

界面化学反应形成的纳米颗粒对有机交叉点存储器的影响*

孙叶丹 李 昀 邱旦峰 曹立强 潘力佳 濮 林 施 毅†

(南京大学物理系, 江苏省光电功能材料重点实验室, 南京 210093)

摘要: 研究了有机交叉点存储器件中, 有机物与电极界面化学反应形成的纳米颗粒对电学特征的影响. 器件的阳极和阴极分别为氧化铟锡(ITO)导电玻璃和真空热蒸发沉积的 Al 薄膜, 有机半导体层为真空热蒸发沉积的 2-amino-4, 5-dicyanoimidazole (AIDCN) 薄膜. 通过透射电子显微镜(TEM)和 X 光电子能谱(XPS)测量, 在 AIDCN/ITO 界面上发现 SnO_x 纳米颗粒形成, 并证明此纳米颗粒的形成是由于 ITO 中的高价氧化锡和 AIDCN 之间的固相反应, 纳米颗粒中的 Sn 元素主要是从 ITO 表面的锡富集层中析出. 研究证明了界面上纳米颗粒的形成是器件双稳态现象的关键, 用这种方式制成的交叉点结构的三层有机存储器件其开关比达到 $10^8 \sim 10^{11}$.

关键词: 有机交叉点存储器; 电学双稳态; 固相化学反应; 纳米颗粒

PACC: 7855K; 7340; 7360R

中图分类号: O485 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)12-2398-05

1 引言

自 1974 年发现有机物可以通过掺杂实现从绝缘体到半导体到导体的性质转变以来, 有机电子学的相关研究发展迅猛. 各类有机器件相继出现, 例如有机发光二极管^[1~3]、太阳能电池^[4]、有机晶体管^[5,6]和有机存储器件^[7~9]等. 在有机存储器件领域中, 具有电学双稳态性能的交叉点存储器件, 因其简单的工艺以及在纳米尺寸存储单元的应用前景而被广泛关注. Ma 等人^[7,8]最先发现有机交叉点三明治结构存储器件具有电学双稳态现象, 并认为是由有机层中的不连续的金属纳米颗粒(即中间层)引起的. Bozano 等人^[9]亦指出含有金属纳米颗粒的中间层是产生电学双稳态的关键. 而由于更简单的工艺过程和良好的双稳态性能, 更多的报道则关注不含中间层的单层结构交叉点存储器件. Tondelier 等人^[10]认为器件之所以具有双稳态性能是由于有机层蒸镀到电极上时产生了金属性的纳米颗粒. 而 Kano 等人^[11]发现, 当 AIDCN 薄膜沉积到表面被空气氧化的铝电极上时, 真空能级的漂移会导致电学双态效应. 可见器件中界面问题一直是研究关注的重点.

目前大部分关于器件机理的研究工作主要关注于各种有机材料的合成和性质^[12,13], 不同电极的使用^[9], 以及有机物/电极^[14,15]、有机物/有机物^[16]的界面问题. 但是, 鲜有关于有机物和电极间的反应, 特别是化学反应的报道. 事实上, 界面上的化学反应是理解器件工作机理的关键.

作者研究了有机交叉点存储器件中有机物/电极界

面固相化学反应形成的纳米颗粒对电学的影响. 为了更好地研究有机物/电极的界面反应, 这里使用一种 n 型有机半导体小分子材料 2-amino-4, 5-dicyanoimidazole (AIDCN), 化学结构见图 1, 通过热蒸发沉积法在作为底电极的氧化铟锡(ITO)导电玻璃上淀积成膜, 形成单层结构的交叉点存储器件. 根据对电学性能和微结构的测试分析, 认为其电学双稳态是由于 AIDCN/ITO 界面上的 SnO_x 纳米颗粒引起的. 这种纳米颗粒则是由 ITO 中的氧化锡和有机物之间的固相化学反应形成的. 我们制备出了开关比高达 $10^8 \sim 10^{11}$ 的三明治结构交叉点有机存储器件, 这是制备高性能存储器件的一种新方法.

