论 文

溶液法制备ZnO纳米微粒薄膜的低压电阻开关特性

李鲁涛, 张婷, 魏明龙, 孟祥申, 邱晓燕*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*联系人, E-mail: qxy2001@swu.edu.cn

收稿日期: 2017-05-23; 接受日期: 2017-07-04; 网络出版日期: 2017-08-31

国家自然科学基金(编号: 11274257)、重庆市自然科学基金(编号: cstc2014jcyjA0029)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: XDJK2017D139)资助

摘要 电阻开关随机存储器是一种有望应用于下一代非易失性存储器的新型存储器件, 而ZnO是一种可应用于低电压低能耗电阻开关随机存储器的过渡金属氧化物. 我们利用溶液法在40°C低温下制备获得粒径约为7–10 nm的ZnO纳米微粒, 然后在优化制备条件下旋涂获得表面平整致密的n型ZnO纳米微粒薄膜. 利用紫外-可见光吸收谱推算出ZnO纳米微粒薄膜的光学带隙宽度约为3.34 eV. ITO/ZnO/Al电容器结构的电流-电压曲线具有优良的双极性电阻开关特性: 置/复位电压低至 ± 0.2 V; 在0.18 V的读取电压下可获得大于100的高/低电阻值比. 电场作用下薄膜中ZnO分子发生电化学还原/氧化反应, 导致薄膜中富余Zn原子组成的导电细丝周期性导通/截断, 从而使得ZnO薄膜表现出电阻开关特性.

关键词 溶液法, ZnO纳米微粒薄膜, 电阻开关特性**PACS:** 73.61.Ga, 81.07.Bc, 81.20.Fw

为了满足现代社会对非易失性存储器件小型化和大容量存储的要求, 存储器的集成度不断提高, 但随着器件尺寸的不断减小, 导致存储电荷的隧穿效应越来越严重, 这直接降低了存储器件保存数据的可靠性^[1]. 人们在不断探索新一代存储器件的过程中, 先后研发了铁电场效应管存储器、自旋磁矩随机存储器、相变存储器和电阻开关随机存储器等一系列新型存储器件. 其中, 基于氧化物电阻开关存储效应的电阻开关随机存储器(ReRAM), 利用电场触发电阻在高/低

阻态间可逆跳变, 实现逻辑“1”和“0”的存储, 凭借存储速度快、功耗低、结构简单、可高密度集成等优点成为下一代非易失性存储器的理想候选者^[2,3]. 从20世纪60年代至今, 研究者们先后发现复杂结构的钙钛矿型多元氧化物(如 SrZrO_3)^[4], 简单结构的二元过渡金属氧化物(如 NiO , TiO_2 , V_xO_y , ZrO_2)^[5,6]以及石墨烯^[7]等都具有明显的电阻开关效应.

ZnO是一种典型的直接带隙半导体^[8], 具有热稳定性好、合成原料丰富和制备成本低廉的优点, 在发光

引用格式: 李鲁涛, 张婷, 魏明龙, 等. 溶液法制备ZnO纳米微粒薄膜的低压电阻开关特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2017, 47: 107301
Li L T, Zhang T, Wei M L, et al. Low-voltage resistance switching of solution-processed ZnO nanoparticle films (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2017, 40: 107301, doi: [10.1360/SSPMA2017-00134](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00134)

二极管^[9]、光催化^[10]和钙钛矿太阳能电池制造^[11]等方面都有着广泛的应用前景, 近来研究还发现ZnO也具有明显的电阻开关特性^[12-16]. 相比ZnO块材, ZnO纳米微粒具有大的比表面、小尺寸效应乃至量子尺寸效应等特点, 从而表现出许多特殊的性质, 如无毒、非迁移性、荧光性、压电性和导电性等. 合成ZnO纳米微粒的方法多种多样, 常见的有化学气相沉积法^[17-21], 溶胶-凝胶法^[22,23], 水热合成法^[24]等. 合成粒径小于10 nm的ZnO纳米微粒最常用的方法是以甲醇为反应溶剂的化学沉淀法^[25]. 该反应过程中需要将甲醇加热至80°C以上, 但甲醇的沸点仅为64.7°C, 因此该方法具有一定的安全隐患. 本文中, 我们采用乙醇作为溶剂, 反应温度降低至40°C, 无安全隐患且操作过程简单, 重复性强. 我们首先在最优化制备条件下合成粒径分布在7-10 nm的ZnO纳米微粒, 然后选用不同溶剂溶解ZnO纳米微粒配置成旋涂基液, 利用旋涂法在氧化铟锡(ITO)导电玻璃上旋涂成ZnO纳米微粒薄膜, 最后通过蒸镀Al点电极制备得到ITO/ZnO/Al电容器结构, 电学测量表明该电容器结构具有优良的电阻开关特性.

