

扫描探针显微镜 (SPM) 用于生物忆阻器的电荷存储和捕获能力表征

SPM-030

摘要：忆阻器是电阻、电容、电感之外的第四种电路基本元件，具有高速、非易失性、高集成度、兼具信息存储与计算功能等特点。本文采用天然蚕丝作为原材料，制备了一种具有低工作电压、高耐久性的丝素纳米纤维 (SNFs) 基生物忆阻器，并采用岛津扫描探针显微镜 SPM-9700HT 的动态模式、电流模式以及表面电势模式 (KPFM) 表征了 SNFs 薄膜的开关电压以及对注入电荷的捕获和存储行为。

关键词：扫描探针显微镜 SPM 电流模式 KPFM 生物忆阻器 开关特性 电荷捕获和存储行为

技术特点：

- ❖ SPM-9700HT 的电流模式和电势模式可方便表征丝素纳米纤维 (SNFs) 薄膜的表面电流分布和电势分布。
- ❖ 该方法可直观地反映 SNFs 薄膜的低电压开关特性以及持久的电荷捕获和存储行为。

忆阻器 (Memristor) 是电阻、电容、电感之外的第四种电路基本元件，具有高速、非易失性、高集成度、兼具信息存储与计算功能等特点，在数据存储、逻辑运算、神经形态计算等应用中显示出巨大的潜力。然而，目前忆阻器的工作电压或功耗相对较高，为了构筑低电压的忆阻器，研究者普遍采用减小忆阻功能层的厚度或改善其介电性能的方式。比如采用机械剥离、化学气相沉积 (CVD)、聚焦离子束 (FIB) 等方法制备超薄功能层，然而这些方法条件苛刻、过程复杂，不适用于聚合物，尤其是生物材料。此外，天然生物材料的介电常数通常较低，复合其他导电材料 (如碳点和金属颗粒) 虽可改善其忆阻性

能，但影响了器件的生物相容性与生物降解性。因此，制备低电压、高耐久、可降解、可运算的生物基忆阻功能层仍然是一个挑战。

本文采用天然蚕丝作为原材料，制备了一种具有低工作电压、高耐久性，且能够实现基本图像记忆和逻辑运算功能的丝素纳米纤维 (SNFs) 基生物忆阻器。为了探究该 SNFs 薄膜的开关电压以及对注入电荷的捕获和存储行为，本文采用岛津扫描探针显微镜 SPM-9700HT 的动态模式、电流模式以及表面电势模式 (KPFM) 分别对 SNFs 薄膜进行了表面形貌、电流分布以及电势分布进行了表征，直观反映了 SNFs 薄膜的低电压以及高耐久性等特点。

实验部分

1.1 仪器

岛津扫描探针显微镜 SPM-9700HT



图 1 扫描探针显微镜 SPM-9700HT

1.2 分析条件

功能模式： 电流模式、电势模式

扫描环境： 大气环境

探针： 弹性系数 2.8 N/m

扫描范围： $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$

1.3 样品

通过自上而下的方法剥离天然蚕丝制备均匀的丝素纳米纤维 (SNFs) (图 2), 利用 TEMPO/NaBr/NaClO 溶剂体系氧化丝素蛋白官能团, 制备出均匀的 SNFs 悬浮液。随后, 采用刷涂法在以聚酯薄膜 (PET) 为基底的氧化铟锡 (ITO) 电极上制备纳米级 SNFs 忆阻功能层, 最后通过蒸发顶电极 (Ag) 制备 SNFs 基生物忆阻器。

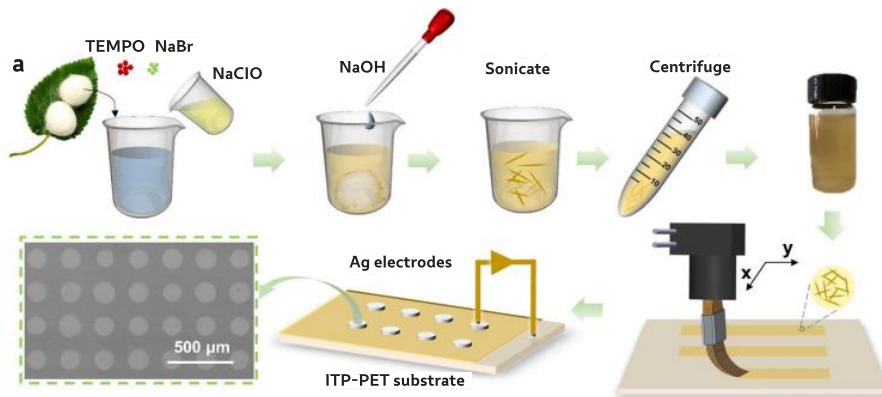


图 2 超薄 SNFs 基生物忆阻器的制备流程示意图

1.4 测试过程

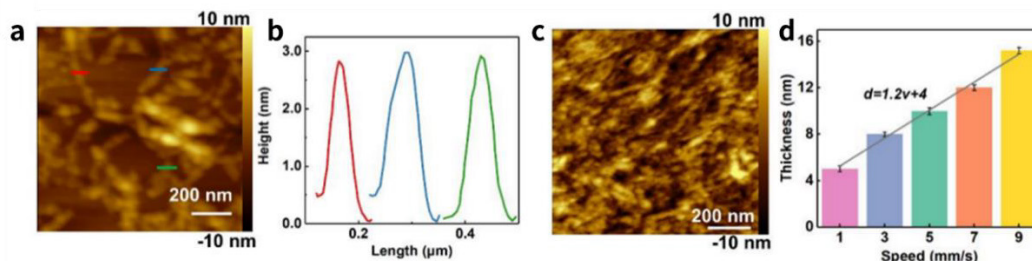
将薄膜样品分别用导电胶固定在不锈钢样品台上, 采用岛津扫描探针显微镜 SPM-9700HT 分别进行动态模式、电流模式以及电势模式测试。

