

一种有机薄膜器件的制备及电存储特性*

郭 鹏 季 欣 董元伟 吕银祥 徐 伟[†]

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 研究了一种金属/有机物/金属夹层结构有机薄膜器件的可逆电双稳特性. 器件的阳极和阴极分别为真空热蒸发沉积的 Ag 和 Al 薄膜, 中介质层为真空热蒸发沉积的 2-(hexahydropyrimidin-2-ylidene)-malononitrile (HPYM) 有机薄膜. 器件起始状态为非导通态, 在大气环境下, 可用正、反向电场进行信号的写入和擦除, 表现为极性记忆特性. 通过自然氧化的方法在底电极 Al 表面形成一层 Al_2O_3 薄膜层后, 可使器件在不同的正向电压脉冲作用下达到不同的导电态, 具有一定的多重态存储特性. 同时, 研究了不同的电极组合对器件电性能的影响, 并通过紫外-可见吸收光谱以及喇曼光谱对器件界面进行表征.

关键词: 有机薄膜器件; 存储器; 电双稳特性; 多重态导电特性

EEACC: 2520M

中图分类号: O626

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)01-0140-04

1 引言

用有机小分子材料和聚合物材料代替传统的无机半导体作为信息存储介质, 是分子电子学研究的新方向^[1]. 目前已报道了多种基于有机半导体材料的夹层结构存储器^[2~10]. 其中, 对带有氰基基团的有机分子薄膜器件电特性的研究成为热点^[3~6]. 因为氰基具有很强的吸电子能力, 可以在电场作用下与金属原子或者带有推电子基团的有机分子间发生电荷转移或者偶极相互作用, 从而使器件发生导电态的转变^[11,12]. 美国加州大学 Yang 等人还报道了基于 2-amino-4,5-imidazole-dicarbonitrile (AIDCN) 分子的电双稳器件, 以 AIDCN/Al/AIDCN 作为信息存储介质, 并指出其中的非连续 Al_2O_3 颗粒是产生信息记录的关键^[4]. 但是, 要制备这种非连续 Al_2O_3 颗粒层, 对工艺条件有严格的要求.

为了简化器件制作工艺, 我们采用最简单的金属-有机物-金属(M-O-M)结构来实现电双稳功能, 其中的有机层采用具有推吸电子特征的共轭有机分子 HPYM^[13]. 本文在前期研究^[14]的基础上, 进一步开发出器件的多重态存储特性, 并研究了界面处理以及不同组合电极对器件电特性的影响.

2 实验

用于本研究的分子材料为 2-(hexahydropyrimidin-2-ylidene)-malononitrile(HPYM), 分子结构如图 1 所示. 器件采用金属/有机物/金属的夹层结构. 上下电极垂直交叉, 器件的有效接触面积约为 0.1mm^2 . 用清洁的载玻片作为蒸镀基板, 依次蒸镀底电极金属(Al 或 Ag), 有机薄膜和顶电极金属(Ag), 蒸发过程中真空室压强维持在 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下. 用石英晶体振荡仪监测

薄膜相对厚度及沉积速率. ITO/HPYM/Ag 器件的制备则直接在经过刻蚀和清洁后的 ITO 玻璃基板上依次蒸镀有机和顶电极金属层. 三类器件中间有机薄膜膜厚均约为 120nm, 沉积速率约为 0.1nm/s; 顶电极 Ag 膜厚约为 70nm, 沉积速率为 0.02~0.1nm/s.

分别采用电脑控制的 Keithley2400 数字电表和 HP 4284A Precision LCR Meter 测量薄膜器件的电流-电压及电容、电导特性. 测量时顶电极接输入信号正极, 底电极接地, 测试在干燥的大气环境下进行. 紫外-可见吸收光谱测量采用日本 SHIMADZU 公司的 UV-2450 型光谱仪; 喇曼光谱测量采用法国 JY 公司 LabRam-1B 型显微喇曼光谱仪, 激发光波长为 632.8nm, 功率为 4.3/8mW.

