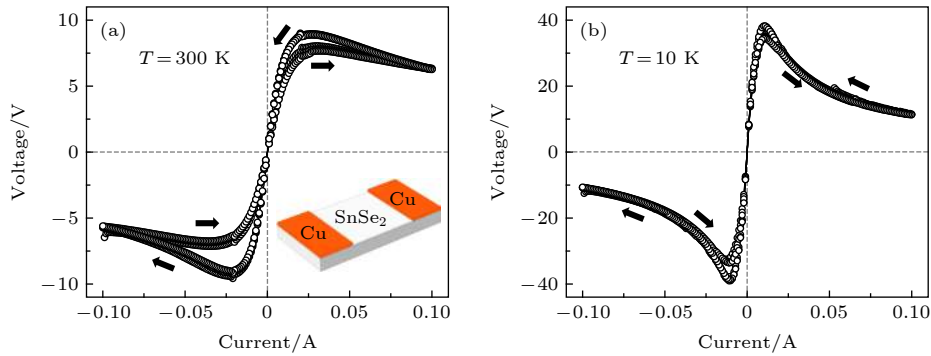


图 4 (a) 300 K 下器件在 -100 mA \rightarrow 0 \rightarrow 100 mA \rightarrow 0 \rightarrow -100 mA 循环 3 次的 V - I 曲线, 插图为器件模型图; (b) 10 K 下器件在 -100 mA \rightarrow 0 \rightarrow 100 mA \rightarrow 0 \rightarrow -100 mA 循环 3 次的 V - I 曲线

Fig. 4. (a) V - I characteristic curves of SnSe₂ with current sweep as -100 mA \rightarrow 0 \rightarrow 100 mA \rightarrow 0 \rightarrow -100 mA for 3 times at 300 K, the inset shows the schematic of the device; (b) V - I characteristic curves of SnSe₂ with current sweep as -100 mA \rightarrow 0 \rightarrow 100 mA \rightarrow 0 \rightarrow -100 mA for 3 times at 10 K.

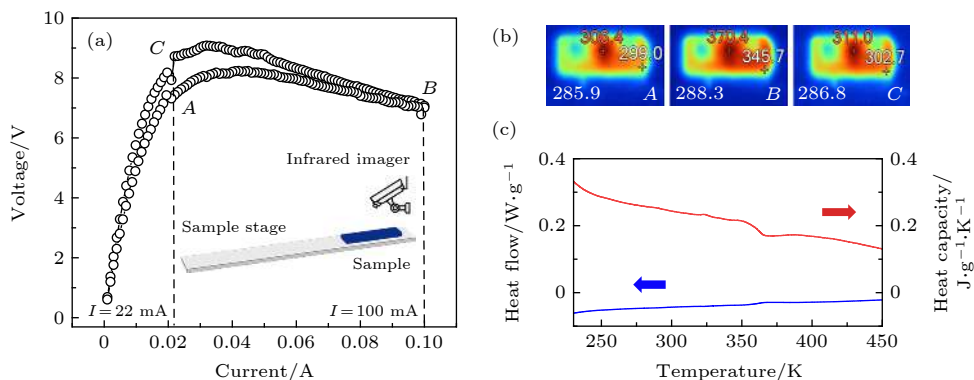


图 5 (a) 在环境温度 285 K 下 (0 mA \rightarrow 100 mA \rightarrow 0 mA) 的 V - I 循环图, 插图为器件未控温直接与空气进行热交换的红外测试示意图; (b) 样品在 (a) 中 A, B, C 点时的温度分布; (c) SnSe₂ 的 DSC 曲线

Fig. 5. (a) V - I characteristic curves of SnSe₂ in current sweep as 0 mA \rightarrow 100 mA \rightarrow 0 mA at ambient temperature 285 K, the inset shows the ultrared detection diagram of the device directly exchanging heat with air; (b) temperature distribution maps of the sample at temperature points A, B and C in (a); (c) the DSC curves of SnSe₂.

至今硫族化合物阻变机理一般包括: 固态电解质 GeS_x^[23-25], Ag₂S^[26,27], AgGeSe^[28] 中导电丝的形成与断裂; Ge₂Sb₂Te₅^[29], Bi₂Te₃^[30] 因相变引起的阻值转变; Ge₂Sb₂Te₅^[31] 中基于空间电荷限制电流效应的忆阻特征等. 本文所得 V - I 特性曲线零点附近表现为线性过原点, 表明电极接触是欧姆接触, 因此可以排除结效应; 同时 V - I 曲线中并未出现任何电压跳变的现象, 也可进一步排除导电丝机理的影响. 综上所述, V - I 曲线所展示的电阻转变有可能来源于相变或某种电荷输运行为.

