

文章编号:1007-2780(2016)07-0643-06

基于 PVK/PbS 纳米晶有机无机复合薄膜电双稳器件性能研究

刘娟^{1,2}, 李云白^{1*}, 侯延冰², 王越², 吕龙峰²

(1. 北京交通大学理学院物理系, 北京 100044;

2. 北京交通大学理学院光电子技术研究所, 北京 100044)

摘要:通过简单旋涂方法,制备了一种基于硫化铅(PbS)纳米晶与聚乙烯基咔唑(PVK)的有机/无机复合薄膜电双稳器件,并对所制备的器件进行性能测试及其电荷传输机制研究。首先采用热注入的方法制备了尺寸均一的立方形 PbS 纳米晶,然后将 PbS 纳米晶与 PVK 聚合物混合作为活性层材料,制备了有机/无机复合薄膜电双稳器件。该器件展示了良好的电双稳特性并且可以实现稳定的“读-写-读-擦”操作。器件的最大电流开关比能够达到 10^4 。并进一步对器件在正向电压下的 $I-V$ 曲线进行了理论拟合,发现在不同电流传导状态下,器件符合不同的电传导模型。进而分析了该电双稳器件中的电荷传输机制,认为在电场的作用下,发生在纳米晶与聚合物之间的电场诱导电荷转移是产生电双稳特性的主要原因。

关键词:有机无机复合薄膜;电双稳器件;开关比;PbS 纳米晶

中图分类号:O472⁺.4 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163107.0643

Organic/inorganic composite electrical bistable devices based on composite of poly(N-vinylcarbazole) and lead sulfide nanocrystals

LIU Juan^{1,2}, LI Yun-bai^{1*}, HOU Yan-bing², WANG-Yue², LV Long-feng²

(1. Department of Physics, School of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. Institute of Optoelectronic Technology, School of Science, Beijing Jiaotong University
Beijing 100044, China)

Abstract: An organic / inorganic composite electrical bistable device has been fabricated by utilizing hybrid lead sulfide (PbS) nanocomposite and poly(N-vinylcarbazole) (PVK) film. And the device performance has been tested in order to analyze the charge transport mechanism. First, the cube-shaped PbS nanocrystals were synthesized by the thermal injection method, then electrical bistable device was fabricated by utilizing composite of poly(N-vinylcarbazole) and lead sulfide nanocrystals as the active layer. The device exhibits significant electrical bistability and repeatable operation of “read-write-read-erase” is also achieved. The maximum current ratio between the high-conducting state (ON state) and

收稿日期:2016-04-05; **修订日期:**2016-04-19.

基金项目:国家自然科学基金(No. 61475017, No. 61275175)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 61475017, No. 61275175)

* 通信联系人, E-mail: ybli@bjtu.edu.cn

low-conducting state (OFF state) can reach up to 10^4 . The carrier transport mechanisms in the positive voltage region of the ON state and OFF state are described by using different conduction models, respectively. The observed conductance switching is attributed to the electric-field-induced charge transfer between the nanocrystals and the polymer, and charge trapping/detrapping in the nanocrystals.

Key words: organic-inorganic nanocomposite films; electrical bistable devices; ON/OFF current ratio; PbS nanocrystals

1 引言

近年来,随着无机纳米材料合成技术和性质研究的不断突破,将无机纳米材料引入到有机聚合物中形成有机/无机复合电双稳器件越来越受到人们的广泛关注^[1-3]。该类电双稳器件,不仅具有有机材料柔性好,功耗低,制备简单等优点,还能与无机材料的刚性、热稳定性结合在一起,因而有望成为下一代非易失性存储器件中的有力竞争者。在已有研究成果中,不同类型的半导体纳米材料被应用到电双稳器件研究中,并取得了很好的成果。TWKin 等研究了基于 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核壳纳米晶:PVK 复合薄膜的电双稳器件^[4],器件的电流开关比达到 10^4 ,开关比循环次数达到了 10^4 。他们认为 $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ 核壳纳米晶的存在是造成器件电双稳现象产生的原因。CWLin 等报道了基于 $\text{FeS}_2/\text{P3HT}$ 的 n 型异质结有机/无机复合非易失性存储器件。 FeS_2 与 P3HT 之间形成 II 型能带排列,电子被俘获在 P3HT/ $\text{FeS}_2/\text{P3HT}$ 异质结形成的势阱中引起额外的内建电场,从而产生电双稳现象^[5]。

