

一维轴向有机无机异质结肖特基二极管的制备及性能研究

朱伟钢^{a,b} 张德忠^a 付红兵^{*,a}

(^a 北京分子科学国家实验室 中国科学院化学研究所 北京 100190)

(^b 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 一维有机无机杂化材料的制备一直以来是难点问题,其不同组分间协同产生的新颖性能及广泛应用前景,使其成为近年来研究热点.通过多孔氧化铝模板辅助分步电化学沉积方法,成功设计和制备了有机导电聚合物聚 3,4-乙撑二氧噻吩[poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT]和无机金属银(Ag)的分段式纳米线.使用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对其形貌和结构进行了表征.采用顶端接触上电极的方式,研究了单根 PEDOT 纳米线和单根 PEDOT-Ag 异质结纳米线的伏安特性曲线.结果表明,单根异质结纳米线展现出肖特基二极管行为,正向开启电压为 0.3 V,反向击穿电压为 1.5 V,正向开启后电流达到微安数量级.

关键词 聚 3,4-乙撑二氧噻吩;金属银;有机无机杂化;肖特基二极管

Preparation of One-dimensional Axial Organic-inorganic Heterojunction and Its Schottky Behavior

Zhu, Weigang^{a,b} Zhang, Dezhong^a Fu, Hongbing^{*,a}

(^a Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(^b Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Preparation of one-dimensional organic-inorganic hybrid materials has always been a difficult problem, innovative performance and broad application prospects make it a hotspot in recent years. In this work, the organic conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and inorganic metal silver (Ag) segmented nanowires were successfully synthesized through a electrochemical deposition method in the porous anodic alumina oxide (AAO) templates. In a typical experiment, firstly a thin layer of platinum was evaporated on one side of AAO templates served as anode in a two electrode electrochemical cell, while platinum was served as cathode. PEDOT nanowires were deposited into the AAO templates in 0.1 mol/L 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and 0.02 mol/L 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIM]PF₆) acetonitrile solution by applying a voltage of 3 V for 20 min. Then the AAO templates contained PEDOT nanowires as a cathode was placed in another Ag⁺ containing solution, Ag blocks were deposited into the AAO templates at a current of 1 mA for 20 min. So the PEDOT-Ag segmented nanowires embedded AAO templates were acquired. Finally, aligned segmented PEDOT-Ag nanowires were obtained by dissolving the templates with 6 mol/L NaOH for 6 h and repeatedly rinsed with distilled water until the pH of the solution was 7. The morphology and structure of a single PEDOT-Ag nanowire were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The result showed that the silver nanowire was grown epitaxially on the amorphous PEDOT nanowire. Using the top contact electrode method, we studied the *I-V* characteristic curves of single PEDOT nanowire and single PEDOT-Ag heterojunction nanowire. The results revealed that the single heterojunction nanowire showed a Schottky diode behavior, the forward turn-on voltage was 0.3 V, and the reverse breakdown voltage was 1.5 V. A Schottky junction formed at PEDOT/Ag interface due to the difference in work functions of two materials. To our surprise, the forward current of the Schottky diode reached microamp. Moreover, we believed that this novel nanoscale Schottky device with low turn-on voltage and huge forward current would be applied in the field of electronics, optics and catalysis.

Keywords poly(3,4-ethylenedioxythiophene); silver; organic/inorganic hybrid; Schottky diode

1 引言

一维有机无机杂化材料由于其复杂的结构和新颖

的性能,以及在电子^[1]、光探测^[2]、存储^[3]、生物检测^[4]、光伏^[5]和自组装^[6]等领域的重要应用,引起了人们的广泛关注.

* E-mail: hongbing.fu@iccas.ac.cn

Received August 24, 2012; published November 14, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 90301010, 20873163, 20803085, 20925309), the Chinese Academy of Sciences ("100 Talents" program), and the National Research Fund for Fundamental Key Project 973 (No. 2011CB808402).

项目受国家自然科学基金(Nos. 90301010, 20873163, 20803085, 20925309)、中国科学院百人计划和国家重点基础研究发展计划(No. 2011CB808402)资助.

