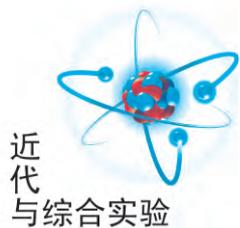


文章编号:1005-4642(2021)05-0018-07



近
代
与
综
合
实
验

基于果胶材料的阻变存储器离子缓冲层研究

赵晓宁^{a,b},袁笑颖^a,许嘉琪^a

(东北师范大学 a. 物理学院; b. 物理学国家级实验教学
示范中心(东北师范大学),吉林 长春 130024)

摘 要:采用微波辅助法制备了生物果胶薄膜,并作为缓冲层,制作了 Ag/pectin/a-C/Pt 阻变存储器. 利用原子力显微镜表征薄膜表面的电流分布,探究了果胶薄膜的离子缓冲机理. 分析了基于果胶薄膜的阻变存储器的阻变性能和阻变机制. 结果表明:该缓冲层能够降低器件开关电压的波动性,提升高低阻态开关比. 通过调控限制电流,在单一器件上实现了多阻态信息存储.

关键词:阻变存储器;离子缓冲层;生物果胶薄膜;多阻态信息存储

中图分类号:O472.4

文献标识码:A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2021.05.003

作为信息存储的重要载体,存储器是微电子领域重要发展的技术之一^[1-2]. 现代信息技术的快速发展对高密度信息存储提出了更高的要求. 目前主流的浮栅存储技术受到电子隧穿等问题的限制,器件尺寸难以持续缩小. 新的存储技术,如铁电存储^[3]、磁存储^[4]、相变存储^[5]和阻变存储器等受到广泛关注. 阻变存储器因写入速度快、运行能耗低、保持时间长、与传统 CMOS 工艺兼容等优点而被视为下一代存储技术的有力竞争者. 阻变存储器在器件结构上通常为导体/介质层/导体的三明治结构. 阻变层材料是器件的核心,最常见的阻变层材料主要有金属氧化物^[6-7]、固态电解质^[8-11]和有机物^[12-14]等. 器件反复运行会造成介质层内部离子缺陷过度积累,直接影响了器件运行的可靠性,限制了应用. 发展离子缓冲层,限制离子过度积累是解决该问题的有效方案. 近年来,多种离子缓冲层材料被相继提出,主要包括金属材料^[15]、硅材料^[16]、金属氧化物材料^[17]和合金材料^[18]等. 寻找新的离子缓冲层材料仍是领域内研究的热点问题. 相对于上述材料,生物果胶材料具有来源广泛、价格低廉、易于制备等优点. 更重要的是,果胶属于酸性多糖,有易电离的羧基官能团,这些电离后的官能团呈负电性,能够与带正电的金属阳离子相互作用,极大限制离子的过

量注入. 本文采用微波辅助法制备了生物果胶薄膜,并作为阻变存储器缓冲层. 通过与无缓冲层器件对比,探究了果胶缓冲层对器件阻变性能的影响,并分析了物理机制.

1 实 验

1.1 配制果胶溶液

将鲜橙皮切成小片,经去离子水清洗后放置在 80 °C 热烘箱烘干至恒重. 然后将果皮研磨成粉末,在 30 °C 的高温烘箱中烘干 2 h. 将 1 g 粉末加入 200 mL 的去离子水中,并且用硫酸稀释至 pH 为 1.5,放入烧杯中. 然后将混合物置于微波辐射(300 W)中,在微波炉内加热 120 s. 经微波加热、冷却、真空过滤,得到粗果胶. 然后用等体积的 95% 乙醇沉淀粗果胶. 将沉淀溶液离心后,用 95% 乙醇洗涤 3 次. 提取后,将湿果胶放在 60 °C 的热空气中干燥,直到质量恒定,得到果胶粉末. 然后取 1 g 果胶粉末加入到 20 mL 去离子水中,以 80 °C 的温度水浴加热 1 h,置于磁力搅拌器上,以 1 000 r/min 的转速搅拌 4 h,获得果胶水溶液,放置于 4 °C 低温冰箱中保存备用.

