

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2024.12.007

基于 WS₂ 纳米片和聚乙烯咔唑纳米复合材料的忆阻器的阻变行为

邹鹏飞¹, 曹青¹, 阳芳¹, 熊礼苗¹, 袁旭东²

(1. 合肥工业大学 机械工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥通用机械研究院 压缩机技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 文章介绍基于单层 WS₂ 纳米片和聚乙烯咔唑(PVK)纳米材料的 Ag/WS₂-PVK/Cu 忆阻器, 并研究 PVK 质量分数对忆阻器 *I-V* 特性的影响。Ag/WS₂-PVK/Cu 忆阻器表现为一次写入多次读取(write-once read-many-times, WORM)的阻变行为, 随着 PVK 质量分数的增加, V_{SET} 逐渐增加, 开关比略有增加然后减小。*I-V* 双对数曲线证实了器件的开关机制是陷阱控制的空间电荷限制电流机制, 并用能带图进行了解释, 研究结果为过渡金属硫化物忆阻器开关性能的设计和优化提供了理论依据。

关键词: 忆阻器; WS₂ 纳米片; 阻变行为; 聚乙烯咔唑(PVK); 聚合物纳米复合材料

中图分类号: TB321; TB322 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-5060(2024)12-1630-06

Resistive switching behavior of memristors based on WS₂ nanosheets and polyvinylcarbazole nanocomposites

ZOU Pengfei¹, CAO Qing¹, YANG Fang¹, XIONG Limiao¹, YUAN Xudong²

(1. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. State Key Laboratory of Compressor Technology, Hefei General Machinery Research Institute, Hefei 230031, China)

Abstract: In this paper, Ag/WS₂-PVK/Cu memristors based on monolayer WS₂ nanosheets and polyvinylcarbazole(PVK) nanomaterials were reported, and the influence of PVK mass fraction on *I-V* characteristics of memristors was studied. The results indicate that the Ag/WS₂-PVK/Cu memristors show write-once read-many-times(WORM) memory behavior. With the increase of PVK mass fraction, V_{SET} increases gradually, and the switch ratio decreases after a slight increase. The *I-V* double logarithmic curve confirms that the switching mechanism of the device is a trap-controlled space charge limited current(TCCLC) mechanism, which is explained by the energy band diagram. The research results provide a theoretical basis for the design and optimization of the switching performance of transition metal dichalcogenides(TMDs) memristors.

Key words: memristor; WS₂ nanosheets; resistive switching behavior; polyvinylcarbazole(PVK); polymer nanocomposites

忆阻器作为一种具有重要潜在应用前景的非易失性随机存取存储器, 具有结构简单、速度快、功耗低等优点^[1-3]。忆阻器的电学性能和工作机

理很大程度上取决于介质层的材料。近年来, 各国学者对超薄二维材料开展大量研究。二维材料具有独特的电子结构、机械和物理性能, 如柔韧

收稿日期: 2023-03-29; 修回日期: 2023-05-25

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(62101172); 安徽省自然科学基金青年科学基金资助项目(2008085QE224); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JZ2022HG TB0241)和压缩机技术国家重点实验室开放基金资助项目(SKLYSJ202003)

作者简介: 邹鹏飞(1997—), 男, 江西吉安人, 合肥工业大学硕士生;

曹青(1990—), 女, 河南长垣人, 博士, 合肥工业大学副教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: caoqing@hfut.edu.cn.

性、透明度以及低成本的溶液加工(旋涂、喷涂)。由于二维材料具有原子级厚度,该器件可以缩小到 10 nm 以下的尺寸^[4]。基于二维材料如过渡金属硫化物(transition metal dichalcogenides, TMDs)^[5]和石墨烯及其衍生物^[6]的忆阻器,由于其灵活性、透明性、易于制造和低成本,是下一代存储器件较有前途的替代品。

