

逢甲大學學生報告 ePaper

報告題名：

氧化石墨烯電阻式記憶體之電性量測分析探討：
高低電阻轉換機制研究

Switching Mechanism of Graphene Oxide-based
Resistive Random Access Memory (RRAM) by Electrical
Characterization

作者：陳庭蔚、林家敬、盧昱君

系級：電子工程學系四乙

學號：D9973000、D9930299、D9930388

開課老師：林成利

課程名稱：專題研究

開課系所：電子工程學系

開課學年：102 學年度 第 2 學期



中文摘要

電阻式記憶體在最近的非揮發式記憶體中發展快速，這種記憶體具有高操作速度、低功耗及結構簡單的等等優點，猜測電阻式記憶體為未來主流之一。而電阻式記憶體目前最大的問題在於轉換機制不夠成熟，我們的專題主要是以 Al/GO(graphene oxide)/Al 的材料來探討電阻式記憶體的轉換機制，我們以很新的材料 GO 做為介電層，透過文獻探討與實驗量測發現介電層為 GO 具有良好的高低阻態比、耐久度與製程容易，在經過電流-電壓測量結果的到 $V_{\text{RESET}}=0.5\text{V}/V_{\text{SET}}=2.3\text{V}$ 的低操作電壓，希望以 GO 這種新材料提高 RRAM 的特性。

使用的石墨烯氧化物的電阻式記憶體曾經測量超過 100 次以上，在 I-V 圖中高低阻態比(HRS/LRS)可為兩個數量級(order)，我們使用與其他人不同使用 C-V 圖來做另外探討 RRAM 的電阻轉換特性圖，當希望能用其他角度來看出這種記憶體的轉換機制。由實驗結果的 I-V 與 C-V 量測得知，可能是利用電子與氧官能基團的結合使路徑的斷裂，盡而使傳導路徑斷裂造成高低阻態的結果，而石墨烯氧化物具有良好的可撓性與高透光性，應用於軟性透明電子元件也是指日可待的。

關鍵字：石墨烯、石墨烯氧化物、電阻式記憶體

Abstract

Recently, RRAM development fast in the non-volatile memory, this memory has a high operating speed, low power consumption and simple structure and so on merit, guess one of the mainstream will be RRAM . The RRAM's biggest problem is that the conversion mechanism is not mature enough, our main topic is Al/GO(graphene oxide)/Al materials to explore the switching mechanism of RRAM, we use a new material GO to be dielectric layer, through literature and experimental measurements found that the dielectric layer GO has a higher resistance ratio (HRS/LRS), retention and simple process step, after the current - voltage measurements to VRESET/ VSET = 0.5V/2.3V for low operating voltage, we conclude this GO material could improve the characteristics of RRAM.

Graphene-oxide RRAM has a switching time more than 100 times, from the experiment results of the I-V plot in the high and low resistance state ratio (HRS / LRS) is around two orders of magnitude (order). We use the novel methods to observe the performance of GO-RRAM using the C-V measurement, and to investigate the switching mechanism of the GO RRAM memory. Based on the results of I-V and C-V measurements, we could get the experimental results. The combination of the electron and oxygen groups let the resistance switch by the filament breaking, and the graphene oxide has good flexibility and high transmittance, the transparent flexible electronic will be applied in future.

Keyword : Graphene 、 Graphene oxide 、 RRAM

目 次

第二章元件材料與結構.....	4
2-1 電阻式記憶體簡介.....	4
2-2 石墨烯 (Graphene).....	4
2-2.1 石墨烯之結構.....	4
2-2.2 石墨烯的特性.....	4
2-3 氧化石墨烯(Graphene Oxide).....	5
2-3.1 氧化石墨結構與特性.....	6
2-3.2 氧化石墨結構與特性.....	6
第三章氧化石墨烯 RRAM 的傳導機制.....	7
3-1 氧官能基團的吸收與釋放機制.....	7
3-1.1 初始狀態.....	8
3-1.3 加正偏壓轉為高阻態(HRS).....	9
3-1.2 加負偏壓轉為低阻態(LRS).....	9
3-2 金屬離子的擴散機制.....	11
第四章 GO RRAM 製程步驟.....	13
第五章結果與討論.....	13
5-1 Al/GO/Al 電性分析.....	13
5-1.1 I-V 特性分析.....	13
5-1.2 高低阻態分佈圖分析.....	15
參考資料.....	18

第二章 元件材料與結構

2-1 電阻式記憶體簡介

RRAM 結構是由一個電晶體與個電阻器(1T1R)組成式記憶體本身結構是 MIM(金屬-絕緣層-金屬)的電容式結構，以施加偏壓的方式來改變阻值進而達到記憶體的抹除(HRS)與寫入(LRS)的動作。

2-2 石墨烯 (Graphene)

