

# 以 Ni-DNA 製作憶阻性元件

學生：宋慶峰

指導教授：簡紋濱

國立交通大學電子物理研究所碩士班

## 摘要

DNA 是一種長度可調的一維奈米材料，直徑為 2 奈米，長度則可達數微米的天然奈米線。為了增加 DNA 導電性，將 Ni 離子螯合於 DNA 奈米線中。本實驗中，以電子束微影與熱蒸鍍技術製成間距約為 100 奈米的空電極，再利用 DNA 硫金鍵自組裝或電泳的方式，將 Ni-DNA 置於電極中間製成元件，即可兩點量測 Ni-DNA 奈米線的電性傳輸。

由於 Ni-DNA 中 Ni 離子的氧化還原反應，在電壓掃描過程中會有負微分電阻(NDR)以及遲滯現象的發生，且氧化還原峰值大小及電壓與掃描速率有關。因為負微分電阻的特性，可讓 Ni-DNA 奈米線設計成為憶阻性元件。

將 Ni-DNA 奈米線當作記憶體材料使用時，可透過輸入電壓讀取不同  $\text{Ni}^{2+}$  與  $\text{Ni}^{3+}$  濃度比例下輸出電流的非對稱性，判別 Ni-DNA 中氧化還原狀態。並在交流與直流讀取方式比較下，發現直流讀取方式可讓狀態維持更久。另外，還可以控制不同的偏壓寫入時間，用直流讀取方式觀察出多種可分辨狀態，利用這些機制便可將元件設計成多重狀態的記憶體使用。

# Fabrication of memristive devices by using Ni-DNA

Student : Ching-Feng Sung

Advisor : Prof. Wen-Bin Jian

Institute of Electrophysics  
National Chiao Tung University

## Abstract

DNA is one of the most promising quasi-one-dimensional nanomaterials because of its adjustable length and self-assembly properties. In order to increase the intrinsic conductivity of DNA, DNA is chelated with Ni ions. In this work, the Ti/Au electrodes were deposited and patterned on the substrate by standard electron-beam lithography and thermal evaporation. Moreover, we immobilize Ni-DNA on the gold electrode surface of device by using DNA self-assembled monolayer (SAM) or electrophoretic placement. In these measurements, current flowing through the Ni-DNA was measured when the bias voltage was supplied on the two gold electrodes.

*I-V* curves show obviously a hysteretic loop and a feature of negative differential resistance (NDR) that indicates the emergence of a memristive system. In our previous studies, we verified that the NDR effect is attributed to the redox reaction between  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{3+}$  within the DNA base pairs.

Ni-DNA nanowires are further used to demonstrate the application of memory devices. The memory device can be set by either positive or negative writing, and it can be read by current at a constant bias voltage across the pair electrodes. In addition, the polarized states remain longer in time under the DC reading in comparison with the AC reading.

The multiple state of the Ni-DNA device is possibly attributed to a different ratio between  $\text{Ni}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions in Ni-DNA nanowires for different writing time. If the writing time and the writing process are precisely controlled, the Ni-DNA memory device can be operated at multiple states.

## 致謝

時光匆匆，兩年的碩士生涯就要在這時畫上句點了。兩年的時間說長不長，說短也不短，不僅使我知識方面充實了許多，也讓我的人生有了不同的轉捩點。認識了很多人，學到了許多事，更經歷了許多的喜怒哀樂，比起大學生的生活，會覺得自己的人生充實了許多。

首先要謝謝指導教授簡紋濱教授，提供了我這麼好的環境以及耐心的教導，使我在研究上能夠如此順利。再來就是我的小老闆邱紹謙博士，能不惜辛苦把我訓練能夠自力更生，在邱博身上學到了非常多知識及技術。還要謝謝講話幽默的彥甫學長，吃飯配數據的聖璽學長以及認真工作的秀靜學姐，靠這幾位大哥大姐撐起整個實驗室。還有已畢業的明明、珮晴、凱力及凱迪，在我還是小碩一時受你們的照顧了。再來是同窗的戰友，說話犀利朋友又很正的政杰、常常南北奔波又爆肝做實驗的宥勳、偷偷送巧克力又追不上的奕均、很會用魔術把妹的帥哥威佐、兩年始終專情如一卻得不到的柏翰、嘴砲功力一流的歐風型男承芳以及沉默寡言始終很無奈的真旭，碩士生涯有你們一同打拼及奮鬥，讓實驗室生活變得很精彩。最後就是碩一的學弟了，首先要感謝小賴博士整天跟我嘴砲，還有常令我無言的徒弟逸舜在實驗上幫了我很多忙，而受萬人景仰的瑪蘭始終是我膜拜的神，八塊肌把妹高手小猴子是我學習的對象，帥氣又把妹無往不利的阿緊、喜歡偷聞女生髮香的瑞文、動不動就語出驚人的喬弼以及常常被承芳使喚的威宇，你們這一批新血的注入，使得實驗室生氣蓬勃許多，為大家製造了許多的歡笑，也讓我覺得上班變得有趣許多。

還得謝謝我的爸媽以及朋友們的支持，還有那些曾經幫助過我的人，尤其是妳讓我成長了許多，為我製造了很多美好的回憶。回想起整個碩士生涯，只能說我很幸運，經過幾番波折才來到這邊，進到這實驗室接手的題目進展也很順利，跟同學也相處得很融洽。大家不僅順順利利的畢業了，也找到了不錯的工作，未來的路還很長，我們一起努力吧，加油！

# 目錄

摘要 .....	I
英文目錄 .....	II
致謝 .....	III
目錄 .....	IV
圖目錄 .....	VI
第一章 緒論 .....	1
1.1 奈米元件 .....	1
1.2 DNA 奈米線 .....	1
參考文獻 .....	2
第二章 文獻回顧與動機 .....	3
2.1 DNA 基本特性 .....	3
2.2 DNA 的電荷傳輸機制及導電性 .....	4
2.3 M-DNA .....	6
2.4 Ni-DNA 電荷傳輸特性 .....	8
2.5 金屬離子氧化還原反應產生 NDR 效應 .....	11
2.5.1 鐵蛋白酶的 NDR 效應 .....	11
2.5.2 Ni-DNA 的 NDR 特性 .....	12
2.6 憶阻性系統 .....	13
2.7 研究動機 .....	14
參考文獻 .....	15
第三章 理論 .....	17
3.1 氧化還原原理 .....	17
3.2 憶阻器與憶阻性系統 .....	17
3.3 Ni-DNA 憶阻性元件模型 .....	21
參考文獻 .....	24
第四章 實驗 .....	25
4.1 Ni-DNA 奈米線的製備 .....	25
4.2 製程儀器與技術 .....	25
4.2.1 掃描式電子顯微鏡 .....	25
4.2.2 電子束微影技術 .....	26
4.2.3 熱蒸鍍系統 .....	26
4.3 奈米元件製備方法 .....	27
4.3.1 電子束微影製程流程 .....	27
4.3.2 電泳技術-平面式 Ni-DNA .....	29
4.3.3 橋式鍵結技術-直立式 Ni-DNA .....	29
4.4 量測系統 .....	30

4.4.1 室溫電性量測系統 .....	30
4.4.2 高頻量測系統 .....	31
第五章 結果與討論 .....	33
5.1 Ni-DNA 結構以及元件構造 .....	33
5.2 Ni 離子氧化還原及電荷傳輸 .....	34
5.3 掃描速率的影響分析 .....	36
5.4 狀態判別及操作方式 .....	37
5.5 高頻交流讀取 .....	38
5.6 直流定電壓讀取 .....	40
5.6.1 電壓選擇 .....	40
5.6.2 方型波或梯型波的選擇 .....	41
5.7 Ni-DNA 憶阻性元件的多重狀態操作 .....	42
5.8 平面式 Ni-DNA 憶阻性元件數據比較 .....	44
5.8.1 元件構造 .....	44
5.8.2 Ni 離子氧化還原反應 .....	45
5.8.3 交流讀取波形選擇 .....	46
5.8.4 狀態判別及操作方式 .....	47
5.8.5 電極間距不同所造成的影響 .....	48
5.8.6 高頻交流讀取 .....	49
參考文獻 .....	50
第六章 結論 .....	51

## 圖目錄

圖 1.2 以 Ag 原子自組裝至 DNA 上.....	1
圖 2.1 (a)DNA 結構圖[1] (b)4 種鹼基結構 (c)C-G 鹼基對及 A-T 鹼基對。.....	3
圖 2.2.1 (a) $\pi$ - $\pi$ 堆疊[2] (b)兩個 P 軌域形成一個 $\pi$ 鍵 (c)DNA 中的 $P_z$ 軌域。 .4	
圖 2.2.2 thymus-DNA 對溫度的關係[3]。表 2 各種 DNA 活化能及電阻率[3]。 .5	
圖 2.3.1 (a)金屬螯合示意圖[4] (b)鹼基對中金屬離子位置[4].....	6
圖 2.3.2 (a)Zn-DNA 結構圖[5] (b) 能隙差別, (i)與(ii)分別為 A-form DNA 鹼基對的俯視圖及側視圖, (iii)與(iv)則為 Zn-DNA[5] .....	7
圖 2.4.1 (a)ssDNA 與 Ni-ssDNA 氧化還原反應圖 (b)雙股 DNA 與雙股 Ni-DNA 氧化還原反應圖[6] .....	8
圖 2.4.2 Native DNA 與 Ni-DNA 的 IV 特性比較 [7].....	9
圖 2.4.3 分別為(a)空電極 (b)native-DNA 修飾電極 (c)Ni-DNA 修飾電極 (d)Ni-DNA 修飾電極於 EDTA 處理後 的氧化還原 CV 圖[7].....	9
圖 2.4.4 (a)模擬鹼基對不匹配對位能障的影響(b)位能障與電阻的關係圖[6] .....	10
圖 2.5.1 (a)0 到+10 伏特 CV 圖 (b) 連續兩次 0 到+10 伏特 CV 圖 (c) 連續兩次 0 到-10 伏特 CV 圖 (d)全範圍掃描(0 到+10 到 0 到-10 到 0 伏特)CV 圖[8] .....	11
圖 2.5.2 (a)0 到+10 伏特 CV 圖 (b) 連續三次 0 到+10 伏特 CV 圖 (c) 連續三次 0 到-10 伏特 CV 圖 (d)全範圍掃描(-10 到 0 到+10 到 0 到-10 伏特)CV 圖[11] .....	12
圖 2.6.1 (a)憶阻器元件等效電路 (b)電壓-電流特性[12].....	13
圖 2.6.2 (a)非線性離子漂移憶阻性系統 (b)Pt-TiO <sub>2-x</sub> -Pt 元件 I-V 特性[12].....	14
圖 3.3 (a)數學模型示意圖 (b) Ni <sup>3+</sup> 及 Ni <sup>2+</sup> 電阻 (c) Ni <sup>3+</sup> 濃度分佈。 .....	21
圖 4.3.1 電子束微影流程圖 .....	27
圖 4.3.2 (a)佈好黃光電極的基板 (b)電極 SEM 影像 (c)空電極背景訊號 .....	27
圖 4.3.3 (a)電泳法示意圖 (b)橋式鍵結示意圖 .....	30
圖 4.4.1 室溫探針量測盒 .....	30
圖 4.4.2 Keithley 6517b .....	31
圖 4.4.3 33522A 波型產生器 .....	31
圖 4.4.4 SR570 低雜訊前置放大器 .....	31
圖 5.1 (a)Ni-DNA 結構示意圖 (b) 螢光光譜分析(lane 1: native-DNA, lane 2: Ni-DNA, lane 3: Ni-DNA 經過 EDTA 反應後) (c)AFM 地貌構造及元件結構立體圖.....	33
圖 5.2 (a)背景訊號、本質 DNA 及 Ni-DNA 循環電壓掃描訊號比較.....	34
(b)循環電壓掃描迴圈中 Ni 離子氧化還原反應過程 .....	34
圖 5.3 (a)不同頻率循環電壓掃描迴圈 (b)氧化還原峰值電位 (c)氧化還原峰值電流 (d) $\Delta I_{V=0}$ 對掃描速率作圖 .....	36
圖 5.4 寫入、讀取及擦去操作狀態判別 .....	37
圖 5.5 (a)輸入 sin 波訊號 (b)輸出電流週期歸一後的比較 (c)各頻率輸出電流非對稱性比較 (d)各頻率輸出電流相位差 (e)連續讀取非對稱性保持時間 .....	38

圖 5.6.1 (a)直流電讀取電流對時間作圖 (b)圖(a)中電流穩定後的放大圖 (c)非對稱性比較 .....	40
圖 5.6.2 方波與梯形波讀取比較 .....	41
圖 5.7.1 (a)輸入電壓(藍色為正偏壓寫入，紅色為負偏壓寫入) (b)輸出電流 .....	42
圖 5.7.2 (a)不同寫入時間正偏壓讀取 (b)不同寫入時間負偏壓讀取 .....	43
(c)圖(a)中 340 秒時電流值 (d)圖(b)中 340 秒時電流值 .....	43
圖 5.8.1 (a)螢光光譜分析(lane 1 : native-DNA , lane 2 : Ni-DNA , lane 3 : Ni-DNA 經過 EDTA 反應後) (b)電極 SEM 以及電泳示意圖 (c)AFM 影像 (d)元件結構示意圖	44
圖 5.8.2 背景以及 Ni-DNA 循環電壓掃描訊號 .....	45
圖 5.8.3 方波與 sin 波讀取比較 .....	46
圖 5.8.4 (a)操作輸入波型 (b)狀態讀取電流變化 (c)電流變化對電壓作圖 (d)連續讀取以及間格讀取的狀態保持時間 .....	47
圖 5.8.5 (a)循環電壓掃描迴圈比較 (b)氧化還原電流峰值比較 (c)I 在 t=0 時的電流差 .....	48
圖 5.8.6 (a)電流值差異 (b)對稱性差異 (c)各頻率峰值電流大小差異 (d)各頻率輸出電流非對稱性比較 .....	49



# 第一章 緒論

## 1.1 奈米元件

隨著科技的發展，人們對科技元件的需求量越來越大，為了達到成本的降低以及生產密度的提高，以滿足生活的需求，新一代的科技元件尺寸是越做越小。尺寸的縮小不僅可以讓成本及空間大幅減少，而且可以提高生產密度，但是相對的技術上的突破卻很容易遇到瓶頸，由於小尺度的元件製造技術伴隨著周邊製程及設備的技術演進，因此有時往往有很好的想法卻因為技術受限而無法達成。

## 1.2 DNA 奈米線

典型的奈米線的縱橫比在 1000 以上，因此它們通常被稱為一維材料，大部分的奈米線都是由人工製造，如 VLS 合成法 (Vapor-Liquid-Solid)，但奈米線製備方式往往受到技術及設備的限制，相較之下，DNA 的直徑 2 奈米，長度可達數微米，可謂優良的天然奈米線，要如何好好利用此天然優勢，可能為未來奈米線發展的焦點。但由於 DNA 導電效果不如一般金屬奈米線，因此有人是以 DNA 為模板，利用金屬離子與 DNA 磷酸骨幹之間的自組裝[1]，原理類似電鍍的方式，來製造金屬奈米線。如圖 1.2 所示。

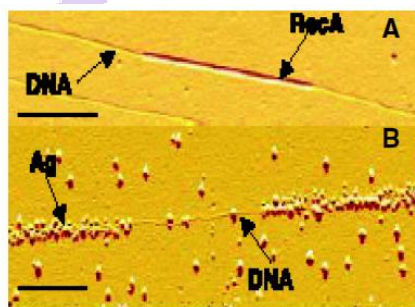


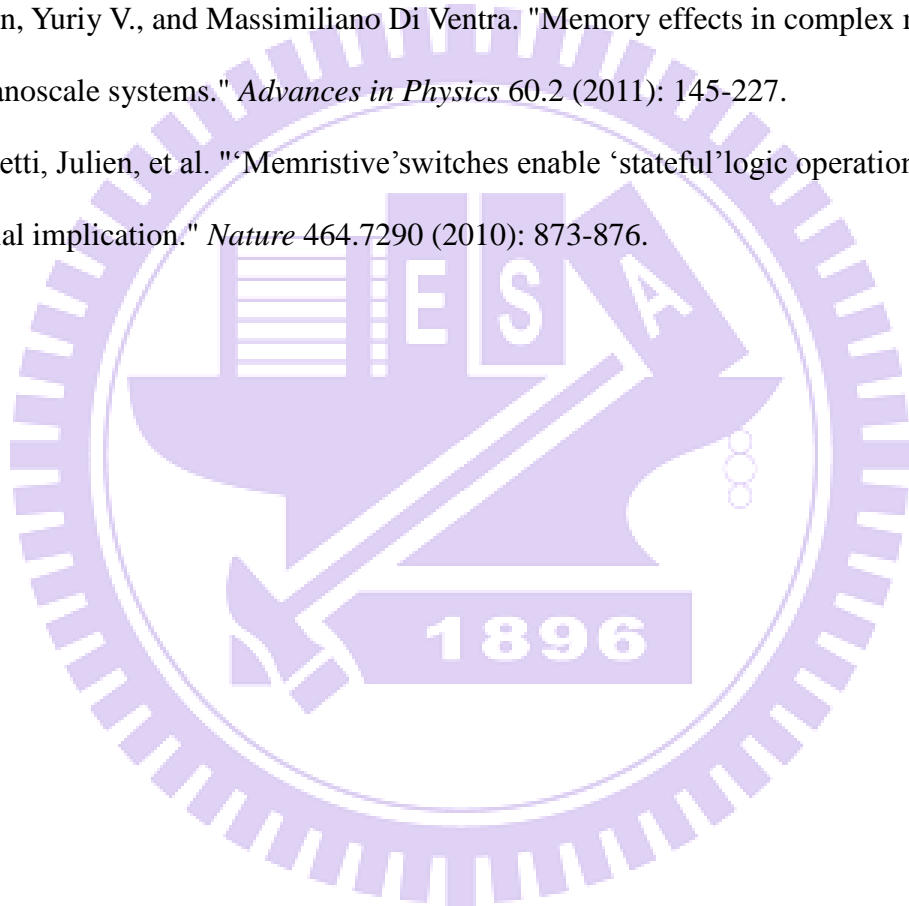
圖 1.2 以 Ag 原子自組裝至 DNA 上

但這種方式會把奈米線的直徑變大，於是後來有人發現可以藉由螯合二價金屬離子也可以解決導電性問題[2]，因此我們選用了  $\text{Ni}^{2+}$  離子來製備金屬 DNA 奈米線，並利用簡單的兩點量測及自組裝特性[3]製備元件，深入量測其電性反應以及設計成記憶體[4]、邏輯閘等應用[5]。



## 參考文獻

- [1]. Gu, Qun, et al. "DNA nanowire fabrication." *Nanotechnology* 17.1 (2006)
- [2]. Aich, Palok, et al. "M-DNA: a complex between divalent metal ions and DNA which behaves as a molecular wire." *Journal of molecular biology* 294.2 (1999): 477-485.
- [3]. Hwang, J. S., S. W. Hwang, and D. Ahn. "Electrical conduction measurement of thiol modified DNA molecules." *Superlattices and microstructures* 34.3 (2003): 433-438.
- [4]. Pershin, Yuriy V., and Massimiliano Di Ventra. "Memory effects in complex materials and nanoscale systems." *Advances in Physics* 60.2 (2011): 145-227.
- [5]. Borghetti, Julien, et al. "Memristive switches enable 'stateful' logic operations via material implication." *Nature* 464.7290 (2010): 873-876.



