

基于 STM 的有机电双稳材料电学性质的表征与改性

严学俭 李旭 张群 王伟军 吉小松 邱伟民 华中一

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 利用 STM 对金属有机络合物电双稳材料 Ag-TCNQ 的薄膜进行电学性质的表征与改性, 在针尖强电场的作用下, 当电压达到某一阈值后薄膜从高阻态跃迁至低阻态, 这两种高低阻态可分别定义为一个存储单元的“0”与“1”状态. 在 STM 的常规工作模式下, 测量了薄膜的电学性质的变化; 考虑到在 STM 的常规恒流工作模式下, 针尖与样品之间的隧道结是影响电学性质的表征与改性的一个不可避免的重要因素, 而它并不是材料本身的属性, 为此利用 STM 进行了针尖与样品“接触式”的测试与分析, 并且与常规工作模式进行了比较.

关键词: STM; 有机材料; 电双稳态; 表征和表面改性

PACC: 3500; 7300; 8140

中图分类号: TB43, TN605

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)S0-0114-05

1 引言

自从上个世纪 80 年代以来, 多个不同的技术领域, 如微电子技术、薄膜技术、光电子学和电子显微技术等都在逐渐接近纳米量级. 纳米科学与技术成为一个新兴的多学科交叉的研究领域, 微电子器件向纳米电子器件的转变将成为必然趋势, 新一代的纳米电子器件及电子材料也将成为纳米电子学的研究重点^[1,2]. 本实验室多年来在用于存储器的有机电双稳材料^[3]方面做了大量的工作, 其中包括金属有机络合物^[4~8]、全有机络合物^[9,10]和单有机分子^[11~13]. 它们的薄膜具有良好的电双稳态特性, 并且都是在电极夹层(sandwich)结构的形式下即电双稳态薄膜两侧都用金属薄膜作为平板电极时测得的. 但是, 电极夹层结构存在诸多缺陷, 如上下电极的尺寸不可能做得很小, 不能达到纳米量级, 影响集成度; 触针与样品接触依靠手动操作, 难以精密控制, 有时甚至会刺破膜层, 使上下电极短路.

自从扫描隧道显微镜(STM)发明以后, 由于其具有原子级的分辨率, 已经成为对纳米材料进行研究的重要工具. STM 针尖的作用范围可以达到纳米

量级, 因此可将针尖精确定位于选定的有机双稳态材料表面, 在针尖与样品间的局域表面外加一个强场, 电场就会使原来为高阻态的该部分薄膜材料变为低阻态, 从而获得纳米尺度的存储点、有机导线或制作预先设计的纳米尺度图形^[14]. 实验中发现, STM 针尖与样品之间的隧道结对于电学性质的表征与改性具有直接的影响, 而它并不是材料本身的属性. 为了排除隧道结的影响, 本文尝试在针尖与样品接触的情况下, 进行有机电双稳材料电学性质的测试与改性, 并且与在常规工作模式下得到的结果进行比较, 揭示两者的异同点.

2 实验

2.1 实验装置

本实验采用的是 AJ-1 型扫描隧道显微镜, 并对电路进行了一定的改装, 用惠普 33120A 型数字信号发生器产生测量 $I-V$ 曲线所需的脉冲信号. 所用薄膜样品均为金属有机络合物电双稳材料 Ag-TCNQ. 实验装置的原理图如图 1 所示.

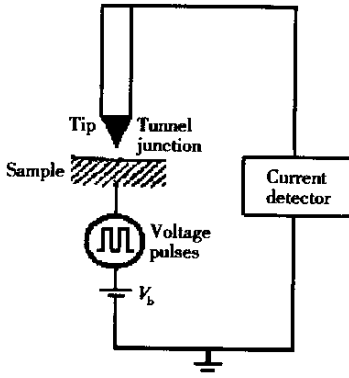


图 1 利用 STM 进行纳米加工的简易原理图

Fig. 1 Schematic of nanoscale processing by STM

2.2 常规工作模式下的测量与改性

使用 STM 在 Ag-TCNQ 薄膜上以恒流模式进行扫描,隧道电流设置点 $I_{set} = 1.0\text{nA}$,偏压设置点 $V_{b-set} = 50\text{mV}$. 在 STM 形貌像中选择平整的表面一点,使针尖停留在该点的上方,然后改为使用恒高模式;在保持样品与针尖的距离不变的情况下,通过信号发生器在样品和针尖之间施加峰值为 4V 的锯齿波脉冲信号,同时检测隧道电流. 获得的 $I-V$ 曲线如图 2 所示. 其中(a)为隧道电流,(b)为输入脉冲电压. 在图 2(a)中的电流曲线中,隧道电流达到 100nA 之后,STM 的隧道电流检测电路因过流保护作用而达到饱和.

