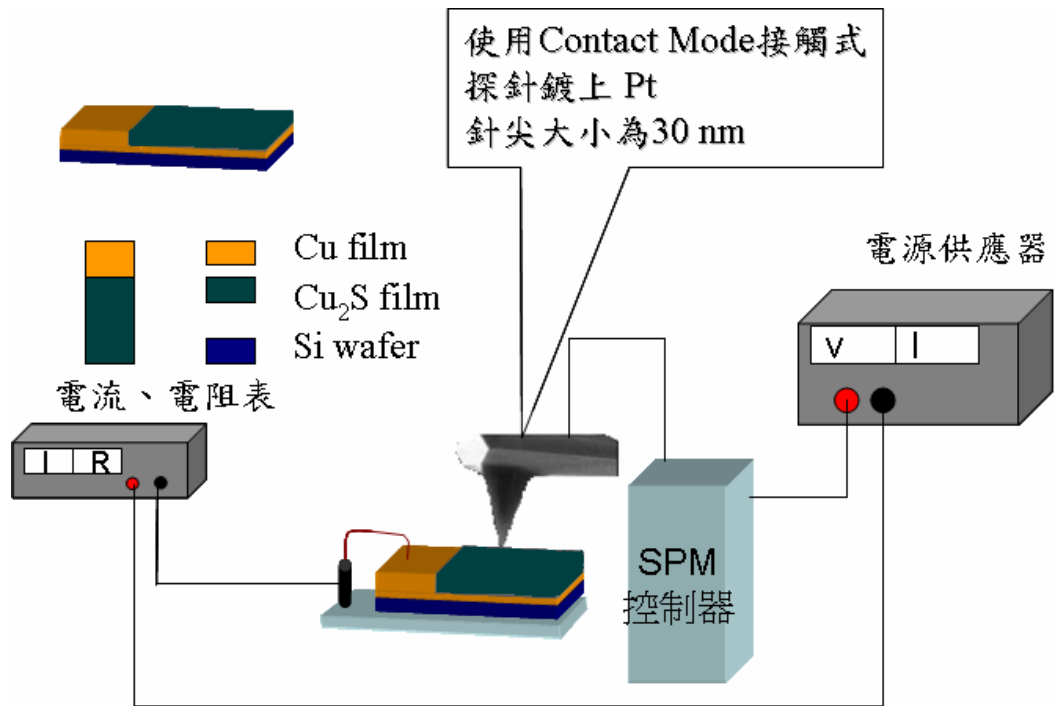


## 第二章、研究構想與原理介紹

### 2-1 利用 STM 探針來從事雙層薄膜結構研究構想

研究構想乃是由IBM的Millipede儲存系統的構想，啟發我們想研究以探針做為雙層薄膜結構的電極；我們開關介質為 $\text{Cu}_2\text{S}$ (p 型半導體) [6]，透過電化學的原理在探針上施加一個微小正負偏壓與( $\text{Cu}_2\text{S}$ )半導體上來作NO和OFF的動作，並且依據開關介質材料 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) 在該小點導電性質的變化所量測出來的電流變化來作為開關的動作。因此用於這樣的機制，可以解決IBM的Millipede技術在寫入資料時就要把數百個顯微尖端加熱到 $400^\circ\text{C}$ 的工作環境及散熱的問題；未來若將此機制運用至儲存系統時，則在室溫就可以被驅動儲存了。

我們先嘗試利用掃描式探針顯微鏡(SPM)選擇contact mode模式，使用鍍有金屬(Pt)導電性AFM探針在 $\text{Cu}_2\text{S}$ 薄膜施加偏壓。由於本實驗SPM機台沒有在探針上施加電壓的功能，因此我們必須外加電壓在探針上；還要另外在架設電流表來量測加在探針上的偏壓，對於 $\text{Cu}_2\text{S}$ 薄膜性質變化之電流變化，得知是否有儲存功能。下圖2-1為SPM量測儀器的架構圖，圖中 $\text{Cu}_2\text{S}$ 薄膜是以電解方法製作，整個製程過程將在下一章詳細說明。



**copper sulfide film 檢測方法**

圖2-1 SPM量測儀器的架構圖

以下量測有四步驟先將探針移到有Cu film的地方，施加一個正電壓於銅膜上量測電流大小；在同一個地方再施加一個負電壓量測電流大小。目地想確定在導體上同一點施加相同大小的正負電壓所得的電流值是否相同。之後再將探針移到Cu<sub>2</sub>S 薄膜上，相同動作在同一點上施加一個大小相同的正負電壓，並且量測出電流是否有隨著正負電壓而改變。圖2-2為檢測Cu<sub>2</sub>S 薄膜反應量測步驟以及下表一為SPM實驗數據值。

