

# 钙钛矿型阻变存储器发展研究

徐海龙 韩雪婷<sup>通讯作者</sup> 姜多 王帅雯 潘嘉良

佳木斯大学 黑龙江佳木斯 154003

**摘要:** 随着信息化市场需求的不断增大,对于信息存储的要求也在逐步提高,对于闪存技术的载体材料也凸显出来,易携带、微型化等需求对材料物理极限提出了新的问题。非易失性存储继续的研究迫在眉睫,阻变存储器走入人们的视野,其特点与优势极大程度满足市场对于信息存储的需求,是新一代信息化存储、转录、翻译的发展趋势之一,新型钙钛矿型材料的随着研究的不断深入也走入人们的视野,常作为光电信息化载体的形式出现,在其研究与实践之中发现该材料在电压与电流的作用之下表现出阻变现象,为其在阻变存储领域的研究打开了新的大门。文章通过对于钙钛矿材料的发展研究历程、阻变存储器研究领域现状等方向为钙钛矿型阻变存储器的发展提供研究参考,在信息化的发展过程之中起到至关重要的作用。

**关键词:** 钙钛矿;阻变存储器;光伏领域;太阳能电池

## 引言

近年在光伏市场钙钛矿成为炙手可热的新型材料,被誉为光伏行业的革命者,在未来五年内以其特有的高转化效率和低成本的制造工艺必将重塑光伏行业的行业格局<sup>[1]</sup>。对于钙钛矿材料的深入研究中发现,卤化物钙钛矿材料具有电阻性开关特性,这意味着在施加电压时,该物质的电阻会发生变化,这种变化很快,需要的功率很小,最重要的是,电阻值在遇到相反的脉冲之前是不变的。这一特性可以潜在的基于一种新型电阻式随机存取存储器(RAM)。卤化物钙钛矿作为一种新型的半导体材料,于2009年首次应用于太阳能电池,并于近十年来取得了巨大进展。目前单结钙钛矿太阳能电池的转换效率已高达25.2%,钙钛矿/硅叠层太阳能电池的转换效率已接近30%。近年来,钙钛矿材料的应用领域已扩展到发光、探测等方面。基于钙钛矿的绿光、红光电致发光效率已超过20%,蓝光外量子效率已接近10%,基于新的物理过程的钙钛矿白光发射引起了人们的研究兴趣;高灵敏度的X射线光探测器已被成功研制<sup>[2]</sup>。钙钛矿型阻变存储器更是为日常生活提供美好的发展前景,如果钙钛矿阻变存储器技术完善并投入生产实施意味着在我们的日常生活中手机等小型电子设备其信息存储能力可以与电脑媲美,实现科技的新一轮融合。

## 1 钙钛矿材料

钙钛矿作为一种新型材料出现在人们的视野之中,但是实际上钙钛矿最早是在19世纪初在乌拉尔山脉发现的,这是钙钛矿第一次出现在人们的视野中,也是新型材料应用于光伏行业的开端,野外钙钛矿是由钙钛和氧气制成的矿物质而不是遍历世界各地挖掘自然发生的事件矿物,尽管科学家们已经发展了全班钙钛矿结构的材料,它们具有与天然存在的晶体相同的晶体立方体和类钻石形状钙钛矿,但他们可以由相当广泛的常用化学品和相对便宜的化学品,科学家称它们为ABX<sub>3</sub>结构其中AB充当阳离子,X充当阴离子<sup>[3]</sup>。目前,钙钛矿材料引起了一波研究热潮,钙钛矿不仅仅是作为一种新型存储器械的备选材料,其独特的特性潜藏着无数等待我们发现的可能,随着发现的不断深入钙钛矿终将成为信息时代进步不可缺少的一部分。

在长达一百年的研究中,钙钛矿构型材料曾被应用到超导,光电转化,电催化,LED等各种领域,适用领域广泛,经过层层匹配依旧适用于多方面研究,我们有理由相信那些未发现的特质可以进一步推动时代的进步与发展。基于目前更好的材料理解,可以对这

些领域重新进行探索<sup>[4]</sup>。可以看出20世纪初,在钙钛矿领域内,欧洲的科学研究是主导的,20世纪40年代后,美国开始占据重要地位,20世纪70年代后,日本开始崭露头角,各国相继在该领域内做出突破,这些科学研究的统治力是和国家实力的消长同步的,代表了各国对于新发展的理念与进程,这也蕴含了钙钛矿材料应用的巨大潜力。

