

文章编号:1005-4642(2022)05-0016-07

碳黑掺杂氧化石墨烯基阻变存储器的制备及其特性研究

王泽楠^a, 陶 冶^{a,b}, 卞景垚^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:阻变存储器的电阻转变稳定性和耐擦写次数是其商业化应用的重要指标. 采用氧化石墨烯(GO)作为阻变存储器中介质层, 制备了 Al/GO/ITO 器件, 分析了其阻变机制, 该器件开启关闭电压、高低电阻值相对波动率较大. 针对该问题, 采用在 GO 中掺杂碳黑以及紫外光辐照的方法, 在 GO 内部构筑局域化电场来控制材料内部的氧分布. 实验结果表明: 在阻变层 GO 中掺杂一定质量分数的碳黑能降低器件波动性, 此外, 随着碳黑掺杂质量分数的提高, 器件运行状态由突变向缓变转变; 紫外光热转化导致导电细丝易断裂, 掺杂后加光辐照器件保留了一定的柔性特性.

关键词:阻变存储器; 氧化石墨烯; 碳黑; 紫外光辐照

中图分类号:TP333

文献标识码:A

DOI:10.19655/j.cnki.1005-4642.2022.05.003

由于结构简单、高耐久性、低功耗、三维堆叠能力以及与互补金属氧化物半导体(CMOS)工艺兼容等优势, 忆阻器已经在信息存储、人工突触、非线性电路等领域展现出巨大的应用潜力^[1-3]. 对于不同材料体系的选取, 会有不同的微观物理机制, 目前研究比较成熟的材料有过渡金属氧化物^[4]、有机物^[5-6]和碳材料^[7]等. 氧化石墨烯(GO)是新兴的碳基材料, 具有成本低廉、性能可靠等优势, 可被选做阻变介质材料制备阻变存储器^[8-9]. 对 Al/GO/ITO“三明治”结构进行测试后, 发现器件的开关比维持在 10^3 量级, 并且经过多次循环运行没有明显的退化, 表明器件具有良好的耐久性. 此外, 器件的高阻和低阻变化不大, 器件的开启电压与关闭电压始终在一定范围内波动, 表明器件参量有良好的统一性和可靠性.

由于 GO 内部结构碳氧键的不确定性, 导致 GO 基阻变存储器在阻变过程中转变参量(阻值、电压等)不稳定. 此外, 导电细丝(CF)的形成和断裂是非常随机的过程, 这将导致细丝生长过程中容易形成树枝状 CF, 而在复位过程中, 细丝会出现部分断裂现象. CF 的直径和数量直接决定器件的性能, 例如, 粗壮的 CF 由于较大的关闭电压将导致器件功耗增加, 而细小的 CF 容易发生

自发断裂而产生数据逻辑错误. 此外, 还会使器件均一性、稳定性、耐受性和保持特性出现问题. 同时, GO 自身含氧官能团分布在石墨环的中间或边缘, 自身还原过程中会使含氧官能团被破坏, 施加正向电压时, 阻变层内部 sp^3 将转变为 sp^2 ^[10], 呈现低阻; 而加负反向电压时, sp^2 氧化程度却不易控制, 导致器件均一性和稳定性较差.

由于本实验所制备器件的阻变机制是 GO 薄膜的 sp^2 和 sp^3 团簇的相互转变. 因此, 在 GO 中引入一定量的 sp^2 团簇, 有望一定程度上加强局域(sp^2 区域)电场. 通常, 要使 sp^3 向 sp^2 转变, 需要采用金属催化、高温加热、激光轰击^[11-12]等极端工艺方法, 然而, 这并不是局域化的作用, 而是对整体材料体系的还原. 采用局域电场增强手段可以实现对电阻转变位置的有效约束, 进而形成倒锥形的 CF 结构, 使 CF 的形成和断裂变得更加可控. 针对制备的 Al/GO/ITO, 本实验采用在 GO 中掺杂碳黑, 利用碳黑的高电导特性对局域电场进行增强; 通过探究掺杂碳黑的质量分数, 对器件进行典型参量测试. 由于碳黑的光热效应, 进一步探究加光后器件的性能. 利用旋涂方法, 与纯 GO 相比, 采用掺杂碳黑和加光方式探究器件性能优化的机制.