1.2 制备非晶碳薄膜

采用磁控溅射方法生长非晶碳薄膜(a-C),衬底采用镀有 200 nm 厚 Pt 的 SiO₂ 基片. 为了使

收稿日期:2021-03-20;修改日期:2021-03-29

作者简介:赵晓宁(1987—),男,辽宁康平人,东北师范大学物理学院副教授,博士,主要研究方向为忆阻材料与器件. E-mail:zhaoxn430@nenu.edu.cn



Pt 与衬底牢固结合,在 Pt 与 SiO₂ 之间镀 80 nm 厚的 Ti 膜. 实验前使用丙酮、无水乙醇、去离子水依次清洗衬底. 磁控溅射生长 a-C 薄膜的制备条件:溅射靶材为石墨靶(纯度 99.99%),溅射气体为高纯 Ar 气,溅射室工作气压为 1 Pa,溅射功率为 80 W. 在 Pt 衬底上沉积 60 nm 厚的 a-C 膜.

1.3 制备果胶薄膜

镀有果胶层的器件通过室温旋涂法旋涂厚度为 60 nm 的果胶薄膜. 在制备薄膜前,前驱体溶液经过了充分搅拌,因此薄膜在成分和厚度方面具有很好的均匀性. 利用原子力显微镜表征果胶薄膜的表面形貌,如图 1 所示,薄膜整体较为平整,平均粗糙度仅为 0.736 nm.

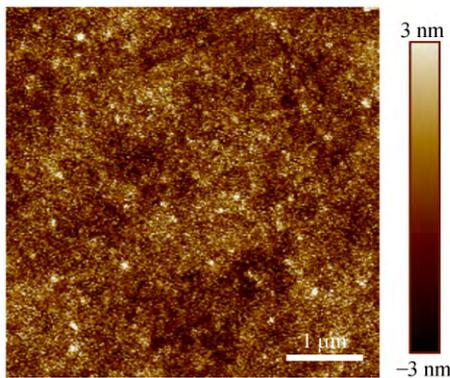
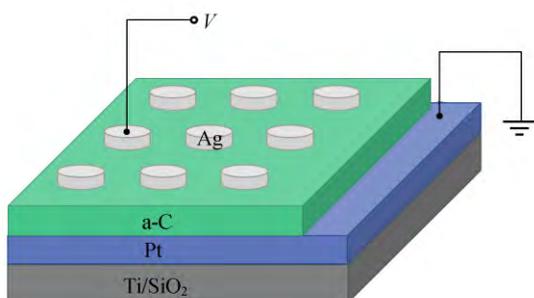


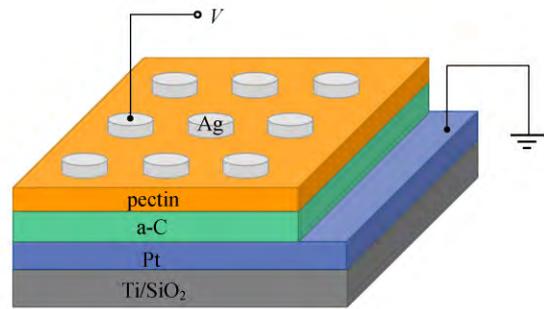
图 1 果胶薄膜的原子力表面形貌表征

1.4 制备阻变存储器

薄膜制备结束后,利用热蒸镀方法,在器件表面蒸镀直径为 100 μm、厚度约为 27 nm 的圆形 Ag 电极. 所获得的 Ag/a-C/Pt 和 Ag/pectin/a-C/Pt 阻变存储器结构如图 2 所示. 采用 KEY-SIGHT B1500 半导体分析仪测试器件的阻变特性. 在测试中,将 Pt 底电极接地,在 Ag 顶电极施加电压.