## 第二章 文獻回顧與動機

DNA 在研究領域中通常以生物的遺傳因子做為樣品，因為複雜的結構，因此大部分的研究幾乎都在解開 DNA 序列中的基因密碼，至於將 DNA 做為材料，受限於許多問題，由於 DNA 的奈米尺度很小且具可撓性，是一種天然優良的奈米線，順應現在元件製造的小體積化趨勢，非常具有競爭的優勢。但是，DNA 這種高分子材料，不像一般材料單純，因此也萌生許多缺點，例如做為電子元件材料，其導電性不佳為一大堪憂，因此本章將回顧之前研究 DNA 做為導體材料的文獻以及改進及修補的方法。

### 2.1 DNA 基本特性

一般奈米線材料線寬大部分為數十至數百奈米，相較之下 DNA 可達 2 奈米，遠小於其他一般奈米線，但是組成結構卻較複雜於其他奈米線。

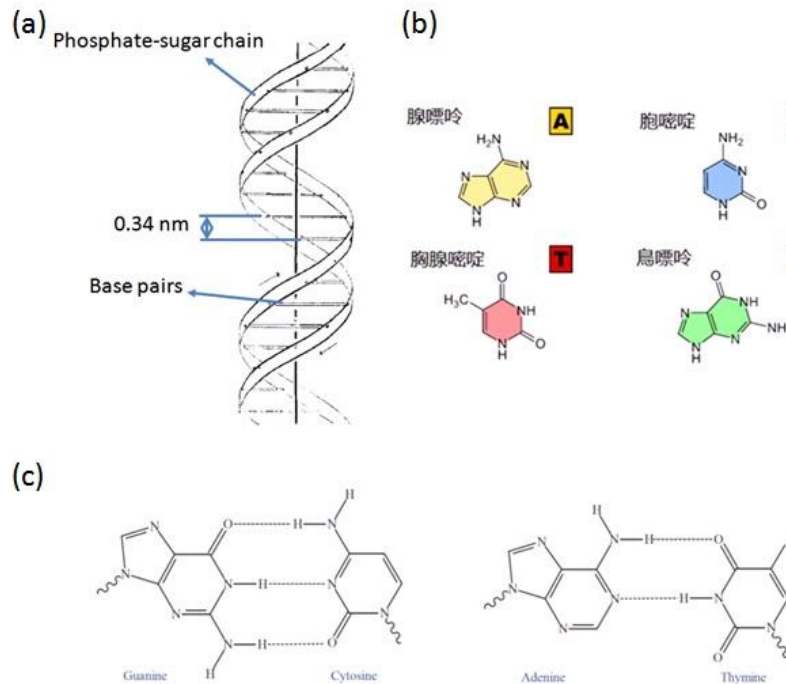


圖 2.1 (a)DNA 結構圖[1] (b)4 種鹼基結構 (c)C-G 鹼基對及 A-T 鹼基對。

1953 年，Jamer Watson 和 Francis Crick 參考 Rosalind Franklin 在 1952 年拍下了 DNA 的 X 光晶體繞射圖的結果，得知此結果初步推測雙股螺旋的 DNA 由兩股核苷酸鏈以及 4 種鹼基 A、T、C、G 所組成如圖 2.1(a)與(b)[1]，加上後來 Jamer Watson 發現當使用 2 個氫鍵連接 A 和 T 鹼基時，和用 3 個氫鍵連接 C 和 G 鹼基時，有相同的

形狀如圖 2.1(c)所示[2]，於是 Jamer Watson 隨後便建構出雙股螺旋 DNA 的 3D 立體構造圖如圖 2.1(a)結構[1]。DNA 分子即由二條互相平行的核苷酸鏈作螺旋狀旋轉而成，並且螺旋的方向延著同一軸，每股長鏈是由許多核苷酸連接而成，核苷酸的連接方式是以一個核苷酸之五碳糖的第 5 個碳上磷酸根與其相鄰核苷酸五碳糖上第 3 個碳相連，依次連成一長鏈。兩股長鏈的核苷酸排列方向相反：一股為 5→3' 另一股為 3→5'。模型指出兩股之間的距離為 2 奈米，兩股旋轉一圈的距離為 34 奈米(包含了 10 對鹼基對)，鹼基對與鹼基對相隔的距離為 0.34 奈米。

此結構不僅讓 Jamer Watson 和 Francis Crick 獲得 1962 年獲得諾貝爾生理醫學獎，也引起了 50 年來的生物科技大革命。

## 2.2 DNA 的電荷傳輸機制及導電性

由於 DNA 複雜的結構，使得在電荷傳輸方面受限於某些條件，這些條件大大的影響了 DNA 本身內部的導電性。

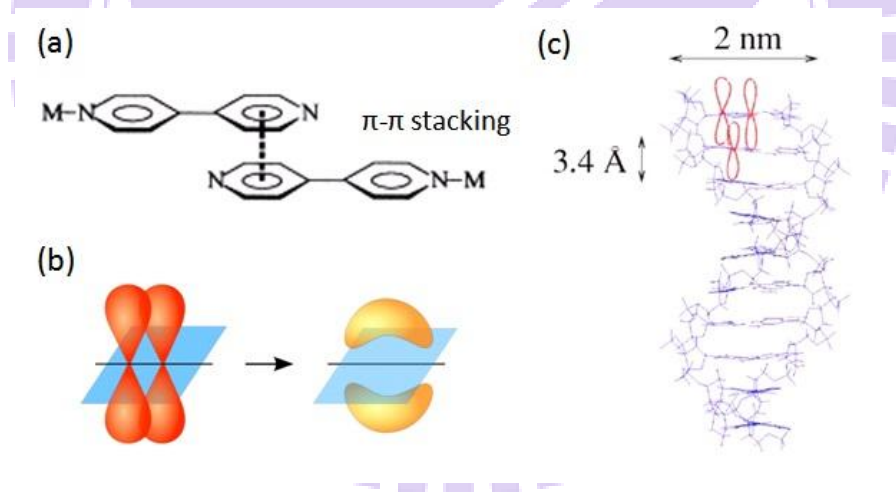


圖 2.2.1 (a)  $\pi$ - $\pi$  堆疊[2] (b) 兩個 P 軌域形成一個  $\pi$  鍵 (c) DNA 中的  $P_z$  軌域。

DNA 的奈米尺度只有直徑 2 奈米，是一種天然的分子奈米線，DNA 的核苷酸成分中有類似苯環的平面結構，這些鹼基對形成適當的堆疊型態時，也就是所謂的  $\pi$ - $\pi$  堆疊，如圖 2.2.1 (a)[2]，此時相鄰鹼基對之間會形成特殊的共軛雙鍵系統，類似圖 2.2.1 (b)，並且垂直苯環平面的  $P_z$  電子軌域會互相重疊形成混合軌域，此混成軌域可改善局域化的缺點。DNA 內部鹼基對在連續的  $\pi$ - $\pi$  堆疊以及混成軌域的形成後，像給電子創造一個傳輸通道一般，使得電子可以透過此軌域延著 DNA 長鏈的方向移動。

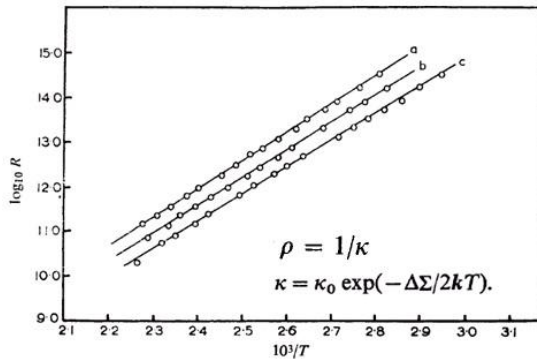


圖 2.2.2 thymus-DNA 對溫度的關係[3]。

TABLE I.—DATA FOR DRY NUCLEIC ACID

sample	$\Delta\Sigma$ , eV	$10^{-11} \rho_{400}$ , $\Omega$ cm	$\log_{10} \kappa_0 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$
thymus DNA no. 1	2.37	5.62	
no. 2	2.43	7.08	
no. 3	2.35	3.63	
no. 4	2.31	3.24	
no. 5	2.31	3.24	
no. 5a	2.44	4.17	
mean of above	2.38	4.57	3.31
wh. germ DNA	2.47	4.67	3.86
penicillum DNA	2.39	1.51	3.84
h. sperm DNA	2.44	67.6	2.61
yeast RNA	2.42	3.02	3.73

表 2 各種 DNA 活化能及電阻率[3]。

自然界的 DNA 序列通常是不具週期性的。非週期性的系統往往會因為局域化現象(Anderson localization)而不易導電，導致 DNA 分子是否具有導電性仍備受爭議。1962 年 D. D. ELEY 及 D. I. SPIVEY 的研究，將 thymus-DNA 其他不同種的 DNA 比較電阻率及能隙，發現特性大約一致[3]。結果指出在乾燥下的環境中，量測電阻隨溫度的變化並算出電導率，最後推出在 300 °C 時的電阻率(Specific resistivity)大概  $5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ，而能隙(Energy gap)約為  $2.42 \pm 0.05 \text{ eV}$ [3]，從電阻-溫度變化圖可發現溫度越高，DNA 電阻越小，且能隙為半導體的能隙範圍，故推測 DNA 可能具有類似半導體的特性，但電阻率卻比一般半導體大，導電性較差，故要把 DNA 真的當半導體來使用的話，尚有一些導電性方面的缺點需要改善。

## 2.3 M-DNA

已知 DNA 的導電性不佳原因後，便可藉由不同的方法去修補此缺陷，其中被發現較有效且廣泛應用的方法為摻雜金屬離子於 DNA 中增加導電性。

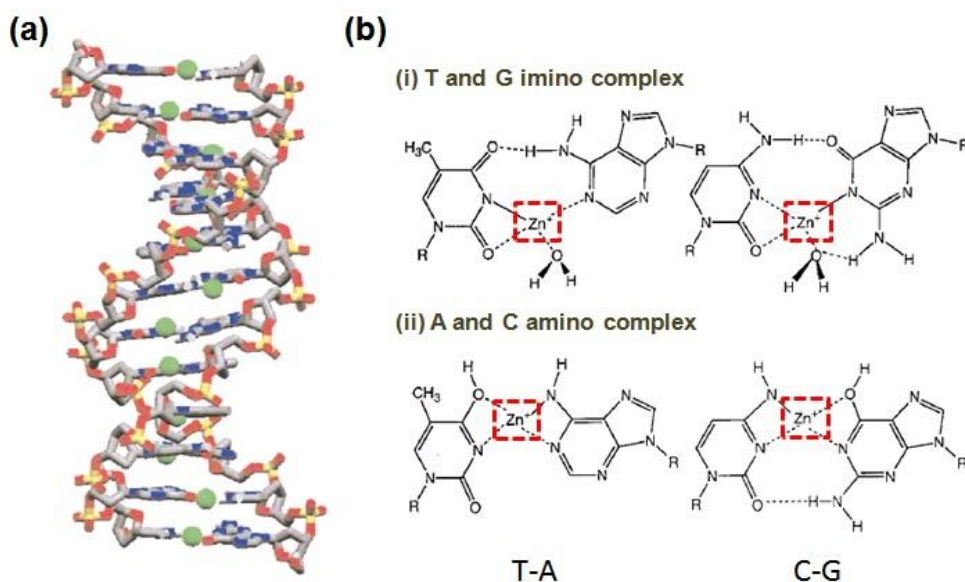


圖 2.3.1 (a)金屬螯合示意圖[4] (b)鹼基對中金屬離子位置[4]

由於天然的 DNA 結構通常排列並非像一般晶體結構有完美的週期性，故在電荷的傳輸過程中出現局域化的現象，為導致天然 DNA 導電性不佳的原因。因此參考先前的文獻，將金屬離子螯合於鹼基對中，來增加天然 DNA 的導電性。

M-DNA 為 Metallic-DNA 縮寫，合成方式為在特定的 pH 值條件下(大於 8.0)，二價的金屬離子容易取代鹼基對中的氨基或亞氨基的質子，與鹼基對螯合成為 M-DNA，螯合的過程中可透過 pH 值的下降，推測為鹼基對中所釋放的質子被二價金屬離所取代的所造成。金屬離子螯合的 DNA 架構如圖 2.3.1 (a)所示，二價金屬離子螯合的位置大概於鹼基對的中間，圖中綠色的圓球代表二價金屬離子，藍色棒狀結構為鹼基對，紅色棒狀結構則為磷酸糖組成的長鏈[4]。

二價金屬離子在鹼基對中的鍵結方式分為兩種如圖 2.3.1 (b)，取代 T 和 G 的中亞胺基(—NH)質子(圖 2.3.1(b)(i))，或者取代 A 和 C 的氨基(—NH<sub>2</sub>)質子並與 T 和 G 形成烯醇式互變異構體(圖 2.3.1(b)(ii))[4]。這兩種鍵結方式需要在鹼基對匹配的狀況下才能螯合，若是鹼基對不匹配，則二價金屬離子便螯合不上去。金屬螯合 DMA 其特

性已經類似導體，因此，M-DNA 的行為作為分子導線，並且可能是操縱以製備自組裝的電子電路。

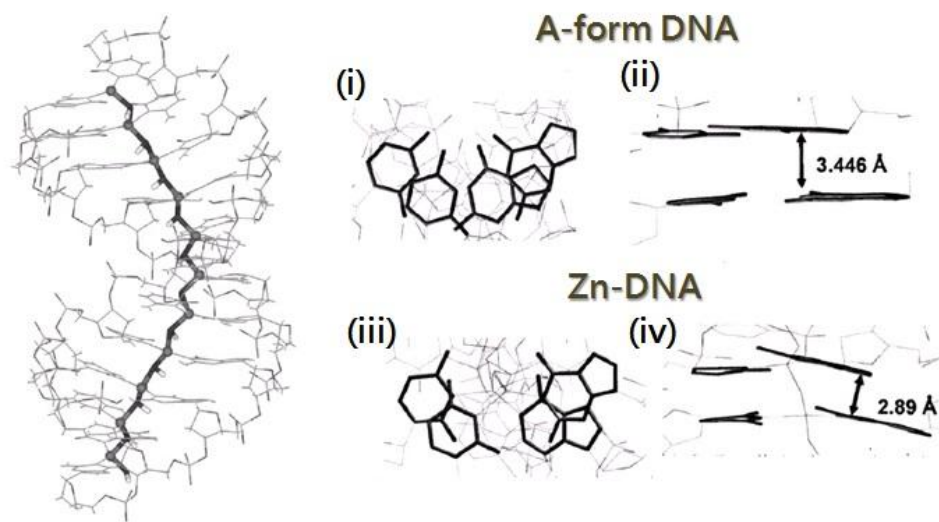


圖 2.3.2 (a)Zn-DNA 結構圖[5] (b) 能隙差別，(i)與(ii)分別為 A-form DNA 鹼基對的俯視圖及側視圖，(iii)與(iv)則為 Zn-DNA[5]

透過先前文獻調查以及原理計算，用二價金屬離子可以修飾 DNA 結構來增加導電性，此篇研究指出了三種二價金屬離子鋅(Zn)、鈷(Co)及鐵(Fe)螯合於螺旋長鏈中的 C 與 G 鹼基中，並提出了 Zn-DNA 穩定結構與先前的理論模擬研究推測一致。並且在三個不同金屬離子螯合 DNA 方案中，皆可以觀察到相較於原本的 DNA，最高佔據分子軌道(HOMO)及最低未佔據分子軌道(LOMO)明顯變寬，而  $\pi$ - $\pi$  堆疊數量的增加也讓長鏈的型狀改變，並且造成鹼基對之間的距離明顯變近，相對的能隙也明顯變窄，相較於原始 DNA 的能隙 2.0 eV，螯合過後的 Zn-DNA、Co-DNA 及 Fe-DNA 能隙明顯縮小，分別為 0.65 eV、0.50 eV 及 0.27 eV，使得電荷更容易傳輸[5]。因此可由數據顯示，當有良好的金屬離子摻雜時，M-DNA 可做為一條有良好導電性的半導體長鏈。

## 2.4 Ni-DNA 電荷傳輸特性

回顧先前研究後，交大實驗團隊選用的摻雜金屬離子為 Ni 離子，驗證同樣具有增加天然 DNA 導電性的效果。

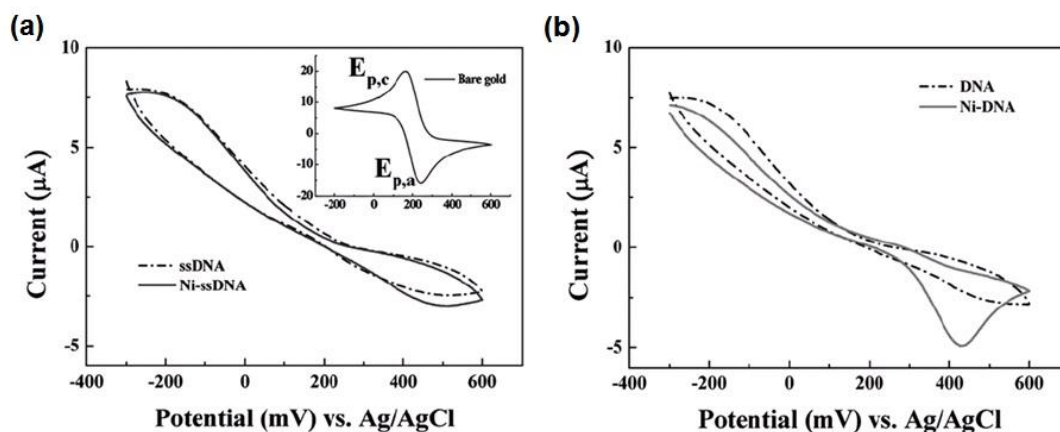


圖 2.4.1 (a)ssDNA 與 Ni-ssDNA 氧化還原反應圖 (b)雙股 DNA 與雙股 Ni-DNA 氧化還原反應圖[6]

已知二價金屬可以增加 DNA 的導電性後，交大研究團隊選擇將 Ni 離子與 DNA 整合，Ni-DNA 之製備是將一般 DNA 置於 pH=9.0 的 Ni 離子溶液中反應，DNA 會因 G 或 T 的亞胺基上的質子被二價 Ni 離子會取代，而轉換為 Ni-DNA，並與互補之鹼基 C 或 A 及氫氧基形成穩定的四面體結構。

在氧化還原的測試下，使用了單股以及雙股的 DNA 分別做為模板，在同樣的製程條件下，Ni 離子一樣能整合于單股 DNA 上，但在圖 2.4.1(a)的氧化還原測試中單股 Ni-DNA 與單股 DNA 並沒有什麼差別，但圖 2.4.1(b)的雙股 Ni-DNA 卻比雙股 DNA 多出了氧化還原電位峰值。由此結果我們可排除電荷藉由 Ni-ssDNA 的磷酸骨幹或鹼基來傳輸的可能性，推測電荷幾乎是經由雙股鹼基對中的  $\pi$  堆疊軌域所傳輸，而帶正電荷的 Ni 離子相當於存在 DNA 分子中的電洞，使鹼基對上的 HOMO 與 LOMO 軌域之間的能隙縮小，扮演重要的電荷傳輸介質[6]。

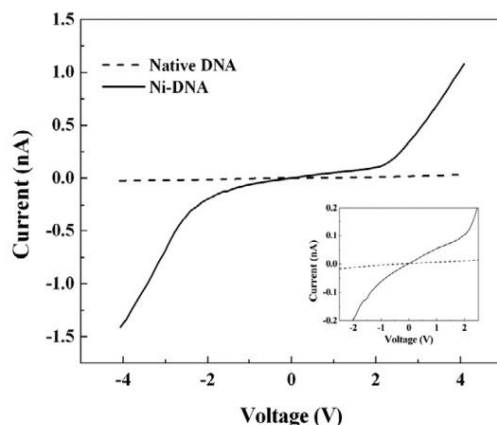


圖 2.4.2 Native DNA 與 Ni-DNA 的 IV 特性比較 [7]

因為 Ni 金屬離子的螯合，改變了 DNA 原本的結構及導電性，所以 Ni-DNA 與本質 DNA 在電荷傳輸的特性上應該會明顯不同，我們由電壓-電流特性曲線(圖 2.4.2)可看出，Ni-DNA 阻抗小於本質 DNA 約 20 倍，換句話說，代表 Ni 離子的摻雜，可增加 DNA 的導電性 20 倍左右[7]，可見 Ni 離子的螯合對導電性有非常大的幫助。

