

# 용액 공정 기반 TiO<sub>2</sub> 저항 변화 스위치의 전기적 특성

윤재모<sup>1</sup>, 강하나<sup>1</sup>, 박진태<sup>1,2</sup>, 윤순주<sup>1,2</sup>, 이윤경<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup> 전북대학교 신소재공학부 전자재료공학전공

<sup>2</sup> 전북대학교 나노융합공학과 대학원

## Electrical Characteristics of Solution-Based TiO<sub>2</sub> Resistive Switch

Jae Mo Yun<sup>1</sup>, Ha Na Kang<sup>1</sup>, Jin Tae Park<sup>1,2</sup>, Soon Joo Yoon<sup>1,2</sup>, and Yoon Kyeong Lee<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Major of Electronic Materials Engineering, Division of Advanced Materials Engineering,  
Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

<sup>2</sup> Nano Convergence Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

(Received February 4, 2025; Accepted February 6, 2025)

**Abstract:** The solution-based fabrication process for resistive random-access memory (ReRAM) offers several advantages over conventional vapor deposition processes, including simplicity, cost-effectiveness, and high versatility for coating complex structures over large areas. In this study, a TiO<sub>2</sub>-based ReRAM device was fabricated using a solution process with Pt top and P<sup>++</sup>-Si bottom electrodes. The synthesized TiO<sub>2</sub> films contain a residual Cl element as revealed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Reversible volatile resistance switching was observed due to the formation of conductive Ti-O-Ti networks in the TiO<sub>2</sub> layer. Post-annealing led to an increase in the threshold voltage ( $V_{th}$ ). Asymmetric Current-Voltage characteristics was observed due to the different in the work functions of the electrodes. Additionally, the influence of compliance current settings on filament formation and hysteresis behavior was systematically investigated. The results demonstrated that higher compliance currents enhanced the hysteresis width for both positive and negative voltage bias conditions.

**Keywords:** Solution-Based TiO<sub>2</sub>, ReRAM, Annealing, Hysteresis, Compliance current

인공지능 기술의 급격한 발전으로 고사양 메모리 반도체의 수요가 증가함에 따라 메모리 반도체 시장이 지속적으로 확대되고 있다. 동적 랜덤 액세스 메모리(dynamic random-access memory, DRAM)과 같은 기존 메모리 소자의 집적도 및 공정 효율 한계를 극복하기 위해 저항변화 랜덤 액세스 메모리(resistive random-access memory, ReRAM), 강유전성 랜덤 액세스 메모리(ferroelectric random-access memory, FeRAM) 등의 차세대

✉ Yoon Kyeong Lee; [yoonklee@jbnu.ac.kr](mailto:yoonklee@jbnu.ac.kr)

Copyright ©2025 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

대 메모리 반도체 소자가 활발히 연구되고 있다. 이들 소자는 기존 메모리가 가지지 못한 전기적 특성을 구현함으로써 인공지능 및 고효율 컴퓨팅에 적합한 새로운 반도체 소자를 구현하는 것을 목표로 연구되고 있다 [1].

ReRAM 소자는 주로 금속과 산화물이 적층된 metal-insulator-metal (MIM) 구조로 이루어져, 기존 메모리 소자에 비해 높은 집적도와 간단한 공정 특성을 가진다. 이러한 특징으로 ReRAM은 기존 메모리를 대체하기 위한 차세대 메모리 기술 중 하나로 주목받고 있다. ReRAM은 기존 DRAM이 capacitor에 저장된 전하의 변화를 기반으로 동작하는 것과는 달리, 저항 변화로 메모리 성능을 구현하는 소자이다. 또한, DRAM이 데이터를 유지하기 위해 사용하

지 않는 순간에도 지속적으로 refresh 동작을 하며 대기 전력을 소모하는 휘발성 메모리임에 반해 ReRAM은 재료나 동작 특성에 따라 refresh 없이도 오랜 시간 데이터 보존할 수 있어 저전력 동작이 가능하다 [2-8].

전이 금속 산화물(transition metal oxides)이 ReRAM 소자의 활성 전환 층(active switching layer)의 절연체 물질로 광범위하게 연구되었다. 그 중에서도  $TiO_2$ 는 넓은 밴드갭과 고온에서의 안정성, 높은 유전율 등의 특성으로 활성 전환 층 물질에 적합한 후보로 평가된다 [4,9-12].