在 TMDs 中 WS₂ 是忆阻器功能层的候选材料之一,由于其高载流子迁移率、良好的稳定性和易于制备,近年来得到广泛关注^[7-9]。文献[10]制备了 Ag/WO_x/WS₂/Ag 忆阻器,其具有 0.1 ~ 0.2 V 的超低开关电压和极大的可调电阻范围(10² ~ 10⁸ Ω);文献[11]在 WS₂ 和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的基础上设计了曲率半径为 10 mm 的 Al/WS₂ NSs; PMMA/ITO 结构器件,在 0.5 V 下开关比高达 10³,该忆阻器在曲率半径为 10、20 mm 的弯曲状态下也表现出低功耗和高性能的双极开关特性;文献[12]基于 WS₂ 忆阻器提出了一种新的基于原子空位间电子跳跃的阻变机制。

基于聚合物纳米复合材料的忆阻器由于纳米材料通常作为电荷俘获中心实现记忆效应也引起人们的广泛关注^[13-14]。文献[15]报道的 Al/PI-GO/ITO 器件具有优异的开关比(3.41 × 10⁸),并将其归因于氧化石墨烯的高电荷捕获能力;文献[16]制备了基于 WS₂ 纳米片和 PMMA 纳米复合材料的 Al/WS₂; PMMA/ITO 忆阻器。该器件具有双极性阻变开关,当 WS₂ 质量分数为 13% 时器件性能最佳,具有 0.8 V 的开启电压和 10⁴ 的开关比。显然,聚合物的复合将显著影响电阻层中的电荷传输过程,从而对器件性能产生重要影响。聚乙烯吡唑(PVK)有良好的电致发光特性,分子本身不导电但有光电导性质,空穴迁移率高达 10⁻⁵ cm²/(V · s),在有机电致发光二极管和光伏电池领域具有广泛的应用^[17-19]。PVK 是一种优良的电子给体和空穴传输材料,其在非易失性存储器领域也有广泛的研究^[20]。但基于 PVK 和 WS₂ 纳米复合材料忆阻器的研究较少。因此,有必要研究基于 WS₂-PVK 纳米复合材料忆阻器的开关特性以及 PVK 复合的影响机理。

本文通过超声分散法获得不同 PVK 质量分数的单层 WS₂ 纳米片与 PVK 混合分散液,然后将其用于制备 Ag/WS₂-PVK/Cu 忆阻器。器件显示出具有低开启电压($V_{SET} < 1.3$ V)、高开关比(大于 10³)、良好耐久性(大于 100 次循环),且

具有稳定的一次写入多次读取(write-once read-many-times, WORM)阻变特性。该研究为 WS₂ 纳米材料作为功能材料在未来数据存储中的应用奠定了基础。

1 实 验

制备器件前,采用浓硫酸和过氧化氢的混合物酸洗硅片(Si) 90 min,使用去离子水洗涤, N₂ 气干燥。干燥后,采用真空热蒸发法在清洗后的硅片上蒸镀铜膜(Cu),以用作底电极;然后使用紫外臭氧清洗机对 Cu/Si 基底进行光学处理 20 min。

按一定比例称取单层 WS₂ 纳米片(北京北科新材料科技有限公司)和 PVK 粉末(平均分子量 100 000, 国药集团化学试剂有限公司)加入至 0.5 mL 氯仿溶剂中并超声分散 10 min,制成分散质量浓度为 2 mg/mL 的 WS₂-PVK 稳定分散液。混合溶液的 PVK 质量分数分别为 4%、10%、20%、50%、80%。通过旋涂法在 Cu/Si 基底上制备 WS₂-PVK 纳米复合薄膜,将 WS₂-PVK 混合溶液以 3 000 r/min 在 Cu/Si 基底上旋涂 40 s。旋涂后,将薄膜放置在 100 °C 加热台上干燥 30 min,以去除残余氯仿溶剂。然后,通过真空蒸发镀膜法在 WS₂-PVK 薄膜表面制备直径为 600 μm、厚度为 100 nm 的银(Ag)顶电极,得到 Ag/WS₂-PVK/Cu 器件。对于每种 PVK 质量分数制备 4 个样品,每个样品上有 9 个电极,忆阻器结构示意图如图 1 所示。