■ 结果与讨论

2.1 形貌及开关特性表征

由于 SNFs 基忆阻器的忆阻性能强烈地依赖于 SNFs 层的形态和厚度, 采用岛津扫描探针显微镜 SPM-9700HT 对 SNFs 薄膜的形貌和厚度进行了表征。图 3 (a-b) 显示, 所制备的 SNFs 记忆层厚度约为 3 nm, 宽度约为 65 nm, 且 SNFs 记忆层厚度随着刷涂速度的增加而增加 (图 3d), 均匀性也随着涂刷速度的增加而提高。以 3 mm/s 的刷涂速度为例, 得到的薄膜形貌致密, 其表面粗糙度的均方根 (RMS) 为 2.63 nm (图 3c)。

此外, 通过岛津 SPM-9700HT 表征了器件在低开关电压下的局部开关行为 (图 3e)。在初始状态 (0 V), 只有少量的导电点。当在针尖施加 0.2 V 电压时, 电流图像清晰地显示了 $500 \times 500\ \text{nm}^2$ 扫描区域内的局部导电点。随后, 在尖端原位施加 -0.2 V 电压, 局部导通点逐渐消失, 表示复位过程。直到 0.2 V 的电压再次施加到相同的区域, 它返回到低电阻态。这些都直接反映了基于 SNFs 的忆阻器电阻状态的变化, 可以认为是“读”、“写”、“擦除”、“重写”的过程。证明了 SNFs 忆阻器可以在低工作电压下进行开关。



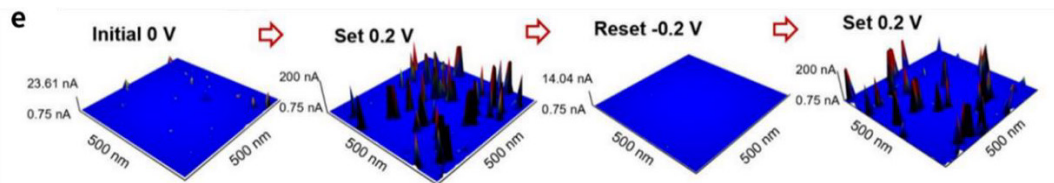


图3 (a)SNFs的SPM图像，(b)SNFs的高度曲线如图(a)所示，(c)刷涂速度为3 mm/s时SNFs薄膜SPM图像，(d)刷涂速度与SNFs薄膜厚度的关系，(e)忆阻器在初始、低阻和高阻状态下的SPM电流图像。

2.2 电荷捕获和存储行为表征

利用SPM的表面电势(KPFM)模式研究了SNFs的电荷捕获/存储行为。先用SPM的电流模式分别在负(-3 V)和正(3 V)电压下扫描两种不同的 $1 \mu\text{m}^2$ 方形SNFs膜，以注入载流子。因此，与其他未扫描区域相比，形成了一个低势区和一个高势区。随后，扫描覆盖上述扫描区域的 $10 \mu\text{m}^2$ 的正方形区域，在KPFM模式下原位测量表面电位。在0 min时，电子注入区电位下降0.30 V，空穴注入区电位上升0.37 V(图4b)。需要注意的是，与再生丝素(RSF)薄膜相比，SNFs薄膜在电子注入后的电位变化更大(图4a)，说明SNFs的载流子捕获能力更强，这可能是SNFs基忆阻器的工作电压较低的原因之一。此外，随着时间的推移，180 min后70%的初始捕获空穴仍然存在，高于捕获电子(40%)，这表明空穴被捕获在SNFs层的更深层(图4b)，这可能是由于SNFs中羧基含量的添加。

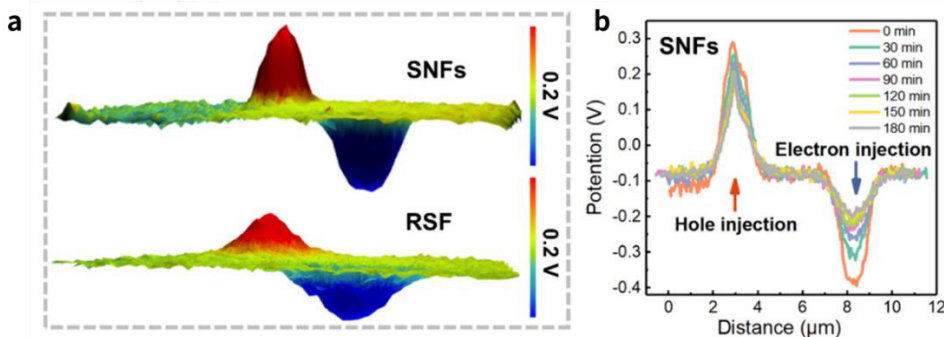


图4 (a) SNFs薄膜和RSF薄膜在0 min时的表面电位图像。(b) 选择的SNFs薄膜截面注入载流子后不同时间的电位数据图

■ 结论

本文依次采用岛津SPM的动态模式表征了SNFs薄膜的表面形貌和厚度，采用电流模式表征了SNFs薄膜的电流开关特性，采用表面电势模式表征了SNFs薄膜样品对注入电荷的捕获和存储行为。实验结果表明SNFs忆阻器可以在低工作电压下进行开关工作，且载流子捕获能力以及存储能力较常规的再生丝素(RSF)薄膜更强。

以上内容来源于以下文章

[1] Yi Zhang, Suna Fan et al., Intrinsically Ionic Conductive Nanofibrils for Ultra-thin Bio-memristor with Low Operating Voltage [J], Science China Materials, 65(11), 2022, 3096-3104.

岛津应用云

