文章编号:1005-4642(2022)07-0001-07



基于果胶的阻变存储器件性能的优化

陶 冶^{a,b},赵金朋^a,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:有机阻变存储器具有较好的柔性、延展性和生物相容性等特征,但其电阻转变参量的均一性较差. 以银掺杂生物果胶(pectin)材料为介质层薄膜,利用旋涂和蒸发镀膜工艺制备了阻变存储器件. 基于导电细丝模型分析了该阻 变存储器的阻变机制,并通过对比实验探究了 pectin 和 AgNO₃ 质量分数对阻变存储器工作性能的影响. 此外,利用开 启过程的限制电流对器件电阻值进行连续调节,实现了多级信息储存功能. 实验表明:pectin 作为无毒无害的生物材料 可以应用于新型阻变存储器件中,利用金属离子掺杂技术可以对其阻变特性进行有效调控.

关键词:阻变忆阻器;果胶;AgNO₃;多阻态信息存储 中图分类号:TP333;O472.4 文献标识码:A

传统的商用存储器都是基于硅基材料制备 的,随着半导体技术代的更迭,对存储器集成密度 和器件性能的需求不断增加,基于硅基材料的传 统存储器技术目前正面临着理论和技术极限,即 冯诺依曼瓶颈问题.为了克服这些困难,新一代 非易失性存储器的原型器件被提出并被广泛研 究,包括相变存储器(Phase change random access memory, PCRAM)、铁电存储器(Ferroelectric random access memory, FeRAM)和阻变存储 器(Resistive random access memory, RRAM), 其中 RRAM 优势明显,例如结构简单、功耗低、 转变速度快和与互补金属氧化物半导体(CMOS) 传统工艺兼容^[1]等.通常阻变忆阻器为导体/介 质层/导体的"三明治"结构,多种绝缘材料均被证 明可作为中间阻变层,例如氧化物^[2]、氮化物^[3]、 硫族化合物[4]、半导体[5]和有机材料[6-7],阻变层 材料对器件性能影响较大,是忆阻器件研究的核 心内容. 其中,由生物有机材料制造的电子器件 具有生物相容性、生物可降解性、原材料丰富、价 格低等优点,使用有机材料构建的阻变存储器是 制造下一代非易失存储器的候选结构之一[8].

目前阻变存储器的工作原理依然存在一定争

DOI:10.19655/j. cnki. 1005-4642. 2022. 07. 001

论,但导电细丝模型是被广泛接受的阻变机制^[9]. 在电场作用下,处在电极上的活性金属原子或者 介质层内的离子(通常是 O²⁺)发生氧化和定向迁 移,达到对电极之后被还原,所形成的金属(O空 位)导电细丝将 2 个电极连接起来,即达到所谓的 低电阻状态^[10-11].从而将原始的高阻态和写入的 低阻态看成存储器的 2 个非易失阻态"1"和"0", 二进制的数据被成功存储^[12-13].此外,很多以金 属离子扩散为物理化学机制的忆阻器件具有与神 经突触中 Ga²⁺类似的物理化学行为,可用来制造 人造神经突触实现人工神经突触可塑性^[1417],进 而,为构建神经形态计算系统提供基本器件支撑, 是基于离子型阻变存储器的另一研究热点.

对于有机材料基阻变存储器件,由于内部电 子跳跃性传导特性,其电阻转变参量的均一性和 稳定性较差^[18-20].然而,有机材料中具有多种类 型的官能团,在一定环境条件下存在与金属离子 相互作用的可能.因此,利用有机材料制备基于 金属离子型阻变存储器,具备一定的优势.本文 首先制备了不含 Ag⁺的果胶(pectin)材料存储器 (质量分数为 0.5%,1%和 2%),其次以 pectin 材 料(质量分数 1%)为基础制备掺杂 AgNO₃(质量

收稿日期:2022-02-15;修改日期:2022-05-11

作者简介: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

分数为 0.1%和 0.5%)的忆阻器件.通过测试不同器件的电阻转变特性,控制实验变量,借助数学统计方法,深入分析果胶介质层对 Ag⁺迁移的影响.并且,通过分析 Ag⁺在果胶中的迁移机制,建立了阻变模型,解释了 pectin 基阻变存储器电致转变现象.