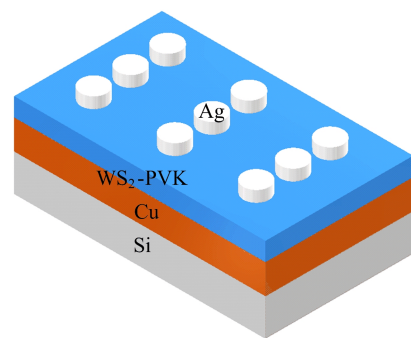


图 1 Ag/WS₂-PVK/Cu 忆阻器结构

通过 Keithley 4200 SCS 半导体测试系统测量 Ag/WS₂-PVK/Cu 器件的电流-电压(I - V)特性。将 Cu 电极接地,并将外部偏置电压施加到 Ag 顶部电极,电压扫描步长为 0.01 V,顺应电流为 0.1 mA,以避免器件的永久介电击穿。为了测试顶部电极和 Ag/WS₂-PVK/Cu 忆阻器的再现性,对 4 个样品的所有 9 个顶部电极进行测试,获

得每种 PVK 质量分数的 36 组 $I-V$ 数据,并对开启电压 V_{SET} 和开关比求平均值,以避免实验误差。

2 结 果

2.1 WS_2 -PVK 复合薄膜表征

WS_2 -PVK 薄膜的场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 图片及 5 种元素的电子能谱 (energy

dispersive spectroscopy, EDS) 元素分布图如图 2 所示。由图 2a 可知,在 PVK 质量分数为 10% 的 WS_2 -PVK 薄膜中, WS_2 纳米片均匀地嵌在 PVK 中。 WS_2 -PVK 薄膜的 EDS 分布图表明除底电极元素 Cu 之外只有 C、N、S、W 4 种 (图 2b~图 2f)。其中:C、N 元素来自 PVK;S、W 元素来自 WS_2 纳米片。表明 WS_2 -PVK 薄膜均匀地旋涂在 Cu/Si 基底之上,制备过程没有被污染。

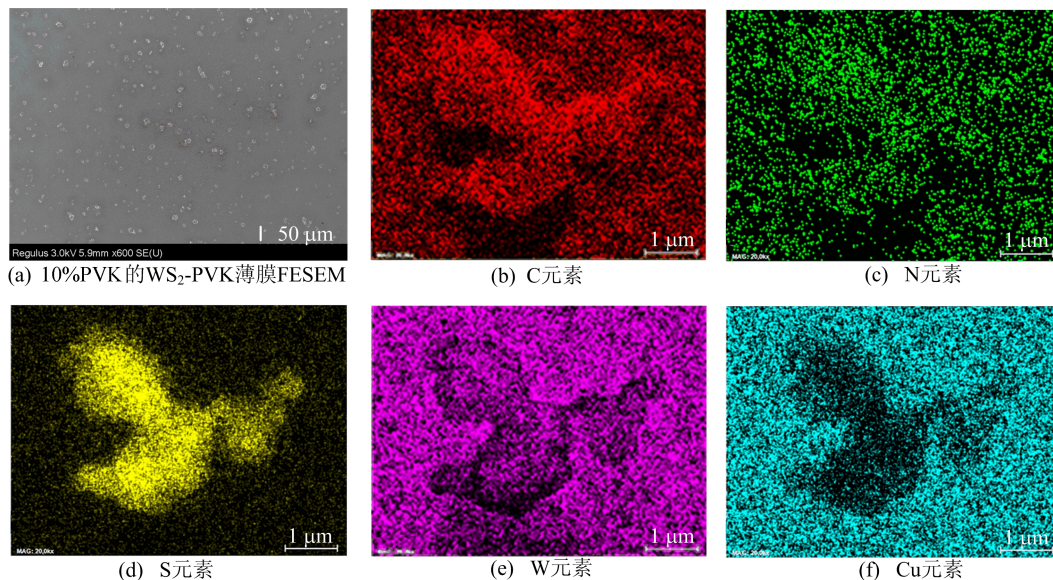


图 2 WS_2 -PVK 薄膜 FESEM 图片及 5 种元素的 EDS 分布图

2.2 Ag/WS_2 -PVK/Cu 忆阻器的电学性能测试

Ag/WS_2 -PVK/Cu 忆阻器的 $I-V$ 特性曲线如图 3 所示,电压扫描顺序为 $0 V \rightarrow 1.5 V \rightarrow$