在一维分段式纳米线结构中,不同组分材料在轴向复合生长,形成一个各向异性的界面,这使得其不仅结合了各自组分材料的性质,并且相互协同产生了单一组分所不具备的特殊性能.如美国哈佛大学 Lieber 等^[7]通过金催化 VLS 方法制备了 P-I-N 分段式硅纳米线,研究发现其具有二极管特性,并可作为光伏器件,光电转换效率达到 0.5%;中国科学院化学研究所 Li 等^[8]制备了 PPY-CdS 分段式纳米线,并对这种异质结构的光电性能进行了研究,发现其展现典型的二极管特性,正向电流随着入射光增强而增强,表现为单组分所不具备的光控整流性;之后,美国西北大学 Mirkin 等^[9]又制备了聚吡咯和金复合的特殊纳米异质结构,研究了该一维结构的表面增强拉曼散射(SERS)行为,发现两种材料的接口处显著的表面等离子体共振聚焦现象.然而到现在为止,一维有机无机分段式结构的制备还是一个难点,相关报道也相对较少.

聚 3,4-乙撑二氧噻吩由于其透明、高导电性、高稳定性、特殊的电化学活性,以及在器件导电层、抗静电材料、电致变色等方面的应用,使得其脱颖而出,成为导电聚合物中的杰出代表^[10~12].而无机金属银材料在传热导电、催化、生物检测和表面增强拉曼散射(SERS)等方面的研究^[13~16],已成为近年来的热点.鉴于这两种材料的特殊性质和广泛应用,我们将其作为研究对象,利用有机导电聚合物 PEDOT 和无机金属银进行优势互补,其一维杂化结构的制备和性能研究将是非常有意义的.

基于以上设计思路,我们通过多孔氧化铝模板辅助电化学沉积方法,分两步成功制备了 PEDOT-Ag 异质结纳米线(图 1).首先,在事先喷 Pt 导电的多孔氧化铝模板中,电化学掺杂聚合制备 PEDOT 纳米线.接着,通过还原银离子,将银纳米线电沉积进模板,使得银纳米线在 PEDOT 纳米线上生长.最后溶去氧化铝模板,得到分散的 PEDOT-Ag 分段式纳米线.异质结纳米线的各段长度可通过调节电化学沉积参数来控制.进一步研究表明,这种复杂的结构和新颖的性能有希望在电子学、光学

检测和催化等领域得到应用.

2 结果与讨论

2.1 异质结纳米线的形貌和结构表征

通过扫描电子显微镜(SEM)表征了 PEDOT-Ag 纳米线的形貌,图 2 是 PEDOT-Ag 纳米线的 SEM 图像.图 2a 为包含异质结纳米线的多孔氧化铝模板横截面图,发现纳米线完全地填充了多孔氧化铝模板的孔道,并明显地分为上下两部分,上部分为亮白色,下部分为黑色.经氢氧化钠溶去氧化铝模板后,得到图 2b 中相应的异质结纳米线阵列,颜色仍然分为黑白两部分.在图中可以看到,由于自身重力作用,异质结纳米线顶端互相靠在一起.图 2c 为超声分散得到的单根 PEDOT-Ag 纳米线,发现纳米线具有均一的直径,在接口处有清晰的界面.为确认异质结纳米线黑白两段各自的物质组分,我们对其进行了 EDS 能谱分析,图 3 为异质结纳米线两段各自元素分析的结果.图 3b 存在碳元素、氧元素和硫元素特征峰,图 3c 存在银元素的特征峰,图中硅元素的特征峰是由于基底为硅片所致.根据 EDS 能谱分析结