2-2.1 石墨烯之結構

碳擁有相當多的同素異形體，例如：零維的碳六十(C₆₀)、一維的奈米碳管(carbon nanotube, CNT)與奈米石墨帶(graphene nanoribbon)、二維的石墨烯，以及三維的石墨與鑽石等。除了鑽石結構之外，這些同素異形體都可以透過石墨烯的裁剪、堆疊、彎曲等方法加以組成[1]，目前除了力學剝離法，化學氣相沉積法(CVD)等方法也能用來製造石墨烯。力學剝離法能夠製造出高品質的石墨烯，但是範圍卻無法做的較大；相反地，CVD 能夠製造出較大的石墨烯，但是相對來說品質較差。

2-2.2 石墨烯的特性

石墨烯，一種由石墨剝離出之單層石墨材料，以 sp² 混成軌域組成六角形蜂巢排列之二維晶體，厚度 0.335 nm，僅一個碳原子直徑，擁有傑出的力學性質，機械強度遠高於鋼鐵百倍，比重卻僅約鋼鐵的四分之一，可作為輕型航空器材料；熱學性質，石墨烯的熱傳導係數，高於同樣為 C 原子所組成的奈米碳管以及金剛石，並具有與水相同的熱縮冷脹特性；而電學性質部分，電阻較銅與銀低，為目前已知材料中於室溫下電阻最低的，且電子遷移率高，因此應用於電子元件材料將有優秀的表現(表 2-2.1)；石墨烯也可以直

接使用當作電極，其幾近透明加上具備良好導電性，也在光電領域上受到關注，未來也可應用於太陽能電池、觸控面板與其他相關產業。

特性	數據
熱傳導係數達	5300 W/m · K
比表面積可達	2630 m ² /g
電阻率僅約	10 ⁻⁶ Ω · cm
電子遷移率可達	2 · 10 ⁵ cm ² /V · s
光學透明度可達	97.7 %
機械強度	100~400GPa

表 2-2.1 石墨烯特性數據表[2]

2-3 氧化石墨烯(Graphene Oxide)

氧化石墨烯(Graphene Oxide,簡稱GO),在1859年的時候被Brodie發現，而讓大家視野有了新的方向，因為過去奈米碳管的價格太高，是黃金的十倍價，還有他在材料上是否均勻，會對其性能上有所影響，所以相對成本較低些的氧化石墨，且擁有優越特性親水性佳，可以做成溶液使用，吸引大家在這方面著手，開發出更低廉大規模且性能良好的製程方法和應用。而氧化石墨烯則是從氧化石墨剝離出的單片層，所以會先對氧化石墨進行概述。

2-3.1 氧化石墨結構與特性

石墨可經由強氧化劑作用，而得到氧化石墨，氧化石墨為層狀化合物，在石墨的結構層上帶上了羥基等基團，層距也從原來的 0.335nm 增加到了 0.625nm，實際上石墨和製備方法，會影響層距，甚至會因為乾燥的氧化石墨在空氣中不穩定而受潮，吸水而使層距變大。最早在 1896 年，Brodie 發現了氧化石墨，由於他在物理和化學特性上優異的表現，而讓許多科學家研究，和設計了許多種模型來解釋他的一些特性。[3][4]

目前大家比較認可的結構模型，為二維的六角平面晶格，在表面和邊界處含有大量的含氧官能基團，環氧基(-CH(O)CH-)與羥基(-OH)會在表面上生成，而羰基(C=O)與羧基(-COOH)則會成長在在邊緣上。[3]

2-3.2 氧化石墨烯結構與特性

氧化石墨烯的電學特性上，氧化石墨烯呈現與完美石墨烯不同的電子結構，氧化石墨烯為絕緣性，而藉由還原的方式，可以移除氧化基團的含量，從絕緣轉變為能隙為 3.39eV 的半導體性，進一步還原，則可以變為導電性。氧化石墨烯具備規模化的生產優勢，易分散於溶液，在軟性電子上、儲能、複合材料等等，各種領域上有著相當大的發展，溶液式旋塗得到薄膜，在 RRAM，主要結構為 MIM，中間的絕緣體層就可以使用 GO 來取代目前常用的 MIM 結構絕緣體層，並且擁有更高的可撓性、高透光率，未來也深具實際應用的潛力，這更是吸引了我們使用此材料進行探討。

環氧基與羥基則會造成能隙的產生，其原因是因為氧原子的介入使得碳鍵結從平面軌域 sp^2 變成歪斜的 sp^3 軌域，造成氧化石墨烯表面的可傳導電子減弱，能隙會因為氧原子的增加而變大。[5][6]

第三章氧化石墨烯 RRAM 的傳導機制

石墨烯很早之前就被發現了，但他的氧化物是近幾年才被用於電子產品上面，自從 C.L.He 團隊開始使用 GO 作為介電層來製作 RRAM 後，便有其他團隊開始跟進這種新材料的應用，便開始有不同的結構產生，C.L.He 團隊使用的是 Cu/GO/Pt 的結構[7]。