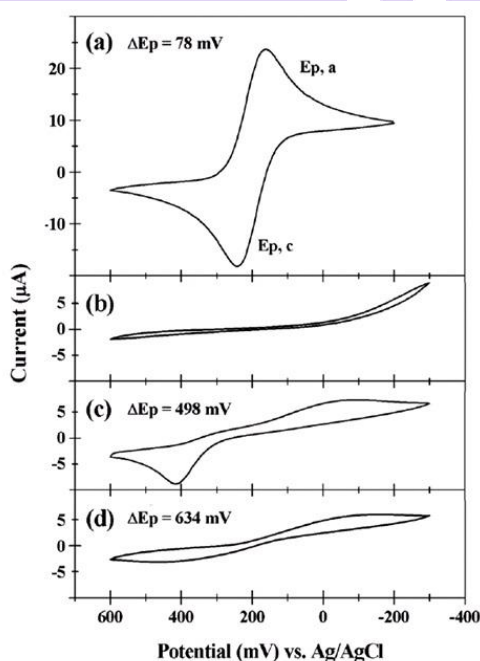


圖 2.4.3 分別為(a)空電極 (b)native-DNA 修飾電極 (c)Ni-DNA 修飾電極 (d)Ni-DNA 修飾電極於 EDTA 處理後 的氧化還原 CV 圖[7]

另外，Ni-DNA 和 DNA 之間存在著可逆關係，亦即當 Ni-DNA 中加入含有金屬螯合劑時或是在較低 pH 值的環境下，Ni-DNA 可以轉變回原來的 DNA，如圖 2.4.3 所



示(a)為空電極的氧化還原 CV 掃描，(b)為本質 DNA 修飾電極，(c)為 Ni-DNA 修飾電極可觀察到氧化還原電位，而(d)為 Ni-DNA 經過 25 mM EDTA 處理，Ni 離子被取出後會發現氧化還原電位消失。藉此實驗可得知，圖(b)中的氧化還原峰值，確實是因為 Ni 離子的螯合才發生  $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Ni}^{3+}$  之間的氧化還原反應所造成。

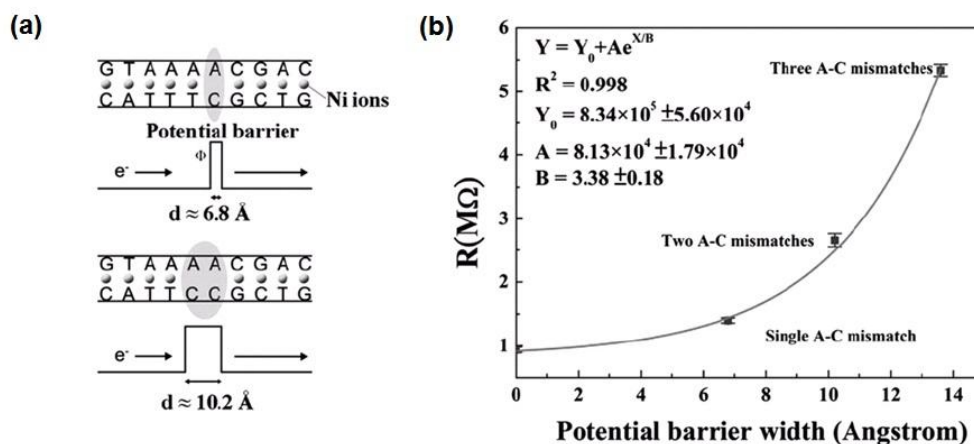


圖 2.4.4 (a)模擬鹼基對不匹配對位能障的影響(b)位能障與電阻的關係圖[6]

另外，交大團隊並指出 Ni-DNA 中的電荷傳輸機制受到鹼基堆疊錯誤(不匹配)而產生  $\pi$  軌域推疊錯誤所影響，鹼基對不匹配使得 Ni 離子無法螯合於鹼基中而衍生一位能障壁，電荷須要通過此位能障而導致電阻增加[6]。因此研究中在製備 Ni-DNA 時，故意製造出不同個數的 A-C 鹼基對，觀察其位能障變化，示意圖如圖 2.4.4(a)所示，一組鹼基對不匹配時位能障寬度約 6.8 埃，兩組鹼基對不匹配時位能障寬度增加至 10.2 埃。從量測到的數據發現不匹配個數造成位能障的增加，而位能障與電阻的指數上升成正比，如圖 2.4.4(b)，以上結果證實電荷傳輸是靠 DNA 內  $\pi$ - $\pi$  堆疊通道，另外此機制可以應用來檢測 DNA 序列中，是否有配對錯誤的鹼基對。

## 2.5 金屬離子氧化還原反應產生 NDR 效應

金屬離子受到外部偏壓提供足夠的活化能時，離子可能會發生氧化及還原反應，而氧化還原反應的發生會改變離子濃度的分佈不同，進而產生電性傳輸上的特別效應，若適當運用這些特殊的效應，也許可將元件加以設計運用。

### 2.5.1 鐵蛋白酶的 NDR 效應

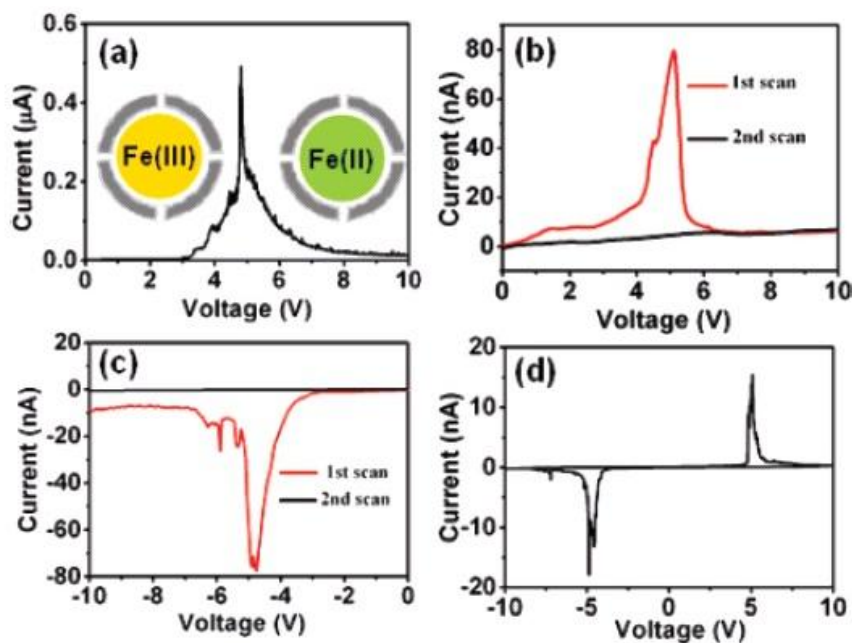


圖 2.5.1 (a)0 到+10 伏特 CV 圖 (b) 連續兩次 0 到+10 伏特 CV 圖 (c) 連續兩次 0 到-10 伏特 CV 圖 (d) 全範圍掃描(0 到+10 到 0 到-10 到 0 伏特)CV 圖[8]

在半導體的電子運動中，有一種特殊的量子電荷傳輸現象叫負微分電阻(negative differential resistance, NDR)，通常發生在半導體的量子井結構之中，但最近類似的現象也被發現於各種共軛低聚合或具氧化還原特性的多種有機分子[8] [9][10]。此篇研究的材料為鐵蛋白酶，並透過奈米碳管連接於金電極量測，在 CV 圖可看見大約 4.9 V 的位置會產生負微分電阻如圖 2.5.1(a)，此峰值現象歸因於  $\text{Fe}^{3+}$  與  $\text{Fe}^{2+}$  之間的轉換過程發生氧化還原反應所造成，圖 2.5.1(b)、(c) 分別為  $0 \rightarrow +10 \text{ V}$  以及  $0 \rightarrow -10 \text{ V}$  的電壓掃描，並且可發現在第 2 次掃描不會出現明顯的峰值，推的在第一次掃描過程中離子之間已經全數氧化或還原，且圖 2.5.1(d) 為整個迴圈的電壓掃描( $0 \rightarrow +10 \rightarrow 0 \rightarrow -10 \rightarrow 0 \text{ V}$ )，且此掃描過程所發生的 NDR 效應可重複出現。

## 2.5.2 Ni-DNA 的 NDR 特性

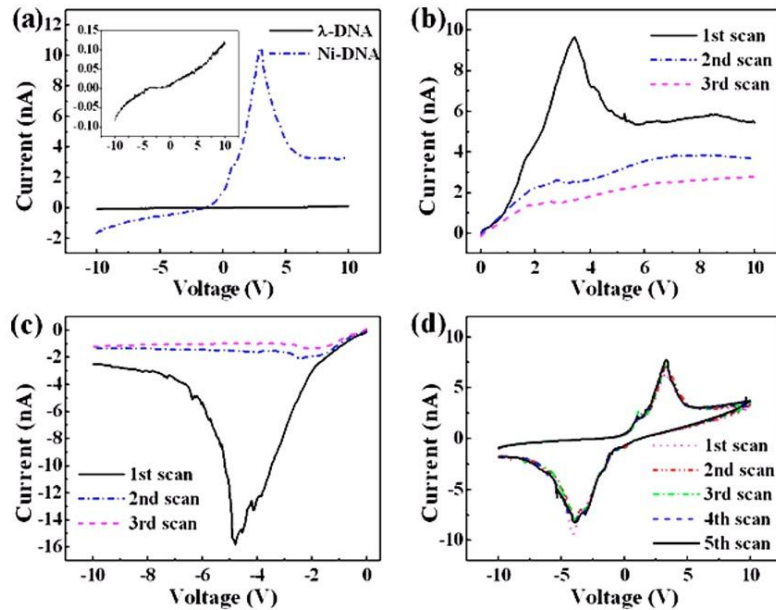


圖 2.5.2 (a) 0 到 +10 伏特 CV 圖 (b) 連續三次 0 到 +10 伏特 CV 圖 (c) 連續三次 0 到 -10 伏特 CV 圖 (d) 全範圍掃描(-10 到 0 到 +10 到 0 到 -10 伏特) CV 圖[11]

參考上述文獻的結果，交大團隊也將 Ni-DNA 用兩端電極連接後量測電性傳輸特性，也發現 Ni-DNA 在電壓超過某一氧化還原電位時，也會發生 NDR 效應(圖 2.5.2 (a) 藍色虛線)，電流值明顯下降，相較於  $\lambda$ -DNA 的電流變化(圖 2.5.2 (a) 黑色實線，內插為 Y 軸放大顯示)，可排除此 NDR 效應是 DNA 本身所造成，並推斷為  $\text{Ni}^{2+}$  得到足夠能量後發生氧化變成  $\text{Ni}^{3+}$ ，因此造成 NDR 現象的出現。圖 2.5.2 (b) 與圖(c)也驗證此峰值幾乎只會出現在第一個掃描過程(圖 2.5.2 (b)、(c) 黑色實線)，換句話說在單向的掃描 ( $0 \rightarrow +10 \text{ V}$  或  $0 \rightarrow -10 \text{ V}$ ) 過程中，第一次的掃描就足夠讓全數離子氧化或者還原。且圖 2.5.2 (d) 也證實此全範圍掃描( $0 \rightarrow +10 \rightarrow 0 \rightarrow -10 \rightarrow 0 \text{ V}$ ) 的結果一致性及重複性。

## 2.6 憶阻性系統

負微分電阻效應以及遲滯現象兩大效應，可以讓元件具有記憶體的特性，2008 年 HP 實驗室提出了電路學中第四個模型：憶阻器[12]，並設計了一個簡單的結構來說明憶阻器的 IV 特性與模擬相符合。

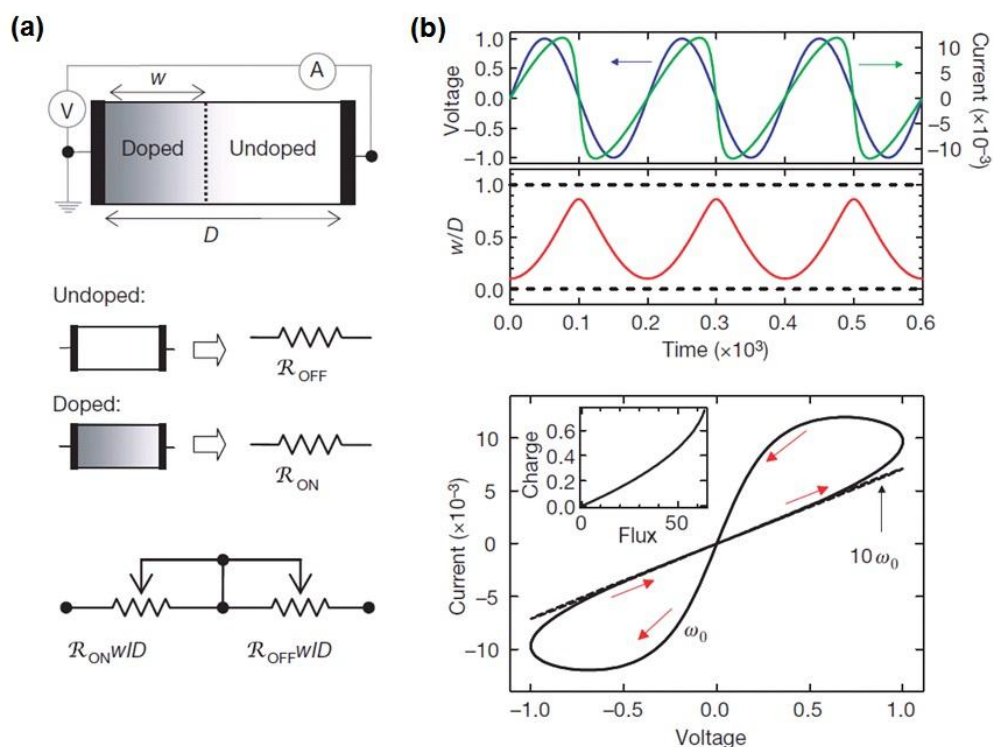


圖 2.6.1 (a)憶阻器元件等效電路 (b)電壓-電流特性[12]

圖 2.6.1(a)為一種簡單的憶阻器設計，主要是以元件中不同離子摻雜濃度來設計成不同的電阻  $R_{off}$  以及  $R_{on}$ ， $R_{off}$  是全部未摻雜時的電阻，反之  $R_{on}$  則是全部摻雜時的電阻，兩種電阻回受到外部施加的偏壓而改變了  $w/D$ ，因此  $R_{off}$  以及  $R_{on}$  也跟著改變。在電壓迴圈掃描的過程中，會發現 IV 特性具有遲滯現象以及負微分電阻的效應，如圖 2.6.1(b)中 IV 圖所示，並將憶阻器的關係式  $\phi = Mq$  中  $\phi$  與  $q$  的關係以作圖的方式呈現。圖中可知掃描速度的不同也會造成遲滯現象不同。

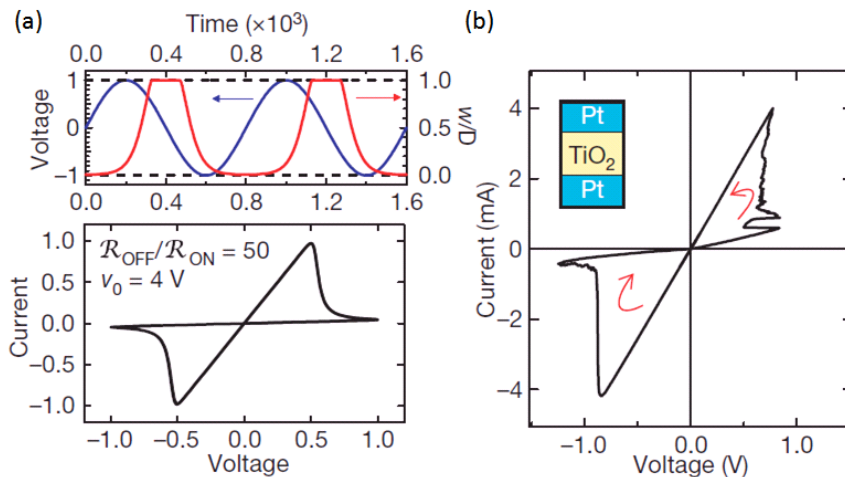


圖 2.6.2 (a)非線性離子漂移阻性系統 (b)Pt-TiO<sub>2-x</sub>-Pt 元件 I-V 特性[12]

另外，他們也模擬了不同  $w/D$  變化條件下的系統，圖 2.6.2 (a)為其中一個系統，此系統為一個非線性的離子漂移系統，而圖 2.6.2 (b)為一個簡單的金屬/氧化物/金屬的薄膜結構，利用 Pt 電極中間夾著一層 TiO<sub>2</sub>，外部電極施加偏壓，其中氧化層內的氧空位擔任了漂移的 2+ 電荷角色，此結構所量測出來的 IV 特性符合先前模擬的憶阻性系統特性，同樣具有負微分電阻效應及遲滯現象，因此我們可推斷這種結構元件為憶阻器的一種。簡單來說，憶阻器是一種被動電子元件，就如同電阻器一樣，但是與電阻器不同的地方在於，憶阻器可以在關掉電源後，仍能「記憶」先前通過的電荷量。

## 2.7 研究動機

隨著奈米元件時代的來臨，電子元件的尺寸一再的縮小，降低生產成本才是目前的科技趨勢。物質在奈米的尺度下擁有特別的量子及表面現象，這些現象有可能成為許多重要的應用，因此在奈米材料這塊領域下尚有許多等著我們去探索的價值。靠著 DNA 天然的奈米線擁有 2 奈米的極小線寬，相較其它奈米線尺度大小，可謂說是一大優勢。如何將此優勢應用在電子元件中，首先需要改善天然 DNA 本身導電性不佳的缺陷，回顧先前的文獻，我們將 DNA 奈米線當作奈米線模板，並藉著摻雜 Ni 離子改善其導電性，但 DNA 的結構比一般奈米線複雜，因此在電性傳輸機制上，需要做更進一步的研究。本篇研究主要為探討 Ni-DNA 憶阻性元件的各種電性傳輸，並將其特性深入分析與結合應用於記憶體元件之中。

## 參考文獻

- [1]. WATSON, JD, and FH CRICK. "Molecular structure of nucleic acids; a structure for deoxyribose nucleic acid." *Nature* 171.4356 (1953): 737.
- [2]. Roesky, Herbert W., Marius Andruh. "The interplay of coordinative, hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions in sustaining supramolecular solid-state architectures.: A study case of bis(4-pyridyl)- and bis(4-pyridyl-*N*-oxide) tectons" *Coordination chemistry reviews* 236.1 (2003): 91-119.
- [3]. Eley, D. D., and D. I. Spivey. "Semiconductivity of organic substances. Part 9.—Nucleic acid in the dry state." *Transactions of the Faraday Society* 58 (1962): 411-415.
- [4]. Aich, Palok, et al. "M-DNA: a complex between divalent metal ions and DNA which behaves as a molecular wire." *Journal of molecular biology* 294.2 (1999): 477-485.
- [5]. Alexandre, Simone S., et al. "Geometry and electronic structure of M-DNA (M=  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , and  $Fe^{2+}$ )." *Physical Review B* 73.20 (2006): 205112.
- [6]. Tseng, Shin-Hua, et al. " $Ni^{2+}$ -Enhanced Charge Transport via  $\pi$ - $\pi$  Stacking Corridor in Metallic DNA." *Biophysical Journal* 100.4 (2011): 1042.
- [7]. Jian, Peng-Chung Jang, et al. " $Ni^{2+}$  doping DNA: a semiconducting biopolymer." *Nanotechnology* 19.35 (2008): 355703.
- [8]. Tang, Qun, et al. "Redox-mediated negative differential resistance behavior from metalloproteins connected through carbon nanotube nanogap electrodes." *Journal of the American Chemical Society* 129.36 (2007): 11018-11019.
- [9]. Chen, J., et al. "Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device." *Science* 286.5444 (1999): 1550-1552.
- [10]. Le, John D., et al. "Negative differential resistance in a bilayer molecular junction." *Applied physics letters* 83.26 (2003): 5518-5520.

