

文章编号: 1005-5630(2022)06-0008-06

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.006.002

基于氧化石墨烯的阻变存储器制备

陈 敏^{1,2}, 张启明^{1,2}

(1. 上海理工大学 光子芯片研究院, 上海 200093;
2. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 阻变存储器是一种新型非易失性存储器, 其在外加电场作用下可实现高阻态和低阻态之间的切换。存储器电极材料和活性层材料的选择及相互作用是实现器件阻变特性的主要因素。石墨烯是具有优良导电性和高延展性的二维材料, 通过激光加工还原氧化石墨烯是高效获取石墨烯的极佳方法。传统存储器的制备过程复杂, 不利于大规模加工制造。以金属金(Au)和还原氧化石墨烯(rGO)作为电极, 氧化石墨烯(GO)作为阻变层进行器件制备, 很好地实现了存储器的阻变功能。简单高效的制备方式为大规模、高集成化生产阻变存储器提供了参考。

关键词: 氧化石墨烯薄膜; 还原氧化石墨烯; 阻变材料; 阻变存储器
中图分类号: TN 389 **文献标志码:** A

Fabrication of resistive memory devices based on graphene oxide

CHEN Min^{1,2}, ZHANG Qiming^{1,2}

(1. Institute of Photonic Chips, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. School of Optical-Electrical and Computer Engineering,
University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Resistive memory devices are new type of non-volatile memory devices that can be switched between high resistance state (HRS) and low resistance state (LRS) under the action of an external electric field. The selection and interaction of electrode materials and active layer materials are the main factors for realizing the resistive switching characteristics of devices. Graphene is a two-dimensional (2D) material with excellent electrical conductivity and high ductility. Reduction of graphene oxide (GO) by laser processing is an excellent method to obtain graphene efficiently. The preparation process of traditional memory devices is complicated, which is not conducive to large-scale processing and manufacturing. Using metal Au and reduced graphene oxide (rGO) as electrodes, and GO as the active layer for device fabrication, the resistive switching function of the memory device is well realized. The simple and efficient fabrication method provides a reference for the large-scale and highly integrated production of resistive memory devices.

收稿日期: 2022-03-03

作者简介: 陈 敏(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为光电存储器。E-mail: 192380281@st.usst.edu.cn

通信作者: 张启明(1983—), 男, 教授, 研究方向为纳米光子学器件、光存储。E-mail: qimingzhang@usst.edu.cn

Keywords: graphene oxide; reduced graphene oxide; resistive materials; resistive memory devices

引 言

由于传统硅基存储器面临理论和物理的双重限制, 现代电子设备对非易失性存储器(non-volatile memory, NVM)的需求迅速增长, 推动了人们对新一代数据存储设备的广泛探索^[1-3]。NVM 作为半导体存储领域的后起之秀, 是一种不需要持续供电即可保留计算设备中存储数据的半导体技术^[4]。常见的 NVM 主要包括闪存(Flash)、相变存储器(phase change memory, PCM)、铁电存储器(ferroelectric random access memory, FeRAM)、阻变存储器(resistive random access memory, RRAM)等类型, 但 NAND Flash 等传统硅基存储器的规模面临着器件尺寸进一步小型化的物理限制, 摩尔定律逐渐失效, 这也为新兴存储设备的发展提供了巨大的机会。

RRAM 是由两个电极以及夹在两电极之间的阻变层共同组成的三明治结构器件^[5]。优越的结构特点使得 RRAM 在众多 NVM 中脱颖而出。由于其便于构建三维(three-dimensional, 3D)存储结构, 有利于实现高密度、高集成度数据存储。在双端 RRAM 设备中, 数据存储和访问是通过电双稳态特性来实现的, 即低阻态(low resistance state, LRS)(ON 状态)和高阻态(high resistance state, HRS)(OFF 状态)。两种状态分别对应于现代计算机中的“1”和“0”序列^[6]。电极材料和阻变材料的选择和合成是制作高性能 RRAM 的核心内容。传统的 RRAM 常采用金属氧化物、金属纳米颗粒(nanoparticles, NPs)、半导体量子点(semiconductor quantum dots, QDs)作为器件的阻变层^[7]。但这些材料制备困难、流程复杂, 不能满足电子设备大规模制备的条件。石墨烯作为一种超薄 2D 材料具有优异的导电性、延展性和高迁移率, 表现出许多其他材料无法实现的独特性能^[8-9]。氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是石墨烯的氧化物, 具有绝缘特性, 而通过各种方法还原 GO, 从其表面去除含氧基团后获得的还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)片具有导电性。在电场驱动下,