收稿日期:2022-01-07; **修改日期:**2022-02-21

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 62004016)

作者简介:王泽楠(1999—), 女, 吉林长春人, 东北师范大学物理学院 2018 级本科生. E-mail: 444687988@qq.com

通讯作者:陶 冶(1986—), 男, 吉林长春人, 东北师范大学物理学院讲师, 博士, 主要研究方向为忆阻器性能提升. E-mail: taoy506@nenu.edu.cn

1 实验

1.1 实验材料

1) 阻变层—GO

GO是二维材料石墨烯氧化后形成的衍生物,与石墨烯结构相比,GO含有丰富的官能团,例如羟基($-\text{OH}$)、环氧基 $[-\text{C}(\text{O})\text{C}-]$ 、羰基($-\text{C}=\text{O}$)、羧基($-\text{COOH}$)、酯基($-\text{COO}-$)等,其中大多数都是通过 sp^3 杂化键聚集在GO表面上.在外电压下,GO会发生还原反应,含氧官能团分解, sp^3 杂化键变成 sp^2 杂化键,从而形成低电阻态.

2) 碳黑

碳黑(carbon black)是一种无定形碳,属于光滑、柔软、极细、比表面积很大的黑色粉末,由含碳物质(煤、天然气、重油和燃料油等)通过不完全燃烧或在不充足的空气条件下加热获得.碳黑结构性越高,越容易形成空间网状通道,而且不易被破坏.高结构碳黑颗粒很细,交联堆积得很紧,比表面积大,单位质量粒子数大,有利于聚合物导电链结构的形成.此外,碳黑可以作为吸波剂,能进行光热转化.

3) 顶电极——Al

Al为银白色轻金属,有延展性,以其良好的导电和导热性能、高反射性和耐氧化而被广泛使用.由于GO含有非常多的含氧官能团,可以提供丰富的 O^{2-} ,当顶电极Al被蒸镀到GO表面上时,在Al电极与GO接触的界面处会形成nm量级薄层 Al_2O_3 .当对器件施加电压时,Al电极与GO接触的界面发生变化,其内部 O^{2-} 会迁移到GO层中,在界面层特定区域留下富Al层,即形成导通的Al导电细丝,使得界面层 AlO_x 由高阻转变为低阻.

4) 底电极——ITO

实验中制备的器件底电极材料为N型氧化物半导体——氧化铟锡(ITO).ITO作为底电极,当一侧受到电压刺激时,其表面导电层ITO作为储氧池,可以储存迁移来的 O^{2-} ,也可释放出 O^{2-} ,这有助于器件保持良好的结构稳定性,虽然ITO参与了电阻转变过程,但对材料本身的导电性影响不大^[13].

1.2 器件制备

1) 制备底电极

将附有ITO薄膜的玻璃作为底电极,并将其切割成大小为 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 的方块.将切割好的ITO衬底经过三氯乙烯、丙酮、无水乙醇及超声清洗后烘干备用.通过万用表测试附有ITO薄膜的一面,导电性良好.用胶带封住边缘一部分,作为底电极,方便后续测试.

2) 制备阻变层GO薄膜

未掺杂的阻变层GO薄膜使用 0.5 mg/mL 的GO水溶液制备得到.取适量的GO水溶液用磁力搅拌机搅匀,以备后续旋涂使用.在取GO水溶液时要注意避免.