- [11].Jangjian, Peng-Chung, et al. "Room temperature negative differential resistance in DNA-based molecular devices." *Applied Physics Letters* 94.4 (2009): 043105-043105.
- [12].Strukov, Dmitri B., et al. "The missing memristor found." *Nature* 453.7191 (2008): 80-83.

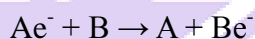


## 第三章 理論

Ni-DNA 憶阻性元件的操作方式是以電壓控制來讀取反應電流，其反應電流的變化隨著 Ni-DNA 內的  $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Ni}^{3+}$  濃度的比例有相當大的關係， $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Ni}^{3+}$  轉換靠著氧化還原反應，由於氧化還原造成的 NDR 效應可將元件視為憶阻性系統的一種，並藉由憶阻性系統的理論分析模型，便可藉由量測數據分析 Ni-DNA 內部離子的反應變化。

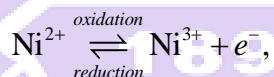
### 3.1 氧化還原原理

氧化還原(Redox, Reduction-Oxidation)為兩種半反應組成：氧化反應及還原反應，為一種反應過程中反應物前後氧化數必須相應增減的化學反應，反應遵守電荷守恆定律。從電子的觀點解釋，失去電子的反應即為氧化反應，反之，得到電子的反應即為還原反應。以簡單的例子來說明：



即 A 失去電子被氧化，B 得到電子被還原。

而本實驗中探討的是  $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Ni}^{3+}$  之間氧化還原的過程，氧化還原式為：



$\text{Ni}^{2+}$  變成  $\text{Ni}^{3+}$  失去電子產生氧化反應，反之， $\text{Ni}^{3+}$  變成  $\text{Ni}^{2+}$  得到電子產生還原反應。

### 3.2 憶阻器與憶阻性系統

在傳統電路學中，電路主要由三種元件組成：電阻(R)、電容(C)及電感(L)，彼此關係式由四個變量組成：電荷(q)、電壓(V)、電流(I)及磁通量( $\phi$ )，熟悉的關係式如下：

$$V = RI$$

對電阻(R)而言，提供電流(I)會產生響應電壓(V)。

$$q = CV_C$$

對電容(C)而言，維持電壓( $V_C$ )能計算出持有的電荷(q)。

$$\phi = LI$$



對電感(L)而言，電流(I)流過電感會產生一磁通量( $\varphi$ )。

2008年HP實驗室提出了電路學中第四種元件：憶阻器(M)[1]，其關係式為：

$$\varphi = Mq$$

解釋對憶阻器(M)而言，電荷(q)變化會產生磁通量的變化( $\varphi$ )。

實際上，所有反應不僅取決於電路的變量(電荷、電壓、電流或磁通量)，也取決於其他的狀態變化，而狀態變化會隨著自己特有的變化方程式。而Ni-DNA量測出的NDR效應以及遲滯現象，屬於憶阻性系統的特性。2011年Yuriy V. Pershin及Massimiliano Di Ventra也對憶阻器及憶阻性系統[2]寫了一篇分析研究，兩種的不同可由數學推導看出。

若 $u(t)$ 與 $y(t)$ 為任意互補的電路變量且代表輸入及輸出， $x$ 代表內部狀態變數的 $n$ 維向量，因此我們可以假設下列存在 $n$ 階 $u$ 型控制記憶元件[3]：

$$y(t) = g(x, u, t)u(t) \quad (3-1)$$

$$\dot{x} = f(x, u, t) \quad (3-2)$$

這邊表示 $g$ 為一個廣義的響應， $f$ 為一 $n$ 階向量的連續函數，對憶阻器而言， $u(t)$ 即是電荷 $q(t)$ ， $y(t)$ 為磁通量 $\varphi(t)$ ，關係式為：

$$\varphi(t) = M(F(t))q(t) \quad (3-3)$$

在這邊 $M(F(t))$ 也是一個響應函數，受到時間相依函數 $F(t)$ 的改變而改變。利用磁通量對電壓的關係式：

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^t dt' V(t') \quad (3-4)$$

將公式(3-3)改寫成

$$\int_{-\infty}^t dt' V(t') = M(F(t))q(t) \quad (3-5)$$

上述公式等於對時間進行微分，顧我們引向定義 $I(t) = \frac{dq}{dt}$ ，將公式(3-5)改寫成微分表示：

示：

$$V(t) = \left. \frac{dM}{dt'} \right|_{t'=t} q(t) + M(F(t))I(t) \quad (3-6)$$

將(3-6)等式左右同除  $I(t)$  後，可定義

$$R_M(t) \equiv I^{-1}(t) \left. \frac{dM}{dt'} \right|_{t'=t} q(t) + M(F(t)) \quad (3-7)$$

將此電阻定義帶回(3-6)可改寫成

$$V(t) = R_M(t)I(t) \quad (3-8)$$

假設響應  $M$  只與電荷有關( $F(t) = q(t)$ )，即  $M(t) = M(q(t))$ ，則套用簡單的連鎖率

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dM}{dq} \times \frac{dq}{dt} \quad (3-9)$$

將  $M$  的函數用電荷函數表示，以  $\frac{dM}{dq}$  將 (3-7) 的函數簡化成

$$R_M(q(t)) = \frac{\delta M}{\delta q} q(t) + M(q(t)) \quad (3-10)$$

最後推得(3-8)，並把  $q(t)$  表示為電流對時間的積分

$$V(t) = R_M(q(t))I(t) = R_M \left[ \int_{-\infty}^t dt' I(t') \right] I(t) \quad (3-11)$$

若定義  $\int_{-\infty}^0 dt' I(t') = 0$ ，則(3-11)式電壓對電流的關係類似歐姆定律，但不同於歐

姆定律的是  $R_M$  為非線性，不僅與  $t$  時間下的狀態有關，而且也會受到時間  $t$  前一刻的狀態所影響，故事實上  $M$  的函數會受到動態  $q(t)$  所影響。

式子(3-11)定義為理想的電流控制憶阻器[4]，可以清楚的表達若是函數  $M$  不隨時間改變的話，可發現(3-7) 的  $R_M$  也不隨時間改變，則(3-11)是可簡化成為一般的歐姆定律。

相對的，若假設響應  $M$  只與磁通量有關( $F(t) = \varphi(t)$ )，即  $M(t) = M(\varphi(t))$ ，則會推導出函數：

$$V(t) = R_M \left[ \int_{-\infty}^t dt' V(t') \right] I(t) \quad (3-12)$$

並定義  $\int_{-\infty}^0 dt' V(t') = 0$ ，此式則為理想的電壓控制憶阻器函數。

然而在實際的系統中，函數  $M$  不僅取決於通過整個系統的電荷量，而且還受到任何一個或多個時間系統狀態的變量所決定。列如  $\text{TiO}_2$  薄膜[5]中氧空缺的位置決定了薄膜的電阻或者熱敏電阻的溫度，又或者是決定了某些結構的自旋極化程度，因此變數向量  $x$  是由多個變因函數所決定。

因此我們設定了可能的變數，假設式(3-2)為

$$\frac{dx}{dt} = f(x, I, t) \quad (3-13)$$

則電壓與電流的關係可寫成

$$V(t) = R_M(x, I, t)I(t) \quad (3-14)$$

此方程式必須與(3-13)的動態狀態變量一起解，這種方程式函數  $f$  與  $R_M$  都與  $I$  相關，我們稱為電流控制的憶阻性系統[4]。

反之，電壓控制的憶阻性系統則必須滿足下列式子

$$I(t) = G(x, V, t)V(t) \quad (3-15)$$

$$\dot{x} = f(x, V, t) \quad (3-16)$$

因此，簡單來說憶阻器是憶阻性系統中其中一個特例，憶阻器中變數單純只有電荷或磁通量所決定，而憶阻性系統的變數卻不只一個，因此我們推斷我們的 Ni-DNA 為一憶阻性系統元件。

### 3.3 Ni-DNA 憶阻性元件模型

由於 Ni-DNA 憶阻性元件的電阻會隨著先前的電壓或者電流影響而改變，因此我們提出一個模型來說明 Ni-DNA 元件的電壓-電流特性，模型示意圖如下

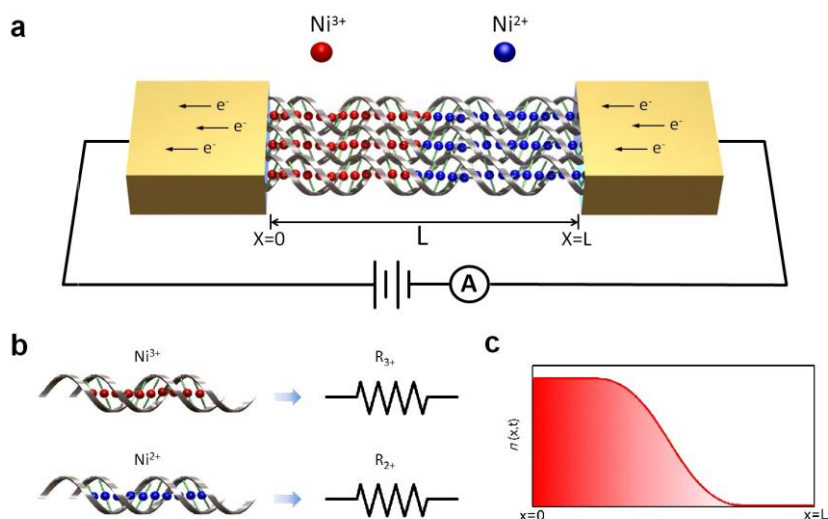


圖 3.3 (a)數學模型示意圖 (b)  $\text{Ni}^{3+}$  及  $\text{Ni}^{2+}$  電阻 (c)  $\text{Ni}^{3+}$  濃度分佈。

首先定義描述憶阻性系統元件的方程式[3]：

$$V = R(w, i)i \quad (3-17)$$

$$\frac{dw}{dt} = f(w, i) \quad (3-18)$$

其中  $w$  為一組狀態變量， $R$  與  $f$  為明確的時間函數。

當讓電流流過 Ni-DNA 元件時，Ni 離子會產生氧化還原反應，其反應式



而 Ni-DNA 元件的總電流組成包含了交流電壓經過阻抗產生的漂移電流  $I_{drift}(t)$  以及電

荷累積和氧化還原反應造成的  $\tilde{I}(t)$ ，總電流可表示為：

$$I(t) = I_{drift}(t) + \tilde{I}(t) \quad (3-20)$$

而漂移電流由外部交流偏壓所造成  $V(t) = V_0 \exp(i\omega t)$

$$I_{drift}(t) = \text{Re}\left\{\frac{V(t)}{Z}\right\} \quad (2-21)$$

而阻抗  $Z$  中包含了電容的貢獻，可寫成

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R(t) + C_2} + \frac{1}{i\omega C_1} \quad (3-22)$$

$C_1$  及  $C_2$  電容為電荷累積造成，而  $R(t)$  電阻為類似的憶阻器的參考文獻中，用來描述其電阻模型的全部阻抗[1]。  $R(t)$  方程式定義為：

$$R(t) = [1 - N(t)/N_0]R_{2+} + [N(t)/N_0]R_{3+} \quad (3-23)$$

在這裡我們將  $N_0$  定義為 Ni-DNA 元件中  $\text{Ni}^{3+}$  及  $\text{Ni}^{2+}$  總共的離子數，  $N(t)$  定義為  $\text{Ni}^{3+}$  的離子數，而  $R_{2+}$  及  $R_{3+}$  分別代表 Ni-DNA 元件中全部離子為  $\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  狀態下的電阻。

$N(t)$  為(3-17)與(3-18)的一組狀態變量，且氧化還原反應會影響式子中的電荷動態變化，因此定義  $N(t)$  如下

$$\frac{dN(t)}{dt} = k_{ox}(T)(N_0 - N(t)) - k_{red}(T)N(t) \quad (3-24)$$

$k_{ox}(T)$  與  $k_{red}(T)$  代表與溫度有關的氧化及還原速率常數，此兩個常數是以 Arrhenius 速率方程式來估算，分別可列出

$$k_{ox}(T) = k_{ox}^0 \exp\left\{\frac{-\beta(E_a - eV(t))/\alpha}{k_B T}\right\} \quad (3-25)$$

以及

$$k_{red}(T) = k_{red}^0 \exp\left\{\frac{(1-\beta)[(E_b - eV(t))/\alpha]}{k_B T}\right\} \quad (3-26)$$

其中  $\beta$  為  $\text{Ni}^{3+}$  及  $\text{Ni}^{2+}$  之間比列的對稱因子，  $E_a$  及  $E_b$  分別代表氧化與還原反應之間轉換的活化能大小，  $k_B = 8.6 \times 10^{-5}$  eV/K 為波茲曼常數，而透過(3-26)式可看出當

$E_a = E_b = V(t) = 0$  時，  $\beta$  為對稱的比例，且  $E_a$  及  $E_b$  為一常數。

為了知道式子(3-20)中  $\tilde{I}(t)$  組成，我們假設擴散電流是由電荷濃度的梯度變化造成，假設  $\text{Ni}^{3+}$  在整個元件位置  $x$  (圖 3.3 a) 某時間  $t$  下的濃度表示為  $n(x, t)$ ，而  $n(x, t)$  示意圖如圖 3.3 c 表示。由於電荷累積的關係，所以會造成左邊電極流入的電流  $I(x=0, t)$  不

等於右邊電極流出的電流  $I(x=L,t)$ ，兩者之間電流會有落差，為了滿足方程式連續，因此假設兩者的關係式必須滿足

$$I_{diff}(x=L,t) - I_{diff}(x=0,t) = e \frac{\partial}{\partial t} N(t) \quad (3-27)$$

$N(t) = \int_0^L n(x,t) dx$  為整個元件內的  $Ni^{3+}$  離子數，而在時間  $t$  位置  $x$  的擴散電流可表示為  $I_{diff}(x,t) = eD \frac{\partial}{\partial x} n(x,t)$ ，其中  $I_{diff}(x=L,t)$  與  $I_{diff}(x=0,t)$  雖然不同，但我們可以假設他們為類似的時間函數，且關係式為  $\tilde{I}(t) \equiv I_{diff}(x=0,t) = cI_{diff}(x=L,t)$ ，其中  $c$  為一個常數，此結果代回(3-27)式中，可改寫(3-20)式中  $\tilde{I}(t)$  為

$$\tilde{I}(t) = fe \frac{\partial}{\partial t} N(t) \quad (3-28)$$

其中  $f = 1/(1-c)$  此項參數在後面與實驗數據配對時遠大於 1。

上述假設的 Ni-DNA 憶阻性系統的數學分析模型，用來與後面的實驗結果進行模擬，幾乎所有數據都可以用此模型來解釋，得到非常好的匹配性與一致性，因此可以說明此數學模型的正確性以及有效性。

## 參考文獻

- [1]. Strukov, Dmitri B., et al. "The missing memristor found." *Nature* 453.7191 (2008): 80-83.
- [2]. Pershin, Yuriy V., and Massimiliano Di Ventra. "Memory effects in complex materials and nanoscale systems." *Advances in Physics* 60.2 (2011): 145-227.
- [3]. Di Ventra, Massimiliano, Yuriy V. Pershin, and Leon O. Chua. "Circuit elements with memory: memristors, memcapacitors, and meminductors." *Proceedings of the IEEE* 97.10 (2009): 1717-1724.
- [4]. Chua, Leon O., and Sung Mo Kang. "Memristive devices and systems." *Proceedings of the IEEE* 64.2 (1976): 209-223.
- [5]. Yang, J. Joshua, et al. "Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices." *Nature nanotechnology* 3.7 (2008): 429-433.

## 第四章 實驗

本實驗主要是對鎳螯合去氧核糖核酸(Ni-DNA)奈米線元件之電性的探討與研究。然而在研究的過程中需要用到許多儀器以及奈米元件製備之技術，因此本章節將先針對製作元件所需的儀器及技術做簡介，最後對於實驗步驟及量測系統進行闡述。

### 4.1 Ni-DNA 奈米線的製備

首先將 DNA 用 BamHI 以及 EcoRI 兩種酶切作處理，這兩種限制性的酶切會在 DNA 特定的鹼基堆疊位置形成切點，將 DNA 切至一定的長度，此長度大約 2000 個鹼基對(~2kb)，大約 600 奈米，此長度可由螢光光譜分析得知。在確定好 DNA 長度後，便將 DNA 置於  $\text{Ni}^{2+}$  緩衝液中(10 mM Tris, 2.5 mM  $\text{NiCl}_2$ , pH = 9.0)形成雙股 Ni-DNA，最後再用三羥甲基氨基甲烷緩衝液(10 mM Tris, pH = 9.0)去除多餘的  $\text{Ni}^{2+}$  離子。

### 4.2 製程儀器與技術

為了製作 Ni-DNA 奈米線元件，我們主要用到的製程技術有：電子束微影技術 (electron-beam lithography, EBL) 以及熱蒸鍍系統(thermal evaporation)，利用電子束微影技術畫出想要的電極形狀，再藉由熱蒸鍍系統將金屬鍍上，舉離過後的空電極必須經由掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)檢查及量測系統進行漏電測試，完成之後即可將奈米線樣品侷限於電極中間，便製成了簡易元件。

#### 4.2.1 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡主要分成兩種熱燈絲與場發射式，熱燈絲主要原理為給一電流加熱燈絲，使燈絲上面的電子獲得足夠能量，當電子能量大於燈絲功函數而脫離表面；而場發式則是利用強大電場降低針尖能障，使得燈絲尖端電子產生穿隧效應脫離表面。兩種電子槍原理雖然不同，但其成像原理卻為相同，利用電磁透鏡與孔徑控制將電子束聚焦於樣品上，當電子撞擊樣品上時產生會背向散射電子(backscattered electrons)、二次電子(secondary electrons)、歐傑電子(Auger electrons)、X-ray 等，主要利用背向散射電子及二次電子來做成像處理。由於場發式的解析度較高，故在拍攝樣品時較偏好選擇場發式電子顯微鏡，而電子束微影的圖形則用熱燈絲電子顯微鏡完成。



#### 4.2.2 電子束微影技術

實驗中用的基板為高摻雜 P 型 Si 基板，藉由黃光微影，將設計好的光罩圖型，曝光在塗佈好光阻的基板上面，再經由顯影產出圖形凹槽，最後靠著熱蒸鍍技術，蒸鍍上金屬產生電極，本實驗所用為 Au/Ti 電極。

電子束微影技術是在更小的工作區域內，利用電子束當做曝光源，寫出更小尺度的電極圖形。由於光學繞射的極限制，黃光微影技術的解析度受限於光波長不夠短的限制，無法將解析度提高，因此我們選用加速的電子束來做曝光源。由於電子束具有高能量，物質波非常短，所以解析度非常的好。雖然電子束微影解析度較高，但工作區域相對較小以及曝光時間相對較久，所以只適合在製作奈米尺度的電極使用，而本實驗中用到的大面積電極圖形，皆由黃光微影技術製作而成，較小的工作區域內的電極圖形設計，則靠著電子束微影技術完成。實驗過程中，首先必須將正光均勻阻塗佈在基板上，之後再利用電子束微影技術將奈米尺度的圖形曝光於工作區域，並藉由顯影液(甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone,MIBK):異丙醇(isopropyl alcohol,IPA)=1:3)將電子束曝光過的光阻溶解，而產生所要圖形的凹槽。由於電子束微影解析度相當高，可完成數十奈米至數百奈米的線寬，若要完成極小的線寬，必須注意電子束打進光阻時產生的繞射，會導致圖形失真，因此必須藉由控制顯影液濃度、光阻的選擇以及曝光時間與顯影時間的控制，來改善此現象。而本實驗設計的電極間距採用 100 奈米左右。