GO 含氧官能团的迁移可以满足 RRAM 阻变材料的需求。此外, 通过激光加工 GO 得到的 rGO 具备与石墨烯相同的导电性能, 为 RRAM 电极材料的选择提供了方向。类似石墨烯的特性使 rGO 成为一种非常理想的材料, 可用于传感、生物、环境、催化应用以及光电和存储设备。

提出了基于 GO 阻变层、激光还原的 rGO 和 Au 作为电极的 RRAM 器件, 器件在电场作用下具备 RRAM 器件典型的 I-V 曲线特征, 实现了明显的可逆开关机制。此外, 激光加工不仅提高制备效率、简化制备流程, 微纳级高精度的加工方式也为制备微纳级 RRAM 器件和高集成度存储器提供了可能。

1 材料表征

激光还原 GO 是通过激光加工系统直接在 GO 薄膜表面进行刻画。还原过程不需要掩膜, 还可以通过控制加工系统参数来控制还原程度以及还原面积大小等。为了确保 GO 在激光处理后被还原, 需要对材料的性能进行表征。GO 薄膜被还原的本质是其表面含氧官能团的去除。在理想条件下, 同一区域内去除的含氧官能团数量越多, 还原程度就越大。所以 GO 与 rGO 的化学性质会有很大不同。在相同实验条件下, 电阻率越低, 拉曼光谱上 D 峰和 G 峰的强度比, 即 I_D/I_G 的值越小, C/O 元素比例越高, 表示 GO 的还原程度越高。因此, 对 GO 薄膜和激光处理后 rGO 材料进行拉曼(Raman)、原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)表征。

1.1 表征结果

拉曼光谱提供了 sp^2 杂化碳体系晶格结构的信息^[10]。为了避免测试激光刺激源本身会对 GO 薄膜表面产生光热反应, 在采集光谱时将激

光参数设置为 5% 衰减, 采集时间为 10 s。GO 样品和激光还原 rGO 样品的拉曼光谱由大约 1350 cm^{-1} (D)、 1620 cm^{-1} (G) 主峰组成, 如图 1 所示。D 峰是由缺陷碳原子的振动而形成, 是由于碳原子的不对称振动产生的, 而 G 峰是由于碳原子的对称性产生的^[11]。sp² 结构中无序的存在通过 I_D/I_G 比例的相对强度来评估, 图 1 显示了激光处理前后 GO 样品缺陷的变化, 此时 I_D/I_G 比例的相对强度为 1.39。当在表面采用激光加工时, 含氧官能团减少, GO 薄膜化学键的不对称性会减弱, G 峰强度增加。光热还原反应发生, G 峰和 D 峰变得更窄并且 I_D/I_G 比例减小为 1.31, 表明缺陷数量的减少, 氧化程度逐渐减小, GO 得到还原。

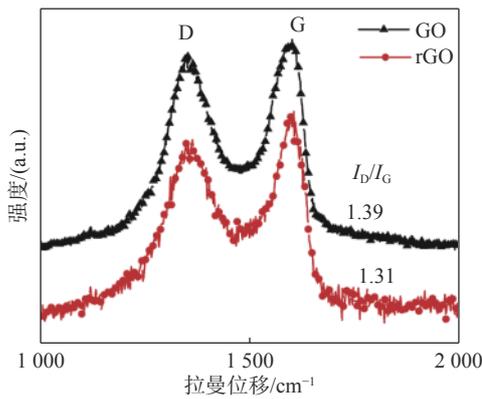
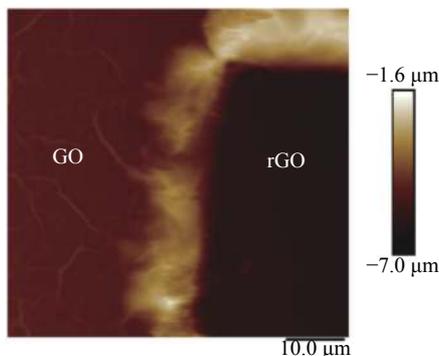