为了排除相变的影响, 首先将器件置于空气中, 利用红外成像仪观察在未控温条件下的一个电流循环过程 (0 mA \rightarrow 100 mA \rightarrow 0 mA) 中的温度变化. 如图 5(a), (b), 通过红外成像仪的温度分布图, 可以看到在转变点 A ($I = 22$ mA), 样品最大温

度为 306.4 K; 当达到最大电流 B 点 ($I = 100$ mA) 时, 最大温度 370.4 K; 当电流降至转变点 C ($I = 22$ mA) 时, 样品最大温度为 311 K. 可以发现 A 点与 C 点样品温度几乎相同, 这表明器件的散热性能良好, 测量过程中没有热累积产生.

通过 DSC 可以进一步判断材料在一定温度范围内是否发生相变. 如图 5(c), 在 223—450 K 范围内, 并无明显的吸热与放热峰出现, 这与 Xu 等^[18] 用高温熔融法得到块体 SnSe_2 的 DSC 数据一致, 同时 SnSe_2 的比热也与文献^[32,33] 报道的基本一致, 说明 SnSe_2 在 450 K 下热稳定性良好且无其他相存在. 故当器件即使处于未控温的条件下, 在一个导电循环中样品也不会发生相变; 而当器件处于控温状态, 样品台对器件进行了严格的温控, 在恒温 300 K 与 10 K 依然出现了和图 5(a) 一致的忆阻特征, 这意味着忆阻现象不是由于温度变化导致的. 因此, 虽然 Wang 等^[16] 在厚度为纳米级别的薄膜器件中发现忆阻现象可能来源于焦耳热导致的相变, 但对于本文中厚度为毫米级别的块体, 由以上实验可知, 本文器件表现的忆阻特征不会由于相变引起的; 同时与上述薄膜器件观察到的忆阻现象相比, 本文的捏滞现象较弱, 这很可能取决于两者不同的器件结构和忆阻机理.

根据上述分析可知, 排除了忆阻特征来源于界面结效应、相变以及导电丝通道等因素, 那么忆阻特征很可能是由载流子内部电荷输运导致. 材料内载流子输运过程一般包括^[31,34]: 欧姆导电 ($I \propto V$), 热离子发射机制 ($\lg(I/T^2) \propto V^{0.5}$), 隧穿机制 ($\lg(I/V^2) \propto V^{-1}$), 弗兰克发射效应 ($\lg(I/V) \propto V^{0.5}$) 以及空间电荷限制电流效应等. 一般认为材料中若存在可捕获载流子的缺陷, 则电流可受缺陷控制, 如 Du 等^[35] 认为 TiO_2 薄膜中的氧空位是电阻转变的来源, Chen 等^[36] 认为 SrTiO_3 中集中分布的氧空位可以形成捕获层来捕获电子. 据 EDS 分析结果, SnSe_2 中存在微量的 Se 空位缺陷, 这可以作为接受注入载流子的载体, 因此忆阻特征很有可能是由 Se 空位缺陷控制下的 SCLC 导电机制引起. 对于单极性载流子的 SCLC 输运过程可以用以下方程表达^[34,37,38]:

$$\lg I = k + (m + 1) \lg V, \quad (1)$$

其中 k 值由材料本身的能带结构、内部缺陷的分布、载流子的迁移率与浓度以及自身温度等相关因

素决定; $m + 1$ 则反映了缺陷控制下的 SCLC 效应中不同导电阶段.