1 器件制备

本文制备的 pectin 基阻变存储器均是顶电 极/介质层/底电极的"三明治"结构. 首先,将商 用的氧化铟锡(Indium tin oxide, ITO)衬底分别 放置在酒精和水中,进行超声波清洗. 然后,使用 pectin 粉末与 AgNO3 结晶配置溶液,二者的比例 通过调节溶质的质量控制. 混合后的溶液经充分 的磁力搅拌之后,通过匀胶机旋涂于 ITO 衬底 上,介质层的厚度可以通过控制旋涂的速度和层 数控制. 实验中为了达到控制变量的目的,制备 了不同 Ag⁺质量分数的 pectin 溶液作为阻变存 储器介质层.最后,利用真空蒸发镀膜工艺制备 Ag顶电极,通过控制金属掩模版的形貌来调控 顶电极的大小. 制备的阻变存储器件结构示意图 如图1所示.所制备的原型器件单元 pectin 介质 层薄膜厚度约为 50 nm,器件表面蒸镀的圆形 Ag 电极直径为 50 µm、厚度约为 100 nm. 电学测试 过程使用吉时利公司生产的 2326A 源表对阻变 器件的特性进行探究,所有直流测试均是将 ITO 接地、Ag顶电极施加电压所得.



图 1 Ag/pectin-AgNO₃/ITO 器件结构模型图

2 结果与讨论

2.1 器件的阻变性能

首先,对制备的 pectin 基阻变存储器进行电 学特性探究.如图 2 所示,直流扫描过程中,器件 开启(set)与关闭(reset)电压扫描区间分别为 0~ 2~0 V和 0~-2~0 V,其中,定义电流正方向 为顶电极流向底电极.在开启过程中,器件由高 阻态(High resistance state,HRS)向低阻态(Low resistance state,LRS)转变,在电致转变的瞬间, 整个测试回路将产生正反馈现象,这可能将制备 的器件"硬击穿".为了避免这种现象的出现,在 开启过程中,设置钳位电流(也叫限制电流),以使 器件达到"软击穿"的目的,以便于器件顺利进行 reset 过程.

图 2 所示为纯 pectin 材料(质量分数 1%)阻 变存储器件的阻变特性曲线(*I-V*)图(限制电流为 1 mA),可以看到此器件的电致电阻转变行为:对 于开启过程,器件在开启电压(*V*set)之前处于 HRS;随着扫描电压的增大,在开启电压附近,器 件由 HRS 瞬间转变为 LRS;在电压增至最大值 后回扫的过程中,器件保持 LRS 不变,说明 pectin 基器件具有一定的数据保持能力.而对于关 闭过程,电压从 0 V 开始往负方向扫描,可以看出 器件的初始状态依然为 LRS;随着负方向电压增 大,达到关闭电压(*V*reset)附近时,器件由 LRS 再 次转变为 HRS,在回扫到 0 V 过程中保持 HRS. 整个直流电压扫描过程是典型的双极型电阻转变 过程.



图 2 Ag/pectin(1%)/ITO 器件的阻变特征曲线

为了进一步探究掺 Ag pectin 介质层对器件 性能的影响,分别对器件做 50 组循环耐受性 *I-V* 曲线测试,并进行数学统计分析,对 pectin 和 Ag⁺质量分数对器件 HRS,LRS 以及开关电压的 影响进行定量比较研究.