3 结果与讨论

在正、反向循环扫描电压作用下(扫描速率为 100 mV/s), Al/HPYM/Ag 薄膜器件的电流-电压曲线如图 2 所示. 该器件的起始导电态为非导通态(off), 随着正向电压逐渐升高接近 3V(阈值电压, V_{thon}), 导电态发生跃迁成为导通态(on), 且低阻状态始终保持, 直到反向电压扫描接近 -5V(阈值电压, $-V_{\text{thoff}}$)时, 低阻态被擦除. 再次正向扫描时, 仍能发生高、低阻态的跃迁. 在相同电压作用时导通态和非导通态的电流比值约为 $10^5 \sim$

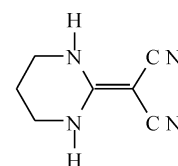


图 1 HPYM 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of HPYM

* 教育部跨世纪人才基金, 国家自然科学基金(批准号: 60171008), 上海纳米技术专项基金(批准号: 0214nm005, 0452nm087)资助项目

[†] 通信作者. Email: wexu@fudan.edu.cn

2007-07-05 收到, 2007-08-03 定稿

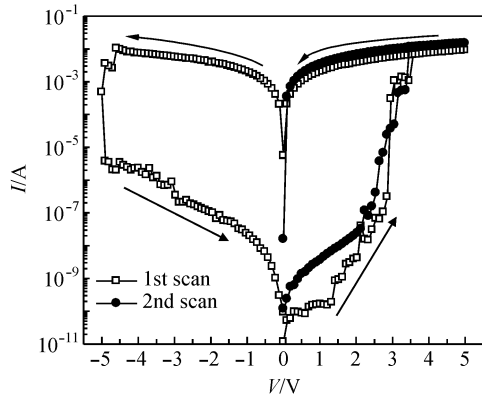


图 2 Al/HPYM/Ag 器件的典型 $I-V$ 特性曲线

Fig.2 Typical $I-V$ curves of an Al/HPYM/Ag device

10^6 . 这种导电态的跃迁可多次重复, 但 V_{thon} 和 V_{thoff} 并不恒定, 约为 2.5~5V.

在电场作用下, 由于电极金属离子扩散而导致器件短路是此类器件失效的一个主要原因. 为了提高器件的使用寿命, 以及提高器件在大气环境下的稳定性, 通过自然氧化的方法在底电极 Al 膜表面生长一层 Al_2O_3 薄膜作为扩散阻挡层. 通过电容法测得其厚度约为 5~10nm. 然后依次蒸镀 HPYM 和 Ag 电极, 即制得 Al/ Al_2O_3 /HPYM/Ag 薄膜器件.

用 0 到 $+V_{\text{Max}}$ ($V_{\text{Max}} < V_{\text{thon}}$) 往返扫描电压作用上述器件, 扫描速率为 10mV/s, 每次折返扫描后用反向偏压 -2V 作用 30s 使器件恢复到起始绝缘态 (state 0), 相当于完成一次写入和擦除的过程. 器件在正向扫描电压作用下的电流响应如图 3 所示. 当施加不同幅值的 V_{Max} (1.5, 2 和 2.3V) 作用器件, 器件可以进入多重导电态 (state 1, state 2, state 3).

研究发现, 工艺的改进可使器件状态的可控性得到提高, 用不同幅值的恒压脉冲作用也可使器件形成多重导电态, 并且可以用小偏压脉冲读出其状态信息, 如图 4 所示. 曲线 a 表示器件处于绝缘态 (state A) 时, 在 0.6V 恒压持续作用 10^4 s 过程中的电流响应; 曲线 b, c, d

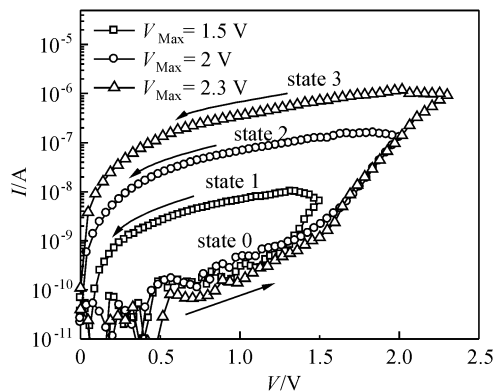


图 3 在 0V 到不同 V_{Max} 折返扫描电压作用下的 Al/ Al_2O_3 /HPYM/Ag 器件 $I-V$ 特性曲线

Fig.3 $I-V$ characteristics of an Al/ Al_2O_3 /HPYM/Ag device when the voltage swept from 0 to the different amplitudes of V_{Max} and back to 0V