#### 4.2.3 熱蒸鍍系統

薄膜的製程方是主要分為化學氣相沉積法(Chemical vapor deposition,CVD)與物理氣相沉積法(Physical vapor deposition,PVD)兩種，而熱蒸鍍的方是屬於物理氣相沉積的一種，主要原理為在真空腔體中，將樣品倒置於靶材的正上方，並且將靶材放置於耐高溫的鎢舟上，透過鎢舟兩端固定的銅柱通以電流加熱鎢舟，待靶材在高溫下熔化蒸發出氣體分子團，這些分子團碰到基板之後會凝結成薄膜，透過電流的大小可控制鍍膜的速率及品質。

鍍膜的過程中，腔體真空度須保持在約  $5 \times 10^{-6}$  Torr 以下，減少蒸鍍的分子團與空

氣中分子碰撞的機會，增加薄膜品質。首先我們會在鎢舟上放置較多的 Ti 靶材，在鍍膜至基板上之前，會先空鍍一陣子，目的為利用 Ti 的分子團將殘留於腔體內的氣體分子帶走，讓腔體內真空度提高。當空度夠好時才將 Ti 與 Au 分別依序鍍上基板，Ti 主要為 Si 基板與 Au 之間的附著層，原因為 Au 不易附著於 Si 基板上，故先鍍 Ti 後鍍 Au。

## 4.3 奈米元件製備方法

### 4.3.1 電子束微影製程流程

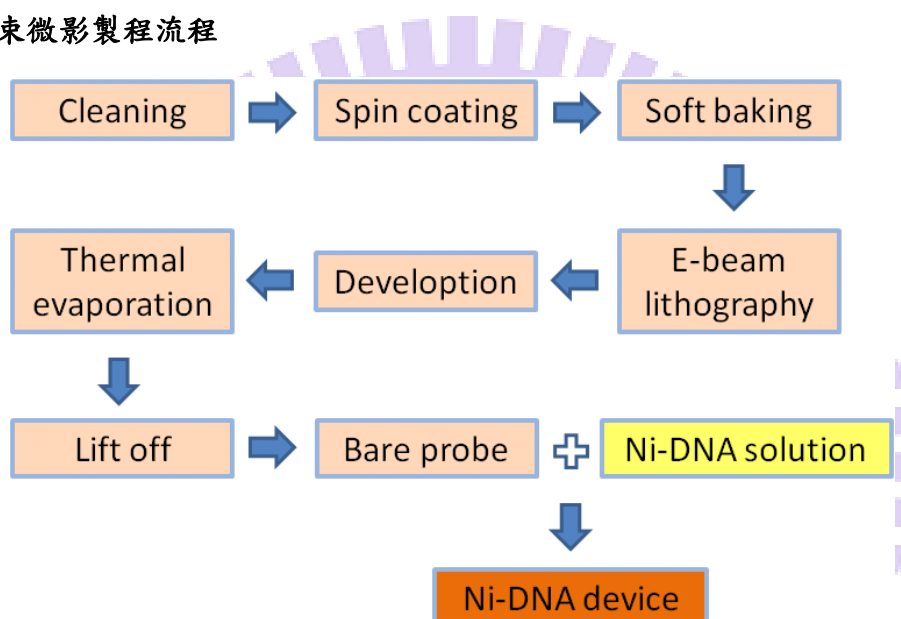


圖 4.3.1 電子束微影流程圖

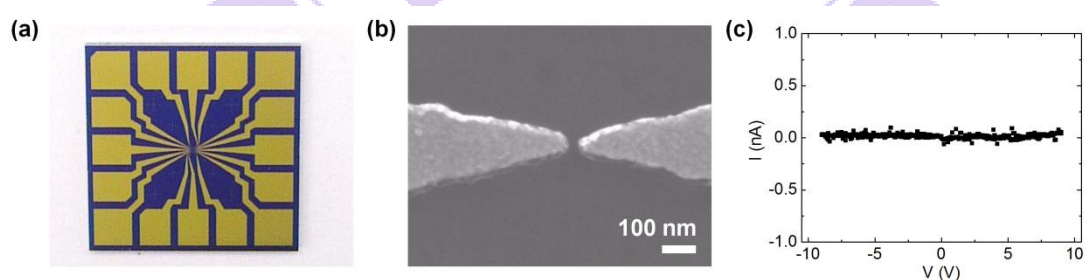


圖 4.3.2 (a)佈好黃光電極的基板 (b)電極 SEM 影像 (c)空電極背景訊號

#### (a) 清洗基板(Cleaning)

將佈好黃光電極的 10 mm \* 10 mm 基板(圖 4.3.2 (a))，置於乾淨的燒杯中，首先加入適當容量的丙酮，並以鋁箔紙將燒杯口密封以防塵埃掉落，將燒杯置於超音波震盪機中震洗 10 分鐘，接著將溶液換成酒精及去離子水(DI-water)且重複上

述動作，最後用高壓氮氣槍將基板表面殘餘液體清除，最後經由光學顯微鏡檢查基板上是否尚有殘餘雜質，若尚有雜質殘留，重複上述步驟即可。

(b) 光阻塗佈(Spin coating)

將基板放置於旋轉塗佈機正中心，並開啟機械幫浦將基板吸住固定，然後在基板上滴上 2~3 滴光阻劑，最後利用高速旋轉產生的離心力將光阻均勻甩開，本實驗光阻劑選用 Polymethyl methacrylate, PMMA 型號 950A2(選用此光阻原因為厚度較薄，比較能控制電子束微影的線寬)，塗佈第一階段轉速設定 1500rpm、15 秒，目的使得光阻均勻分布；第二階段轉速設定 5500rpm、35 秒，目的為控制光阻厚度(約 100 nm)。

(c) 軟烤(Soft baking)

將塗佈均勻光阻的基板放置於加熱器上，溫度設定 180 度 C，加熱時間 60 秒。目的為讓光阻上多餘的溶劑揮發，避免在電子束微影時失真。

(d) 電子束微影(Electron beam lithography)

使用 AutoCAD 軟體設計好所需要的圖形畫好，並將軟烤過後的基板放入掃描式電子顯微鏡(型號: JSM-6500F)，在用 Expose Control Program(ECP)將圖檔轉成曝光檔，調整好所需要電流以及劑量(Dose,  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )之後，再利用基板上的標記點找到目標的區域，接著藉由程式控制 Beam Blanker 控制電子束曝光的位置，最後程式便會照著曝光檔將圖型曝光於所需的位置上。

(e) 顯影(Develoption)

由於我們實驗中使用的光阻為正光阻，所以經過電子束曝光過的區域會易溶解於顯影液中(甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIBK):異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)=1:3)，顯影液溫度控制在 25 度 C，浸泡時間約 30 秒，浸泡完幣以異丙醇清洗，最後用光學顯微鏡檢查顯影是否完成即可。

(f) 熱蒸鍍(Thermal evaporation)

由於本實驗光阻選擇較薄的光阻劑(約 100 奈米)，固在熱蒸鍍的時候 Ti 的參數控制在鍍膜速率  $0.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ 、厚度 15 奈米;Au 的參數控制在鍍膜速率  $1 \text{ \AA}/\text{sec}$ 、

厚度 55 奈米，而鍍膜速率的快慢會影響鍍膜品質，可視情況做適當調整。

(g) 舉離(Lift off)

將鍍膜過後的基板浸泡於裝有丙酮的燒杯之中，並將燒杯口用鋁箔紙密封，靜置 1 小時以上，因為光阻會溶於丙酮，固薄膜會從基板外側開始剝離，待薄膜自動剝離後即可。注意過程中盡量避免晃動，避免電極因外在應力過大而剝落。在電極製備完成後，SEM 影像如圖 4.3.2 (b)，必須經由此電錶量測電極背景訊號，確認量測的樣品訊號並非漏電所至，未上樣品的空電極必須先確保電阻值在  $10^{12}$  歐姆以上才能使用，如圖 4.3.2 (c)。

#### 4.3.2 電泳技術-平面式 Ni-DNA

所謂的電泳，就是讓帶電粒子在特殊 pH 值溶液中受於外加電場而可以進行移動的一種方式，由於 Ni-DNA 本身帶負電，我們便可以利用此技術來增加成功率，固在設計電極圖型時，會將某支電極腳位做為產生電場用，如圖 4.3.3 (a) 所示，此腳位必須與其他電極尖端成一直線，確認電場的方向為垂直，然後此腳位接上負電位，其餘腳位均接上正電位，電壓差為 1 伏特直流電，最後將含有 Ni-DNA 的溶液用微量滴管滴在元件上，並維持電泳狀態 30 分鐘，電泳過程中 Ni-DNA 便會隨著電場向正電位的電極尖端聚集，利用此方法可以大大提高 Ni-DNA 附著於兩尖端電極間的成功率。

#### 4.3.3 橋式鍵結技術-直立式 Ni-DNA

為了讓 Ni-DNA 固定在元件的金電極表面上，如圖 4.3.3 (b)，我們選擇用兩種酶切 BamHI 與 EcoRI 來做為 Ni-DNA 與金電極的連接器，此兩種連接器由於組成方式不同可分為正向引物(forward primer,fp)及逆向引物(reverse primer,rp)，首先將 2 $\mu$ l BamHI-fp 及 EcoRI-fp (2 $\mu$ M)滴在乾淨的金電極表面上，並保持在 4 $^{\circ}$ C 隔夜，之後浸泡 5 次去離子水(pH 9.0)去除尚未鍵結的多餘溶液，接著將 2  $\mu$ l BamHI-rp 及 EcoRI-rp(2 $\mu$ M,於 10 mM 緩衝液,2.5 mM NiCl<sub>2</sub>,pH = 9.0)滴上電極表面，保持於 4 $^{\circ}$ C 下 30 分鐘，此時連接器便會組裝完成，接著一樣浸泡 5 次去離子水(pH 9.0)，最後將 2 $\mu$ l Ni-DNA (2  $\mu$ M,於 10 mM 緩衝液,2.5 mM NiCl<sub>2</sub>,pH = 9.0)滴上電極表面，

一樣保存於 4°C 隔夜，讓 Ni-DNA 與連接器產生自組裝鍵結，最後浸泡 5 次去離子水(pH 9.0)，將殘餘未鍵結的 Ni-DNA 及鹽類去除即可。上述過程皆必須保持在潮濕的環境下運作，避免鋪在金電極上的溶液因為環境乾燥而揮發。

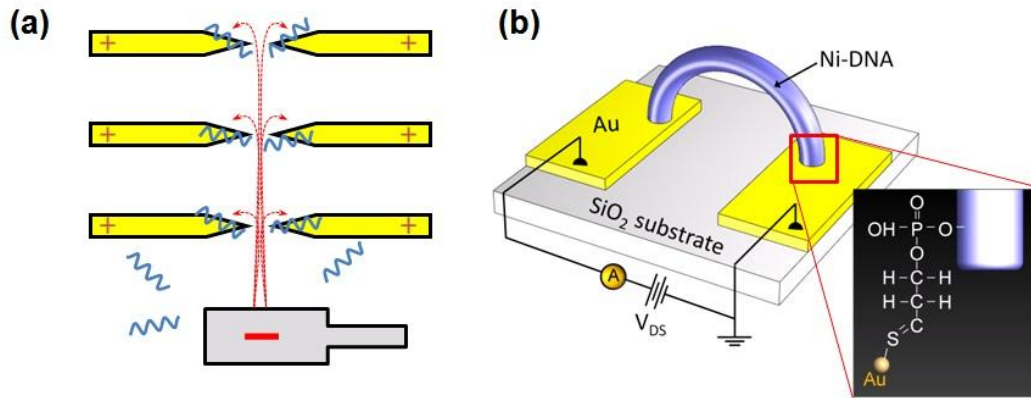


圖 4.3.3 (a)電泳法示意圖 (b)橋式鍵結示意圖

## 4.4 量測系統

本實驗的量測系統均皆在常溫下量測，由於 Ni-DNA 內有結晶水的存在，故必須保持在常溫常壓下量測。實驗中用的電錶主要為 Keithley 6517b，搭配上 LabVIEW 程式可進行各種不同的量測。另外，在高頻量測的部分用的機台為 33522A 波形產生器、SR570 低雜訊前置放大器及 USB-6361 數位類比轉換卡。

### 4.4.1 室溫電性量測系統

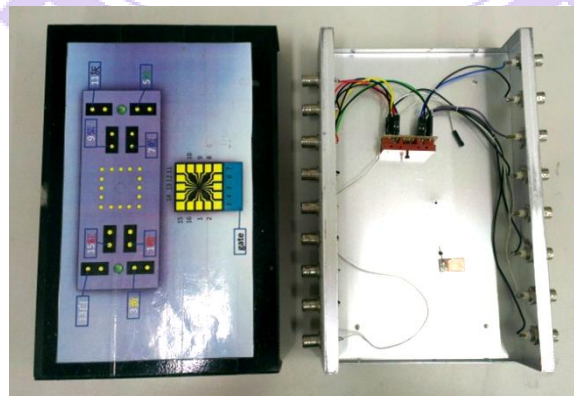


圖 4.4.1 室溫探針量測盒

在基板的製作過程中，為了方便量測，我們將 SiO<sub>2</sub> 先進行一道黃光微影製程，將小範圍的工作區域經由金電極向外延伸，製作較大的電極面積使得在電性量測時接點

較為簡易。配合設計好的電極接點圖形，另外設計了彈性探針量測盒，如圖 4.4.1，將樣品用金屬屏蔽包覆，屏蔽接地避免量測過程中受到外在人為靜電干擾以及光干擾，一方面也是保護樣品。



圖 4.4.2 Keithley 6517b

本實驗主要使用 Keithley 6517b 為主要量測電錶(圖 4.4.2)，此電錶可同時送出電壓與量測電流，內建電阻阻抗為  $10^{15}\Omega$ ，最小電壓可輸出 5 mV。配合 LabVIEW 程控，將不同的訊號源輸入量測元件電流的變化，由於受到電錶本身及轉換卡讀取的速度限制，故本電錶只使用在較低頻率的量測實驗。

#### 4.4.2 高頻量測系統

##### A.33522A 波形產生器



圖 4.4.3 33522A 波型產生器

33522A 波形產生器可產生 30 MHz 正弦波、方波和脈衝波頻寬，並附有 USB、LAN (LXI-C)以及 GPIB 選項配合上軟體的操作，更可自己設計任意輸出波形，並設計有雙通道的輸出，可透過兩個不同訊號交互作用進行輸出。

##### B.SR570 低雜訊前置放大器

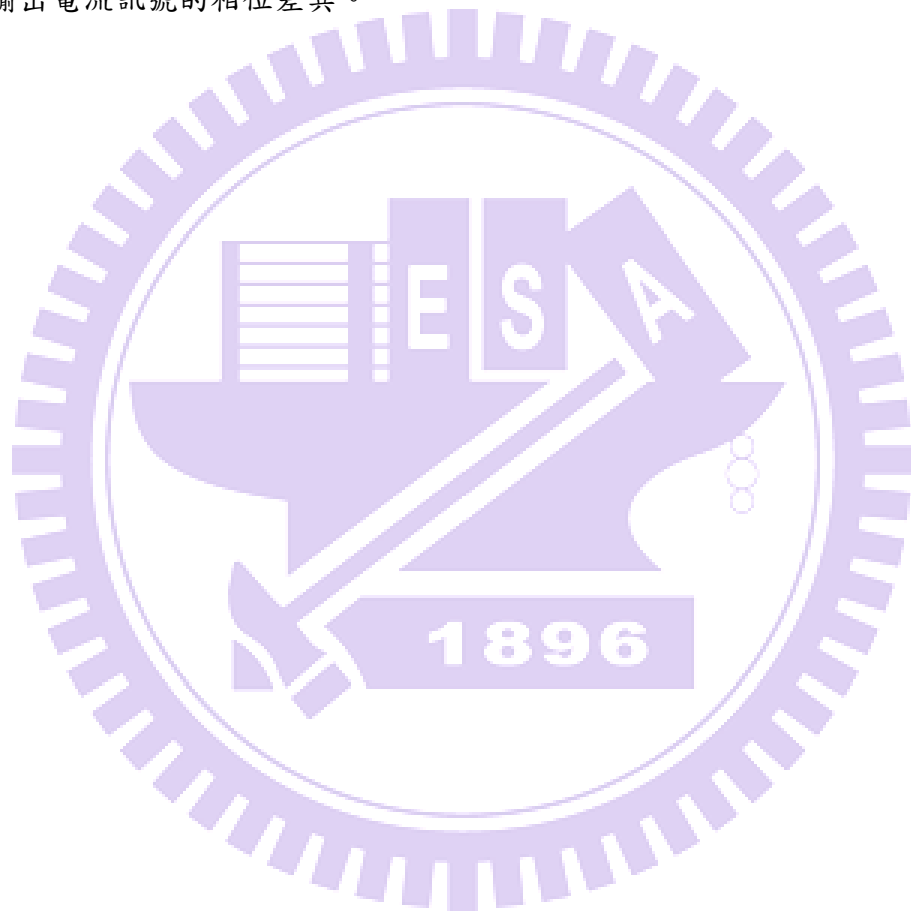


圖 4.4.4 SR570 低雜訊前置放大器

SR570 低雜訊前置放大器是為了確保本實驗的量測結果不受交流電源及其它量測裝置的雜訊影響而失真，SR570 最大帶寬可達 1MHz，最大增益倍率 1pA/V，故在微小電流的量測中扮演非常重要的角色。

#### C.USB-6361 數位類比轉換卡

USB-6361 數位類比轉換卡內有類比及數位的輸入輸出通道，實驗上用到的是類比通道，速度可讀取到 2 MS/s，並利用類比通道讀取訊號源觸發，藉此量測輸入電壓訊號以及輸出電流訊號的相位差異。



## 第五章 結果與討論

回顧之前的文獻後，我們將 Ni-DNA 製備成憶阻性元件，並且設計了許多不同的電性量測方式，由量測出來的數據對照理論數學模型，會發現大致上皆符合憶阻器理論模型[1][2]，並且可以從數據中觀察到 Ni-DNA 擁有許多符合記憶體的特性。因此本章主要探討不同的電性量測條件下，觀察 Ni-DNA 元件所呈現的不同特性，並且說明如何操作 Ni-DNA 憶阻性元件來當個記憶體使用，藉此觀察量測數據並深入探討和推測 Ni-DNA 的電性特色以及應用。

另外，我們在元件製備的過程有兩種方式：電泳技術及橋式鍵結技術。因此樣品可分為平面式以及直立式 Ni-DNA 元件，但由於平面式的電容效應影響較大，故在下面要探討的一系列實驗中，我們主要選用的樣品為直立式 Ni-DNA 元件，但平面式元件也有一些相同實驗的數據，將放在最後的 5.8 節再討論。

### 5.1 Ni-DNA 結構以及元件構造

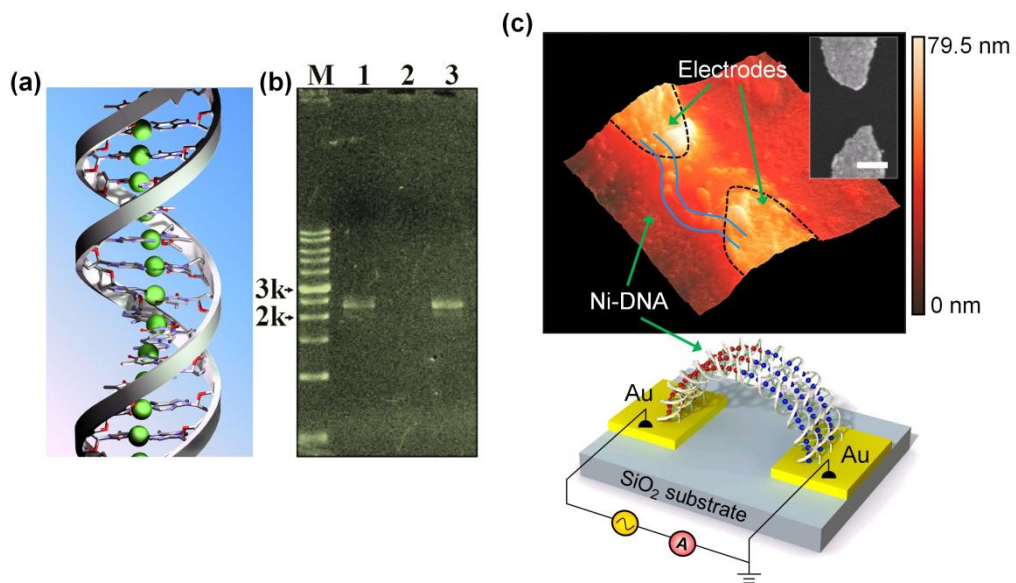


圖 5.1 (a)Ni-DNA 結構示意圖 (b) 螢光光譜分析(lane 1 : native-DNA , lane 2 : Ni-DNA , lane 3 : Ni-DNA 經過 EDTA 反應後) (c)AFM 地貌構造及元件結構立體圖