$TiO_2$  기반 ReRAM의 저항 전환 메커니즘은 주로 인가 전압 바이어스에 따른  $TiO_2$ 의 산소 공공(oxygen vacancies)의 이동을 통해 filament의 생성과 파괴로 발생하는 저항 변화에 의해 설명된다. 전압 바이어스를 인가하지 않은  $TiO_2$ 는 고저항 상태(high resistivity state)이고, 임계 전압 이상의 전압 바이어스를 인가하여 산소 공공의 분포가 집중된 필라멘트가 생성되면  $TiO_2$ 의 저항이 낮아지는 저저항 상태(low resistivity state)로 스위칭되는 메커니즘을 가진다.

$TiO_2$ 와 같은 산화물 memristor나 전극에서 산화 환원을 이용한 확산형(diffusive) memristor에서의 저항 전환 메커니즘은 널리 연구되었다. 하지만, 반응성이 있는 금속 전극에 비해 Si와 같은 전기 화학적으로 안정한 전극에서의 스위칭 현상 및 용액 제작 공정을 통해 산화물을 형성하는 연구는 비교적 부족한 실정이다 [13-18].

$TiO_2$  기반 ReRAM의 저항 스위칭 특성은 증착 방식, 어닐링 및 평가시 전압 조건과 같은 요인에 의해 크게 좌우된다. 이러한 요인들은 비정질 및 결정화된  $TiO_2$  박막에서의 filament 형성, 스위칭 동작을 포함한 전기적 특성에 결정적인 영향을 미친다. 다양한 방법을 통한 기존의 연구들은 박막의 증착 방식에 따른 산소 공공의 분포 및 밀도, 증착 후 후공정 조건 및 전극의 구조가  $TiO_2$  기반 ReRAM의 특성을 결정하는 중요한 요인임을 보여주었다.

기존  $TiO_2$  기반 ReRAM의 연구는 주로 화학적 기상 증착을 활용하여 연구되었다. 한 예로, PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition)를 사용하여  $n^+$  Si 기판 위에 150°C, 200°C, 250°C에서  $TiO_2$  박막을 형성한 결과, 성장 온도에 따라 저항 스위칭 메커니즘이 달라지는 것을 확인하였다 [19]. 250°C에서 제작된 소자의 XPS 분석 결과,  $Ti^{4+}$  산화 상태가 지배적이었다. 이 소자는 forming voltage 없이도 비 대칭적인 bipolar 저항 스위칭 특성을 보였으며, 이는 전극 계면에서의 산소 공공 이동이 스위칭 동작에 주요한 역할을 했음을 보여준다. 150°C에서 제작된 박막은 결합 밀도가 낮아 전류가 전자 흐름에 비례하는 옴의 법칙(Ohm's law)에 따라 지배되는 전도 메

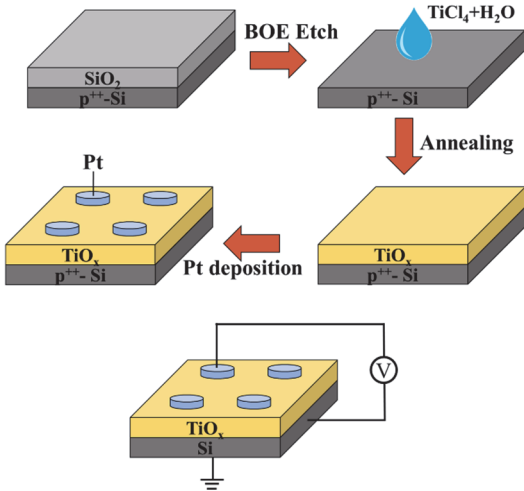
커니즘을 보였다. 반면, 200°C 및 250°C에서 제작된 박막에서는 전이 금속 산화물 내부 결함이 증가함에 따라, 전류가 결함에 의해 제한되는 공간 전하 제한 전류(space charge limited conduction, SCLC) 메커니즘이 관찰되었다. 이러한 결과는  $TiO_2$  박막의 결함 제어가 전하 운반자의 이동 및 전도 메커니즘을 결정짓는 핵심 요소임을 시사한다.

