# МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА

# ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

на правах рукописи

Котова Мария Сергеевна

# Резистивные переключения в органических структурах на основе

# модифицированной полимерной матрицы

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Москва 2018

Работа выполнена на кафедре общей физики и физики конденсированного состояния физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

# Научный руководитель Хохлов Дмитрий Ремович доктор физико-математических наук, профессор, членкорреспондент РАН

## Официальные оппоненты Васильевский Иван Сергеевич

кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика конденсированных сред» Национального ядерного университета «МИФИ»

Успенский Юрий Алексеевич доктор физикоматематических наук, главный научный сотрудник отделения теоретической физики им. И.Е. Тамма Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

# Дьяконов Владимир Владимирович

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой экспериментальной физики VI Университета Вюрцбурга (University of Würzburg), Германия

Защита диссертации состоится "19" апреля 2018 года в 16:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.01.18 Московского Государственного Университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: https://istina.msu.ru/dissertations/100117155/

Автореферат разослан "\_\_\_" 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета МГУ.01.18 кандидат физ.-мат. наук, доцент

Ефимова А.И.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность работы

Органические материалы активно используются в современной микро и оптоэлектронике. На их основе созданы светодиоды и солнечные батареи, успешно конкурирующие с неорганическими аналогами. К преимуществам органических материалов можно отнести сравнительно низкую стоимость, простоту изготовления, экологическую безопасность. Интенсивно исследуются возможности применения органических материалов и для создания элементов электронной памяти. Однако стоит отметить, что в России и за рубежом в настоящее время нет промышленного производства органических устройств памяти или органических RFID-меток. Большинство российских производителей RFID- меток используют импортные неорганические чипы - основной элемент метки, в котором хранится вся информация, или же импортное оборудование и технологию для производства чипов.

Использование эффекта резистивных переключений (РП) в материалах и структурах различного типа позволяет создавать экономичные и простые в основным эксплуатации элементы памяти, не уступающие по параметрам конкурирующим устройствам [1]. Эффект резистивного переключения заключается в том, что материал может находиться в двух различных состояниях с различными сопротивлениями. Амплитуда эффекта настолько велика, что для материалов, являющихся изоляторами в основном состоянии, свойства в проводящем состоянии приближаются к свойствам металлов. Принимая проводящее и непроводящее состояние в качестве логической единицы и нуля, соответственно, можно создать резистивную память. Устройства на базе органических материалов ΜΟΓΥΤ изготавливаться с помощью безвакуумных технологий, например, нанесения из раствора методами печати [2].

В настоящее время на основе органических материалов реализованы энергонезависимые РП с большим числом циклов перезаписи (до 10<sup>5</sup>), высоким (до 10 нс) быстродействием, устойчивостью к деградации и возможностью масштабирования. Также была показана возможность РП между более чем двумя состояниями, что открывает новые возможности для практического применения.

Важной проблемой, препятствующей практической реализации устройств на основе эффекта резистивных переключений, является ограниченное понимание механизмов, ответственных за переключение, а также механизмов и факторов,

ограничивающих практически достижимые характеристики устройств [3]. Основной трудностью, которая стоит перед исследователями, является определение оптимальных составов образцов для одновременного обеспечения как высокой эффективности, быстродействия, низкой стоимости, так и надежности устройств.

Развитие технологии печати для изготовления ячеек памяти является необходимым условием для возможности дальнейшего использования резистивной памяти в промышленных образцах, поскольку возможность печати компонент микроэлектроники стала в последние годы неотъемлемым требованием для этой отрасли [4]. Для дальнейшего исследования эффекта и создания прототипов запоминающих устройств необходима оптимизация составов и геометрических характеристик с учетом особенностей технологий печати. Несмотря на значительное развитие печатных методов нанесения органических и композитных материалов, переход от вакуумных методик нанесения материалов к печатным методикам вызывает трудности, и многие авторы отмечают потерю эффективности работы таких устройств.

Целью диссертационной работы стало изучение механизмов резистивных переключений для оптимизации параметров запоминающих устройств. В класс изучаемых объектов входили смеси полимерных изолирующих материалов с проводящими и полупроводниковыми частицами. В качестве проводящих частиц исследовались частицы Ag, Al, Zn, в качестве полупроводниковых частиц использовались органические малые молекулы из класса фталоцианинов и нанообъекты CdSe.

В рамках работы решались следующие конкретные задачи:

1. Оптимизация характеристик РП посредством модификации структур на основе полимерной матрицы.

2. Создание массива запоминающих устройств. Оценка предела плотности записи информации. Сравнение структур аналогичного состава на твердых подложках и на гибких подложках.

