



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113948633 A

(43) 申请公布日 2022.01.18

(21) 申请号 202110430293.7

(22) 申请日 2021.04.21

(71) 申请人 鲁东大学

地址 264000 山东省烟台市芝罘区世回尧
街道红旗中路186号

(72) 发明人 张树芳 刘岐 常昊 贾祥瑞
王晨璐 杨露露 焦蒙蒙

(51) Int.Cl.

H01L 45/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书2页 附图2页

(54) 发明名称

一种大晶粒钙钛矿薄膜忆阻器存储单元的
制备方法

(57) 摘要

目前基于无机氧化物的材料制备钙钛矿薄膜方法,制备时都涉及到高温处理工艺,但是它们本身却承受不了这样的高温而出现结构损坏,因此发展受到了严重的限制。另一种基于传统铅基制备钙钛矿薄膜材料,如杂化卤化铅钙钛矿材料制备被广泛利用,但由于铅元素具有较强的毒性且其本身环境稳定性较差,造成忆阻器存储不稳定,而且在使用过程中容易对环境造成污染。本发明一种钙钛矿薄膜忆阻器存储单元的制备方法旨在解决改善上述问题。上述钙钛矿薄膜忆阻器存储单元包括三层,衬底层、钙钛矿薄膜以及金属电极层。其中钙钛矿薄膜为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_3$ ($0 < x < 1$) 和 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (A位为 MA^+ 或 Cs^+)。

1. 一种钙钛矿忆阻器包括：ITO衬底层、钙钛矿薄膜、电极层。
2. 钙钛矿薄膜采用 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_3$ ($0 < x < 1$) 和 $\text{A}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 为基质材料。
3. 如权利要求书1所述的钙钛矿忆阻器，其钙钛矿薄膜特征为A位为 MA^+ 或 Cs^+ 。
4. 如权利要求书1所述的钙钛矿忆阻器，其特征是采用金电极。
5. 如权利要求书1-3所述的钙钛矿忆阻器，其制备方法是：对ITO衬底层进行清洗处理，制备钙钛矿前驱体溶液、MAI前驱体溶液、CsI前驱体溶液、 BiI_3 前驱体溶液，在衬底层上滴加配置好的前驱体溶液，利用低温液相旋涂方法制备钙钛矿薄膜，利用高电阻蒸镀仪再镀上一层金电极。
6. 如权利要求书1-4所述的钙钛矿忆阻器，其钙钛矿前驱体溶液的制备是取1M的MAI以及按照既定比例的(1-x)M的 PbI_2 以及XM的 BiI_3 同时溶于1mlDMF中；MAI前驱体溶液的制备是先称量15mg的MAI晶体粉末，然后加入10ml 的异丙醇溶液；CsI前驱体溶液的制备是先称量15mg 的CsI晶体粉末，然后加入10ml的甲醇溶液； BiI_3 前驱体溶液的制备是先称量0.461g的 BiI_3 粉末，然后加入1ml的DMF溶液。
7. 如权利要求书1-5任意一项所述的钙钛矿忆阻器制备方法，由以下步骤制得：
取基片依次经过纯净水、去离子水、无水乙醇以及丙酮超声清洗，再经烘干后紫外线照射处理，保持基片洁净干燥。
8. 按照实验要求的浓度配置好前驱体溶液，在洁净干燥的ITO 玻璃上旋涂预先配置好的溶液。
9. 将旋涂好的基片在100度加热板上进行退火处理，最后，利用高电阻蒸镀仪，并通过合适的掩膜板在其表面镀上一层100nm厚，直径为50 μm 的金电极，制备获得钙钛矿忆阻器。

一种大晶粒钙钛矿薄膜忆阻器存储单元的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于微电子器件制备领域,涉及一种钙钛矿薄膜的制备方法。

背景技术

[0002] 信息是如今社会非常重要的资源,存储设备作为信息的存储载体,是各类电子器件的核心部件之一。现在,基于半导体硅基底的材料FLASH存储器存在很多缺点,例如读写速度慢、可循环特性差、和需要高读写电压等。而像磁电阻式转换存储器(MRAM),铁电转换存储器(FeRAM)又由于数据储存密度低,不能满足人们的使用需求,只能满足特殊小众市场。而忆阻器却拥有结构简单、高存储密度、低操作电压、优良的循环性能等众多优点,被认为是具有巨大发展前景的新一代非易失性存储器的候选者之一。所以忆阻器的制造与发展是非常有现实意义的。