图 1 GO 和 rGO 的拉曼光谱图

Fig. 1 The Raman spectra of GO and rGO

激光还原后, 从 AFM 图像中可以清楚地看到薄膜表面的凹陷, 如图 2 (a) 所示。从表面上看, 激光辐照引起的表面下沉可能是由一种被称



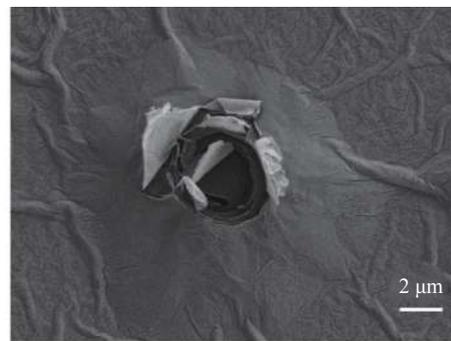
(a) GO 与 rGO 的 AFM 对比图

为激光冲击硬化的效应引起的。激光冲击硬化是一种用于强化金属和合金的过程, 在这种过程中, 由光子向吸收光子的原子的动量转移引起的冲击波会使材料中的原子重新结合。冲击硬化的一个典型标准是表面沿光传播方向凹陷^[12]。在这里, 飞秒激光束直接照射 GO 膜并与之相互作用, 会导致 GO 中含氧官能团的去除^[13]。此外, 通过 SEM 观察激光作用在 GO 表面的点状形貌图, 可以看到明显的激光烧蚀现象, 如图 2 (b) 所示。因此, 这里 rGO 表面凹陷应该是由于激光烧蚀导致的质量损失^[14]以及原子的重排造成的^[15]。

XPS 用于反映激光照射对样品中碳、氧元素含量的影响, 并监测 GO 薄膜的结构变化^[16]。比较 GO 和 rGO 之间的碳氧比 (C/O) 可以有效测量使用简单的低能红外激光实现的还原程度。可以观察到, GO 中 C 元素含量占比是 64.53%, O 元素含量占比为 35.47%, 如图 3 (a) 所示。激光还原后, rGO 中 C 元素含量明显增加, 占比为 82.59%, 而 O 元素含量减少为 17.41%, 如图 3 (b) 所示。激光处理将大部分 sp³ 碳转化为 sp² 杂化碳, 导致 GO 的还原, GO 中的 C-O 和 C=O 键可以被激光破坏并去除了碳氧化物引入的大部分缺陷^[17]。

1.2 实验设备

拉曼光谱是在 532 nm 激光激发下使用共焦拉曼系统 (WITEC Alpha 300RA) 获得的, 衰减为 5%, 采集时间为 10 s。使用 AFM (Bruker



