

第四章 實驗數據分析

4-1 雙層薄膜結構的開關性質分析

以下將利用掃描式穿隧電流顯微鏡 (STM) 對硫化亞銅 (Cu_2S) 薄膜，因著探針施加正負偏壓於 Cu_2S 薄膜從 $I(V)$ 譜中量測到電流的改變，來瞭解雙層薄膜結構的性質；並對於在不同電解條件做分析：(1) 探討不同電鍍條件與電化學反應過程之關係；(2) 探討 STM 針尖大小對於樣品開關反應過程時間之關係；(3) 探討不同的電壓與反應「1」狀態之時間；(4) 探討不同的電壓與反應「0」狀態之時間。

4-1-1 雙層薄膜結構電解條件

A、B、C Sample 為三個樣品，在電解時，為銅膜都為 200 nm、電解面積為 5 x 5 mm、電解液為 0.025 M Na_2S 電解液、銅膜與金膜兩電極平行距離為 10 mm，探針與 Sample 之距離為 10Å，電解的電壓及電流相同，但時間不同如下表二所示：

表二 為 A、B、C Sample 電解的電壓、電流、時間的條件

Sample 名稱	電 壓	電 流	時 間
A	0.1 V	5 mA	5 min
B	0.1 V	5 mA	6 min
C	0.1 V	5 mA	7 min

我們將對 A、B、C Sample 做分析，瞭解電解時間較長，Cu₂S 薄膜較厚，因此不同的電解時間將影響反應時間之關係。

4-1-2 探討不同電鍍條件與電化學反應過程之關係

(1) 樣品 A :

首先，用定高度取像法來取像，獲得的表面形貌圖像來做實驗，STM 針尖為 50 nm，掃描範圍為 400 nm X 500 nm(圖 4-1)。樣品平均表面粗糙度 Ra = 2.1 nm。

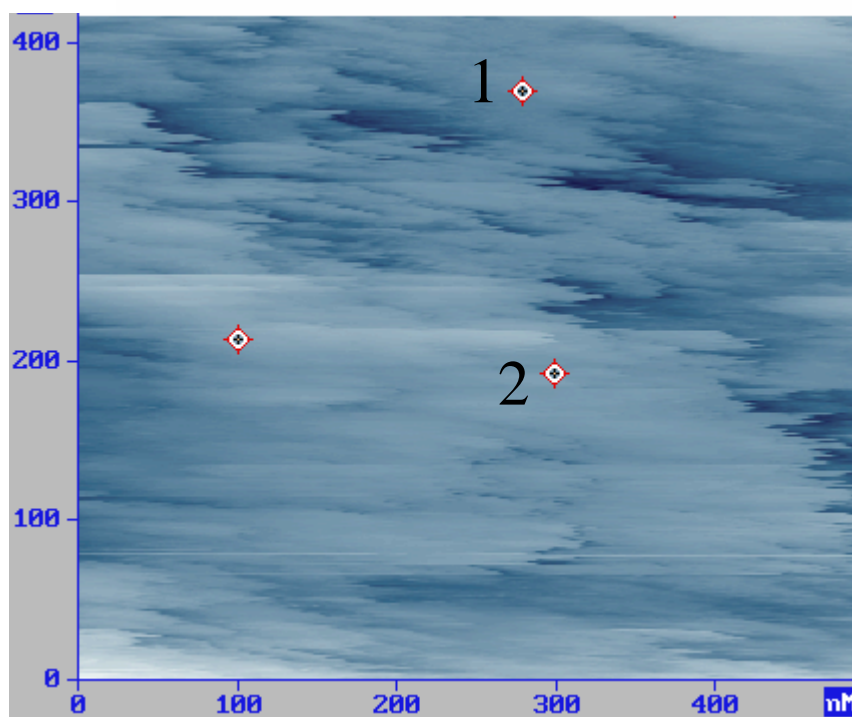


圖 4-1 樣品 A 表面形貌圖像

再進入譜(Spectroscopy)功能表選擇譜 Iprobe(BV)的測量模式(圖 4-2)，並作以下設定來得到 I(V)譜:

Average :每一個測量點的測量次數為 1 次。

Points :電壓和電流的採樣點數共 200 點。

From(V)和 To(V) :外加電壓的範圍為- 0.5 V ~ + 0.5 V 。

T1 : 第一迴路所設定時間，這一迴路可以看到外加電壓從- 0.5 V 到 + 0.5 V(即電壓變化率為 $1/T1$, v/s)時，反應電流的變化。在整個 I(V) 曲線中可以發現到，當外加電壓從- 0.5 V 開始增加到- 52 nA 電流值時，此時 Cu_2S (p 型半導體)因為外加負向電壓使變為 Cu(導體)，並開始隨著負向電壓變小，量測到電流值也變小，直到電壓為 0 量測到電流值為 0；當外加電壓從正向電壓開始慢慢變大，量測到的電流值隨著增大，但是當正向電壓大到某一個值時為+ 0.5 V，量測到的電流值會瞬間降為 0 nA，此時判定 Cu(半導體)因為外加正向電壓使變為 Cu_2S (p 型半導體)。因此從 T1 曲線中我們可以更確定雙層薄膜結構因著外在正負電壓的改變(- 0.5 V ~ + 0.5 V)，改變雙層薄膜結構整個性質的過程，以及變化過程所需時間。當 T1 設定為 20 s 時，Cu(半導體)還來不及完全反應變回 Cu_2S (圖 4-3)；當 T1 時間設定為 25 s 時，Cu(半導體)完全反應變回 Cu_2S (圖 4-4)。所以對於樣品 A 外加電壓從- 0.5 V 到 + 0.5 V 整個過程需要 25 s 才能看到完整的變化過程。

T2 : 第二迴路所設定時間。而此迴路目的為確定雙層薄膜結構完全變

為 Cu_2S (量測電流為 0 值)。所以如(圖 4-3) 表示 T1 所設定的時間不足雙層薄膜結構來反應變回 Cu_2S 。這一迴路可以看到外加電壓從 +0.5 V 到 -0.5 V 反應電流的變化。在整個 I(V) 曲線中發現到在 T2 時間內量測電流都是 0 值(圖 4-4)。在此時間內雖然外加電壓已達負值,但是因電壓變化速率太快無法將 Cu_2S 變回 Cu,故仍維持斷路「0」狀態。

(.): I(V) 譜採用單點量測

&Back: 第一迴路測量完後接著第二迴路測量回來

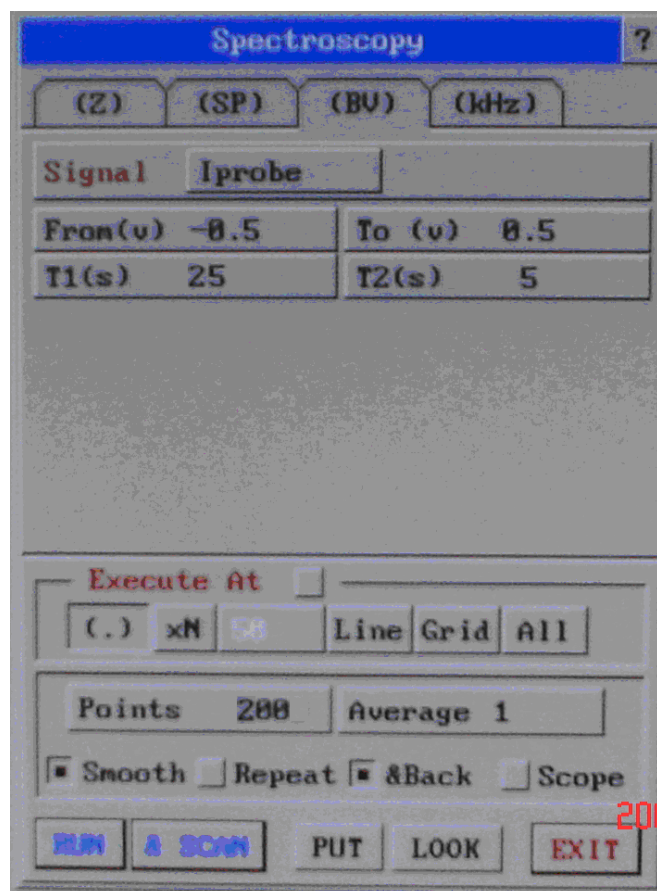


圖 4-2 進入譜 Spectroscopy 功能表選擇譜測量模式 Iprobe(BV)