화학 용액 증착법으로 제작된 Pt/ $TiO_2$ /p-Si 소자 또다른 연구에서는 forming 과정을 통해 박막에 결함을 생성하였다 [20]. 저전압 구간에서는 옴의 법칙에 따른 전도 메커니즘이 나타났으나, 고 전압 구간에서는 SCLC 전도 메커니즘이 나타났다. 또한, p-Si 하부 전극의 저항에 의한 self-compliance 효과가 관찰되었는데, 이러한 self-compliance 효과는 외부 회로 없이 과도한 전류를 자연적으로 억제하여 소자를 보호하는 역할을 한다. Self-compliance 효과는 특히 저전압 구간에서 안정적인 스위칭 특성을 제공하여, 소자의 신뢰성과 반복성을 높이는 데 기여하였다.

물리적 증착 공정을 통해 Pt/ $TiO_2$ /SiO<sub>2</sub>/Si 기판에  $TiO_2$  박막을 증착한 연구에서는, 성장 온도와 어닐링 조건에 따른  $TiO_2$ 의 상변화와 저항 스위칭 특성의 변화를 확인하였다 [21]. 상온에서 증착된  $TiO_2$  박막은 비정질(amorphous) 상태를 보였으며, 450°C에서 어닐링한 경우 anatase상으로 결정화 되었다. 초기 forming 과정을 통해 filament 경로가 형성되었고, 비정질  $TiO_2$ 는 anatase  $TiO_2$ 보다 낮은 forming 전압을 나타냈다. 이는 비정질 상태가 anatase 상보다 산소 공공 이동에 필요한 에너지 장벽이 낮기 때문으로 해석된다. 비정질  $TiO_2$ 는 bipolar 스위칭을, 결정화된  $TiO_2$ 는 unipolar 스위칭 특성을 보였다.

ALD (atomic layer deposition)와 RF magnetron sputtering으로 제작된 또다른  $TiO_2$  박막은 표면 거칠기 (root mean square roughness, Rq)와 결정립 분포에서 차이를 보였다. ALD로 제작된 박막은 6 nm의 낮은 표면 거칠기와 균일한 결정립 분포를 나타낸 반면, sputtering 방식으로 제작된 박막은 12.5 nm의 높은 표면 거칠기와 넓은 결정립 크기 분포를 보였다. 전기적 특성 측면에서 ALD 박막은 2 V의 낮은  $V_{set}$ 과 높은  $R_{off}/R_{on}$  비율을 나타내며, 스위칭 안정성과 반복적 성능에서 우수한 성능을 나타냈다 [22].

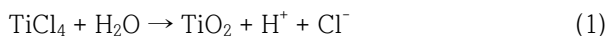
본 연구에서는 용액 공정을 통하여  $TiO_2$  기반 ReRAM을 제작하고, 소자의 어닐링 조건 및 compliance 전류 설정이 소자의 스위칭 특성과 안정성에 미치는 영향을 분석하고자 한다.



**Fig. 1.** Fabrication process of TiO<sub>2</sub>-based ReRAM.

그림 1은 TiO<sub>2</sub> 기반 ReRAM 소자의 제작 과정과 구조를 나타낸다. SiO<sub>2</sub>가 300 nm 열 산화된 Si wafer (p<sup>+</sup>, 1~30 Ω·cm)를 buffered oxide etchant (BOE) 용액으로 식각 (etching)하여 Si를 소자의 기판이자 전극으로 사용하였다. BOE 식각 후 기판의 불순물 제거를 위해 acetone, isopropyl alcohol (IPA) 순서로 10분간 초음파 세척을 진행한 후, Ar gas blowing을 통해 수분을 제거하였다.