1 实验

1.1 ZnO纳米微粒的制备

本文采用溶液法^[26]制备ZnO纳米微粒, 制备技术流程如图1所示. 首先, 称量150 mg的二水乙酸锌(阿拉丁, 纯度99.99%)与70 mL的无水乙醇(川东化工, 纯度99.7%)倒入广口瓶A中, 用橡皮塞封住瓶口. 然后, 称取400 mg的NaOH(麦克林, ACS 97%)充分溶解于10 mL去离子水中, 然后将10 mL浓度为1 mol/L的NaOH溶液与40 mL无水乙醇混合倒入广口瓶B后用橡皮塞封住瓶口. 将密封的广口瓶A和B同时置于40°C恒温水浴锅中, 分别用磁力搅拌计搅拌30 min, 待A瓶中二水乙酸锌完全溶解直到瓶内溶液都变成无色透明的液体.

接下来, 用移液器量取B瓶中的混合液5 mL, 在2-3 min内逐滴滴入A瓶中, 然后用橡皮塞密封瓶口后继续置于40°C恒温水浴锅中搅拌10 min. 这期间发生如下化学反应:

最后, 将A瓶置于40°C恒温干燥箱中恒温静置4 h, 溶液逐渐变为乳白色且可观测到微量沉淀, 即生成了含ZnO基液. 反复多次离心提纯并用无水乙醇冲洗基液, 最后将其放置到干燥箱中彻底干燥后即可得到ZnO纳米微粒粉末. 为去除微粒表面可能残留的反应前驱体, 将干燥所得的ZnO纳米微粒粉末在350°C大气氛围中煅烧30 min.

1.2 ZnO纳米微粒薄膜的制备

将煅烧后的ZnO纳米微粒按照7 mg/mL的浓度分别溶解于氯苯、氯仿和乙醇溶剂中, 充分搅拌并超声振荡30 min, 然后利用孔径为0.22 μm的尼龙滤膜过滤掉团聚的ZnO大微粒后得到旋涂用的ZnO纳米微粒溶液. 选用表面覆盖120 nm厚ITO导电层的玻璃(15 mm × 15 mm × 0.7 mm)为基片, 在丙酮中超声清洗20 min后再经紫外臭氧辐照处理15 min后备用. 量取50 μL ZnO纳米微粒溶液, 利用匀胶机(转速3000 rpm, 50 μL/次, 旋转60 s)旋涂成膜, 最后将基片置于80°C的恒温加热台干燥30 min即可获得ZnO纳米微粒薄膜. 通过改变旋涂次数可得到不同厚度的ZnO纳米微粒薄膜.

1.3 ZnO纳米微粒薄膜的微结构与电学性质表征

我们分别利用岛津XRD-700型X射线衍射仪(XRD)探测ZnO纳米微粒样品的晶体结构; 利用JSM-7100F型热场发射扫描电子显微镜(SEM)观测ZnO纳米微粒薄

图1 (网络版彩图) ZnO纳米微粒制备流程图

Figure 1 (Color online) Preparation flowsheet of ZnO nanoparticles.

膜表面形貌和横截面微结构; 分别利用岛津UV-3600型紫外-可见分光光度计(UV-vis)和Thermo Scientific Nicolet is5型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分别测量其在紫外-可见光波段的吸收谱和在红外光波段的透射谱. 最后利用Keithley2400源表测量ITO/ZnO/Al电容器结构的电流-电压(I - V)曲线, 分析表征其电阻开关特性.