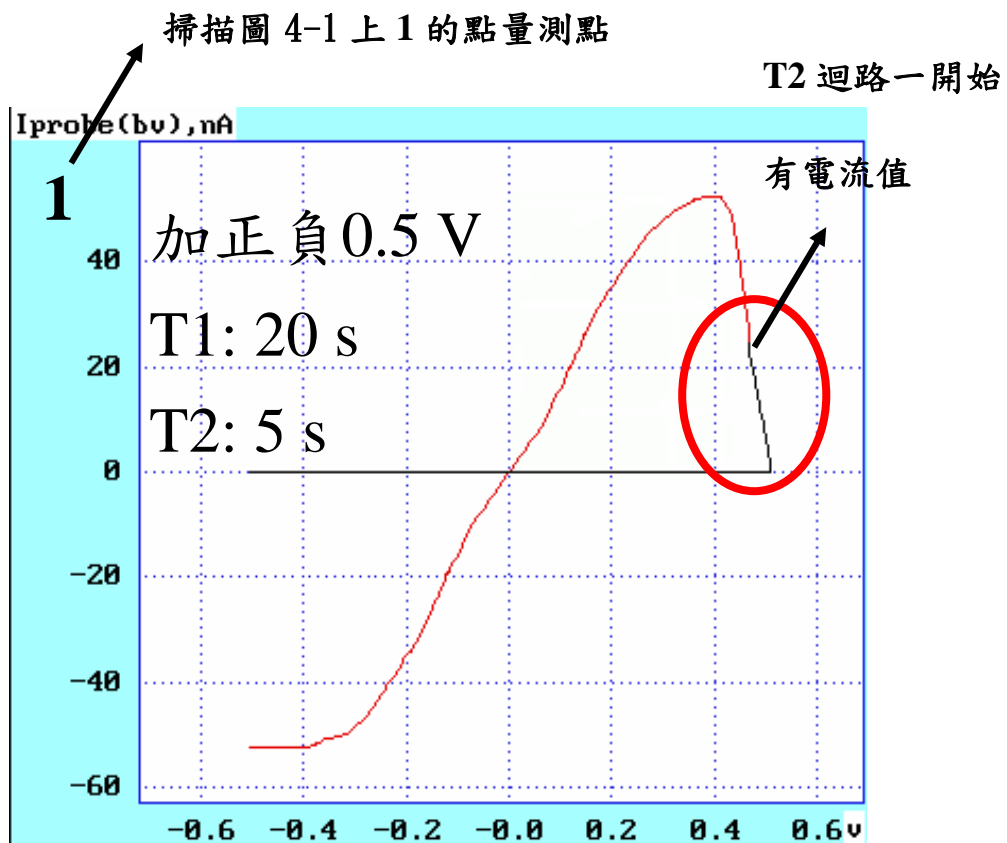


圖 4-3 T1 的設定使 Cu 未完全反應變回 Cu_2S

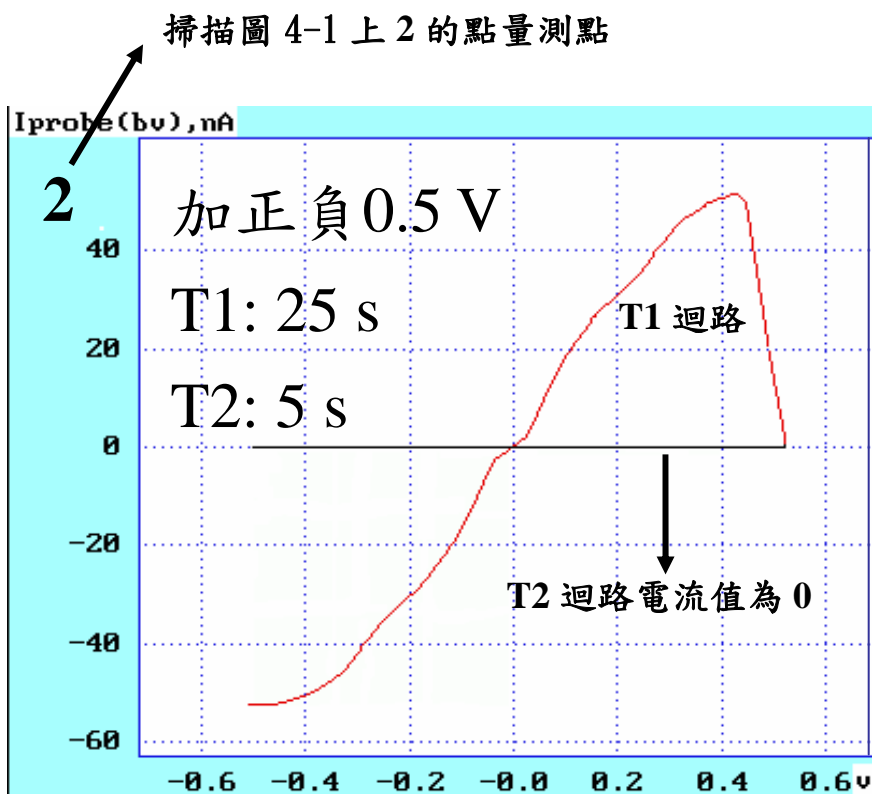


圖 4-4 T1 的設定使 Cu 完全反應變回 Cu_2S

(2)樣品 B：

用定高度取像法來取像，獲得的表面形貌圖像來做實驗，STM針尖為 50 nm，掃描範圍為400 nm X 500 nm(圖4-5)。樣品平均表面粗糙度 $Ra = 2.27 \text{ nm}$ 。

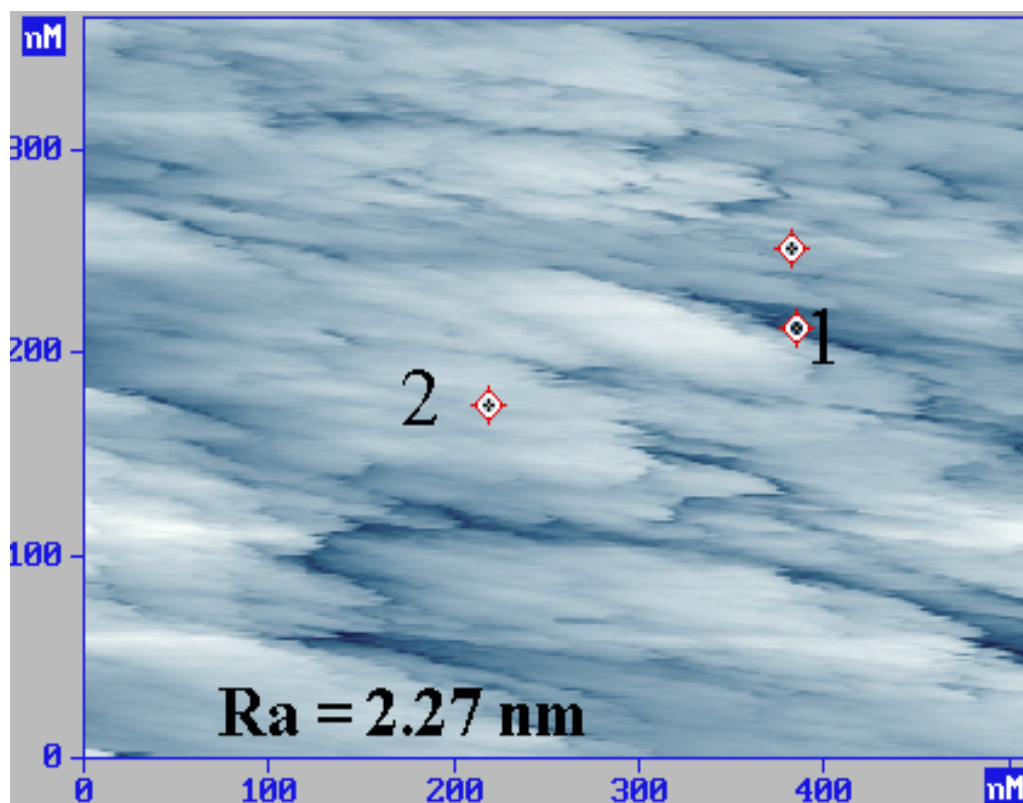


圖 4-5 樣品 B 表面形貌圖像

再進入譜 (Spectroscopy) 功能表選擇 Iprobe(BV)的譜測量模式，測量時，各個設定，除了 T1 及 T2 外，其他均與測樣品 A 時相同。I(V)譜如圖 4-6 及 圖 4-7 所示。

掃描圖 4-5 上 1 的點量測點

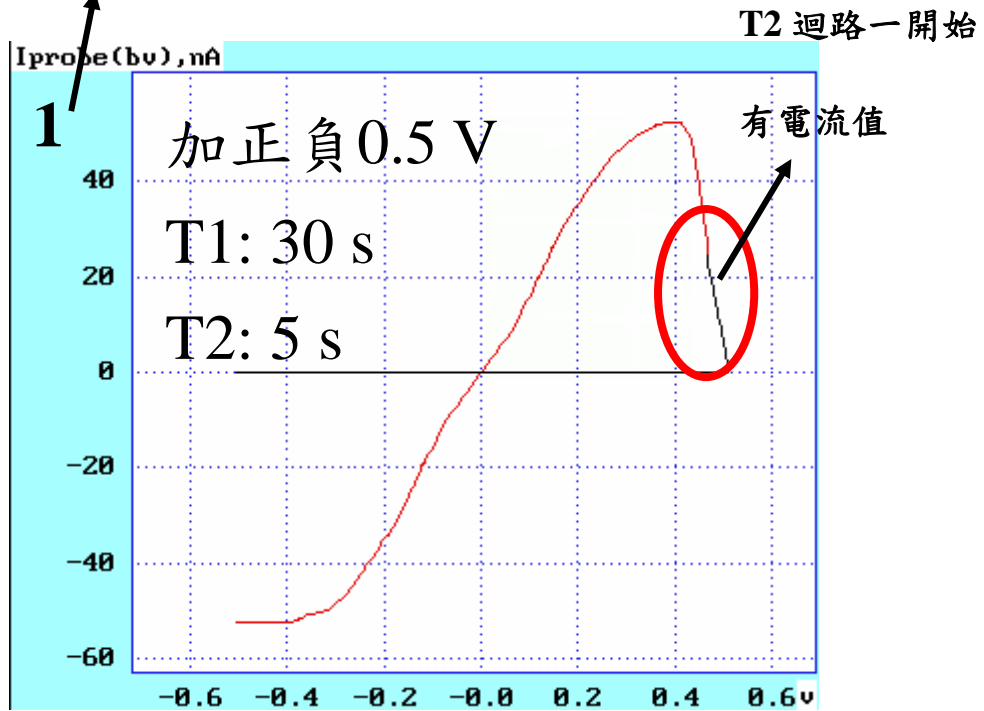


圖 4-6 T1 設定未能使 Cu 完全反應變回 Cu_2S

掃描圖 4-5 上 2 的點量測點

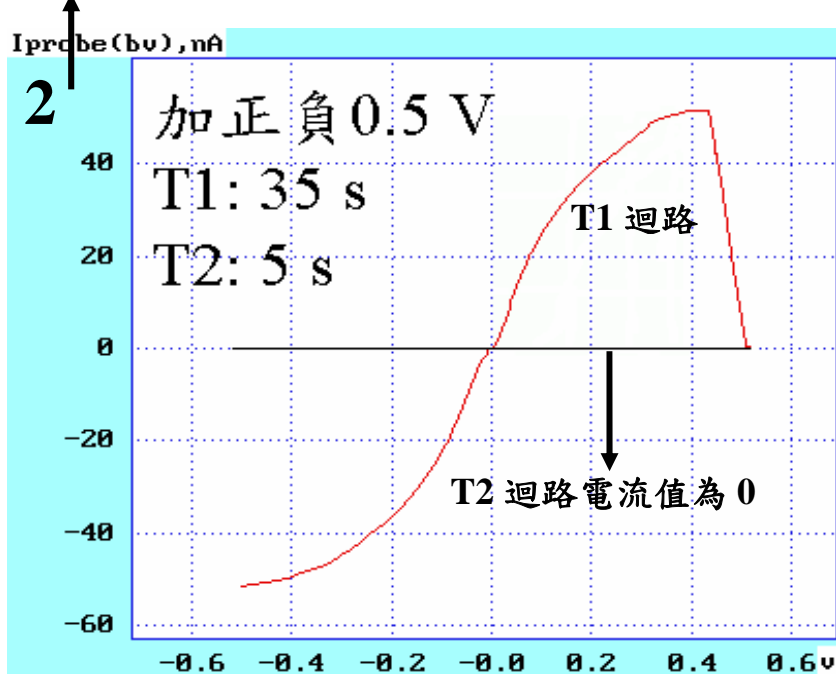


圖 4-7 T1 設定能使 Cu 完全反應變回 Cu_2S

(3)樣品 C :

用定高度取像法來取像，獲得的表面形貌圖像來做實驗，STM針尖為50 nm，掃描範圍為400 nm X 500 nm(圖4-8)。樣品平均表面粗糙度Ra = 2.84 nm。

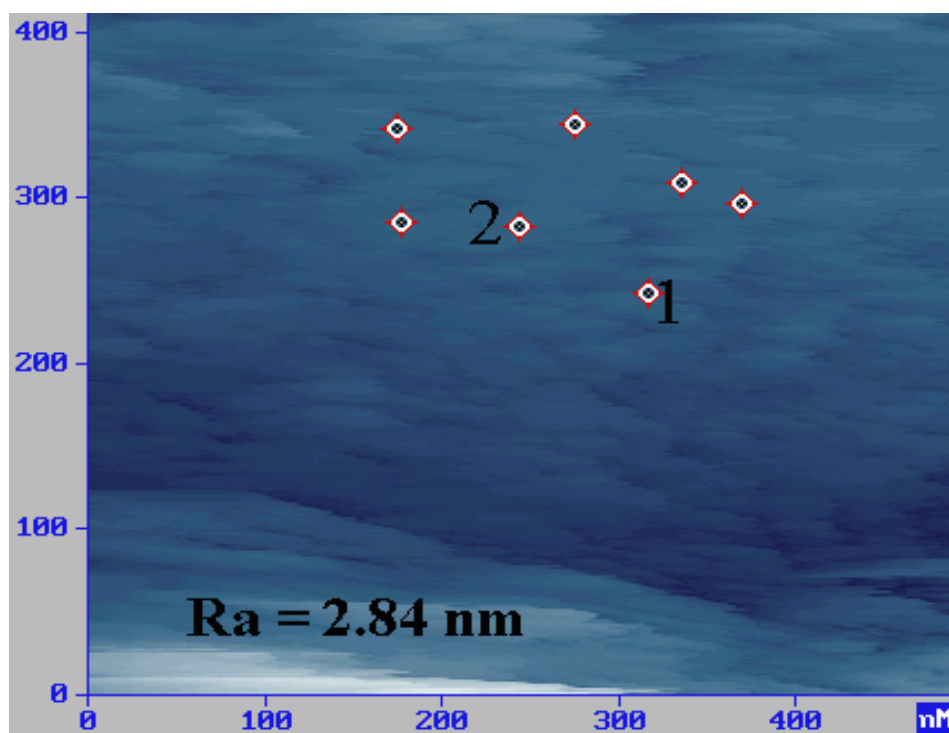


圖 4-8 樣品 C 表面形貌圖像

做前述的 I(V) 譜測量，實驗的結果發現 T1 的設定時間比樣品 B 原所需時間久，才有一個循環的電化反應。I(V) 圖如圖 4-9 及圖 4-10 所示。再度得知 Cu_2S 膜厚與一個循環的電化反應的關係。