GO中掺杂碳黑的阻变层薄膜制备与未掺杂的薄膜制备方法相似.计算碳黑掺杂的质量分数,称量适量碳黑粉末,将其按所需比例与GO溶液混合(碳黑的掺杂质量分数设定为3%,6%和10%).将搅匀的溶液使用匀胶机进行溶液旋涂,共旋涂5层.具体步骤为:用移液管转移 $80\text{ }\mu\text{L}$ GO溶液,均匀涂抹后盖上匀胶机盖子,设定匀胶机的转动低速为 500 r/min ,保持时间 10 s ,转动高速为 $3\text{ }000\text{ r/min}$,保持时间 20 s .旋涂1次结束后,取出等待 2 min 后重复旋涂,每个器件旋涂5次,以达到理想的GO薄膜厚度.

在制备薄膜前,掺杂碳黑的GO溶液经过充分的磁力搅拌,因此薄膜的厚度具有很好的均一性,采用原子力显微镜表征薄膜的表面形貌如图1所示,均方根粗糙度为 $1.8\sim 2.2\text{ nm}$,表明薄膜较为均一和平整.

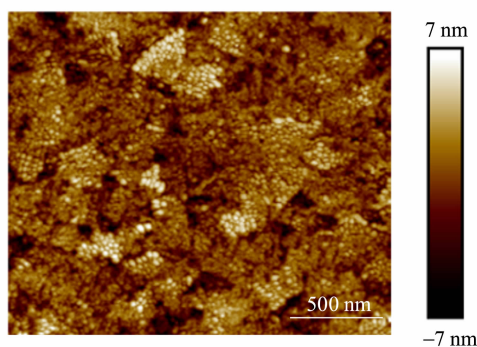


图1 GO掺杂碳黑的原子力表面形貌特征

3) 蒸镀顶电极Al

用导电胶带将已旋涂好GO薄膜的衬底固定.将掩膜板贴于GO表面,压紧后放置于真空蒸镀仪器中,将蒸镀的Al粒(0.038 g)放置于钨

舟上,从而将 Al 蒸镀到器件上形成顶电极.

1.3 性能测试

采用 B1500 半导体参量分析仪,将负极探针接在底电极,正极探针接在顶电极,测试器件的电流、电压、电阻等参量. 测试环境温度为 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$,室内相对湿度 40% ,器件未封装.

2 实验结果与分析

2.1 GO 阻变层(掺杂不同质量分数碳黑)对器件性能的影响

2.1.1 阻变特性曲线

制备好的 Al/GO/ITO 器件示意图如图 2 所示. Al 顶电极接正向电压,ITO 底电极接地. 对器件进行正向和负向偏压扫描,连续进行开启关闭循环测试,偏置电压从 $0 \rightarrow V_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow -V_{\max} \rightarrow 0$ 扫过. 图 3 所示为不掺杂碳黑,即纯 GO 的 Al/GO/ITO 器件 100 组 $I-V$ 特性曲线. 从图 3 中可以看出明显的电阻突变现象,但是开启关闭电压均一性较差,当加正向偏压时,开启电压在 $1 \sim 4\text{ V}$ 范围波动;当加负向偏压时,关闭电压也相对分散.