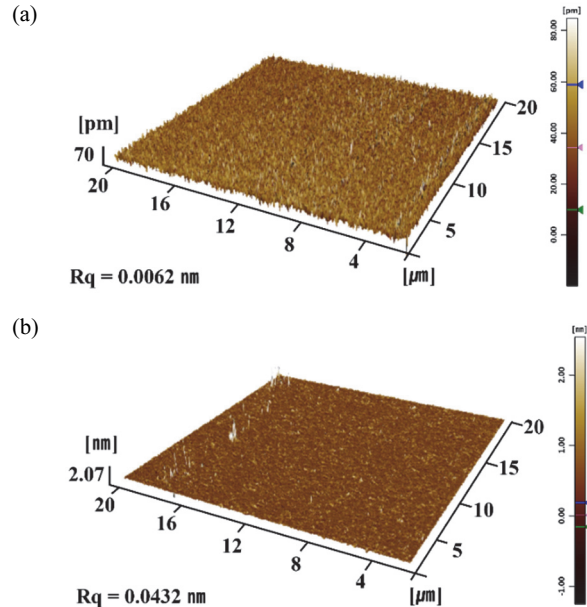
활성 전환층으로 사용하기 위한 TiO<sub>2</sub> 박막은 용액 공정으로 제작하였다. 용액 공정은 공정 과정이 간단하고 비교적 저렴하며 대면적 박막 형성이 가능하다는 점에서 양산이 가능하다는 장점이 있다. 박막 제작을 위한 전구체 (precursor) 용액은 TiCl<sub>4</sub>와 6N HCl을 1:3.65의 부피비로 섞어 제작하였다. 제작한 전구체와 deionized water (DIW), IPA를 1:1:1 비율로 섞어 용액을 형성하였다. 화학 반응식은 다음과 같다.



용액의 코팅 전에 소수성인 Si 표면을 친수성으로 만들기 위해 O<sub>2</sub> 플라즈마 표면 처리하였고, 용액을 필터 주사기를 이용하여 도포하였다. 기판은 가속시간 10초, 5,000 rpm으로 30초간 spin coating을 진행하였고, hot plate에 100°C의 온도로 20분 간 용매를 제거하였다.

이후 furnace에서 300°C의 온도로 1시간 동안 어닐링을 진행하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 형성하였다. TiO<sub>2</sub> 박막의 두께는 Stylus profilometer를 이용하여 약 50 nm임을 확인하였다.

상부 전극은 E-beam evaporator로 shadow mask를 사용하여 dot pattern의 Pt를 50 nm 두께로 증착하였다.



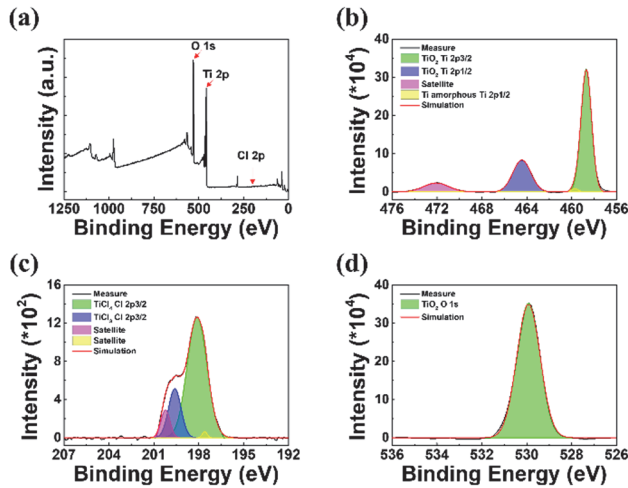
**Fig. 2.** AFM image of TiO<sub>2</sub> based ReRAM (a) before and (b) after annealing at 300°C for 1 hour.

증착 시 chamber 내의 진공도는  $5 \times 10^{-7}$  Torr 이하로 설정하였고, 균일한 박막 형성을 위해 기판을 일정한 속도로 회전시켰다. TiO<sub>2</sub> 박막의 열처리가 소자의 전기적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 상부 전극 증착 후 furnace에서 400°C의 온도로 1시간 동안 후속 열처리를 진행하였다.

제작한 TiO<sub>2</sub> 기반 ReRAM 소자를 atomic force microscopy (AFM)을 사용하여 표면 거칠기 분석을 진행하였고, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석을 통해 소자의 조성을 확인하였다. Keithley 4200A-SCS parameter analyzer 이용하여 상부 전극에 전압을 인가해 I-V 곡선을 측정하였다.

그림 2는 용액 공정으로 제작된 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면 거칠기를 AFM으로 측정한 결과를 나타낸다. 표면 거칠기를 비교한 결과, 어닐링 전의 root mean square (RMS) roughness (Rq) 값은 0.006 nm였으며, 어닐링 후에는 0.043 nm로 증가하였다. 열처리 전/후 모두 표면의 거칠기가 1 nm 미만의 매우 평탄한 박막이 형성되었으며, 300°C 어닐링 처리로 인해 부분적으로 결정화가 진행되면서 박막의 표면 거칠기가 증가하였다.