掃描圖 4-8 上 1 的點量測點

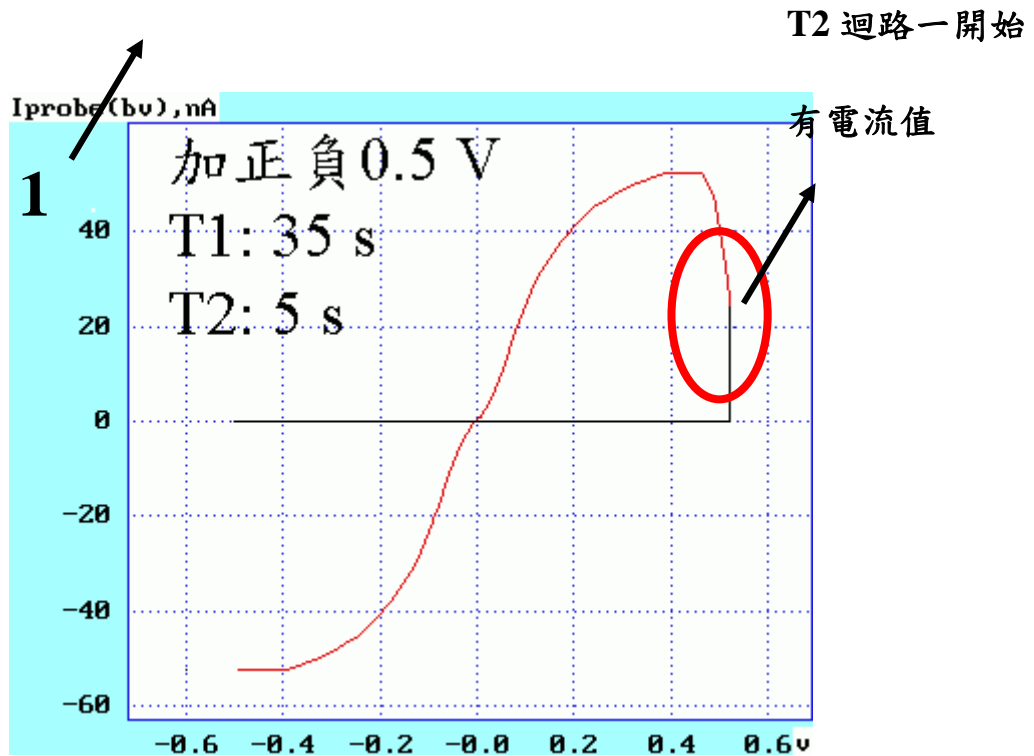


圖 4-9 T1 設定未能使 Cu 完全反應變回 Cu_2S

掃描圖 4-8 上 2 的點量測點

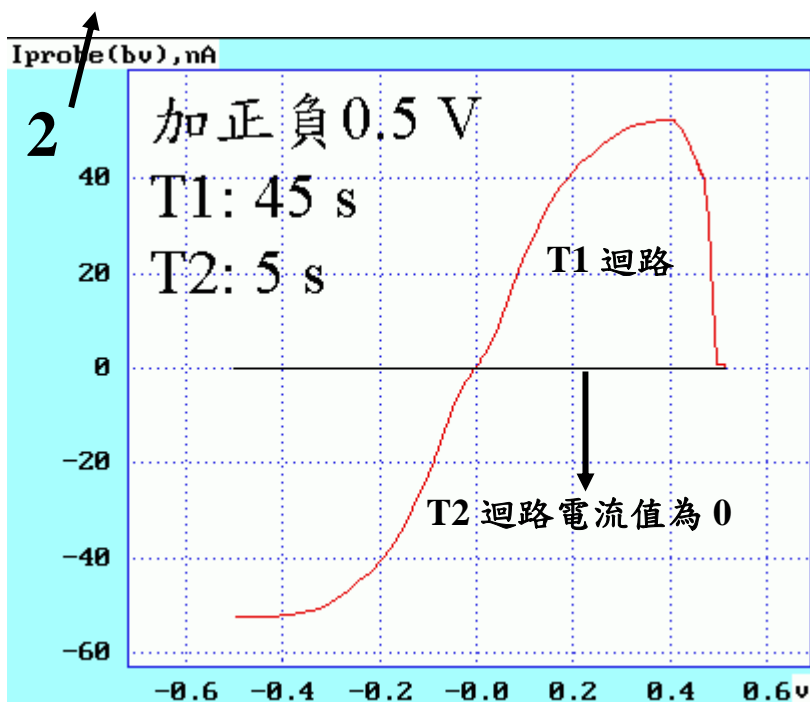


圖 4-10 T1 設定能使 Cu 完全反應變回 Cu_2S

從以上實驗 A、B、C Sample 不同電鍍條件與電化學反應過程之分析中，我們發現樣品 A 所需 T1 時間最短，而樣品 C 所需 T1 時間最長，因此可以知道電解時間越久則 T1 整個反應過程從 - 0.5 V ~ + 0.5 V 所需時間是越長；而且在這些樣品中所量測出來 T1 迴路的 I(V) 曲線中看到，當外加電壓從 - 0.5 V 開始量測到為 - 50 nA 電流值，此時 Cu_2S (p 型半導體) 因為外加負向電壓使變為 Cu(導體)；當外加電壓從正向電壓開始慢慢變大量測到的電流值隨著增大，但是當正向電壓大到某一個值時為 + 0.5 V，量測到的電流值會瞬間降為 0 nA，此時 Cu(導體) 因為外加正向電壓使它變為 Cu_2S (p 型半導體)。因此這些 T1 曲線中我們可以更確定雙層薄膜結構會因著外在正負電壓的改變(- 0.5 V ~ + 0.5 V)，看到改變雙層薄膜結構整個性質的變化過程，所以與我們的實驗理論是符合的。

4-1-3 探討 STM 針尖大小對於樣品 A 反應過程時間之關係

STM 探針是我們自己製作的，因此在一開始製針技術不是很成熟，製作出來的針尖很粗如圖 3-5(a)，並且將此探針架在 STM 上對樣品 A 施加 - 0.5 V ~ + 0.5 V 整個 T1 迴路反應過程需要時間為 60 s(圖 4-11)；當時我們開始探討有哪些因素是會影響反應過程需要時間，其中我們就想到探針針尖的大小是否會影響呢？因此我們就重新製作

更尖細的針，不斷反覆製作探針，希望能達到最細的針尖，後來我們做出針尖為 50 nm(圖 3-6) 。並且將此探針架在 STM 上對樣品 A 施加 -0.5 V ~ +0.5 V，整個 T1 迴路反應過程需要時間為 25 s(圖 4-12)，因此可知針尖的大小，將也是影響反應過程需要時間之因素。

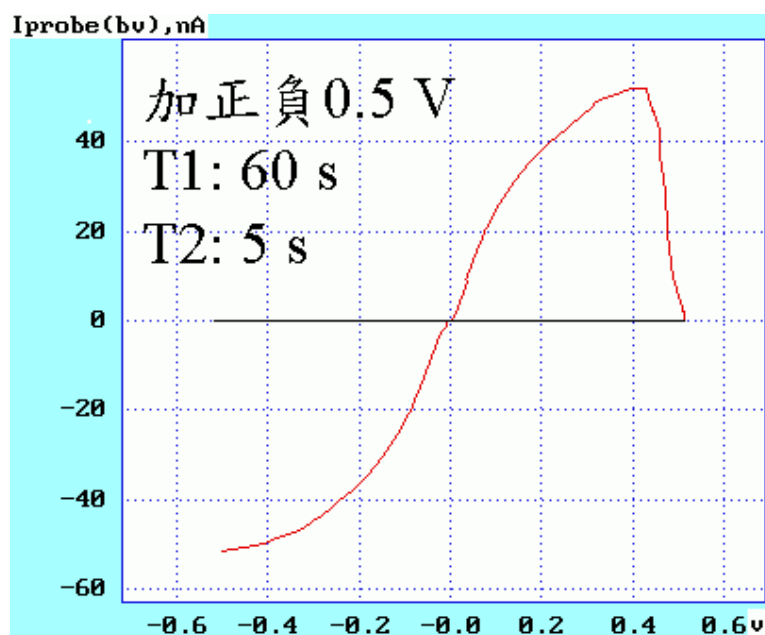


圖 4-11 針尖較粗時 T1 迴路反應過程需要時間為 60 s

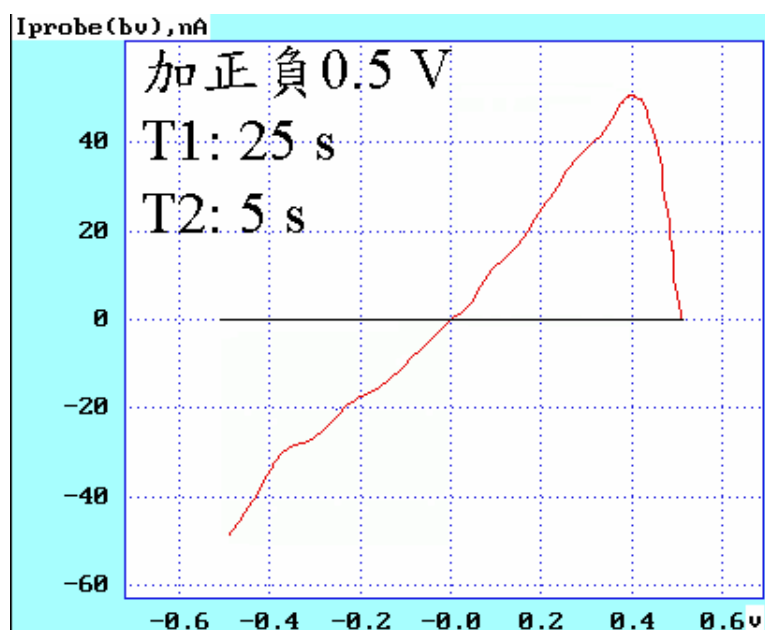


圖 4-12 針尖為 50 nm 時 T1 迴路反應過程需要時間為 25 s

4-1-4 探討不同的電壓與銅離子”完全”還原之時間

在前兩小節所探討的都是在 STM 探針上施加 - 0.5 V ~ + 0.5 V 於樣品上，由整個 I(V) 曲線中可以清楚看到整個反應過程變化，而 T1 所設定的時間是為了讓我們看完整個雙層薄膜結構的反應變化。這雙層薄膜結構的特性是，在同一個點上施加某一個正負偏壓值，雙層薄膜結構因電化學反應會有狀態變化發生。當我們施加某一個負電壓值時，會反應變化為「1」狀態，此為 Cu₂S (p 型半導體) 因外加某一個負電壓使變為 Cu (導體)。外加某一個負電壓的大小，將會影響儲存器瞬間反應變化為「1」狀態的時間。而這反應時間 (response time) 才是我們所想知道的。以下實驗將對樣品 A，探討於不同負的電壓 (分別為 - 0.5, - 0.4, - 0.3, - 0.2 及 - 0.1 V) 使”完全”反應成為「1」狀態之變化。

