

## 氧化石墨烯薄膜作為電阻式記憶體之特性研究

黃啓育 張煜軒 白昌宗 劉志益

國立高雄應用科技大學電子工程系

高雄市三民區建工路 415 號

### 摘要

氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)薄膜以旋轉塗佈方式沉積於白金基板(Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si)上,並用熱蒸鍍系統沉積銅(Cu)作為上電極製造出結構為Cu/GO/Pt的電阻式記憶體元件。可利用直流偏壓方式進行雙極性的電阻切換,並利用電流偏壓(供給電流讀取電壓)方式測量可發現電阻切換機制為電化學效應。其電流傳導機制在低電阻狀態為歐姆傳導,在高電阻狀態為蕭特基發射。此元件的具有良好的耐久度,電阻切換次數可達到1000次,具有非揮發記憶特性,記憶時間可達10000秒。

**關鍵詞:** 氧化石墨烯、電阻式記憶體

## Investigation of Graphene Oxide Film for Resistive Memory Applications

CHI-YU HUANG, YU-XUAN ZHANG, CHANG-ZONG BAI, CHIH-YI LIU

*Department of Electronics Engineering, National Kaohsiung University of Applied Sciences*

*No.415, Jiangong Rd., Sanmin Dist., Kaohsiung City 807, Taiwan*

### ABSTRACT

Graphene oxide (GO) thin films were deposited on a Pt substrate (Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si) by spin coating. Cu top electrodes were thermally deposited to fabricate the Cu/GO/Pt resistive memory. The current-voltage (I-V) measurements were performed using DC voltage sweep and bipolar resistive switching behavior was observed. Based on the device structure, switching behavior, the switching mechanism can be explained by a Cu conducting filament model with the electrochemical reaction. Conduction mechanism of the low resistance state was dominated by Ohmic conduction and conduction mechanism of the high resistance state was dominated by Schottky emission. The device showed good endurance up to 1000 cycles and retention characteristics up to 10<sup>4</sup> s.

**Key Words:** graphene oxide, RRAM

## 一、前言

隨著科技的發展人們在日常生活大量使用 3C 產品，近日更由於手持裝置的迅速發展，需大量存儲文字、圖片、音樂等數位資訊，記憶體需求與日俱增，其中非揮發記憶體 (nonvolatile memory) 更被用於各項可攜式電子產品。

目前非揮發記憶體市場主流為快閃記憶體，但存在著操作電壓高、讀寫速率慢等缺點，以及隨著元件尺度微縮使得閘極氧化層越來越薄造成記憶可靠度問題，因此目前業界、學界致力於發展下一代前瞻性記憶體元件，包括磁阻式記憶 (MRAM)、相變化記憶體 (PCRAM)、鐵電記憶體 (FeRAM)、電阻式記憶體 (RRAM)。其中電阻式記憶體為金屬/絕緣層/金屬 (MIM) 結構，藉由施加偏壓切換電阻狀態為高低電阻狀態，相對於數位信號中的 0、1 以此來儲存記憶資訊，其具有低操作電壓、低消耗功率、讀寫速率快、結構簡單等優點，所以其最有可能成為新一代非揮發記憶體元件。

石墨烯為新興材料，具有高載子遷移率、高導熱及散熱容易等優點，具有發展為半導體材料的潛力，氧化石墨烯容易利用強氧化劑使石墨烯氧化而獲得，含有大量的含氧官能基團，例如羥基 (hydroxyl)、羧基 (carboxyl)、羰基 (carbonyl)，具有良好的絕緣效果 [1]，未來可使用氧化石墨烯薄膜發展為全碳結構的電阻式記憶體元件。