그림 3(a)은 어닐링한 TiO<sub>2</sub> 박막의 전체 결합 에너지 (binding energy) 영역에서의 XPS survey 스펙트럼을 나타낸다. 제작한 박막에서는 Ti 2p, O 1s의 특징적인 피크를 확인할 수 있었다. 그림 3(b)에 제시한 고해상도 Ti



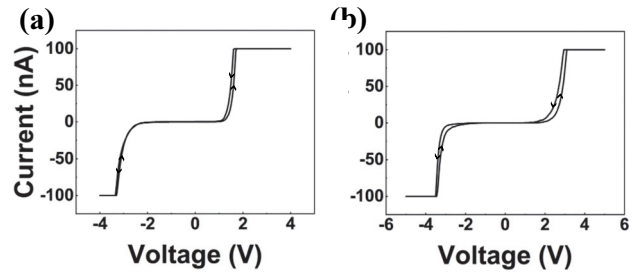
**Fig. 3.** XPS spectra of TiO<sub>2</sub> annealed at 300°C for 1 hour. (a) The full-survey spectrum, (b-d) the high-resolution spectra of (b) Ti, (c) Cl, and (d) O.

2p 분석에서는 크게 2개의 각기 다른 피크가 관찰되었다. TiO<sub>2</sub> 박막의 Ti 2p<sub>3/2</sub> 결합 에너지는 458.6 eV, Ti 2p<sub>1/2</sub> 결합 에너지는 464.4 eV로 나타났다 [23-25]. 그림 3(c)는 O 1s의 XPS 스펙트럼을 보여준다. 530 eV 부근에서 TiO<sub>2</sub>의 O 1s 결합 피크가 주요하게 관찰되었다 [26-28].

그림 3(d)는 Cl 2p의 고해상도 XPS 스펙트럼이다. Cl 2p 피크는 두 개의 피크로 나누어 관찰되었다. 198.1 eV의 결합 에너지에서는 TiCl<sub>4</sub>의 Cl 2p<sub>3/2</sub> 결합이, 199.2 eV의 결합 에너지에서는 TiCl<sub>3</sub>의 Cl 2p<sub>3/2</sub> 결합이 확인되었다 [29,30]. 박막 내 Cl 원소는 용액 공정 중에 사용된 TiCl<sub>4</sub> 전구체(precursor) 용액이 완전히 제거되지 않고 일부 잔류한 결과로 판단된다.

XPS 분석 결과, Cl 원소가 박막 내에 존재하는 것이 확인되었으나, 상대적인 피크의 강도(intensity)를 비교했을 때 Cl 원소는 Ti나 O의 피크 크기에 비해 약 10<sup>-2</sup>배 낮은 강도를 나타내었다. 이는 현재의 용액 공정을 통해 형성된 TiO<sub>2</sub> 박막이 반응하지 않은 Cl<sup>-</sup> 음이온을 일부 포함하고 있음을 보여주며, 향후 합성 조건의 최적화를 통해 조성의 개선이 가능함을 암시한다. 아래 전기적 특성은 이러한 Cl 원소를 포함한 박막이 휘발성 스위칭 특성을 가지고 있음을 보여준다.

그림 4는 반도체 특성 분석기를 이용하여 상부 전극 증착 후 어닐링 여부에 따른 TiO<sub>2</sub> 기반 ReRAM 소자의 I-V 곡선을 비교한 결과를 나타낸다. 두 소자는 테스트 동안 과도한 전류로 인한 소자의 손상을 방지하기 위해 100 nA의 compliance 전류를 인가하여 측정되었다. 그림에서 두 곡선 모두 고전압에서 저전압, 저전압에서 고전압으로 스위



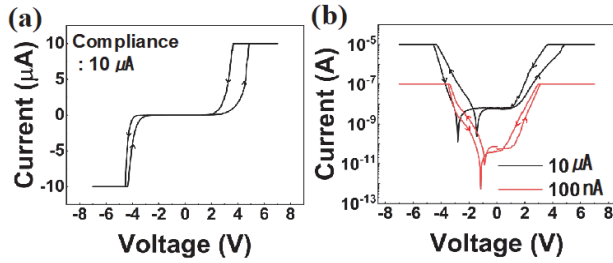
**Fig. 4.** I-V curve of TiO<sub>2</sub> based ReRAM measured with a compliance current of 100 nA (a) before and (b) after annealing at 400°C for 1 hour.

