

八羟基喹啉锌非晶薄膜器件的制备和开关特性^{*}

时军朋¹ 温振超¹ 宋长安¹ 陈 殷² 彭应全^{1,†}

(1 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2 兰州大学信息科学与工程学院, 兰州 730000)

摘要: 介绍了八羟基喹啉锌(Znq₂)有机薄膜及器件的制备方法. X 射线衍射谱指出,用真空蒸发方法制备的 Znq₂ 薄膜呈非晶态结构;通过对 Znq₂ 有机薄膜 *I-V* 曲线的分析,揭示了 Znq₂ 薄膜的开关特性. 基于分子在电场作用下的空间取向的变化,对这一现象提出了一种可能的理论解释.

关键词: 八羟基喹啉锌; 开关特性; X 射线衍射; *I-V* 特性曲线

PACC: 7280N; 7280L; 7340S

中图分类号: TN304. 50 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)10-1979-04

1 引言

当前,由于有机薄膜器件在很多领域越来越显示出它的优越性,因而受到人们的广泛重视. 有机发光二极管^[1~5]、有机太阳能电池^[6]、有机晶体管^[7,8]以及有机集成电路^[9],都利用了有机薄膜器件独特的光电性质. 众所周知,许多无机薄膜、半导体结有开关特性,它们的 *I-V* 曲线好似倾斜的“8”字形. 近几年的研究表明一些有机薄膜也具有奇特的开关特性^[10~16],例如 Potember^[12,13] 和 Oyamada^[15] 等人报道了电荷转移复合体 Cu-TCNQ (copper-tetracyanoquinodimethane) 具有开关特性; Pal 等人发现用聚噻吩衍生物制备的夹层器件具有高电阻和低电阻两种导电状态^[16]. 最近,我们的研究表明非晶态有机薄膜 Znq₂ 也具有开关特性,而且还有一些新的特点. 对有机薄膜开关特性的研究,可以促进低成本、大容量存储技术的发展.

2 器件的制备

器件是单层的三明治式结构(见图 1),玻璃基片上面为 Al/Znq₂ 薄膜/Al 夹层结构. 首先用洗涤剂清洗玻璃片,然后用蒸馏水冲洗,再依次用高锰酸

钾和硝酸腐蚀其表面. 用蒸馏水冲洗后用酒精棉擦去水渍,最后吹干,这样得到了所需的玻璃基片. 在高真空(10^{-3} Pa)的环境下在玻璃基片的表面蒸镀一层 Al 膜电极,然后用蒸发的方法在 Al 电极上蒸镀厚度为几百纳米的 Znq₂ 薄膜,薄膜上再镀一层条带状 Al 电极. 蒸镀 Znq₂ 时样品粉末温度控制在 120 以下,并且对基片加一定温度. 蒸镀完成后,进行退火处理,这样便形成了夹层式器件.

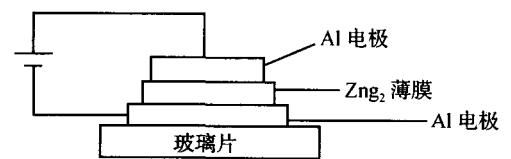


图 1 Al/Znq₂/Al 夹层结构

Fig. 1 Al/Znq₂/Al sandwich structure

3 结构分析与数据测量

图 2 为常温常压下空气中 Znq₂ 薄膜的 X-ray 衍射谱图. 由图可以看到无明显的衍射峰,所以 Znq₂ 薄膜应是非晶态物质. 用如图 3 所示的电路我们测量了薄膜样品的 *I-V* 特性曲线. 测量时,通过调节滑动变阻器,连续改变加在样品和 *R* 电阻上的总电压(从 +*V*₀ 到 -*V*₀ 变化),总电压和样品上的电压由计算机采集,测量系统的电压精度是 0.02V,

^{*} 国家基础科学人才培养基金资助项目(批准号:LZU2001-17)

[†] 通信作者. 彭应全 男,1963 年出生,博士,教授,现主要从事有机半导体器件及材料的研究. Email: yqpeng @lzu. edu. cn

2005-01-17 收到,2005-06-17 定稿

电流精度由电压精度和限流电阻 R 决定. 若取 $R = 160$, 则电流精度为 $0.02/160 = 0.00013A$, 即 $0.13mA$. 图 4 显示了用本系统测量的一个 220 电阻的 $I-V$ 特性曲线, 可以看出测量系统的线性是较好的.