如何測得反應之時間呢？將樣品 A 外加電壓從 - 0.5 V 到 + 0.5 V 整個完整變化過程，所須時間取一半值為 12.5 s，將這個值設定為 T1，Points 電壓和電流的採樣點數共 200 點，則每一點為 62.5 ms；在由 I(V) 譜中，把 I(V) 曲線的資料取出，並算出所有從開始反應到反應結束的點數，再將此點數乘上每點的時間，所得到的值即為反應之時間。

圖 4-13 -0.5 V 使「0」反應成為「1」狀態之時間。

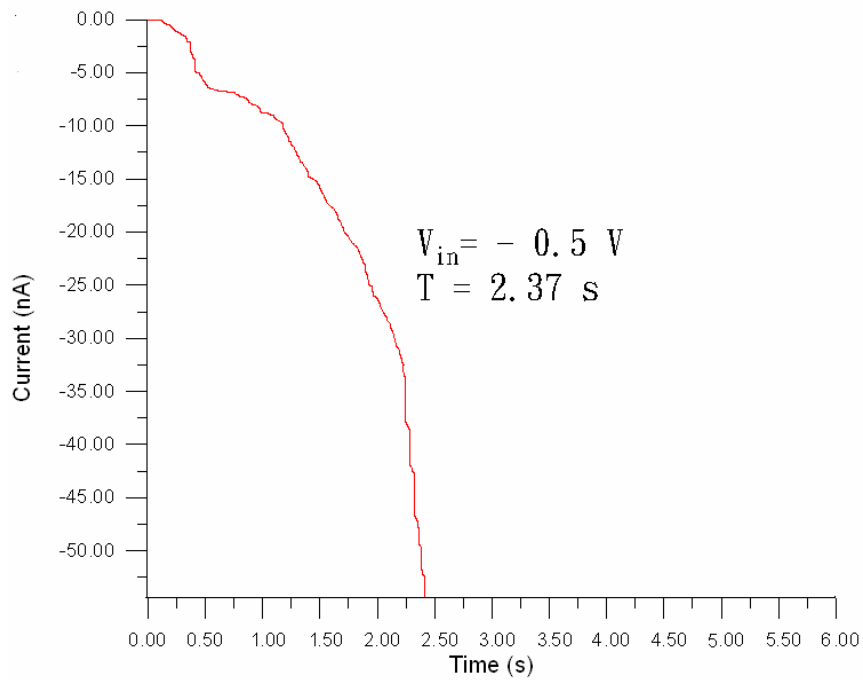


圖 4-13 -0.5 V 反應 1 狀態之時間

圖 4-14 -0.4 V 使「0」反應成為「1」狀態之時間。

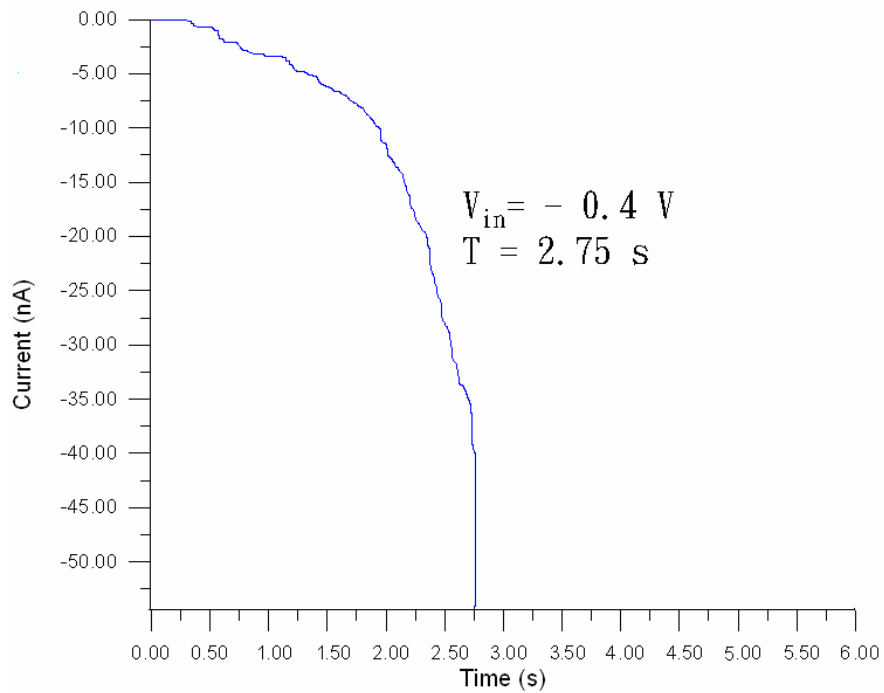


圖 4-14 -0.4 V 反應 1 狀態之時間

圖 4-15 - **0.3 V** 使「0」反應成為「1」狀態之時間。

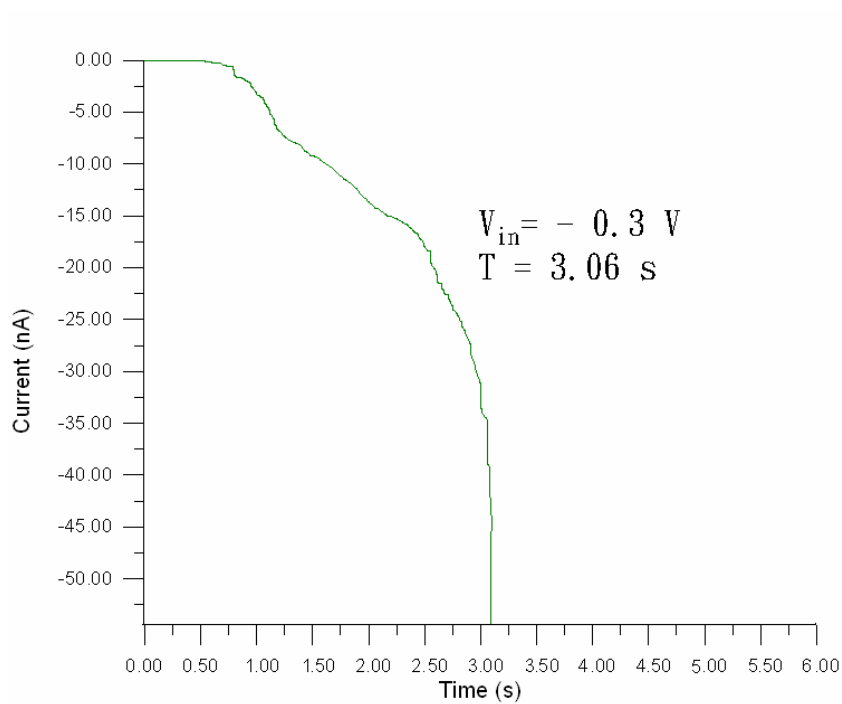


圖 4-15 - **0.3 V** 反應 1 狀態之時間

圖 4-16 - **0.2 V** 使「0」反應成為「1」狀態之時間。

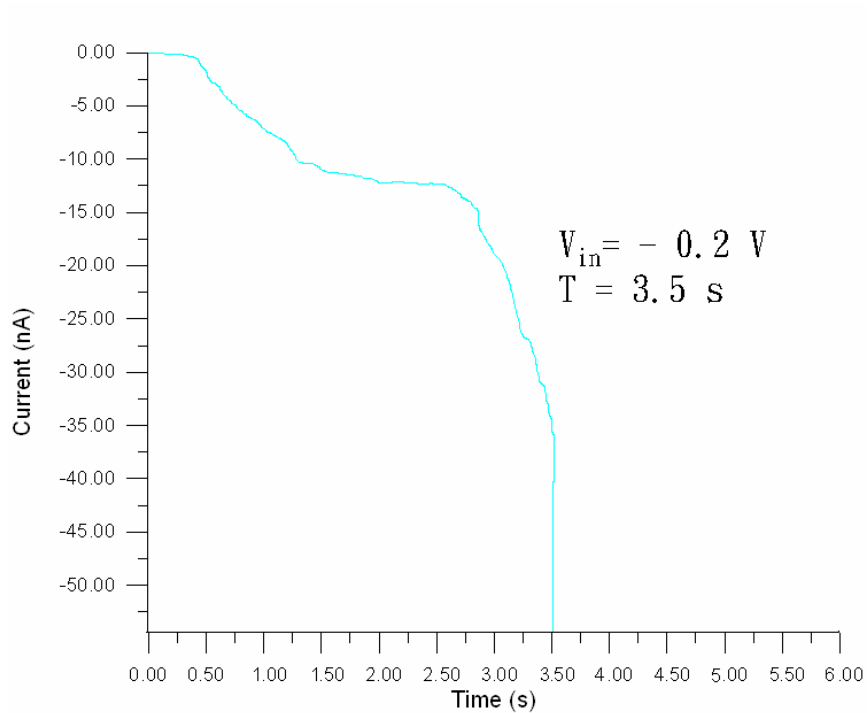


圖 4-16 - **0.2 V** 反應 1 狀態之時間

圖 4-17 -0.1 V 使「0」反應成為「1」狀態之時間。