## 二、實驗方法

本實驗氧化石墨粉末是先利用 modified Hummers method [2] 從石墨粉製備出氧化石墨溶液，再使其乾燥製作而成。氧化石墨烯懸浮液製作方式為先取適量氧化石墨粉末加入水和酒精超音波震盪 1 小時，將多層的氧化石墨片震出少量氧化石墨烯片，接著將所得氧化石墨溶液使用離心機以轉速 5500 轉、時間 30 分鐘方式分離氧化石墨烯，取得溶液上層之均勻氧化石墨烯懸浮液。接著利用旋轉塗佈方式將氧化石墨烯薄膜沉積於 Pt 基板 (Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si) 上，先將 Pt 基板進行親水性處理 (NH<sub>4</sub>OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1:1:5)，將處理後基板置於旋轉塗佈機上，然後滴附氧化石墨烯懸浮液於 Pt 基板上，再將塗佈後樣品置於加熱平台上加熱 100 °C、60 秒，使氧化石墨烯確實沉積於 Pt 基板上，重複此塗佈動作至氧化石墨烯適當的厚度，接著將沉積好的氧化石墨烯薄膜基板於加熱平台加熱 100 °C、1 小時將多餘溶劑去除。最後利用熱蒸鍍機沉積厚度為 200 nm 的銅 (Cu) 並搭配金屬遮罩定義出直徑 80 μm 的上電極，製造出結構為 Cu/GO/Pt 的電阻式

記憶體元件。圖 1 為 Cu/GO/Pt 元件結構與量測架構，使用 HP 4155B 半導體參數分析儀，以探針方式連接樣品和量測設備，電源輸出端接至上電極，接地端接至底電極。

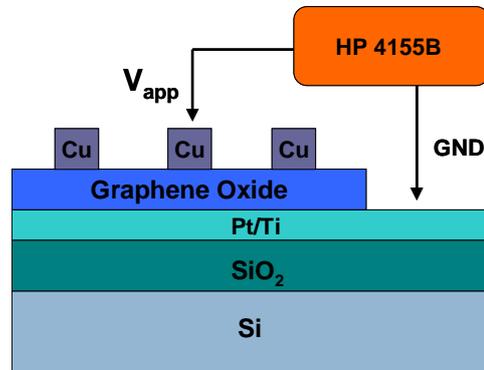


圖 1. 元件結構與電性量測架構圖

## 三、結果與討論

圖 2 為元件的電流－電壓特性圖，此元件可使用直流偏壓方式進行雙極性電阻切換，元件還未施加電壓時為高阻值狀態，此時稱為初始電阻 (IRS)。當施加正偏壓，隨電壓值增加至足夠電壓時，傳導路徑形成電流快速增加至限制電流 (1 mA)，電阻值下降至低電阻狀態 (LRS)，此過程稱作 Forming。接著施加負偏壓，此時傳導路徑發生局部分解而斷裂，電阻值上升至高電阻狀態 (HRS)，此過程稱作 RESET，再次施加正偏壓，傳導路徑再次形成，電阻值回復為低電阻狀態 (LRS)，此過程稱作 SET，元件可反覆利用正負偏壓進行高低電阻狀態的切換。當 SET 或 Forming 時會有一很大的瞬間電流，可能會造成崩潰，因此必須加一限制電流防止元件損壞 [3]。