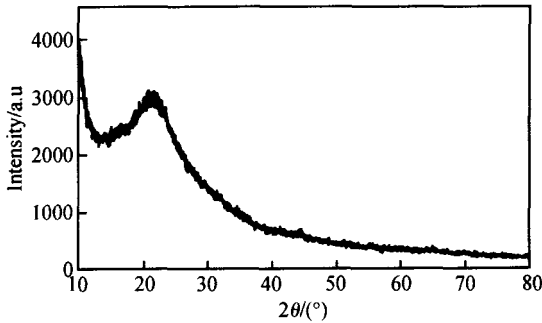


图 2 Znq₂ 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of Znq₂ film

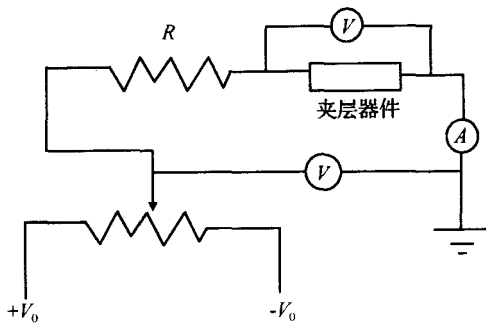


图 3 测试电路示意图 $R = 160$, $V_0 = 12V$

Fig. 3 Schematic illustration of circuit with $R = 160$ and $V_0 = 12V$

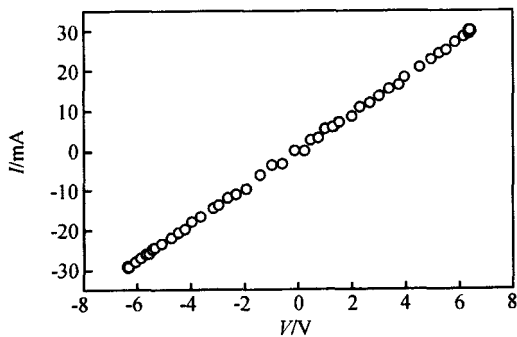


图 4 用本系统测量的一个 220 电阻的 $I-V$ 特性

Fig. 4 $I-V$ characteristics of a 220 resistor measured with the system

图 5 给出了样品在垂直于薄膜方向 (沿薄膜厚度方向) 的 $I-V$ 特性曲线, 显示了 $Al/Znq_2/Al$ 器件的开关特性. 该样品 Znq_2 薄膜的厚度是 $730nm$. 初

始时, 器件处于开启状态 (低电阻态); 当器件上的电压加到 $5V$ 附近时, 电流突然减小, 器件转变为关闭状态 (高电阻态). 由于器件的电阻突然变大, 所以加在其上的分电压也升高了. 随后, 电压逐渐减小一直到 $-12V$, 器件一直保持关闭状态. 当电压从 $-12V$ 开始向 $0V$ 变化时, 在 $-5V$ 时突然转变成开启状态 (低电阻态). 这种开关特性具有较好的重复性, 我们在总共 28 个器件中观察到了这种现象.

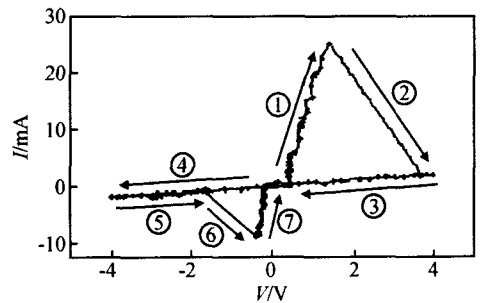


图 5 典型 $I-V$ 特性曲线 横坐标表示加在器件上的电压; Znq_2 薄膜的厚度是 $730nm$.

