

# 电化学方法制备原子尺度间隙的 Au 隧道结过程研究

董晓东<sup>1,2</sup>, 张柏林<sup>1,2</sup>, 夏勇<sup>1,2</sup>, 朱果逸<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 电分析化学国家重点实验室, 长春 130022;  
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 采用电化学方法制备了溶液中稳定的 Au 隧道结, 对制备过程中量子线到隧道结的整个实验过程进行了研究. 结果表明, 由于存在机械应力, 直接腐蚀 Au 丝很难精细控制电化学过程, 导致无法直接制得隧道结. 通过向溶液中加入氯金酸进一步电化学沉积/腐蚀成功地解决了此问题, 但溶液中 Au 离子的自沉积作用导致所形成的隧道结不稳定. 针对这一问题, 对实验过程进行了改进, 采用将腐蚀直接制得的电极对在盐酸溶液中定向电沉积的办法制备得到了溶液中稳定的 Au 隧道结.

**关键词** 电化学制备; 量子线; 隧道结; 分子电子器件; 金

**中图分类号** O646      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2008)07-1424-04

近年来, 单分子器件的研究已引起科研工作者的广泛关注<sup>[1,2]</sup>, 因为以半导体硅为基础的微电子器件将可能在 10 年后达到其最小化极限<sup>[3]</sup>. 分子器件在元件的小型化和功能化方面已具有坚实的理论基础, 单分子可以被设计合成许多具有特定功能的分子器件, 如分子开关、分子整流器、磁性和光双稳态体系、甚至分子晶体管等<sup>[4]</sup>. 尽管分子电子学的研究已取得重要进展, 但缺少可靠的方法使具有特定结构的功能化分子与宏观电子线路相连接, 妨碍了其进一步发展, 而实现这一过程的最简单途径是制备一对间距与分子结构本身相当的金属电极, 即纳米间隙隧道结.

用金属电极隧道结研究纳米管<sup>[5]</sup>和 DNA<sup>[6]</sup>等大分子电化学性质的工作已有一些报道, 小分子研究需要间隙小于 1 nm 的电极对, 传统微加工方法难以满足这一要求. 目前已有如机械断裂法 (MCBJ)<sup>[7]</sup>、电迁移<sup>[8]</sup>和电化学<sup>[9]</sup>等方法用于制备原子尺度间隙的隧道结. 在这些方法中, 电化学方法因其具有简单、实验费用低、通过电势控制就能精细控制沉积/腐蚀过程等优点而备受关注.

我们<sup>[10]</sup>发现利用电化学腐蚀法直接制备的隧道结不稳定, 针对这一问题, 本文通过对电化学腐蚀/沉积法制备 Au 隧道结的实验过程的研究, 找到了影响隧道结不稳定的主要因素, 通过对实验过程的改进, 制备得到了在溶液中稳定的原子尺度间隙的 Au 隧道结.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

实验装置为一个自制的电化学控制系统(参见文献[10]). 采用交流(AC)信号发生器作为交流信号源, 将微电化学系统(MECS)用于直流腐蚀/沉积电势的控制. 该系统通过工作电极同时采集交流和直流信号, 并通过特定算法将交流和直流信号分开. 当交流或直流电流达到预设值, 系统能自动调节电势( $E$ )达到设定值. 电化学池由一个饱和 Ag/AgCl 参比电极、一个 Pt 片对电极和一根金丝(中国贵研铂业股份有限公司, 直径 25  $\mu\text{m}$ , 纯度 99.999%)工作电极组成.

AB 胶购于上海康达化工厂. 氯金酸(上海试剂一厂), 氯化钾(北京化工厂), 盐酸(北京化工厂)

收稿日期: 2007-11-05.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20675077, 20735001)资助.

联系人简介: 张柏林, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事分子相互作用和识别、自组装膜与纳米图案加工研究.

E-mail: blzhang@ciac.jl.cn

均为分析纯试剂. 实验用水为超纯水(18.2 MΩ·cm, Millipore 公司, 美国).

## 1.2 Au 隧道结制备

首先, 将置于玻璃片上的金丝两端与外电路相连, 并用 AB 胶固定绝缘, 固化后用刀片将绝缘层割开一条小于 1 μm 宽的开口, 露出的部分金丝用于电化学腐蚀和沉积制备隧道结. 然后将玻璃片放入盛有 0.5 mol/L KCl 溶液的电化学池中, 金丝两端同时加上用于监控的交流电势(15 mV, 10 Hz)和用于腐蚀的直流电势(0.95 V). 当交流监控电流突然下降时, 程序会自动切断直流腐蚀电势, 这时形成一个大于隧穿间距的电极对. 将玻璃片取出, 用 Millipore 水彻底冲洗后放入盛有 0.1 mol/L 盐酸的另一个电化学池中, 去掉参比电极和对电极, 采用两电极体系, 将形成的电极对和它们之间的电解质溶液以及外电阻(100 kΩ)串连起来, 形成一个电压分配电路. 整个电路加上一个约 1.2 V 的直流偏压, 待隧道电流产生时逐渐降低偏压, 在隧道电流稳定时切断电压, 通常能够形成一个稳定的隧道结.