2 实验

用于本实验的有机小分子材料 AIDCN 为东京化成工业株式会社(TCI)商品, ITO 导电玻璃也为商业通用标准, 厚度大约为 600nm. 所研究的有机交叉点存储器件的基本结构采用金属/有机物/金属的单层结构和金属/有机物/金属纳米颗粒/有机物/金属的三明治结

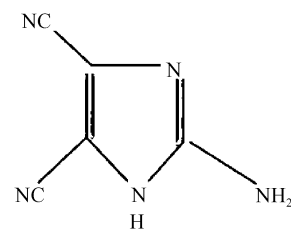


图 1 AIDCN 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of AIDCN

* 国家自然科学基金(批准号: 90606021), 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2007CB936300)资助项目

† 通信作者. Email: yshi@nju.edu.cn

2008-04-29 收到, 2008-07-20 定稿

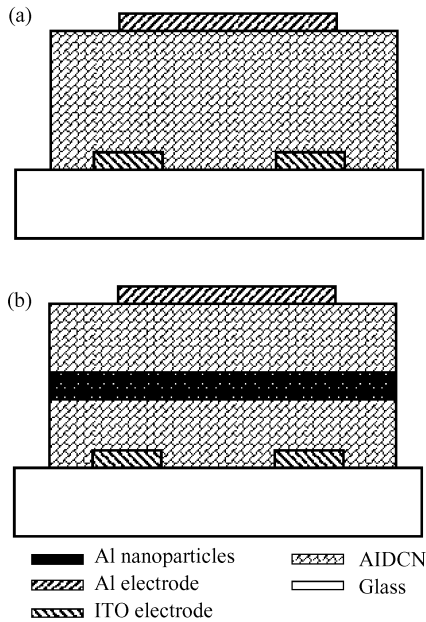


图 2 器件结构示意图 (a)单层结构交叉点存储器;(b)三明治结构交叉点存储器

Fig.2 Schematic device structures (a) Single-layer cross point memory;(b) Sandwich cross point memory

构,上下电极垂直交叉,有效工作面积约为 0.4mm^2 . 这里制备了两种器件结构,即单层结构和三明治结构,如图 2 所示.两种结构的样品制备的热蒸镀过程均在低于 $3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的真空环境中完成,其具体制作过程如下:

单层结构:(1)透明玻璃上刻出 2mm 宽的 ITO 条做为底电极,依次浸入去离子水、乙醇、异丙醇中,用超声法清洗;(2)在 ITO 玻璃表面热蒸镀一层 200nm 的 AIDCN;(3)以 0.1nm/s 左右的速度匀速蒸镀一层 80nm 的 Al 作为顶电极.

三明治结构:(1)透明玻璃上刻出 2mm 宽的 ITO 条做为底电极,依次浸入去离子水、乙醇、异丙醇中,用超声法清洗;(2)在 ITO 玻璃表面热蒸镀一层 100nm 的 AIDCN;(3)以 0.01nm/s 的速度缓慢均匀地蒸镀 5nm 的 Al 纳米颗粒层(即中间层);(4)再热蒸镀一层 100nm 的 AIDCN;(5)以 0.1nm/s 左右的速度匀速蒸镀一层 80nm 的 Al 作为顶电极.

X 光电子能谱(XPS)测量采用 Thermo ESCALAB 250 系统,能量为 1486.6eV 的 $\text{AlK}\alpha$ X 射线,真空度达 $1 \times 10^{-6} \text{Pa}$. 横截面透射电子显微镜(TEM)观察采用 JOEL4000 系统. $I-V$ 特性采用 Agilent HP 4156A 半导体参数综合测试系统测量,其中 ITO 电极接地,Al 电极接输入偏压.

3 结果与讨论

图 3 给出了单层交叉点结构存储器件在反向循环扫描电压作用下的 $I-V$ 特性测量曲线(扫描速率为 100mV/s).电压从 0 扫到 -5V ,然后再回扫到 0V .当电压超过阈值后在相同的电压处,可以清楚地分辨出一个高导状态(开状态或者“1”状态)和一个低导状态