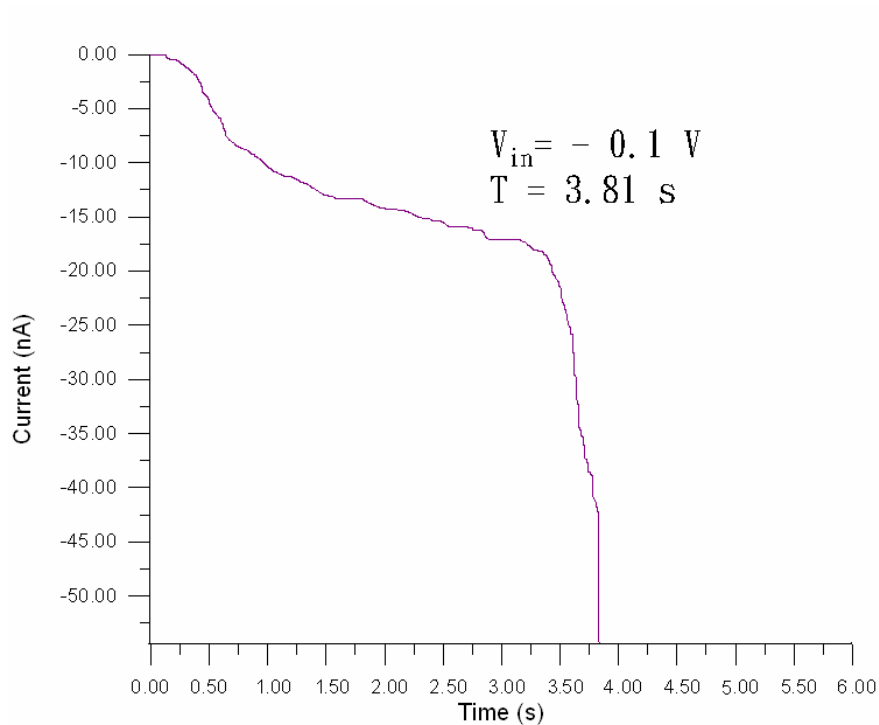


圖 4-17 -0.1 V 反應 1 狀態之時間

圖 4-18 為樣品 A，對於不同的負電壓與反應時間之關係圖，從圖中我們可知隨著外加負電壓變小，相對反應時間也隨著增加，而是近於線性的變化。

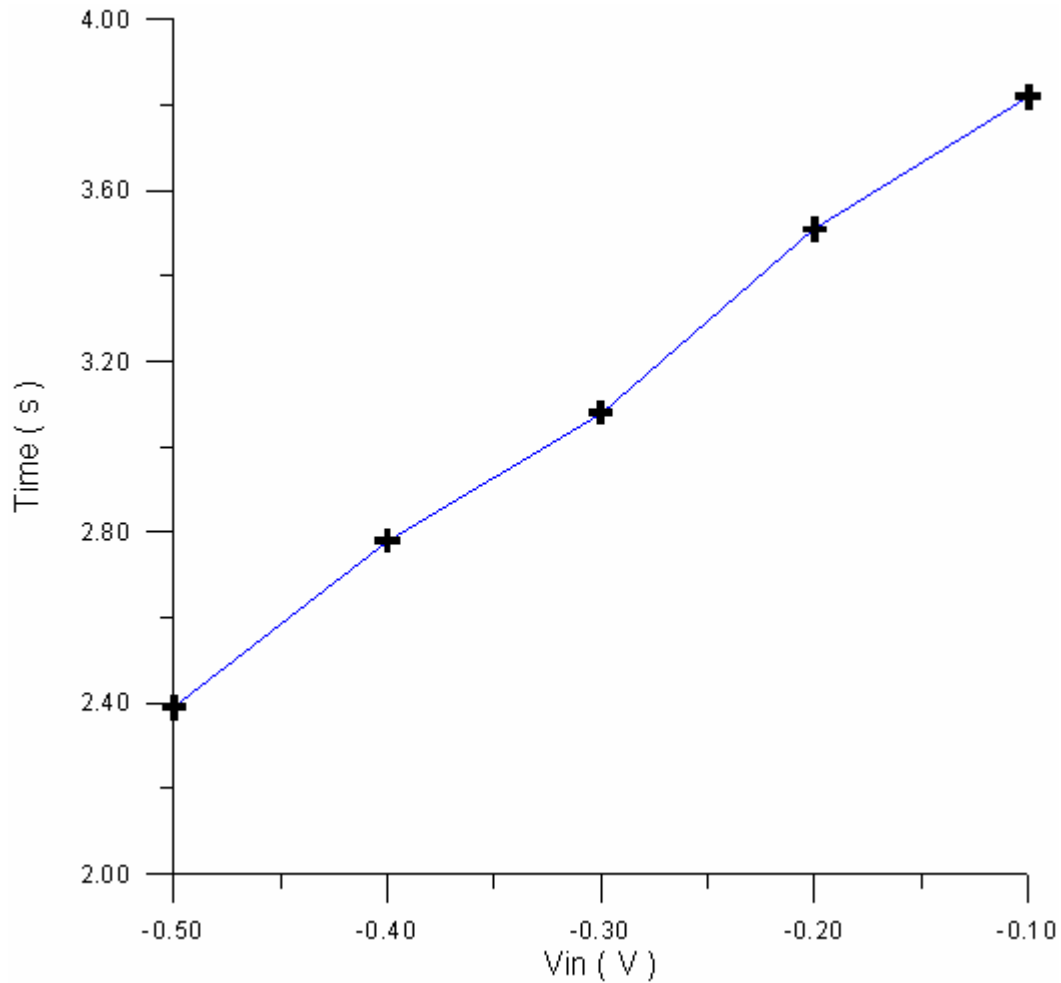


圖 4-18 不同的負電壓與”完全”反應時間之關係圖

我們也將各不同電壓在反應時，電流與時間變化的資料取出，畫出各電壓之電流與時間變化的關係圖 4-19。圖中我們可以看到外加電壓越小時，一開始電流不會有很大變化而且時間也拉長，主要是因為負電壓越小時，要讓雙層薄膜結構從 Cu_2S (p 型半導體)變為 Cu (導體)所需要時間就越長，直到變為 Cu (導體)時電流變化很大。

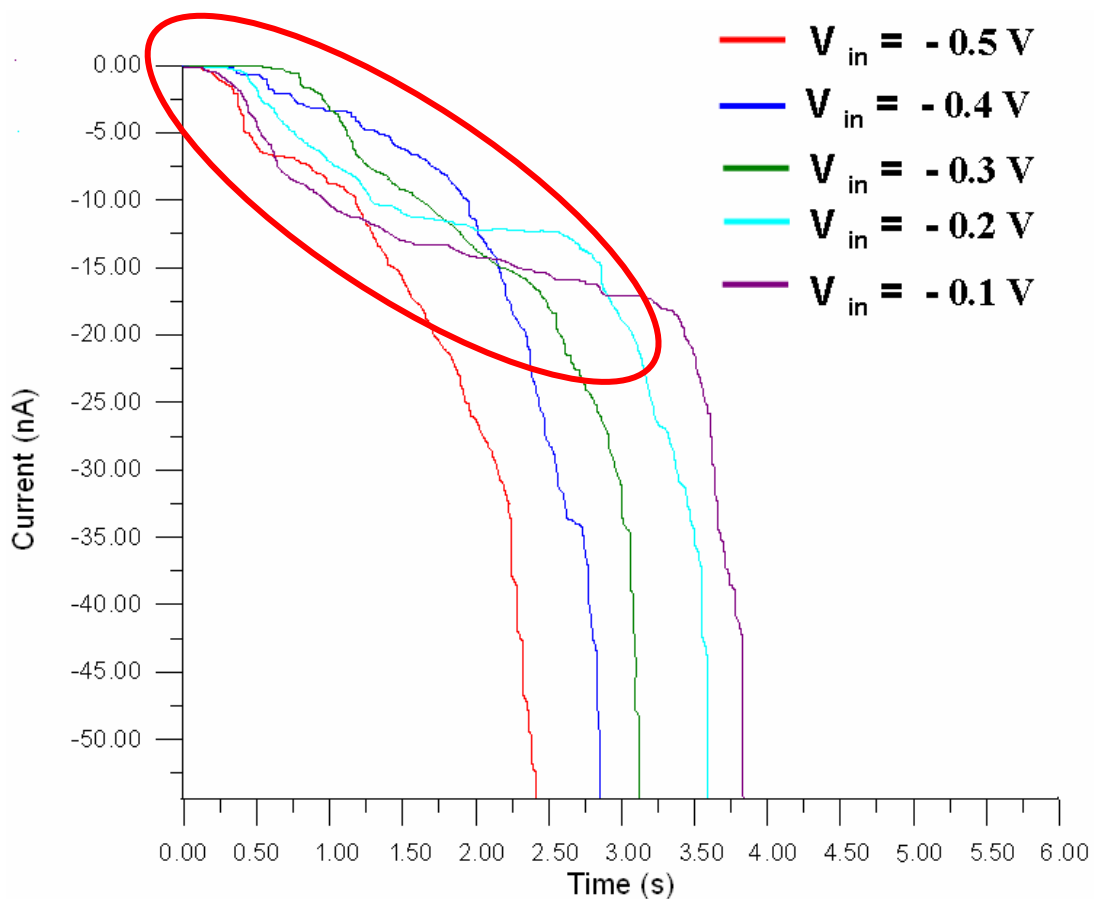


圖 4-19 各負電壓之電流與時間變化的關係

4-1-5 探討不同的電壓與銅離子”完全”氧化之時間

當我們施加某一個正電壓值時，會瞬間反應變化為「0」狀態，此為 Cu(導體)因外加某一個正電壓使變為 Cu_2S (p 型 半導體)。當然外加某一個正電壓的大小，將也會影響雙層薄膜結構反應變化為 0 狀態的時間。以下實驗將對樣品 A，探討於不同的正電壓(分別為 +0.5, +0.4, +0.3, +0.2 及 +0.1 V) 使「1」反應成為「0」狀態之時間。