$0 V \rightarrow -1.5 V$ 。未复合 PVK 的 $Ag/WS_2/Cu$ 忆阻器表现出非易失性双极型行为,开启 (SET) 电压为 0.39 V,关闭 (RESET) 电压为 0.29 V。

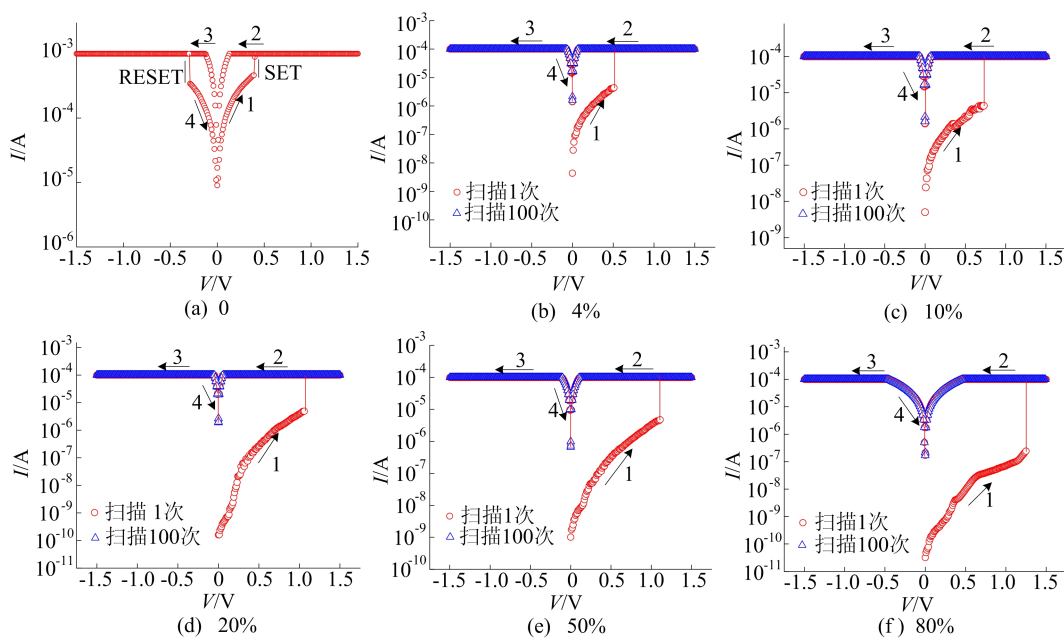


图 3 不同 PVK 质量分数的 Ag/WS_2 -PVK/Cu 的 $I-V$ 特性曲线

与未复合 PVK 器件相比, PVK 复合使器件转变为 WORM 型行为, 扩展了 WS₂ 忆阻器的阻变类型。PVK 质量分数为 4%、10%、20%、50%、80% 的器件均为 WORM 阻变特性, 未呈现明显的初始化过程(图 3b~图 3f)。开始时, 器件表现为高阻态(high resistance state, HRS), 电流随所施加的正向扫描电压增大而增大(阶段 1)。当施加扫描电压超过开启电压时(PVK 质量分数为 4%、10%、20%、50%、80% 的器件开启电压分别为 0.50、0.73、1.05、1.11、1.25 V)器件从 HRS 突变为低阻态(low resistance state, LRS), 且 LRS 状态可以在随后的正向扫描中保留(阶段 2)。在反向扫描阶段(阶段 3、阶段 4)设备保持在 LRS 状态, 不恢复到 HRS 状态, 表明器件在反向电压作用下, 器件能永久保持开启状态, 体现了 WORM 记忆行为。