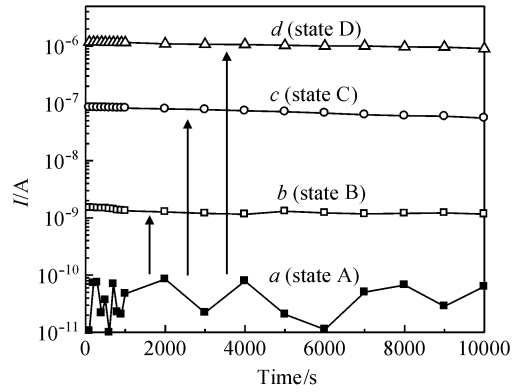


图 4 Al/ Al_2O_3 /HPYM/Ag 器件在不同脉冲电压 (1.5, 2.0 和 2.5V) 作用下的多重写入状态, 以及用 0.6V 恒压持续读取的电流随时间响应特性
Fig.4 Multilevel memory states of an Al/ Al_2O_3 /HPYM/Ag device by applying written voltage pulses (1.5, 2.0, and 2.5V, respectively), and extended time response of four different conducting states as probed by a probe bias of 0.6V

分别表示器件在 1.5, 2 和 2.5V 电压脉冲作用下形成多重导电态 (state B, state C, state D) 后, 再分别由 0.6V 恒压持续读取 10^4 s 过程中的电流响应. 在每次读出操作结束后, 用反向偏压 -2V 作用 10s 进行信号的擦除, 使器件恢复至 state A, 再次进行信号的写入. 用其他不同幅度的脉冲进行信号写入, 还可以产生不同的导电状态. 器件各导电态电流在测试电压持续作用下表现得比较稳定. 若外接电压撤除, 即“断电”后, 各导电态在大气环境下也能够维持数分钟至数小时. 对于未经自然氧化方法制备的 Al/HPYM/Ag 器件, 这种多重态存储特性很难被观测到.

此外, 还分别测试了 Al/ Al_2O_3 /HPYM/Ag 器件处于 OFF 态和 ON 态的电容 (C_{ON} , C_{OFF}) 及电导 (g_{ON} , g_{OFF}) 随频率的变化, 如图 5 所示. 其中 ON 态是由 2 V 脉冲电压激发而成. 状态跃迁前后器件的电导发生很大的变化, 说明器件复阻抗的实部, 即器件的等效电阻发

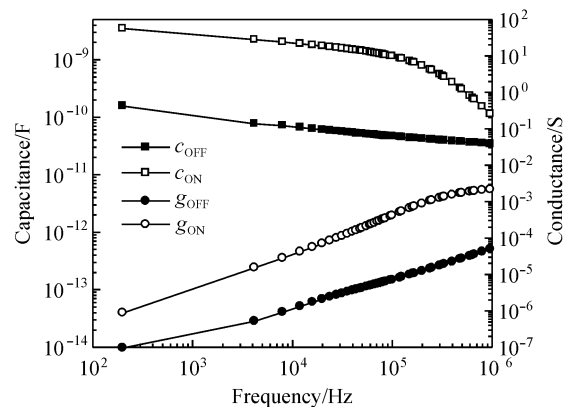


图 5 Al/ Al_2O_3 /HPYM/Ag 器件分别处于 OFF 态和 ON 态时, 其电容 (C_{ON} , C_{OFF}) 和电导 (g_{ON} , g_{OFF}) 随频率变化的曲线

Fig.5 Frequency-dependent capacitance (C_{ON} , C_{OFF}) and conductance (g_{ON} , g_{OFF}) of an Al/ Al_2O_3 /HPYM/Ag device in both the ON and OFF states