(b) GO 与 rGO 的 SEM 对比图

图 2 GO 和 rGO 的形貌对比图

Fig. 2 Comparison of the morphology of GO and rGO

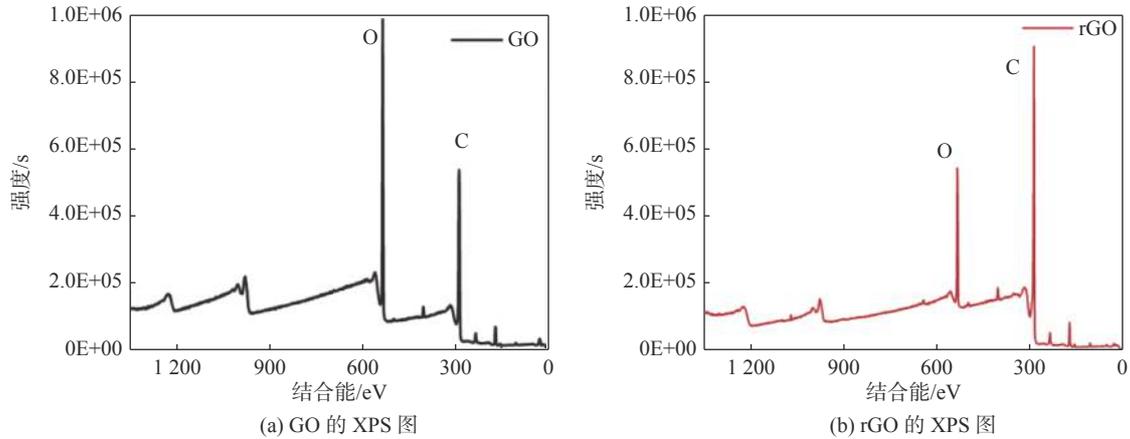


图 3 GO 和 rGO 的 XPS 图

Fig. 3 The XPS image of GO and rGO

Dimension Icon) 和 SEM (Zeiss Gemini 300) 观察样品的形态。XPS 使用 ThermoFischer (ESCALAB 250Xi, USA) 进行。器件的电学测试主要使用 Keithley 4200 半导体参数分析仪 (Tektronix, USA) 和探针台 (Cascade)。金属电极是通过使用带有掩模的磁控溅射装置 (JS-3, TM) 制备。激光加工系统采用双光束飞秒激光光刻, 激光波长 780 nm, 激光峰值功率在 16 mW 至 56 mW 之间, 重复频率为 80 MHz, 激光扫描速度为 10 mm/s, 0.5 NA 物镜。rGO 是在激光功率 24 mW 条件下还原 GO 所获得的。

2 器件制备和结果

2.1 制备流程

用于 RRAM 制备的前体材料是 GO 胶体 (4 mg/mL, Sigma-Aldrich Corp)。将 GO 溶液稀释至 2 mg/mL, 超声处理 1 h, 得到混合均匀的悬浮液。借助超声波在丙酮中清洁熔融石英板。这里选择的熔融石英衬底是与加工设备所配套的衬底, 为了便于激光加工处理。常见的 GO 薄膜制备方法有真空过滤法、浸涂法、旋涂法、喷涂法、滴注法、层层自组装法^[18]。根据所需薄膜厚度及平整度的要求, 对多种方法进行了实验对比, 最终选择滴注法进行 GO 薄膜制备。但由于不经过处理的玻璃基面对液体的沾滞力极小, 直接滴注会导致 GO 薄膜的不均匀。因此在进行 GO 水溶液滴注前, 需要先对玻璃基底进行亲水

性处理, 增大玻璃基面对液体的沾滞力。基于实验安全和实验条件考虑, 在对比多种亲水性处理方法后, 最终选用浓硫酸和过氧化氢混合的方法进行衬底的亲水性处理。玻璃基板在被 130 mL 浓硫酸和 35 mL 过氧化氢混合的食人鱼溶液在 70℃ 下浸泡 30 min 后变得更具亲水性。最后, 采用滴注法将 500 μL 的 GO 溶液滴加到玻璃基板上, 室温下, 在通风橱中风干后得到平均厚度为 2.66 μm 的 GO 薄膜, 如图 4 所示。制备好的 GO 薄膜样片等待进一步处理。

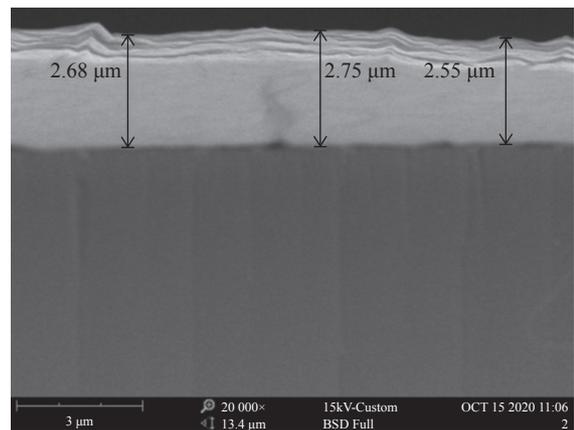


图 4 GO 截面的 SEM 图

Fig. 4 A side view SEM image of GO

因为在其他阻变机制中存在活泼金属电极在电场作用下分解成金属导电丝从而导致器件产生阻变现象。故选择一种惰性金属 Au 电极。金属电极的制作是通过磁控溅射仪配合掩模版在 GO 薄膜表面蒸镀获得的。根据所需要金属电极的大小, 对不锈钢材料的掩模版进行加工。金属

电极的大小可根据器件不同应用场合来选择,尺寸大小能满足具体应用需求即可。在金属电极蒸镀时,将设计好的不锈钢掩模版放在制备好的 GO 薄膜上方,喷金过程结束后就会在 GO 薄膜的指定位置留下之前设计好的 Au 电极图案。rGO 电极是通过激光还原 GO 薄膜的方法制备的。激光作用在 GO 薄膜表面主要会发生两种还原:光化学还原和光热还原。两者的区别在于激光光子能量与 GO 禁带宽度的大小。当激光照射到 GO 表面时,如果激光光子能量大于禁带宽度,则发生光化学还原;若激光光子能量小于禁带宽度,随着激光功率增加,激光作用区域会产生高温使得 GO 发生还原反应称为光热还原^[19]。通过激光加工的方式不仅可以调节激光功率来控制 GO 的还原程度,还可以控制两个电极之间的距离以及 rGO 电极的大小。采用 32 mW 的激光功率对 GO 薄膜进行加工获取 rGO 电极。最终两端的金属 Au 电极、激光还原的 rGO 电极以及中间未被还原的 GO 作为阻变材料共同构成 RRAM 器件,如图 5 所示。