發現有這種材料可以應用後，就有團隊開始找尋他是如何傳導的，Zhongrui Wang 團隊[8]在發表的期刊將雙極性操作模式分為兩大類：

(1) 氧官能團的吸收與釋放(the absorption and release of oxygen related functional groups)，有點像價電子轉換機制(VCM)。

(2) 金屬離子的擴散(diffusion of metallic ions from the electrodes)，有點像金屬離子的電化學效應(ECM)。

而單極性操作分類為：

3-1 氧官能基團的吸收與釋放機制

C.L.He 團隊使用 Cu/GO/Pt 後，開始懷疑阻值的轉換是否跟 GO 的氧官能團有關係，就這樣稍微點出了 GO 可能是如何傳導的。在 Hu Young Jeong 團隊的 Al/GO/Al 結構中，他們使用了 XRD 觀察 Al 與 GO 接觸的地方，稱為 Top Interface layer，簡稱 TIL，發現氧官能團(O^{2-} 、 OH^-)會隨著移動產生與 VCM 相似的電阻轉換機制，並且發現奇怪的地方，VCM 機制燈絲會形成數條讓電子通過的路徑，但是這種元件燈絲只發生在 TIL 的地方產生，而元件導通的他們也加以做了說明。而後來有人以這種理論把結構做了些改變，Insung Kim 團隊在 GO 下加了 PCMO 這種材料，PCMO 最大的特點就是氧官能團很多，官能團多就代表能夠形成路徑的機會變多了，使 GO 的性能夠更好更穩定，這是否能更加證實這種機制的完整性。

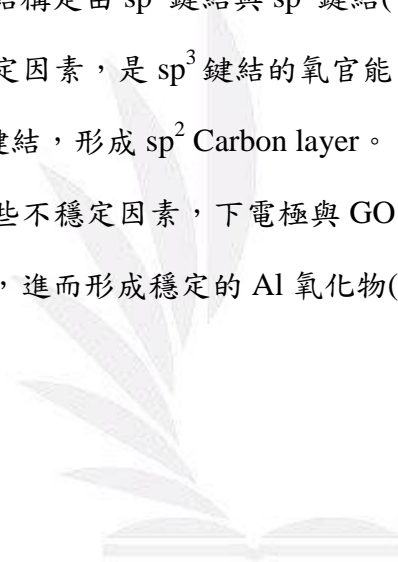
我們依照 Hu Young Jeong 團隊所說明的轉換機制做了幾點的圖解：1.初始狀態、2.加負偏壓轉為 LRS、3.加正偏壓轉為 HRS。

3-1.1 初始狀態

由於 Hu Young Jeong 團隊[8]製程 GO 的方式是使用旋塗法將 GO 沉積在下電極 Al 上面，所以 GO 的表面粗糙無法與一般用 CVD 或 PVD 製程來的平整，粗糙面的不穩定使 Al 離子還原成 Al 原子，並且聚集許多氧官能團，而 Al 原子與氧官能團聚集在上電極與 GO 間，形成類似於絕緣體的物質，而這一層就叫做 TIL。

前面提過 GO 的結構是由 sp^2 鍵結與 sp^3 鍵結(含有氧官能團)結合而成的，經過上面的不穩定因素，是 sp^3 鍵結的氧官能團跑到上面去，使得有一部分的區域只有 sp^2 鍵結，形成 sp^2 Carbon layer。

接觸面一定會有些不穩定因素，下電極與 GO 接觸後，解離出的 Al 離子會與 GO 產生鍵結，進而形成穩定的 Al 氧化物(BIL)。



3-1.3 加正偏壓轉為高阻態(HRS)

加入正偏壓後，氧官能團依照電場的方向往上電極移動，使原本形成 sp^3 Carbon layer 可以導通的狀態變成 sp^2 Carbon layer 不可以導通的狀態，而全本連結在一起的 Al 原子被移動上來的氧官能團打斷，使燈絲斷裂，變成高阻態 HRS 的狀態。

3-1.2 加負偏壓轉為低阻態(LRS)

在施加負偏壓後，氧官能團隨著電場方向朝著下電極移動，氧官能團的移動使原本變成只有 sp^2 的 sp^2 Carbon layer，再度變成 sp^3 Carbon layer 可以導通的狀態，而原本在上面與 Al 推疊在一起的氧官能團離開後，Al 原子可以連結在一起形成燈絲變成導通狀態，使總體的電阻值下降，產生 LRS 的狀態。