칭되는 전압의 차이가 0.5 V 미만인 좁은 hysteresis 폭을 보인다. 또한, Si 및 Pt의 비대칭 전극으로 인해 양전압과 음전압에서 비대칭적인 곡선을 가지는 것을 확인할 수 있다. Pt에 양전압을 가했을 때, 저저항으로의 스위칭이 더 낮은 전압에서 일어났다 [31-34].

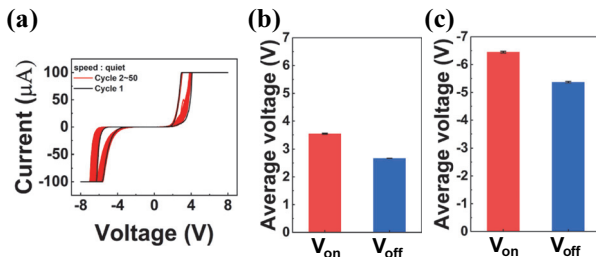
TiO<sub>2</sub> 기반의 ReRAM 소자의 I-V 곡선에서 나타나는 비대칭성은 소자의 구조적 특성에 의한 filament 형성 및 소멸 메커니즘 차이에서 기인하거나, 상부 전극과 하부 전극의 일 함수(work function) 차이와 TiO<sub>2</sub> 층과의 계면 특성의 차이로 이해한다. 제작된 소자의 상부 전극인 Pt에 양전압을 걸게 되면, 하부 전극인 Si에서 전자가 산화물로 주입되며, 반대로 상부 전극인 Pt에 음전압을 걸게 되면 Pt에서 전자가 산화물로 주입된다. Pt의 일 함수(5.65 eV)가 p<sup>++</sup>-type Si(~5.17 eV)보다 큰 것을 고려할 때, 관찰된 비대칭성은 Pt에서 전자가 주입될 때, 즉, Pt에 음전압이 걸렸을 때, Schottky barrier가 크게 생성되었기 때문인 것으로 이해할 수 있다 [35].

어닐링을 진행한 소자는 Off 상태에서 On 상태로 전환되는 전압인 문턱 전압(threshold voltage, V<sub>th</sub>)이 증가한 것을 확인할 수 있다(ΔV<sub>th</sub> = 0.575 V). 이는 열처리 과정에서 TiO<sub>2</sub> 층의 화학적 구조가 안정화되면서, 결합이 줄어들었기 때문으로 이해할 수 있다. Hysteresis 또한 어닐링을 진행한 소자에서 양전압과 음전압에서 모두 증가하였다.

그림 5는 상부 전극 증착 후 400°C에서 1시간 동안 어닐링을 진행한 TiO<sub>2</sub> 기반 ReRAM 소자의 10 μA의 큰 compliance 전류 조건에서 측정한 결과를 보여준다. 그림 4의 100 nA compliance 조건과 비교하여, compliance 전류가 증가함에 따라 양전압 및 음전압 구간에서 hysteresis의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 더 높은 compliance에서는 filament가 더 두껍게 형성되고, 이에 따라 저저항-고저항의 특성 차이가 더 커졌기 때



**Fig. 5.** I-V curve of TiO<sub>2</sub> based ReRAM measured with a compliance current of 10 µA after annealing at 400°C for 1 hour (a) in linear scale and (b) in log scale.



**Fig. 6.** (a) I-V curves of TiO<sub>2</sub>-based ReRAM measured over 50 cycles, with compliance current of 100 µA after annealing, (b-c) Average V<sub>on</sub> and V<sub>off</sub> values with standard error bars measured under quiet measurement speed under (b) positive voltage sweeps and (c) negative voltage sweeps.

문으로 해석된다 [36].

그림 6은 상부 전극 증착 후 400°C에서 1시간 동안 어닐링을 진행한 TiO<sub>2</sub> 기반 ReRAM 소자를 대상으로 -8 V ~ 8 V의 전압과 100 µA compliance current 조건을 인가하여 50번의 사이클을 수행한 I-V 곡선을 나타낸다. 그래프에서 첫 번째 사이클(검은색 곡선)과 2~50번의 사이클(빨간색 곡선)을 비교한 결과, hysteresis 곡선의 형태와 크기가 반복적인 스위칭 동작에도 안정적으로 유지되었음을 확인할 수 있다. 보다 적은 compliance current에 비해 음전압 방향에서 hysteresis가 증가하였음을 확인할 수 있다.