Fig. 5 Typical dc current-voltage characteristics The abscissa indicates the voltage across the device; The thickness of Znq_2 layer is $730nm$.

另外, 开关效应与薄膜的厚度有关. 我们对不同厚度的薄膜进行了测量, 发现开关的转变电压值并不相同. 图 6 显示了从开态向关态的转换电压随薄膜厚度变化的关系. 可以看出, 厚度越大的薄膜其转变电压越高.

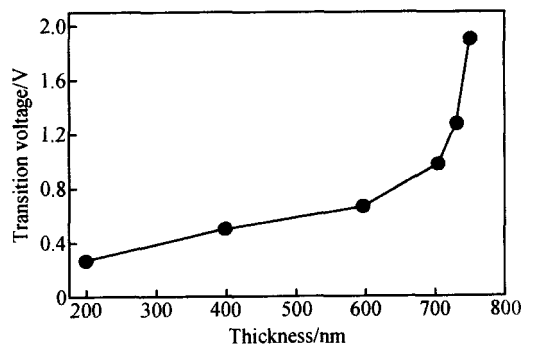
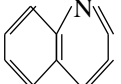


图 6 从开态向关态转换的转换电压随有机层厚度的变化关系

Fig. 6 Dependence of transition voltage from On state to Off state on the thickness of organic layer

4 物理解释

初始时, 非晶态物质的分子散乱无章, Zn 的价

电子  与(喹啉环)的电子轨道交叠,从

而 Zn 的价电子与有机环中的电子可以在膜中传输,形成载流子,因此导电.当电场加到一定值(E_0)时,分子的电偶极矩受电场作用,满足能量条件,使得 Znq_2 分子电偶极矩的方向指向电场,因此分子被一层层有序地排列起来,变为有序态,轨道交叠消除;此时由于杂质原子的存在,即存在缺陷能级,载流子将跃迁到缺陷能级,不能在层间传导,所以有序态时薄膜不能导电.电场方向不变时,电偶极矩方向不变,所以物体一直保持有序态;在电场方向改变后,电场由 0 逐渐增加达到 $-E$ ($E > E_0$),电场强度一直增大,即外场能量升高,因而薄膜要保持在高能量的有序态.但是当电场由 $-E$ 向 0 变化时,外场变弱,能量变低,电场强度降到 $-E_0$ 时,满足能量条件,物质转变为无序的开态(低阻态).

表 1 电场中 Znq_2 薄膜的两种状态

Table 1 Two states of Znq_2 film in an electric field

状态 1	高能态,有序态,关态(高阻)
状态 2	低能态,无序态,开态(低阻)

5 结论

综上所述,非晶态的 Znq_2 薄膜具有开关效应,开关状态的转变可能是由于电场影响分子的排列而实现的.电场强度增大时,器件由无序的开态转变为有序的关闭状态;只有当电场改变方向且电场强度减小时,器件才能由有序的关闭状态转变为无序的开启状态.实验证明开关效应与薄膜的厚度有关,开关转变电压随着厚度的增加而增大,这说明 Znq_2 的开关效应是物体本身性质决定的,不是由电极与薄膜的耦合决定的.

参考文献

[1] Shinar J. Organic light emitting devices. Berlin :Springer ,2003
 [2] Peng Yingquan ,Zhang Fujia ,Li Hairong ,et al. Numerical study of distribution of electric field and carrier concentration in luminescent layer of organic light-emitting devices. Chinese Journal of Semiconductors ,2003 ,24 (3) :274 (in Chinese) [彭应全 ,张福甲 ,李海蓉 ,等.有机电致发光器件发光层中电场与载流子浓度分布的数值研究.半导体学报 ,2003 ,24 (3) :274]