圖 4-20 +0.5 V 使「1」反應成為「0」狀態之時間。

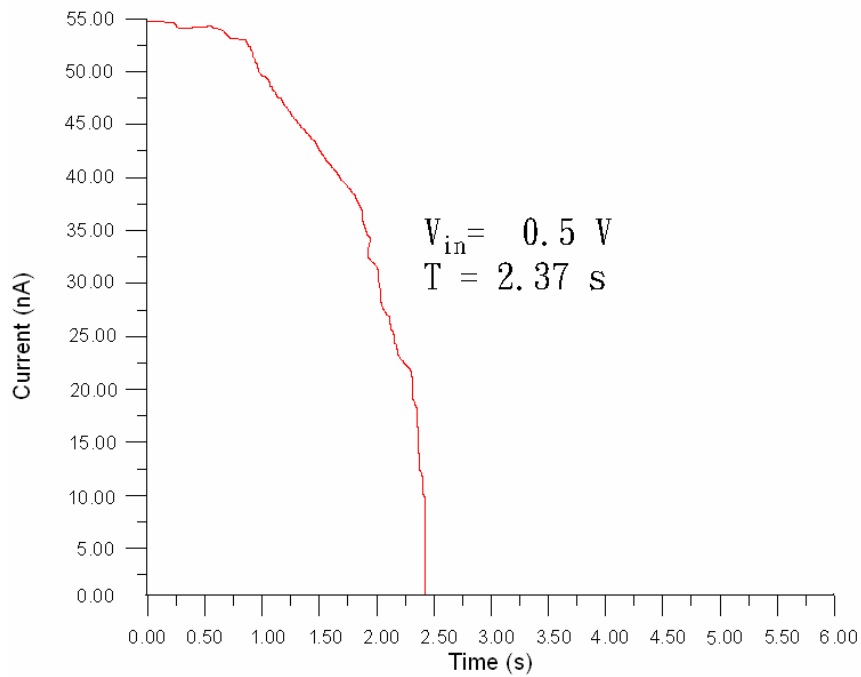


圖 4-20 +0.5 V 反應 0 狀態之時間

圖 4-21 +0.4 V 使「1」反應成為「0」狀態之時間。

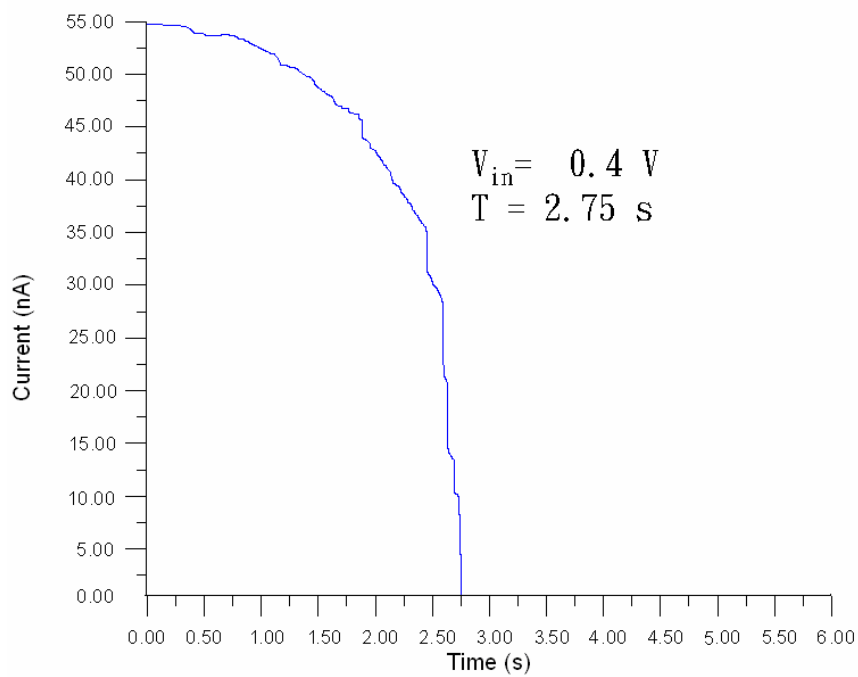


圖 4-21 +0.4 V 反應 0 狀態之時間

圖 4-22 + 0.3 V 使「1」反應成為「0」狀態之時間。

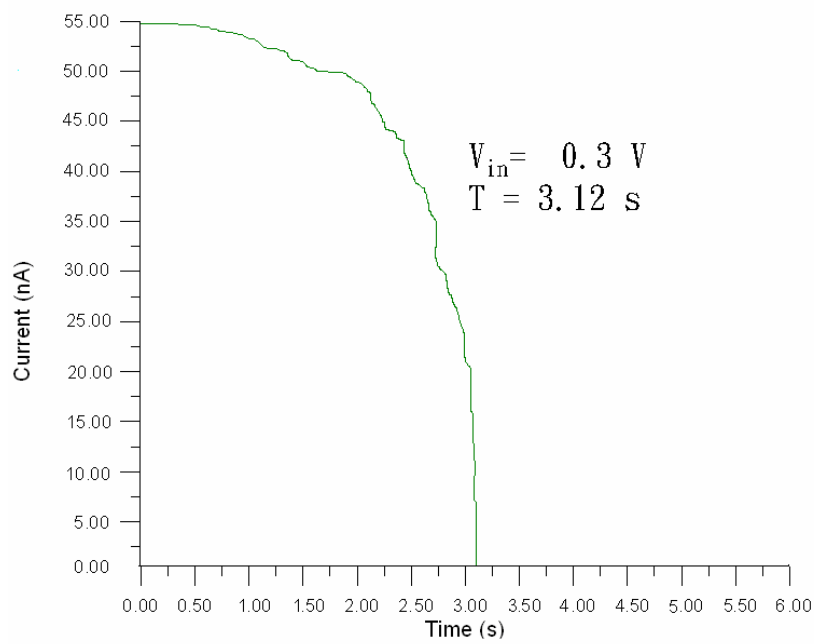


圖 4-22 + 0.3 V 反應 0 狀態之時間

圖 4-23 + 0.2 V 使「1」反應成為「0」狀態之時間。

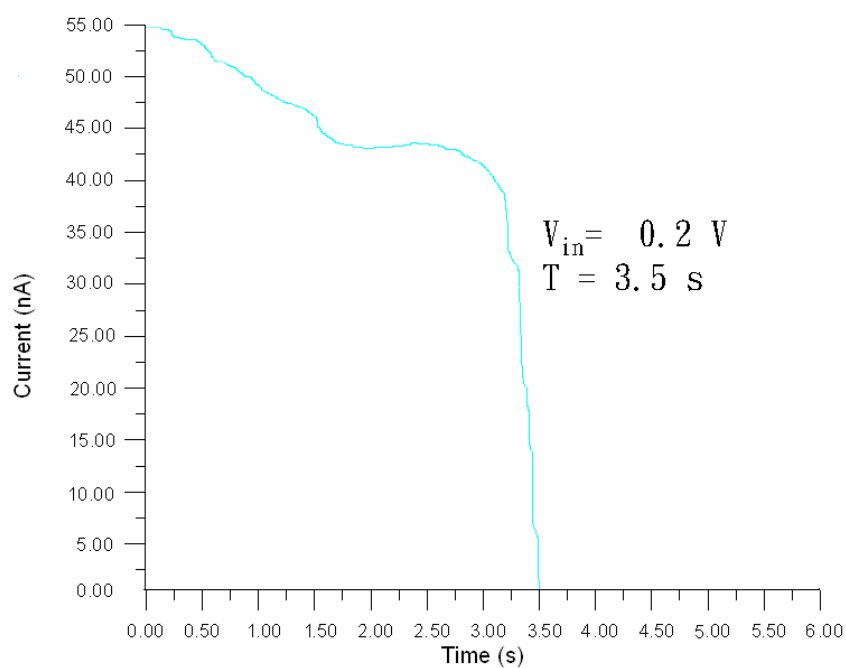


圖 4-23 + 0.2 V 反應 0 狀態之時間

圖 4-24 +0.1 V 使「1」反應成為「0」狀態之時間。

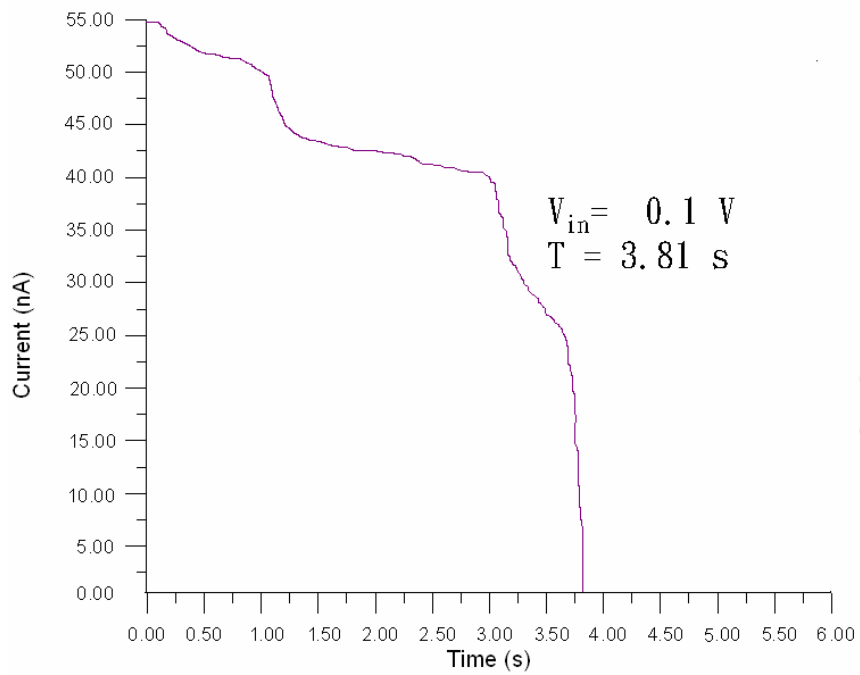


圖 4-24 +0.1 V 反應 0 狀態之時間

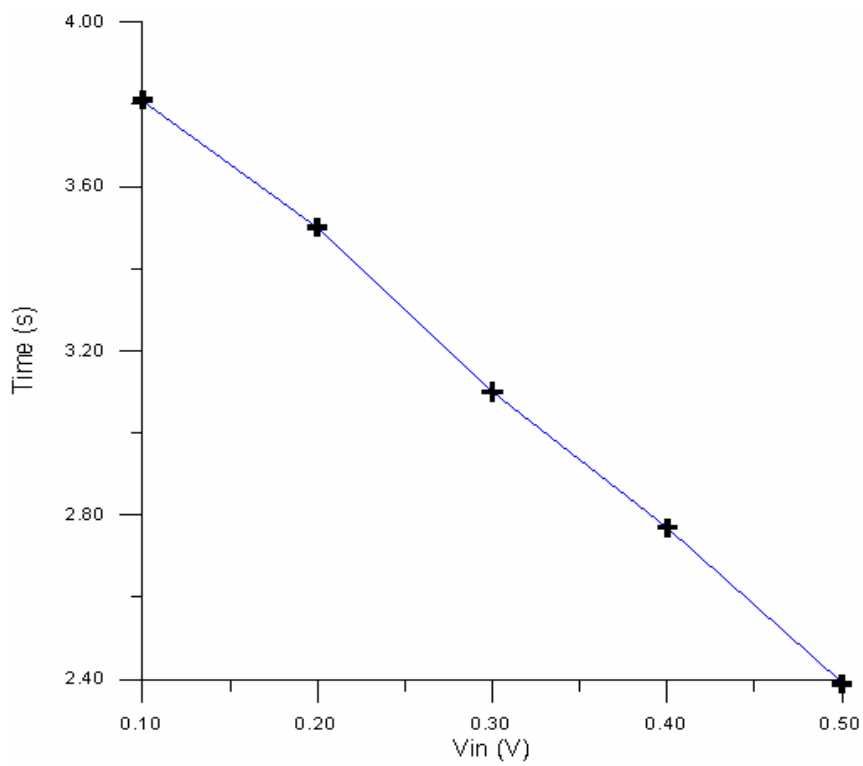


圖 4-25 對於不同的正電壓與”完全”反應時間之關係圖

從圖 4-25 中我們可知樣品 A，隨著外正電壓變大，相對反應時間也隨著減少，而是線性的變化。

並且我們也將各不同正電壓在反應時，電流與時間變化的資料取出，畫出各電壓之電流與時間變化的關係圖 4-26。圖中我們可以看到外加一個大正電壓時，一開始電流就會有很大變化，主要是因為正電壓越大時，讓雙層薄膜結構從 Cu(導體)變為 Cu_2S (p 型半導體)的變化就越快且所需要時間就越短。

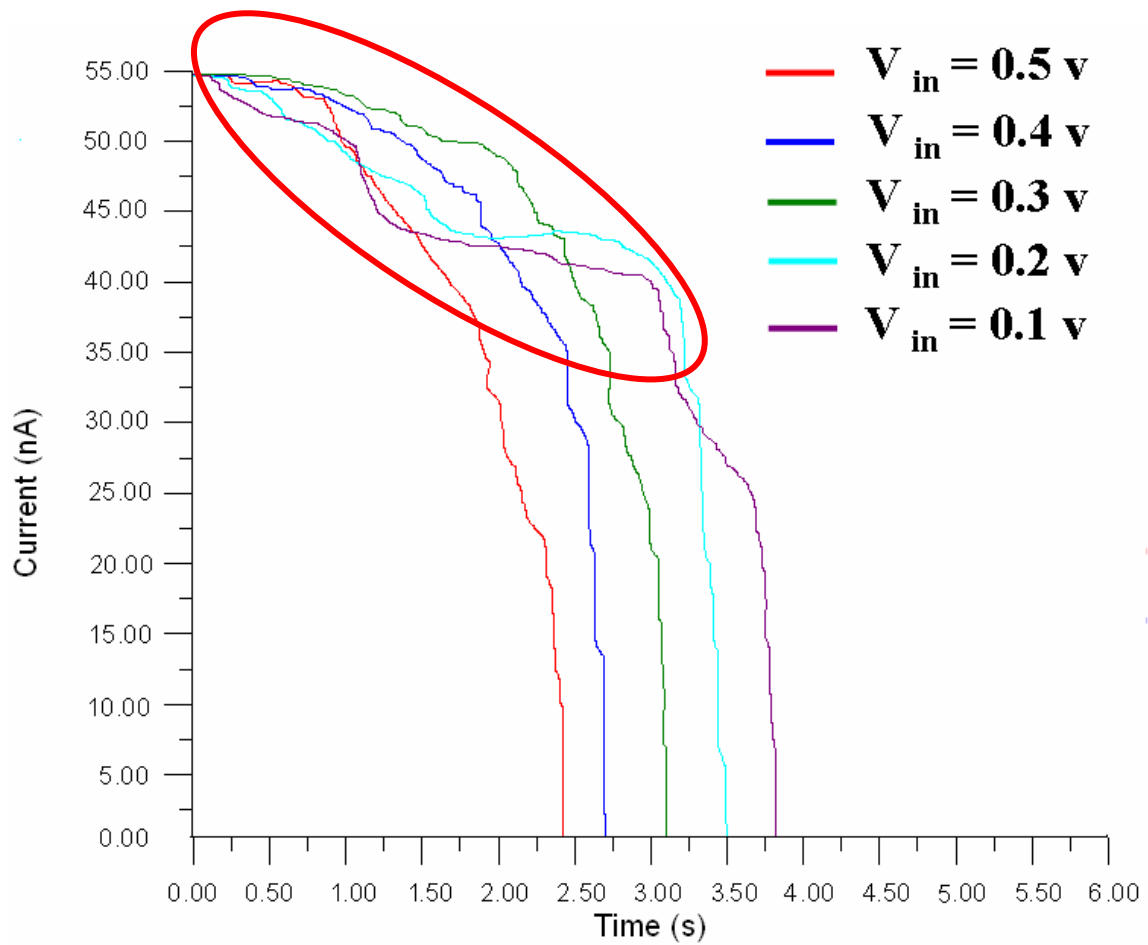


圖 4-26 各正電壓之電流與時間變化的關係

另外我們從上面實驗中看到把電解時間最少的樣品 A 拿來做施加一個- 0.5 V 電壓值時，而這瞬間反應時間為 2.37 s；施加一個+ 0.5 V 電壓值時，而這瞬間反應時間為 2.37 s。我們知道雙層薄膜結構瞬間反應時間的快慢與電解 Cu_2S 薄膜時間長短有關；因此我們想要知道，對於我們這雙層薄膜結構電解製程條件的極限為何？是否可以在縮短電解時間使反應時間變快，下面我們將探討。