[0003] 目前基于无机氧化物的材料制备钙钛矿薄膜方法,如以 BaTiO_3 、 SrRuO_3 、 SrZrO_3 等制备时都涉及到高温处理工艺,但是它们本身却承受不了这样的高温而出现结构损坏,因此发展受到了严重的限制。另一种基于传统铅基制备钙钛矿薄膜材料,如杂化卤化铅钙钛矿材料制备被广泛利用,但由于铅元素具有较强的毒性且其本身环境稳定性较差,造成忆阻器存储不稳定,而且在使用过程中容易对环境造成污染。本发明一种钙钛矿薄膜的制备方法旨在解决改善上述问题。

[0004] 本发明与现有技术相比,优势为:

1) 低操作电压,而且器件具备较高的机械韧性。

[0005] 2) 用铋基部分或完全取代铅基,不仅能增强忆阻器的稳定性能,还能防止污染环境。较高的循环使用特性。

发明内容

[0006] 本发明所述的二维钙钛矿纳米薄膜的制备方法,包括如下步骤:

1) 取ITO导电玻璃片依次经过纯净水、去离子水、无水乙醇以及丙酮超声清洗,再经烘干后紫外线照射处理,保持基片洁净干燥。

[0007] 2) 配置前驱体溶液。

[0008] 钙钛矿前驱体溶液:分别取1M的MAI以及按照实验既定比例的(1-X)M的 PbI_2 以及XM的 BiI_3 同时溶于1mL DMF中,然后放置在70-80°C下恒温条件下加热搅拌12~24小时,使其待充分反应即可。

[0009] MAI前驱体溶液:首先称量一定量的MAI晶体粉末,然后加入10mL的异丙醇溶液,最后在室温放置10min左右即可。

[0010] CsI前驱体溶液:首先称量适量的CsI晶体粉末,然后加入10mL的甲醇溶液,最后在室温放置10min即可。

[0011] BiI_3 前驱液:首先称量一定质量的 BiI_3 粉末,然后加入1mLDMF溶液,最后在70°C下搅拌12h左右即可。

[0012] 3) 按照实验要求的浓度配置好前驱液, 实验前先将前驱液和基片在70度下预热8-10分钟, 设置旋涂仪的参数(低速, 500rpm, 匀胶6秒; 高速, 4000rpm, 旋涂40秒)。

[0013] 4) 将预热完成的基片放置在旋涂仪上, 滴加5~6滴前驱液, 开始旋涂。

[0014] 5) 旋涂结束, 将旋涂好的基片放置在100℃的加热板上退火10-15分钟, 退火后应放置于干燥箱中。

[0015] 6) 将上一步制备的钙钛矿薄膜利用高电阻蒸镀仪, 并通过合适的掩膜版在其表面镀上一层100nm厚, 直径为50μm的金电极。

[0016] 附图说明:

图1 由SEM显示的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_3$ 钙钛矿薄膜的表面形貌

图2 忆阻器储存单元示意图

图3 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{I}_3$ 钙钛矿薄膜第一次测量和扫描100次后的阻变性能