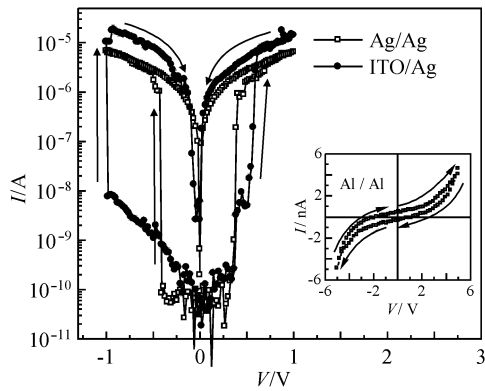


图 6 采用不同电极组合时器件的 I - V 特性曲线

Fig.6 I - V characteristics of devices with different electrode combinations

生改变. 在 100Hz 到 10^5 Hz 频率区间内, ON 态电容比 OFF 态电容高约 1.3 个量级; 而在较高的频率区间内 ON 态电容迅速衰减并逐渐接近 OFF 态. 实验说明这种导电态的转变并不是由于介电击穿导致的器件短路, 而是由于电场作用下导致有机介质层介电常数发生改变或者介质内带电单元增加引起的.

同时考察了不同电极组合 (ITO/Ag, Ag/Ag 及 Al/Al) 对器件电特性的影响, 如图 6 所示. 先后用正向及反向折返扫描电压 ($0 \rightarrow 1V \rightarrow 0$ 以及 $0 \rightarrow -1V \rightarrow 0$) 作用 ITO/HPYM/Ag 以及 Ag/HPYM/Ag 器件, 两组器件与 Al/HPYM/Ag 器件表现出类似的电流跃迁特性 (OFF \rightarrow ON), 但“断电”后, 其 ON 态信息很难维持, 自动衰减恢复至 OFF 态. 反向电压扫描, 器件再次发生 OFF 态向 ON 态的转变. 而上下电极均采用 Al 时, 很难观察到器件在电压作用下发生导电态的跃迁, 器件始终为小电流. 在扫描电压作用下 Al/HPYM/Al 器件表现出很强的电容效应.

实验说明器件的开关及记忆特性与金属电极有关. 其中, 采用 Ag 作为顶电极的器件都具有明显的电双稳特性, 表明 Ag 原子或离子在电场作用下参与了介质膜的导电态转变. Ag/HPYM/Ag 器件具有开关特性而 Al/HPYM/Al 器件则没有, 则说明 Al 电极及 Al 电极

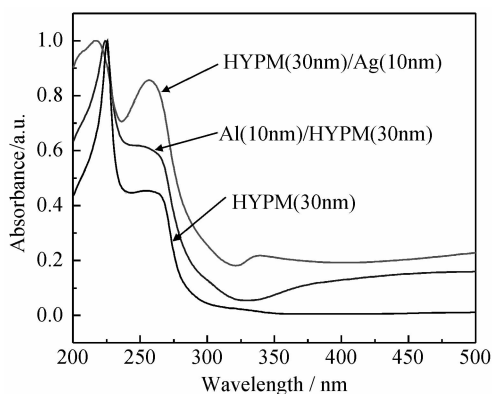


图 7 介质薄膜的紫外-可见吸收光谱

Fig.7 UV-visible absorption spectra for the dielectric films

表面氧化层与器件导电态的转变无关, 但 Al 电极表面的 Al_2O_3 薄膜层对器件的 ON 态信号保持的时间以及实现多重态存储特性有很大贡献, 比如 Al/ Al_2O_3 /HPYM/Ag 夹层器件.

在石英基底上分别蒸镀 HPYM (30nm) 薄膜、Al (10nm)/HPYM (30nm) 薄膜以及 HPYM (30nm)/Ag (10nm) 薄膜后, 测试其紫外-可见吸收光谱, 如图 7 所示. Al/HPYM 双层薄膜与 HPYM 薄膜相比, 其吸收峰没有发生明显的变化, 表明 HPYM 与 Al 没有发生反应; 而 HPYM/Ag 复合薄膜与 HPYM 薄膜相比, 在 217 nm 处吸收峰发生位移, 在 256nm 处吸收峰值显著增强, 并且在 340nm 处产生一个明显的吸收包, 说明 Ag 与 HPYM 发生反应, 形成了 Ag-HPYM 络合物.