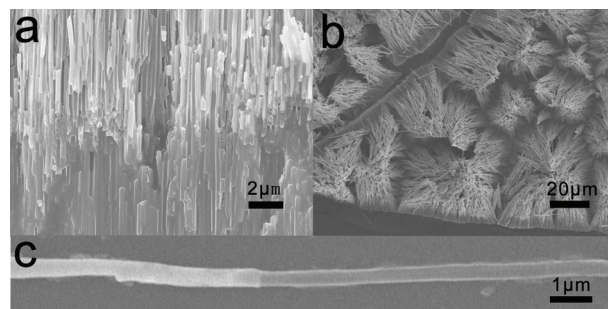


图 2 PEDOT-Ag 纳米线的 SEM 图像

Figure 2 SEM images of PEDOT-Ag nanowire: (a) cross-sectional SEM image of PEDOT-Ag nanowires inside the AAO templates; (b) SEM image of PEDOT-Ag nanowires arrays after dissolving the AAO templates; (c) SEM image of a single PEDOT-Ag nanowire

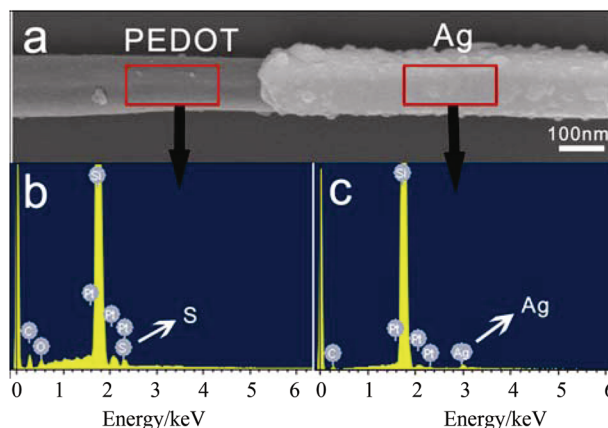


图 3 PEDOT-Ag 异质结纳米线的 EDS 图

Figure 3 Energy-dispersive X-microanalysis (EDS) of PEDOT-Ag heterojunction nanowire

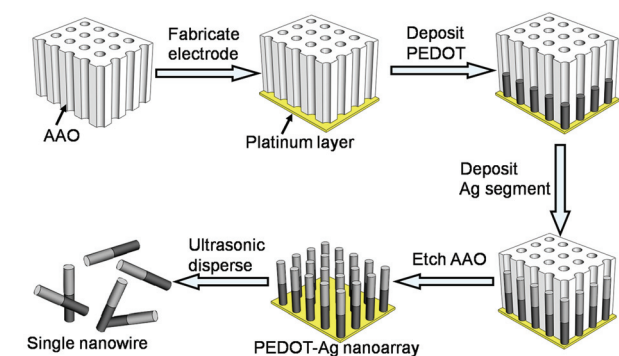


图 1 PEDOT-Ag 纳米线的制备过程

Figure 1 Procedure for the preparation of PEDOT-Ag nanowires

果,可以确定亮白色部分主要成分为银,黑色部分为有机物 PEDOT.

为了更加清楚地掌握单根 PEDOT-Ag 纳米线的结构信息,我们使用透射电子显微镜(TEM)对其进行了表征,结果显示在图 4. 图 4a 是单根 PEDOT-Ag 纳米线的透射电子显微镜(TEM)图,可以看到纳米线的直径在 200 nm 左右,和多孔氧化铝模板的孔径大小相一致. 在透射电镜下,我们再次清晰地确证单根异质结纳米线由黑白两段组成,并在接口处形成一个清晰的界面结构. 根据 EDS 能谱分析结果(如图 5 所示),图 5b 主要归属硫元素特征峰,图 5c 主要归属银元素特征峰,因此可以确证 TEM 图中黑色段为金属银,白色段为有机物 PEDOT,刚好和扫描电镜图(SEM)相反. 这可能由于银和碳元素的衬度不同引起的,电子无法穿透无机材料银,显示为黑色,而电子较易穿透有机材料 PEDOT,显示为亮色.