2.2 果胶基阻变存储器的阻变机制分析

器件是典型的导体/介质层/导体3层结构, 一端是电化学活性金属材料Ag,另一端是电化学 惰性金属材料衬底ITO,通常使用金属导电细丝 模型进行机制解释. 将器件 Ag 顶电极接入正 极,ITO 衬底接入负极,器件顶部会产生正电荷, 即中间层产生电场. 接入正极的 Ag 会发生电化 学反应失去电子成为 Ag+并进入中间层,并且在 电场作用下向阴极迁移,如图 3(a)所示.器件阴 极能够提供大量电子,迁移到底电极附近的 Ag+ 得到电子被还原为 Ag 并沉积到底电极表面. 持 续施加电压,Ag在底电极表面堆积[图 3(b)],逐 渐形成连接顶电极与底电极的导电细丝如图 3 (c)所示.导电细丝的形成使器件两电极之间形 成了导电通道,器件阻值降低,即从 HRS 开启转 变为 LRS. 为了使器件重回 HRS,对器件施加反 向电压,导电细丝上的 Ag 会失去电子成为 Ag⁺ 并在电场的作用下向顶电极迁移,同时焦耳热的 辅助作用也促使导电细丝断裂,如图 3(d)所示, 器件阻值增加,器件关闭,变为 HRS.





ITO

ITC

通过上述分析可知,由于电极微观结构的特性,导电细丝的产生位点相对随机,这是导致器件的 HRS,LRS 以及开启关闭电压均一性较差的根本原因.而对于 pectin、卡拉胶(carrageenan)等

有机材料,其内部有些官能团被电离后带负电,能 够与带正电的金属阳离子相互作用,存在所谓的 "络合作用(complexation)"或者"螯合作用(chelation)",这种化学键之间的相互作用有望对器件 运行过程中的离子动力学产生有效调控.例如, 果胶中能够与带正电的金属阳离子相互作用的官 能团是易电离的羧基官能团,电离后的羧基官能 团与 Ag⁺结合,将通道中的 Ag⁺限位在官能团附 近,实现对 Ag 导电通道的调控,进而有效提升 pectin 基阻变存储器件的运行性能.

2.3 果胶质量分数对阻变器件性能影响

为了获得客观的 Ag 掺杂数据结果,实验中 首先探究了 pectin 介质层材料的质量分数对器 件 HRS 和 LRS 的影响.制备了 3 种 pectin 基阻 变存储器,控制 pectin 质量分数分别为 0.5%, 1%和 2%.并且分别对 3 种类型器件 50 次连续 循环的高低阻值进行数据统计,在器件运行过程 中,依然将限制电流控制在 1 mA. 3 种器件的高 低阻值分布如图 4 所示.



图 4 3 种 pectin 质量分数阻变器件的 50 组 高低阻值分布

从图 4 可以看出,随着 pectin 质量分数的提升,器件的高低阻值均存在一定程度的升高. HRS升高更加明显,原因可能是由于 pectin 质量 分数的提升,介质层绝缘性更高,而器件运行过程 中的 HRS 主要受中间绝缘层的介电常量影响. 对于 LRS,pectin 质量分数更高的器件,其官能团 密度也就高,官能团与 Ag⁺的络合作用机会也越 多,Ag 顶电极的氧化、Ag⁺的迁移和还原过程也 就相对更加容易.这将直接导致更高 pectin 质量 分数器件的 Ag 更容易形成导电细丝,即更小的 开启电压所致的导电细丝也越细,LRS 的阻值也 就越高.因此,通过提高 pectin质量分数不仅可 以提高 HRS/LRS 阻值,同时还可以获得较大的 窗口值.通过图 4 还能看出,1%质量分数的 pectin 器件阻值分布相较 0.5%和 2%更加集中.通 过统计学方法对 3 种器件的相对波动性(标准差/ 平均值)进行分析,得到高(低)阻值的相对波动性 分别为 13.6%(31.7%),9.4%(15.2%)和 19.8%(35.8%),反映出 1%质量分数的器件更 加稳定,即此质量分数的器件在介质层阻值和开 启关闭电压范围中更具优势.因此,在 AgNO₃ 掺 杂实验中,以 1%质量分数的 pectin 器件为原始 器件单元进行掺杂对比研究.