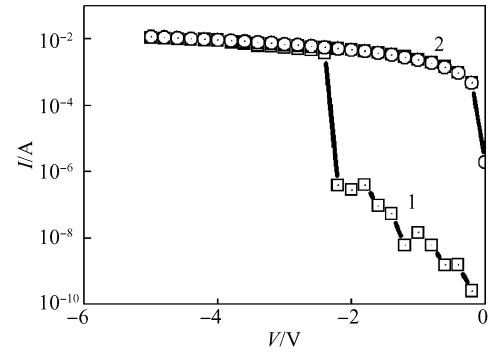


图 3 单层结构交叉点存储器件的典型 $I-V$ 曲线

Fig.3 Typical $I-V$ curves of a single-layer cross point memory

(关状态或者“0”状态).器件的起始导电态为低导状态,电流处于 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{A}$ 的数值范围,当偏压达到一个阈值电压,该器件中为 -2.2V 时,电流跳跃到高导状态(图 3 中曲线 1),之后当偏压再从 -5V 扫回 0V ,电流保持在高导状态,并遵循欧姆定律.如果偏压再次循环扫描一次,器件仍然保持在高导状态(图 3 中曲线 2).当加上反向电压在使用 -1V 为读写电压时可获得 10^5 的开关比.“擦除”过程的实现,即将器件从高导状态返回至低导状态,只需反向扫描电压至约 5V .此外,器件可多次重复“读”、“写”和“擦除”过程,并保持很好的电学稳定性.这种电流-电压特性体现了器件的电学双稳态性能,并且显示了其非挥发性的存储效应.

对单层存储器件的工作原理有多种解释,受不同器件结构的影响,其中界面问题是各种研究关注的重点.这里,我们认为 AIDCN/ITO 间的界面在器件制备过程中存在内部的性能改变,并成为导致单层结构器件具有电学双稳态性能的关键所在.

对单层结构器件的界面形貌进行观测.图 4 为单层结构交叉点存储器件样品横截面 TEM 照片.图 5 是界面纳米颗粒的 TEM 高分辨图.在 AIDCN/ITO 界面上发现了纳米颗粒的存在,其平均尺寸小于 10nm .为了确定纳米颗粒性质,对所制备的器件界面与纯净 ITO 导电玻璃表面的 XPS 光谱进行对比.两种样品中

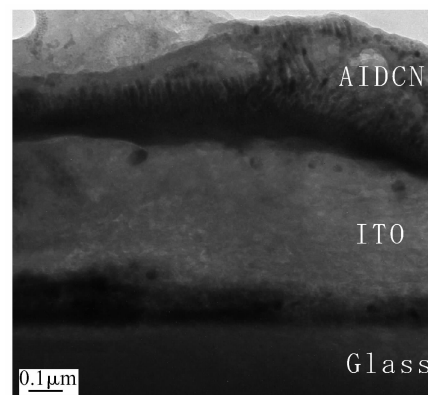


图 4 ITO 电极上蒸镀一层 AIDCN 后的截面 TEM 照片

Fig.4 Cross-sectional TEM images of the ITO electrode with a layer of deposited AIDCN

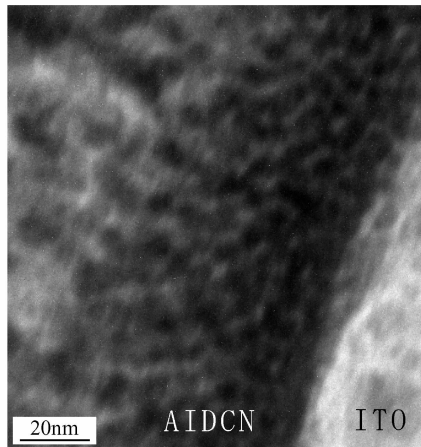
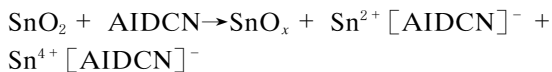


图 5 AIDCN/ITO 界面上纳米颗粒的 TEM 高分辨照片

Fig. 5 TEM image of the nanoparticles at the AIDCN/ITO interface

In 的 3d 峰光谱非常类似,说明界面上的 In 并未有明显变化.图 6 给出了 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 峰的 XPS 光谱.在纯净的 ITO 电极中,其峰位在 486.5eV.而在 AIDCN/ITO 的界面上,峰位发生移动,且表现出不对称性.虽然无法找到合适的参数以很好地拟合 $\text{Sn}3d_{5/2}$ 谱线,然而所得谱线的复杂性和不规则性暗示,ITO 中的 SnO_2 和 AIDCN 之间化学反应生成了 SnO_x ($1 < x < 2$) 纳米颗粒,并且可能存在 $\text{Sn}^{2+}[\text{AIDCN}]^-$ 和 $\text{Sn}^{4+}[\text{AIDCN}]^-$ 等更复杂的化合物.进一步,考虑到 SnO_2 的氧化性和 AIDCN 分子的还原性,这种化学反应过程可以写为以下方程:



化学方程式右边的第二和第三部分为 Sn 和 AIDCN 的化合物.并且,Sn 的阳离子和 AIDCN 分子中的氰基团 ($-\text{CN}$) 形成这些复杂的化合物.