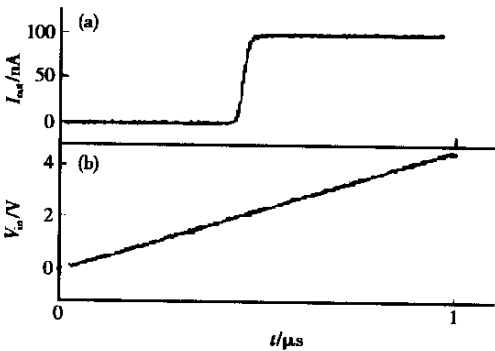


图 2 STM 常规工作模式下对样品改性的 $I-V$ 曲线

Fig. 2 $I-V$ curve of modification obtained in the conventional mode of STM

如图 2 所示,在输入脉冲电压 $V_{in} < 2\text{V}$ 时,Ag-TCNQ 处于高阻状态;当输入脉冲电压达到 $V_{in} \approx 2\text{V}$ 时,隧道电流突然迅速增大,表明 Ag-TCNQ 薄

膜样品由高阻态跃变为低阻态. 对于本实验室制备的 Ag-TCNQ 薄膜,由于工艺成熟,这一电压阈值比较稳定,在 STM 常规工作模式下约为 2V. 另外,由图 2 可知 Ag-TCNQ 薄膜样品跃迁时间约为几十 ns.

为了验证 Ag-TCNQ 薄膜的电学性质的变化,在图 2 所示的 4V 脉冲改性的前后,用小电压进行 $I-V$ 曲线的测量,结果如图 3 所示. 图中实线是改性前的 $I-V$ 曲线,斜率较小,电阻率大;虚线是改性后的 $I-V$ 曲线,斜率较大,电阻率小. 由此可以看出改性前后薄膜样品在施加 4V 脉冲之后发生了从高阻态到低阻态的跃迁.

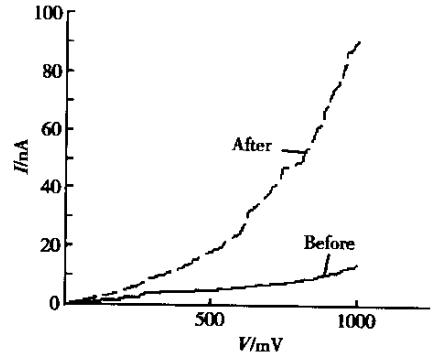


图 3 STM 常规工作模式下测量的改性前后薄膜样品的 $I-V$ 曲线

Fig. 3 $I-V$ curves obtained in the conventional mode of STM before and after modification

2.3 “接触式”模式下的测试与改性

以上进行的测量与改性表明了 Ag-TCNQ 薄膜的电学性质的变化. 但是在这种 STM 常规的工作模式下,针尖和材料之间存在空气隧道结,因而 STM 针尖与薄膜样品下端电极间的电阻由薄膜样品电阻 R_f 和隧道结电阻 R_t 两部分组成. 因此在这种工作模式下进行的测量与改性需要考虑空气隧道结的影响,所以由 $I-V$ 曲线不能直接得出薄膜样品改性前后的高低电阻比,电阻态的变化一部分是隧道结电阻变化的贡献. 为此,在 STM 针尖与样品接触的情况下进行 Ag-TCNQ 薄膜的电学性质测试与改性,以排除不属于材料本身性质的隧道结影响. 由隧道电流公式^[15]:

$$I \propto V_b \rho_s(0, E_F) \exp(-1.0252\phi^{1/2}Z)$$

式中 V_b 为外加偏压, ρ_s 为样品表面的电子局域态密度(LDOS), E_F 为费米能级, ϕ 为功函数. STM 在

恒流模式下工作时,隧道电流(I)与隧道结宽度(Z)成指数反比. STM 在恒流模式下,通过反馈电路来控制针尖的顶端与样品表面之间的高度(隧道结宽度).但是,反馈电路不能直接给出的隧道结宽度,而是以隧道电流设置点 I_{set} 以及偏压设置点 V_{b-set} 来确定隧道结宽度.并且,由于不同样品的 ρ_s 不同,相同的 (I_{set}, V_{b-set}) 在不同的样品上所对应的隧道结宽度也是不相同的.