在半导体纳米材料中,PbS 作为一种重要的直接带隙材料,因其窄带隙(0.41 eV)和大的激子波尔半径(18 nm)使其表现出很强的量子限域效应^[6],并且通过化学制备方法,易于实现 PbS 纳米晶的尺寸调控,这些优点使其可以通过自身的配体与 π 共轭聚合物形成耦合作用以增强相互间的电荷传输。本文中采用热注入法制备了尺寸均一的 PbS 纳米晶^[7],并将 PbS 纳米晶与 PVK 聚合物混合作为活性层材料制备了有机/无机复合薄膜电双稳器件,对器件的电流电压特性及其稳定性进行研究,并通过理论模型对器件的工作机理进行了讨论。

2 实验

2.1 PbS 纳米晶合成

采用热注入的方法合成 PbS 纳米晶,将 3 mmol 醋酸铅($\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)与 8 mL 的乙酸(OA)混合加入到三口烧瓶中通氮气搅拌 20 min。然后将温度加热到 140 °C,保持 1 h 形成铅的前驱体溶液。随后将 64 μL 的六甲基二硅硫烷(TMS)与 4 mL 的 OA 混合溶液迅速注入铅的前驱体溶液中。10 min 后将加热装置移除,自然冷却到室温,用乙醇/三氯甲烷进行离心分离 3~5 次。最后将得到的纳米晶溶解在氯苯溶液中,置于手套箱中保存。

2.2 电双稳器件制备

首先将镀有氧化铟锡(ITO)的导电玻璃进行清洗后依次在去离子水、丙酮、酒精中超声处理 30 min,之后将 ITO 玻璃吹干,紫外臭氧处理 15 min 以提高 ITO 表面的功函数并清洁基板表面。再将聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PE-DOT:PSS)溶液以 3 000 r/min 的速度旋涂在 ITO 玻璃上,在 140 °C 下干燥 10 min。活性层材料采用质量比为 1:1 的 PbS 纳米晶与聚合物 PVK 的混合溶液,溶剂为氯苯,浓度为 20 mg/mL,旋涂速度为 2 000 r/min,时间为 40 s。最后在活性层上真空蒸镀一层 100 nm 厚的 Al 电极,蒸镀时真空度为 1×10^{-6} torr(1 torr = 133 Pa),完成器件的制备。器件的有效面积为 4.5 mm²。为了更清楚地研究纳米晶与聚合物复合材料的工作机制,我们以相同的工艺条件分别制备了浓度为 20 mg/mL 的 PVK 聚合物和 PbS 纳米晶的对比电双稳器件。器件的 I - V 特性以及开关循环测试通过计算机控制的 Keithley 2612 进行测试,所有测试均在常温空气条件下进行。

3 结果与讨论

通过透射电子显微镜(TEM)对所制备 PbS 纳米晶的形貌进行表征,结果如图 1(a)所示。从图中可以看出,制备得到的 PbS 纳米晶为排列规则、尺寸均一的立方晶结构。我们用软件 Nano Measurer 对其中的 100 个纳米颗粒进行粒径统计,统计结果如图 1(b)所示,纳米晶平均粒径为 (10.5 ± 0.3) nm。图 1(c)为制备得到的 PbS 纳米晶的 XRD 图谱,从图中可以清晰地看出纳米晶的特征峰与标准卡片 JCPDS65-9496 一一对应,表明我们合成的是立方晶体结构的 PbS 纳米晶^[8]。同时在 XRD 图谱中通过 Debye-Scherrer 公式^[9]计算出纳米晶的粒径约为 10.4 nm,与 TEM 中粒径统计得到的结果相近。