## 2 钙钛矿材料在光伏领域的应用

钙钛矿结构是如何帮助提高太阳能电池板的效率,首先我们要了解现有太阳能电池板的工作原理,太阳能电池板的活动部分是晶片,由半导体材料制成,通常为硅,像半导体材料硅通常不能很好的导电,但是在某些条件下,它们可以变得更具导电性,其主要结构分为三层,顶部硅层包含一个微小的磷的元素,其电子数量比使其顶部有过量的自由电子四处移动,使硅更多将第二元素添加到晶格的过程导电,硅的结构被科学家称为掺杂顶层,喜欢收集电子,因为电子具有负电荷层称为负电荷,当阳光照射到太阳能电池上时,极短的紫外线不会穿透表面,非常长的红外波长会反弹或实际上通过细胞而不与除了包含可见光的波长以外的任何东西被吸收到细胞中层,在那里光子可以将电子从硅原子上敲下来,产生负的自由带电的电子和一个来自电子对应的孔,科学家称这个孔为有效的正电荷,因为顶层喜欢收集电子释放出来的电子跳入该层的最底层,是这次掺杂了不同元素的另一个硅晶格,通常硼的电子少于硅,底层喜欢收集由中间层缺少的电子,因此底层称为正型或p类型层,正电荷在这里跳下来。通常人们在太阳能电池上看到的金属线更多由极细的银条制成,印刷在n型层的顶部,底部p型层位于铝板,如果将电线连接到顶部、电池底部并通过电池或类似灯的设备运行它们,那么创建的电路将一直保持流动,阳光不断撞击面板,如果材料中有瑕疵或污点硅太阳能电池的效率则会掉落许多,因此电池必须承受极高的温度,消除缺陷,这当然非常耗能且昂贵,并且光子撞击中间硅层中的电子需要来自声子的一些额外帮助,以提供足够的能量来释放电子,并帮助他们跃升至顶部导电层被光子和光子随机撞击声子比获得声子的可能性要小的很多,互相撞击会增加发生这类情况的机会,中间层必须做的比较厚。

## 3 阻变存储器

我们日常所使用的电子仪器都需要电子存储零部件,而当我们在使用时他们的数据都会存放在服务里,同时也自然需要存储零部件其它设备的相互协调,存储芯片是必然存在的,存储芯片顾名思

义负责存储数据,也可以称为数据的载体、电子系统的粮仓,它和CPU一样是核心的硬件单元,其市场规模约占半导体总体市场的三分之一,目前已经达到万亿元的级别,在信息化材料市场中占据极大比重,也预示这数据存储研究的巨大发展潜力及其能够等带来的巨大收益,根据世界权威半导体市场研究机构(Yole Development)的统计数据显示,存储器总体的市场空间将从2019年的1110亿美元增长至2025年的1850亿美元,这个领域有着巨大的商业价值,另外还有统计显示到2024年仅中国存储器芯片市场规模将占到全球市场的14%达到522.6亿美元,同时我国作为电子产品最大的需求市场也是最大的生产基地,存储芯片的重要性不言而喻,所以在国家十四五规划纲要中已经把先进存储技术升级列入到了重点科技前沿领域攻关的范畴,目前我国的存储产业主要有两个方向和代表,分别是NAND Flash的长江存储以及DRAM的长鑫存储,二者在存储芯片领域都有了长足的进步,已经可以达到世界先进水平。存储芯片在世界研究领域占据一席之地,在中国的科研项目更是作为重点突破方向出现的。

### 3.1 钙钛矿型阻变存储器研究技术

目前钙钛矿型阻变存储器的研究技术主要为两种,第一种基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 钙钛矿薄膜的阻变存储器,所述阻变存储器由下往上依次由底电极、 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 钙钛矿薄膜层、聚甲基丙烯酸甲酯层和金属顶电极层叠组成。所述底电极为ITO玻璃,所述金属顶电极为 $\text{Ag}^{\text{[9]}}$ 。第二种所述的一种基于 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 钙钛矿薄膜的阻变存储器的制备方法,所述方法如下:(1)对底电极进行预处理;(2)在经步骤(1)处理后的底电极上旋涂制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 钙钛矿薄膜层;(3)在步骤(2)中 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 钙钛矿薄膜层上旋涂制备聚甲基丙烯酸甲酯层;(4)在步骤(3)中聚甲基丙烯酸甲酯层上蒸镀金属顶电极,即可。步骤(1)中,所述底电极按如下方法进行预处理:将底电极依次经洗洁精、去离子水、无水乙醇、丙酮、异丙醇分别超声清洗10~30min后用UV臭氧处理15~30min<sup>[6]</sup>。步骤(2)中,所述旋涂制备 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 钙钛矿薄膜层的方法如下:将 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 前驱液滴加到经步骤(1)处理后的底电极上,待所述 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 前驱液完全铺展开后,先以800~1200rpm的转速低速旋涂10~15s,然后再以3500~4500rpm的转速高速旋涂20~30s,并在所述高速旋涂结束前4~8s滴加反溶剂,最后在100℃下退火60min;所述 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 前驱液中 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 的浓度为0.5~0.7m。优选地,所述 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 前驱液按如下方法配制<sup>[6]</sup>:将 $\text{CsI}$ 和 $\text{CuI}$ 加入二甲基甲酰胺和二甲基亚砷的混合溶液中,于50~65℃下搅拌至所述 $\text{CsI}$ 和 $\text{CuI}$ 完全溶解;所述 $\text{CsI}$ 和 $\text{CuI}$ 的摩尔比为1.5~1.8:1~1.4;所述二甲基甲酰胺和二甲基亚砷的体积比为3~4:1~2。所述反溶剂为乙酸甲酯。步骤(3)中,所述旋涂制备聚甲基丙烯酸甲酯层的方法如下<sup>[7]</sup>:将聚甲基丙烯酸甲酯甲苯溶液滴加到步骤(2)中 $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{i}_5$ 钙钛矿薄膜层上,待所述聚甲基丙烯酸甲酯甲苯溶液完全铺展开后,以4000rpm的转速旋涂20s,然后在80~100℃下退火5~15min;所述聚甲基丙烯酸甲酯甲苯溶液中聚甲基丙烯酸甲酯的浓度为5mg/ml。优选地,所述聚甲基丙烯酸甲酯甲苯溶液按如下方法配制:将聚甲基丙烯酸甲酯加入甲苯中,于60~80℃下搅拌至所述聚甲基丙烯酸甲酯完全溶解。优选地,步骤(4)中,所述蒸镀金属顶电极的方法如下:将掩膜版覆盖于步骤(3)中聚甲基丙烯酸甲酯层上,然后在真空度低于10~5pa下的沉积速率沉积100~200nm厚的金属薄膜。