首先需要确定在改性前高阻态 Ag-TCNQ 样品上,隧道结宽度为零时(即针尖顶端接触样品)所对应的隧道电流设置点 I_{set} 以及偏压设置点 V_{b-set} .

为避免在测试过程中针尖偏压产生的电场对样品的改性作用,反馈参数的偏压设置点均设为 $V_{b-set} = 50\text{mV}$,而以隧道电流设置点 I_{set} 来控制针尖的高度.在高阻态 Ag-TCNQ 样品上,将隧道电流设置点 I_{set} 设为 2nA ,然后关闭反馈,隧道结宽度保持不变,施加小电压测量 $I-V$ 曲线.然后将隧道电流设置点 I_{set} 逐渐增大,其余参数保持不变,分别在不同的隧道结宽度下测量,可以得到一系列的 $I-V$ 曲线.如图 4 所示, $I-V$ 曲线组所对应的隧道结宽度分别是 $Z=Z_1|_{2\text{nA}, 50\text{mV}}, Z=Z_2|_{3\text{nA}, 50\text{mV}}, Z=Z_3|_{4\text{nA}, 50\text{mV}}, Z=Z_4|_{5\text{nA}, 50\text{mV}}, Z=Z_5|_{5.5\text{nA}, 50\text{mV}}$.

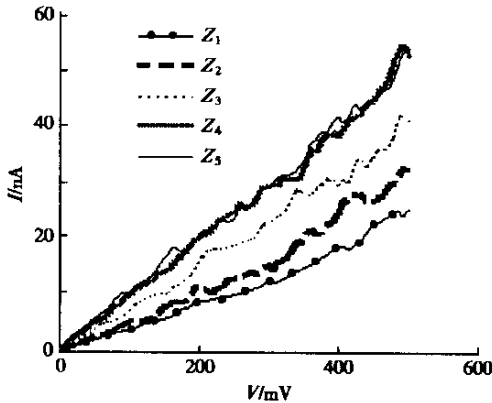


图 4 设置不同隧道结宽度 Z 时的 $I-V$ 曲线

Fig. 4 $I-V$ curves with different tunnel junction width

在图 4 中,在隧道结宽度 $Z > Z_4$ 时, $I-V$ 曲线的斜率随着隧道电流设置点增大而增大,说明总电阻 R 随之减小,这是因为针尖的顶端与样品表面之间的距离 Z 随着反馈参数中的隧道电流设置点的增大而减小;在隧道结宽度 $Z=Z_4$ 之后, $I-V$ 曲线的斜率基本不再改变,总电阻 R 保持不变,这是因为这

时针尖顶端已经接触到 Ag-TCNQ 薄膜表面,可认为 $Z_4=0\text{nm}$.工作参数中的隧道电流设置点的数值虽然增大了,但是 STM 已经无法再进针,所以测得的总电阻 R 保持不变,约等于薄膜电阻 $10\text{m}\Omega$,这个结果在数量级上与使用电极式测量的结果相一致^[5].因此,将工作参数设为 $5\text{nA}, 50\text{mV}$,这时的隧道结宽度 $Z=Z_4=0\text{nm}$.

在针尖与 Ag-TCNQ 薄膜表面接触的情况下通过信号发生器对样品和针尖之间施加一峰值为 4.5V 的三角波脉冲信号,同时检测隧道电流.获得的 $I-V$ 曲线如图 5 所示,(a)为电流,(b)为输入脉冲电压. STM 的电流放大电路经过改装,检测上限为 $100\mu\text{A}$.

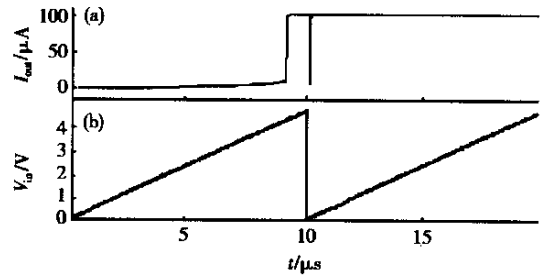


图 5 STM“接触式”模式下对样品改性的 $I-V$ 曲线

Fig. 5 $I-V$ curve of modification obtained in “contact” mode of STM

为了验证 Ag-TCNQ 薄膜的电学性质的变化,在图 5 所示的 4.5V 脉冲改性的前后,用小电压进行了 $I-V$ 曲线的测量,结果如图 6 所示.图 6 中斜率小的曲线为改性前的 $I-V$ 曲线(右上角是最大标尺为 $I_{out}=50\text{nA}, V_{in}=500\text{mV}$ 的放大的 $I-V$ 曲线),斜率大的曲线是改性后的 $I-V$ 曲线.由此可以看出