(a) Ag/a-C/Pt 阻变式存储器



(b) Ag/pectin/a-C/Pt 阻变式存储器

图 2 阻变存储器器件的结构图

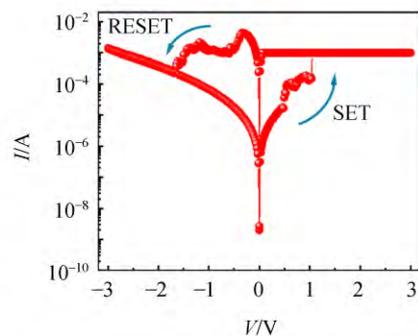
2 结果与讨论

2.1 器件的阻变性能表征

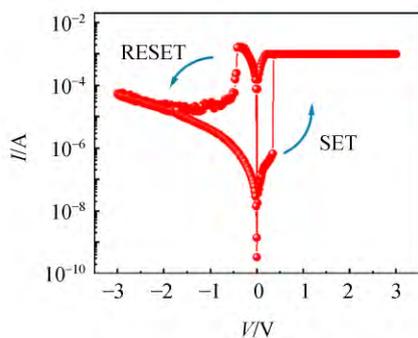
2.1.1 阻变特性曲线

首先测量器件的阻变特性. 阻变特性是指器件的电导在外加电压的作用下发生改变的性质. 在测试过程中为了防止器件被永久性击穿,对其施加 1 mA 的限制电流,这样对器件施加扫描电压,当流过器件的电流达到限制电流时,仪器自动将器件电压保持在维持限制电流大小的水平而不继续增加. 器件测试中采用直流扫描电压模式,器件开启 (SET) 与关闭 (RESET) 电压扫描区间分别为 0 V→3 V→0 V 和 0 V→-3 V→0 V. 定义电流正方向为由顶电极流向底电极.

图 3 为器件的阻变特征曲线(电流-电压)图. 从电流测试结果看,器件在开启电压之前基本保持高阻态(HRS)不变,但在开启电压(V_{SET})附近,电流会激增,到达低阻态(LRS),在电压从最大值往回扫的过程中,器件保持 LRS 不变. 当器件从 0 V 开始往负向扫描时,器件首先保持 LRS,在关闭电压(V_{RESET})附近,通过器件的电流开始减少,器件状态由 LRS 向 HRS 转变.



(a) Ag/a-C/Pt 器件



(b) Ag/pectin/a-C/Pt 器件

图 3 器件的阻变特征曲线

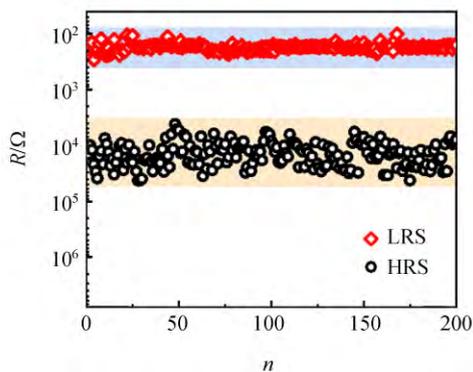
对比 2 组实验结果,在 Ag 电极与 a-C 之间插入果胶缓冲层后,开启电压由 1 V 减小到 0.3 V,高阻状态下的电流值更小。

2.1.2 循环耐受性

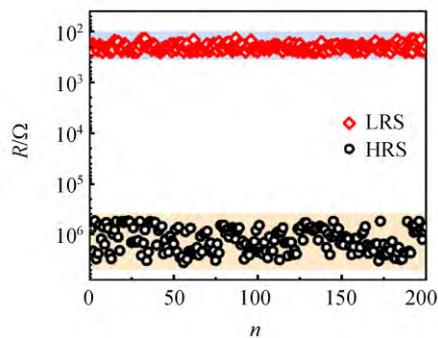
为了进一步测试果胶缓冲层对器件运行可靠性的影响,分别对器件的 200 组循环耐受性 $I-V$ 曲线进行统计。

图 4(a)是 Ag/a-C/Pt 器件经历 200 次循环阻变运行的高阻和低阻值。器件高阻值主要分布在 $10^4 \sim 10^5 \Omega$,低阻值主要分布在 $10^2 \sim 10^3 \Omega$,阻变窗口值约为 10^2 。

图 4(b)是 Ag/pectin/a-C/Pt 器件经历 200 次循环阻变运行的高阻和低阻值。器件的高阻值主要分布在 $10^6 \sim 10^7 \Omega$,比无果胶缓冲层器件增加 2 个量级。高阻值增大能够赋予器件多阻态存储特性。低阻值主要分布在 $10^2 \sim 10^3 \Omega$,与无果胶器件相当。并且在 200 次循环过程中器件并未出现任何明显退化,展示出很好的鲁棒性。该器件阻变窗口值保持在 10^4 左右,相比于无果胶缓冲层的器件,窗口值有显著提高。