3. Определение влияния внешних факторов (статические и переменные электрические поля, температура, внешняя подсветка) на характерные параметры резистивных переключений. Развитие модельных представлений о механизмах резистивных переключений.

4. Разработка элементов памяти с несколькими устойчивыми состояниями

#### Научная новизна

1. Определены основные параметры РП (критическое напряжение и напряженность включения, критический ток и мощность выключения, скорость РП, количество циклов перезаписи, длительность сохранения состояний) в матрицах с различной концентрацией модифицирующих добавок.

2. Проведено сравнение свойств структур аналогичного состава на твердых подложках с контактами, нанесенными методами литографии, и на гибких подложках с контактами, изготовленными методами печати.

3. Проведены исследования ВАХ в состояниях с высокой и низкой проводимостью в диапазоне температур от 70 К до 300 К.

3. Продемонстрирована возможность управления свойствами РП с помощью внешней подсветки в диапазоне поглощения модификаторов матрицы.

4. Методом импеданс-спектроскопии исследованы промежуточные состояния в процессе РП в органических структурах, и на основе анализа полученных данных предложена модель РП.

<u>Достоверность</u> представленных в диссертационной работе результатов подтверждается повторяемостью экспериментальных данных, а также соответствием результатов экспериментов данным работ других авторов.

#### Практическая значимость

Для практических приложений к важным результатам работы можно отнести следующее:

1. Методами печати изготовлены массивы запоминающих устройств из 8, 16, 25 ячеек. Рабочими оказались 100% ячеек. Токи утечки в исследованных образцах были малы и не приводили к нежелательным переключениям соседних ячеек.

2. Достигнута плотность записи информации 8 бит/см<sup>2</sup>, что близко к коммерчески применимому значению (данные фирмы ThinFilms).

3. Разработана новая методика стабилизации промежуточных состояний РП для реализации памяти с более чем двумя состояниями.

### Положения, выносимые на защиту

1. Показано, что характеристики РП могут быть оптимизированы как уменьшением размеров образцов, так и с помощью внедрения металлических частиц Ag, Al, Zn в полимерную матрицу. Металлические частицы могут играть роль промежуточных

контактов, что приводит к аналогичным результатам при масштабировании и внедрении металлических частиц в полимерную матрицу. Для исследованных структур минимальное время РП составило менее 10 нс, значения критического напряжения  $U_{cr}$  варьировались от 2 до 25 В, наблюдалось 10<sup>5</sup> циклов перезаписи и время сохранения сопротивления состояний составило около 3.5 месяцев.

2. Определены оптимальные концентрации полупроводниковых частиц в изолирующей полимерной матрице для реализации стабильных, многократных РП с низким напряжением перехода OFF-ON и высокой амплитудой. Оптимальная массовая концентрация молекул фталоцианина составила 40-60 %.

3. РП, полученные для образцов на гибких подложках с контактами, изготовленными методами печати, и для образцов на твердых подложках с контактами, нанесенными методами литографии, не имеют качественных отличий.

4. Внешняя засветка в области поглощения нанопластин CdSe в видимом диапазоне снижает напряжение включения образца более, чем на 10%.

5. Для реализации памяти с более чем двумя состояниями разработана новая методика стабилизации промежуточных состояний РП с помощью нагрузочного сопротивления.

6. Предложена модель формирования проводящих каналов для трехкомпонентной модифицированной органической матрицы на основе анализа импеданс-спектров промежуточных состояний в процессе РП и анализа температурной зависимости сопротивления образца в проводящем состоянии.

## Апробация работы

Результаты диссертации докладывались на сессиях 13, 14, 15 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников наноструктур, И полупроводниковой опто- и наноэлектронике (2011, 2012 и 2013, Санкт- Петербург), 19 Уральской международной школе по физике полупроводников (2012 на Новоуральск, Екатеринбург), на 19 Международной молодежной конференции «Ломоносов» (2012, Москва, МГУ, Физический Факультет), на 6, 7 международной конференции по органической электронике «ISFOE» (2013, 2014 Салоники, Греция), на 11 Российской конференции по физике полупроводников (2013 Санкт-Петербург), на 5 Всероссийская молодежная конференция «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики» (2013 ФИАН, Москва), на 19 и 22 международной зимней школе по физике полупроводников (2014, 2016 ФТИ им. Иоффе, Санкт-

Петербург, Зеленогорск), на секции "Конкурс- конференция для молодых ученых" (ФИАН, Москва, 2015), на секции 1, 2, 3 Международной осенней школе по органической электронике «IFSOE» (2014, 2015, 2016 Москва), на конференции ЕMRS-2017 (Страсбург), на 13 Международной конференции по органической электронике «ICOE-2017» (Санкт-Петербург).