由圖 2 可知 SET 電壓遠小於 Forming 電壓，因為 SET 時傳導路徑是由上次斷裂處再次逐漸形成而非從 Pt 底電極逐漸形成 [4]。

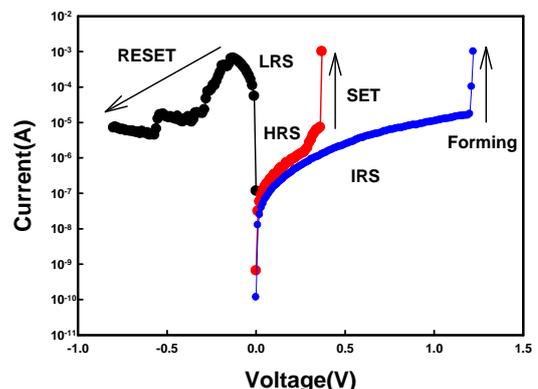


圖 2. Cu/GO/Pt 元件電壓－電流 (I-V) 特性圖

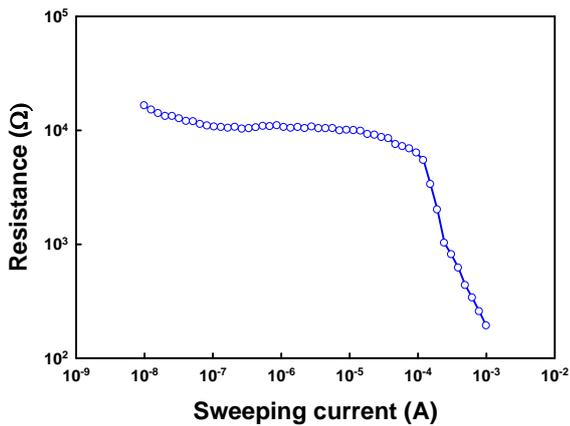


圖 3. 以掃描電流操作 SET 之電阻—電流(R-I)關係圖

圖 3 以掃描電流(供給電流讀取電壓)方式施加 10 nA ~ 1 mA 的電流進行 SET 切換操作，從圖中可看到電阻值在切換過程中隨電流增加而緩慢下降，說明元件電阻切換機制是由電荷量所主導，而非因熱能影響使電阻值大幅下降[5]。

又因此元件為雙極性操作及 RESET 電流小於限制電流，可推斷電阻切換機制為電化學效應，在 SET 和 Forming 過程，正偏壓下 Cu 上電極解離出 Cu 離子，並受電場影響 Cu 離子往 Pt 底電極移動，在 Pt 電極還原為 Cu，在一連串銅的氧化還原反應逐漸於 Cu 上電極和 Pt 底電極間形成 Cu 傳導路徑，在 RESET 過程，負偏壓下 Cu 傳導路徑解離出 Cu 離子並往 Cu 上電極移動還原為 Cu，使 Cu 傳導路徑斷裂[6]。

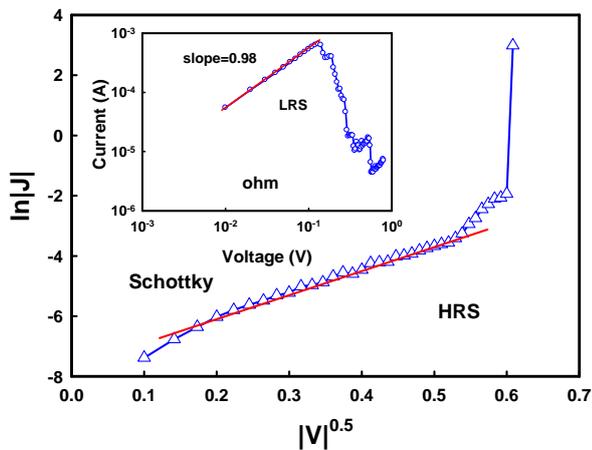


圖 4. 電流—電壓曲線配湊圖

為了探討電流傳導機制，在 LRS 狀態將電壓—電流曲線取絕對值再取對數，Fitting 後的結果電壓對電流之斜率

~0.98 接近於理想值 1，符合歐姆傳導(Ohmic conduction)。在 HRS 狀態則取電壓絕對值的平方根和電流密度絕對值的對數作圖，呈現線性關係因此其電流傳導機制符合蕭特基發射(Schottky emission)。