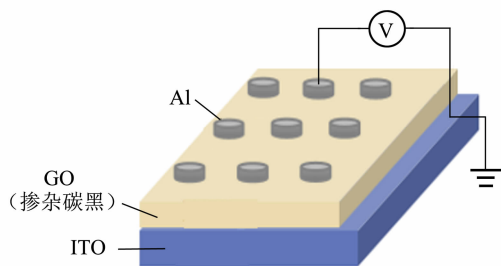


图 2 Al/GO/ITO 器件的结构图

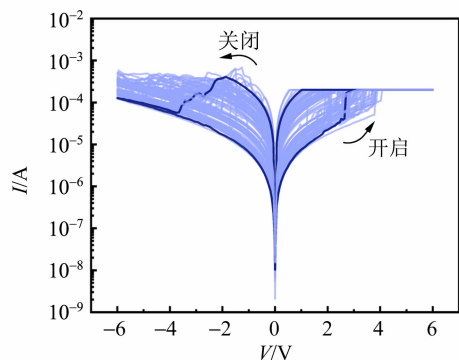
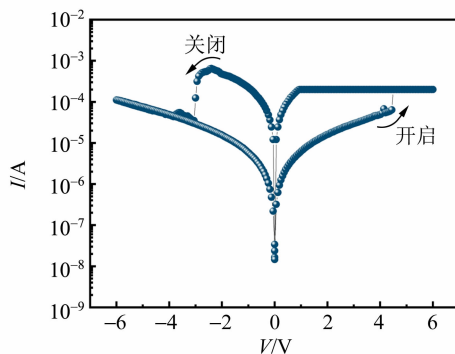
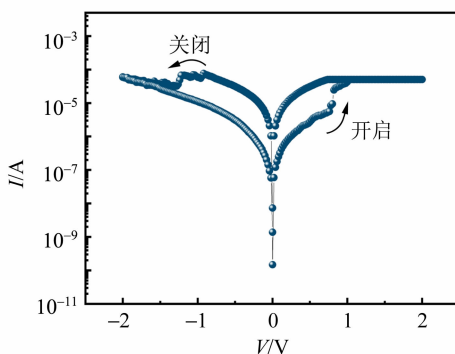


图 3 Al/GO/ITO 的 $I-V$ 特性曲线

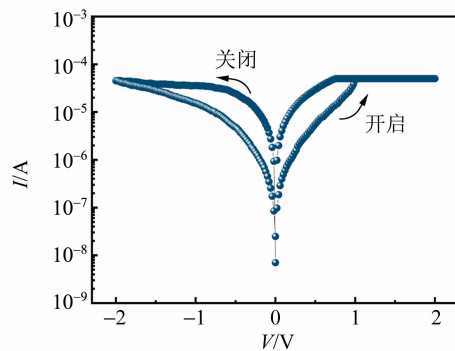
在 GO 中掺杂碳黑,图 4 所示为纯 GO 和掺杂碳黑质量分数为 3% 、 6% 和 10% 的典型 $I-V$ 曲线.



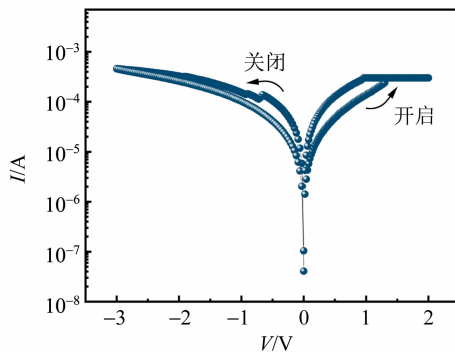
(a) 无掺杂



(b) 掺杂 3%



(c) 掺杂 6%



(d) 掺杂 10%

图 4 不同碳黑掺杂质量分数的 GO 器件的典型 $I-V$ 曲线

从图4可以看出,随着掺杂质量分数增加,器件的阻变类型由突变逐渐变为缓变,纯GO和掺杂3%碳黑的GO保持突变特性,而掺杂超过6%以后,器件阻变类型呈现缓变特性.同时随着器件变为缓变,器件的开关窗口值变得越来越小.

2.1.2 循环稳定性

图5和图6分别是循环50次的高低阻和开启关闭电压变化过程统计,不掺杂的器件高低阻值相对波动率标准差与平均值之比分别为76%和98%,掺杂质量分数为6%的器件高低阻值相对波动率分别为14%和7%,较纯GO明显降低,掺杂3%和6%后器件循环变得稳定,掺杂质量分数为10%时,高低阻分辨不明显,存储窗口极小,这主要是因为器件阻值由突变变为缓变.从开启、关闭电压统计图中也可得出相似的结论,可见相比无掺杂的原始器件,掺杂碳黑后的器件在均匀性和稳定性方面都明显提高.