(a) Ag/a-C/Pt 器件

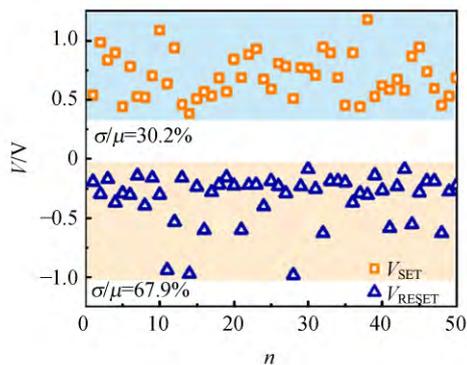


(b) Ag/pectin/a-C/Pt 器件

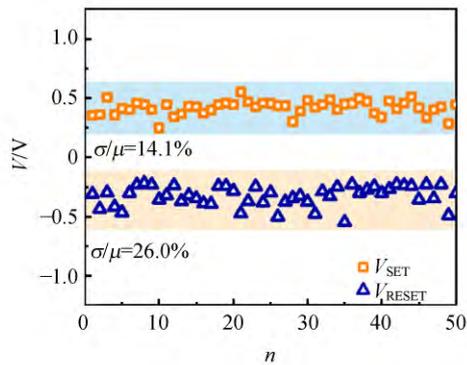
图 4 200 次循环中器件的高低阻态分布

图 5(a)是 Ag/a-C/Pt 器件经历 50 次循环 V_{SET} 与 V_{RESET} 的分布统计,其波动性大小分别为 30.2% 和 67.9%,其中波动性被定义为电压分布标准差与平均值的比值。

图 5(b)是 Ag/pectin/a-C/Pt 器件经历 50 次循环 V_{SET} 与 V_{RESET} 的分布统计,其波动性大小分别为 14.1% 和 26.0%,较无缓冲层的器件波动性明显降低。



(a) Ag/a-C/Pt 器件



(b) Ag/pectin/a-C/Pt 器件

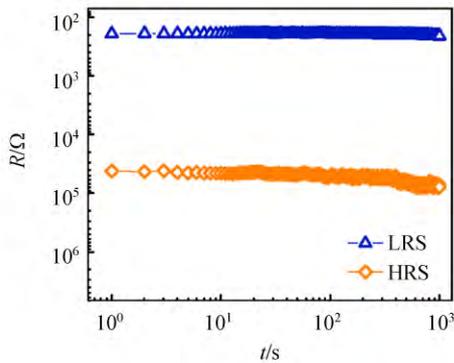
图 5 器件的开启电压和关闭电压统计分布

综上,果胶缓冲层能够有效提升器件的开关比,降低运行电压的波动性.与此同时,高阻态的降低有利于降低器件的运行功耗,对于构筑低能耗信息存储系统具有一定意义.

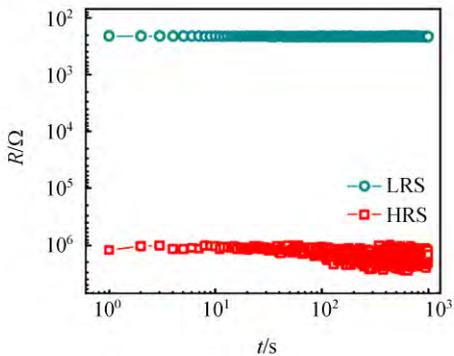
2.1.3 数据保持性

利用变温探针台测试 2 种器件在 85 °C 下的电阻态保持性.器件电阻态读取电压为 0.1 V.

如图 6 所示,2 种器件在 10³ s 的信息保持时间内,均无明显变化,表明器件具有很好的信息保持性,适用于非易失性信息存储.



(a) Ag/a-C/Pt 器件



(b) Ag/pectin/a-C/Pt 器件

图 6 器件的电阻态保持性测试

2.1.4 Ag/pectin/a-C/Pt 器件的多级阻态存储特性

加入果胶缓冲层后,器件的高阻态电阻明显增大,这为多级阻态存储提供了可能.阻变存储器的低阻态与导电细丝的有效尺寸密切相关,可以通过调控限制电流调制有效尺寸.