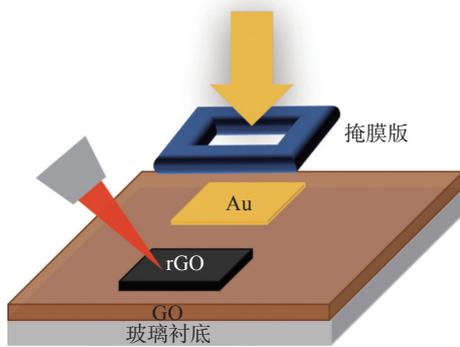


图 5 RRAM 器件的结构示意图

Fig. 5 Image of the structure of RRAM

2.2 电学测试

为了测量 RRAM 器件的电学特性,在器件的两个电极上附加了直流 (direct current, DC) 模式的重复递增正负电压扫描,直流 I-V 测试是表征器件是否具有阻变特性的重要依据。直流 I-V 特性采用两端测试法,将探针台连接到 Keithley 4200 半导体参数分析仪,探针台的两个探针分别与左右两端的 Au 电极和 rGO 电极相连,构成测试回路。在测试过程中,金属 Au 电极接正

压, rGO 电极接地,并对器件施加连续的正扫描 ($0 \sim +10 \text{ V}$) 和负扫描 ($0 \sim -10 \text{ V}$),经过大量的测试,器件典型的测试结果如图 6 所示。RRAM 器件的电压施加顺序为电压从 0 V 到正向增加到 10 V ,又从 10 V 反向施加到 -10 V ,最后从 -10 V 重新回到 0 V 。器件在两端电压阈值时很好地实现了阻值切换。

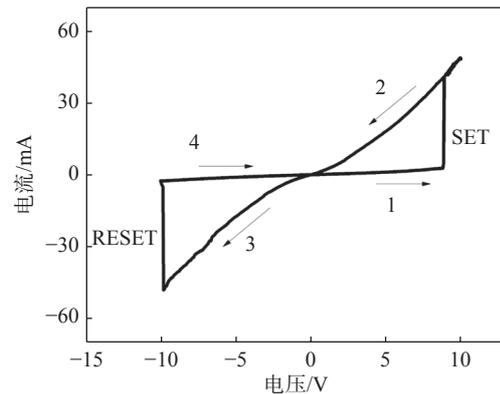


图 6 RRAM 器件的 I-V 曲线

Fig. 6 The I-V curve of RRAM device

从器件的 I-V 曲线可以看出,RRAM 器件具有典型的忆阻特征。器件的 I-V 曲线是阻变存储器典型的蝶形迟滞回线。RRAM 的初始状态是 HRS,对器件施加正向偏压,当施加电压达到 10 V 阈值电压时,器件从 HRS 变为 LRS,对应到二进制存储器中是“0”到“1”的变化过程,也称为 SET 过程;接着对器件施加反向电压,器件始终处于 LRS,当达到反向阈值电压 -10 V 时,阻态会从 LRS 重新变为 HRS,这个过程称为 RESET 过程,从“1”重新回到“0”的过程。从实验结果可以看出,RRAM 器件很好地实现了阻变特征并且开关比可到 20 倍。阻变存储器在 HRS/LRS 之间的转变对应于 SET/RESET 过程,在存储过程中可实现信息的写入/擦除。RRAM 器件具有非易失性、阻变速度快、能流量消耗低、与 CMOS 工艺兼容等诸多优点。此外,在材料制备过程中的缺陷、掺杂等因素都会影响器件的阻变行为。关于 RRAM 器件阻变效应的作用机理有导电丝形成/断裂、氧空位迁移、界面肖特基势垒调制等。基于材料自身性能分析,在本实验中 RRAM 器件开关效应的主要原因是由于 GO 含氧官能团的电荷俘获与释放^[20]。在电场作用下 GO 层含氧官能团的捕获和释放会在器件中形成/断开导电通路,从而