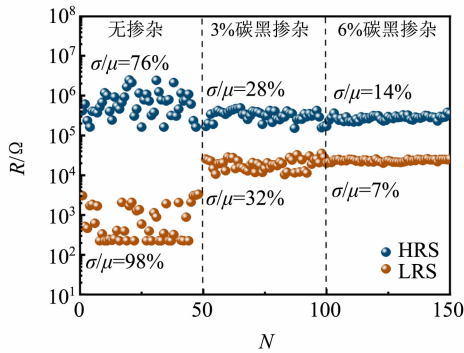


图5 掺杂不同质量分数碳黑器件的高低阻值

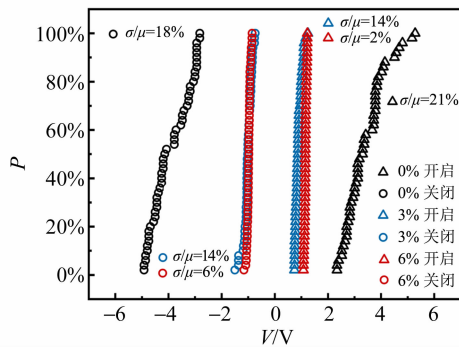


图6 掺杂不同质量分数碳黑器件的开启关闭电压

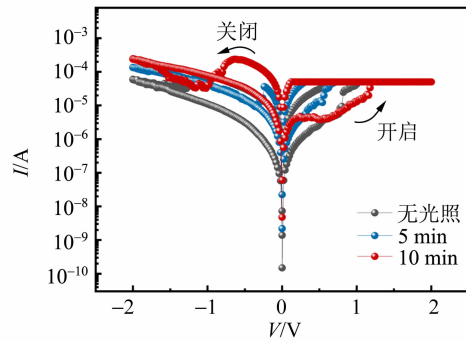
通过在GO中掺杂不同质量分数的碳黑来探究Al/GO/ITO的阻变性能,即在中间层GO中掺杂不同质量分数的碳黑,起到加强局域电场的作用,器件的电阻转变均匀性得到了提高,掺杂后

器件的高低阻值和开启关闭电压变得更加稳定.同时,随着碳黑掺杂质量分数的提高,器件电阻转变特性由突变向缓变转换,在掺杂质量分数小于6%时,器件突变现象更稳定,适合做信息存储;当掺杂质量分数近一步提高到10%时,器件呈现缓变的特性,适合做突触仿生研究.

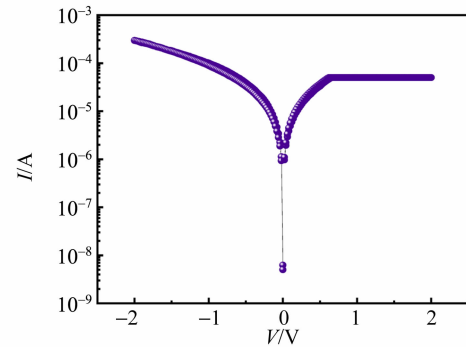
2.2 加紫外光照对器件性能的影响

由于器件阻变原理主要是电场诱导 O^{2-} 从GO/Al界面层迁移到GO内部,界面层厚度减少从而使得GO薄膜从 sp^2 到 sp^3 转换,导致器件转变到LRS.碳在紫外波段有吸收作用^[14-16],而将碳黑作为增强局域电场材料并掺入GO电阻转变层,其在紫外光照射下可使GO内部碳杂化从 sp^2 向 sp^3 转变,当掺杂碳黑质量分数为3%时,器件的稳定性较好,且器件仍然保持突变特性,因此采取碳黑掺杂质量分数3%的器件进行紫外光照射的实验探究.

在光照实验过程中,统一设置紫外光功率为30 mW,波长为315~400 nm,光照时间分别为5 min,10 min和15 min,与未加紫外光照进行比较,结果如图7所示.



(a) 紫外光照 0, 5 min, 10 min



(b) 紫外光照 15 min

图7 器件光照前后典型的I-V曲线

随着紫外光照时间增加,器件逐渐变为缓变,加光照射 15 min 时,器件基本处于低阻状态. 这可能是由于 GO 在紫外光照射下于碳黑周围形成了还原氧化石墨烯(RGO)区域,由氧迁移所致的 CF 优先在 RGO 区域形成. 光照时间较短时, RGO 形成区域少,器件仍然呈现绝缘状态,而光照时间长(15 min),RGO 区域增加,电导的增强趋于饱和,从而出现了较小的开关窗口^[14].