2.4 AgNO3 质量分数对阻变器件性能影响

为了探究 AgNO₃ 质量分数对器件阻变特性 的影响,分别在 1%的 pectin 溶液中掺入不同质 量分数的 AgNO₃(0,0.1%和 0.5%).利用相同 的工艺流程制备阻变存储器件,并分别对其电致 电阻转变特性进行统计研究.如图 5 所示,3 种 AgNO₃ 质量分数的 pectin 材料阻变器件均可以 在 $-2 \sim 2$ V 的直流扫描范围(限制电流保持 1 mA)内发生电阻转变现象.



图 5 3种 AgNO3 质量分数器件的 I-V 特征曲线

为了更直观地观察不同 AgNO₃ 质量分数对 器件 HRS 和 LRS 电阻值的影响,3 种器件的 50 组连续循环下的 HRS 和 LRS 电阻值统计结果如 图 6 所示.同样,也对高(低)阻值的波动性进行 了统计,其相对波动性分别为 9.43%(15.2%), 6.19%(27.5%)和 17.9%(38.8%).并且,从图 6 中可以看出,器件的 LRS 阻值并没有随 Ag⁺质 量分数的增加发生明显变化,基本上在 $10^2 \sim$ $10^3 \Omega$ 内波动,而 HRS 的阻值随 AgNO₃ 质量分 数的增加有所降低.这可能是由于 AgNO₃ 掺入, pectin 材料薄膜内部存在大量的 Ag⁺,从而直接 导致 pectin 材料介电常量的降低.而介质层的阻 态降低并未影响到导电细丝的尺寸,因此 LRS 的 阻值没有明显演变趋势.



此外,本文也对不同质量分数 AgNO₃ 对 pectin 基阻变器件运行过程中开关电压的影响进 行了探究.如图7所示,统计了3种AgNO3质量 分数(0,0.1%和 0.5%)的器件在 50 组连续循环 过程中的 V_{set} 与 V_{reset} 的分布情况.随着 AgNO₃ 的掺杂质量分数升高,开启电压明显降低,这对于 器件的功耗控制非常有利.对于电化学金属化器 件,实际上在开启过程涉及到3个物理化学变化 过程:1)Ag 的氧化;2)Ag⁺在电场下的迁移;3) Ag⁺的还原堆积.对于本实验中的器件,如果掺 杂了 AgNO₃ 材料,可以在绝缘的 pectin 材料中 引入活性 Ag+,这在一定程度上省去了活性金属 氧化的步骤.这样,能够获得较低开启电压的阻 变器件,从而实现器件低功耗运行的目的.因此, 可能是由于 pectin 材料中引入了一定质量分数 的 Ag⁺,在开启过程中,省去了顶电极的"氧化" 过程, pectin 中的 Ag⁺可以在较小电场的作用下 直接进行定向迁移,到达底电极时被还原.开启 电压的降低,可以在一定程度上改善导电细丝的 微观形貌,例如导电细丝的尺寸、倒锥形的组织结 构等. 而所形成的导电细丝的特性将直接影响下 一次的关闭(细丝断裂过程),即比较细的细丝仅 需要较小的关闭电压,而较粗壮的导电细丝将需 要更大的关闭电压.因此,针对本实验的器件特 性,在 Ag⁺ 较多的环境下,虽然能一定程度上降 低器件的开启电压,但是在开启过程中也容易形

成"强"导电细丝,甚至在反向关闭过程中,游离的 Ag⁺可能会进一步对导电细丝进行补充,导致关 闭失败或者关闭过程需要极大电流.这种不可控 的关闭过程,对于器件的稳定性是不利的.本文 同时考虑器件的 HRS 和 LRS 分布和开启关闭电 压分布,0.1% AgNO₃ 质量分数的 pectin(1%)基 阻变存储器可靠性更好,功耗控制也更优.因此, 在下文中的多级存储方面将以此器件为基础进行 系列探索研究.