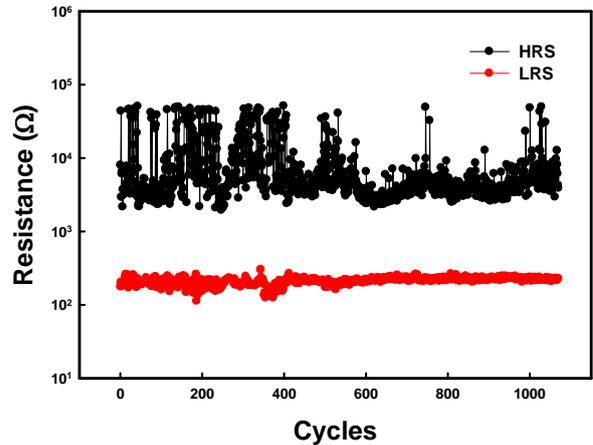


圖 5. 元件耐久度測試

圖 5 為耐久度(endurance)測試，測量方式是將元件進行連續電阻切換，在每一次 SET 和 RESET 電阻切換後給予一小偏壓測量其電阻狀態，電阻切換次數達 1000 次，並且其高低電阻比約 10 ~ 100 倍，說明此元件具有良好的耐久度，可穩定重複對元件進行寫入與抹除的動作。

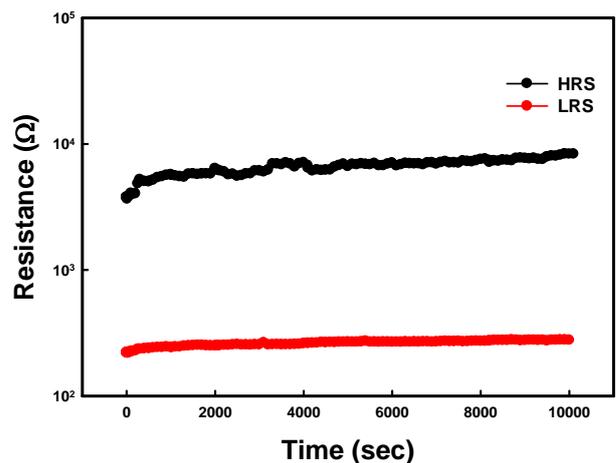


圖 6. 元件記憶時間測試

圖 6 為記憶時間測試(retention)，測量記憶體元件在不供電的情況其電阻狀態所維持的時間，測量方式是將元件切換至 LRS 或 HRS 後，在設定的時間間隔給予一小偏壓讀取其電阻值，藉以觀察其電阻狀態是否隨時改變，此元件記憶

時間可達 10000 秒，說明此元件具有良好非揮發記憶特性。

#### 四、結論

本研究成功以旋轉塗佈方式沉積氧化石墨烯薄膜於 Pt 基板上，並熱蒸鍍銅作為上電極製造出結構為 Cu/GO/Pt 的電阻式記憶體。接著進行電性量測，可以對元件以直流偏壓的方式操作，正偏壓為 SET 負偏壓為 RESET 的雙極性電阻切換，並且對元件以電流掃描方式進行 SET 切換，發現電阻轉態機制為電化學效應。其電流傳導機制在低電阻狀態為歐姆傳導，在高電阻狀態為蕭特基發射。最後測試元件的耐久度，元件可重複電阻切換達到 1000 次，以及元件記憶時間，其 LRS、HRS 電阻狀態記憶時間皆可達到 10000 秒。

#### 參考文獻

1. Khurana, G., P. Misra, and R. S. Katiyar (2013) Forming free resistive switching in graphene oxide thin film for thermally stable nonvolatile memory applications, *J. Appl. Phys.* **114**, 124508
2. Hummers, W. S. and R. E. Offeman (1958) Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339
3. He, C. L., F. Zhuge, X. F. Zhou, M. Li, G. C. Zhou, Y. W. Liu, J. Z. Wang, B. Chen, W. J. Su, Z. P. Liu, Y. H. Wu, P. Cui, and Run-Wei Li (2009) Nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 232101
4. Schindler, C., G. Staikov, and R. Waser (2009) Electrode kinetics of Cu-SiO<sub>2</sub>-based resistive switching cells: Overcoming the voltage-time dilemma of electrochemical metallization memories, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 072109
5. Chen, A. (2010) Switching control of resistive switching devices, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 263505
6. Zhuge, F., B. L. Hu, C. L. He, X. F. Zhou, Z. P. Liu, and R. W. Li (2011) Mechanism of nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films, *Carbon* **49**, 3796-3802.