HPYM 分子中的 -CN 具有很强的吸电子能力和络合能力, 容易与活泼金属形成金属/有机络合物. 当顶电极 Ag 以较低的速率沉积在 HPYM 薄膜上时, 热的 Ag 原子会向有机层中扩散, 形成离散金属颗粒分布在有机层中, 同时与 HPYM 发生络合反应. 特别是在 Ag 原子富集的界面区域, 将与 HPYM 反应形成一层 Ag-HPYM 电荷转移络合物层. 而 Al 在蒸发过程中容易在界面处形成一层很薄的氧化层, 从而阻挡了金属原子与有机分子的络合. 这种上、下界面的不对称性可能是 Al/HPYM/Ag 器件具有极性记忆特性的主要原因.

这个结论可通过比较 HPYM 薄膜与 HPYM/Ag 复合薄膜的喇曼光谱再次验证. 分别测试了 HPYM 晶体、HPYM 薄膜以及 HPYM/Ag 复合薄膜的喇曼光谱, 并进行比较, 如图 8 所示. HPYM 薄膜与晶体的谱峰相似, 在 2170 到 $2200cm^{-1}$ 区域内存在两个谱峰 (2177 和 $2200cm^{-1}$), 是由于 -CN 伸缩振动引起的, 同时说明 HPYM 薄膜形态为多晶体形态; 当在 HPYM 表面蒸镀一层薄的 Ag 膜 (10nm) 时, 1000 到 $1700cm^{-1}$ 区域喇曼信号显著增强, 表现为表面增强喇曼光谱, 且在原来 2170 到 $2200cm^{-1}$ 区域谱峰扩展, 并且发生一定程度的紫移, 表明 Ag 与 HPYM 的氰基发生络合反应, 改变了 -CN 原有的特征峰.

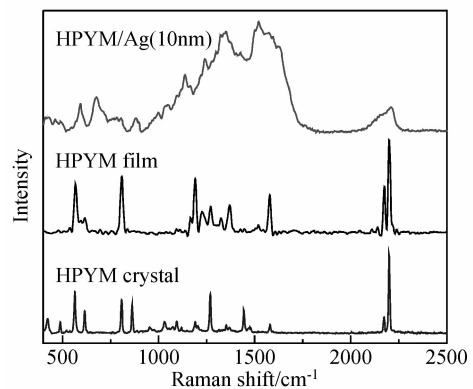


图 8 HPYM 晶体、HPYM 薄膜以及 HPYM/Ag 组合薄膜的喇曼光谱

Fig.8 Raman spectra of the HPYM crystal, HPYM film and HPYM/Ag films

4 结论

本文研究了一种金属/有机物/金属夹层结构的有机薄膜器件的电学特性,其中有机分子 HPYM 同时拥有电子给体(-NH)和受体基团(-CN).对于 Al/HPYM/Ag 夹层器件,器件的起始状态为非导通态,在大气环境下,可用正、反电压信号进行写入和擦除^[14],具有极性记忆特性.进一步研究发现,通过简单的自然氧化的方法在底电极 Al 表面形成一层致密 Al₂O₃ 薄膜层后,Al/Al₂O₃/HPYM/Ag 夹层器件在不同的正向电压脉冲作用下能达到不同的导电态,且该导电态在“断电”后能够维持,具有一定的多重态存储特性.其中 Al₂O₃ 薄膜的质量是器件是否具有多重态存储特性的重要因素,若缺失这层致密的金属氧化层,则多重态存储特性很难被观察到.对其他电极组合器件也进行了表征,ITO/HPYM/Ag 器件以及 Ag/HPYM/Ag 器件具有电双稳特性,而 Al/HPYM/Al 器件没有电双稳特性,说明器件的特性还与电极材料有关.此外,光谱测量还说明 Ag 电极组分会扩散到 HPYM 有机层中,介质薄膜中存在金属-有机络合物.本研究证明这类简单的夹层器件可以实现“写、读和擦”功能,同时还说明器件的电性能与界面处理以及电极组合状况有关.