4-2 儲存器電解製程條件的極限

因此我們想要知道，對於我們的儲存器，其電解製程條件的極限為何？將縮短電解時間使瞬間反應時間變快。D、E、F Sample 在電解時，銅膜都為 200 nm、電解面積為 5 x 5 mm、電解液為 0.025 M Na_2S 電解液、銅膜與金膜兩電極平行距離為 10 mm，探針與 Sample 之距離為 10 μm ，電解的電壓及電流相同，但時間不同如下表三所示：

表三 為 D、E、F Sample 電解的電壓、電流、時間的條件

Sample 名稱	電 壓	電 流	時 間
D	0.1 V	5 mA	4 min 30 s
E	0.1 V	5 mA	4 min
F	0.1 V	5 mA	3 min

將 D、E、F Sample 分別在同一個點上施加一個- 0.5 V 電壓值時，量測瞬間反應時間為何?；施加一個+ 0.5 V 電壓值時，量測”完全”反應時間何? 了解雙層薄膜結構縮短電解時間是否”完全”反應時間變快以及雙層薄膜結構是否因電化學反應還存有瞬間反應變化的現象。因為雙層薄膜結構在電解時，若時間太快還來不及形成 Cu_2S 薄膜，則將不會有開關性質的功能，也就是不會因外加電壓有電化學反應發生現象。以下將 D、E、F Sample 實驗:

(1) 樣品 D:

用定高度取像法來取像，獲得的表面形貌圖像來做實驗，STM 針尖為 50 nm，掃描範圍為 300 nm X 300 nm(圖 4-27)。樣品平均表面粗糙度 $R_a = 1.87 \text{ nm}$ 。

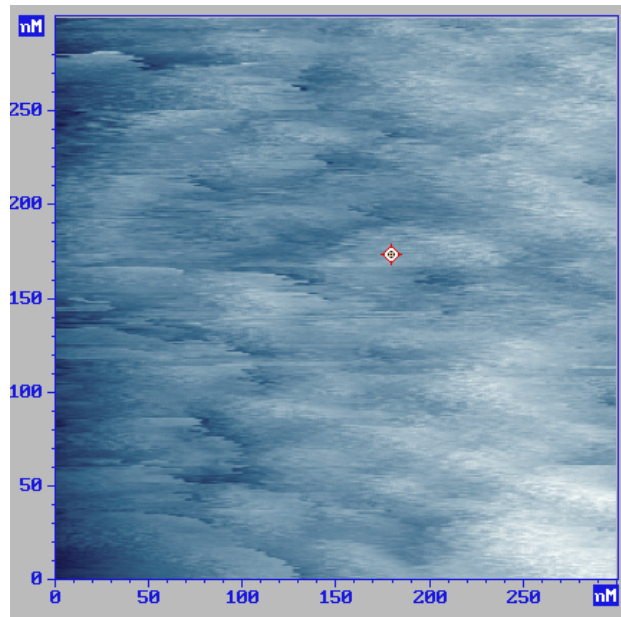


圖 4-27 樣品 D 表面形貌圖像

對此樣品施加 -0.5 V 使「0」反應成為「1」狀態之時間 (圖 4-28)。施加 +0.5 V 使「1」反應成為「0」狀態之時間(圖 4-29)。

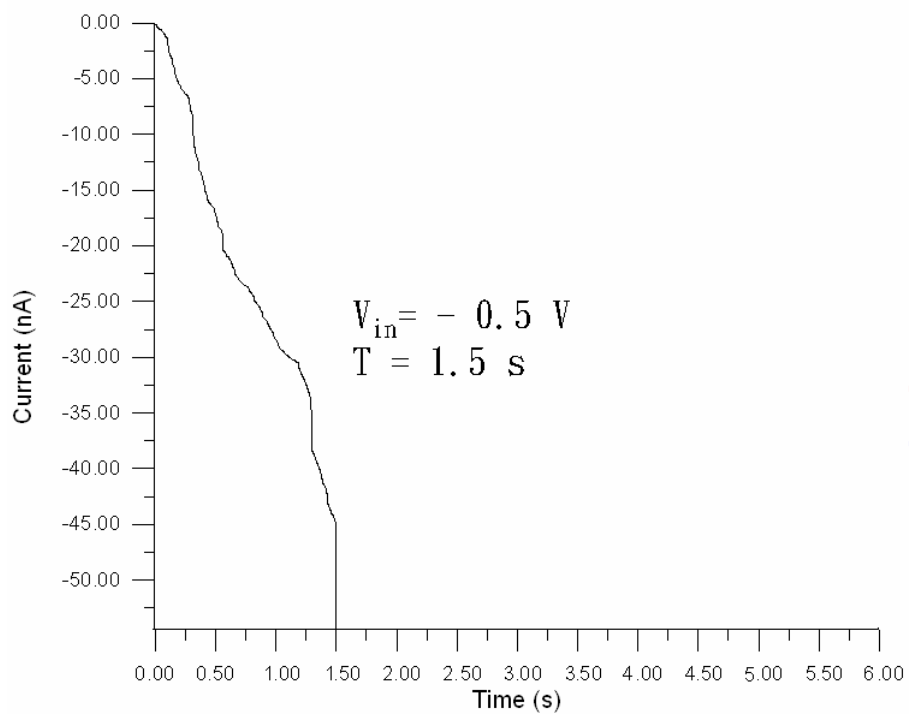


圖 4-28 施加 -0.5 V 時瞬間反應 1 狀態之時間

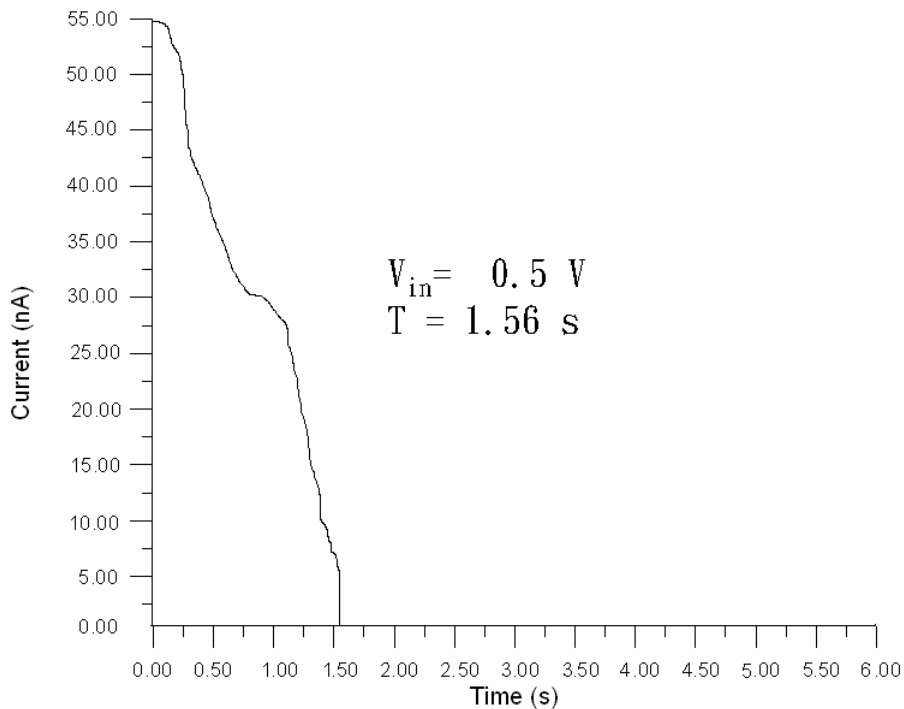


圖 4-29 施加+ 0.5 V 時瞬間反應 0 狀態之時間

樣品 D 中我們發現到，當把雙層薄膜結構電解時間降到 4 分鐘 30 秒，此樣品施加- 0.5 V 瞬間反應之時間為 1.5 s；施加+ 0.5 V 時瞬間反應 0 狀態之時間為 1.56 s；且雙層薄膜結構因電化學反應仍然存在有瞬間反應變化的現象。

(2) 樣品 E：

用定高度取像法來取像，獲得的表面形貌圖像來做實驗，STM 針尖為 50 nm，掃描範圍為 500 nm X 500 nm(圖 4-30)。樣品平均表面粗糙度 $Ra = 1.69 \text{ nm}$ 。