图 6 给出了 300 与 10 K 下第二次循环的正负偏压下 $\lg V$ - $\lg I$ 曲线可以分为 ab , bc , cd , de , ef 以及 fg 等 6 段. 对于图 6(a) 中 300 K 下的负向偏压区域, 当 ab 段的外加电压小于转变电压 V_{on} , 材料内部自身载流子浓度远大于注入载流子浓度, 电学上表现为欧姆导电形式, 对应于图中 $\lg V$ - $\lg I$ 曲线斜率为 0.92. 当外加电压大于转变电压 V_{on} , 对于 bc 段, 注入载流子输运时间小于介电弛豫时间, 材料内部缺陷可被 Cu 电极的载流子注入填充^[31,34], 此时总电流由注入载流子形成的电流与材料内部载流子漂移运动共同组成, 因此电学特征偏离欧姆导电, 对应于图中 $\lg V$ - $\lg I$ 曲线斜率为 0.33. 当外加电压进一步增加至 V_{TFL} , 这一过程称为多陷阱填充过程 (trap-filled limit region)^[31,38–40]. 从能带结构上来看^[34], 最初费米能级位于陷阱能级以上, 随着偏压的增加, 准费米能级逐渐向导带移动, 并与大量陷阱分布区域相交, 此时 SCLC 表现为由单陷阱填充转变为大量陷阱填充. 当外加电压达到多陷阱填充电压 V_{TFL} , 被缺陷捕获的注入载流子将急剧增多, 导致总电流急剧增加; 对于恒流源器件两端电压会急剧变小, 对应于图中负微分电阻区域 cd 与 de 段, $\lg V$ - $\lg I$ 曲线斜率分别为 -0.33 和 -0.11 ; 当一直施加这一方向偏压时, 缺陷进一步填充, 导致 de 段所需电压将小于 cd , 曲线不会完全重合. 最终, 对于 ef 段, 材料内部缺陷被完全填充, 材料内部的空间电荷将限制外部载流子的继续注入, 此时电学特性遵循 Child law ($J \sim V^2$), 对应于图 6(a) 中 $\lg V$ - $\lg I$ 曲线斜率为 0.47. 当外加电压小于转变电压时 V_{on} , 对于 fg 段, 电学上重新表现为欧姆导电形式, 此时对应于 $\lg V$ - $\lg I$ 曲线斜率为 0.90.

对于如图 6(b) 中的正向偏压区域, 保持着与负向偏压区域较好的对称性. 载流子输运过程主要包括: 由 ab 段欧姆导电 (斜率为 0.87) \rightarrow bc 段偏离欧姆导电, 反向注入的载流子开始填充 (斜率为 0.3) \rightarrow ce 阶段多陷阱填充 (负微分电阻区域) \rightarrow 最终, 在 ef 段陷阱完全填充符合 Child law (斜率为 0.50) \rightarrow gf 段欧姆导电 (斜率为 0.95).

对于 10 K 下的 V - I 曲线, 其 $\lg V$ - $\lg I$ 曲线如图 6(c) 与图 6(d) 所示, 曲线依然可以分为 ab 段 (欧姆导电) \rightarrow bc 段 (单缺陷填充) \rightarrow cd 与 de 段

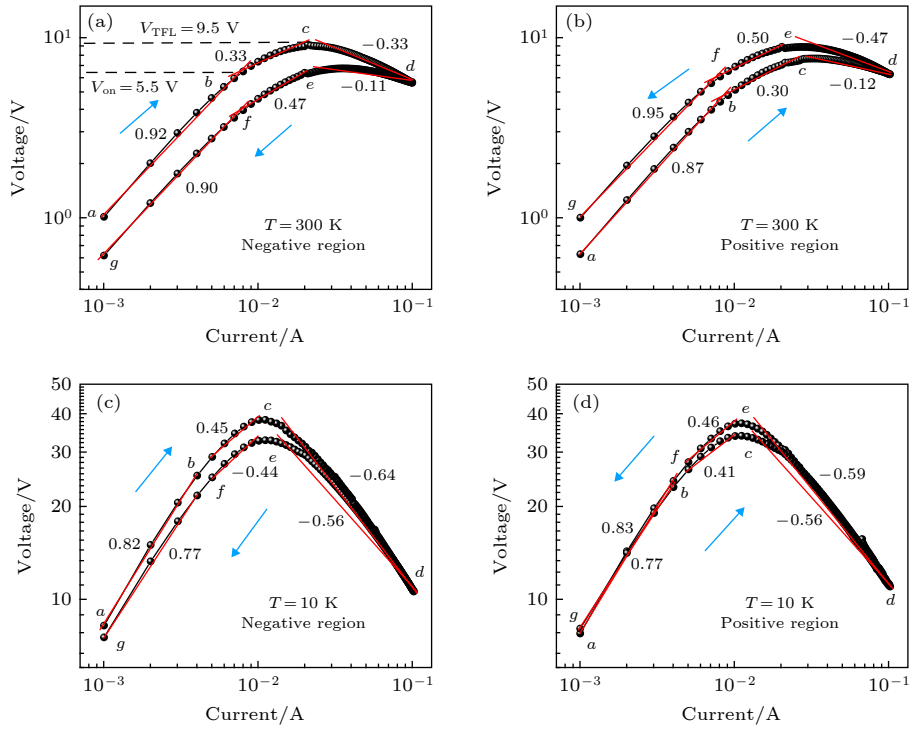


图 6 在 300 K 负向偏压下 (a) 和正向偏压下 (b) 的 $\lg V\text{-}\lg I$ 图; 在 10 K 负向偏压下 (c) 和正向偏压下 (d) 的 $\lg V\text{-}\lg I$ 图
 Fig. 6. $\lg V\text{-}\lg I$ curves in negative bias region (a) and positive bias region (b) at 300 K, respectively; $\lg V\text{-}\lg I$ curves in in negative bias region (c) and positive bias region (d) at 10 K, respectively.