**Работа выполнена по поддержке грантов** РФФИ 16-07-00961 А «Технология печати органической резистивной памяти», 14-02-31569 мол\_а «Механизмы электрических и фотостимулированных резистивных переключений в полимерных материалах и композитах на их основе», грантом Фонда содействия инновациям У.М.Н.И.К.

**Публикации** По теме диссертационной работы опубликовано 32 работы, в том числе 11 статей и 21 тезис докладов в трудах конференций.

<u>Личный вклад автора</u> Все представленные в диссертации результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

## Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти оригинальных глав, заключения, одного приложения и библиографии. Общий объем работы составляет 121 страницу, включающих 62 рисунка и 7 таблиц. Библиография включает 108 наименования на 9 страницах.

# СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы актуальность темы и выбор объектов, названы задачи и цели исследования, кратко изложено содержание работы по главам.

<u>В первой главе</u> представлен обзор литературы по теоретическим и экспериментальным аспектам, имеющим отношение к эффекту резистивного переключения в различных материалах. Приведены основные особенности и характеристики РП.

Эффект РП заключается в возможности перехода образца между состояниями с различными сопротивлениями при приложении внешнего электрического поля. Обычно различают два состояния: с высоким (OFF) и низким (ON) сопротивлением. Данный эффект может быть как обратимым, так и не обратимым. Запись информации в память соответствует переходу образца из состояния OFF в ON, считывание информации – определение текущего состояния, а удаление информации – переключение ячейки памяти из состояния ON в OFF. В число основных

характеристик РП входят  $U_{cr}$  - критическое электрическое напряжение при РП OFF-ON,  $E_{cr} = U_{cr}/d$  критическая напряженность электрического поля при РП OFF-ON, где d- расстояние между контактами,  $I_{cr}$  -критический ток РП ON-OFF,  $P_{cr} = I_{cr} * U_{cr}$ критическая мощность РП ON-OFF,  $A = R_{ON}/R_{OFF}$  амплитуда РП, время переключения, число циклов перезаписи N, длительность сохранения состояния.

Эффект резистивных переключений первоначально был обнаружен В неорганических материалах, но наблюдался и в широком спектре органических материалов: в полимерных диэлектриках, полупроводниках и малых молекулах [1-3]. Органические устройства памяти могут быть изготовлены методами центрифугирования, ламинирования или различными методами печати. Несмотря на значительные успехи в области технологий печати, значительная часть работ по изучению эффекта РП посвящена материалам, наносимым с помощью вакуумного осаждения.

В литературе рассмотрены различные модели РП, в том числе: возникновение металлических или углеродных проводящих каналов, туннелирование носителей зарядов между электродами, накопление заряда на металлических частицах или других примесях в органических материалах, диффузия кислорода из приконтактного слоя в объем полимера [1]. В зависимости от состава активного слоя, механизм РП может быть различен. Приведен обзор литературы по изучению механизмов РП в различных органических и неорганических составах.

Прямое определение механизма РП является часто затруднено, например, обнаружение проводящих каналов не на поверхности, а в объеме образца является сложным из-за очень маленького размера возникающих каналов. Одной из методик, успешно использующихся для определения механизмов проводимости в сложных структурах, является импеданс-спектроскопия. Приведен обзор работ, в которых эта методика использовалась для определения механизмов РП в неорганических и органических системах. Отмечено, что несмотря на простоту и информативность импеданс-спектроскопии, этот метод редко используется для характеризации РП в органических структурах.

Во второй главе представлены схемы измерительных установок, охарактеризованы исследованные образцы.

Для исследований были выбраны полимерные изолирующие материалы полистирол (Ps), поливинилхлорид и поликарбонат. Они являются широко

распространенными, доступными, легко перерабатываемыми, термопластичными и обладают диэлектрическими свойствами. Также исследовались композитные образцы с добавлением металлических микрочастиц Al, Zn, Ag с характерным размером частиц 5 мкм. Концентрации частиц варьировались от 30 до 70 % по массе. Характерный вид среза получающихся пластин был исследован с помощью электронного микроскопа ZeissSupra 40. Композитная структура однородная, металлические частицы достаточно равномерно распределены по всей площади образца. Кроме того, изучались композитные образцы с добавлением органических красителей фталоцианинов и неорганических нанообъектов CdSe.