我們可以注意到下電極與 GO 產生的氧化物(BIL)，這層氧化物不會使元件變成不通，反而還有保護元件的功能，這層氧化物可以使元件比較不容易早成永久性的崩潰。

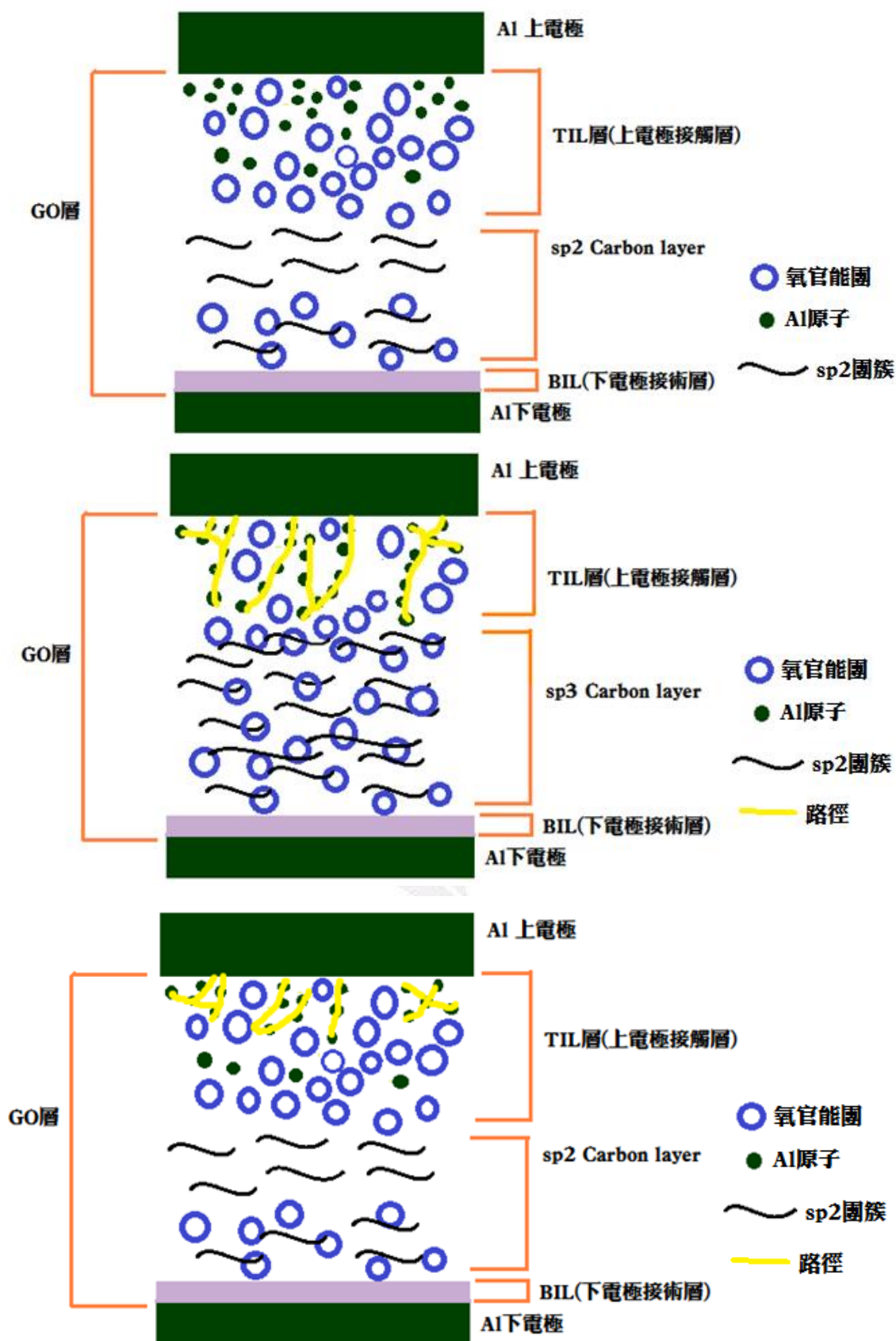


圖 3-1 GO RRAM 高低電阻轉換機制示意圖

3-2 金屬離子的擴散機制

這種機制就不像上一種機制與之前所了解的差這麼多，這種金屬離子的擴散比較類似於 ECM，我們這次採用的是 Fei Zhuge 團隊使用 Cu/GO/Pt 結構[9]，這次也同樣使用示意圖來表示這種機制是如何發展的。

(1) 起始狀態：

在起始狀態下，因為沒有施加偏壓，所以 GO 層並無 Cu 原子與 Cu^{2+} 離子，為穩定的 Cu/GO/Pt 結構。

(2) 加正偏壓轉為 LRS

當施加正偏壓後，Cu 原子得到能量解離成 Cu^{2+} 與電子因施加正電壓產生排斥，從上電極排斥到 GO 層中，並朝著電場方向往下電極移動，碰到下電極後會與下電極游離出來的電子結合還原成金屬 Cu 原子，繼續加正偏壓後， Cu^{2+} 持續往下電極移動並堆疊產生路徑，而電子也會從上電極解離出來，這會使路徑變成中間窄口的樣子。