그림 6(b)는 소자에 양전압을 가했을 때의 V<sub>on</sub> 및 V<sub>off</sub> 값의 평균과 표준 오차를 나타낸다. V<sub>on</sub>의 평균값은 3.54 V, V<sub>off</sub>의 평균값은 2.67 V로 측정되었으며, 표준 오차는 각각 17.9 mV와 3.15 mV로 계산되었다. 그림 6(c)는 동일한 조건에서 소자에 음전압을 가했을 때의 V<sub>on</sub> 및 V<sub>off</sub> 값의 평균과 표준 오차를 나타낸다. V<sub>on</sub>의 평균값은 -6.45 V, V<sub>off</sub>의 평균값은 -5.37 V로 측정되었으며, 표준 오차는 각각 32.6 mV와 27.6 mV로 나타났다. 이를 통해 100 µA의 compliance current 조건에서도 전 사이클에 걸쳐 음

전압 방향의 스위칭이 더 큰 전압에서 발생함을 확인할 수 있다.

본 연구에서는 용액 공정을 활용하여 TiO<sub>2</sub> 기반 ReRAM 소자를 제작하고, 소자의 표면 거칠기 및 조성을 분석하기 위해 각각 AFM, XPS 분석을 실시하였다. 또한 소자의 전기적 특성을 분석하기 위하여 어닐링 처리가 소자의 문턱 전압에 미치는 영향과 compliance 전류 값 설정으로 소자의 filament 형성에 미치는 영향을 분석하였다. 400°C에서 60분 동안 어닐링을 진행한 결과, 산소 공공을 포함한 결함의 재분포와 조성 안정화를 통해 문턱 전압이 증가함을 확인하였다.

Compliance 전류가 filament 형성과 소자의 전기적 특성에 미치는 영향을 분석한 결과, 높은 compliance 전류를 적용했을 때 더 뚜렷한 hysteresis가 관찰되었다. 제작한 TiO<sub>2</sub> 기반 ReRAM은 휘발성 특성을 가지고 있으며, 이러한 특성은 비휘발성을 띠는 선행 TiO<sub>2</sub>와 다소 차이를 보인다. 향후 합성법 최적화를 통해 TiO<sub>2</sub> 내 잔류하는 Cl<sup>-</sup>의 양을 개선하고 전도성 필라멘트의 안정적 형성을 유도하여 소자의 비휘발성을 구현하는 연구를 계획하고 있다.

## ORCID

Yoon Kyeong Lee

<https://orcid.org/0000-0001-5160-1015>

## 감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2022R1C1C101007113, RS-2023-00221295).

## REFERENCES

- [1] T. Sun, X. Y. Li, and J. K. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **679**, 161150 (2025).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161150>
- [2] A. N. Mikhaylov, Y. Z. Chen, and L. P. Wang, *Mater. Sci. Eng., B*, **194**, 48 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.12.029>
- [3] Y. C. Bae, A. R. Lee, J. S. Kwak, H. Im, and J. P. Hong, *Curr. Appl. Phys.*, **11**, e66 (2011).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.11.125>
- [4] C. C. Hsu, P. X. Long, and Y. S. Lin, *IEEE Trans. Electron Devices*, **68**, 95 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1109/TED.2020.3036020>