Образцы изготавливались в двух геометриях: в сэндвич- и в компланарной геометриях. При изготовлении образцов сэндвич- геометрии в качестве нижнего контакта использовались следующие подложки: стеклянная подложка, покрытая ITO, медная пластина, гибкая полимерная подложка с нанесенными методами печати серебряными контактами. На эту основу методом ламинирования или капельным методом наносился активный слой. Толщина d полученной пленки варьировалась в интервале от 1 до 50 мкм для различных образцов. В качестве верхнего контакта использовались либо стекло, покрытое ITO, либо серебряный клей. Площадь верхнего контакта варьировалась в интервале от 100 мкм<sup>2</sup> до нескольких мм<sup>2</sup>.

При изготовлении образцов в копланарной геометрии использовались различные методики для макро размерных и микро размерных образцов. В случае макро размерных образцов толщина *h* исследуемых материалов варьировалась в интервале от 0.1 до 1 мм для композиционных пластин и от 100 нм до 50 мкм для пленок. Расстояние между контактами *d* варьировалась в интервале от 0.5 мм до нескольких мм. Микроразмерные образцы наносились на заранее приготовленные подложки в группе Лаборатории криоэлектроники на Физическом Факультете МГУ. Контакты наносились методом литографии, расстояние между контактами варьировались от 7 до 250 мкм. Активный слой наносился из раствора капельным методом и методом спин-коатинга на скорости 2000-2500 об/мин.

Для изучения свойств РП измерялись вольт-амперные характеристики образцов. Для регистрации тока в цепи образца был использован двухканальный источник-измеритель Keithley 2612A, позволяющий проводить измерения при электрических напряжениях до 400 В и токах от 1 пА до 10 А, использовалась скорости развертки от 0.3 до 3 мВ/с. Работа измерительной установки была

автоматизирована с использованием программы, написанной в среде LabView. Широкий диапазон регистрируемых токов, высокая скорость измерений и варьируемый интервал развертки позволили изучать характеристики РП в образцах различного состава и геометрий.

Изучения кинетики процессов переключения производилось с помощью цифрового осциллографа Tektronix DPO 3054 с эффективным временным разрешением 2 нс.

Измерения в переменных полях производились с помощью QuadTech 1920 Precision LCR Meter в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц. Амплитуда переменного сигнала определялась с учетом требования линейности ВАХ и не превышала 2 В. Все измерения осуществлялись при помощи двухконтактной схемы.

Измерения спектров поглощения композитных образцов с внедрением фотоактивных частиц проводились с использованием двух инструментов: спектрометр Avaspec-2048 в видимом диапазоне и фурье-спектрометр Bruker Vertex 70V в ближнем ИК диапазоне.

**В третьей главе** представлены экспериментальные результаты характеристик РП при масштабировании (уменьшении размеров). Особое внимание уделено исследованиям полимерных и композитных образцов макро размеров, поскольку наиболее полно представлены данные в литературе по образцам микро и нано масштабов. Следует отметить, что для широкого спектра задач приоритетными критериями являются не минимизация размеров, а оптимизация рабочих параметров и упрощение методики изготовления прототипов памяти. Проведен сравнительный анализ характеристик РП в образцах макро и микро размеров различных составов.

В зависимости от расстояния между контактами образцы можно отнести к макро, средней и микро геометриям. Макро образцы с расстояниями между контактами более 300 мкм, средние образцы с контактным расстоянием от 300 до 200 мкм, а микро образцы с встречнощелевыми контактами от 7 до 20 мкм. Были исследованы РП в образцах макро масштабов составов двух типов: полимерные и композитные.

Типичный вид ВАХ процесса включения полимерного сэндвич-образца показан на Рис. 1 (сплошные квадраты, 1). РП из непроводящего в проводящее состояние

происходит при напряжении  $U_{cr}$ = 360 В. Критические значения напряженности поля  $E_{cr}$  лежит в диапазоне от 4x10<sup>5</sup> до 5x10<sup>4</sup> для РП в образцах с различной толщиной активного слоя. Важно, что даже максимальные поля  $E_{cr} \sim 4x10^5$  В/см, при которых наблюдаются переключения, не превышают *E* пробоя для полистирола – 3x10<sup>6</sup> В/см. Для различных образцов сопротивление проводящего состояния лежит в интервале от 20 Ом  $\leq R_{ON} \leq 10^4$  Ом, а сопротивление непроводящего состояния  $R_{OFF} \geq 1$ Мом. ВАХ проводящих и



Рис. 1 РП OFF-ON в сэндвич структуре стекло с ITO-Ps-стекло с ITO (1), в макро образце копланарной геометрии с активным слоем из Ps+ Ag (2), в образце копланарной геометрии с активным слоем из Ps на стеклянной подложке, расстояние между контактами d=10 мкм (3)

непроводящих состояний сильно отличаются между собой, что говорит о различных механизмах проводимости. ВАХ проводящего состояния в определённом диапазоне напряжений хорошо аппроксимируется линейной зависимостью. Для непроводящего состояния ВАХ является нелинейной.