## 1.3 Au 隧道结的表征

由于隧道结间距小于 1 nm 很难采用扫描电子显微镜(SEM)来表征隧道间隙<sup>[11]</sup>. 许多理论和实验研究证实了具有原子尺度金属导线的量子电导现象<sup>[12]</sup>, 通过原子尺度金属导线的电导可以表示为

$$G = G_0 \sum_{i=1}^N T_i$$

式中,  $G_0 = 2e^2/h \approx 77.5 \mu\text{S} \approx 1/(12.9 \text{ k}\Omega)$ ,  $T_i$  是透射系数, 对于许多金属, 该值接近 1, 因此, 电导的改变呈现出量子电导( $G_0$ )整数倍的台阶变化. 通过量子线的电流是弹性的, 而最后一个平台一般被认为符合单原子结. 当移去最后一个原子时, 弹性电流将会变为隧穿电流, 形成隧道结. 隧道电流( $I$ )和间隙距离( $s$ )关系可用公式  $I \propto V \exp(-ks)$  表示, 式中  $V$  是偏压, 以单原子点结为距离零点,  $k$  是常数<sup>[13]</sup>. 根据  $I$ - $V$  数据可以粗略地计算出间距大小.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学方法制备 Au 隧道结的实验过程分析

2.1.1 Au 丝腐蚀过程 最初采用直流电化学腐蚀金丝, 同时用交流监控的方法制备 Au 电极对. 图 1 是绝缘层割开后暴露的 Au 丝在 0.5 mol/L KCl 溶液中的循环伏安曲线, 说明金丝已露出. 通过调节加在金电极上的  $E$ , 可以灵活地控制腐蚀的速率. 但是, 在最初的腐蚀过程中, 通过控制电化学电势腐蚀速率能够被调控得足够慢, 可经常观察到经过一段时间的腐蚀, 由于交流监控电流突然下降到几乎为零, 因此很难观察到量子电导台阶 [图 2(A)]. 这可能是由于来自金属线本身的机械应力造成的, 即使是极小的应力足以使只有纳米尺度的金属线完全断裂.

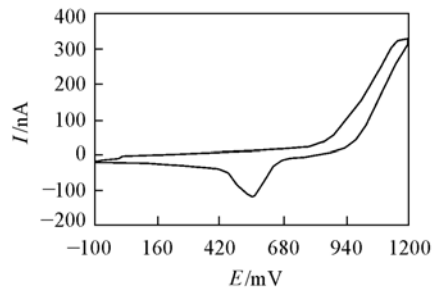


Fig. 1 Cyclic voltammogram of a thin Au wire in 0.5 mol/L KCl solution  
 $v = 100 \text{ mV/s}$ .

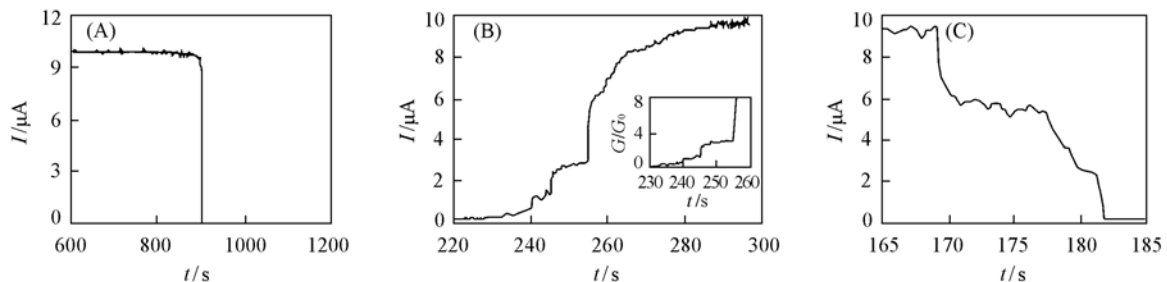


Fig. 2 Typical AC monitor current versus time curves during the dissolution(A, C) and deposition(B) processes

Inset of (B) shows the conductance( $G_0 = 2e^2/h$ ) changes with the increase of time.