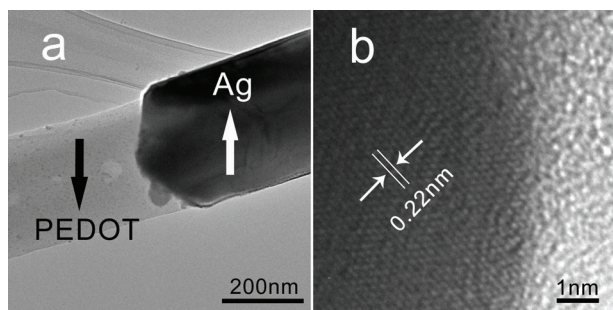


图 4 PEDOT-Ag 纳米线的 TEM 图像

Figure 4 TEM images of PEDOT-Ag nanowire: (a) TEM image of a single PEDOT-Ag nanowire. (b) HRTEM image of the interface of PEDOT-Ag nanowire

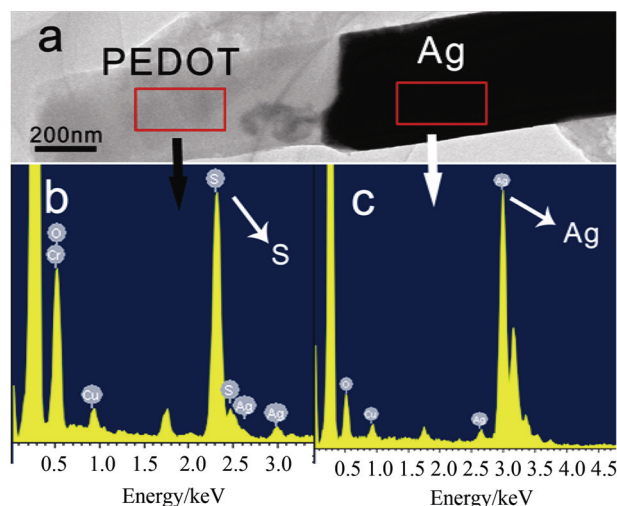


图 5 PEDOT-Ag 异质结纳米线的 EDS 图

Figure 5 Energy-dispersive X-microanalysis (EDS) of PEDOT-Ag heterojunction nanowire

图 4b 是单根 PEDOT-Ag 纳米线的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图. 由图可知,白色的 PEDOT 段为非晶态结构,黑色的银段具有清晰二维周期性晶格结构,

晶格间距为 0.22 nm,对应银的面心立方结构的(111)面^[17,18],说明银纳米线主要沿着[111]方向,外延生长在非晶态的 PEDOT 纳米线上. X 射线衍射(XRD)数据同样证实了银纳米线的晶体结构. 图 6 为电沉积制备得到的银纳米线的 X 射线衍射图,所有峰归属面心立方银的(111), (200), (220), (311) 和 (222) 平面(JCPDS card 87-0720),和高分辨电子显微镜(HRTEM)中的结果相对应.

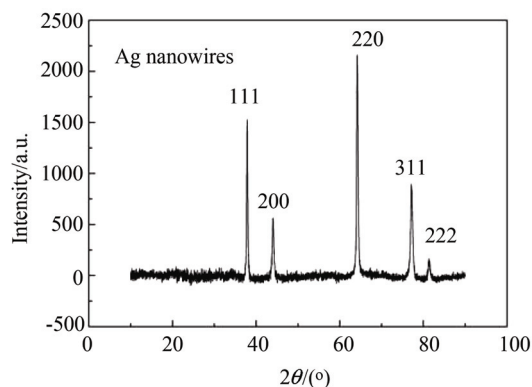


图 6 带有氧化铝模板的银纳米线 XRD 图

Figure 6 XRD patterns of the Ag nanowires embedded in AAO

2.2 异质结纳米线的电学性质

我们在 Sutter MPC-200 探针微操作台上构筑上电极接触的纳米测试器件,并使用 Keithley 4200 SCS 测得单根纳米线的 I - V 特性曲线,测试在干燥、室温、黑暗的环境中进行. 图 7a 是用于测试单根纳米线 I - V 特性曲线的顶端接触器件示意图,单根纳米线分散到 SiO_2/Si 基底上,两片金膜通过范德华力紧紧压在纳米线两端,保证了纳米线和金膜良好的电学接触.