测试分析表明,AIDCN/ITO 的表面存在着固相化学反应,析出形成 SnO_x 纳米颗粒,并进一步分析了 SnO_x 纳米颗粒中 Sn 元素的来源.图 7 给出了深度剖析 XPS 测量的样品中 Sn 的原子百分比变化结果.这里,使用 Ar^+ 离子轰击减薄 100nm 厚的 AIDCN 薄膜的 ITO 玻璃.从图中可见,在接近 AIDCN/ITO 表面附近的

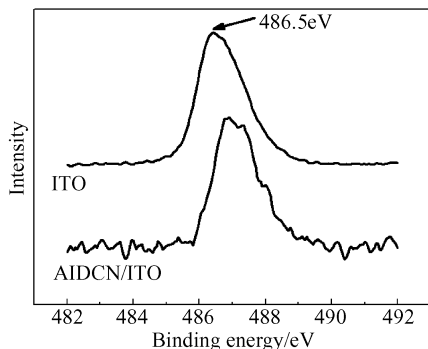


图 6 单层器件中 AIDCN/ITO 界面和纯净 ITO 表面上 Sn 的 XPS 光谱图

Fig. 6 XPS spectra of the $\text{Sn}3d_{5/2}$ peaks obtained from the AIDCN/ITO interface of the device and a pure ITO glass

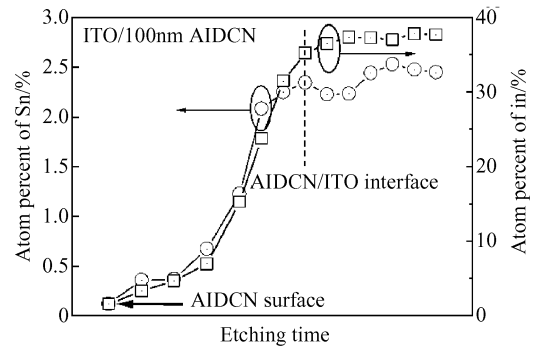


图 7 深度剖析 XPS 测量的 Sn 原子百分比

Fig. 7 Sn atom percents obtained by the depth profile XPS measurement

ITO 薄膜存在着 Sn 的耗尽层,并且在此耗尽层下,Sn 的原子百分比趋近于一个稳定值,并且和纯净的 ITO 薄膜相同.因此,析入 AIDCN 层的纳米颗粒中的 Sn 元素可能主要是从原 ITO 薄膜接近表面的 Sn 富集层析出的^[17],并且导致原富集层的 Sn 浓度降低,甚至低于其在 ITO 薄膜内部浓度.此外,考虑到 ITO 薄膜的缺陷模型,AIDCN 和 ITO 之间的化学反应可能会导致 ITO 薄膜中活性可还原的 Sn 元素的减少从而形成界面的纳米颗粒,而不可还原的非活性的 Sn 元素还在薄膜中.可能这就是 AIDCN / ITO 薄膜的 XPS 深度剖析数据曲线中的波谷并没有显示出太低的 Sn 浓度的原因.可见当 AIDCN 沉积到 ITO 导电玻璃后,会导致界面上的纳米结构的产生和 ITO 导电玻璃的界面层内侧的性能变化.