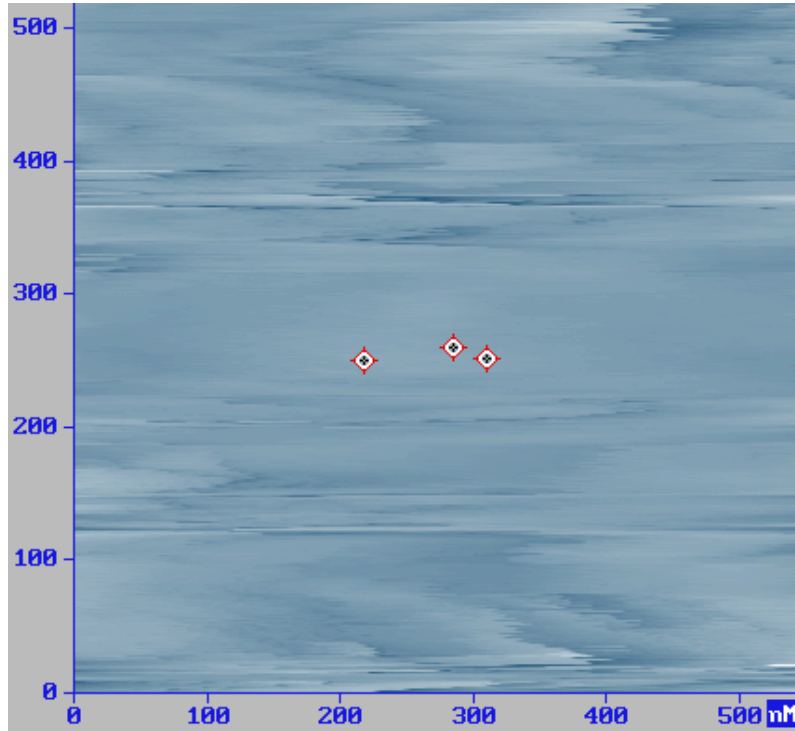


圖 4-30 樣品 E 表面形貌圖像

對此樣品施加 -0.5 V 使「0」反應成為「1」狀態之時間 (圖 4-31)。施加 +0.5 V 使「1」反應成為「0」狀態之時間(圖 4-32)。

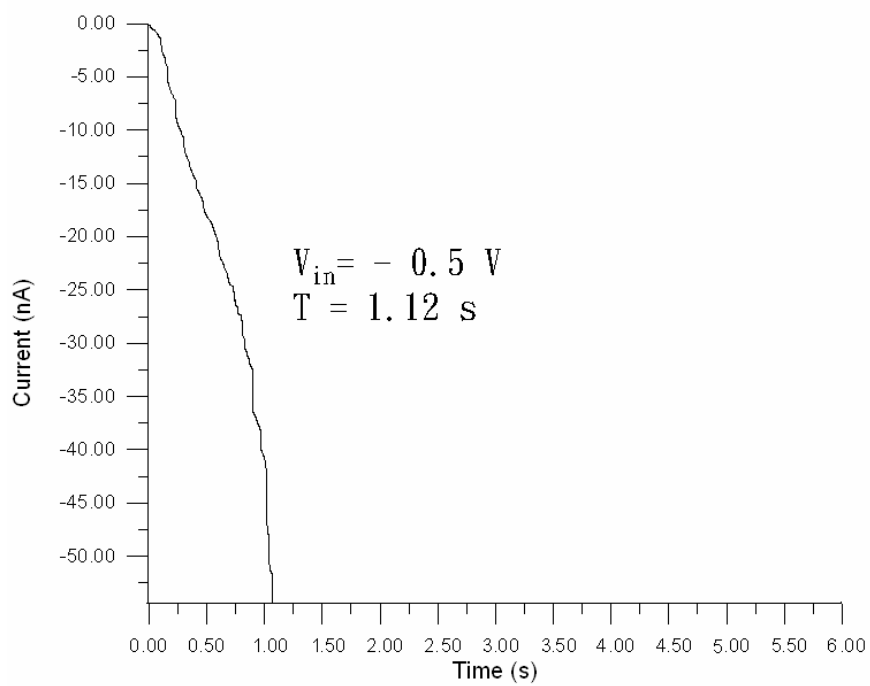


圖 4-31 施加 -0.5 V 時瞬間反應 1 狀態之時間

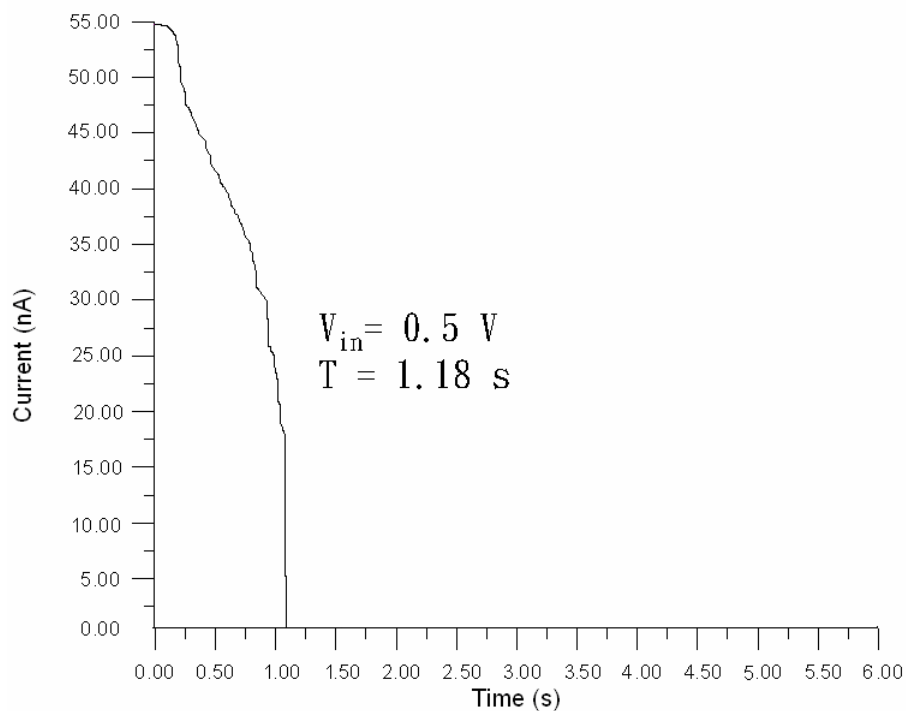


圖 4-32 施加+ 0.5 V 時瞬間反應 0 狀態之時間

樣品 E 中我們發現到，當把電解時間降到 4 分鐘，此樣品施加- 0.5 V 瞬間反應 1 狀態之時間為 1.12 s；施加+ 0.5 V 時瞬間反應 0 狀態之時間為 1.18 s；且雙層薄膜結構因電化學反應仍然存在有瞬間反應變化的現象。

(3) 樣品 F：

用定高度取像法來取像，獲得的表面形貌圖像來做實驗，STM 針尖為 50 nm，掃描範圍為 800 nm X 800 nm(圖 4-33)。樣品平均表面粗糙度 $Ra = 1.69 \text{ nm}$ 。

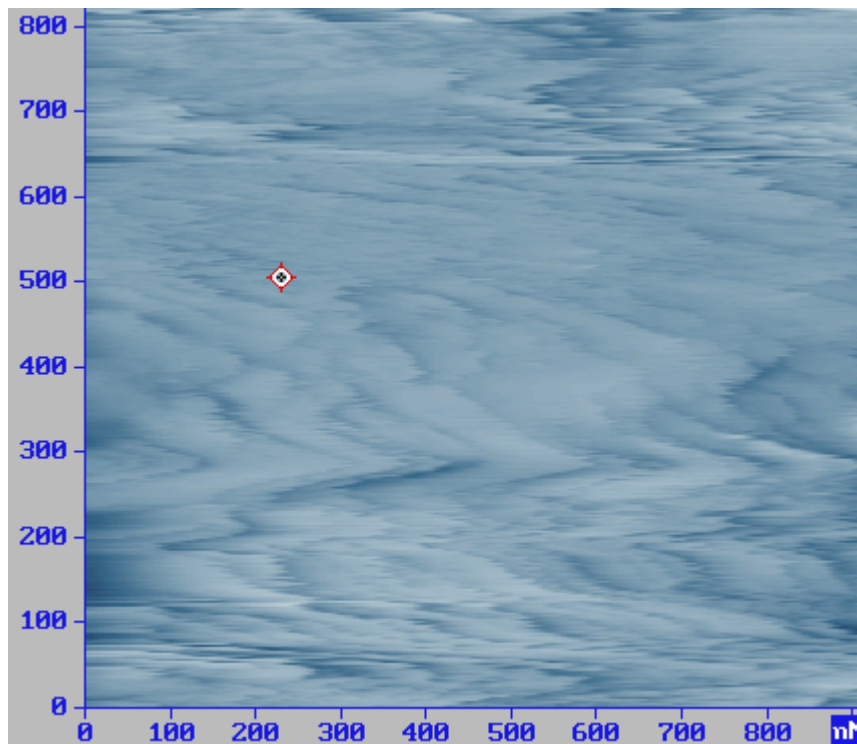


圖 4-33 樣品 F 表面形貌圖像

對此樣品 F 施加- 0.5 V 時反應狀態(圖 4-34) ，施加+ 0.5 V 時瞬間反應狀態(圖 4-35) 。在樣品 F 中我們發現到，當把電解時間降到 3 分，因雙層薄膜結構在電解時，在這樣時間條件內無法形成 Cu_2S 薄膜(p 型半導體)，而形成別的物质，像是導體加正負電壓時量測到一個大的電流值，因此不會有 ON 與 OFF 性質的功能，也就是不會因外加電壓有電化學反應發生現象。所以這個電解條件是無法形成 Cu_2S 薄膜(p 型半導體) ，也就是說對於我們這個製程來說是極限了，若超過此極限將無法達到我們所要的雙層薄膜結構功能。

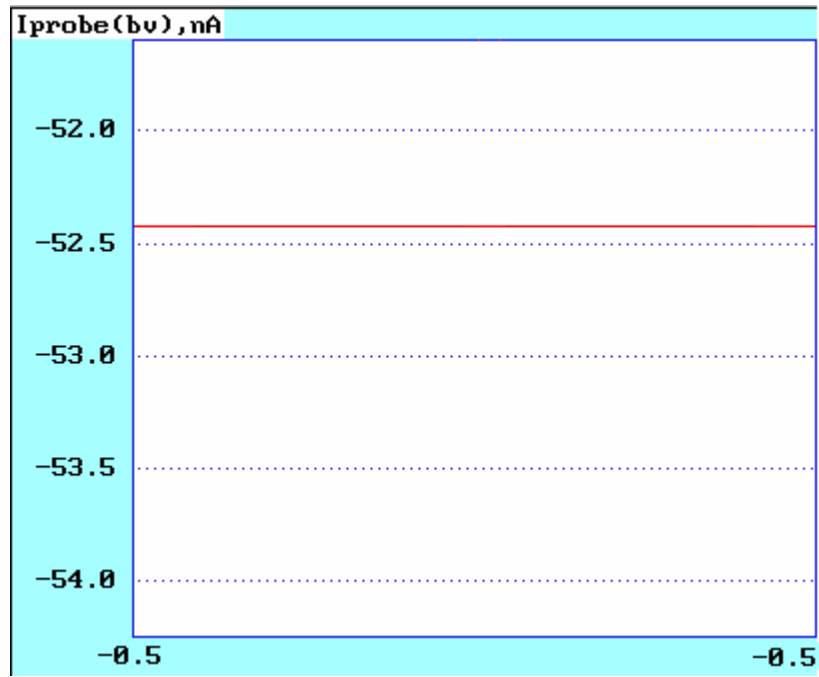


圖 4-34 施加 -0.5 V 時瞬間反應狀態

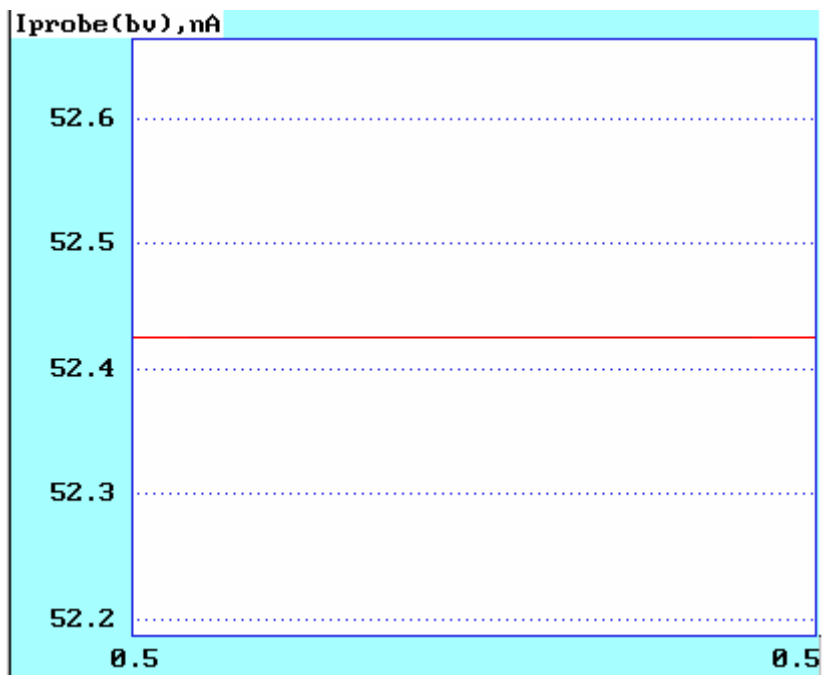


圖 4-35 施加 +0.5 V 時瞬間反應狀態