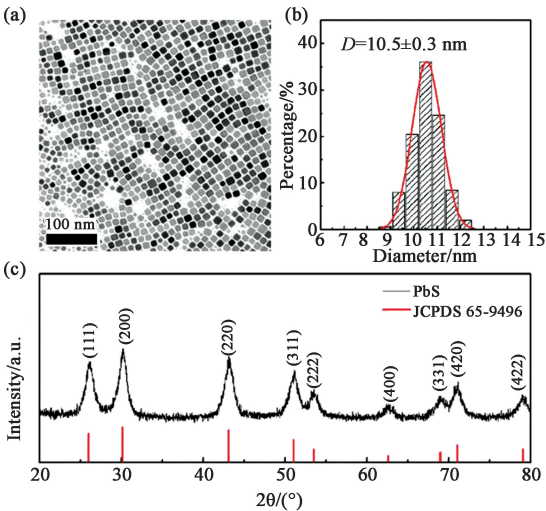


图 1 (a)实验制备得到的 PbS 纳米晶的 TEM 图, (b)PbS 纳米晶粒径统计分布图,(c)PbS 纳米晶的 XRD 图谱与标准峰卡片

Fig. 1 (a) TEM image of PbSnanocrystals, (b) the corresponding size distribution histogram of PbS nanoparticles, (c) XRD pattern of PbS nanocrystals and standard diffraction lines from the JCPDS card

图 2(a)为 PVK 聚合物与 PbS 纳米晶的复合材料作为活性层制备的电双稳器件 ITO/PEDOT : PSS/PVK : PbS/Al 结构示意图。通过对器件的 *I-V* 特性曲线进行测试,我们得到结果如图 2(b)所示。电压扫描从 0 V 开始,在 -3 V 和 3 V 之间循环。从图中可以看出器件在同一个扫描电压

下呈现两个不同的电流传导状态,这种电流回滞行为是电双稳器件的一个重要的特征^[10]。当扫描电压从 0 V 变化到 3 V 时,器件由于电流较低在开始时处于低传导态(OFF 态),随着扫描电压的增加,在电压约为 2.4 V 时电流有一个明显的跳跃,表明此时扫描电压增大到了阈值状态。在阈值电压时,器件的电阻急剧减小,从而导致电流明显增加,器件从低传导态转换到高传导态(ON 态)。传导状态从 OFF 态转变为 ON 态的过程通常被定义为信息“写入”过程^[11];之后随着电压从 3 V 减小到 0 V 的过程中,器件一直处于 ON 态。当施加反向扫描电压到 -2.5 V 左右时,此时的 *I-V* 特性曲线显示出了负微分电阻效应^[12],即随着电压的增加,电流逐渐减小的现象。随后电流传导态从 ON 态转换到 OFF 态,完成了信息“擦除”过程^[11]。在整个循环过程中,通过计算可以得到器件在 ON 态与 OFF 态下的最大电流开关比(ON/OFF)能够达到 10^4 。为了明确 PbS 纳米晶与 PVK 聚合物复合材料在电双稳器件中的作用,我们制备了活性层为 PVK 聚合物薄膜器件与 PbS 纳米晶薄膜器件作为参比器件。*I-V* 特性曲线如图 2(b)中插图所示,两种器件都没有表现出明显的电流回滞现象,说明单一材料的器件不能够表现明显的电双稳特性,PbS 纳米晶与 PVK 聚合物的共同作用是器件呈现明显电双稳特性的重要原因。