(b)Ag/pectin-AgNO₃(0.1%)/ITO 器件



⁽c) Ag/pectin-AgNO₃(0.5%)/ITO 器件图 7 3 种质量分数 AgNO₃ 器件的开启电压与

关闭电压统计分布

2.5 果胶基阻变存储器的多级存储特性

阻变存储器运行的物理机制通常采用导电细 丝的"形成"和"断裂"机制来解释.而对导电细丝 的尺寸进行调控可以实现对器件电阻值的调控. 具有一定存储窗口的电阻值可以被认定为不同的 存储状态,这为阻变存储器的多级存储提供了机 制基础.重要的是,在阻变器件开启过程中控制 限制电流的大小可以直接控制器件 LRS 的电阻 值,因此,本文对于所制备的 pectin 阻变存储器 进行了基于限制电流调制的多级存储特性研究. 基于 AgNO₃(0.1%)掺杂的 pectin(1%)器件,利 用不同限制电流(0.5 mA,1 mA 和5 mA)对器件 进行测试.如图 8 所示,此器件在 3 种不同限制 电流下均可以正常运行.此外,对 50 次连续阻变 循环下的 HRS 和 LRS 进行了统计,如图 9 所示.



图 8 0.1% AgNO₃ 掺杂的 pectin(1%)器件在 不同限制电流下的 *FV* 特征



图 9 AgNO₃(0.1%)掺杂的 pectin(1%)器件在 不同限制电流下高低阻态分布统计结果

从图 8~9 中可以得出,随着限制电流的增加,器件的 LRS 电阻没有明显的变化趋势,这与

氧化物基阻变存储器的电学特性不同,而是与 pectin 材料内部的官能团对 Ag⁺的络合作用有 关,在 Ag⁺迁移过程中,官能团对 Ag⁺具有较强 的牵引作用,并没有直接受到限制电流对于 Ag⁺ 迁移量的影响,从统计数据中可以看出 LRS 的电 阻值均在 10²~10³ Ω 波动.而对于器件的 HRS, 随着限制电流的增加显著提升.限制电流越大, 反向关闭过程中的关闭电流也越大,而大的电流 将直接产生较多的热量,热量在导电细丝关闭过 程中将起到关键作用,因此,器件的 HRS 阻值增 大.这一结果也说明通过提高限制电流可以获得 较大的窗口值.从图 9 还可以看出,0.5 mA 的限 制电流下器件的 HRS 和 LRS 阻值波动性更大,1 mA 和 5 mA 限制电流下波动性较小,说明提高 限制电流可以在一定程度上提升器件的稳定性.

2.6 果胶基阻变存储器的数据保持特性

阻变存储器的数据逻辑保持能力也是重要的 器件特性.为了探究非掺杂和掺杂了 AgNO₃的 pectin 器件的数据保持稳定性,分别使用 0.1 V 的读取电压对 3 种质量分数 AgNO₃(0%,0.1% 和 0.5%)器件的 HRS 和 LRS 进行数据保持特 性研究,结果如图 10 所示.可以看出,所制备器 件的 HRS 和 LRS 比较稳定,具备良好的数据保 持能力.



逻辑保持能力测试

3 结束语

采用旋涂法制备了银掺杂果胶材料作为阻变 层的阻变存储器件,不同质量分数果胶和 AgNO₃ 的定量对比实验研究表明,果胶质量分数的提高 能增加器件高阻态阻值,更大的存储窗口可以有 效避免存储器的逻辑读取错误. AgNO。掺杂质 量分数的增大会降低高阻态阻值和开启关闭电 压,这对于控制果胶阻变存储器的功耗有利. 优 化后的器件在不同限制电流下实现了多级阻态存 储功能,为阻变器件的高密度存储提供了技术思 路. 同时,器件具有良好的数据保持性能,表明果 胶基存储器可以作为良好的非易失存储器. 本研 究可以作为大学本科阶段的探究型物理实验,以 提高学生对微电子存储器件的认识和理解.