Ag/WS₂/Cu 器件和 PVK 质量分数分别为 4%、10%、20%、50%、80% 的 Ag/WS₂-PVK/Cu 器件工作电压 V_{SET} 和开关比的平均值及误差条如图 4 所示。

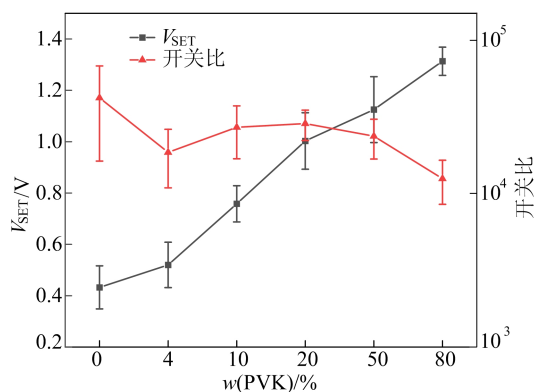


图 4 Ag/WS₂-PVK/Cu 开启电压 V_{SET} 和开关比

随着 PVK 质量分数的增加, V_{SET} 逐渐增加, 开关比略有增加后下降。PVK 质量分数为 4% 时, Ag/WS₂-PVK/Cu 器件可以获得更优的性能。这可归因于 PVP 质量分数变化引起的陷阱数量变化, 根据文献[21]提出的修正高斯分布的空间电荷限制电流模型(space charge limited current, SCLC), PVK 质量分数减少意味着深陷陷阱数量增多, 导致 HRS 电流和阈值电压减小, 而 LRS 电流基本不变。误差条的大小表明, 所有器件的开关比相对集中, 而在 PVK 质量分数为 20%、50% 时开启电压相对分散。综合对比 PVK 质量分数为 4% 时, Ag/WS₂-PVK/Cu 器件可以

获得更优的性能。且 Ag/WS₂-PVK/Cu 器件的 V_{SET} 低至 0.4 V, 开关比高至 5.1×10^4 优于大部分文献所报道的各类聚合物纳米复合材料的 WORM 忆阻器的阻变特性。Ag/WS₂-PVK/Cu 器件及部分基于聚合物纳米复合材料的 WORM 型忆阻器的阻变特性见表 1 所列。

表 1 基于聚合物纳米复合材料的 WORM 忆阻器的阻变特性

功能层材料	开启电压/V	开关比/ 10 ⁴	保持 时间/(10 ² s)	数据 来源
WS ₂ -PVK (4%)	0.50	1.90	1	本文
WS ₂ -PVP (4%)	0.43	2.90	1	文献[22]
MoS ₂ -PVP (80%)	1.24	0.02	100	文献[23]
GO-PVP (20%)	1.55	0.50	10	文献[24]
BCP-GO (93%)	6.70	100.00		文献[25]
GO-PI (97%)	2.56		1	文献[15]

2.3 导电机理分析

PVK 质量分数分别为 4%、10%、20%、50%、80% 的 Ag/WS₂-PVK/Cu 器件在正向扫描电压下的 HRS 和 LRS 的双对数曲线如图 5 所示。HRS 状态下 5 个器件在低偏压阶段时, I - V 特性曲线呈线性关系, 斜率约为 1.00, 表明欧姆传导占主导地位, 此时注入的载流子主要为热生载流子, 阻变层中的陷阱处于未占据状态; 随着外加偏压的增加, 载流子注入到 PVK 电介质, 由于 WS₂ 纳米片的能级低于 PVK 和量子约束效应, 且自由载流子密度低于 WS₂.00 纳米片的陷阱密度, 导致载流子从 PVK 传导到 WS₂ 纳米片并被捕获。随着电压增加到 SET 电压, WS₂-PVK 薄膜中所有陷阱逐渐被注入的电子填满, 电流以大于 2.00 的斜率增加, 导致 SCLC 传导, 整体电导率因无陷阱环境而提高, 注入载流子呈指数增加, 器件由 HRS 突变为 LRS。在 LRS 状态下, 斜率约为 1.00 的双对数曲线的线性关系表明了欧姆导电行为。