(3) 加負偏壓轉為 HRS

將元件施加正偏壓後，上電極部分的 Cu 原子中的電子解離形成 Cu^{2+} ，導致堆積在上半部的路徑斷裂。

(4) 限流的影響[9]：

這邊要特別提到限流部分，因為在堆疊 Cu 原子的時候會產生中間是窄口的形狀，在 Set 過程中電流會激增，如果沒設定限流會讓元件直接燒壞，而限流的大小也會讓元件特性有不同的變化，當限流變大，就代表要變成原本的高阻態就要更大的 V_{reset} ，而且更不容易使燈絲斷裂，會造成燈絲段不乾淨產生較大的漏電流。

氧化石墨烯電阻式記憶體之電性量測分析
 探討高低電阻轉換機制研究

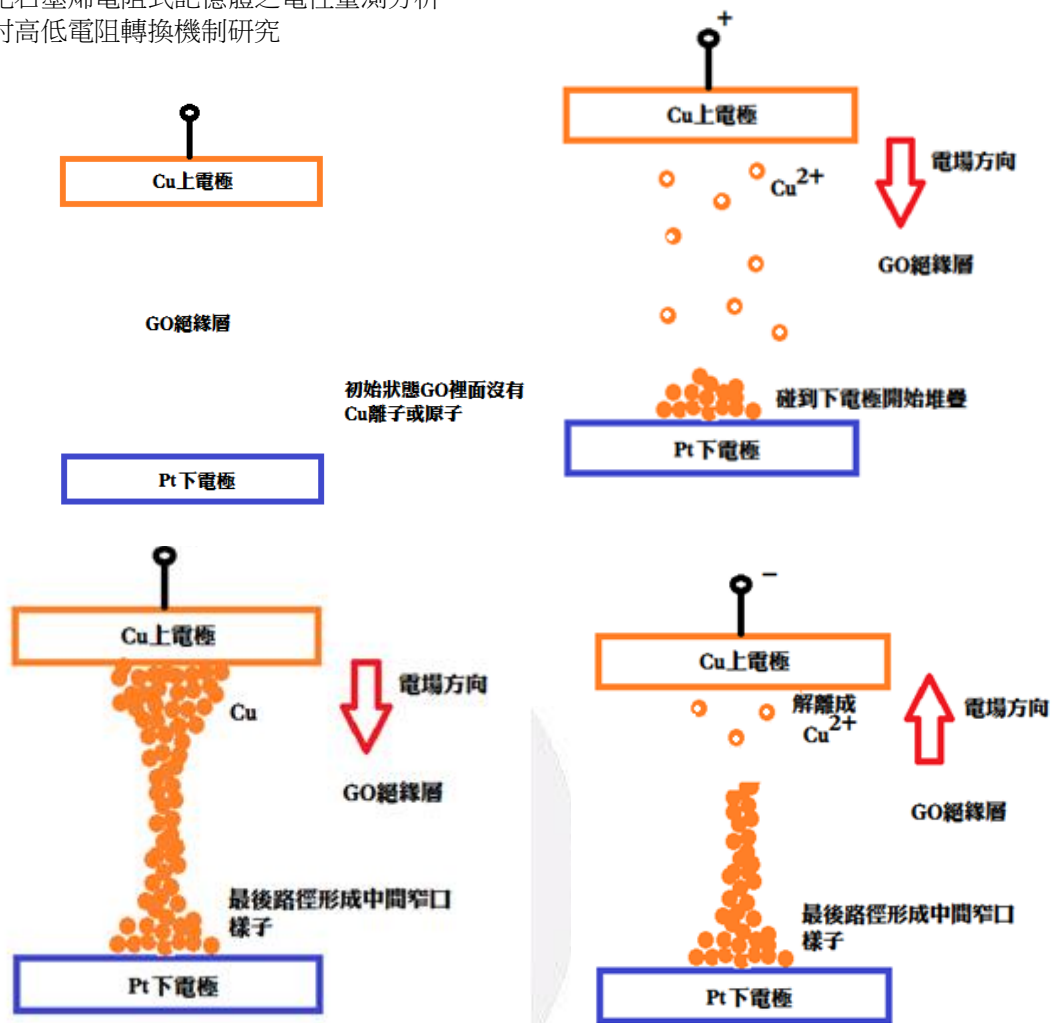
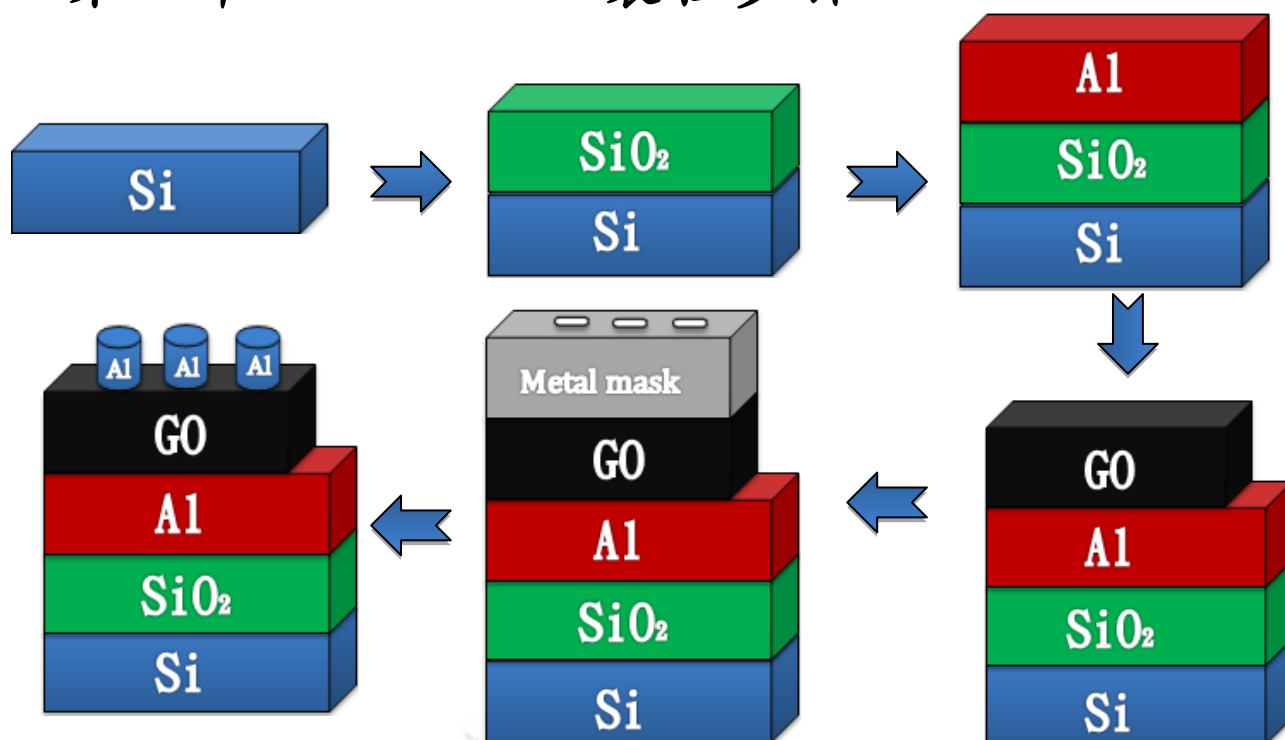