參考之前的研究指出，在高 pH 值(pH = 8 以上)的環境中，二價的金屬離子可綁定於雙股 DNA 中，且鳥嘌呤(G)及胸腺嘧啶(T)中的質子會被參雜的二價金屬離子取代，



故 Ni 離子整合於雙股 DNA 的鹼基中示意圖，如圖 5.1 (a)所示，綠色圓球代表 Ni 離子。

Ni-DNA 結構上的改變會抑制 DNA 螢光染劑(Health View Nucleic Acid Stain)在鹼基與鹼基之間堆疊空間上的置換，圖 5.1(b)為螢光光譜，原理為將 DNA 加了染劑之後，利用電泳原理可讓帶負電 DNA 移動，藉此可看出 DNA 的鹼基對數目，圖中可明顯觀察到本質 DNA 在約 2kb 附近的螢光反應(lane 1)，而 Ni-DNA 的螢光反應則消失了(lane 2)，另外經由乙二胺四乙酸(EDTA)反應過的 Ni-DNA 的螢光反應幾乎與本質一樣(lane 3)。測試結果可說明 Ni 離子在 pH 值 8 以上的環境下能夠正確的綁定於雙股 DNA 中，且透過 EDTA 將 Ni 離子抽離，說明此整合過程為可逆性。

製作完成的元件示意圖如圖 c 下方 3D 立體模型，因為這種樣品是由橋式鍵結技術所完成，故 DNA 與金電及接觸的地方為垂直的，因此我們稱作此樣品為直立式 Ni-DNA 憶阻性元件，並藉由 AFM 分析確認元件的地貌及構造如圖 5.1(c)，其中內插 SEM 影像比例尺為 200 nm。

## 5.2 Ni 離子氧化還原及電荷傳輸

仿照先前文獻，我們作了循環電壓迴圈掃描[3]，觀察 Ni 離子氧化還原反應。

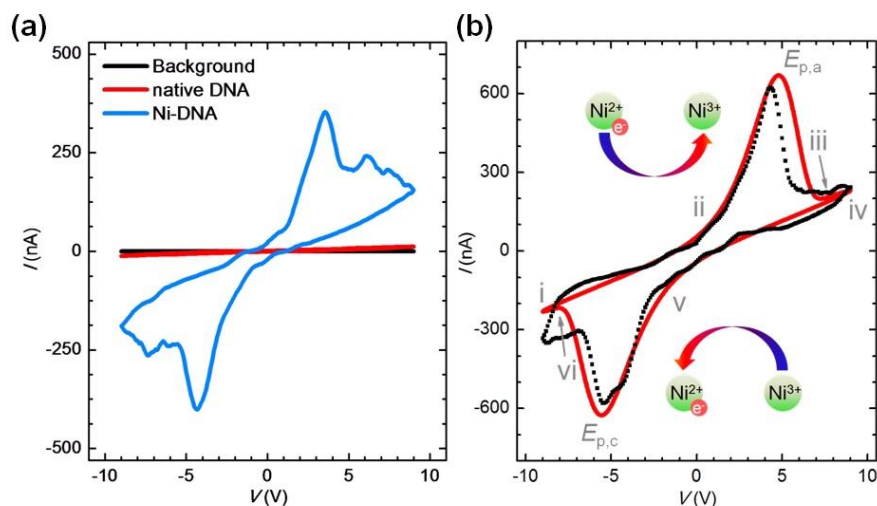


圖 5.2 (a)背景訊號、本質 DNA 及 Ni-DNA 循環電壓掃描訊號比較

(b)循環電壓掃描迴圈中 Ni 離子氧化還原反應過程

Ni-DNA 元件製作完成後，我們將元件通以循環掃描電壓，量測電流對電壓作圖

後，會發現其電流特性有很明顯的變化(圖 5.2(a)藍線)，其主要是靠著 Ni 離子的整合來增加其 DNA 導電性，相較於本質 DNA 的電流反應明顯不同(圖 5.2(a)紅線)，另外附上空電極的背景訊號與其兩者比較(圖 5.2(a)黑線)。

實驗中，掃描的電壓是採取 0 伏特升到 9 伏特再降到-9 伏特最後回到 0 伏特為一個循環，電壓電流特性顯示出遲滯以及負微分電阻(NDR)特性(如圖 5.2(b)中，iii 與 vi 部分)。根據先前的研究顯示，負微分電阻特性的形成原因為 DNA 鹼基中的  $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Ni}^{3+}$  之間發生氧化還原反應，我們可明顯的觀察到掃描電壓的氧化電位峰值( $E_{p,a}$ )以及還原電位峰值( $E_{p,c}$ )位置大約為 5 伏特及-5 伏特。在電壓掃描的過程中，從-9 伏特到 9 伏特(i 到 iv)， $\text{Ni}^{2+}$  逐漸發生氧化變成  $\text{Ni}^{3+}$ (ii 到 iii)並且觀察到氧化電位峰值( $E_{p,a}$ )，氧化反應造成通過樣品的電流逐漸增大，當全部的 Ni 離子氧化之後，電流會迅速減少最後趨於某一平台(iii 到 iv)。而電壓從 9 伏特的掃到-9 伏特(iv 到 i)則反之， $\text{Ni}^{3+}$  逐漸產生還原反應變回  $\text{Ni}^{2+}$ (v 到 vi)，也可觀察到還原電位峰值( $E_{p,c}$ )而且全部還原後電流也會趨於一平台(vi 到 i)。

重複幾次的電壓循環掃描測試後，這些反應會再次出現，並且能確定的是，在本質的 DNA 中並不會看到這些現象，故我們能確定導電性的增加以及氧化還原反應的發生都可歸咎於 Ni 離子的植入所導致，這些結果與之前的研究結果非常一致[3]。

由此電壓掃描迴圈，我們可以看出  $\text{Ni}^{2+}$  與  $\text{Ni}^{3+}$  之間互相轉換的過程，並知道當 Ni-DNA 元件 Ni 離子全部為  $\text{Ni}^{2+}$  時，反應的電流為迴圈中(i 到 iv)，反之，Ni 離子全部為  $\text{Ni}^{3+}$  時，反應的電流為迴圈中(iv 到 i)，利用兩種 Ni 離子不同的電阻特性及電流變化不同，便可分辨不同的狀態，這些狀態如何去判別，將在後面幾節在深入討論。

### 5.3 掃描速率的影響分析

由循環電壓掃描可看出 Ni 離子氧化還原狀態，那麼電壓掃描的速度對氧化還原會造成什麼影響，因此我們設計了以下實驗，用不同的電壓掃描頻率所得到的數據加以分析。

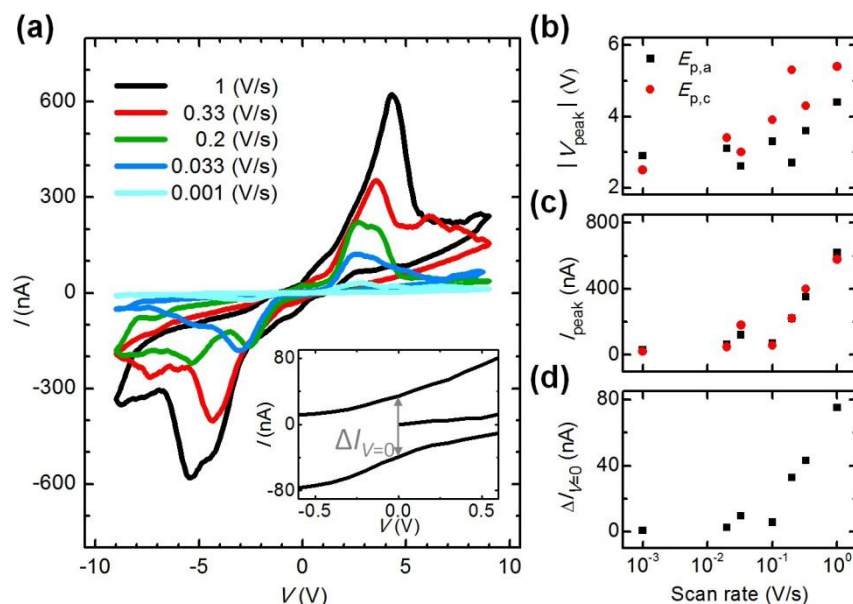


圖 5.3 (a)不同頻率循環電壓掃描迴圈 (b)氧化還原峰值電位 (c)氧化還原峰值電流 (d) $\Delta I_{V=0}$ 對掃描速率作圖

實驗中電壓掃描的範圍固定( $\pm 9$  伏特)，我們改變了掃描的速率 0.001 V/s 到 1V/s，會發現到掃描速率不同所量測的電流值變化也不同，如圖 5.3(a)。量測數據表示氧化峰值( $E_{p,a}$ )以及還原峰值( $E_{p,c}$ )對應電壓  $V_{peak}$  的絕對值會隨著掃描速度增加而增加，如圖 (a)與(b)所示。而氧化還原峰值的電流  $I_{peak}$  絕對值大小以及在零電壓( $V=0$ )時的電流差值( $\Delta I_{V=0}$ )也是隨速率增加而增加，如圖(c)與(d)所示。其中，我們定義此元件電壓差隨時間的變化函數  $V(t)$ ，在  $V(0)=0$  時的量測的電流  $I$  確實是 0(圖 5.3 (a)內插)，但之後連續的掃描中  $V(t \neq 0)=0$  的  $I$  值會出現非零值(non-zero current)，而觀察到  $\Delta I_{V=0}$  會有一差值發生，此現象的發生推測為元件中的平行電容所導致。這三項參數( $V_{peak}$ 、 $I_{peak}$  及  $\Delta I_{V=0}$ )皆隨著掃描速率的增加而增加，其中原因與 DNA 中 Ni 離子的氧化及還原變化率所佔的比例有關。

## 5.4 狀態判別及操作方式

為了分辨 Ni-DNA 元件現在的狀態，我們設計了一套用 sin 波讀取狀態的方式，已知 Ni 離子氧化還原的反應過程後(5.2 節)，所用原理為 DNA 內皆為  $\text{Ni}^{2+}$  時，正偏壓會造成氧化，負偏壓卻幾乎沒反應，因此正偏壓產生正電流值較大，反之，DNA 內皆為  $\text{Ni}^{3+}$  時，負偏壓會造成還原，而正偏壓卻幾乎沒反應，因此負偏壓產生負電流值較大，利用此非對稱性使我們能將狀態清楚的分辨。

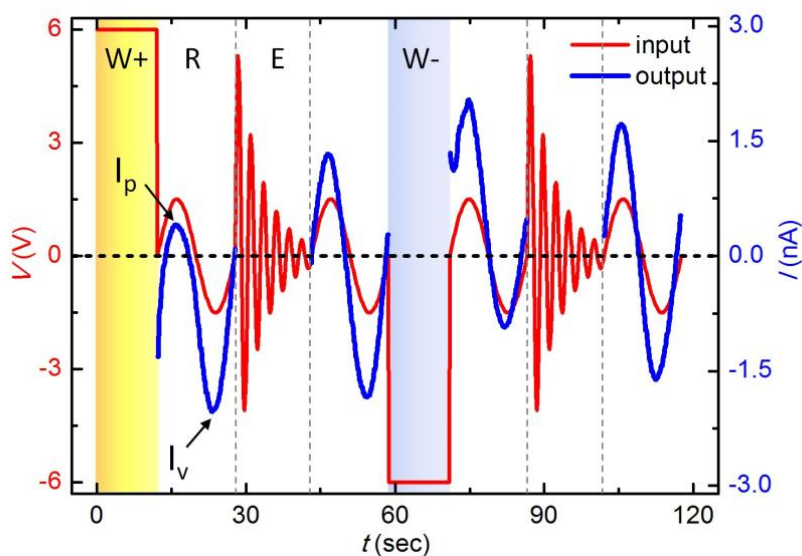


圖 5.4 寫入、讀取及擦去操作狀態判別

通過外加電壓我們可控制 Ni-DNA 中的 Ni 離子狀態，將其氧化或者還原，並利用 NDR 效應，可分別出整條 DNA 中為  $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Ni}^{3+}$  時的電阻特性明顯不同，藉此機制來作狀態的判別。因此我們仿照記憶體的操作設計了一套流程，而操作方式不外乎兩個動作：寫入與讀取。因此我們定義了一套操作方式：「寫入」的動作為「用直流定電壓( $\pm 6\text{ V}$ )去改變 Ni-DNA 元件的狀態」，則「讀取」的動作為「用振幅為  $1.5\text{ V}$  的 sin 波當作輸入波形，量測電流值的變化」。另外，因為 Ni-DNA 中  $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Ni}^{3+}$  在自然的情況下會有一個自然的比例，定義為自然的狀態，為了讓經過寫入的離子濃度還原，我們還設計了一個「擦去」狀態的動作，擦去法主要為用一連續震盪的 sin 波，且振幅越來越小最後趨近於零的電壓波形，來擾亂 Ni-DNA 元件中的狀態，使其二價與三價為濃度較平衡的狀態。

如圖所示，紅色實線為我們設計的電壓輸入，藍色實線則為讀取的電流值。首先經由正偏壓寫入(圖中 W+)將全部  $\text{Ni}^{2+}$  離子變成  $\text{Ni}^{3+}$  狀態，sin 波讀取(圖中 R)出來的電流值明顯不對稱， $I_p$  明顯小於  $I_v$ ，經由擦去(圖中 E)之後，讀取的電流值趨於對稱，再經由負偏壓寫入(圖中 W-)，讀取的電流值又變得不對稱， $I_p$  明顯大於  $I_v$ ，最後再擦去，讀取電流又回到對稱狀態，並且此過程可重複。這一套簡單的寫入與讀取操作方法明顯的解釋我們能夠靠著簡單的電壓去操作整個 Ni-DNA 記憶體元件的狀態，並用一個簡單的 sin 波讀取就能判斷出目前元件處於哪個狀態，利用此狀態判別還可將元件設計成邏輯元件[4]。

## 5.5 高頻交流讀取

元件狀態可以用簡單的 sin 波來做讀取判別，哪麼不同頻率條件下的 sin 波對讀取的判別會不會有影響的?因此我們設計了用不同頻率去作讀取動作，並將讀到的數據做整理及分析。

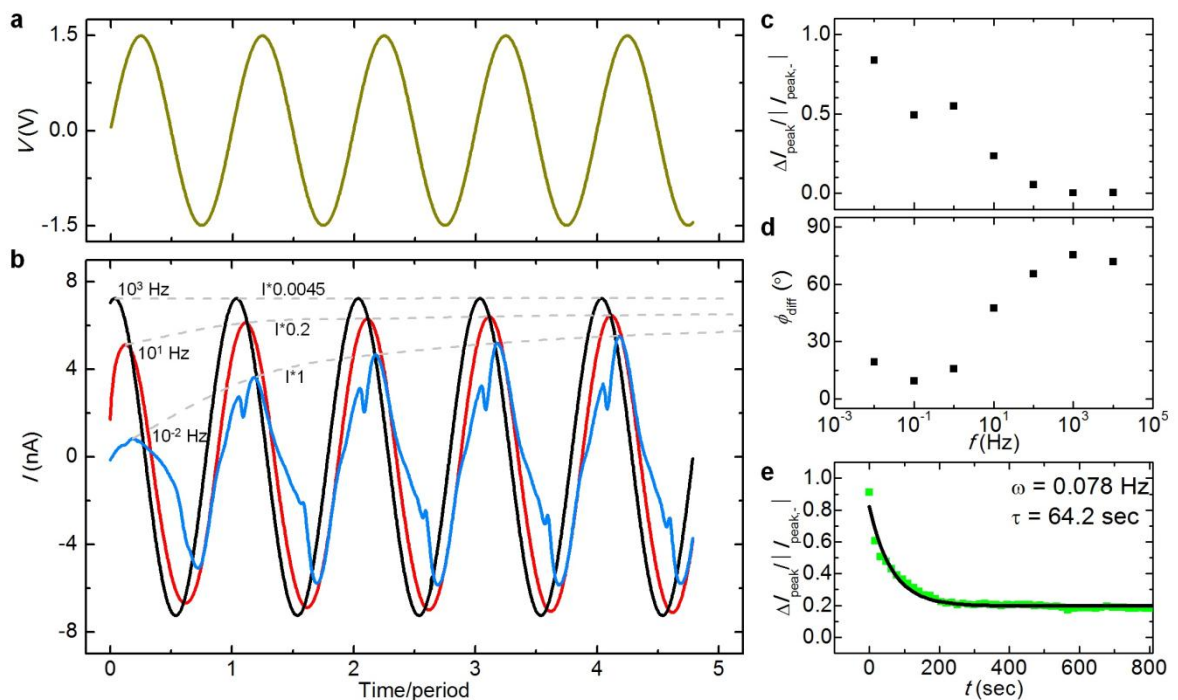


圖 5.5 (a)輸入 sin 波訊號 (b)輸出電流週期歸一後的比較 (c)各頻率輸出電流非對稱性比較 (d)各頻率輸出電流相位差 (e)連續讀取非對稱性保持時間

圖 5.5(a)代表讀取電壓為振幅 1.5 V 的 sin 波，取 5 個週期作圖，圖 5.5(b)為元件

在相同正偏壓寫入條件(+6 V 寫入 5 分鐘)後用不同頻率的 sin 波讀取所量測到的電流值變化,取了 3 組數據  $10^{-2}$ 、10 以及  $10^3$  Hz 互相比較。由於量測 sin 波頻率範圍為  $10^{-2}$  到  $10^4$  Hz,每組數據頻率每 10 倍取樣一次,因此在作圖的時候橫軸不以時間作圖而改成 Time/period,將不同頻率的 sin 波週期重疊,各取 5 個週期。而量測的電流值會因為量測的頻率變高而變大,因為電流差異太大,以原始數據作圖不易觀察,故以最小頻率  $10^{-2}$  Hz 的電流值作為參考,將 10 Hz 的電流乘以 0.2 倍,而  $10^3$  Hz 的電流值乘以 0.0045 倍,以方便觀察三組數據電流值變化趨勢。由於寫入為正偏壓,故讀取的電流值非對稱性為負反應電流較大,圖 5.5(b)中可看出在低頻的電流值非對稱性較明顯,越高頻電流值的非對稱性越不明顯,而且非對稱性會隨著掃描的週期增加而漸漸消失,於是我們定義一個非對稱性的判別法,  $\Delta I_{\text{peak}}/|I_{\text{peak},-}|$ ,其中  $\Delta I_{\text{peak}} = |I_{\text{peak},-}| - |I_{\text{peak},+}|$ ,對頻率作成圖 5.5(c),可看出頻率越高,非對稱性越低,意味著在高頻的讀取下,是不容易觀察到非對稱性來判別此 Ni-DNA 元件狀態,原因為元件的阻抗  $Z$  中包含了電容  $C_1$  的影響,故頻率越高,電容效應越強,參考式(3-22),高頻時阻抗越小,因此電流值也會越大,因此非對稱性會隨著頻率越高越不明顯。