(多缺陷填充) $\rightarrow ef$ 段 (Child law) $\rightarrow fg$ 段 (欧姆导电). 但显然正向扫描与反向扫描所得的 $V\text{-}I$ 曲线已经接近重合, 忆阻现象减弱. 我们认为这是因为温度降低导致杂质电离减少, 材料内部可以捕获载流子的 Se 空位减少, 因此由缺陷控制下的 SCLC 导电机制下忆阻现象减弱. 同时可以发现在曲线的 cd 与 de 段, 10 K 下负微分区域曲线斜率明显大于 300 K 下的曲线斜率, 这意味着 10 K 时负微分电阻转变更为剧烈; 这是因为随着温度降低材料内部载流子大量减少. 在多缺陷填充区域, 10 K 下的注入载流子浓度与材料本征载流子浓度的比值要远大于 300 K 下的比值, 因此 10 K 下注入载流子引发的负微分电阻现象更加明显.

3.3 磁阻效应

图 7 分别给出了器件在不同温度与磁场下的 $V\text{-}I$ 特性曲线以及相应的 $\lg V\text{-}\lg I$ 曲线. 对于图 7(a) 与图 7(b), 在 300 K 时, 不同磁场下 $V\text{-}I$ 曲线接近重合, 表明电输运行为受磁场影响较小; 从对数坐标中可以进一步发现, 随着磁场的增加电阻上升, 显示出微弱的正磁阻效应. 对于图 7(c) 与图 7(d), 在 200 K 时, 随着磁场的增加, $V\text{-}I$ 曲线的变化依

然不明显, 不同磁场下的 $V\text{-}I$ 曲线几乎重合. 对于图 7(e) 与图 7(f), 在 100 K 时, 磁场的增加使得 $V\text{-}I$ 曲线中相同电流下的电压下降, 呈现出有规律的负磁阻效应; 从对数坐标系中可以更明显观察到负磁阻效应, 但同时也发现不同电流下的负磁阻大小不同. 对于图 7(g) 和图 7(h), 当温度下降至 10 K, 电输运过程整体保持着与 100 K 下相似的特征, 随着磁场增加电阻下降, 呈现明显的负磁阻效应.

为了研究 $V\text{-}I$ 曲线中不同区域下磁场对电输运过程的影响, 将不同温度下的对数坐标系分为欧姆导电区域 AB 、单缺陷填充区域 BC 和多缺陷填充区域 CD 三个阶段. 对于图 7(b), 300 K 时材料在三个输运阶段都表现为正磁阻效应, 我们认为当载流子主要受到晶格散射作用, 不同速度下的载流子在外电场作用下沿着电场线运动 (如图 8(a)); 而施加磁场后载流子在洛伦兹力下做螺旋运动导致散射概率增大, 同时由于载流子速度的统计分布, 某一速度 v_1 的载流子与霍尔电场平衡, 较小速度 v_2 与较大速度 v_3 的载流子偏向两侧 (如图 8(b)), 最终在磁场作用下, 载流子迁移率降低同时沿外电场方向运动的载流子数量减少, 导致正磁阻效应. 从 100 K 与 10 K 的 $V\text{-}I$ 曲线 (图 7(f) 和图 7(h)),