2 结果和讨论

2.1 ZnO纳米微粒的晶体结构, 化学成分和表面形貌观测分析

图2(a)是ZnO纳米微粒的XRD衍射谱, 包括三强峰在内的所有衍射峰位置都与ZnO粉末衍射标准图谱(PDF# 36-1451)一致, 未观测到其他杂质峰出现, 这表明我们利用溶液法制备出了纯的ZnO多晶纳米微粒. 利用Scherrer公式 $\tau = K\lambda / (\beta \cos \theta)$ (其中 τ 代表平均晶粒尺寸, K 是常数($K=0.89$), λ 为X射线波长(0.1541 nm), β 为半高宽, θ 为布拉格衍射角), 代入峰强最强的(101)晶面衍射峰的半高宽($\beta=0.02153$)和布拉格衍射角($\cos \theta=0.9503$), 可计算得出平均晶粒尺寸约为 6.7 nm . 图2(b)是分散的ZnO纳米微粒的SEM照片, 由图可知, 单颗ZnO纳米微粒呈椭圆形, 粒径分布在 $7\text{--}10 \text{ nm}$ 之间, 统计平均值约为 9.62 nm , 略大于Scherrer公式推算出的粒径平均值. 这是由于多个ZnO纳米微粒团聚在一起, 受到观测精度的限制, SEM无法区分单个微粒, 所以SEM粒径统计平均值略大于Scherrer公式理论计算值. 综上所述, 考虑到ZnO纳米微粒的团聚, 我们确定制备所得的ZnO纳米微粒粒径分布在 $7\text{--}10 \text{ nm}$ 之间.

溶液法合成ZnO纳米微粒的过程中通常会存在不完全化学反应, 从而在微粒表面残留一些反应前驱体的化学官能团. 本文实验可能存在如下不完全化学反应:

因此ZnO纳米微粒表面可能残留的官能团主要有乙酸根(CH_3COO^-)和羟基(OH^-). 这两种官能团都易溶解于乙醇, 可通过多次乙醇清洗提纯, 而且乙酸根(CH_3COO^-)在高温下易分解, 在 350°C 空气中煅烧处理 30 min 可去除残留在微粒表面的化学官能团. 图3是乙醇清洗干燥后的ZnO纳米微粒煅烧处理前后的傅里叶变换红外光谱(FTIR). 为了排除测试制样中引入的水分子羟基(OH^-)的干扰, 我们采用了衰减全反射(ATR)模式进行测试. 由图3可知, 除了氧化物Zn-O键的特征吸收峰($\sim 400 \text{ cm}^{-1}$)外, 未经煅烧处理的ZnO纳米粉末分别在 1414 , 1567 , 2927 和 3375 cm^{-1} 波数处出现了明显的吸收峰. 其中, 1414 和 1567 cm^{-1} 吸收峰源于乙酸根中的 $-\text{COO}-$ 键^[27], 而 2927 cm^{-1} 处的吸收峰则属于乙酸根中的 $-\text{CH}_3$ 键^[27]; 3375 cm^{-1} 处微弱的吸收峰则属于羟基(OH^-)^[28]. 这表明, 多次离心提纯和乙醇清洗后的ZnO纳米微粒表面依然残留有少量的乙酸根(CH_3COO^-)和羟基(OH^-)官能团. 但是将ZnO纳米微粒在大气中 350°C 煅烧处理 30 min 后, 乙酸根(CH_3COO^-)的3个吸收峰基本消失, 羟基(OH^-)的吸收峰也大幅减弱, 这说明煅烧处理使得残留的乙酸根官能团彻底分解, 而微弱的羟基(OH^-)吸收峰则可能来自大气中水分子的影响. 因此, 为了获得纯的ZnO纳米微粒, 制备的

图2 (网络版彩图)ZnO纳米微粒的(a)XRD衍射谱和(b)SEM照片
Figure 2 (Color online) (a) XRD spectrum; (b) SEM image of ZnO nanoparticles.

图3 (网络版彩图)制备的ZnO纳米微粒在350°C退火处理前后的衰减全反射傅里叶变换红外谱

Figure 3 (Color online) Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectra of as-prepared ZnO nanoparticles before and after calcining at 350°C for 30 min.