[3] Peng Yingquan ,Zhang Lei ,Zhang Xu. Numerical study of optimization of layer thickness in bilayer organic light-emitting diodes. Chinese Journal of Semiconductors ,2003 ,24 (5) :454
 [4] Zhao Junqing ,Xie Shijie ,Han Shenghao ,et al. Vacuum deposited bilayer organic light-emitting diodes. Chinese Journal of Semiconductors ,2001 ,22 (2) :198 (in Chinese) [赵俊卿 ,解士杰 ,韩圣浩 ,等.真空蒸镀双层有机电致发光器件及其稳定性.半导体学报 ,2001 ,22 (2) :198]
 [5] Yan Jinliang ,Zhu Changchun. Deterioration of blue-emission electroluminescent devices made of single layer polymer thin films. Chinese Journal of Semiconductors ,2001 ,22 (2) :224 (in Chinese) [闫金良 ,朱长纯.蓝光聚合物单层薄膜发光器件的退化机理.半导体学报 ,2001 ,22 (2) :224]
 [6] Kafafi Z H. Organic light-emitting materials and devices. Proc SPIE ,2002 :4465
 [7] Kiyoshi N ,Musubu I ,Rei F ,et al. Organic field-effect transistor of (thiophene/phenylene) co-oligomer single crystals with bottom-contact configuration. Jpn J Appl Phys ,2004 ,43 (1A/B) :L100
 [8] Wang D X ,Zhu M ,Kudo K ,et al. Fabrication of organic semiconductor thin film transistor. Chinese Journal of Semiconductors ,2002 ,23 (6) :645 (in Chinese) [王东兴 ,朱敏 ,工藤一浩 ,等.有机半导体薄膜三极管的研制.半导体学报 ,2002 ,23 (6) :645]
 [9] Crone B K ,Dodabalapur A ,Sarpeshkra R ,et al. Design and fabrication organic complementary circuits. J Appl Phys ,2001 ,89 (9) :5125
 [10] Lwasa Y ,Koda T ,Tokura Y ,et al. Switching effect in organic charge transfer complex crystals. Appl Phys Lett ,1989 ,55 :2111
 [11] Sato C ,Wakamatsu S ,Tadokoro K. Polarized memory effect in the device including the organic charge-transfer complex ,copper-tetracyanoquinodimethane. J Appl Phys ,1990 ,68 (12) :6535
 [12] Potember R S ,Poehler T O ,Benson R C. Optical switching in semiconductor organic thin films. Appl Phys Lett ,1982 ,41 :548
 [13] Potember R S ,Poehler T O ,Cowan D O. Electrical switching and memory phenomena in Cu:TCNQ thin films. Appl Phys Lett ,1979 ,34 :405
 [14] Gao X C ,Zou D C ,Fujita K ,et al. Switchable organic electroluminescence. Appl Phys Lett ,2002 ,81 (24) :4508
 [15] Oyamada T ,Tanaka H ,Matsushige K ,et al. Switching effect in Cu : TCNQ charge transfer-complex thin films by vacuum codeposition. Appl Phys Lett ,2003 ,83 (6) :1252
 [16] Botta C ,Mercogliano C ,Bolognesi A ,et al. Photoluminescence measurements to study conductance switching and data storage in polythiophene based devices. Appl Phys Lett ,2004 ,85 (11) :2393

Fabrication of a Bis (8-hydroxyquinoline) Zinc Amorphous-Film Device and Switching Effect *

Shi Junpeng¹, Wen Zhenchao¹, Song Chang'an¹, Chen Yin², and Peng Yingquan^{1,†}

(1 School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(2 School of Information Science & Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The structure and fabrication of a Bis (8-hydroxyquinoline) zinc amorphous-film device are introduced by analysis of X-ray diffraction. The state of the Znq₂ film is confirmed by using an *FV* curve. The switching effect of the Znq₂ film is obtained. We explain it using a molecular arrangement.

Key words: Znq₂; switching effect; X-ray diffraction; *FV* curve

PACC: 7280N; 7280L; 7340S

Article ID: 0253-4177(2005)10-1979-04

* Project supported by the National Personnel-Training Foundation for Basic Science(No. LZU2001-17)

† Corresponding author. Peng Yingquan male, was born in 1963, professor. He is engaged in research on organic semiconductor devices and related materials. Email: yqpeng@lzu.edu.cn

Received 17 January 2005, revised manuscript received 17 June 2005

© 2005 Chinese Institute of Electronics