Ag/WS₂-PVK/Cu 器件的能带图和载流子传输行为如图 6 所示。Ag 和 Cu 电极的功函数分别为 -4.28、-4.47 eV^[26], PVK 的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)能级和最低未占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能级分别为 -5.48、-2.02 eV^[27]。在正向扫描阶段, 底部 Cu 电极与 PVK 的 LUMO 能级之间的电子转移势垒(2.45 eV)明显高于 PVK 的 HOMO 能级与 Ag 顶电极之间的电子转移势垒(1.2 eV)。同时, 在反向扫描时, Ag 电极与 PVK 的 LUMO 能级之间的电子转移势垒(2.26 eV)仍然高于 Cu

电极与 PVK 的 HOMO 能级之间的电子转移势垒(1.01 eV)。因此推断在电荷注入过程中更容

易从金属电极向 PVK 的 HOMO 能级中进行空穴注入。

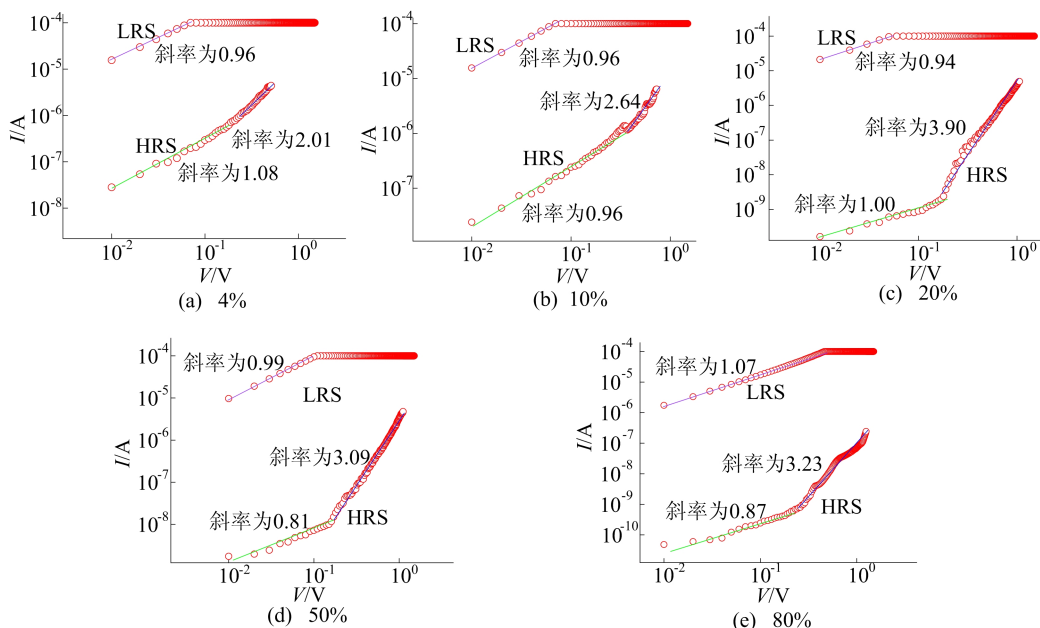


图 5 不同 PVK 质量分数与 WS₂ 混合所制备 Ag/WS₂-PVK/Cu 器件的双对数曲线

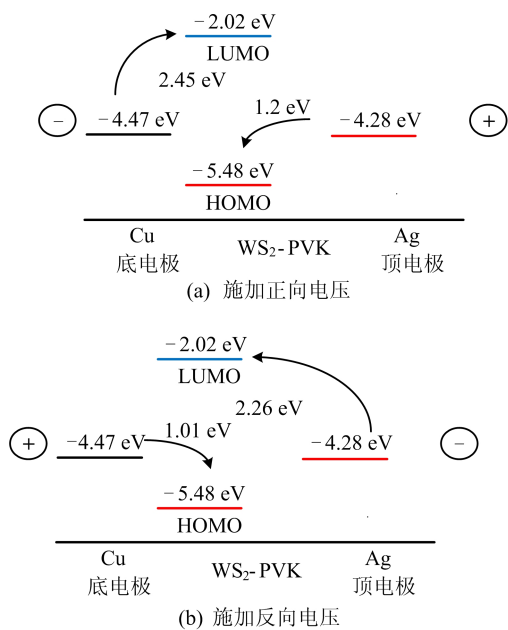


图 6 Ag/WS₂-PVK/Cu 器件的能带图

在正向低偏压区,大的势垒意味着电子注入效率低,器件处于热电子发射过程, $I-V$ 特性曲线呈线性关系。随着外加偏压的升高,从 Ag 电极注入的空穴逐渐被 WS₂ 陷阱能级捕获。随着偏压的进一步增加,陷阱被空穴填满,注入的空穴呈指数增长,器件从 HRS 转变成 LRS。当施加反向电压时,器件始终保持开启状态,这种非擦除行为表明 WS₂-PVK 薄膜中陷阱捕获的空穴不能被