图 7b 左上角内部镶嵌的是测试单根 PEDOT 纳米线器件的 SEM 图像,可以看到 PEDOT 纳米线的两端和金膜电极接触良好,并形成褶皱,两片金膜间沟道宽度约为 12 μm . 图 7b 中是单根 PEDOT 纳米线的 I - V 特性曲线,结果发现-2 至 2 V 的扫描电压下,单根纳米线的电流达到微安数量级,重复扫描表明纳米线并未烧坏. 从曲线中,可以估算 PEDOT 纳米线的电阻率为 0.28 $\Omega\cdot\text{cm}$. 单根 PEDOT 纳米线达到较高的电流,可能是因为 EDOT 单体电化学聚合时容易形成 π - π 共轭平面,同时聚合物链段和掺杂阴离子整齐排布所致^[19,20]. 单根 PEDOT 纳米线的 I - V 特性曲线呈对称且为近似直线,说明 PEDOT 和两个 Au 电极之间形成了近似欧姆接触,这和理论上 PEDOT 和 Au 功函数接近是一致的.

图 7c 是单根异质结纳米线的 I - V 特性曲线,相应左上角是测试单根异质结纳米线器件的 SEM 图像,清晰可见两金电极间的异质结纳米线由黑白两部分构成. 单根异质结的 I - V 特性曲线结果表现为肖特基二极管行为,正向开启电压为 0.3 V,反向击穿电压为 1.5 V. 这是因为当银和 PEDOT 两种材料结合时,它们的功函数不同,

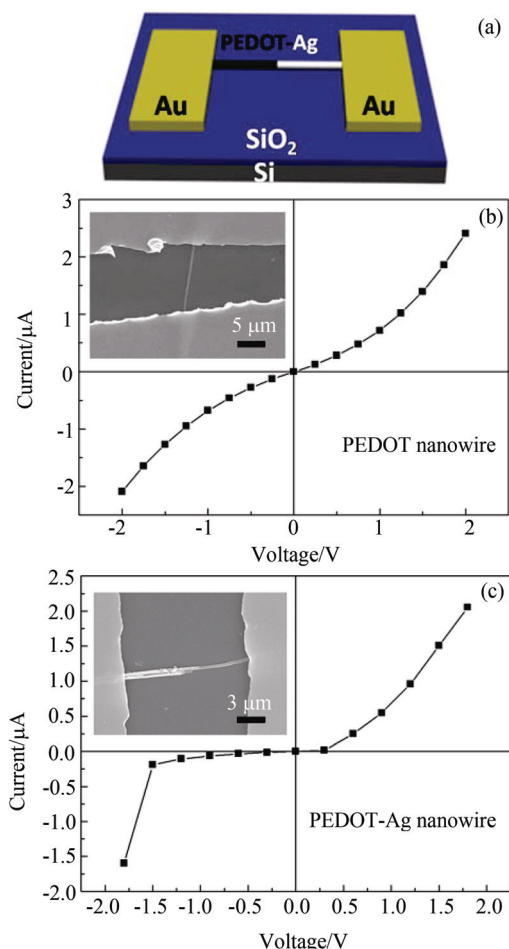


图7 PEDOT-Ag 纳米线的 I - V 特性曲线

Figure 7 (a) Schematic diagram of a top-contact nanoscale device; (b) I - V characteristic curves of a single PEDOT nanowire (inset is the SEM image of a single PEDOT nanowire with top-contact electrodes); (c) I - V characteristic curves of a single PEDOT-Ag segmented nanowire (inset is the SEM image of a single PEDOT-Ag nanowire with top-contact electrodes)

形成了肖特基接触^[21]。同时,肖特基纳米线在正向开启后,电流仍达到微安级别,这说明异质结纳米线保留了PEDOT的高导电性质。从曲线中,可以估算在正向电压1.2 V时,该二极管的整流比(1.2 V处电流和反向饱和电流比值)约为9.1。

3 实验部分

3.1 仪器试剂

3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT), 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐,高氯酸锂购自 Alfa Aesar,其他原料购自北京化工厂。所有原料无需提纯,直接使用。无机氧化铝多孔滤膜购自 Whatman Ltd,孔径为200 nm。超纯水的电阻系数大于 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$,由Millipore-Q纯水机制备。直流电源型号 DH1719A-5,扫描电子显微镜(SEM)型号 Hitachi S-4800,透射电子显微镜(TEM)型号 JEM-2100F, X射线衍射仪(XRD)型号 Philips X-Pert, PANalytic, 探