圖 3-2.2 ECM 轉換機制示意圖

第四章 GO RRAM 製程步驟



第五章結果與討論

5-1 Al/GO/Al 電性分析

開始分析我們這種製作方式的特性量測，我們上下電極分別使用探針接觸，再透過 Agilent 4155c 分析 I-V 曲線圖，而我們這次想利用 C-V 曲線找到不同的解釋方式，所以也使用 Agilent E4980A 分析 C-V 曲線圖。

5-1.1 I-V 特性分析

在量測前我們會先測量探針的漏電流，之後把元件進行 Forming 的動作，讓燈絲能夠形成，這能讓我們的實驗更順利。我們使用的是 Al/GO/Al 結構的 RRAM，我們使用了單極性與雙極性操作，Set 時的限流都設定在 0.1mA，這是用來避免電流太大造成燈絲過於龐大強壯，和避免元件會因

為大電流造成無法挽救的破壞，Reset 時，我們設定限流在 100mA，與 Set 的限流比起來幾乎是沒有設限。在下面的 I-V 曲線圖中：

(1)單極性操作顯示平均 Set 電壓在 2.3V，平均 Reset 電壓在 0.5V。在 Set 時，上電極給予正偏壓，在氧化石墨烯(GO)鍵結中的電子受到吸引，使原本絕緣的 GO 產生氧官能團(O^{2-} 、OH 等等)與氧空缺，這些氧官能團就等同於電子道路可以讓電子通過，使元件導通形成低阻態，而 Reset 時因為我們給予比較大的限流，大電流就像突然有一大群人通過小小的竹橋，這會使通道產生焦耳熱而斷裂，使元件不通形成高阻態，同樣的在給予正偏壓，路徑又會再度形成，又從高阻態便低阻態，這就是元件的轉換步驟。

(2)雙極性操作線是平均 Set 電壓為 1.1V，平均 Reset 電壓為 0.4V，在 Set 時，施加正偏壓後， Al^{3+} 離子從上電極跑到 GO 層中，並朝著電場方向往下電極移動，碰到下電極後與下電極跑出的電子結合形成 Al 原子，慢慢堆疊上去後就形成了路徑，使元件導通形成低阻態，而 Reset 時，施加負偏壓後，Al 原子中的電子跑離形成 Al^{3+} 離子，導致接近上電極的路徑斷裂，使元件不通形成高阻態，由於只有接近上電極的路徑斷裂所以在施加正偏壓會讓路徑比較好形成，因此雙極性的 Set 電壓會比單極性穩定。