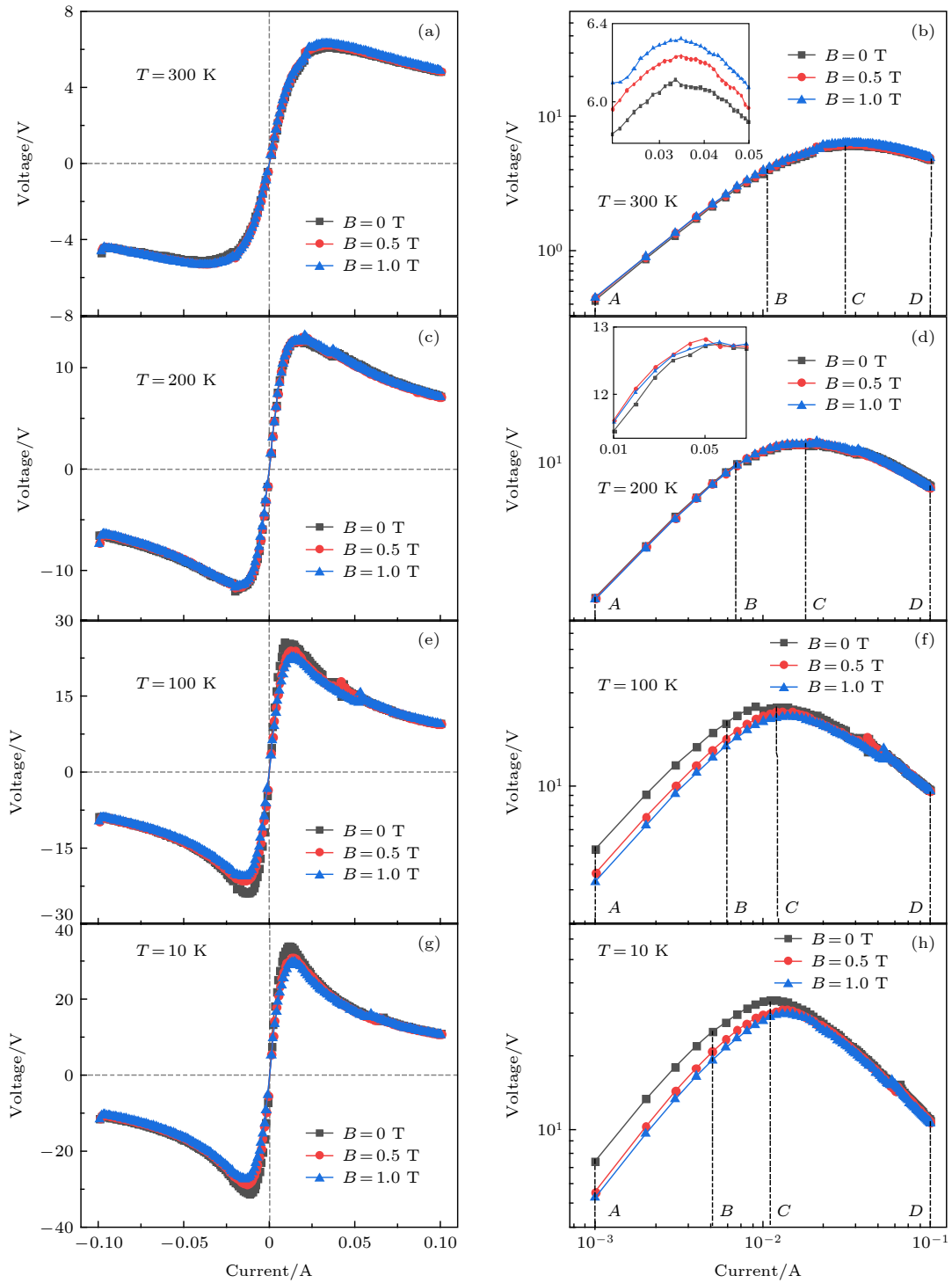


图 7 不同磁场下的 V - I 曲线 (a) 300 K; (c) 200 K; (e) 100 K; (g) 10 K; 不同磁场下 $\lg V$ - $\lg I$ 曲线 (b) 300 K; (d) 200 K; (f) 100 K; (h) 10 K; 图 (b) 和图 (d) 中插图为曲线的局部放大图

Fig. 7. V - I characteristic curves under different magnetic fields at 300 K (a), 200 K (c), 100 K (e) and 10 K (g), respectively; $\lg V$ - $\lg I$ characteristic curves under different magnetic fields at 300 K (b), 200 K (d), 100 K (f) and 10 K (h), respectively. The insets in (b) and (d) show the magnified parts of curves.

可以发现在低温时欧姆导电区域 AB 负磁阻效应最为明显. 当杂质散射占主导作用时, 载流子在传导时会受到 Se 空位多重散射, 而多重散射增加了背散射概率 (如图 8(c)), 导致载流子易局域在

Se 空位周围; Zhang 等^[41] 在 GeSb_2Te_4 中也发现电子局域化可源于晶格中空位的无序分布. 而磁场导致的电子波函数相位偏移则会抑制载流子在传导过程中受到的相干背散射, 如图 8(d), 施加磁场