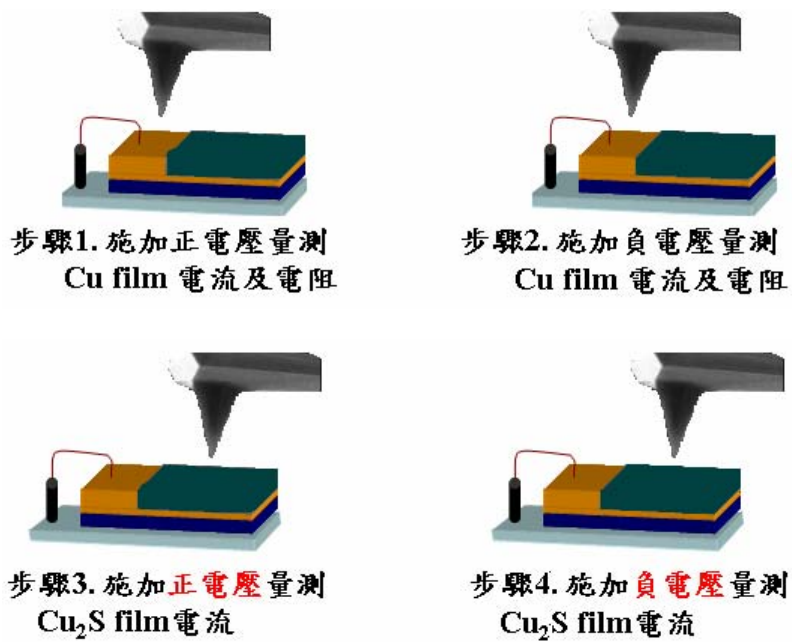


圖2-2 檢測Cu<sub>2</sub>S 薄膜反應量測步驟

表一 SPM實驗數據值

Sample A 位置	film	V	I
	Cu	+ 0.3 V	1.622 mA
		- 0.3 V	1.606 mA
A	Cu <sub>2</sub> S	+ 0.3 V	0.029 uA
		- 0.3 V	1.112 mA
B	Cu <sub>2</sub> S	+ 0.3 V	0.013 uA
		- 0.3 V	1.22 mA
C	Cu <sub>2</sub> S	+ 0.3 V	0.03 uA
		- 0.3 V	1.4 mA

從實驗結果發現，利用電化學原理在Cu<sub>2</sub>S 薄膜上加正負偏壓使薄膜產生電化學變化；當在Cu<sub>2</sub>S 薄膜上加負壓時，使得在探針的施

加電壓點上使銅離子還原成Cu，當我們又在同一個點上加正壓時，使得在探針的施加電壓點上Cu氧化成銅離子而變化成Cu<sub>2</sub>S。因此我們可以發現到可以藉由Cu<sub>2</sub>S 薄膜在電化學的變化中電流的改變來作一個開關動作。可是也讓我們發現到一個奇怪的現象，將探針拿到SEM去看時，發現探針上的尖端竟然有附著東西如圖2-3(b)，因此打EDX後發現是銅元素。下圖為探針未做實驗前(圖2-3(a))與實驗後(圖2-3(b))的比較。

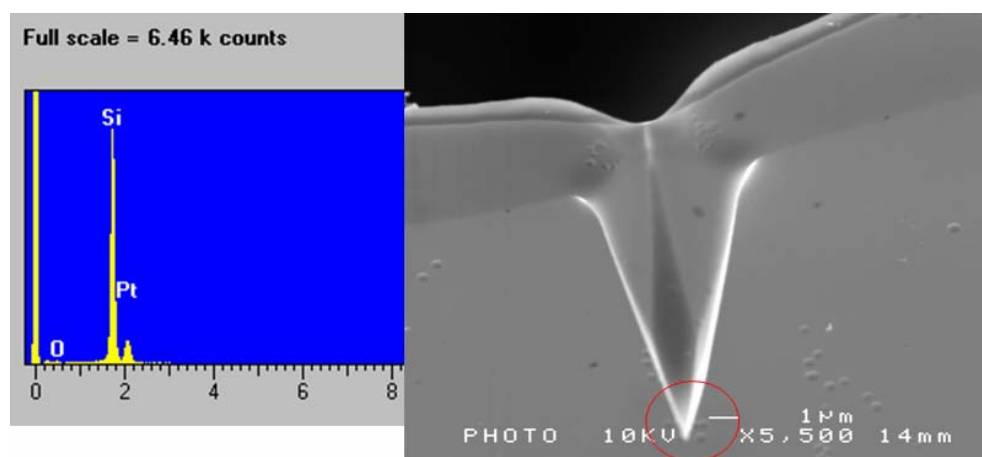


圖2-3(a) 鍍有金屬(Pt)導電性AFM探針(實驗前)