为了确定电学双稳态性能是由 AIDCN/ITO 界面的纳米颗粒引起的,对另外两种样品进行了测试对比.一种样品是在用盐酸处理过的 ITO 玻璃上热蒸镀一层 AIDCN,此过程中酸处理使得 Sn 富集层基本耗尽.通过扫描电子显微镜观察没有发现纳米颗粒的析出,并且在这种器件没有获得电学双稳态特征;另一种样品则是在一个 ITO 玻璃上蒸镀一层有机半导体材料 TPD ($\text{N}, \text{N}'\text{-bis}(3\text{-methylphenyl})\text{-N}, \text{N}'\text{-diphenyl-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine}$).因为 TPD 中没有可以和金属氧化物(例如 SnO_2)发生化学反应所必需的功能基团或活性元素.同样,通过扫描电镜观察也没有发现纳米颗粒的析出,并且没有出现电学双稳态的现象.对比以上实验结果,可以推断出 Sn 的富集层对于 AIDCN/ITO 界面纳米颗粒的形成至关重要,也说明了目前器件的电学双稳态特性主要是由 AIDCN/ITO 界面的 SnO_x 纳米颗粒的形成所致.

我们研究了器件的高低电流状态的机理,如图 8 所示.通过电流-电压曲线的拟合,低电流状态是由电极的电荷注入所主导,高状态则是由 Poole-Frenkel 效应决定.当偏置电压超过一个阈值之后,电子隧穿到 SnO_x 纳米颗粒中.此外, SnO_x 纳米颗粒之间的空间间隙和相应的势垒较小,因此,电荷可以比较容易地在这些纳米颗粒中输运,所以,相应的电导提高了几个数量级.这符合实验得到的结果.

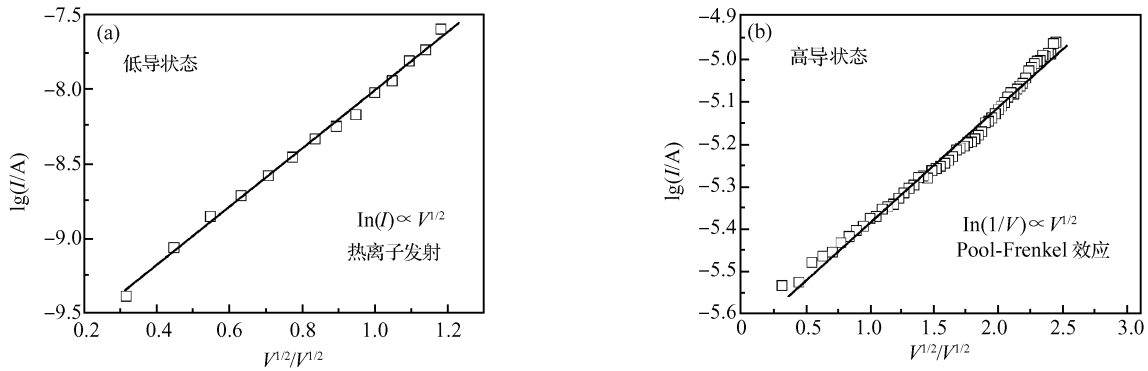


图 8 低导状态(a)和高导状态(b)时的器件 $I-V$ 特性

Fig.8 $I-V$ characteristics for the device in low-conductivity state (a) and high-conductivity state (b). It indicates that low-conductivity and high-conductivity states are dominated by thermionic emission and PF emission, respectively.

