

# 微芯片上 $\text{Ag}_2\text{S}$ 电化学纳米开关的 构筑及电学测量的初步研究

孔德生<sup>1,2</sup>, 田景华<sup>1</sup>, 刘波<sup>1</sup>, 刘海林<sup>1</sup>, 陈招斌<sup>1</sup>, 毛秉伟<sup>1</sup>, 田中群<sup>1</sup>

(1. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005;

2. 曲阜师范大学化学系, 曲阜 273165)

**摘要** 初步探索了利用电化学方法“自下而上”地构筑了  $\text{Au}/\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Au}$  固体电化学纳米开关, 并确定了较适宜的开关工作条件. 小于 1 nm 的  $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Au}$  间隔是  $\text{Ag}_2\text{S}$  开关器件的关键结构, 以保证电子的量子隧穿和间隔中  $\text{Ag}$  凸起的生长与收缩. 测量结果表明,  $\text{Ag}_2\text{S}$  开关转换具有较好的可逆性和稳定性, 开关转换电流相差 3 个数量级以上.

**关键词**  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; 纳米开关; 电化学; 电沉积

**中图分类号** O646

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2007)01-0149-04

纳米开关是纳米电子器件以及未来纳米计算机的一种基本元件, 在集成电路信息保护、存储、监测和交换技术中具有重要应用. 纳米开关和存储器都是利用对某种激励信号具有双向响应特性的材料制成<sup>[1,2]</sup>, 使用的激励信号可以是电、光、磁和热等. 这种材料在适当的条件下会改变某种特性(通常是电导率的转换), 从绝缘态变为导电态(或相反)形成回路的电流通断, 或作为计算机信息存储的“0”和“1”两种状态. 同时还要求这种开关器件能随着外加条件的变化恢复到原来的状态(称为擦除), 即应具有可逆性.

目前固体纳米电子开关器件的制造主要依靠精细微电子机械系统(MEMS)技术, 但存在光刻技术最小加工线宽的物理极限限制. 随着分子电子学的发展, 特别是单分子开关和单分子整流器等分子水平的器件研究已引起人们的关注<sup>[3]</sup>, 但该领域面临两个方面的障碍: (1) 对单分子开关器件的可逆性、稳定性和开-关态电导率的变化等基本性能的研究尚不完善<sup>[3]</sup>, 如有的分子不具有可擦除性, 即一旦导通了就不能再断开<sup>[4]</sup>, 有的分子虽然能反复地断和通, 但只能持续有限的几个回合<sup>[5]</sup>, 有的分子的通断电流之比太低, 难以满足器件要求<sup>[6,7]</sup>; (2) 有机分子与外部电路的连接时如何快速地组装并达到分子精度的问题尚未解决, 而且有机物分子材料远不如无机材料稳定, 其耐热性和机械强度较差, 易受到外界环境的影响. 因此, 探索新材料新技术, 在纳米水平上设计和制造电子开关器件, 尚需进一步研究.

最近 Terabe 等<sup>[8]</sup>利用微加工技术制备了具有量子电导效应的  $\text{Ag}_2\text{S}$  纳米开关和逻辑电路, 在此工作的基础上, 本文利用电化学方法, 采取自下而上(Bottom Up)的路径, 构筑了  $\text{Ag}_2\text{S}$  固体电化学纳米开关, 并初步研究了其电学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

CHI631a 型电化学工作站(上海辰华仪器厂)、LEO 1530 场发射扫描电子显微镜(德国 LEO 公司)和 S-520 扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司), 电镜同时配有 X 射线光电子能谱仪, 可以进行 EDS 元

收稿日期: 2006-01-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20021002, 20328306)资助.

联系人简介: 田中群(1955 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 中国科学院院士, 主要从事表面电化学研究.

E-mail: zqtian@xmu.edu.cn

素分析, 扫描电子显微镜工作电压为 20 kV; WL-2040 超声波铝丝压焊机(深圳伟天星半导体设备有限公司).

## 1.2 实验过程

依次通过化学气相沉积、涂胶、光刻、套刻和剥离等多种微加工技术, 在(111)单晶硅片上制备相距约 2  $\mu\text{m}$  的一对金电极[图 1(A)]. 主要步骤包括: (1) 首先将经过酸碱清洗的硅片进行高温氧化, 在表面形成一定厚度的二氧化硅层; (2) 利用旋转匀胶机在硅片表面均匀地涂覆厚度约 1.5  $\mu\text{m}$  的光刻胶, 然后利用具有目标 Au 电极对形状的掩模版使光刻胶曝光和显影, 使光刻胶层形成与目标 Au 电极对互补的凹槽; (3) 表面溅射金, 形成厚度约 200 nm 的 Au 膜; (4) 将溅射后的硅片浸在丙酮中, 使表面未曝光的光刻胶层连同其上方的 Au 膜剥离掉, 得到所需要的一对金微电极. 将金微电极依次在丙酮、乙醇和水中超声清洗后, 固定在专用的导电基座上, 用压焊机进行引线, 然后用环氧树脂绝缘包封, 只露出电极对间隔处的一小部分, 露出部分的电极面积约为  $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ .



Fig. 1 SEM image of a pair of Au electrodes with a gap of 2  $\mu\text{m}$  made by micro-fabricating method(A) and schematic diagram of a  $\text{Ag}_2\text{S}$  nano-switch(B)

利用恒电流方法, 在金微电极对间隔处沉积金属. 在电极对间隔处滴加一滴电解质溶液, 一对金电极分别作为工作电极和参比电极, 另用一根金丝作为辅助电极. 所有电极电位均相对于 Au 参比电极. 所用化学试剂均为分析纯, 所用溶液均用 Millipore 高纯水(电阻率  $> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ )配制.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ag}_2\text{S}$ 纳米开关的电化学构筑

$\text{Ag}_2\text{S}$  纳米开关的构筑包括以下 3 个步骤: (1) 首先利用电化学方法在 Au 电极对的其中一个电极上沉积一层 Ag; (2) 将 Ag 表面转化为  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; (3) 利用电沉积方法在 Au 电极对的另外一个电极上沉积 Au, 并控制电极对的间隔为 1 nm 左右<sup>[9,10]</sup>, 做成处于断开状态的  $\text{Ag}_2\text{S}$  纳米开关(图 1).

银的沉积采用恒电流方法完成, 电解质溶液组成为 2.35 mmol/L  $\text{AgNO}_3$  + 1.8 mmol/L 焦亚硫酸钾 ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) + 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . 图 2 是电化学沉积 Ag 后电极对的 SEM 照片, 由图 2 可以看出, 电极对的左半支的表面已覆盖着大量的沉积物 Ag.

使银表面转化为  $\text{Ag}_2\text{S}$  的方法有气相化学法、液相热化学反应和电化学等多种方法, 其中, 电化学法具有设备简单、操作方便和易于控制等优点. 在含硫离子的碱性溶液中利用 Ag 的电化学氧化反应, 使 Ag 表面形成  $\text{Ag}_2\text{S}$  层. 图 3(A) 是 Au 电极表面沉积 Ag 后, 在 0.2 mol/L NaOH + 2.0 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中的 CV 曲线. 由图 3(A) 可见,  $-0.6 \sim 0.15 \text{ V}$  的电位范围是较宽的双层电位区; 随着电位的正移, 在 0.15 ~ 0.25 V 电位范围内发生 Ag 的阳极溶解; 电位大于 0.25 V 时, 电流迅速减小, 这是由于阳极氧化生成的银离子与溶液中的硫离子结合, 在电极表面形成了不溶性的  $\text{Ag}_2\text{S}$  覆盖层, 阻止了  $\text{Ag}^+$  从电极表面向溶液中的扩散. 故控制电位在 0.3 ~ 0.4 V 之间, 即可在 Ag 表面形成一层  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

图 3(B) 是 Au 电极表面沉积 Ag 后, 在 0.2 mol/L NaOH + 2.0 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中利用恒电位 ( $E = 0.3 \text{ V}$ ) 使 Ag 表面形成  $\text{Ag}_2\text{S}$  过程中的电流响应曲线. 由图 3(B) 可以看出, 在恒电位条件下, 电极电流在较短时间内(约 10 s) 迅速降低了 3 个数量级(约从  $5 \times 10^{-5} \text{ A}$  降低为  $8 \times 10^{-8} \text{ A}$ ), 说明电极表面形

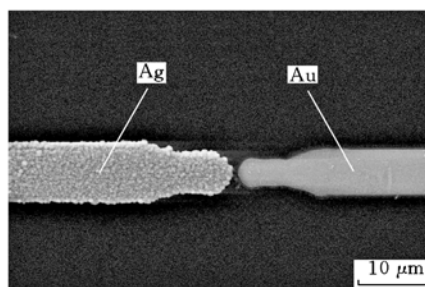
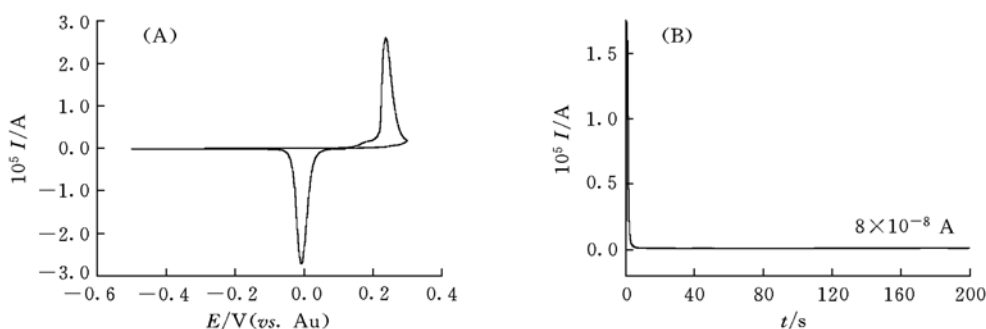