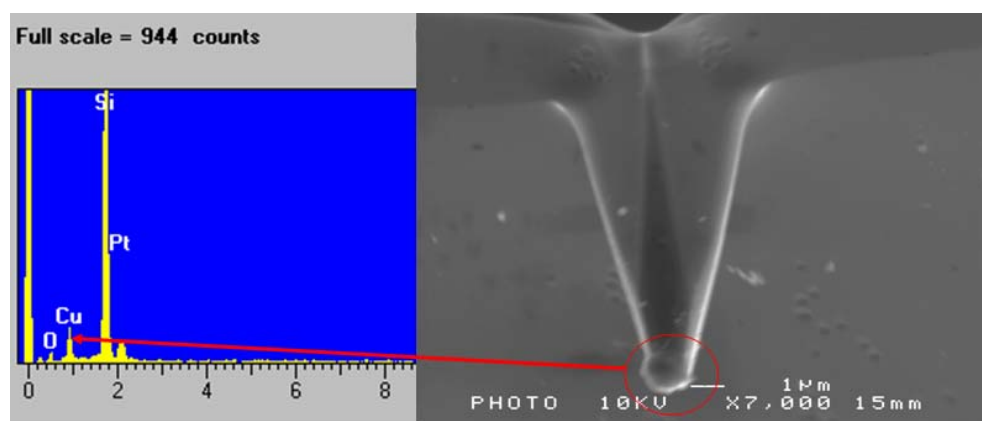


圖2-3(b) 鍍有金屬(Pt)導電性AFM探針(實驗後)

探針上會附著銅元素，我們推測原因是因為SPM探針是完全接觸

Cu<sub>2</sub>S 薄膜，因此當施加負壓時因電化學反應變化成Cu，此時有可能探針就會沾上銅元素；而且還發現當我們實驗做越多次，探針上附著的銅就越變越多，使探針針尖變粗了；而且因著針尖變粗，使得反應變慢，甚至會影響Cu<sub>2</sub>S 薄膜不能達到平衡。

所以為了解決探針吸附銅的問題，以及求得實驗更加精確了解反應的變化過程與反應時間，改用掃描式探針顯微鏡(SPM)中的掃描式穿隧電子顯微鏡(Scanning Tunneling Microscopy, STM)功能來從事銅離子還原及氧化的各項測量。其與接觸模式(contact mode)結構一樣，不同處在於 STM 是用穿隧電子來使 Cu<sub>2</sub>S 產生電化學反應，為非接觸式。以下記述這部份工作的相關的資料。

## 2-2 利用STM 探針開關機制的工作原理

我們先發現 NEC(日本電氣株式會社)利用 Cu<sub>2</sub>S 薄膜(固體電解質)開發了奈米級「switch」元件[7]。若與傳統 MOSFET 比較，該元件除了更微細化之外還具有低 ON 阻抗等特徵[8]。上述奈米 switch 的製作方法是將 Cu 表面硫化形成 Cu<sub>2</sub>S 固體電解質，接著設置上部電極(如圖 2-4)。動作時若對 Cu<sub>2</sub>S(固體電解質)的上部電極施加電壓，通常電流不會流動，不過超過一定電壓時就會迅速變成導通 ON 的狀態，若在相反極性施加一定電壓則回復 OFF 的狀態，因此 NEC 研究

人員推測造成上述 switching 現象，主要原因是  $\text{Cu}_2\text{S}$  薄膜固體電解質中銅離子還原析出銅所致(如圖 2-5)，析出的 Cu 一旦導通上下電極就無法施加更高的電壓增加電流。此外即使改變元件的尺寸，ON 阻抗幾乎不會變動，由此可以推論析出 Cu 的接觸點只局限在很小的部位。此外即使奈米 switch 元件非常微細，依舊可以維持低阻抗特性而且 ON/OFF 比很高。[9]