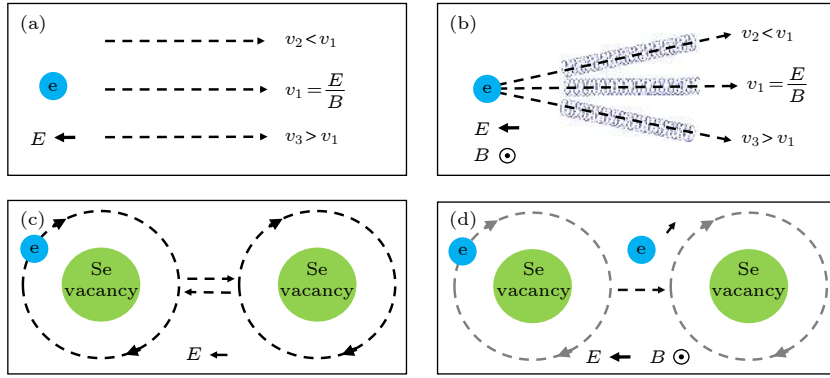


图 8 (a) 晶格散射主导下的电子运输过程; (b) 磁场对晶格散射主导的电子运动过程影响; (c) 杂质散射主导的电子局域化行为; (d) 磁场对杂质散射时的电子局域化抑制行为

Fig. 8. (a) Electron motion process dominated by lattice scattering; (b) influence of magnetic field on the electron motion process dominated by lattice scattering; (c) electron localization process dominated by impurity scattering; (d) influence of magnetic field on the electron localization process dominated by impurity scattering.

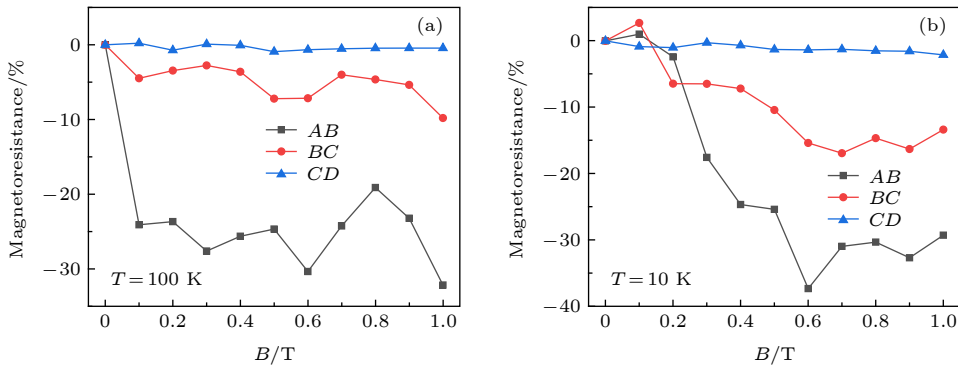


图 9 (a) 100 K 不同区域下 MR-B 曲线; (b) 10 K 不同区域下 MR-B 曲线

Fig. 9. (a) MR-B curves in different regions at 100 K; (b) MR-B curves in different regions at 10 K.

后沿着外电场方向自由运动的电子概率增加, 减弱了局域化效应从而造成负磁阻现象. 在单缺陷填充区域 BC, 少量 Se 空位被注入载流子填充, 载流子受到的杂质散射减少, 磁场对载流子受到的多重散射抑制作用下降, 负磁阻效应减弱. 当电流进一步增大至多缺陷填充区域 CD, 材料内部大量 Se 空位都已被注入载流子填充, 载流子局域化消失, 因此在这一区域负磁阻很小.

为了进一步的确定在 100 K 与 10 K 下不同导电阶段负磁阻随磁场的变化关系, 通过下列公式计算了磁阻大小:

$$MR = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}, \quad (2)$$

其中 $R(B)$ 为磁场下的电阻, $R(0)$ 为无磁场影响下的电阻, MR 为磁阻大小, 如图 9 所示, 给出了不同区域下磁阻大小随磁场的变化关系.

比较 100 K 与 10 K 下的 AB, BC 和 CD 区域

的负磁阻大小, 可以明显发现随着外界载流子注入, 负磁阻逐渐变小, 多缺陷填充区域 CD 磁阻几乎可以忽略. 在欧姆导电区 AB, 随着温度从 100 K 降低至 10 K, 负磁阻进一步增大; 这是因为在 10 K 时材料体内载流子浓度比 100 K 时更低, 加强了载流子局域化, 此时磁场对局域化的抑制效果更加明显. 在 10 K 和 0.6 T 附近可以得到-37% 的负磁阻, 远大于 Lee 等^[17] 报道的 SnSe₂ 在 5 K 和 9 T 附近得到约-1% 的负磁阻. 这是因为 Lee 等研究的 SnSe₂ 薄膜是无掺杂单晶, 电子局域化效应很弱, 导致磁场影响较小; 这里较大的负磁阻效应则很有可能来源于材料内部 Se 空位的无序分布.