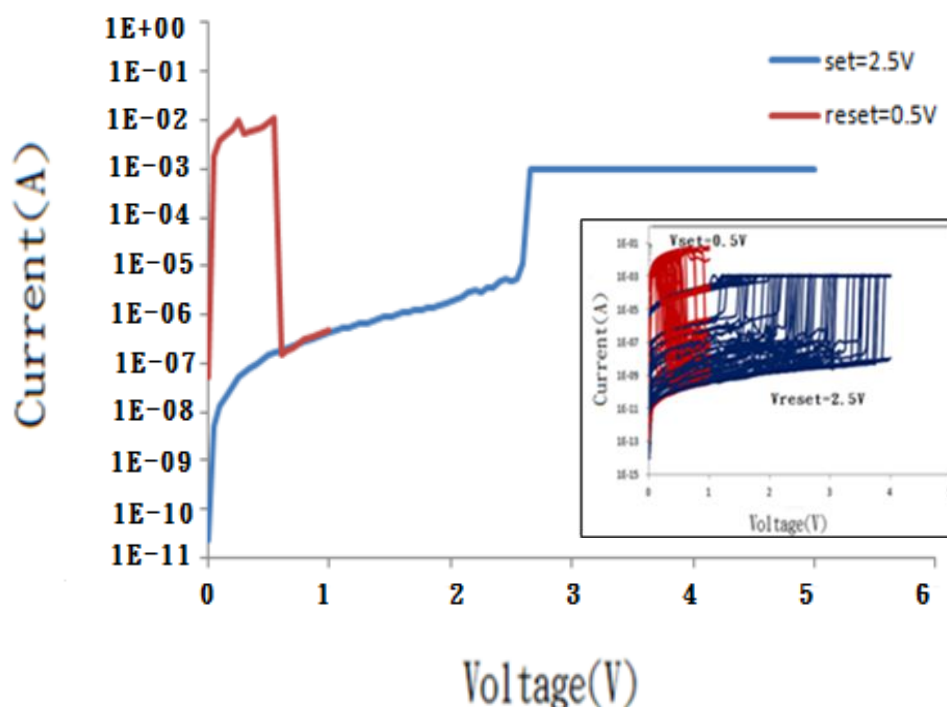


圖 5-1.1 單極性操作的 I-V 特性圖

5-1.2 高低阻態分佈圖分析

我們知道記憶體是使用 0 或是 1 來儲存位元，而這種圖就可以看出 0 和 1 是否差的夠大能不能判別，縱軸為取 0.1V 的讀取電壓計算出來的電阻值，我們可以看出來在最低點有 2 個 order 的距離，也就是差 100 倍左右，這樣就可以判別出 0 和 1 的差別，最高的差距為 8 個 order，由圖可以很明顯的看出來，高阻態的分佈比較不平均，這也點出 RRAM 的缺點。

我們以兩種轉換機制做判斷：

(1) VCM：由上面的說明知道這種機制在 Reset 的時候，燈絲是因為焦耳熱而斷裂，但所有的路徑並不會全部都燒斷，或是只燒斷一點點，這樣會使燈絲越來越龐大或是沒有到達應達到阻值，圖上明顯看到從 50 次之後 HRS 的阻值變穩定了，而且也是比前 50 次還要低的阻值，我們推測這可能是這元件在無法使用前，在 GO 層中的燈絲有些已成長茁壯，茁壯到無法因為焦耳熱而斷裂，不過仍有部分燈絲還是能夠繼續運作，但隨著

次數的增加，這些部分的燈絲也無法斷裂了。

(2)ECM：我們知道這種機制比較適合使用雙極性來介紹，所以使用雙極性的突來介紹，由圖可看之在 HRS 時，也是比較分散不集中。根據 ECM 理論得知，燈絲的斷裂是由於電場的方向導致燈絲斷裂，而斷裂部分大多在上電極，在施加相反偏壓後，可能部份的 Al 原子不會隨著電場產生解離現象，所以導致 HRS 不會固定在同一個值。