Эффект РП также наблюдался и в композитных образцах макро размера. Типичный вид ВАХ представлен на рисунке 1 (треугольники, 2) на примере образца макро размера копланарной геометрии с активным слоем из полистирола с внедрением серебряных частиц. Напряжение *U*<sub>cr</sub> составило 5.9 В, что значительно меньше значений для полимерных макро образцов. В проводящем состоянии ВАХ близка к линейной, как и в случае с полимерными образцами.

Пример РП в микро образце полимерного состава показан на Ошибка! Источник ссылки не найден. (пустые квадраты, 3). Вид ВАХ при РП из OFF в ON состояние качественно не отличается от макро образцов, напряжение  $U_{cr}$ =3 В.

В работе определялись следующие параметры: критическое напряжение включения  $U_{cr}$  и соответствующая ему напряженность электрического поля  $E_{cr}$ , критическая мощность выключения образца  $P_{cr}=I_{cr}*U_{cr}$ . Результаты представлены в таблице 1, все полимерные образцы демонстрировали аналогичные характеристики, и в таблице приведены данные для полистирола.

Стоит отметить, что значения Е<sub>сг</sub> меньше значений напряженностей электрического поля теплового пробоя, приводящего к деградации структуры. Эффект РП наблюдался в полимерных образцах макро размеров только в сэндвич геометрии. Уменьшение размеров образцов с макро к средним масштабам привело к возможности наблюдения эффекта РП в копланарной геометрии в полимерных структурах. В чистых полимерных образцах было замечено значительное снижение как напряжения  $U_{cr}$ , так и напряженности поля  $E_{cr}$  при уменьшении масштабов образцов от макро до 7 мкм. Значение  $E_{cr}$  уменьшилось до  $3*10^3$  B/см. В композитных составах эффект РП наблюдался как в макро, так и в средних масштабах. Значения U<sub>cr</sub> сравнимы со значениями для полимерных микро образцов. Так, внедрение металлических частиц в полимерную матрицу может также играть роль масштабирующего параметра. Значительных различий в характеристиках РП композитных образцов с частицами Zn и Ag не было обнаружено, что свидетельствует о том, что главную роль играет высокая проводимость частиц, а не их химический состав. Также следует отметить, что при масштабировании образцов и при добавлении металлических частиц в полимерную матрицу наблюдается снижение мощности *P*<sub>cr</sub> переключения из ON в OFF состояние.

Таблица 1. Значения параметров OFF-ON переключений Есг и Ucr; Значения параметров ON-OFF переключений Рсг для образцов из полистирола PS, полистирола с микро частицами Zn и Ag. Расстояние между контактами *d* показано в скобках.

Активный	Геометрия	<i>E<sub>cr</sub></i> , В/см	$U_{cr}, \mathbf{B}$	P <sub>cr</sub> , B <sub>T</sub>
слой				
Ps	сэндвич (2.5–10µm)	$4*10^{5}$	100-400	0.1
	площадь контакта 0.5см <sup>2</sup>			
	средний размер (200 µm)	$6.5*10^3$	130	$2.8*10^{-2}$
	микро (7-20 μm)	$3*10^{3}$	2-10	$4.4*10^{-3}$
PS + Zn	макро (0.25-1 mm)	$1.6*10^2$	4-20	0.01
	средний размер (200 мкм)	$6*10^2$	12	$2.4*10^{-3}$
PS + Ag	макро (0.25–1 mm)	$2.4*10^{2}$	5.9-25	0.04
	средний размер (200 мкм)	$5*10^{2}$	10	$2*10^{-3}$

Сопротивления проводящего и непроводящего состояний периодически измерялись с помощью подачи напряжения чтения 1 В, было получено время стабильности состояний 9\*10<sup>6</sup> секунд (~3.5 месяца) на примере композитного образца PS+Ag. Число циклов перезаписи *N* оценивалось по времени высокочастотного

циклирования OFF – ON – OFF, в течение которого не наблюдалось изменений сопротивлений образца в соответствующих состояниях. Число циклов перезаписи N, полученное таким способом, оказалось близким к  $10^5$ . Эксперимент проведен для образца средних размеров, активный слой Ps+ Zn. Скорость одного переключения составила около 10 нс.