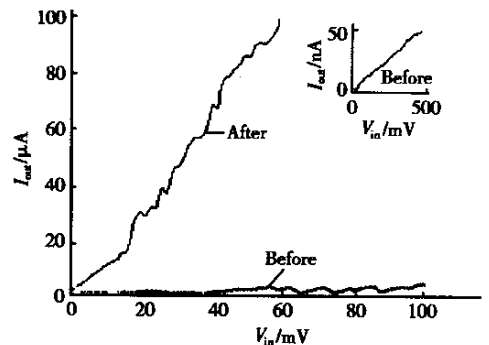


图 6 STM“接触式”模式下测量的样品改性前后的 $I-V$ 曲线

Fig. 6 $I-V$ curves obtained in a so-called “contact” mode of STM before and after modification

改性前后薄膜样品在施加 4V 脉冲之后发生了从高阻态到低阻态的跃迁,并且前后高低电阻比大于 10^4 ,因此可以稳定存储“0”与“1”两种状态的信息。

由图 5 可知,在针尖顶端与薄膜表面接触的情况下,Ag-TCNQ 薄膜的阈值电压约为 4V,这个值与电极夹层式测量所得基本相符^[3]。而 STM 常规工作模式下进行测量和改性时,针尖和样品之间有一空气隧道结,在这种情况下,阈值电压反而只有 2V。我们认为,这是由于存在空气隧道结,因此只在针尖顶端的极少数原子(甚至于单个原子)和薄膜上非常小的局域区域之间产生隧穿效应,并且主要作用于表面的几个原子层,因此电场和电流的作用非常集中。因为电双稳态材料产生电阻态跃迁要归因于功率效应^[3],存在空气隧道结的情况下,薄膜上受到电流作用的能量密度大,因而具有较低的阈值电压。

3 结论

有机纳米电子器件的研究是目前国际上重要的学术和应用研究热点之一。本实验室在这方面的主要工作集中在利用 STM 对金属有机络合物电双稳材料进行纳米加工。本文利用 STM 在常规工作模式和“接触”模式两种不同的方式下对金属有机络合物电双稳材料进行了表征和改性,为进一步的纳米加工提供了非常有用的基础。

相对于电极夹层式结构,利用 STM 进行纳米加工的最大优势在于集成度高;而 STM 的“接触”模式相对于常规工作模式的优势在于排除了空气隧道结的因素,因而受环境的影响小,稳定性和重复性高。就目前的技术而言,还有待于尝试多种实验方法,做进一步的研究。而就有机电双稳态材料本身而言,也还需要寻找更合适的材料。

参考文献

[1] Wan Mingfang, Yuan Kaihua. Study on fractal characteristics of surface morphology of nano-crystalline silicon film. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16(12): 917 (in Chinese)[万明芳,袁凯华. 纳米硅薄膜表面形貌分形特征的 STM 研究. 半导体学报, 1995, 16(12): 917]

[2] Zhang Hongtao, Xu Zhongyang, Zou Xuecheng, et al. Doping of nanocrystalline 4-H silicon carbide films. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(7): 722 (in Chinese)[张洪涛,徐

重阳,邹雪城,等. 纳米 4-H 碳化硅薄膜的掺杂现象. 半导体学报, 2002, 23(7): 722]