ZnO纳米微粒还需进行煅烧处理以去除表面残留的少量反应先驱体。

2.2 ZnO纳米微粒薄膜微结构与光学带隙观测分析

将煅烧处理后的ZnO纳米微粒按照7 mg/mL的浓度分别溶解于氯苯、氯仿和乙醇后旋涂成ZnO纳米微粒薄膜,其表面形貌的SEM照片分别如图4(a)–(c)所示。由图4(a)可知,氯苯作为溶剂旋涂获得的ZnO薄膜表面非常粗糙且存在孔洞,薄膜致密性差;而用氯仿作为溶剂旋涂获得的薄膜表面虽无孔洞,但薄膜疏松且表面凹凸不平(见图4(b));相比之下,选用乙醇作为溶剂旋涂得到的ZnO薄膜表面较平整致密(见图4(c))。图5右上插图是以乙醇为溶剂旋涂3次获得的ZnO薄膜样品横截面的SEM照片,可见ZnO薄膜厚度均匀,厚约50 nm。横截面SEM照片中白色方框区域对应的电子能谱除了探测到来自衬底的Si元素,样品台及支架的

Al和Cu元素外,只观测到了来自薄膜的Zn元素,并未探测到反应先驱体中含有的C和Na元素,再一次证明利用煅烧处理后的ZnO纳米微粒旋涂制备的ZnO薄膜不含其他元素杂质。

在相同的制备工艺条件下,在透明的石英玻璃上旋涂50 nm厚的ZnO纳米微粒薄膜,然后利用紫外-可见分光光度计测量其吸收谱,如图6(a)所示。我们可以发现在381 nm附近有一个明显的吸收边,将图6(a)在坐标系 $(ah\nu)^2-h\nu$ 中重新绘制得到图6(b),由线性直线部分的切线与横坐标相交点的截距可得到ZnO纳米微粒薄膜的光学带隙(Optical Band Gap)约为3.34 eV,该值略大于文献报道的ZnO块材的光学带隙(3.3 eV)^[29]。这是因为,第一性原理计算和相关实验证明当纳米微粒粒径小于10 nm后,其光学带隙将呈现量子尺寸效应^[30–32],且满足以下公式^[33]:

$$E_g(\text{纳米微粒}) = E_g(\text{块体}) + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (3)$$

其中, d 为纳米微粒粒径, m_e^* 和 m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量(ZnO中 $m_e^*=0.24m_0$, $m_h^*=0.45m_0$ ^[34], m_0 为电子的质量)。本文制备ZnO纳米微粒粒径 $d=7\text{--}10\text{ nm}$,代入公式(3)可计算得到其光学带隙为3.324–3.349 eV,这与图6(b)推算得到的光学带隙值(3.34 eV)完全吻合。

2.3 ZnO纳米微粒薄膜的电阻开关特性研究

迄今为止,利用溶胶-凝胶法、旋涂法和热解法等化学方法制备的ZnO纳米微粒薄膜通常含有大量的本征氧空位或Zn间隙原子,从而呈现出n-type半导体行为^[35–38]。为验证本文实验制备ZnO纳米微粒薄膜的半导体极性,我们在p-type的Si衬底上旋涂一层厚约100 nm的ZnO纳米微粒薄膜,形成p-n结,其电流-电压

图4 分别用氯苯(a), 氯仿(b)和乙醇(c)为溶剂旋涂制备的ZnO纳米微粒薄膜的SEM照片

Figure 4 SEM images of ZnO nanoparticle films prepared by spin-coating with chlorobenzene (a), chloroform (b) and ethanol (c) as solvent, respectively.

图5 ZnO纳米微粒薄膜样品横截面SEM照片以及白色方框区域的电子能谱

Figure 5 SEM cross-section image of ZnO nanoparticle film and corresponding electron spectrum of white rectangular region.

图6 (网络版彩图)ZnO纳米微粒薄膜的紫外-可见光吸收谱(a)和 $(ah\nu)^2-h\nu$ 坐标系中绘制的谱图(b)

Figure 6 (Color online) UV-Vis absorption spectrum (a) and $(ah\nu)^2-h\nu$ plot (b) of ZnO nanoparticle films.