Для определения механизмов проводимости непроводящего состояния проведен анализ ВАХ. На рисунке 2 представлены ВАХ для макро (черные точки) и микро образцов (серые точки) в разных координатах. Рисунок 2а соответствует координатам Пула-Френкеля

$$I \propto V \exp b V^{1/2} \tag{1}$$

26 соответствует координатам Ричардсона-Шоттки

 $I \propto \exp aV^{1/2}$ 

ВАХ макро размерного образца хорошо аппроксимируется в координатах Пула-Френкеля, а микро

размерный образец В Ричардсонакоординатах Шоттки. Модели Пула-Френкеля Ричардсона-Шоттки И описывают увеличение скорости термоэмиссии носителей заряда во внешнем электрическом поле за счет снижения потенциальных барьеров. Модель Ричардсона-Шоттки описывает уменьшение контактных барьеров, а Эффект Пула-Френкеля-снижение потенциальных барьеров по всему объему образца. Согласно

результатам

аппроксимации,



(2)

Рис.2 а) Координаты Пула-Френкеля б) координаты Ричардсон-Шоттки, серые точки- данные для микро образца в копланарной геометрии с активным слоем из Ps, расстояние между контактами d=10 мкм,  $U_0=2.5$  B, черные точки- данные для макро образца в сэндвич-геометрии с активным слоем из Ps, площадь контакта 0.5 см<sup>2</sup>, расстояние между контактами d=10 мкм,  $U_0=200$  B

проводимость макро размерных образцов в низкопроводящем состоянии определяется ловушками в объеме образца. Проводимость микроразмерных образцов, напротив, ограничивается контактными барьерами. Наличие внутренних барьеров в

образцах также подтверждается тем фактом, что кроме изменения значений критических смещений  $U_{cr}$  изменяются и значения критической напряженности поля  $E_{cr}$ . Это может быть связано с тем, что электрическое поле неоднородно в образце, а распределено между конечным числом потенциальных барьеров. В полимерных макро образцах этими барьерами могут быть места соединения полимерных цепей, в композитных макро образцах- барьеры между металлическими частицами и полимерной матрицей. Очевидно, что уменьшение размеров образцов приводит к уменьшению числа таких барьеров, и, в конечном счете, вклад в проводимость от контактных барьеров превышает вклад от ловушек в объеме в макро размерных образцах.

<u>В четвертой главе</u> рассматривается возможность применение технологии печати к созданию ячеек памяти на основе эффекта РП. Были созданы схемы для печати контактов на полимерных гибких подложках с помощью струйного принтера. Использовались струйные принтеры с технологией пьезоэлектрической печати. В отличие от наиболее распространенных картриджей с нагревательным элементом, печать с помощью пьезоэлемента происходит без нагрева чернил, что позволяет использовать различные органические соединения независимо от их термической устойчивости. В работе использовались принтеры марок Canon, Epson и Brother. Использовались серебряные чернила от Mitsubishi и специальными прозрачными подложками для печати от Brother. Для печати контактов были созданы шаблоны печати для копланарных и сэндвич- структур (рис. 3). На рисунке 3а показан шаблон с варьируемым расстоянием между контактами для струйной печати: 0.25 мм и 0.5 мм. Следующий шаблон (рис. 36) был разработан для многобитных образцов. С

помощью этого шаблона можно создавать 25-битные лабораторные прототипы памяти в сэндвич-геометрии. Активный слой наносится на 25 контактных площадок, после полного высыхания активного слоя наносится верхний контакт. Минимальная



контактных площадок, после Рис. 3 а) Шаблон для струйной печати контактов, расстояние полного высыхания активного между контактами 0.25 и 0.5 мм б) Шаблон для струйной печати контактов для 25 битного прототипа в) фотография пар контактов из серебряных чернил на гибкой подложке

площадь 25 бит составила 4,4 см<sup>2</sup>. Результаты микроскопии контактов представлены

на рисунке 3в. Перед нанесением активного слоя производилось измерение проводимости пустой подложки с напечатанными контактами. Ток между различными парами контактов как правило не превышал 10<sup>-8</sup> А при напряжениях до 200 В. Также производилось определение сопротивления серебряных дорожек. ВАХ имеет линейный вид, сопротивление дорожки длиной 2 см и шириной 1.25 мм не превышает 8 Ом. Низкое сопротивление напечатанных серебряных дорожек позволяет использовать их в качестве контактов к образцам.