实现高低两种阻态的切换。

3 结 论

本文提出了以GO为活性层, rGO和Au作为电极的RRAM器件。器件展现出了明显的开关特征, 开关比达到20倍, 实现了RRAM的阻变功能。激光还原rGO这种低成本、环境友好、快速和简便的制备工艺为其他现代电子器件制备提供了参考。GO活性层进一步证明了其电阻转变效应, 高柔韧性、透明性和优异的成膜能力为制造柔性透明器件提供了巨大的可能性。此外, 溶液制备GO膜使得通过简单的溶液加工方法组装全溶液可加工的非易失性存储设备成为可能。

参考文献:

- [1] 曾凡菊, 谭永前, 唐孝生, 等. 非铅卤素钙钛矿及其阻变性能研究进展 [J]. *物理学报*, 2021, 70(15): 157301.
- [2] 赵婷, 坚佳莹, 董芑凡, 等. 二硫化锡纳米片阻变存储器的制备与性能 [J]. *无机化学学报*, 2021, 37(11): 2020–2028.
- [3] 刘东青, 程海峰, 朱玄, 等. 忆阻器及其阻变机理研究进展 [J]. *物理学报*, 2014, 63(18): 187301.
- [4] 左青云, 刘明, 龙世兵, 等. 阻变存储器及其集成技术研究进展 [J]. *微电子学*, 2009, 39(4): 546–551.
- [5] 王菲菲, 代月花, 卢文娟, 等. 金属掺杂改善HfO₂阻变存储器(RRAM)氧空位导电细丝性能 [J]. *材料科学与工程学报*, 2021, 39(3): 445–451.
- [6] 龚少康, 周静, 王志青, 等. 尺寸调控SnO₂量子点的阻变性能及调控机理 [J]. *物理学报*, 2021, 70(19): 197301.
- [7] KIM T W, YANG Y, LI F S, et al. Electrical memory devices based on inorganic/organic nanocomposites[J]. *NPG Asia Materials*, 2012, 4(6): e18.
- [8] ROMERO F J, TORAL-LOPEZ A, OHATA A, et al. Laser-fabricated reduced graphene oxide memristors[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(6): 897.
- [9] LI L. Graphene oxide: graphene quantum dot nanocomposite for better memristic switching behaviors[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(8): 1448.
- [10] WAN Z F, STREED E W, LOBINO M, et al. Laser-reduced graphene: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(4): 1700315.
- [11] WAN Z F, NGUYEN N T, GAO Y S, et al. Laser induced graphene for biosensors[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 25: e00205.
- [12] WAN Z F, WANG S J, HAYLOCK B, et al. Tuning the sub-processes in laser reduction of graphene oxide by adjusting the power and scanning speed of laser[J]. *Carbon*, 2019, 141: 83–91.
- [13] ZHANG Y L, GUO L, XIA H, et al. Photoreduction of graphene oxides: methods, properties, and applications[J]. *Advanced Optical Materials*, 2014, 2(1): 10–28.
- [14] CHEN H Y, HAN D D, TIAN Y, et al. Mask-free and programmable patterning of graphene by ultrafast laser direct writing[J]. *Chemical Physics*, 2014, 430: 13–17.
- [15] ZHANG Y L, GUO L, WEI S, et al. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction[J]. *Nano Today*, 2010, 5(1): 15–20.
- [16] WAN Z F, CHEN X, GU M. Laser scribed graphene for supercapacitors[J]. *Opto-Electronic Advances*, 2021, 4(7): 200079.
- [17] WAN Z F, WANG S J, HAYLOCK B, et al. Localized surface plasmon enhanced laser reduction of graphene oxide for wearable strain sensor[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(5): 2001191.
- [18] 芦瑛, 张林, 李明, 等. 氧化石墨烯基水处理膜研究进展 [J]. *科技导报*, 2015, 33(14): 32–35.
- [19] WAN Z F, UMER M, LOBINO M, et al. Laser induced self-N-doped porous graphene as an electrochemical biosensor for femtomolar miRNA detection[J]. *Carbon*, 2020, 163: 385–394.
- [20] HU B L, QUHE R G, CHEN C, et al. Electrically controlled electron transfer and resistance switching in reduced graphene oxide noncovalently functionalized with thionine[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(32): 16422–16430.

(编辑: 李晓莉)