参考文献

- [1] Scott J C. Is there an immortal memory. *Science*, 2004, 304: 62
- [2] Xu W, Chen G R, Li R J, et al. Two new all-organic complexes with electrical bistable states. *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 2241
- [3] Oyamada T, Tanaka H, Matsushige K, et al. Switching effect in Cu:TCNQ charge transfer-complex thin films by vacuum codeposition. *Nonvolatile electrical bistability of organic/metal-nanocluster/organic system*. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 1252
- [4] Ma L P, Pyo S, Ouyang J Y, et al. Nonvolatile electrical bistability of organic metal-nanocluster organic system. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 1419
- [5] Mukherjee B, Pal A J. On the origin of multilevel conductance and memory in ultrathin organic films. *Synth Met*, 2005, 155: 336
- [6] Xu W, Guo P, Lu Y X, et al. A writable, erasable and readable molecular-based electrical bistable device. *Vacuum Science and Technology*, 2004, 24: 401 (in Chinese) [徐伟, 郭鹏, 吕银祥, 等. 一种可擦写可读出的分子基电双稳器件. *真空科学与技术*, 2004, 24: 401]
- [7] Tu C H, Lai Y S, Kwong D L. Memory effect in the current-voltage characteristic of 8-hydroquinoline aluminum salt films. *IEEE Electron Device Lett*, 2006, 27: 354
- [8] Tondelier D, Lmimouni K, Vuillaume D, et al. Metal-organic-metal bistable memory devices. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5763
- [9] Chen J S, Ma D G. Performance improvement by charge trapping of doping fluorescent dyes in organic memory devices. *J Appl Phys*, 2006, 100: 034512
- [10] Chu C W, Ouyang J Y, Tseng J H, et al. Organic donor-acceptor system for use in memory devices. *Adv Mater*, 2005, 17: 1440
- [11] Pacial E J, Alexander D, Alvarado R J, et al. Donor-acceptor interactions in self-assembled monolayers and their consequences on interfacial electron transfer. *Phys Chem B*, 2004, 108: 19307
- [12] Li J C, Blackstock S C, Szulczewski G J. Interfaces between metal and arylamine molecular films as probed with the anode interfacial engineering approach in single-layer organic diodes. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 17493
- [13] Lu Y X, Zhou H, Guo P, et al. Structure of 2-(1-phenylimidiazolidin-2-ylidene)-malononitrile and 2-(hexahydropyrimidinyl-2-ylidene)-malononitrile. *J Chem Cryst*, 2006, 36: 691
- [14] Guo P, Dong Y W, Huo Z Q, et al. A reversible organic electrical bistable device for nonvolatile memory applications. *Vacuum Science and Technology*, 2007, 27: 89 (in Chinese) [郭鹏, 董元伟, 霍钟祺, 等. 具有非易失存储功能的可逆有机电双稳器件. *真空科学与技术*, 2007, 27: 89]

Fabrication and Memory Characteristics of a New Organic Thin Film Device*

Guo Peng, Ji Xin, Dong Yuanwei, Lü Yinxiang, and Xu Wei[†]

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The reversible electrical bistability of a new organic thin film device with a metal/organic/metal sandwich structure is investigated. The anode and cathode metals of the device are Ag and Al, respectively, and were fabricated by vacuum evaporation. The middle medium is 2-(hexahydropyrimidin-2-ylidene)-malononitrile (HPYM). The device, which has polar memory characteristics, can be written from a low-conductance state to a high-conductance state by a voltage pulse and can be erased by a reverse voltage. The device with a thin Al₂O₃ layer between base metal Al and HPYM can produce different high-conductance states through the application of different positive voltages, resulting in multilevel memory capability. The effect of different electrode combinations on conductance switching devices is studied and UV-Vis absorption spectra and Raman spectra are used to obtain information on the interfaces of the devices.

Key words: organic film device; memory device; electrical bistability; multilevel conductance

EEACC: 2520M

Article ID: 0253-4177(2008)01-0140-04

* Project supported by the Trans-Century Training Program Foundation for the Talents by the Ministry of Education of China, the National Natural Science Foundation of China (No. 60171008), and the Specialized Foundation for Nano-Technology of Shanghai Science and Technology Committee (Nos. 0214nm005, 0452nm087)

[†] Corresponding author. Email: wexu@fudan.edu.cn

Received 5 July 2007, revised manuscript received 3 August 2007