曲线如图7所示: 当Ag电极加正偏压时, 处于导通状态; 当Ag电极上加负偏压时, 处于截止状态, 呈现典型的半导体p-n结整流特性, 这充分证明本文实验制备的ZnO纳米微粒薄膜也呈现n-type半导体行为。

利用相同制备工艺条件, 在ITO导电玻璃上旋涂50 nm厚的ZnO薄膜后真空蒸镀120 nm厚的Al点电极, 得到如图8(a)所示的ITO/ZnO/Al电容器结构。无需预击穿过程, 该电容器结构的电流-电压(I - V)曲线即呈现

出稳定的双极性电阻开关特性: 置/复位(Set/Reset)电压仅为 ± 0.2 V, 远远低于磁控溅射、PLD和ALD等方法制备的同等厚度ZnO薄膜的电阻开关电压 ± 3 V^[15]。在0.18 V的读取电压下, 可获得大于 10^2 的高/低电阻比(见图8(b)), 可应用于下一代低功耗的非易失性电阻开

图7 (网络版彩图)p-Si/n-ZnO结构的电流-电压曲线

Figure 7 (Color online) Current-voltage curve of the p-Si/n-ZnO junction.

图8 (网络版彩图)ITO/ZnO/Al电容器的结构示意图(a)和 I - V 曲线(b)

Figure 8 (Color online) Schematic diagram (a) and I - V curves (b) of ITO/ZnO/Al capacitor structure.

图9 (网络版彩图) ZnO纳米微粒薄膜的电阻开关机制示意图. 氧原子析出薄膜(a)氧离子向阳极移动(b), 锌原子导电细丝形成(c), 锌原子导电细丝断裂(d)

Figure 9 (Color online) Schematic diagram of resistive switching mechanism for ZnO nanoparticle films. (a) oxygen atoms release from the ZnO film; (b) oxygen ions (O^{2-}) migrate toward to the anode; (c) excess Zn atoms form conductive filaments; (d) Zn-atom filaments rupture.

关存储器.

2.4 ZnO纳米微粒薄膜的电阻开关机理解释

根据文献报道^[15], ZnO纳米微粒薄膜的电阻开关机理可归因于电场诱导的电化学还原/氧化反应. 如图9(a)所示, 由于薄膜中部分氧原子两两结合成氧气挥发, 不仅在ZnO薄膜中形成大量氧空位, 而且使得薄膜部分区域富余Zn原子. 在正向电场的作用下, 随着氧离子(O^{2-})向阳极移动, 薄膜中富余的Zn原子也越来越多(见图9(b)), 薄膜成分逐渐从最初氧空位富余的ZnO变为Zn原子富余的 ZnO_{1-x} . 最终, 富余的Zn原子在薄膜中形成导电细丝, 薄膜电阻下降, 完成SET过程, 如图9(c)所示. 当加上反向电场后, 氧离子反向迁移使得Al电极附近的Zn原子再次被氧化成ZnO, Zn原子导电细丝

断裂, 故薄膜电阻迅速回到高阻态, 完成RESET过程, 如图9(d)所示.

3 结论

利用溶液法在40℃低温制备获得粒径约7–10 nm的ZnO纳米微粒, 然后以乙醇为旋涂溶剂, 在优化的制备条件下, 旋涂获得了平整致密厚度约50 nm的n-type ZnO纳米微粒薄膜, 该薄膜具有3.34 eV的光学带隙宽度. ZnO分子在外加电场诱导下发生电化学还原/氧化反应, 使得薄膜中富余的Zn原子形成导电细丝通道, 在低至±0.2 V的置/复位电压下导通/截断, 从而表现出稳定的双极性电阻开关特性: 在0.18 V的读取电压下, 可获得 $>10^2$ 的高/低电阻比, 有望应用于下一代低功耗的非易失性电阻开关存储器.