Эффект РП наблюдается во всех композитных составах с внедрением металлических микро частиц, нанесенных на гибкую подложку. Для образца с частицами Ag с расстоянием между контактами d= 0.5 мм значение критического напряжения U<sub>cr</sub> составило 195 В, а для образца аналогичной геометрии с частицами Al- 180 В. Значения напряженностей критических полей включения композитных образцов  $E_{cr}$  составляют менее 4\*10<sup>3</sup> В/см. Это значение превышает значение  $E_{cr}$  для композитных образцов на твердых подложках в копланарной геометрии макро масштаба, но сравнимо со значениями критических полей для полимерных образцов копланарной геометрии средних размеров. Такой результат может быть связан со сложностью получения однородного раствора ИЗ полимера с тяжелыми металлическими. Чтобы в дальнейшем избежать сложностей в изготовлении однородных пленок в полимерную матрицу внедрялись полупроводниковые органические молекулы.

В качестве органических молекул использовались фталоцианины с различными заместителями: третбутильная группа, фенольная группа и хлор. Введение периферических заместителей способствует улучшению растворимости фталоцианинов ПО сравнению с незамещенными аналогами. Синтез всех фталоцианинов осуществлялся на Химическом Факультете МГУ в группе органической химии. В работе исследовался фталоцианин сэндвич-строения бис[2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-трет-бутилфталоцианинат] лютеция (PcLu2). РП в образце Ps+ PcLu2 копланарной геометрии с расстоянием между контактами d=0.25 мм происходит при напряжении 113 В.

Перейдем к результатам исследования РП OFF-ON в сэндвич-структурах. РП в образце композитного состава Ps+PcLu2 в сэндвич-геометрии с расстоянием между контактами около 10 мкм. РП из OFF в ON происходит при напряжении 25 В. Оптимальная концентрация молекул фталоцианина 50-60% по массе. При увеличении

концентрации молекул снижается амплитуда переключений ниже 5, а при меньших концентрациях молекул напряжение включения составляет более 20 В.

В работе изучались многобитные образцы на гибких подложках различных составов. Было отмечено, что состояние соседних ячеек не меняется при включении и выключении выбранной ячейки. Таким образом, показано, что возможно изготовление многобитных структур без дополнительных ограничивающих токи утечки транзисторов даже при минимальном расстоянии между ячейками.

В результате работы установлено, что характеристики РП для образцов, изготовленных на гибких подложках, значительно не уступают характеристикам для образцов на твердых подложках.

<u>В пятой главе</u> представлены результаты исследований транспорта в модифицированных структурах на основе полимерной матрицы. Изучение транспорта проводилось при вариации внешних условий: статического и переменного электрического поля, температуры и внешнего освещения. Анализ данных позволил сделать выводы о наиболее вероятных механизмах проводимости и механизме резистивного переключения.

В качестве неорганических модификаторов использовались квазидвумерные

наночастицы CdSe (НП CdSe) и квантовые точки CdSe (КТ CdSe). Синтез нанообъектов CdSe был проведен с помощью коллоидного метода на Химическом Факультете МГУ. Средний линейный размер КТ CdSe составляет около 2.7 нм. НП CdSe имели форму прямоугольных пластин с латеральными размерами порядка 100 нм. Наблюдалось сворачивание квазидвумерных наночастиц в рулоны диаметром 20-30 нм.



с

Морфология активного слоя изучалась с Рис.4 ACM полимерной матрицы включенными частицами PcLu2 и HП CdSe помощью атомно-силового микроскопа ФемтоСкан В полуконтактном резонансном режиме сканирования. Пленки двухкомпонентого (Ps+ PcLu2) и трехкомпонентного состава (Ps+ PcLu2+ HП CdSe, рис. 4) сплошные, полностью покрывают подложку, имеют зернистую структуру с плотной упаковкой зерен нанометрового размера.

РП в двухкомпонентных составах полимер-фталоцианиновые комплексы были рассмотрены подробно в главе 4, рассмотрим свойства РП в трехкомпонентных составах. При внедрении НП CdSe в органическую матрицу эффект РП сохраняется. На рисунке 5 показаны процессы включения и выключения для трехкомпонентного образца. Включение происходит при напряжении  $U_{cr}$  около 3 В, а выключение при мощности  $P_{cr}$  2.9 мВт.



Скорость переключений составила около 1.5 мкс Рис.5 РП OFF-ON-OFF в сэндвич-образце н (вставка к рисунку 5). Аналогичные нп CdSe +PcLu2, на вставке кинетика РП характеристики РП наблюдались и для трехпалубного фталоцианина лютеция PcLu3. Исходя из более высокой растворимости и большей устойчивостью к окислению и термическому воздействию трехпалубных соединений для дальнейших исследований использовался именно этот материал.

В состав активного слоя образцов входят компоненты, обладающие поглощением света в видимой области.