图4 忆阻器储存单元循环耐力测试。

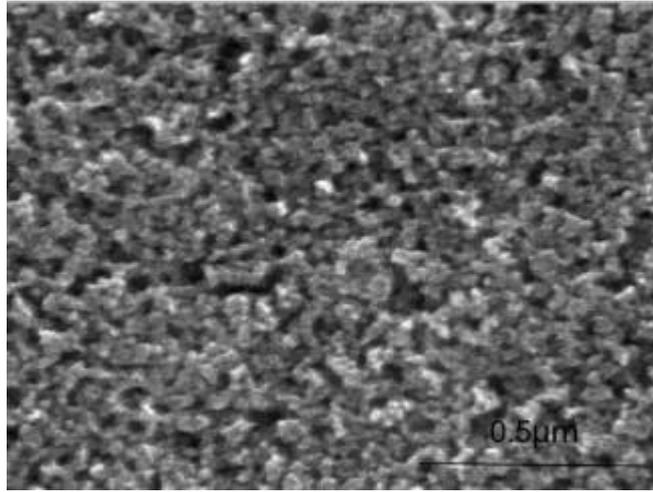


图1

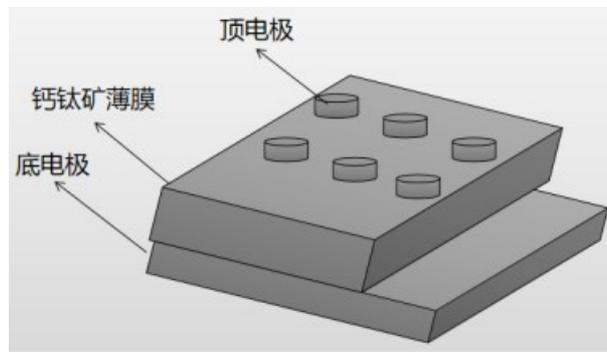


图2

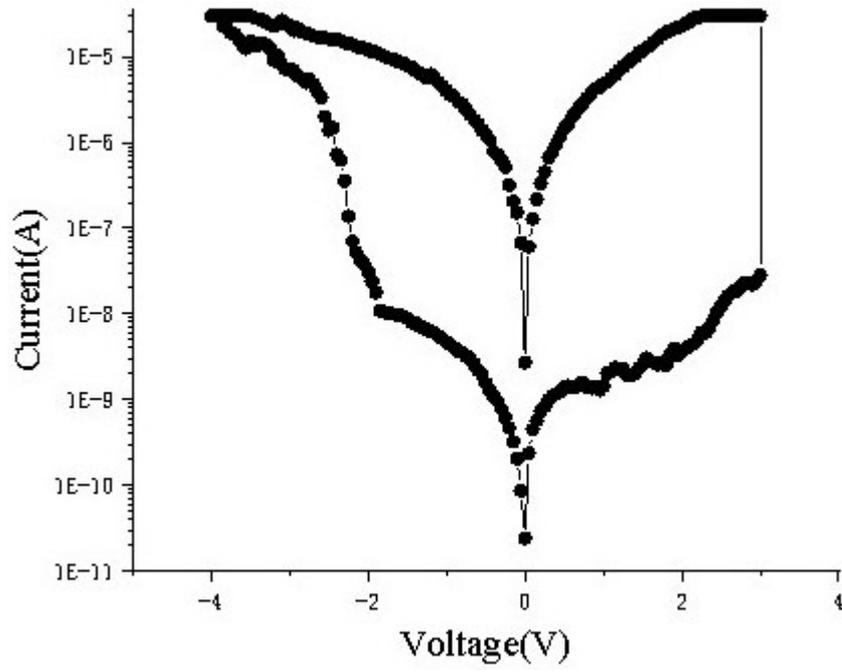


图3

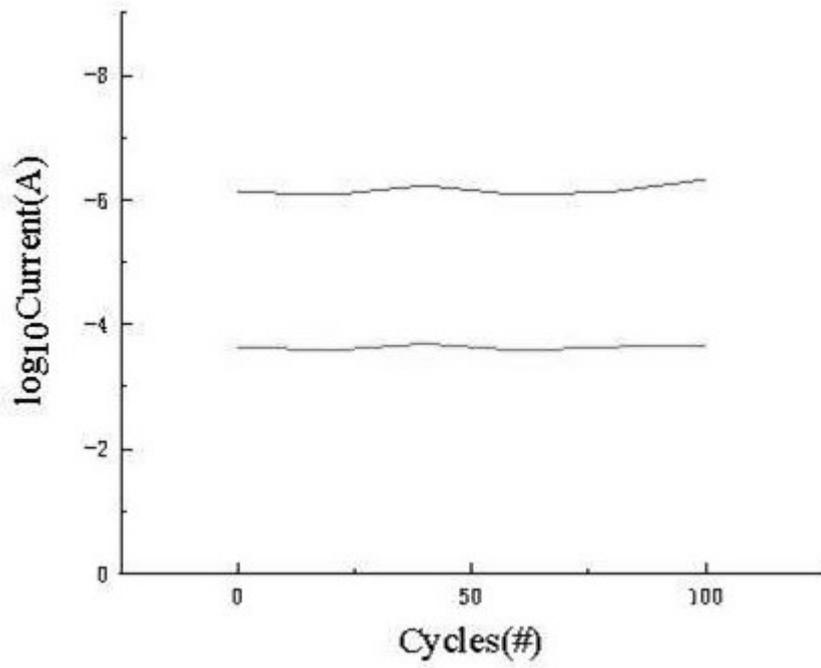


图4