另外,我們還計算了輸入電壓波型與輸出電流波型之間的相位差,從圖 5.5(a)可看出輸出電流值會領先輸入電壓,此現象符合電路學中當負載阻抗為電容時,電流會領先電壓的關係。最後,我們把相位差對掃描頻率作圖(相位差取自圖 5.5(a)中第 5 個週期 sin 波輸入及輸出),如圖 5.5(d)所示,會發現頻率越低相位差越小,反之,頻率越高則相位差越大。由於量測儀器受限,故最高頻只能觀察至  $10^4$  Hz,依理論計算與分析,推測在更高頻後相位差會飽和至  $90^\circ$ 。

由上述數據可知,為了避免讀取的準確性,故讀取狀態的電壓波頻率越低則越容易判別非對稱性。但是這種讀取方法在圖 5.5(a)中可以發現對稱性隨著讀取次數越多而消失,故我們另外做了一個實驗,量測用 sin 波連續讀取狀態多久後會不能判別,量測的結果顯示如圖 5.5(e),量測條件為 0.076 Hz 的 sin 波,結果顯示大約一分鐘之後(相當於 5 次 sin 波),非對稱性會下降導致已經不易讀取,因此我們推斷會有此結果的

原因為我們在讀取的過程中是用 sin 波的原因，因為 sin 波的量測法事實上就是一個交流的量測，交流的震盪電壓有可能會擾動 Ni-DNA 內部  $\text{Ni}^{2+}$  及  $\text{Ni}^{3+}$  的濃度比例，因此破壞了狀態，導致讀取過程中非對稱性隨著讀取次數越多越不明顯。

## 5.6 直流定電壓讀取

### 5.6.1 電壓選擇

由於交流讀取會造成 Ni-DNA 裡的 Ni 離子濃度比例的擾動，容易造成狀態被破壞，故在交流的讀取方式下，狀態可判別(非對稱性)的時間沒有很長，所以我們改用採取另外一種方式去讀取狀態，改用的方式為給予一個直流定電壓去讀取。

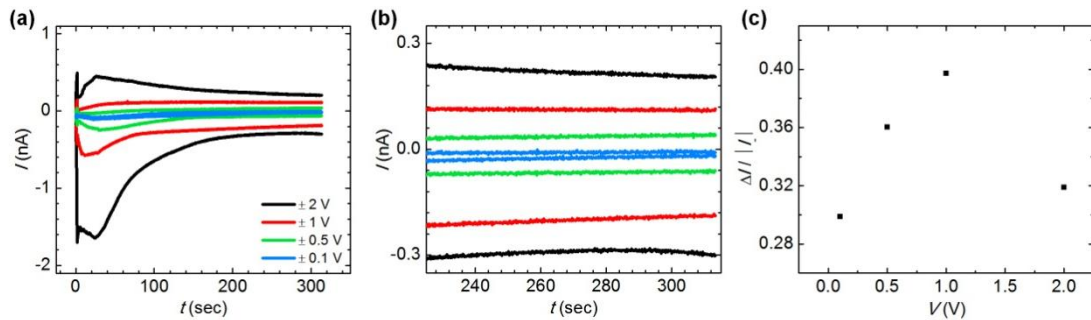


圖 5.6.1 (a) 直流電讀取電流對時間作圖 (b) 圖(a)中電流穩定後的放大圖 (c) 非對稱性比較

首先，此直流讀取電壓必須小於 Ni 氧化還原電位(大約 5 V)，避免在讀取的過程中讓元件中的 Ni 離子發生過多的氧化或還原，當然電壓還是越小越好，因此我們挑了 4 個參數來做讀取( $\pm 0.1$  V、 $\pm 0.5$  V、 $\pm 1$  V 及  $\pm 2$  V)，首先，我們會先將我們的 Ni-DNA 元件給與寫入電壓 6 V 維持 5 分鐘，再分別給予不同的步階方波電壓去讀取，如圖 5.6.1 (a) 為量測到電流值變化，可看出電流剛開始會很大，但後面會下降至穩定狀態，圖 5.6.1 (b) 是將圖(a)中約 230 秒至 310 秒穩定後的電流放大作圖，可看出在電流穩定後不同電壓讀取下的差異。仿照 sin 波讀取的不對稱性判別法，定義穩定後的狀態判別式  $\Delta I / |I_-|$ ，其中  $\Delta I = |I_-| - |I_+|$ ，由圖 5.6.1 (c) 顯示，在  $\pm 1$  V 時的  $\Delta I / |I_-|$  最為明顯，而  $\pm 0.1$  V 與  $\pm 0.5$  V 因為電壓太小，相較於  $\pm 1$  V 不對稱性較不明顯，而  $\pm 2$  V 的不對稱性下降的原因為非

對稱性判別式為  $(|I_-| - |I_+|) / |I_-|$ ，可簡化成  $1 - \frac{|I_+|}{|I_-|}$ ，參考速度慢的掃描電壓迴圈(圖 5.3)，

可知  $|I_+|$  為線性增加，而  $|I_-|$  前期因為氧化還原反應所以電流成指數增加，後其會因能夠氧化還原離子數變少導致電流增加速度變慢，因此  $\pm 2$  V 時對稱性下降，導致狀態判別沒有那麼的明顯，因此我們決定定電壓讀取的電壓選擇為  $\pm 1$  V。

### 5.6.2 方型波或梯型波的選擇

直流定電壓的讀取，主要是看正負偏壓個別讀取一段時間後，將趨於穩定的電流值的差異作取樣比較，做這項實驗的時候，我們首先嘗試用方波直接輸入，但會發現初始電流值太大，因此我們改用漸漸爬升的梯型波去改善此現象。

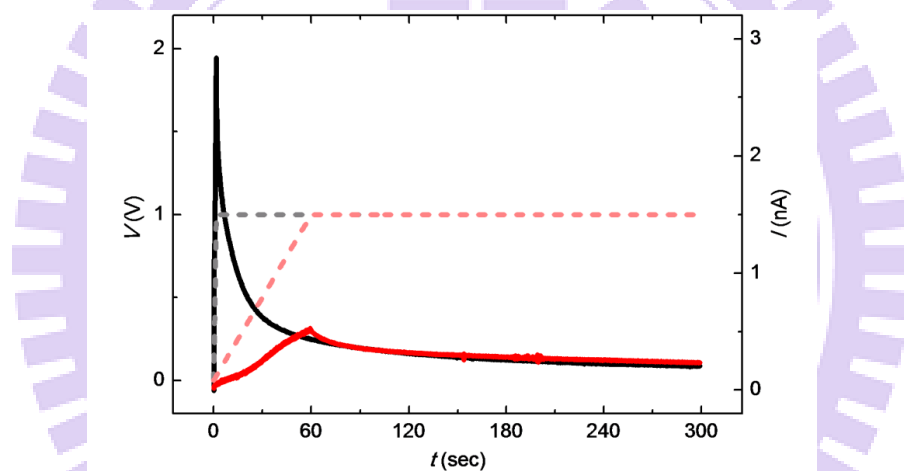


圖 5.6.2 方波與梯形波讀取比較

圖 5.6.2 中虛線代表輸入的電壓波型，實線則為量測到的電流值變化，可明顯看出，使用方波讀取時，因為爬升的速度太快，電壓瞬間變化太大，所以造成了一個峰值，此現象在電路學中稱為瞬變效應(transient effect)。瞬變效應會發生在一個電路中具有電阻與電容的串聯或者並聯時，給與電路一個方波輸入電壓時產生。若將電路結構以工程數學的角度寫成微分方程式表達，解此方程式會出現兩種解，一種為暫態解，一種為穩態解，而在電路學上的瞬變效應其實就是微分方程式中的暫態解造成。為了解決這個現象，我們將電壓從 0 V 到 1 V 的爬升速度降低，增加電壓爬升時間約 60 秒，由電流值變化可看出，瞬變效應造成的電流峰值明顯降低，且兩種爬升方法所產生的電流穩定狀態幾乎一樣，故我們在此決定直流定電壓讀取波型捨棄原先的方波讀取，



改成梯形波的方式讀取，避免瞬變效應影響讀取狀態的判斷。

## 5.7 Ni-DNA 憶阻性元件的多重狀態操作

已知 Ni-DNA 元件加上不同的寫入偏壓可以產生不同的狀態，且狀態還可以保存，此現象就屬於記憶體特性的一種。一般的記憶體不外乎 0 與 1 的兩個狀態，但 Ni-DNA 元件是利用離子濃度改變造成狀態改變，倘若控制寫入的時間，是否就能控制元件的狀態改變，把元件發展成具有多狀態的記憶體功能呢？因此我們設計了以下的實驗，將不同寫入時間所讀取的電流反應作比較。

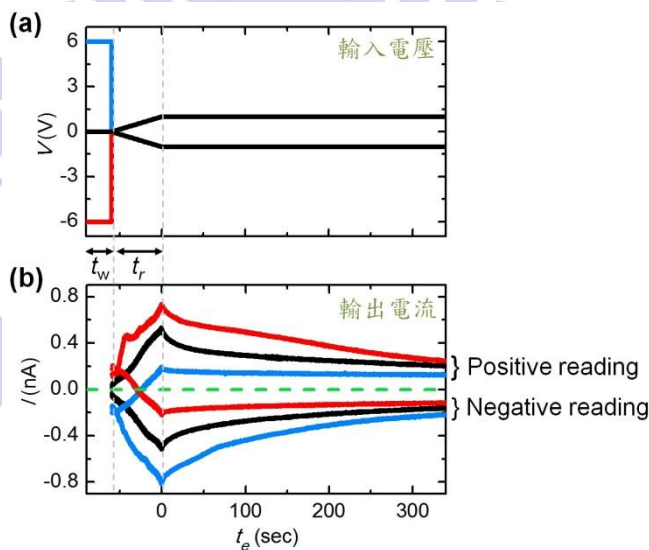


圖 5.7.1 (a)輸入電壓(藍色為正偏壓寫入，紅色為負偏壓寫入)(b)輸出電流

由於 Ni-DNA 元件具有憶阻特性，切斷電源後可保有目前狀態，因此我們利用此特性來模擬記憶體功能。記憶體的操作方式不外乎寫入以及讀取，而我們的寫入以及讀取方式皆採用於 Ni-DNA 兩側電極給予直流電壓，如圖 5.7.1(a)。在圖 5.7.1(a)中  $t_w$  和  $t_r$  分別代表寫入時間以及讀取前段爬升的時間，在  $t_w$  時間中的黑線代表未經任何偏壓寫入操作，藍線及紅線則分別代表正偏壓寫入(+6 V)及負偏壓寫入(-6 V)，經由寫入操作過後會加一爬升電壓( $t_r$  區)至正偏壓讀取(+1 V)或負偏壓讀取 (-1 V)，在讀取的過程中通過 Ni-DNA 的電壓為定值並量測及觀察電流值的變化，如圖 5.7.1(b)所示。圖 5.7.1(b)中定義  $t_e$  為爬升完畢後的讀取經過時間，黑線為未經寫入操作的狀態，上半部(下半部)代表正偏壓讀取(負偏壓讀取)所量測的電流值，藍色及紅色曲線分別代表正

偏壓寫入及負偏壓寫入 50 秒後所反應的電流變化，很明顯看到兩種變化對稱於未寫入狀態的電流。

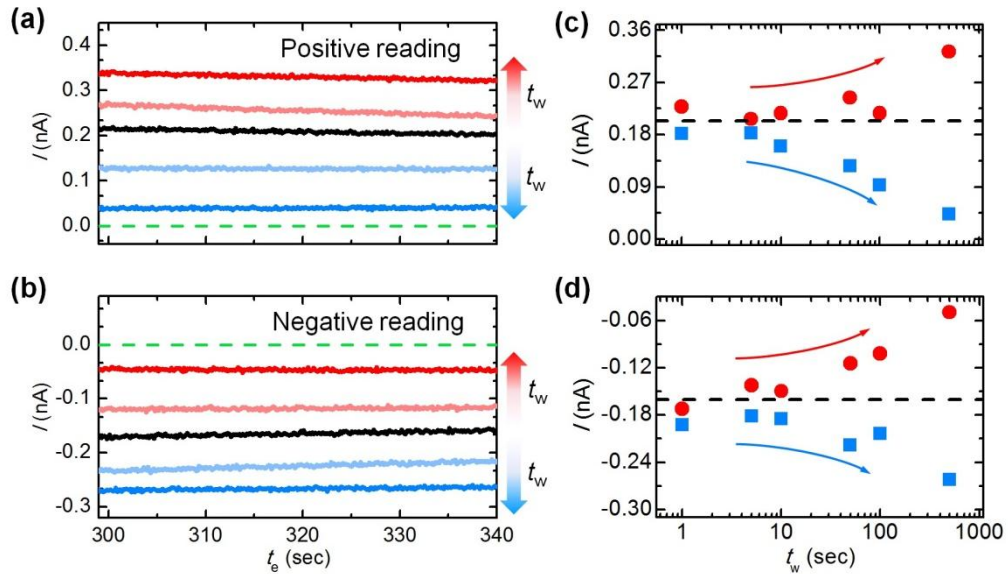


圖 5.7.2 (a)不同寫入時間正偏壓讀取 (b)不同寫入時間負偏壓讀取  
(c)圖(a)中 340 秒時電流值 (d)圖(b)中 340 秒時電流值

圖 5.7.2 (a)與(b)分別為圖 5.7.1(b)的正偏壓讀取及負偏壓讀取，圖 5.7.2(a)與 5.7.2(b)中加入另外一條不同的寫入時間  $t_w$  所量測的結果加以比較，深紅、淺紅、黑、淺藍、深藍曲線分別代表負偏壓寫入 500 秒、負偏壓寫入 50 秒、未寫入、正偏壓寫入 50 秒、負偏壓寫入 500 秒所量測的電流曲線，可觀察到電流變化趨勢。最後依照不同的寫入時間  $t_w$  下，取出正、負偏壓讀取在 340 秒時量測到的電流值分別作圖 5.7.2 (c)與圖 5.7.2 (d)的關係圖，圖 5.7.2(c)與 5.7.2(d)中黑色虛線分別代表未寫入狀態下所量測到的正偏壓讀取電流及負偏壓讀取電流，觀察點狀數據的變化，可發現電流值的大小會隨著寫入時間的增加而變大。

數據的變化趨勢能夠推斷經由控制寫入時間  $t_w$  的長短，可以讓 Ni-DNA 記憶體元件產生多個不同的狀態，並且數據顯示此在直流偏壓讀取的條件之下，狀態至少可保留至 340 秒內尚能分辨，因此我們指出 Ni-DNA 為一種多重狀態的記憶體元件。

## 5.8 平面式 Ni-DNA 憶阻性元件數據比較

由於製備 Ni-DNA 的方式分有兩種，上述數據皆為直立式 Ni-DNA 憶阻性元件所量測之數據，而平面式與直立式之間的主要差別於平面式電容的影響較為明顯，因為 DNA 與電極接觸面積大，接點電容可能會影響量測的結果，其它的特性幾乎與直立式相同，因此較完整的數據皆改由直立式量測。而平面式也有些仿照直立式元件的量測實驗及數據將會在本節中討論。

### 5.8.1 元件構造

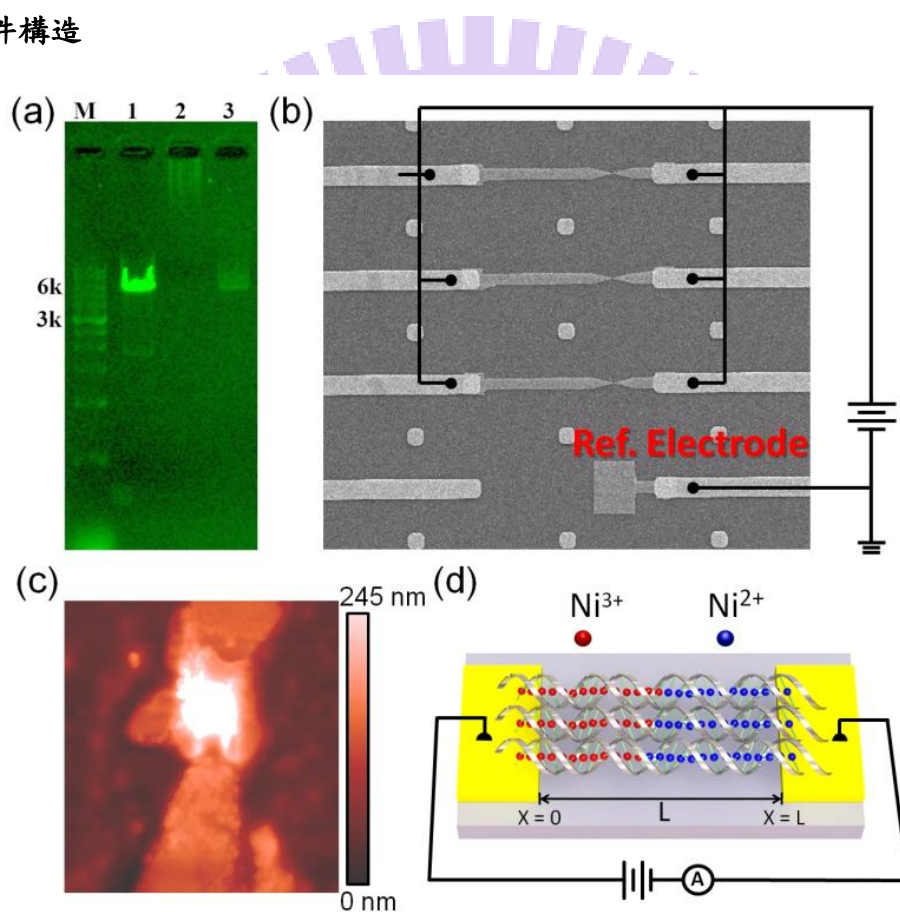


圖 5.8.1 (a) 螢光光譜分析 (lane 1: native-DNA, lane 2: Ni-DNA, lane 3: Ni-DNA 經過 EDTA 反應後) (b) 電極 SEM 以及電泳示意圖 (c) AFM 影像 (d) 元件結構示意圖

圖 5.8.1 (a) 可看出 lane 1 為本質 DNA 的螢光反應，而 lane 2 顯示整合過後的 Ni-DNA 的螢光反應明顯消失，lane 3 為經由乙二胺四乙酸 (EDTA) 反應過的 Ni-DNA，其螢光反應幾乎與本質一樣，此結果顯示 Ni 離子的整合結果是成功的且具可逆性。圖 5.8.2 (b) 是我們設計的電極 SEM 圖案，電泳參考電極設計為一個方塊如圖上 Ref.