此外,除了电流开关比特性,稳定性也是电双

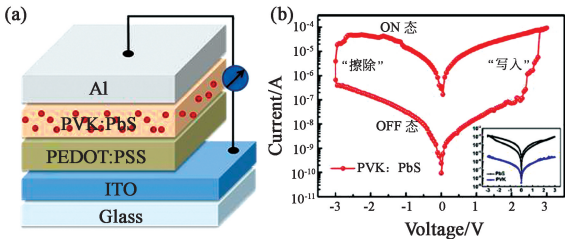


图 2 (a)PbS 纳米晶与 PVK 聚合物电双稳器件的结构示意图,(b)PbS/PVK 复合薄膜电双稳器件的 *I-V* 曲线图,插图为 PVK 与 PbS 纳米晶薄膜器件的 *I-V* 特性曲线图

Fig. 2 (a)Schematic structure of the electrically bistable devices based on composite of PVK and PbS nanocrystals, (b) the *I-V* curves of the composite of PVK and PbS nanocrystals-device, and the insets show *I-V* curves of the pure PbS and pure PVK based devices

稳器件的一个重要性能参数^[12]。在室温下,我们给 PVK/PbS 复合薄膜电双稳器件施加一个持续的扫描电压。采用偏压 1 V 分别作用于器件的 ON 态与 OFF 态,用来读取器件的状态信息。从图 3(a)中可以看出,器件的 ON 态电流与 OFF 态电流能够稳定保持 10^4 次,而没有明显的变化,电流开关比保持在 10^3 左右,说明器件稳定性良好。为了观察复合薄膜电双稳器件的循环读写特性,通过给器件施加一个连续变化的脉冲电压,实

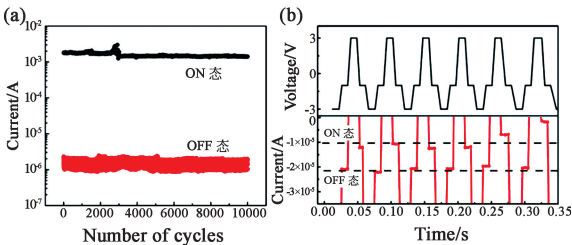


图 3 (a) PVK/PbS 复合薄膜电双稳器件在 ON 态与 OFF 态的循环次数测试曲线,(b)在“读-写-读-擦”循环电压下器件的电流变化曲线

Fig. 3 (a) The number of cycles for the ON state and the OFF state of the electrically bistable device, and (b) current responses of the device during the “read-write-read-erase” voltage cycles

现器件的“读-写-读-擦”过程,电流变化结果如图 3(b)所示。电双稳器件在 3 V 偏压下,相当于实现了“写入”过程,之后在 -1 V 时读取其状态信息;在 -3 V 偏压下,相当于器件的“擦除”过程,在 -1 V 时再次读取信息,两次读取信息之间呈现出两个明显不同的电流传导态,分别对应 ON 态与 OFF 态,并且器件的“读-写-读-擦”循环可以多次进行。

为了进一步澄清基于 PVK/PbS 复合薄膜电双稳器件在 ON 态与 OFF 态的电荷传输机制,我们采用不同模型对器件的 I - V 曲线进行理论拟合。图 4 显示了器件在正向偏压区域的 I - V 实验结果值与理论拟合值。从图 4(a)可以看出在 $0\sim1$ V 时, $\log I$ 与 $V^{1/2}$ 呈线性关系,符合热电子发射 (TE) 模型 ($\log I \propto V^{1/2}$)^[13], 表明在开始阶段电荷主要来源于电极的注入,电流的大小取决于注入电荷的多少。随着扫描电压的增加,当电压范围在 $1\sim2.4$ V 时,发现 I - V 拟合曲线是一条斜率为 2.2 直线,满足 $I \propto V^\alpha$ ($\alpha=2$), 通常认为器件的电流拟合符合空间电荷限制电流 (SCLC) 模型^[13]。当达到阈值电压时,器件转变为 ON 态。对 ON 态时 I - V 曲线进行拟合,发现 $\log I$ 与 $\log V$ 呈线性关系,斜率为 1.2,接近于欧姆接触模型 ($I \propto V$)^[14]。