释放,阻变层仍然保持较高的电荷数量。WORM 型忆阻器的阻变机制可以用陷阱控制的 SCLC 机制(trap-controlled space charge limited current, TCSCLC)来解释。

由于 PVK 相对于 WS₂ 纳米片具有更宽的带隙,WS₂ 纳米片可以被视为电荷捕获位点,当 Ag/WS₂-PVK/Cu 器件被施加正偏压时,注入的空穴被 WS₂ 纳米片捕获,使得 WS₂-PVK 阻变层产生了与空间电荷层相关的内建电场。当施加反向偏压时,所施加的电场与 PVK 中内建电场方向相反,内建电场保护被捕获的空穴不被中和或释放。因此,器件保持 LRS 状态,这是 WORM 忆阻器的特性。

3 结 论

Ag/WS₂-PVK/Cu 器件表现出 WORM 特性,虽然器件显示出具有低开启电压($V_{SET} < 1.3$ V)、高开关比(大于 10^3)、良好耐久性(大于 100 次循环),但随着 PVK 质量分数的增加, V_{SET} 逐渐增加,开关比略有增加后下降。综合对比,PVK 质量分数为 4% 时,器件的 V_{SET} 为 0.5 V,开关比为 1.9×10^4 ,性能更优。Ag/WS₂-PVK/Cu 器件的导电机理为 TCSCLC,并通过 $I-V$ 双对数曲线及能带图进行解释。本研究可为 TMDs 忆阻器开关性能的设计和 optimization 提供理论依据。

[参 考 文 献]