Electrode，並附上電泳法的電路示意圖，將設計電極的兩端接上直流正偏壓，利用電場將帶負電的 Ni-DNA 在溶液中移動至我們的電極尖端，而圖 5.8.1 (c)為 Ni-DNA 去掃 AFN 所得的地貌圖像，相較於直立式 Ni-DNA 元件，會發現平面式的樣品透過電泳聚集效果很強，以至於電極兩尖端點之間的 Ni-DNA 數量很多，所以特別的高，也可看出樣品與電極的接觸面積很大，此結果會導致界面電容影響過大，量測的數據可能會受到影響，因此視為一項缺點。圖 5.8.1 (d)為用 solidwork 畫的元件結構示意圖，附上電性量測時的電路的連接方式，跨接兩端電極給與輸入訊號的兩點量測。

### 5.8.2 Ni 離子氧化還原反應

除了元件製備的方法不同外，所用量測方式皆相同的話，是否平面式與直立式會有不同的差別，我們參考了直立式 Ni-DNA 元件的各種電性量測方式，用同樣的方法量測平面式樣品，並觀察其反應是否與直立式類似。

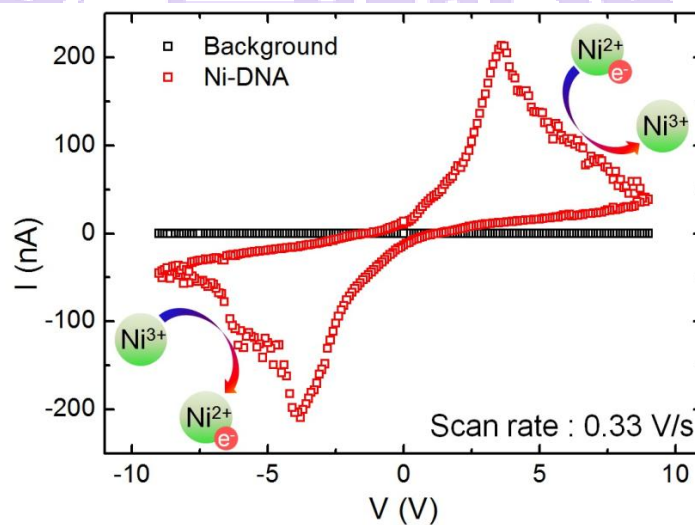


圖 5.8.2 背景以及 Ni-DNA 循環電壓掃描訊號

循環電壓掃描的掃描方式也是採取 0 伏特升到 9 伏特再降到 -9 伏特最後回到 0 伏特為一個循環，得到的結果與直立式 Ni-DNA 元件類似，也會看到明顯的負微分電阻效應以及遲滯現象，此圖亦可解釋氧化還原的過程發生在 4 V 的附近，其氧化還原電位與直立式差不多，而整體的電流-電壓特性與直立式比較起來似乎大同小異。兩種樣品在電性量測的反應大致上會相同，因此我們推斷平面式的 Ni-DNA 元件亦具有記憶體的特性。

### 5.8.3 交流讀取波形選擇

從數據顯示，平面式與直立式有相同的氧化還原反應，因此我們推測平面式元件也具有記憶體的特性，仿照直立式的讀取，我們另外加了一個交流方波來與 sin 波作比較，所讀取到的電流反應如下。

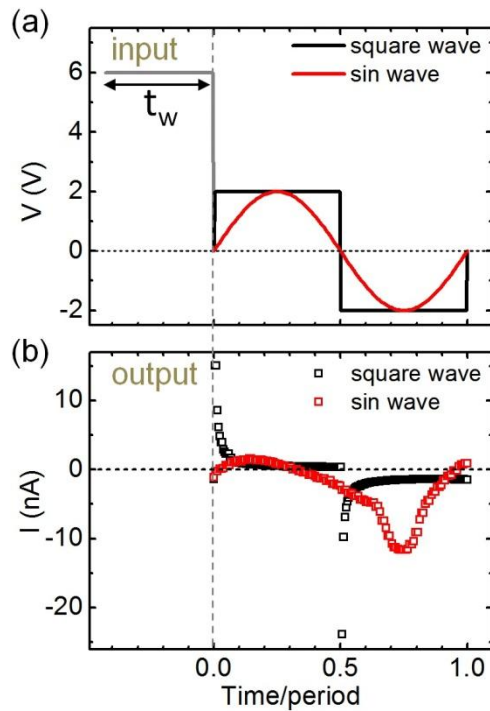


圖 5.8.3 方波與 sin 波讀取比較

交流的讀取波型，我們嘗試了用方波以及 sin 波當作輸入讀取電壓，結果如圖 5.8.3(a)所示，上方圖(a)代表輸入讀取電壓波型，下方圖(b)代表元件輸出的電流波型。首先加一個正寫入偏壓+6 V 一端時間  $t_w$  後，分別以振幅為 2 V 交流方波以及 sin 波當作讀取電壓，量測到的結果如圖 5.8.3 (b)，會發現用方波讀取會出現瞬變效應(transient effect)，雖然兩種讀取的方式皆可以看出非對稱性，但為了避免瞬變效應造成的讀取誤差，因此我們選擇用 sin 波作為讀取波型。

此結果也與直立式的類似，元件都具有憶阻器特性，在切斷電源後可以將狀態保持於元件內，並用簡單的交流讀取方式，便可從電流值的非對稱性來判別元件內目前保有的狀態。

### 5.8.4 狀態判別及操作方式

確認元件具備記憶體的特性後，我們仿照了直立式的記憶體狀態寫入、讀取以及擦去的操作流程，來對平面式進行類似的實驗。

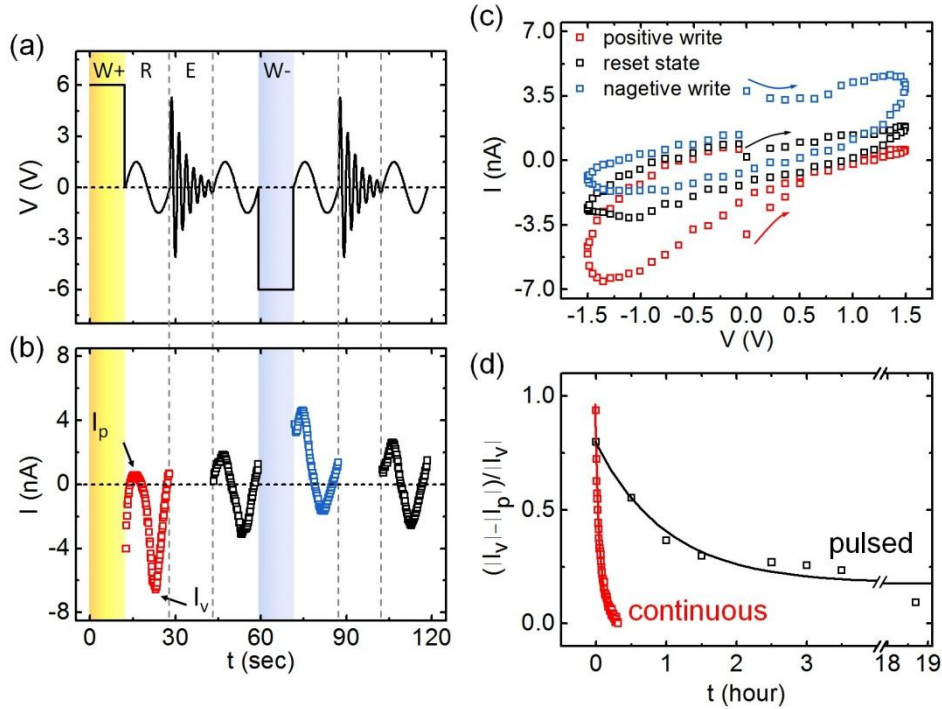


圖 5.8.4 (a)操作輸入波型 (b)狀態讀取電流變化 (c)電流變化對電壓作圖 (d)連續讀取以及間格讀取的狀態保持時間

圖 5.8.4 (a)為操作流程的輸入電壓波型，圖 5.8.4 (b)為 sin 波讀取時的電流值變化，參照直立式的操作，流程為正偏壓寫入(W+)→讀取(R)→擦去(E)→讀取(R)→負偏壓寫入(W-)→讀取(R)→擦去(E)→讀取(R)，而在讀到的電流變化，我們以不同顏色來表示不同的狀態，如圖 5.8.4 (b)所示，可以看出正偏壓+6 V 寫入所讀取的電流值(紅色空心點)明顯不對稱， $I_p$  明顯小於  $I_v$ ，再經過擦去動作後，讀取的電流值(黑色空心點)，非對稱性幾乎消失，然後再經由負偏壓-6 V 寫入後的電流值(藍色空心點)又產生了非對稱性， $I_p$  明顯大於  $I_v$ ，最後在一個擦去的動作，非對稱性也跟著消失，而且這一連串的操作模式是具有重複性的。

另外，我們將圖 5.8.4 (b)中正偏壓寫入(W+)、擦去(R)以及負偏壓寫入(W-)後用 sin 波所讀取到的電流變化與電壓作圖，圖 5.8.4 (c)。圖中可清楚判斷三種狀態明顯不同，

直觀上電流值會作一個類似位移的變化，經過正偏壓寫入(W+)，讀取電流往負的方向位移，反之，經過負偏壓寫入(W-)，讀取電流則往正的方向位移，而擦去的狀態(圖中 reset state)的讀取電流則夾在上述兩種寫入的中間，視覺上有類似記憶體狀態被分成 "1" 、"0" 、"-1" 的感覺。

然而，這種用 sin 波的讀取方式，雖然可以分別狀態，但不知道對狀態會不會造成影響，於是我們也作了一種實驗，分別以連續以及不連續的 sin 波去讀取，判斷其非對稱性的存在時間，如圖 5.8.4 (d)，可看出若是連續的量測，非對稱性的消失速度明顯比間隔一段時間再量測還要快，連續的量測非對稱性大概只在前 5 分鐘左右可以判別，而不連續的量測 1 個小時左右非對稱性都還很明顯，因此我們可推斷這種交流的量測可能會擾動 Ni-DNA 元件內離子濃度比例，意未著會破壞非對稱性使元件目前保有的狀態消失。

### 5.8.5 電極間距不同所造成的影響

電極的製備過程中，並不是每一對電極的大家都與原本設計一樣，因此我們故意做了幾組不同間距大小的電極，使用相同的樣品，去觀察其差別。

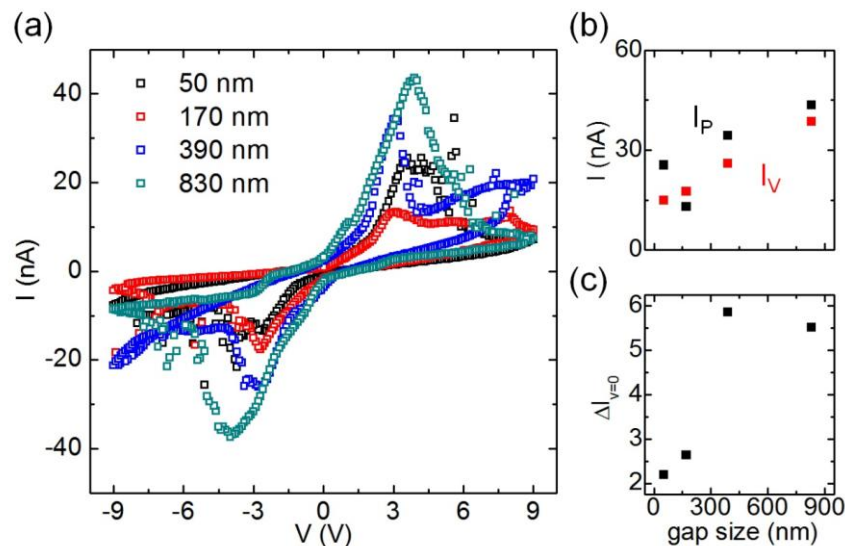


圖 5.8.5 (a)循環電壓掃描迴圈比較 (b)氧化還原電流峰值比較 (c)I 在 t=0 時的電流差

如上圖 5.8.5(a)，我們將循環電壓掃描的迴圈放再一起作比較，並取出了氧化還原反應峰直的電流大小，如圖 5.8.5(b)所示，會發現電流值有差異，間距越大的電極所量測到的電流值越大，此現象發生可能的原因為橫跨電極的 DNA 長度較長，因此 DNA

內中所含的 Ni 離子數越多，故在發生氧化還原時所貢獻的電流越大，因此造成總電流較大的現象。另外，圖 5.8.5 (c)可看出  $\Delta I_{V=0}$  易隨著間距變大而變大，此現象為元件中的平行電容所導致。

### 5.8.6 高頻交流讀取

仿照直立式讀取的方式，先將平面式 Ni-DNA 元件以相同條件的正偏壓寫入，然後再用 sin 波讀取狀態，sin 波的頻率從 0.01 Hz 每 10 倍取樣一次，觀察讀取速度的快慢是否對判別有影響。

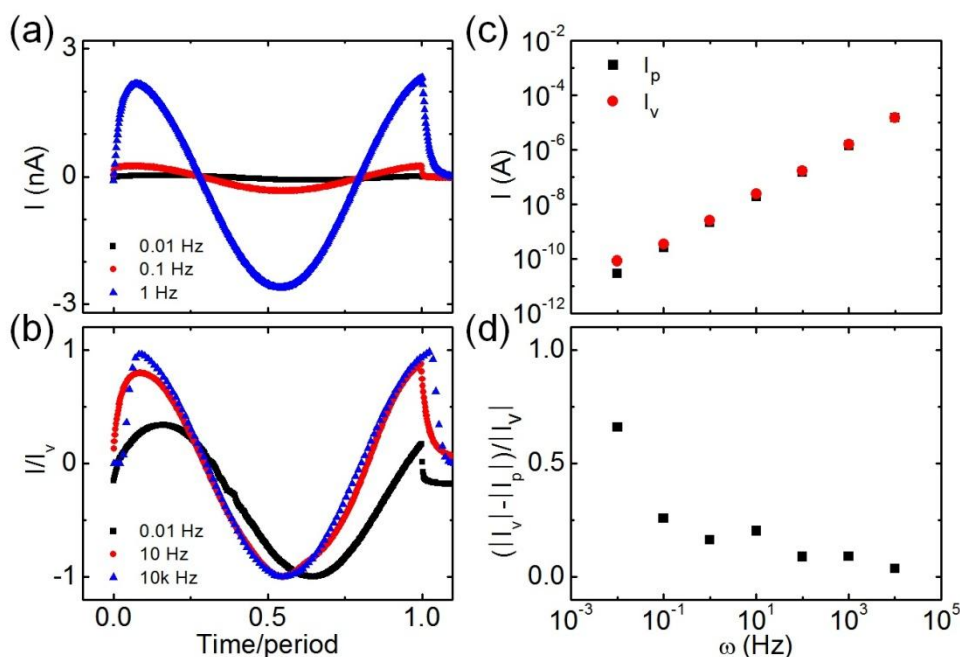


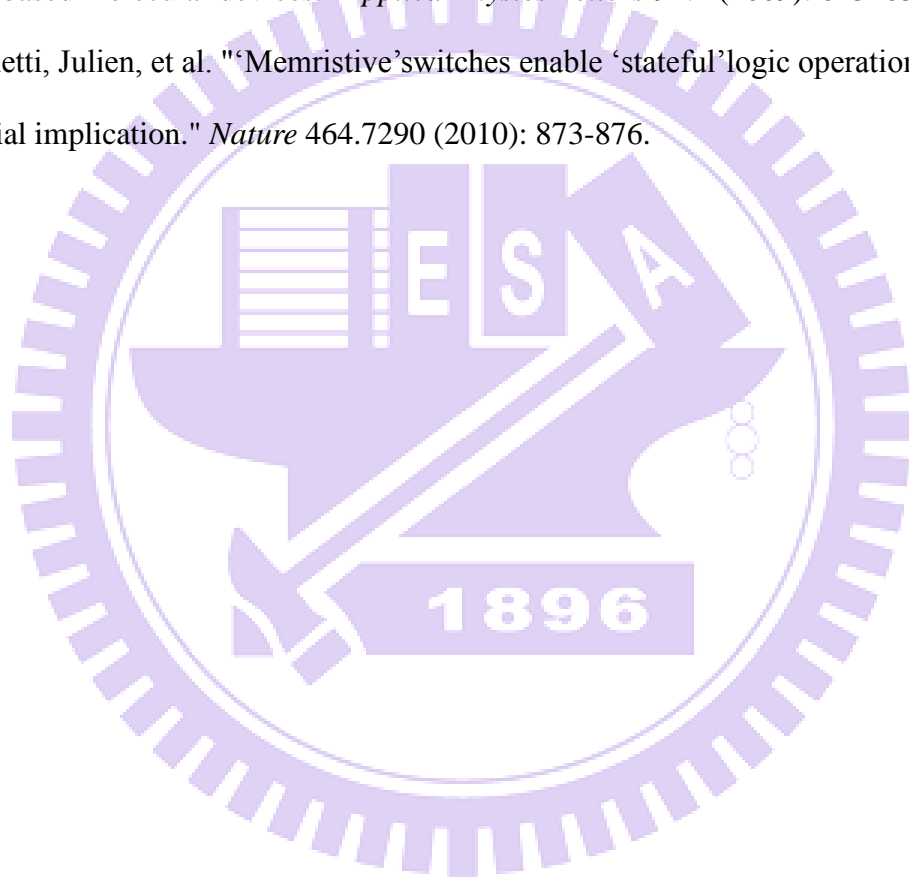
圖 5.8.6 (a)電流值差異 (b)對稱性差異 (c)各頻率峰值電流大小差異 (d)各頻率輸出電流非對稱性比較

由於電容造成的影響，故頻率越高時，導電電流會越大，如圖 5.8.6 (a)挑出三個頻率元使電流值大小，時間軸經過歸一改成 Time/period，圖中可看出頻率越高電流越大的趨勢，而圖 5.8.6(b)可看出頻率越高非對稱性越來越不明顯，導致狀態越不容易判別，上述結果與直立式 Ni-DNA 元件一樣。圖 5.8.6(c)將不同頻率的波峰與波谷電流直取出，並將頻率軸取 log 表示，可明顯看出隨著頻率的增加，波峰與波谷的電流值也跟著變大。圖 5.8.6(d)主要是觀察頻率對非對稱性的影響，判斷方法與直立式相同，可看出頻率越高非對稱性越不明顯，因此判對在交流讀取狀態的時候，越低頻越容易讀取出非對稱性。



## 參考文獻

- [1]. Strukov, Dmitri B., et al. "The missing memristor found." *Nature* 453.7191 (2008): 80-83.
- [2]. Pershin, Yuriy V., and Massimiliano Di Ventra. "Memory effects in complex materials and nanoscale systems." *Advances in Physics* 60.2 (2011): 145-227.
- [3]. Jangjian, Peng-Chung, et al. "Room temperature negative differential resistance in DNA-based molecular devices." *Applied Physics Letters* 94.4 (2009): 043105-043105.
- [4]. Borghetti, Julien, et al. "'Memristive' switches enable 'stateful' logic operations via material implication." *Nature* 464.7290 (2010): 873-876.



## 第六章 結論

為了將 DNA 當奈米導線使用，於是將 DNA 整合 Ni 金屬離子後，整合的 Ni 離子不僅縮短了 DNA 中鹼基對之間的位能障壁，去除了電子因局域化的而不易傳導的缺點，使其導電性大大增加，並在電荷傳輸的過程中，還發現 Ni 離子的氧化還原反應會造成負微分電阻(NDR)及遲滯的現象，這些現象顯示 Ni-DNA 元件具有記憶的功能，因此我們稱此元件為 Ni-DNA 憶阻性元件。

實驗中可發現，Ni 離子在獲得外加偏壓提供足夠的能量後，便會進行氧化還原反應，因此改變 Ni-DNA 內  $\text{Ni}^{2+}$  以及  $\text{Ni}^{3+}$  所占的濃度比例，且外在偏壓的條件改變之下，對氧化還原特性也會造成明顯影響，例如偏壓大小選擇、電壓掃瞄速度、寫入時間等，都會對氧化還原速率造成影響。已知 Ni-DNA 可透過  $\text{Ni}^{2+}$  以及  $\text{Ni}^{3+}$  所產生的電阻特性不同，而分為不同的狀態，於是我們仿照記憶體的判別狀態操作方法，利用簡單的交流或直流輸入電壓，可觀察其輸出電流會因為元件氧化還原狀態不同，而產生不同的非對稱性，藉此非對稱性可以清楚的將狀態分別。

在交流的判別法中，我們還發現若用 sin 波去判別，不同的頻率讀取對判別的效果也有很大的影響，由於 Ni-DNA 憶阻性元件與其他憶阻器模型不太一樣，多了電容的修正項，因此在高頻讀取時，電容的影響造成導電電流太大，以至於隨著頻率越高狀態會越來越不容易判別。而交流的讀取還有另外一項缺點，雖然可以判別元件狀態，但在震盪的訊號輸入同時，也擾動了 Ni 離子的狀態，破壞了現有的濃度比例，所以在交流讀取方式下，可判別非對稱性的時間相當短，因此我們採取了直流的讀取法，給予元件  $\pm 1 \text{ V}$  的直流定電壓，可發現不同的寫入偏壓以及時間，會產生不同大小的穩定電流，由實驗結果可得知，Ni-DNA 元件可以透過不同的寫入時間，來達到不同的氧化還原程度，因此可以產生數個可分辨得狀態。相較於一般記憶體只有 1 與 0 的兩位元狀態，Ni-DNA 的多重狀態若應用在記憶體上，便可以大大增加記憶體的容量。