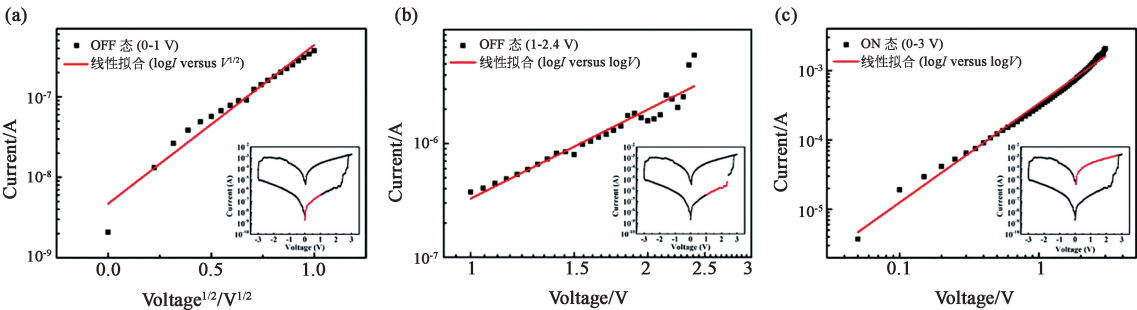


图 4 PVK/PbS 电双稳器件在正向偏压下 I - V 曲线的理论拟合值:(a)OFF 态,0-1 V,(b)OFF 态,1-2.4 V,(c)ON 态,0-3 V

Fig. 4 Theoretical fit of I - V characteristics in the positive voltage region. (a) $\log I$ versus $V^{1/2}$ in the voltage range of $0\sim1$ V (OFF state), (b) linear fit in double logarithmic scale in the voltage range of $1\sim2.4$ V (OFF state), and (c) linear fit in double logarithmic scale in the voltage range of $0\sim3$ V (ON state)

根据上面 I - V 特性曲线的拟合结果,我们对复合薄膜电双稳器件中的电荷传输机制进行分析,认为发生在 PbS 纳米晶与 PVK 聚合物之间的电场诱导电荷转移是产生电双稳特性的主要原因。位于 PVK 内部的 PbS 纳米晶作为一个陷阱

中心,完成电荷的俘获与释放,电荷在电场的作用下,在 PVK 分子之间传输。在低电压时,电子主要通过热电子发射由 Al 电极注入,占据 PVK 分子的 LOMO 能级。随着电压的增加,在 PVK 分子上的电子获得足够的能量,被聚合物中的 PbS

纳米晶所俘获,但此时纳米晶形成的电荷陷阱只被部分占据,因而器件处于低传导态,即 OFF 态。随着扫描电压持续增大,通过电极注入有机层的电荷逐渐增加,当达到阈值电压时由 PbS 纳米晶形成的陷阱被全部占据,器件电阻减小,器件从 OFF 态转变为 ON 态,完成信息“写入”过程。在扫描电压从 3 V 减小到 0 V 的过程中,由于 PbS 纳米晶的存在阻止了陷阱中被俘获电子的释放,因而器件仍然处于高传导态。当施加负向电压时,被 PbS 纳米晶俘获的电子释放,器件从 ON 态转变到 OFF 态,完成信息“擦除”过程。

4 结 论

通过简单旋涂工艺,将 PbS 纳米晶与 PVK

聚合物混合制备了结构为 ITO/PEDOT:PSS/PVK:PbS/Al 的有机无机复合薄膜电双稳器件。与参比器件 PVK 聚合物和 PbS 纳米晶电双稳器件相比,发现器件呈现出明显的双稳态特性,最大电流开关比能够达到 10^4 ,OFF 态与 ON 态转换电压只有 2.4 V。ON 态与 OFF 态电流能够稳定保持 10^4 多次,而没有明显的变化,同时器件的“读-写-读-擦”的循环可以多次进行,说明器件性能稳定。通过对正向电压下 I - V 特性曲线的拟合,我们发现器件产生电双稳态的主要原因是由发生在 PbS 纳米晶与聚合物 PVK 之间的电场诱导电荷转移导致的。PbS 纳米晶充当电荷俘获与释放中心,电荷转移发生在 PbS 纳米晶与 PVK 聚合物之间。