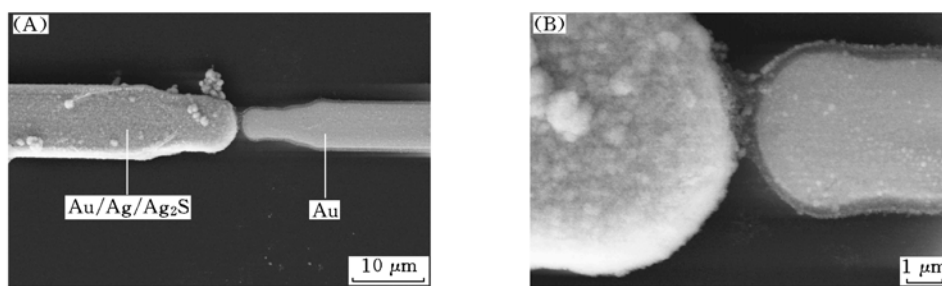
Fig. 2 SEM image of Ag layer deposited at Au electrode



**Fig. 3** CV curve of Ag deposited on Au surface in 0.2 mol/L NaOH + 2.0 mmol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  solution (A) and  $I-t$  curve for Ag at a constant potential of 0.3 V in the same solution (B)  
 $v = 50 \text{ mV/s}$ .

成了  $\text{Ag}_2\text{S}$  层, 这一结果与图 3 (A) 的 CV 测量很好地对应.

图 4 是 Ag 电极表面利用上述方法转化为  $\text{Ag}_2\text{S}$  后的 SEM 照片. 利用 EDS 能谱对电极表面进行的元素分析结果证明了硫元素 (即  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) 的存在和生成.



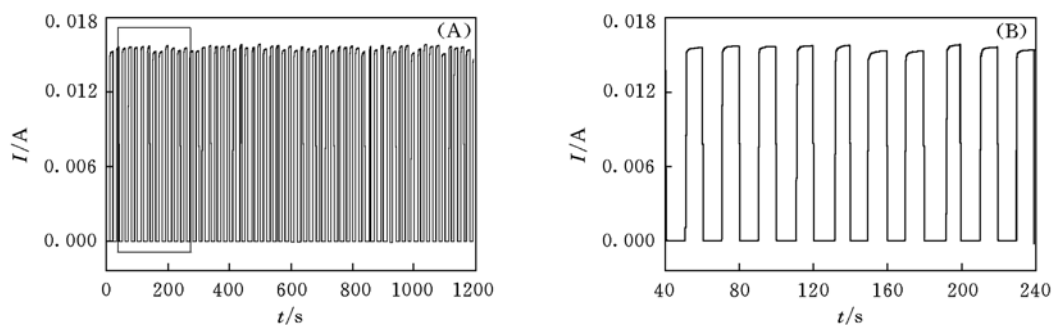
**Fig. 4** SEM images of as-prepared Au/Ag/Ag<sub>2</sub>S-Au electrode

(A) 2000 ×; (B) 10000 ×.

## 2.2 $\text{Ag}_2\text{S}$ 纳米开关的电学测量

$\text{Ag}_2\text{S}$  开关的工作原理是基于  $\text{Ag}_2\text{S}$  是一种固体电解质<sup>[11,12]</sup>. 在外加偏压下,  $\text{Ag}^+$  在  $\text{Ag}_2\text{S}$  体相中定向移动, 并在界面处发生固相电化学反应形成纳米级的 Ag 凸起. 当电极对中的  $\text{Ag}_2\text{S}$  一侧施加正偏压时,  $\text{Ag}^+$  在  $\text{Ag}_2\text{S}$ /空气界面处得到从对电极穿过来的自由电子而还原为 Ag, 并在  $\text{Ag}_2\text{S}$  前端沉积形成 Ag 凸起 (阴极反应:  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$ ); 同时在 Ag/Ag<sub>2</sub>S 界面处则发生 Ag 的氧化反应以补偿  $\text{Ag}_2\text{S}$  体相中  $\text{Ag}^+$  的减少 (阳极反应:  $\text{Ag} - 2\text{e}^- + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$ ). 总的结果是 Ag/Ag<sub>2</sub>S 界面处的微量 Ag 被转移到了  $\text{Ag}_2\text{S}$  的另一侧, 在  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Au 纳米间隔中 Ag 凸起的生长将形成一个原子桥, 使回路由断开状态转变为导通. 相反, 当给  $\text{Ag}_2\text{S}$  一侧施加负偏压时, Ag 凸起中的 Ag 将发生氧化反应变为  $\text{Ag}^+$  而溶入  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 使 Ag 原子桥发生收缩并消失, 导致间隔重新形成, 回路断开.