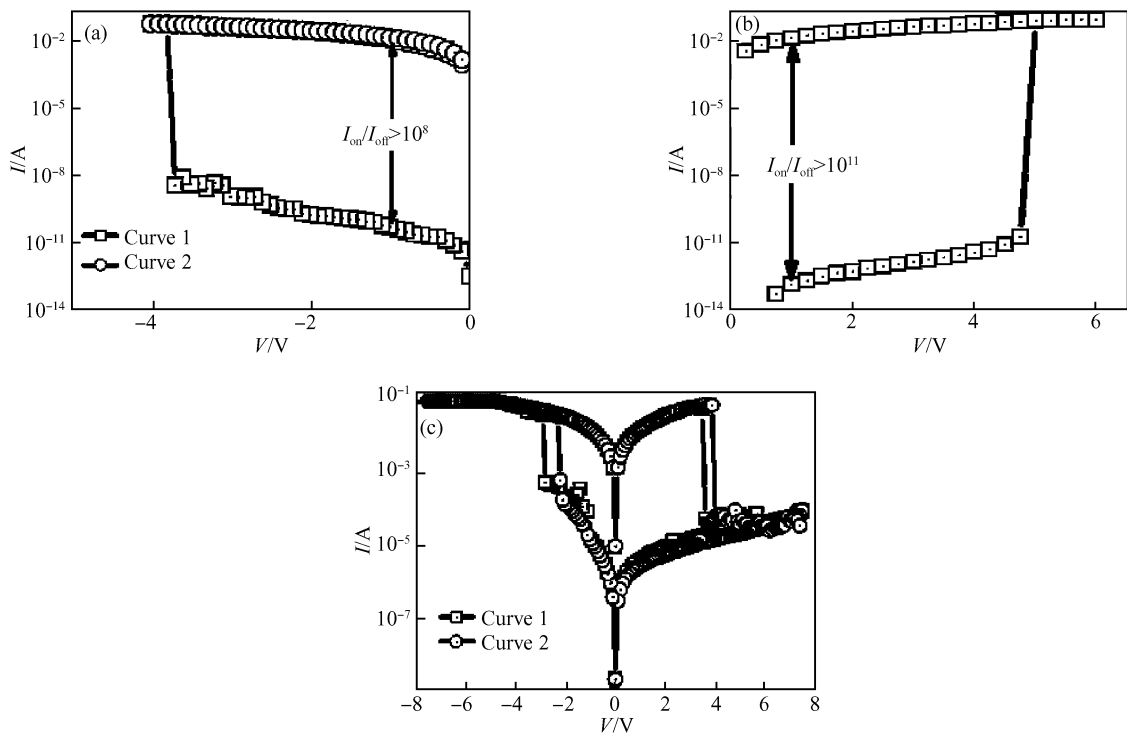


图 9 三明治结构交叉点存储器件的典型 $I-V$ 曲线

Fig.9 Typical $I-V$ curves of a sandwich cross point memory

根据单层结构器件研究提出的模型,我们制作了类似 Yang 等人^[8]所提出的含金属纳米颗粒三层结构的存储器件.所测量的 $I-V$ 电学特性如图 9(a)所示.图中曲线 1 为器件的 $I-V$ 特性曲线.电压从 0 扫到 $-4V$ 再扫回到 $0V$.当偏压从 0 到 $-3.7V$ 时,器件电流非常低,大约在 $10^{-12} \sim 10^{-9} A$.当偏压上升达到阈值电压 $-3.7V$ 时,电流突然跳跃到高导状态.此时当偏压从 -4 扫回至 $0V$ 时,电流仍然保留在高状态并能保持.在读电压 $-1V$ 时开关比高达 10^8 .当使用反向偏压时可以得到 10^{11} 的开关比,高于类似交叉点存储器件的结果,如图 9(b)所示.

这种双态的跃迁可多次重复,如图 9(c)所示.但需要指出的是,在初始测量中能够达到 $10^8 \sim 10^{11}$ 开关比,

当重复偏置超过一定次数后,其开关比降低到 $10^3 \sim 10^4$ 左右,与前人报道的数值基本一致.这种开关比性能的退化可以归结于器件在大气环境中测量,在加上偏置后大气气氛中的水氧会带来电荷掺杂.如果对器件进行良好的封装或者测量在真空或惰性气体中进行,能够较长时间维持高开关比.

从以上研究可见,ITO 电极和 AIDCN 的界面固相反应产生的 SnO_x 纳米颗粒对存储器件高达 $10^8 \sim 10^{11}$ 的开关比值有着至关重要的影响. AIDCN/ITO 界面附近 Sn 的富集层的耗尽导致一个高阻层的形成,直接减弱电荷传输的能力,阻碍了电荷从 ITO 电极向有机层的注入.根据文献报道,有机交叉点存储器件中均表现出了相似的电学行.在同类器件中,高导状态的电流基

本在同一个数量级,开关比值主要取决于低导状态的电流值.通过有效降低在低导状态下的电流值,开关比可显著提高.目前,对于含金属纳米颗粒的有机存储器件的电学机制仍然有很多不确定之处, SnO_x 纳米颗粒导致的超高开关比的机理仍需进一步研究.

4 结 论

研究了有机交叉点存储器件中,有机物/电极界面固相化学反应对电学性能特征的影响.在目前器件中,由于 SnO_2 的氧化性和AIDCN的还原性使得ITO电极中的氧化锡和AIDCN发生了固相化学反应而产生 SnO_x 纳米颗粒,并在ITO层界面处形成Sn的耗尽层.同时,实验证明了界面上的这类纳米颗粒是电学双稳态形成的重要原因.提出了一种简单且有效的有机交叉点存储器件的制作方法.根据相关模型,制备出了一种含金属纳米颗粒的三明治结构交叉点存储器件,其开关比可高达 $10^8 \sim 10^{11}$.