2.1.2 Au 丝沉积过程 当 Au 丝断裂后, 在溶液中加入几滴 0.02 mol/L 的  $\text{HAuCl}_4$  溶液, 通过控制沉积电势, 溶液中的 Au 离子被沉积到电极表面. 由于最初的电极间隙较大, 溶液中离子电导所产生的交流监控电流很小, 随着沉积过程的进行, 交流监控电流由于隧穿而突然增加, 进入到了隧穿电导区, 最终两个电极形成了量子点结. 为了观察沉积过程, 调节沉积电势为平衡电势(0.8 V)附近的很小过电势( $<20$  mV), 而使沉积过程变得很慢. 图 2(B) 是沉积过程中交流监控电流随时间变化的曲线, 电流呈现出台阶式的增加过程, 在 200 ms 的时间分辨率下, 可以清晰地观察到量子线的量子电导台阶现象[图 2(B) 插图]. 这些电导平台表明两个金电极之间所形成的量子点结仅由少数几个原子组成. 当沉积结束后, 再调节  $E$  为腐蚀电势, 仍然是在平衡电势 0.8 V 附近缓慢腐蚀, 同样可以观察到台阶式的电流的下降过程[图 2(C)]. 这主要是由于在沉积过程中原子被逐个沉积, 所形成的量子点结没有机械应力的缘故.

上述过程表明, 通过仔细控制电极电势可以控制电化学腐蚀/沉积过程达到较高的水平. 因此, 当交流监控电流达到隧穿电导区时, 设定程序自动关闭腐蚀/沉积电势, 通常可以得到一个隧道结. 但是可观察到另外一个有趣的现象, 所形成隧道结的隧道电阻逐渐下降, 即隧道距离在逐渐减小[见图 3(A)]. 先形成量子点结, 然后结阻不断减小, 直至最后稳定. 可认为这种现象是溶液中 Au 离子造成的, 在隧道结的形成过程中, 随着比表面积的增加, 它的表面能也在逐渐增加, 因此电极附近的 Au 离子有沉积返回电极表面的倾向. 由于间隙的距离仅有几个单原子宽, 所以沉积几个金离子进入间隙足以使两个电极相接触而形成一个量子点结. 由于 Au 隧道结在转移过程中更易受到外界条件干扰而发生变化, 所以本文以 Au 量子线为例进一步研究了该过程. 图 3(B) 表明, 将得到的 Au 量子点结放入纯水中, 电导随时间的变化没有明显的改变, 再将点结放入含有金离子的电解质溶液中, 可观察到电导明显增加的现象. 上面的实验结果表明所作的分析是合理的.

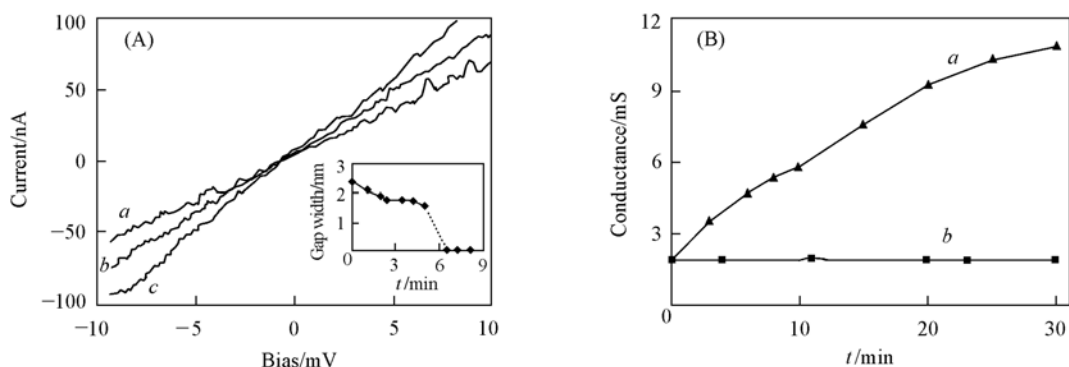


Fig. 3  $I$ - $V$  curves of Au tunnel gap with different time(A), dependence of conductance change of Au quantum wire on time in different solutions(B)

Inset of (A) shows the calculated gap width as a function of time. (A) a. 0 min, b. 1 min, c. 2 min;

(B) a. electrolyte solution, b. water.

## 2.2 定向电沉积法制备 Au 隧道结

首先将通过腐蚀直接制得的电极对取出来后用纯水彻底冲洗, 然后放入装有 0.1 mol/L 盐酸溶液的电解池中, 将电极对和它们之间的电解质溶液及串联的一个外电阻(100 k $\Omega$ )共同组成一个电压分配电路, 整个电路加一个约 1.2 V 的直流偏压, 最初, 由于间隙很大, 采用这个两电极系统, 所加的这个偏压被用于腐蚀 Au, 使得 Au 从一个电极(阳极)沉积到另一个电极(阴极)上. 因为腐蚀发生在整个阳极表面而沉积向阴极的尖端沉积(叫做定向沉积)<sup>[14]</sup>, 所以间隙距离逐渐减小, 随着距离的减小, 电极间的隧穿几率增加, 从而使间隙间电阻下