针微操作台型号 Sutter MPC-200,器件性能在 Keithley 4200 SCS 半导体参数分析仪上测试,测试环境为室温、干燥和黑暗。

3.2 异质结纳米线的制备过程

在实验中,首先在多孔阳极氧化铝(AAO)模板的一面喷镀上一层铂使其导电。在自制的两电极电化学工作体系中,将模板接正极,放入含有0.1 mol/L的3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT)单体和0.02 mol/L的1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIMPF₆)离子液体的乙腈溶液中,铂丝接负极,在电压为3 V的条件下,沉积20 min后停止,依次用色谱乙腈、去离子水冲洗模板,烘干。接着,将含有PEDOT纳米线的氧化铝模板接负极,放入含有银电沉积溶液(具体成分在Table 1)中,以银片为正极,恒流0.001 A持续20 min,这样在模板中就获得了PEDOT-Ag纳米线。最后,用6 mol/L的氢氧化钠溶液浸泡6 h溶去氧化铝模板,并用去离子水洗至pH=7,超声分散即可得到单根纳米线。

表1 电沉积制备银纳米线的溶液组分

Table 1 The solution used for Ag nanowires deposition

Component	Unit	Amount
H ₂ O	mL	45
C ₇ H ₆ O ₆ S·2H ₂ O (5-sulfasalicylic acid)	g	6
KOH	g	0.5
AgNO ₃	g	1.5
CH ₃ COONH ₄ (Ammonium acetate)	g	2.5
NH ₃ ·H ₂ O	mL	3
pH	—	9

3.3 异质结纳米线的结构和性能表征

使用扫描电子显微镜(SEM)HITACHI S-4800 观察所制得的PEDOT-Ag分段式纳米线形貌和尺寸,并获得元素分析(EDS)结果,加速电压为15.0 kV。样品制备过程如下:使用6 mol/L NaOH溶解AAO模板,6 h后取出样品,固定在样品台上,并且样品表面离子溅射一层铂以防止扫描电镜采图时发生放电现象。

使用透射电子显微镜(TEM)JEM-2100F 观察所得PEDOT-Ag分段式纳米线的内部结构,高分辨图像及元素分析(EDS)结果。样品制备过程如下:使用6 mol/L NaOH溶解AAO模板,6 h后取出样品,用去离子水清洗至中性,超声分散在1 mL去离子水中,滴于电镜微栅上。

X射线衍射仪(XRD)使用 Philips X-Pert, PANalytic。X射线源为石墨单色器滤波的 Cu K α 辐射($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)。样品镶嵌在多孔氧化铝模板中。

I - V 性能使用 Keithley 4200 SCS 数控电源在室温和暗室条件下测得。我们实验中器件均为上电极构型。器件构筑在 Sutter MPC-200 探针微操作台上进行。具体方

法如下: (1) 将制备好 PEDOT-Ag 纳米线超声均匀分散在去离子水中; (2) 用滴管吸取一滴 PEDOT-Ag 分段式纳米线的胶体溶液滴在 SiO_2 基底上; (3) 真空烘箱 60 °C 干燥 2 h 后, 在机械探针的帮助下将两片非常小的金膜分别贴在 PEDOT-Ag 分段式纳米线的两端构成电极. 金膜和基底靠范德华力相互作用紧紧压在纳米线上.