参 考 文 献

- [1] Braun D. Semiconducting polymer LEDs. *Materials Today*, 2002, 5 (6): 32
- [2] Geffroy B, Roy P, Prat C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polym Int*, 2006, 55: 572
- [3] Shinar J. Organic light emitting devices. Berlin: Springer, 2003
- [4] Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen Jan C. Plastic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2001, 11: 15
- [5] Dimitrakopoulos C D, Purushothaman S, Kymissis J, et al. Low-voltage organic transistors on plastic comprising high-dielectric constant gate insulators. *Science*, 1999, 283: 822
- [6] Siringhaus H. Device physics of solution-processed organic field-effect transistors. *Adv Mater*, 2005, 17: 2411
- [7] Ma L P, Liu J, Yang Y. Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 2997
- [8] Yang Y, Ouyang J Y, Ma L P, et al. Electrical switching and bistability in organic/polymeric thin films and memory devices. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1001
- [9] Bozano L D, Kean B W, Beinhoff M, et al. Organic materials and thin-film structures for cross-point memory cells based on trapping in metallic nanoparticles. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 1933
- [10] Tondelier D, Lmimouni K, Vuillaume D, et al. Metal/organic/metal bistable memory devices. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5763
- [11] Kano M, Orito S, Tsuruoka Y, et al. Nonvolatile memory effect of an Al/2-Amino-4, 5-dicyanoimidazole/Al structure. *Synthetic Metals*, 2005, 153: 268
- [12] Beinhoff M, Bozano L D, Scott J C, et al. Design and synthesis of new polymeric materials for organic nonvolatile electrical bistable storage devices: Poly (biphenylmethylene)s. *Macromolecules*, 2004, 25: 4147
- [13] Bandyopadhyay A, Pal A J. Large conductance switching and binary operation in organic devices: Role of functional groups. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 2531
- [14] Yakuphanoglu F J. Electrical characterization and interface state density properties of the ITO/ C_{70} /Au Schottky diode. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 1505
- [15] Yoon Woo-Jun, Chung Sung-Yong, Berger Paul R, et al. Room-temperature negative differential resistance in polymer tunnel diodes using a thin oxide layer and demonstration of threshold logic. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 203506
- [16] Yonekuta Y, Susuki K, Oyaizu K, et al. Battery-inspired, nonvolatile, and rewritable memory architecture: a radical polymer-based organic device. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 14128
- [17] Gassentauer Y, Schafranek R, Klein A, et al. Surface states, surface potential, and segregation at surfaces of tin-doped In_2O_3 . *Phys Rev B*, 2006, 73: 245312

Effect of the Interfacial Nanoparticles on Organic Cross-Point Memory*

Sun Yedan, Li Yun, Qiu Danfeng, Cao Liqiang, Pan Lijia, Pu Lin, and Shi Yi[†]

(Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: We investigate the electrical performance of cross point bistable memory affected by the nanoparticles formed at the organic/electrode interface. The middle medium is 2-amino-4, 5-dicyanoimidazole (AIDCN) film fabricated by vacuum evaporation, and the anode and cathode metals of the device are ITO glass and Al, respectively. The microstructure features of the SnO_x nanoparticles, which were formed due to the chemical reaction between the tin oxide in ITO and AIDCN, have been investigated using transition electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectrum (XPS), etc. The tin element at the AIDCN/ITO interface mainly arises from the tin segregation layer near the surface of ITO. It is demonstrated that the interface of ITO and AIDCN is of the crucial importance of the electrical behavior. Through this kind of in-situ reaction at an interface, a cross point memory with on-off ratio over 11 orders are obtained.

Key words: cross point memory; electrical bistability; solid-solid chemical reaction; nanoparticles

PACC: 7855K; 7340; 7360R

Article ID: 0253-4177(2008)12-2398-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 90606021) and the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2007CB936300)

[†] Corresponding author. Email: yshi@nju.edu.cn

Received 29 April 2008, revised manuscript received 20 July 2008