参 考 文 献:

- [1] MUKHERJEE B, MUKHERJEE M. Nonvolatile memory device based on Ag nanoparticle: Characteristics improvement [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(17): 173510.
- [2] 张锋,薛建设,喻志农,等. 量子点发光在显示器件中的应用[J]. 液晶与显示, 2012, 27(2): 163-167.
ZHANG F, XUE J S, YU Z N, *et al.* Quantum-dot light emitting device for displays [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(2): 163-167. (in Chinese)
- [3] VERBAKEL F, MESKERS S C J, JANSSEN R A J. Electronic memory effects in diodes of zinc oxide nanoparticles in a matrix of polystyrene or poly(3-hexylthiophene) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(8): 083701.
- [4] SHIM J H, JUNG J H, LEE M H, *et al.* Memory mechanisms of nonvolatile organic bistable devices based on colloidal CuInS₂/ZnS core-shell quantum dot-poly (N-vinylcarbazole) nanocomposites [J]. *Organic Electronics*, 2011, 12(9): 1566-1570.
- [5] LIN C W, WANG D Y, TAI Y, *et al.* Type-II heterojunction organic/inorganic hybrid non-volatile memory based on FeS₂ nanocrystals embedded in poly (3-hexylthiophene) [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(29): 292002.
- [6] 赵家龙,张继森,靳春明,等. PbS 半导体超微粒子的量子尺寸效应和光学性质[J]. 发光学报, 1993, 14(1): 1-5.
ZHAO J L, ZHANG J S, JIN C M, *et al.* Quantum size effects and optical properties of PbS semiconductor ultra-fine particles [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 1993, 14(1): 1-5. (in Chinese)
- [7] DUAN T P, LOU W J, WANG X B, *et al.* Size-controlled synthesis of orderly organized cube-shaped lead sulfide nanocrystals via a solvothermal single-source precursor method [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 310(1-3): 86-93.
- [8] ZHENG J P, CHENG B C, WU F Z, *et al.* Modulation of surface trap induced resistive switching by electrode annealing in individual PbS Micro/Nanowire-based devices for resistance random access memory [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(23): 20812-20818.
- [9] KHOZAEI Z, SOSA-VARGAS L, CAMMIDGE A N, *et al.* Hybrid phthalocyanine/lead sulphide nanocomposite for bistable memory switches [J]. *Materials Research Express*, 2015, 2(9): 096305.
- [10] CARCHANO H, LACOSTE R, SEGUI Y. Bistable electrical switching in polymer thin films [J]. *Applied Physics Letters*, 1971, 19(10): 414-415.
- [11] HENISCH H K, SMITH W R. Switching in organic polymer films [J]. *Applied Physics Letters*, 1974, 24(12): 589-591.

[12] LI J T, TANG A W, LI X, *et al.* Negative differential resistance and carrier transport of electrically bistable devices based on poly (N-vinylcarbazole)-silver sulfide composites [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9 (1): 128.

[13] CAO Y P, HU Y F, LI J T, *et al.* Electrical bistable devices using composites of zinc sulfide nanoparticles and poly-(N-vinylcarbazole) [J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(3): 037201.

[14] TANG A W, QU S C, HOU Y B, *et al.* Electrical bistability and negative differential resistance in diodes based on silver nanoparticle-poly (N-vinylcarbazole) composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108 (9): 094320.

作者简介:刘娟(1989—),女,山西朔州人,硕士研究生,主要从事光电子材料与器件的研究。E-mail: 792493316@qq.com

李云白(1963—),女,辽宁沈阳人,副教授,主要从事大学物理教学和光电材料与器件的研究。E-mail: ybli@bjtu.edu.cn