如图 7 所示,通过对 Ag/pectin/a-C/Pt 器件施加不同的限制电流(100 μA, 500 μA, 1 mA),器件展示出多级阻态特性.表明 Ag/pectin/a-C/Pt 器件在高密度多级存储具有潜在应用.

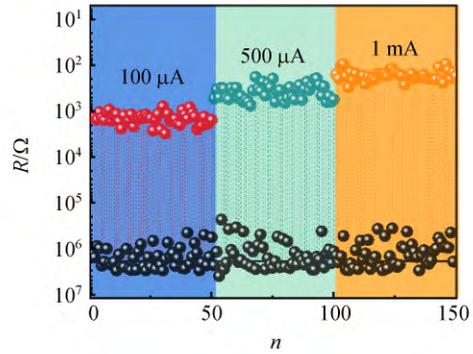


图 7 Ag/pectin/a-C/Pt 器件的多级阻态特性

2.2 阻变机制分析与讨论

阻变存储器主要的物理机制为金属导电细丝通断,符合该机制的器件一般采用活性金属(Cu, Ag 等)/阻变层/惰性金属(Pt, W 等)的三明治结构^[19-24].

图 8(a)为 Ag/a-C/Pt 器件的阻变机制图.

1)将 Ag 作为顶电极施加正向电压,对电极 Pt 施加负向电压,此时顶电极的 Ag 由于电化学活性被氧化成 Ag⁺,并且 Ag⁺在电场的作用下向负电极运动.当到达底电极时,Ag⁺接触负电极得到电子被还原成 Ag,随着电压的增加,Ag 持续堆积,最终会形成漏斗形状的导电细丝将 2 个电极连接起来,此时器件由高阻态完成了向低阻态的转变,这个过程就是开启过程.

2)当把电极上施加的电压反向,这样在焦耳热辅助下氧化的金属离子在反向电场中向活性电极迁移,导电细丝发生断裂,器件从低阻状态又重新回到了高阻状态,这个过程是关闭过程.

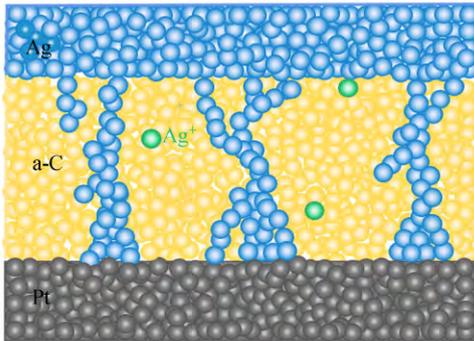
3)以单独非晶碳材料作为阻变层的器件由于 Ag⁺无限制地注入,导电细丝过量生长而导致其结构复杂,造成器件运行电压波动.同时,大量离子注入会降低器件的高阻态电阻.

图 8(b)为 Ag/pectin/a-C/Pt 器件的阻变机制图.果胶材料具有羧基官能团,官能团能够电离并与金属离子相互吸引,限制 Ag⁺向 a-C 内过量注入,抑制导电通道过量生长,从而降低开关电压的波动性,提高器件的高阻态阻值.

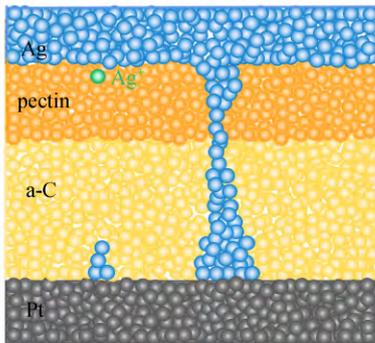
为了验证上述物理模型,用导电原子力显微技术对 2 种器件在低阻态时的电流分布进行表征.电流亮区处可认为形成导电细丝,因此该方法能够间接获得导电细丝的结构.首先将器件开

启到低阻状态,然后利用氩等离子体刻蚀技术将顶电极剥离,利用导电原子力显微镜对薄膜表面电流分布进行表征。

图 9(a)为 Ag/a-C/Pt 器件处于低阻态时的原子力显微图像,器件表面均有较多的大尺寸电流亮斑分布,说明导电细丝分布杂乱,有效尺寸比较大。相比而言,如图 9(b)所示,Ag/pectin/a-C/Pt 器件高电导区域数量少,尺寸较小,说明有缓冲层的器件内部导电细丝的结构简单,有效尺寸比较小,与分析的机制模型相符。