- [1] VISHWANATH S K, JEON S, KIM J, et al. Polymer-assisted solution processing of TiO₂ thin films for resistive-switching random access memory[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(2): 21-24.
- [2] KARIMOV K S, AHMAD Z, TOUATI F, et al. Surface-type nonvolatile electric memory elements based on organic-on-organic CuPc-H₂Pc heterojunction[J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(11): 116102.
- [3] SIDDIQUI G U, REHMAN M M, CHOI K H. Enhanced resistive switching in all-printed, hybrid and flexible memory device based on perovskite ZnSnO₃ via PVOH polymer[J]. *Polymer*, 2016, 100: 102-110.
- [4] BERTOLAZZI S, BONDAVALLI P, ROCHE S, et al. Non-volatile memories based on graphene and related 2D materials[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(10): 1806663.
- [5] FENG X, LI Y, WANG L, et al. A fully printed flexible MoS₂ memristive artificial synapse with femtojoule switching energy [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(12): 1900740.
- [6] WANG L H, YANG W, SUN Q Q, et al. The mechanism of the asymmetric SET and RESET speed of graphene oxide based flexible resistive switching memories [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(6): 063509.
- [7] ZHANG W, HUANG Z, ZHANG W, et al. Two-dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility[J]. *Nano Research*, 2014, 7(12): 1731-1737.
- [8] DAS U, BHATTACHARJEE S, MAHATO B, et al. Uniform, large-scale growth of WS₂ nanodomains via CVD technique for stable non-volatile RRAM application[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 107: 104837.
- [9] JHA R K, GUHA P K. Liquid exfoliated pristine WS₂ nanosheets for ultrasensitive and highly stable chemiresistive humidity sensors[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(47): 475503.
- [10] BESSONOV A A, KIRIKOVA M N, PETUKHOV D I, et al. Layered memristive and memcapacitive switches for printable electronics [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(2): 199-204.
- [11] LEE J H, WU C, SUNG S, et al. Highly flexible and stable resistive switching devices based on WS₂ nanosheets: poly(methylmethacrylate) nanocomposites [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 1-8.
- [12] YAN X B, ZHAO Q L, CHEN A P, et al. Vacancy-induced synaptic behavior in 2D WS₂ nanosheet-based memristor for low-power neuromorphic computing [J]. *Small*, 2019, 15: 1901423.
- [13] REHMAN M M, SIDDIQUI G U, GUL J Z, et al. Resistive switching in all-printed, flexible and hybrid MoS₂-PVA nanocomposite based memristive device fabricated by reverse offset[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 36195.
- [14] FAN F, ZHANG B, CAO Y, et al. Solution-processable poly(N-vinylcarbazole)-covalently grafted MoS₂ nanosheets for nonvolatile rewritable memory devices [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(7): 2449-2456.
- [15] CHOI J Y, YU H C, LEE J, et al. Preparation of polyimide/graphene oxide nanocomposite and its application to nonvolatile resistive memory device [J]. *Polymers*, 2018, 10(8): 901.
- [16] LEE J H, WU C, SUNG S, et al. Highly flexible and stable resistive switching devices based on WS₂ nanosheets: poly(methylmethacrylate) nanocomposites [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 19316.
- [17] 赵昕. PVK:新型有机小分子掺杂体系的发光性质研究 [D]. 长春:吉林大学, 2007.
- [18] SHARMA K, KUMAR P, VERMA G, et al. Optical properties of transition metal doped ZnS nanoparticles in PVK based nanocomposite films [J]. *Optik*, 2020, 206: 164357.
- [19] MBAREK M, ALMONEEF M M, BEN SALEH Y, et al. Organic optoelectronic copolymer involving PVK and F8T2: synthesis and characterization [J]. *Spectrochimica Acta-Part A (Molecular and Biomolecular Spectroscopy)*, 2021, 252: 119509.
- [20] LIU G, ZHUANG X, CHEN Y, et al. Bistable electrical switching and electronic memory effect in a solution-processable graphene oxide-donor polymer complex [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(25): 327.
- [21] YOU C H, JUNG J H, KWAK J K, et al. Dependence of the trap density and the distribution on the current bistability in organic bistable devices [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(2): e40-e43.
- [22] CAO Q, XIONG L M, YUAN X D, et al. Resistive switching behavior of the memristor based on WS₂ nanosheets and polyvinylpyrrolidone nanocomposites [J]. *Applied Physics Letters*, 2022, 120(23): 232105.
- [23] ZHANG P, GAO C, XU B, et al. Structural phase transition effect on resistive switching behavior of MoS₂-polyvinylpyrrolidone nanocomposites films for flexible memory devices [J]. *Small*, 2016, 12(15): 2077-2084.
- [24] ZHAO E, LIU S, LIU X, et al. Flexible resistive switching memory devices based on Graphene Oxide polymer nanocomposite [J]. *Nano*, 2020, 15(9): 2050111.
- [25] YU A D, LIU C L, CHEN W C. Supramolecular block copolymers: graphene oxide composites for memory device applications [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(3): 383-385.
- [26] MICHAELSON H B. Work functions of the elements [J]. *Journal of Applied Physics*, 1950, 21(6): 536-540.
- [27] ZHAO E, LIU X, LIU G, et al. Bipolar resistive switching characteristics and nonvolatile flash memory behavior in polyvinylcarbazole films [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2020, 49(3): 1801-1807.

(责任编辑 张 镛)