- [5] H. Schroeder and D. S. Jeong, *Microelectron. Eng.*, **84**, 1982 (2007).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.04.042>
- [6] B. J. Choi, S. H. Kim, and Y. T. Lee, *J. Appl. Phys.*, **98**, 033715 (2005).  
doi: <https://doi.org/10.1063/1.2001146>
- [7] H. S. Kim and S. J. Kim, *J. Korean Inst. Met. Mater.*, **57**, 84 (2019).  
doi: <https://doi.org/10.3365/KJMM.2019.57.2.84>
- [8] C. Lee, S. Kim, and J. J. Pak, Current address: 145 Anam-ro, [Online]. Available: <https://ssrn.com/abstract=4555618>
- [9] S. K. Kim, K. M. Kim, D. S. Jeong, W. Jeon, K. J. Yoon, and C. S. Hwang, *J. Mater. Res.*, **28**, 313 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.231>
- [10] K. J. Heo, J. S. Eom, and S. J. Kim, *J. Korean Inst. Met. Mater.*, **53**, 655 (2015).  
doi: <https://doi.org/10.3365/KJMM.2015.53.9.655>
- [11] S. X. Chen, S. P. Chang, S. J. Chang, W. K. Hsieh, and C. H. Lin, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **7**, Q3183 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1149/2.0281807jss>
- [12] A. Regoutz, J. W. Park, and L. S. Tan, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 507 (2016).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201503522>
- [13] F. Gul, *Ceram. Int.*, **44**, 11417 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.198>
- [14] H. S. Kim and S. J. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **33**, 454 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2020.33.6.454>
- [15] B. G. Lee, J. Y. Lee, J. H. Choi, J. M. Seo, and S. J. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **37**, 649 (2024).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2024.37.6.11>
- [16] J. Choi, J. Lee, and T. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **37**, 231 (2024).  
doi: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2024.37.3.1>
- [17] D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, L. Floris, G. Mountjoy, C. Sangregorio, C. Innocenti, and A. Falqui, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 19605 (2016).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04919>
- [18] M. C. Sahu, S. K. Yadav, A. V. Kulkarni, and R. G. Narayan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 25713 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c02727>
- [19] K. Agashe, N. Sarwade, S. Joshi, M. Thakurdesai, and P. Tirmali, *Proc. 3rd Int. Conf. Emerg. Electron. (ICEE)* (IEEE, 2016), pp. 1–4.  
doi: <https://doi.org/10.1109/ICEE.2016.7915836>
- [20] L. Zou, W. Hu, J. Fu, N. Qin, S. Li, and D. Bao, *AIP Adv.*, **4**, 037106 (2014).  
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4869018>
- [21] M. A. Alsaiani, N. A. Alhemiary, A. Umar, and B. E. Hayden, *Ceram. Int.*, **46**, 16310 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.188>
- [22] M. Gerasimova, A. Ivanov, D. Mazing, D. Chigirev, and N. Andreeva, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1697**, 012129 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/012129>
- [23] G. Wang, D.R.G. Mitchell, J. Lin, and H. Sun, *Nano Lett.*, **11**, 3026 (2011).  
doi: <https://doi.org/10.1021/nl201766h>
- [24] H. Jiang and Q. Xia, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 153505 (2014).  
doi: <https://doi.org/10.1063/1.4871709>
- [25] H. Zou, M. Song, F. Yi, L. Bian, P. Liu, and S. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **680**, 54 (2016).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.094>
- [26] E. I. Vovk, A. V. Kalinkin, M. Y. Smirnov, I. O. Klembovskii, and V. I. Bukhtiyarov, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 17297 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04569>
- [27] S. M. Prokes, J. L. Gole, X. Chen, C. Burda, and W. E. Carlos, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 161 (2005).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200305109>
- [28] S. So, H. Siegbahn, H. Rensmo, H. Lindstro, A. Hagfeldt, and S. E. Lindquist, Lithium Intercalation in Nanoporous Anatase TiO<sub>2</sub> Studied with XPS, 1997. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [29] S. Plumejeau, M. Rivallin, S. Brosillon, A. Ayrat, L. Heux, and B. Boury, *Chem. Eur. J.*, **22**, 17262 (2016).  
doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201603086>
- [30] C. Sleight, A. P. Pijpers, A. Jaspers, B. Coussens, and R. J. Meier, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **77**, 41 (1996).  
doi: [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(95\)02639-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(95)02639-2)
- [31] B. S. Lee, B. Y. Kim, J. H. Lee, J. H. Yoo, K. Hong, and S. Nahm, *Curr. Appl. Phys.*, **14**, 1825 (2014).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.10.025>
- [32] H. Zhang, Y. Zhao, Z. Wang, X. Chen, and S. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 29766 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b09068>
- [33] W. Zhang, L. Qian, Y. Tian, and X. Xu, *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, 393 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2164-z>
- [34] X. Cao, Y. Wang, L. Sun, H. Zhang, and Q. Liu, *Appl. Phys. A*, **97**, 883 (2009).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5351-7>
- [35] M. K. Niranjana, S. Zollner, L. Kleinman, and A. A. Demkov, *Phys. Rev. B*, **73**, 195332 (2006).  
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.195332>
- [36] H. Schroeder and D. S. Jeong, *Microelectron. Eng.*, **84**, 1982 (2007).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.04.042>