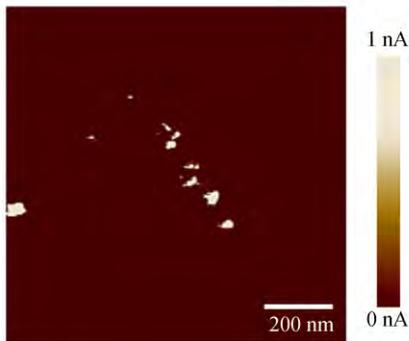


(a) Ag/a-C/Pt 器件

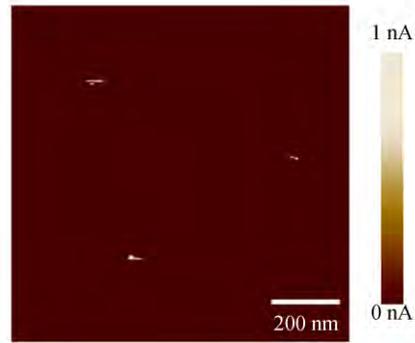


(b) Ag/pectin/a-C/Pt 器件

图 8 器件的阻变机制图



(a) Ag/a-C/Pt 器件



(b) Ag/pectin/a-C/Pt 器件

图 9 低阻态器件的电流分布图

上述结果表明,果胶薄膜作为缓冲层能够抑制金属离子的迁移,简化导电通道的结构,减小导电通道的尺寸。

3 结束语

采用微波辅助法制备了生物果胶薄膜作为阻变器件离子缓冲层。通过与无缓冲层器件的实验对比,果胶缓冲层能够降低开启/关闭电压的波动性,提升器件的开关比。同时,该器件也展示出良好的保持特性及多级阻态存储特性。进一步研究表明,果胶作为缓冲层能够限制金属离子过量迁移,使得导电通道的结构更加简单,有效尺寸减小。该研究可作为物理学本科半导体器件的探索实验课程,可加深学生对微电子器件的理解。

参考文献:

- [1] Lankhorst M H, Ketelaars B W, Wolters R, et al. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips [J]. Nature Materials, 2005,4(4):347-352.
- [2] Pan F, Gao S, Chen C, et al. Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance [J]. Materials Science and Engineering R, 2014,83:1-59.
- [3] Arimoto Y, Ishiwara H. Current status of ferroelectric random-access memory [J]. MRS Bulletin, 2004,29(11):823-828.
- [4] Anbarasu M, Wuttig M. Understanding the structure and properties of phase change materials for data storage applications [J]. Journal of the Indian Institute of Science, 2012,91(2):259-274.
- [5] Nishimura N, Hirai T, Koganei A, et al. Magnetic tunnel junction device with perpendicular magnetiza-