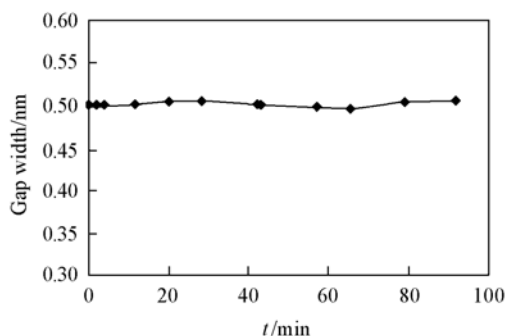


Fig. 4 Dependence of calculated gap width on time

降, 这样两个电极间所分得的电压也随之下降, 则自动地减慢了腐蚀和沉积的速度. 可发现, 当有明显的隧道电流出现时, 将偏压逐渐降低到一个低值 ( $< 50 \text{ mV}$ ), 隧道电流能够长时间保持稳定, 这主要是因为在此低的偏压下, 主要影响隧道电流的电化学电流被降低到一个极低的水平, 而电极间起作用的主要是隧道电流. 此时切断电路, 通常可以形成一个稳定的隧道结. 图 4 为所计算的隧道间隙距离对时间的曲线, 表明所形成的隧道结在溶液中可以长时间保持稳定, 图 4 中稍微的改变符合隧道结在溶液中的情况<sup>[14]</sup>.

综上所述, 对采用电化学方法制备溶液中 Au 隧道结的实验过程进行了系统的分析. 控制电化学腐蚀/沉积过程观察到了 Au 的量子电导台阶现象, 进一步通过实验分析了溶液中导致隧道结不稳定的主要原因, 并对制备过程进行了改进. 对于分子电子学、界面电化学和分子传感等具有重要意义.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] OUYANG Sheng-De(欧阳生德), YI Yuan-Ping(易院平), GENG Hua(耿华), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(5): 952—954
- [ 2 ] YAN Liu-Ming(严六明), JI Xiao-Bo(纪晓波), ZHU Su-Hua(朱素华), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(12): 2381—2384
- [ 3 ] Zhitenev N. B., Erbe A., Bao Z., *et al.*. Nanotechnology[J], 2005, **16**(4): 495—500
- [ 4 ] Xu B. Q., Tao N. J.. Science[J], 2003, **301**(5637): 1221—1223
- [ 5 ] Fuhrer M. S., Nygård J., Shih L., *et al.*. Science[J], 2000, **288**(5465): 494—497
- [ 6 ] Otsuka Y., Naitoh Y., Matsumoto T., *et al.*. Nanotechnology[J], 2004, **15**(11): 1639—1644
- [ 7 ] Böhler T., Grebing J., Mayer-Gindner A., *et al.*. Nanotechnology[J], 2004, **15**(7): S465—S471
- [ 8 ] Park H. K., Lim A. K. L., Alivisatos A. P., *et al.*. Applied Physics Letters[J], 1999, **75**(2): 301—303
- [ 9 ] Xiang J., Liu B., Liu B., *et al.*. Electrochemistry Communications[J], 2006, **8**(4): 577—580
- [ 10 ] Dong X. D., Xia Y., Zhang B. L., *et al.*. Nanotechnology[J], 2007, **18**(39): 395502
- [ 11 ] Boussaad S., Tao N. J.. Applied Physics Letters[J], 2002, **80**(13): 2398—2400
- [ 12 ] Xu B. Q., He H. X., Boussaad S., *et al.*. Electrochimica Acta[J], 2003, **48**(20—22): 3085—3091
- [ 13 ] Liu B., Xiang J., Tian J. H., *et al.*. Electrochimica Acta[J], 2005, **50**(15): 3041—3047
- [ 14 ] Boussaad S., Xu B. Q., Nagahara L. A., *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 2003, **118**(19): 8891—8897

## Process Investigation of the Electrochemical Fabrication of Au Tunnel Junction with Atomic-scale

DONG Xiao-Dong<sup>1,2</sup>, ZHANG Bai-Lin<sup>1,2\*</sup>, XIA Yong<sup>1,2</sup>, ZHU Guo-Yi<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** A stable Au tunnel junction was fabricated electrochemically with the thin gold wire and the process was investigated in details. It is found that Au tunnel junction is not easy to be obtained by direct electrochemical etching of Au wire due to the mechanical stress. However, it's easy to control the process of electrochemical deposition on a preformed Au electrode pair as well as its reverse process-etching with addition of chloroauric acid in solution. The existence of Au ions may cause somewhat instability of the junction, while in hydrochloric acid solution, the process is under control and the Au tunnel junction is stable.

**Keywords** Electrochemical fabrication; Quantum wire; Tunnel junction; Molecular electron device; Au

(Ed.: S, I)