参考文献

- Derhacopian N, Hollmer S C, Gilbert N, et al. Power and energy perspectives of nonvolatile memory technologies. *Proc IEEE*, 2010, 98: 283–298
- Meijer G I. Materials science: Who wins the nonvolatile memory race? *Science*, 2008, 319: 1625–1626
- Long S B, Liu Q, Lü H B, et al. Research progresses of resistive random access memory (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2016, 46: 107311 [龙世兵, 刘琦, 吕杭炳, 等. 阻变存储器研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 107311]
- Wu M C, Lin M H, Yeh Y T, et al. Highly stable $SrZrO_3$ bipolar resistive switching memory by Ti modulation layer. *ECS Trans*, 2010, 28: 411–420
- Wang R X, Zhang T, Li L T, et al. Temperature-dependence of resistive switching behaviors and tunneling mechanism of polycrystalline NiO_x films (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 1163–1171 [王瑞雪, 张婷, 李鲁涛, 等. NiO_x 多晶薄膜的变温电阻开关特性与隧穿机制. 科学通报, 2017, 62: 1163–1171]
- Wong H S P, Lee H Y, Yu S, et al. Metal-oxide RRAM. *Proc IEEE*, 2012, 100: 1951–1970
- Lin C C, Chen Y D, Lin N C. Graphene oxide based device for flexible RRAM application. *IEEE Int Symp Next-Gener Electron*, 2013: 396–398
- Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices. *Mater Sci Eng-B*, 2001, 80: 383–387
- Lee C Y, Haung Y T, Su W F, et al. Electroluminescence from ZnO nanoparticles/organic nanocomposites. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 231116
- Chakrabarti S, Dutta B K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *J Hazard Mater*,

2004, 112: 269–278

- 11 Liu D, Kelly T L. Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques. *Nat Photon*, 2013, 8: 133–138
- 12 Huang Y, Shen Z, Wu Y, et al. Amorphous ZnO based resistive random access memory. *RSC Adv*, 2016, 6: 17867–17872
- 13 Simanjuntak F M, Prasad O K, Panda D, et al. Impacts of Co doping on ZnO transparent switching memory device characteristics. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 183506
- 14 Xu H, Kim D H, Xiahou Z, et al. Effect of Co doping on unipolar resistance switching in Pt/Co:ZnO/Pt structures. *J Alloys Compd*, 2016, 658: 806–812
- 15 Chen J Y, Hsin C L, Huang C W, et al. Dynamic evolution of conducting nanofilament in resistive switching memories. *Nano Lett*, 2013, 13: 3671–3677
- 16 Raffone F, Cicero G. Does platinum play a role in the resistance switching of ZnO nanowire-based devices? *Solid State Ion*, 2017, 299: 93–95
- 17 Bang K H, Hwang D K, Lim S W, et al. Effects of growth temperature on the properties of ZnO/GaAs prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2003, 250: 437–443
- 18 Cui Y, Du G, Zhang Y, et al. Growth of ZnO(002) and ZnO(100) films on GaAs substrates by MOCVD. *J Cryst Growth*, 2005, 282: 389–393
- 19 Fan Z, Wang D, Chang P C, et al. ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5923–5925
- 20 Chen J, Deng H, Li N, et al. Realization of nonpolar a-plane ZnO films on r-plane sapphire substrates using a simple single-source chemical vapor deposition. *Mater Lett*, 2011, 65: 716–718
- 21 Bekermann D, Gasparotto A, Barreca D, et al. Co₃O₄/ZnO nanocomposites: From plasma synthesis to gas sensing applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 928–934
- 22 Spanhel L, Anderson M A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: Quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 2826–2833
- 23 Yu D, Cai R, Liu Z. Studies on the photodegradation of rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide. *Spectrochimica Acta Part A-Mol Biomolecular Spectr*, 2004, 60: 1617–1624
- 24 Sun Y, Hu J, Wang N, et al. Controllable hydrothermal synthesis, growth mechanism, and properties of ZnO three-dimensional structures. *New J Chem*, 2010, 34: 732–737
- 25 Beek W J E, Wienk M M, Kemerink M, et al. Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 9505–9516
- 26 Toyama T, Takeuchi H, Yamaguchi D, et al. Solution-processed ZnO nanocrystals in thin-film light-emitting diodes for printed electronics. *J Appl Phys*, 2010, 108: 084302
- 27 Taylor R A, Ellis H A, Maragh P T, et al. The room temperature structures of anhydrous zinc(II) hexanoate and pentadecanoate. *J Mol Structure*, 2006, 787: 113–120
- 28 Prasad P S R, Gowd T N. FTIR spectroscopic study of hydroxyl ions in natural topaz. *J Geol Soc India*, 2003, 61: 202–208
- 29 Gray D E. American Institute of Physics Handbook. 3rd ed. New York: AIP, 1972. 9–24
- 30 Koch U, Fojtik A, Weller H, et al. Photochemistry of semiconductor colloids. Preparation of extremely small ZnO particles, fluorescence phenomena and size quantization effects. *Chem Phys Lett*, 1985, 122: 507–510
- 31 Viswanatha R, Sapra S, Satpati B, et al. Understanding the quantum size effects in ZnO nanocrystals. *J Mater Chem*, 2004, 14: 661–668
- 32 Meulenkamp E A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 5566–5572
- 33 Kayanuma Y. Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys Rev B*, 1988, 38: 9797–9805
- 34 Wong E M, Searson P C. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 2939–2941
- 35 Lokhande B J, Uplane M D. Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films. *Appl Surf Sci*, 2000, 167: 243–246
- 36 Lokhande B J, Patil P S, Uplane M D. Deposition of highly oriented ZnO films by spray pyrolysis and their structural, optical and electrical characterization. *Mater Lett*, 2002, 57: 573–579
- 37 Natsume Y, Sakata H. Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealed in H₂ after fabrication by sol-gel process. *Mater Chem Phys*, 2003, 78: 170–176
- 38 Caglar M, Ilcan S, Caglar Y, et al. Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 4491–4496