- tion films for high-density magnetic random access memory [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(8):5246-5249.
- [6] Ho C H, Lai E K, Lee M D, et al. A highly reliable self-aligned graded oxide WO_x resistance memory: Conduction mechanisms and reliability [C]// *IEEE*, 2007:228-229.
- [7] Szot K, Speier W, Bihlmayer G, et al. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 [J]. *Nature Materials*, 2006, 5(4):312-320.
- [8] Sakamoto T, Sunamura H, Kawaura H, et al. Nanometer-scale switches using copper sulfide [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(18):3032-3034.
- [9] Tamura T, Hasegawa T, Terabe K, et al. Switching property of atomic switch controlled by solid electrochemical reaction [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, 45(12):L364-L366.
- [10] Kozicki M N, Park M, Mitkova M. Nanoscale memory elements based on solid-state electrolytes [J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2005, 4(3):331-338.
- [11] Symanczyk R, Bruchhaus R, Dittrich R, et al. Investigation of the reliability behavior of conductive-bridging memory cells [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2009, 30(8):876-878.
- [12] Lauters M, Mcarthy B, Scarid D, et al. Nonvolatile multilevel conductance and memory effects in organic thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(23):913.
- [13] Lee P T, Chang T Y, Chen S Y. Tuning of the electrical characteristics of organic bistable devices by varying the deposition rate of Alq_3 thin film [J]. *Organic Electronics*, 2008, 9(5):916-920.
- [14] Oyamada T, Tanaka H, Matsushige K, et al. Switching effect in Cu ; TCNQ charge transfer-complex thin films by vacuum code position [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(6):1252-1254.
- [15] Rahaman S Z, Lin Y D, Lee H Y, et al. The role of Ti buffer layer thickness on the resistive switching properties of hafnium oxide-based resistive switching memories [J]. *Langmuir*, 2017, 33(19):4654-4665.
- [16] Dou C, Kakushima K, Ahmet P, et al. Resistive switching behavior of a CeO_2 based ReRAM cell incorporated with Si buffer layer [J]. *Microelectronics Reliability*, 2012, 52(4):688-691.
- [17] Xu D L, Xiong Y, Tang M H, et al. Improvement of resistive switching performances in ZnLaO film by embedding a thin ZnO buffer layer [J]. *ECS Solid State Letters*, 2013, 2(9):Q69-Q71.
- [18] Tao Y, Li X H, Xu H Y, et al. Improved uniformity and endurance through suppression of filament overgrowth in electrochemical metallization memory with AgInSbTe buffer layer [J]. *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2018, 6(1):714-720.
- [19] Rozenberg M J, Sanchez M J, Weht R, et al. Mechanism for bipolar resistive switching in transition metal oxides [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 2010, 81(11):115101.
- [20] Liu Q, Sun J, Lv H B, et al. Real-time observation on dynamic growth/dissolution of conductive filaments in oxide-electrolyte-based ReRAM [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(14):1844-1849.
- [21] Miao F, Strachan J P, Yang J, et al. Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(47):5633-5640.
- [22] Kamiya K, Yang M Y, Park S G, et al. ON-OFF switching mechanism of resistive-random-access-memories based on the formation and disruption of oxygen vacancy conducting channels [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(7):587.
- [23] Peng C N, Wang C W, Chan T C, et al. Resistive switching of Au/ZnO/Au resistive memory: An insitu observation of conductive bridge formation [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1):559.
- [24] Li C, Gao B, Yao Y, et al. Direct observations of nanofilament evolution in switching processes in HfO_2 -based resistive random access memory by insitu TEM studies [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(10):1602976. 1.

Study on pectin-based ion buffer layer for resistive switching memory

ZHAO Xiao-ning^{a,b}, YUAN Xiao-ying^a, XU Jia-qi^a

(a. School of Physics; b. National Demonstration Center for Experimental Physics Education (Northeast Normal University), Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract: With a biological pectin film prepared by microwave assisted method and used as buffer layer, the resistive switching memory, Ag/pectin/a-C/Pt, was fabricated. Using atomic force microscopy, the current distribution on the surface was characterized, and the ion buffering mechanism of pectin film was investigated. The resistance change performance and mechanism of the resistive switching memory based on the pectin film were analyzed. It was found that the buffer layer could reduce the fluctuation of SET/RESET voltage, improve the switching ratio of high-low resistance states. Furthermore, multilevel resistance states memory in single device were obtained by controlling the compliance current.

Key words: resistive switching memory; ion buffer layer; biological pectin film; multilevel resistance states memory

[责任编辑:任德香]

(上接 17 页)

Photonic waveguides based on topological photonic crystals

CHEN Xiao-dong, HE Xin-tao, DONG Jian-wen

(School of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Photonic crystal is a type of periodic structure with photonic band-gaps characteristics, and it has topological properties. Since the state of the optical topological state can bring some new characteristics to the system, which have the great potential application in the fields of communication, computing, materials science, etc., the research on topological photonic crystals has drawn extensive attention. The development history of topological photonic crystals was reviewed in this paper, the principle and experimental realization of three kinds of topological photonic crystals were introduced as well. The boundary state characteristics of photonic crystals with unidirectional transmission and anti-scattering transmission properties were analyzed, the structural design and performance characterization of novel photonic waveguides were showed.

Key words: photonic crystals; topological photonics; photonic waveguide; robust transport

[责任编辑:郭 伟]