为了更准确地对比光照前后的阻变性能,进行了 $I-V$ 循环扫描测试,扫描电压范围为 $0\text{ V} \rightarrow 2\text{ V} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow -2\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$, 限制电流均控制在 $50\text{ }\mu\text{A}$,图 8 所示为不同光照时间高低阻值的波动性,由于紫外光照 15 min 器件已基本呈现导通状态,所以只统计到光照 10 min 的数据.

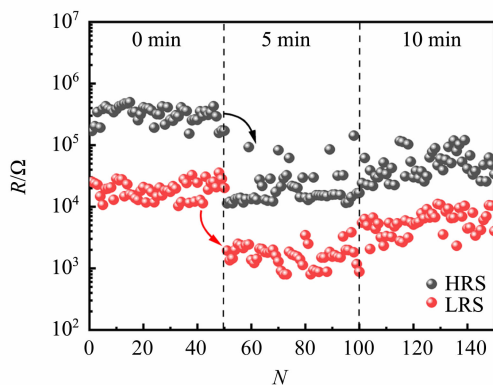


图 8 器件掺杂 3% 碳黑紫外光照后的高低阻值

不加紫外光时器件运行已经较稳定,加光照后高低阻值的波动性没有明显改善. 原因可能是掺杂碳黑质量分数较小,即使形成一定数量的 RGO 点位,细丝的形成和断裂位置仍然具有一定的偶然性. 同时,紫外光照后无论是器件的高阻值还是低阻值都有所下降,该结果与碳黑的导电性有关.

通过对不同掺杂质量分数器件在不同光照条件下的测试,可以发现,随着光照时间的增长,器件由突变向缓变变化,开关窗口值变小. 加紫外光照后,由于碳黑的光热转化效应,形成的 CF 在热效应下易断裂,不稳定,高低阻与不加光照相比波动率变化较小. 此外,加紫外光照后器件的高低阻值都有所下降.

2.3 阻变机制分析与讨论

阻变存储器的机制主要是 CF 在电场作用下的形成和断裂^[17-19]. 实验制备的器件 Al/GO(碳

黑)/ITO 是基于 O^{2-} 迁移的电阻转变机制,示意图如图 9 所示,强调了 GO 和上电极之间接触电阻的重要性. 由于存在 nm 量级厚度的绝缘金属氧化物层(本器件为 Al_2O_3),该器件处在高电阻状态[图 9(a)],负偏压加在电极上[图 9(b)],导致 O^{2-} 从氧化界面层迁移到 GO 层,厚度减小导致器件切换到低电阻状态.

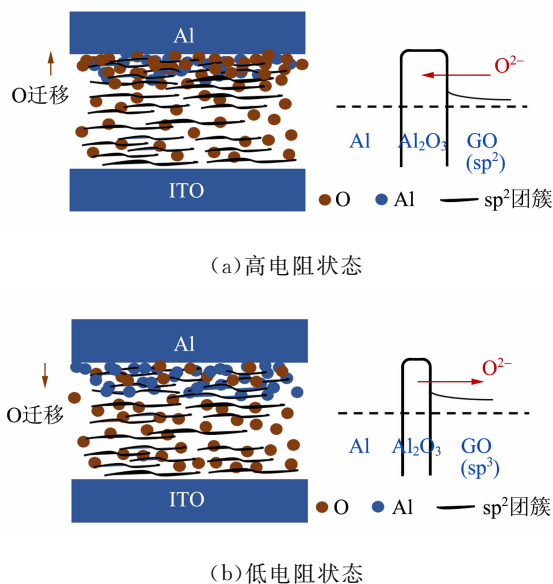


图 9 器件阻变机制图

2.4 阻变层 GO 掺杂碳黑后光照的柔性测试

2.4.1 Al/GO(3% 碳黑)/ITO 器件的制备

柔性器件的制备过程:将之前配置的 3% 掺杂碳黑的 GO 溶液旋涂在柔性衬底上,仍然旋涂 5 层,利用蒸镀仪器在上表面蒸镀 Al 电极.