对于上述制备的 Au/Ag/Ag<sub>2</sub>S/gap/Au 纳米电化学开关, 施加偏压的大小对其性能的影响非常重要. 进一步的研究结果表明, 引起 1 nm 间隔中 Ag 原子桥形成和收缩的正反向偏压分别为 +1.0 和



**Fig. 5** Switch function stably and remain "on" or "off" state a few seconds

The positive and negative bias applied here are 1.2 V and -1 V. The rectangle field in (A) is zoomed in and shown in (B).

-1.5 V 时, 可以为开关的正常工作提供较适宜的驱动力(图 5). 由图 5 可以看出, 开关转换具有较好的可逆性和稳定性, 开关转换电流相差 3 个数量级以上. 而所施加的偏压太小时, Ag 原子桥难以快速、稳定地形成或断开, 从而影响开关的可逆性和稳定性.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Hu W. , Nakashima H. , Furukawa K. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 2005 , **127**(9) : 2804—2805
- [ 2 ] Van Ruitenbeek J. . Nature[J] , 2005 , **433** : 21—22
- [ 3 ] Metzger R. M. . Chem. Rev. [J] , 2003 , **103**(9) : 3803—3834
- [ 4 ] Hua Z. Y. , Chen G. R. , Xu W. , *et al.* . Appl. Surf. Sci. [J] , 2001 , **169/170** : 447—451
- [ 5 ] Collier C. P. , Mattersteig G. , Wang E. W. , *et al.* . Science[J] , 2000 , **289** : 1172—1175
- [ 6 ] Chen B. , Metzger R. M. . J. Phys. Chem. B[J] , 1999 , **103** : 4447—4451
- [ 7 ] Metzger R. M. , Chen B. , Hopfner U. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J] , 1997 , **119** : 10455—10466
- [ 8 ] Terabe K. , Nakayama T. , Hasegawa T. , *et al.* . Nature[J] , 2005 , **433** : 47—50
- [ 9 ] Xiang J. , Liu B. , Wu S. T. , *et al.* . Angew. Chem. Int. Ed. [J] , 2005 , **44** : 1265—1268
- [ 10 ] Liu B. , Xiang J. , Tian J. H. , *et al.* . Electrochim. Acta[J] , 2005 , **50**(15) : 3041—3047
- [ 11 ] Terabe K. , Nakayama T. , Hasegawa T. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J] , 2002 , **91**(12) : 10110—10114
- [ 12 ] Terabe K. , Nakayama T. , Hasegawa T. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J] , 2002 , **80**(21) : 4009—4011

## A Preliminary Study on Fabrication and Electronic Measurements of a Ag<sub>2</sub>S Nanoelectrochemical Switch

KONG De-Sheng<sup>1,2</sup> , TIAN Jing-Hua<sup>1</sup> , LIU Bo<sup>1</sup> , LIU Hai-Lin<sup>1</sup> ,  
CHEN Zhao-Bin<sup>1</sup> , MAO Bing-Wei<sup>1</sup> , TIAN Zhong-Qun<sup>1\*</sup>  
(1. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces ,  
Department of Chemistry , Xiamen University , Xiamen 361005 , China ;  
2. Department of Chemistry , Qufu Normal University , Qufu 273165 , China)

**Abstract** Nanoelectronics is an important area of research in nanotechnology and nanoscience, in which nano structures with electronics functionality are designed and fabricated. In this paper, a Au/Ag/Ag<sub>2</sub>S/Au solid-state electrochemical nanoswitch was constructed by using electrochemical methods from the “bottom-up” approach. The Ag<sub>2</sub>S nanoelectrochemical switch fabricating procedure includes three steps: (1) A silver layer was electrodeposited on one of a pair of facing Au electrodes which was separated with about 2 μm gap width; (2) the surface of the silver layer was then converted to Ag<sub>2</sub>S by electrochemical oxidation in a basic Na<sub>2</sub>S solution; (3) the gap was narrowed down to about 1 nm by electrodepositing Au atoms on to the other one of the facing pair electrodes. It is demonstrated that such a device can switch between “on” and “off” states at room temperature and in air. A gap of 1 nm is the key structure of the switch. The Ag<sub>2</sub>S switch works by controlling the formation and annihilation of an atomic Ag-bridge at the tip point between two electrodes. The reversibility and stability of the switch is satisfactory with a current difference between “on” and “off” states more than three orders of magnitude.

**Keywords** Ag<sub>2</sub>S; Nanoswitch; Electrochemistry; Electrodeposition

(Ed. : S, I)