4 结 论

本文成功制备了 SnSe₂ 块体, 并系统研究了不同温度与磁场下样品的输运性质. 研究表明, 不同温度下的忆阻特征可被归结为空间电荷限制电流

效应; 随着温度降低至 10 K 忆阻现象减弱, 这是由于低温下杂质减少导致可接受注入载流子的 Se 空位缺陷变少, 从而由缺陷主导的空间电荷限制电流效应变弱. 在不同温度的磁阻测量中, 在 10 K 和 0.6 T 附近可以得到-37% 的负磁阻, 这可能是由于材料中 Se 空位的无序分布导致了载流子较强的局域化, 而磁场抑制了载流子的局域化导致了负磁阻现象; 随着温度升高至 300 K 附近, 晶格散射占主导作用, 负磁阻效应逐渐转变为室温时的正磁阻效应.

参考文献

- [1] Chua L 1971 *IEEE Trans. Circuit Theory* **18** 507
- [2] Sawa A 2008 *Mater. Today* **11** 28
- [3] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [4] Segui Y, Ai B, Carchano H 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 140
- [5] Scott J C, Bozano L D 2007 *Adv. Mater.* **19** 1452
- [6] Miu X S, Li W, Sun H J, Xue K H 2018 *Introduction to memristor* (Beijing: Science Press) pp14–20 (in Chinese) [缪向水, 李炜, 孙华军, 薛堪豪 2018 忆阻器导论 (北京: 科学出版社) 第14—20页]
- [7] 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]
- [8] Windeln J, Bram C, Eckes H L, Hammel D, Huth J, Marien J, Röhl H, Schug C, Wahl M, Wienss A 2001 *Appl. Surf. Sci.* **179** 167
- [9] Han X F 2014 *Introduction to Spintronics* (Beijing: Science Press) pp13–20 (in Chinese) [韩秀峰 2014 自旋电子学导论 (北京: 科学出版社) 第13—20页]
- [10] Prezioso M, Riminucci A, Graziosi P, Bergenti I, Rakshit R, Cecchini R, Vianelli A, Borgatti F, Haag N, Willis M, Drew A J, Gillin W P, Dediu V A 2013 *Adv. Mater.* **25** 534
- [11] Tang Y, Li D C, Chen Z, Deng S P, Sun L Q, Liu W T, Shen L X, Deng S K 2018 *Chin. Phys. B* **27** 118105
- [12] Liu C Y, Miao L, Wang X Y, Wu S H, Zheng Y Y, Deng Z Y, Chen Y L, Wang G W, Zhou X Y 2018 *Chin. Phys. B* **27** 047211
- [13] Borges Z V, Poffo C M, de Lima J C, de Souza S M, Triches D M, Nogueira T P O, Manzato L, de Biasi R S 2016 *Mater. Chem. Phys.* **169** 47
- [14] Chung K M, Wamwangi D, Woda M, Wuttig M, Bensch W 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 083523
- [15] Micoulaut M, Welnic W, Wuttig M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 224209
- [16] Wang R Y, Caldwell M A, Jeyasingh R G D, Aloni S, Shelby R M, Wong H S P, Milliron D J 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 113506
- [17] Lee S, Lee Y T, Park S G, Lee K H, Kim S W, Hwang D K, Lee K 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1700563
- [18] Xu P P, Fu T Z, Xin J Z, Liu Y T, Ying P J, Zhao X B, Pan H G, Zhu T J 2017 *Sci. Bull.* **62** 1663
- [19] Zhou X, Gan L, Tian W M, Zhang Q, Jin S Y, Li H Q, Bando Y, Golberg D, Zhai T Y 2015 *Adv. Mater.* **27** 8035
- [20] Fernandes P A, Sousa M G, Salome P M P, Leitao J P, da Cunha A F 2013 *Crystengcomm* **15** 10278
- [21] Saha S, Banik A, Biswas K 2016 *Chem. Eur. J.* **22** 15634
- [22] Shu Y J, Su X L, Xie H Y, Zheng G, Liu W, Yan Y G, Luo T T, Yang X, Yang D W, Uher C, Tang X F 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 15793
- [23] Jameson J R, Gilbert N, Koushan F, Saenz J, Wang J, Hollmer S, Kozicki M N 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 063506
- [24] van den Hurk J, Havel V, Linn E, Waser R, Valov I 2013 *Sci. Rep.* **3** 2856
- [25] van den Hurk J, Dippel A C, Cho D Y, Straquadine J, Breuer U, Walter P, Waser R, Valov I 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 18217
- [26] Hasegawa T, Terabe K, Nakayama T, Aono M 2005 *Nature* **433** 47
- [27] Ohno T, Hasegawa T, Nayak A, Tsuruoka T, Gimzewski J K, Aono M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 203108
- [28] Zhang J J, Sun H J, Li Y, Wang Q, Xu X H, Miao X S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 183513
- [29] Wuttig M, Yamada N 2007 *Nat. Mater.* **6** 824
- [30] Han N, Kim S I, Yang J D, Lee K, Sohn H, So H M, Ahn C W, Yoo K H 2011 *Adv. Mater.* **23** 1871
- [31] Li Y, Zhong Y P, Zhang J J, Xu X H, Wang Q, Xu L, Sun H J, Miao X S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 043501
- [32] Wiedemeier H, Pultz G, Gaur U, Wunderlich B 1981 *Thermochim. Acta* **43** 297
- [33] Lagnier R, Ayache C, Harbec J Y, Jandl S, Jay-Gerin J P 1983 *Solid State Commun.* **48** 65
- [34] Shang D S, Wang Q, Chen L D, Dong R, Li X M, Zhang W Q 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245427
- [35] Du Y M, Pan H, Wang S J, Wu T, Feng Y P, Pan J S, Wee A T S 2012 *Acs Nano* **6** 2517
- [36] Chen X G, Ma X B, Yang Y B, Chen L P, Xiong G C, Lian G J, Yang Y C, Yang J B 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 122102
- [37] Mark P, Helfrich W 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 205
- [38] Montero J M, Bisquert J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 327
- [39] Lampert M A 1956 *Phys. Rev.* **103** 1648
- [40] Kytin V, Dittrich T, Koch F, Lebedev E 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 108
- [41] Zhang W, Thiess A, Zalden P, Zeller R, Dederichs P H, Raty J Y, Wuttig M, Bluegel S, Mazzarello R 2012 *Nat. Mater.* **11** 952