2.4.2 柔性器件的性能测试

在弯折测试平台上对柔性器件进行了 $I-V$ 曲线测试,如图 10 所示.

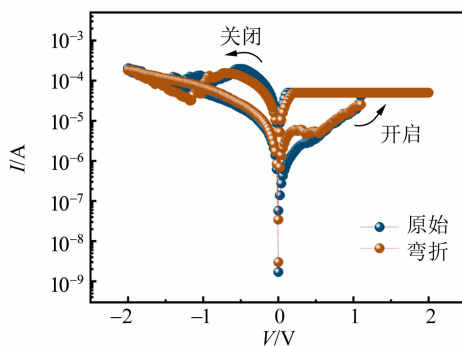


图 10 3% 掺杂器件弯折前后的 $I-V$ 曲线

弯折前后器件的电学曲线基本趋势一致,开启电压在1 V左右,在-0.5 V左右关闭,可见弯折后器件仍然保持良好的工作性能. 控制弯折角度约为 120° ,探究弯折次数 N_b 对高低阻值以及开启、关闭电压的影响,如图11所示,通过弯折10,20,30,40,50次,可以看出弯折前后的开启、关闭电压有轻微变化,高低阻值相对变化很小. 掺杂后的GO阻变器件在紫外光辐照后具有良好的柔性特征,为GO应用于柔性电子领域提供了可行的方案^[20].

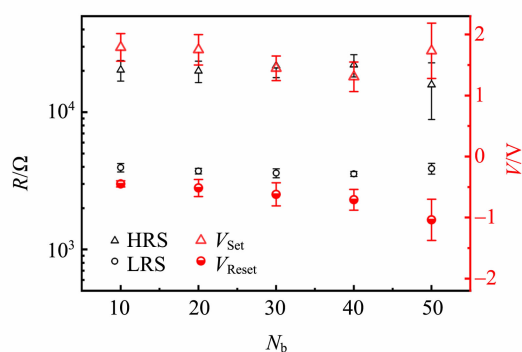


图11 柔性器件电阻和开启关闭电压测试

3 结束语

在GO中掺杂碳黑,利用碳黑的导电性,增强阻变层内部的局域电场,使得CF呈现倒锥形,其形成和断裂变得更加可控. 通过调整碳黑的掺杂质量分数,使掺杂后器件的高低阻值和开启、关闭电压变得更加稳定. 同时,随着掺杂质量分数的提高,器件电阻转变特性由突变向缓变转换. 碳黑颗粒可以吸收紫外光,随着光照时间的增长,器件由突变向缓变变化,开关窗口值变小. 加紫外光照后,由于碳黑的光热转化效应,CF优先在RGO区域形成,在热效应下所形成的CF不稳定,易断裂,高低阻与不加光照相比波动较大. 此外,加紫外光照后,器件的高低阻值都有所下降. 同时,在柔性测试方面,该器件也表现出良好的可弯折性.

参考文献:

[1] Zhou F C, Zhou Z, Chen J W, et al. Optoelectronic resistive random access memory for neuromorphic vision sensors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2019, 14(8):776-782.

[2] Yang J J, Strukov D B, Stewart D R. Memristive devices for computing [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(1):13-24.

[3] Wang Z Q, Ambrogio S, Balatti S, et al. A 2-transistor/1-resistor artificial synapse capable of communication and stochastic learning in neuromorphic systems [J]. *Frontiers in Neuroscience*, 2015, 8: 438.

[4] Peng S S, Zhuge F, Chen X X, et al. Mechanism for resistive switching in an oxide-based electrochemical metallization memory [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(7):072101.