参考文献:

- Lee J S, Lee S, Noh T W. Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches
 [J]. Applied Physics Reviews, 2015,2(3):031303.
- [2] Tao Y, Li X H, Wang Z Q, et al. Improved resistive switching reliability by using dual-layer nanoporous carbon structure [J]. Applied Physics Letters, 2017,111(18):183504.
- [3] Kim H D, An H M, Kim K C, et al. Large resistive-switching phenomena observed in Ag/Si₃N₄/Al memory cells [J]. Semiconductor Science and Technology, 2010,25(6):065002.
- [4] Lacaita A L, Wouters D J. Phase-change memories[J]. Physica Status Solidi A, 2008,205:2281.
- [5] Valov I, Kozicki M N. Cation-based resistance change memory [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013,46:074005.
- [6] Scott J C, Bozano L D. Nonvolatile memory elements based on organic materials [J]. Advance Materials, 2007,19(11):1452.
- [7] Cho B, Song S, Ji Y, et al. Organic resistive memory devices: Performance enhancement, integration, and advanced architectures [J]. Advanced Functional Materials, 2011,21(15):2806.
- [8] 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.
- [9] 李新月,赵凯东,石凯熙,等. 基于 ZnO 纳米线/PM-MA 复合材料的柔性阻变式随机存储器[J]. 物理 实验,2018,38(3):5-10,14.
- [10] Hosseini N R, Lee J S. Resistive switching memory based on bioinspired natural solid polymer electrolytes [J]. ACS Nano, 2015,9(1):419-426.
- [11] Yuan L, Liu S Z, Chen W L, et al. Organic memory and memristors: From mechanisms, materials to devices [J]. Advanced Electronic Materials,

2021,7(11):2100432.

- [12] Kuzum D, Jeyasingh R G D, Lee B, et al. Nanoelectronic programmable synapses based on phase change materials for brain-inspired computing [J].
 Nano Letters, 2012,12(5):2179-2186.
- [13] Fuller E J, Keene S T, Melianas A, et al. Parallel programming of an ionic floating-gate memory array for scalable neuromorphic computing [J]. Science, 2019,364(6440):570-574.
- [14] Kim M K, Lee J S. Short-term plasticity and longterm potentiation in artificial biosynapses with diffusive dynamics [J]. ACS Nano, 2018, 12 (2): 1680-1687.
- [15] Truong S N, Ham S J, Min K S. Neuromorphic crossbar circuit with nanoscale filamentary-switching binary memristors for speech recognition [J]. Nanoscale Research Letters, 2014,9:629.
- [16] Jia S J, Li H L, Gotoh T, et al. Ultrahigh drive current and large selectivity in GeS selector [J].

Nature Communications, 2020,11(1):4636.

- [17] Maan A K, Jayadevi D A, James A P. A survey of memristive threshold logic circuits [J]. IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems, 2016,28(8):1734-1746.
- [18] Wang H, Du Y M, Li Y T, et al. Configurable resistive switching between memory and threshold characteristics for protein-based devices [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(25): 3825-3831.
- [19] Zhang P, Zhang J H, Wang K J, et al. Coexistence of memory and threshold switching behaviors in natural milk-based organic memristor [J]. Materials Research Express, 2021,8(6):066301.
- [20] Cho B, Song S, Ji Y, et al. Organic resistive memory devices: Performance enhancement, integration, and advanced architectures [J]. Advanced Functional Materials, 2011,21(15):2806-2829.

Performance improvement of pectin-based resistive switching memory

TAO Ye^{a,b}, ZHAO Jin-peng^a, 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: Organic resistive switching memories are widely studied due to their excellent flexibility, ductility and biological compatibility, but the resistive switching parameters uniformity of them is poor. AgNO₃ was doped into biological pectin to make a silver-doped pectin film, which was used as a dielectric layer to prepare an Ag/pectin-AgNO₃/ITO resistive memory. Based on the conductive filament model, the resistive switching mechanism of the resistive memory based on silver-doped pectin film was analyzed, and the effects of pectin and AgNO₃ concentrations on the performance of resistive memory were explored. The multi-level resistance states memory was also obtained by regulating the limiting current. Experimental results showed that the pectin materials could be used as the insulating layer of resistive switching memories, and their resistive switching characteristics could be controlled by taking advantage of the Ag ions doping technology.

Key words: resistive switching memory; biological pectin film; AgNO3; multi-level storage [责任编辑:任德香]