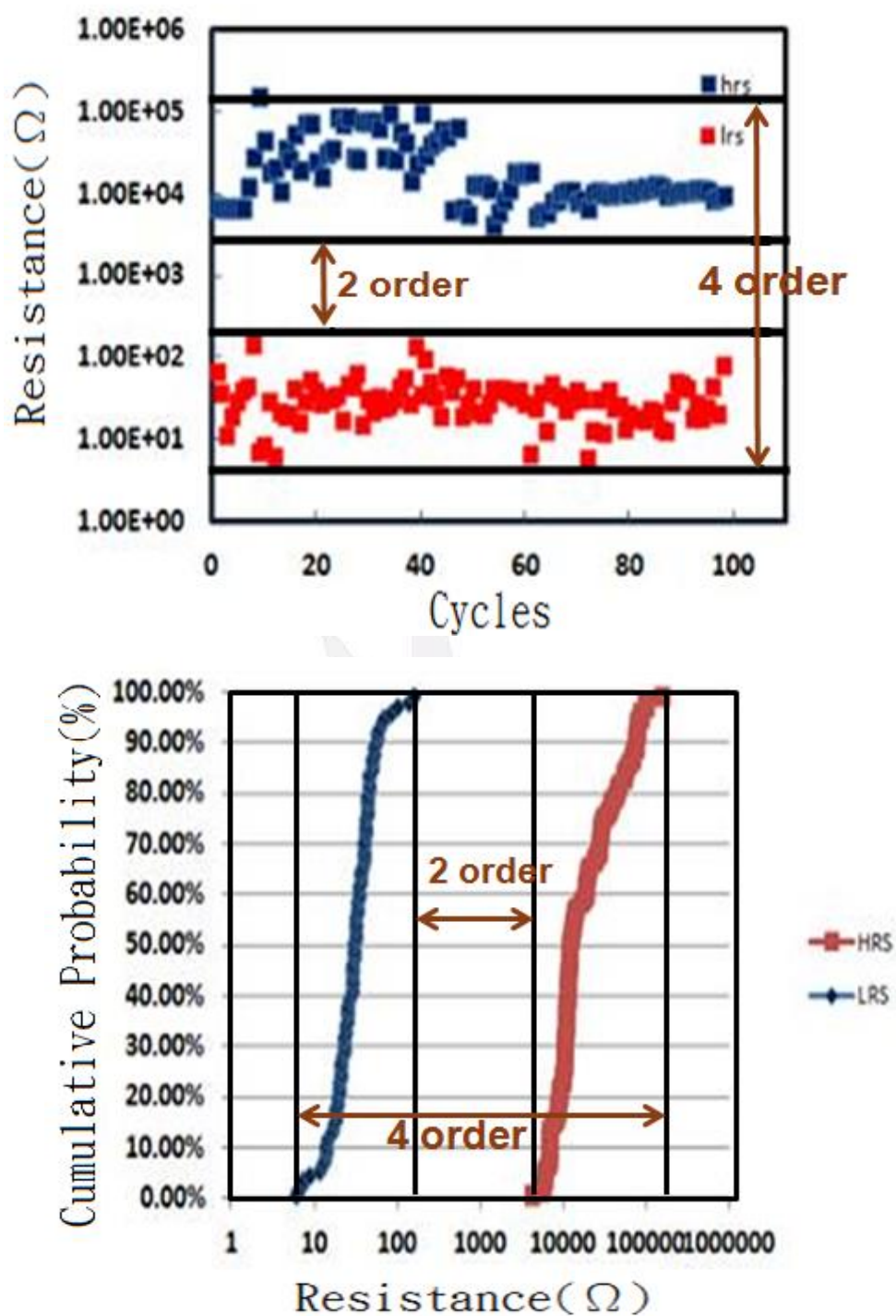


圖 5-1.2 單極性高低阻態分佈圖與偉伯分佈圖

參考資料

- [1] B. Butcher et al., "High Endurance Performance of 1T1R HfO_x RRAM at Low (<20 μ A) Operative Current and Elevate (150 $^{\circ}$ C)Temperature. ", IEEE.2011.
- [2] 安炬科技股份有限公司 "http://www.graphene.com.tw/" 2012
- [3] 麻琪。氧化石墨烯奈米複合膜研究。碩士論文。天津。天津大學化工學院 膜科學與技術學系研究所(2008)。
- [4] 楊勇輝。石墨烯的製備、表徵及機理研究。碩士論文。四川:西南科技大學 凝聚態物理學系研究所(2011)。
- [5] M. Chhowalla et al., " Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide" Nature Chem. (2010)
- [6] Li, D., Muller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. & Wallace, G. G. "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets." Nature Nanotech. 3, 101–105 (2008).
- [7] C. L. He, F. Zhuge, X. F. Zhou, M. Li, G. C. Zhou et al., " Nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films." Appl. Phys. Lett. 95, 232101 (2009)
- [8] H. Y. Jeong, et al., " Graphene Oxide Thin Films for Flexible Nonvolatile Memory Applications" Nano Lett., 10 , 4381 (2010)
- [9] F. Zhuge, B. Hu, C. He, X. Zhou, Z. Liu, and R.-W. Li, "Mechanism of nonvolatile resistive switching in grapheme oxide thin films"Carbon, 49 , 3796 (2011).
- [10] Cheng-Li Lin et al, Switching mechanism of Al/GO/Al Resistive RAM using C-V measurement," will be published.