4 结论

在本工作中, 我们通过多孔氧化铝模板辅助电化学沉积方法成功设计和制备了金属银和导电聚合物 PEDOT 的异质结纳米线. 形态和结构表征表明, 所得纳米线具有均匀的直径与长度, 银纳米线外延生长在非晶态的 PEDOT 纳米线, 并在 PEDOT 与银之间形成清晰的界面. 由于两种材料的功函数不同, PEDOT-Ag 异质结纳米线展现出肖特基二极管行为, 正向开启电压 0.3 V, 反向击穿电压 1.5 V, 正向开启后电流达到微安级别. 这种新颖的一维异质结构, 不仅保留了单根 PEDOT 纳米线高导电的性质, 并和无机金属银杂化产生了两种材料都不具备的肖特基二极管整流特性, 有望在很多领域得到应用. 比如, 在低维有机微纳器件和集成功能电路中, PEDOT-Ag 纳米线作为低开启电压的肖特基二极管, 拥有微安级别的正向开启电流, 可作高频、低压、大电流整流二极管使用. 更重要的是, 带有银和 PEDOT 各自的优越性质, 单一的 PEDOT-Ag 纳米线单元可同时实现多种功能. 我们相信, 这种复杂的分段式纳米结构和奇特的性能, 为其他有机无机杂化材料制备工作提供了借鉴, 也将在电子学、光学检测和催化等更多的领域得到应用.

References

- [1] Xu, W. H.; Zhang, Y. X.; Guo, Z.; Chen, X.; Liu, J. H.; Huang, X. J.; Yu, S. H. *Small* **2012**, *8*, 53.
- [2] Lin, H. W.; Liu, H. B.; Qian, X. M.; Lai, S. W.; Li, Y. J.; Chen, N.; Ouyang, C. B.; Che, C. M.; Li, Y. L. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7749.
- [3] Liu, R.; Lee, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2942.
- [4] Hernández, R. M.; Richter, L.; Semancik, S.; Stranick, S.; Mallouk, T. E. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3431.
- [5] Brisenó, A. L.; Holcombe, T. W.; Boukai, A. I.; Garnett, E. C.; Shelton, S. W.; Fréchet, J. M. J.; Yang, P. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 334.
- [6] Park, S.; Lim, J.-H.; Chung, S.-W.; Mirkin, C. A. *Science* **2004**, *303*, 348.
- [7] Kempa, T. J.; Tian, B. Z.; Kim, D. R.; Hu, J. S.; Zheng, X. L.; Lieber, C. M. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3456.
- [8] Guo, Y. B.; Tang, Q. X.; Liu, H. B.; Zhang, Y. J.; Li, Y. L.; Hu, W. P.; Wang, S.; Zhu, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9198.
- [9] Chen, X. D.; Li, S. Z.; Xue, C.; Banholzer, M. J.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. *ACS Nano* **2009**, *3*, 87.
- [10] Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077.
- [11] “Bert” Groenendaal, L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481.
- [12] “Bert” Groenendaal, L.; Zotti, G.; Aubert, P.-H.; Waybright, S. M.; Reynolds, J. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 855.
- [13] Xia, Y. N.; Xiong, Y. J.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2.
- [14] Cao, X. W.; Qian, Q. Q.; Deng, W. Q.; Zhang, T. T. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 107. (曹晓卫, 钱庆庆, 邓卫芹, 张婷婷, 化学学报, **2010**, *68*, 107.)
- [15] Fan, J. F.; Zhao, C. X.; Fan, L. Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 229. (范建凤, 赵晨醒, 范楼珍, 化学学报, **2012**, *70*, 229.)
- [16] Huang, S. W.; Li, J. S.; Liang, A. H.; Jiang, Z. L. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 183. (黄世稳, 李纪顺, 梁爱惠, 蒋治良, 化学学报, **2011**, *69*, 183.)
- [17] Jung, J.; Seo, D.; Park, G.; Ryu, S.; Song, H. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12529.
- [18] Zhang, D. H.; Li, G. D.; Li, J. X.; Chen, J. S. *Chem. Commun.* **2008**, 3414.
- [19] Aasmundtveit, K. E.; Samuelsen, E. J.; Pettersson, L. A. A.; Inganäs, O.; Johansson, T.; Feidenhans, R. *Synth. Met.* **1999**, *101*, 561.
- [20] Niu, L.; Kvarnström, C.; Fröberg, K.; Ivaska, A. *Synth. Met.* **2001**, *122*, 425.
- [21] Watanabe, A.; Murakami, S.; Mori, K.; Kashiwaba, Y. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4231.

(Lu, Y.)