### 3.2 钙钛矿阻变存储器的发展前景

钙钛矿的出现打破了晶硅材料遇到的种种局限,几乎是“降维打击”——它可以自然形成几乎完美的晶体,“道路很平坦”,不需要像硅那样的高温提纯,并且由于是人工合成的材料,根据不同的

材料配比,带隙可以调节。正是由于其独特的结构以及特性使其成为新型存储材料的第一候选单位,是突破硅统治时代打破材料限制枷锁的强力一击,让我们看到了其巨大的发展潜力,如图一个即将成长为举世瞩目的潜力股。

按协鑫光电的目标,是到2023年年底,实现18%的组件效率,这里需要澄清的是像TOPCon、PERC等在提光电转换效率的时候,往往是指电池的效率,而这里指的是组件效率。从单节钙钛矿电池组件的角度来看,在实现18%之后,可能有机会在之后的1、2年内升到20%,然后再用一、两年的时间上到22%左右。这组数据所体现的含义就如同于存储芯片由1MB向着1GB的转变、如同4G运行向5G运行的转变,可见其发展的巨大价值,如果5年之内钙钛矿能实现这些,那么与晶硅相比,钙钛矿的成本优势就会变得很有价值,会直接体现在电站投资回报率上。

虽然钙钛矿有着巨大的低组件成本优势,但是目前的转化效率还需要提升、稳定性还需要增强,最终才能在LCOE层面与晶硅技术竞争,否则市场会缺乏驱动力来用一款全新技术,而晶硅的TOPCon、HJT、IBC等技术也在迅猛发展,形成强大的竞争阻力,仿佛监督者在时刻督促钙钛矿研究的发展进步,如果不能及时超越,会面临技术锁定的风险。尽管钙钛矿是新兴光伏技术的领导者,但钙钛矿需要瞄准的目标,不是现在的晶硅电池,而是5年后的晶硅。只有这样,钙钛矿才能成为一支有竞争力的技术力量,形成替代晶硅的趋势方向。

### 4. 结语

本文介绍了钙钛矿材料及阻变存储器的研究历程,针对于两者的需求与优势将其有机结合,总结概括钙钛矿阻变存储器的制备方法并对未来市场前景做出分析,钙钛矿存储器在光伏领域之中占据极大地位,是突破传统物理极限的一打钥匙,同时其特点不仅对于光伏领域适用,突破这一界限同样也是对于各行各业战略性突破,其独特的结构能够为其其他多方位研究提供导向作用,钙钛矿阻变存储器不仅是在光伏领域上的一次突破也为神经突触、类脑科技的发展提供了前景,无论是在其材料本身特质以及发展潜力之中都充分说明了钙钛矿阻变存储器是突破时代的一大宝贵财富。

### 参考文献:

- [1]姚丽娟,方铨,房丹,等.有机-无机杂化卤化物钙钛矿材料稳定性及其在光电探测器方面的研究进展(特邀)[J].光子学报,2021,50(1):34-52.
  - [2]乔锦秀.新型周期多孔材料的准静态和冲击特性研究[D].北京:清华大学,2016.
  - [3]曾凡菊.无铅卤素钙钛矿薄膜的制备及其阻变性能研究[D].重庆:重庆大学,2020.
  - [4]刘京.基于 $\text{SnO}_2$ 电子传输层钙钛矿太阳能电池的研究[D].长春:东北师范大学,2019.
  - [5]张永辉,陈雪冰,张静.可见光催化剂氧化铈的改性研究进展[J].辽宁石油化工大学学报,2021,41(6):1-8.
  - [6]李娟,高亚辉,李坤,等.富铋型卤氧化铋光催化剂的研究进展[J].功能材料,2022,53(11):11057-11064.
  - [7]陈辉.钙钛矿晶体溶液法生长的数值模拟与实验研究[D].天津:河北工业大学,2022.
- 基金项目:佳木斯大学创新创业训练项目(S202210222117)。  
作者简介:徐海龙(2000-),男,黑龙江海伦,本科,研究方向:物理学。