Low-voltage resistance switching of solution-processed ZnO nanoparticle films

LI LuTao, ZHANG Ting, WEI MingLong, MENG XiangShen & QIU XiaoYan^{*}

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Resistive random access memory (ReRAM) has been considered as one of the most promising next-generation nonvolatile memory devices. ZnO is one kind of direct-band-gap semiconductors exhibiting good thermal stability, abundant raw materials for synthesis and low preparation cost. It shows extensive application potential in light-emitting diodes, photocatalysis and perovskite solar cells. Compared to ZnO bulk, nano-sized ZnO exhibits many special characteristics, such as non-toxic, non-migratory, fluorescence, piezoelectricity and conductivity. Moreover, ZnO is also one kind of transition metal oxides exhibiting resistive switching properties. There are many methods to synthesize nano-ZnO, such as chemical vapor deposition, sol-gel method and hydrothermal synthesis method. The common method to synthesize ZnO nanoparticles is the solution method using methanol as the reaction solvent. This method needs to heat methanol to 80°C, while the boiling point of methanol is only 64.7°C. Thus, this method is not safe. In this paper, ZnO nanoparticles were prepared by solution method using ethanol as the reaction solvent, which make the reaction temperature decrease to 40°C. Then, ZnO nanoparticles were dissolved in anhydrous ethanol to prepare a smooth, transparent and dense ZnO nanoparticle film by means of spin-coating under optimized preparation conditions. X-ray diffraction spectrum and scanning electron microscope image demonstrate polycrystalline ZnO nanoparticles with an average particle size of 7–10 nm were obtained. Ultraviolet-visible absorption spectra reveal the optical band gap of the n-type ZnO nanoparticle film is about 3.34 eV. Current-voltage curves of the ITO/ZnO/Al capacitor structure exhibit excellent bipolar resistive switching characteristics: the Set/Reset voltage is as low as ± 0.2 V, and the high/low resistance ratio is more than 100 at the reading voltage of 0.18 V, which is expected to be applied in the next generation of low-power-consumption nonvolatile memory devices. The formation/rupture of conductive Zn-atom filaments due to the electrochemical redox reaction of ZnO molecules induced by the external electric field is responsible for the resistive switching.

solution method, ZnO nanoparticle film, resistance switching

PACS: 73.61.Ga, 81.07.Bc, 81.20.Fw

doi: [10.1360/SSPMA2017-00134](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00134)