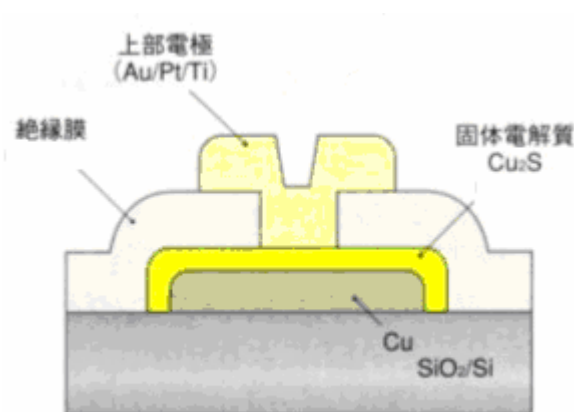


圖2-4 利用固體電解質製成的原子switch元件

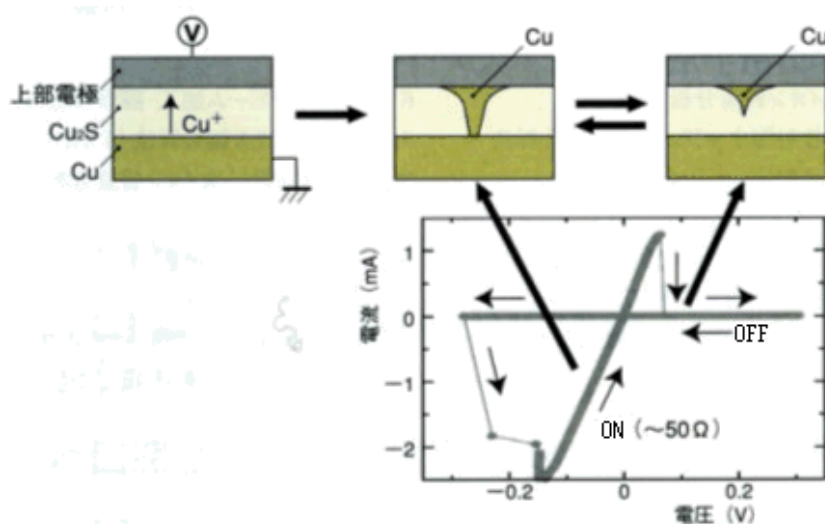


圖2-5 原子switch元件的動作機制

因此本研究就想用Cu<sub>2</sub>S film，以及用奈米switch元件的動作機制來作為開關器，使開關器未來可當作非揮發性記憶體。所以我們將電極改為探針，主要是因為仿「千足計畫」內的探針可以做到幾個奈米大小等級，這樣一來就可以解決目前儲存物理極限的問題，而且還可以提高儲存的容量成為一個高密度儲存系統；利用STM機制藉由STM探針針尖的穿隧電流與Cu<sub>2</sub>S 薄膜之間發生電化學反應，使Cu<sub>2</sub>S 薄膜固體電解質中銅離子還原析出銅或是使Cu氧化成銅離子而恢復成Cu<sub>2</sub>S，做為開關動作(圖2-6)。所以我想這樣一個介質、與這種開關機制、在加上利用探針來作為電極的一個開關系統，這樣技術未來將帶給探針儲存技術的一大福音。

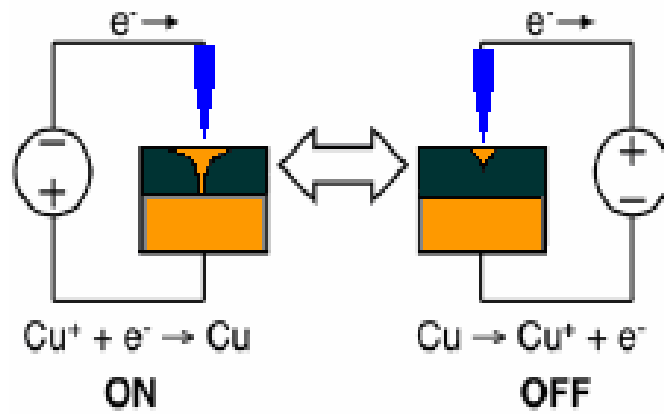
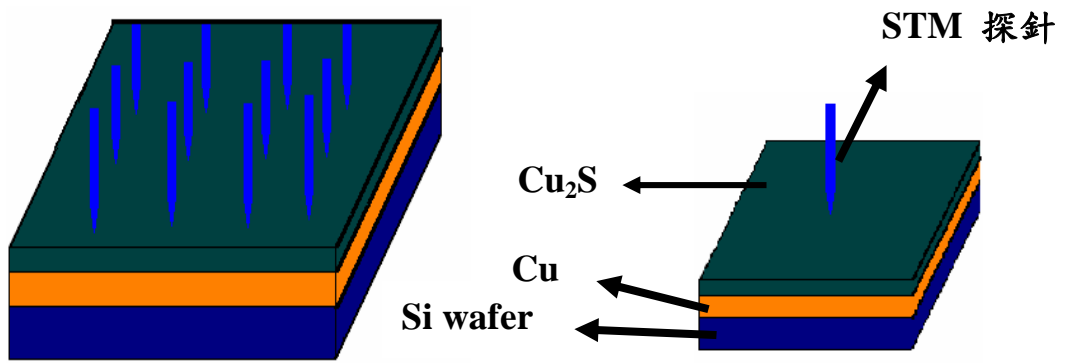


圖 2-6 ON 狀態為開 OFF 狀態為關