[5] Yun J, Cho K, Park B, et al. Resistance switching memory devices constructed on plastic with solution-processed titanium oxide [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(14):2082-2085.

[6] 赵晓宁,袁笑颖,许嘉琪. 基于果胶材料的阻变存储器离子缓冲层研究[J]. *物理实验*, 2021, 41(5):18-24.

[7] Chai Y, Wu Y, Takei K, et al. Resistive switching of carbon-based RRAM with CNT electrodes for ultra-dense memory [C]//2010 International Electron Devices Meeting. IEEE, 2010:9.3.1-4.

[8] Kawahara A, Azuma R, Ikeda Y, et al. An 8 Mb multi-layered cross-point ReRAM macro with 443MB/s write throughput [J]. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 2013, 48(1):178-185.

[9] Porro S, Accornero E, Pirri C F, et al. Memristive devices based on graphene oxide [J]. *Carbon*, 2015, 85:383-396.

[10] Zhao X N, Xu H Y, Wang Z Q, et al. Sp^2 clustering-induced improvement of resistive switching uniformity in Cu/amorphous carbon/Pt electrochemical metallization memory [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(22):5420-5425.

[11] Yang D X, Velamakanni A, Bozoklu G, et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy [J]. *Carbon*, 2009, 47(1):145-152.

[12] Guo L, Jiang H B, Shao R Q, et al. Two-beam-laser interference mediated reduction, patterning and nanostructuring of graphene oxide for the production of a flexible humidity sensing device [J]. *Carbon*, 2012, 50(4):1667-1673.

[13] 陶冶. 非晶碳薄膜的微结构调控及其在阻变存储器中的应用研究[D]. 长春:东北师范大学, 2018.

- [14] Lin Y, Wang Z Q, Zhang X, et al. Photoreduced nanocomposites of graphene oxide/N-doped carbon dots toward all-carbon memristive synapses [J]. *NPG Asia Materials*, 2020,12(1):1-11.
- [15] Zhao X N, Wang Z Q, Xie Y, et al. Photocatalytic reduction of graphene oxide-TiO₂ nanocomposites for improving resistive-switching memory behaviors [J]. *Small*, 2018,14(29):1801325.
- [16] 王玉新, 蔺冬雪, 王磊. Ag/Zn 共掺杂 TiO₂ 薄膜的制备及其光学性能[J]. *物理实验*, 2021,41(5):25-29.
- [17] Hong S K, Kim J E, Kim S O, et al. Analysis on switching mechanism of graphene oxide resistive memory device [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011,110(4):044506.
- [18] Diez-Betriu X, Alvarez-Garcia S, Botas C, et al. Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013,1(41):6905-6912.
- [19] Chen Y, Zhang B, Liu G, et al. Graphene and its derivatives: Switching ON and OFF [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012,41(13):4688-4707.
- [20] Hong S K, Kim J E, Kim S O, et al. Flexible resistive switching memory device based on graphene oxide [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2010,31(9):1005-1007.

Study on the preparation and characteristics of carbon black doped GO-based resistive switching memory

WANG Ze-nan^a, TAO Ye^{a,b}, BIAN Jing-yao^a

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

Abstract: Stability and endurance for resistive switching memory are important for commercial application. The Al/GO/ITO devices were fabricated using graphene oxide (GO) as the resistive switching insulating layer of the resistive memory, and resistive switching mechanism was analysed. However, the turn-on/turn-off voltage and the high/low resistance of this device fluctuated widely. To address this issue, the construction of local electric field inside the GO layer for controlling the oxygen distribution was investigated by doping carbon black in GO and ultraviolet irradiation. The results showed that the doping of carbon black with a certain concentration in the GO resistive layer could reduce the device volatility and change the device resistance from abrupt to gradual change with increasing the doping concentration. The ultraviolet thermal transformation caused the conductive filaments to break easily, and the prepared devices preserved the flexible characteristics.

Key words: resistive random access memory; graphene oxide; carbon black; ultraviolet irradiation

[责任编辑:任德香]