Memristive and magnetoresistance effects of SnSe₂*

He Bin¹⁾ He Xiong¹⁾ Liu Guo-Qiang¹⁾ Zhu Can¹⁾
Wang Jia-Fu²⁾ Sun Zhi-Gang^{1)†}

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

2) (*School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(Received 28 January 2020; revised manuscript received 15 March 2020)

Abstract

Memristor and magnetoresistance (MR) are widely used in the field of information storage. In recent years, SnSe₂, as an information storage material with both memristor and MR effects, has received a lot of attention of the researchers. It is of great significance to further explore its electrical transport mechanism. In this paper, the high-purity bulk SnSe₂ samples are prepared by melting method together with spark plasma sintering. The V - I curves are measured under different temperatures and magnetic fields. The memristive and MR effect of SnSe₂ are systematically investigated. After the memristive characteristics are excluded from interfacial junction effect, phase transition and conductive wire channels, the memristive effect at different temperatures is attributed to the space charge limiting current effect under defect control. Under low electric field conditions, the internal carrier concentration of material is much higher than the injected carrier concentration and the V - I curve obeys ohmic conduction. When the voltage increases to the switching voltage V_{on} , the internal defects of the material are filled with the injected carriers as the transport time of the injected carrier is less than the dielectric relaxation time, and the V - I curves deviate from ohmic conductivity. When the voltage reaches the transition voltage V_{TFL} , the injected carrier increases exponentially, and the V - I curve presents negative differential phenomenon. Finally, the space charge inside the material will limit the further injection of external carriers, and the V - I curve follows the Child law. As the temperature decreases to 10 K, the memristive phenomenon weakens because a large number of defects for accepting the injected carriers are reduced due to the decrease of impurity ionization at low temperatures. At the same time, the sample exhibits a large negative MR at 10 K and 100 K. When impurity scattering predominates, the electrons will be subjected to multiple scattering by the impurities, resulting in localization of carriers. The negative MR effect is related to the inhibition of the carrier localization by the magnetic field. In our work, a large negative MR of about -37% at 0.6 T and 10 K are obtained, which is likely to originate from the disordered distribution of Se vacancy in the material. With the increase of temperature, the scattering mechanism gradually evolves from the impurity scattering into the lattice scattering, and the negative MR effect gradually develops into the positive MR effect.

Keywords: memristive effect, space charge limiting current effect, magnetoresistance effect, carrier localization

PACS: 73.43.Qt, 73.40.Rw, 85.30.Fg, 72.15.Rn

DOI: 10.7498/aps.69.20200160

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574243, 11174231, 11834012) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFE0111500).

† Corresponding author. E-mail: sun_zg@whut.edu.cn