- [3] Potember R S, Poehler T C, Cowan D O. Electrical switching and memory phenomena in Cu-TCNQ thin films. APL Technical Digest, 1986, 7: 129
- [4] Hua Zhongyi, Chen Guorong. A new material for optical, electrical and electronic thin film memories. Vacuum, 1992, 43: 1019
- [5] Wan Xinggong, Li Jin, Chen Dianyong, et al. The power effect in write-in process of Ag-TCNQ electric recoding thin film. Phys Stat Sol(a), 2000, 181: R13
- [6] Ye Gangfeng, Yan Xuejian, Pan Gang, et al. Nanometer particles organometallic complex Ag-TCNQ: preparation and electrical bistable characteristics. Vacuum Science and Technology, 2001, 21(2): 91 (in Chinese)[叶钢锋, 严学俭, 潘钢, 等. 纳米晶粒 Ag-TCNQ 络合物薄膜的制备及电双稳特性. 真空科学与技术, 2001, 21(2): 91]
- [7] Xia Yi, Xu Wei, Nong Hao, et al. A new organic bistable film and its polar memory effect. Vacuum Science and Technology, 2001, 21(5): 349 (in Chinese)[夏, 徐伟, 农昊, 等. 一种新型的有机电双稳薄膜及其极性记忆效应. 真空科学与技术, 2001, 21(5): 349]
- [8] Cai Qinjia, Chen Guorong, Mo Xiaoliang, et al. Preparation and electrical bistable property of K (TCNQ) thin film. Vacuum Science and Technology, 2001, 21(5): 364 (in Chinese)[蔡亲佳, 陈国荣, 莫晓亮, 等. K(TCNQ)薄膜的制备及其电双稳特性. 真空科学与技术, 2001, 21: 364]
- [9] Xu Wei, Chen Guorong, Li R J, et al. Two new all-organic complexes with electrical bistable states. Appl Phys Lett, 1995, 67: 2241
- [10] Xu Wei, Chen Guorong, Hua Zhongyi. Two new all-organic complexes with electrical bistable states. Vacuum Science and Technology, 1995, 15(5): 363 (in Chinese)[徐伟, 陈国荣, 华中一. 两种具有电双稳态的全有机络合物. 真空科学与技术, 1995, 15(5): 363]
- [11] Chen Guorong, Peng Jianjun, Chen Dianyong, et al. Electrical bistable property of a simple organic material (PAN) and its application. Vacuum Science and Technology, 1999, 19(5): 403 (in Chinese)[陈国荣, 彭建军, 陈殿勇, 等. 单一有机材料 PAN 的电双稳特性及其应用. 真空科学与技术, 1999, 19(5): 403]
- [12] Hua Zhongyi, Chen Guorong, Xu Wei, et al. New organic bistable films for ultrafast electric memories. Appl Surf Sci, 2001, 169~170: 447
- [13] Wu Fanghui, Zhou Zhengrong, Wang Quanrui, et al. Design and properties of a novel electrically bistable organic material. Acta Chimica Sinica, 2002, 1: 60 (in Chinese)[武芳卉, 周峥嵘, 王全瑞, 等. 新型有机电双稳态材料的设计和性质. 化学学报, 2002, 1: 60]
- [14] Pan Gang, Yan Xuejian, Ji Xiaosong, et al. Studies of nanometer scale conductive patterning by STM. Vacuum

Science and Technology, 2002, 22(2):123 (in Chinese)[潘钢, 严学俭, 吉小松, 等. 用 STM 的纳米电导图形加工技术的研究. 真空科学与技术, 2002, 22(2):123]

[15] Chen C J. Introduction to scanning tunneling microscopy.

Translated by Hua Zhongyi, Zhu Angru, Jin Xiaofeng. Beijing: China Light Industry Press, Inc, 1996 (in Chinese)[陈成钧, 著. 华中一, 朱昂如, 金晓峰, 译. 扫描隧道显微学引论. 北京: 中国轻工业出版社, 1996]

Electrical Characterization and Surface Modification of Organic Electric Bistable Material Based on STM

Yan Xuejian, Li Xu, Zhang Qun, Wang Weijun, Ji Xiaosong, Qiu Weimin and Hua Zhongyi

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

Abstract: Characterization and surface modification of electric property are carried out on the organometallic complex Ag-TCNQ thin film by scanning tunneling microscope (STM). The resistance of an organometallic complex Ag-TCNQ thin film will be changed from a high resistance state to a low resistance state when the bias voltage between the tip of STM and the bottom electrode is in excess of a certain threshold voltage. The two states can be defined as “0” and “1” of a memory unit, respectively. Change of electric property is recorded in the conventional mode of STM. In order to avoid the effect of tunneling junction, which is not the intrinsic property of the material, between the tip and the sample, a test in so-called “contact” mode of STM is carried out, and the result is compared with that in the conventional mode.

Key words: STM; organic materials; electric bistable states; characterization and surface modification

PACC: 3500; 7300; 8140

Article ID: 0253-4177(2003)S0-0114-05