Благодаря этому есть возможность влиять на проводимость образцов с помощью внешнего освещения. Анализ влияния внешнего освещения был проведен для образца с прозрачным нижним контактом из стекла с проводящей поверхностью ITO и трехкомпонентным активным слоем Ps+ PcLu3+HП CdSe.

Было установлено, что при засветке

образца излучением с длинами волн 650, 460, 435 нм наблюдается снижение напряжения РП (рис. 6). Наиболее эффективным оказалось воздействие излучением с длиной волны 650 и



Рис. 6 РП OFF-ON в сэндвич-образце из Ps+ PcLu3+HП CdSe в темновых условиях (1) и при засветке образца излучением с длинами волн 650 нм (4), 460 нм (2), 435 нм (3). На вставке спектры поглощения PcLu3 и HП CdSe

435 нм (пик поглощения фталоцианина и НП CdSe соответственно), U<sub>cr</sub> снижается с

7.5 до 6 В. В меньшей степени снижение  $U_{cr}$  с 7.5 до 6.6 В наблюдается при засветке на длине волны 460 нм (пик поглощения НП CdSe). Фотостимулированные РП свидетельствуют о наличии зарядового обмена между матрицей и модификаторами.

В статьях была показана возможность РП между более чем двумя состояниями [1]. Создание ячеек с несколькими состояниями позволяет заметно увеличивать плотность записи информации и совмещать логические операции с функциями памяти. Добавление в стандартную измерительную схему ВАХ нагрузочного сопротивления R<sub>I</sub><R<sub>OFF</sub> последовательно с образцом позволяет перераспределить напряжение между образцом и нагрузкой. В процессе РП сопротивление образца уменьшается, и доля напряжения падающего на нем уменьшается за счет нагрузочного сопротивления. РП осуществляется не полностью, и сопротивление образца фиксируется на значении, отвечающем некоторому промежуточному состоянию между R<sub>OFF</sub> и R<sub>ON</sub>. Варьируя R<sub>1</sub> можно получить набор подобных промежуточных состояний с различными значениями сопротивления. Возможность получения стабильных промежуточных состояний была продемонстрирована на большом количестве образцов с различной толщиной активного слоя. Для дальнейших измерений промежуточных состояний в переменном электрическом поле был изготовлен трехкомпонентный образец Ps+HП CdSe+ PcLu3 с толщиной активного слоя 2 мкм.

Для характеризации различных стадий эффекта РП применялась методика импеданс-спектроскопии. Импеданс-спектры Z`(Z`) всех состояний  $R_{ON}(R_1)$ представляют собой единичные полуокружности, незначительно смещенные от начала координат по оси Z` (рис. 7а, точки). Аппроксимирующая эквивалентная схема импеданс-спектров подобного видапараллельный RC контуру С последовательно подключенным сопротивлением R<sub>0</sub> (вставка к рисунку 7а). Параметры эквивалентной схемы рассчитывались по формулам (3). Результаты представлены в таблице 2, соответствующие им зависимости Z``(Z`) показаны на рисунке 7а сплошными линиями.

$$Z^{T}=R/(1+(\omega R_{c}C)^{2})$$

$$Z^{T}=\omega R_{c}CZ^{T}.$$
(3)

Анализируя вид импеданс-спектров, можно отметить следующее. Отсутствие элемента Варбурга в области низких частот показывает, что процессы, связанные с ионной проводимостью, не проявляются. Хорошее соответствие экспериментальных данных расчетным кривым  $Z^{(2)}$  с постоянными значениями параметров  $R_c$ , C свидетельствуют об отсутствии зависимостей действительной и мнимой частей комплексной проводимости от частоты. Как видно из таблицы 2,  $R_c$  монотонно падает при уменьшении сопротивления нагрузки. При этом емкость остается постоянной при  $R_1 \ge 10$  кОм (кривые 1-2 на рис.7а), затем С плавно возрастает примерно в 1,5 раза (кривая 3) и более чем в

три раза (кривая 4). Оценка

диэлектрической

проницаемости 3 ПО формуле для плоского конденсатора дает значение ε~3 для постоянного значения емкости в промежуточных 1-2. состояниях ЧТО



Рис. 7 а) Импеданс-спектры структуры, полученные для промежуточных состояний (цифры у кривых) РП. Точки – экспериментальные данные, линии – результат расчета с использованием параметров эквивалентной схемы (вставка), указанных в таблице. б) Иллюстрация, показывающая характер формирования проводящих каналов в промежуточных состояниях РП.

соответствует

литературным данным для полистирола и фталоцианина лютеция. В состояниях 1-2 структурных изменений, которые могли бы привести к искажению значения є, не обнаружено. Кроме этого следует исключить и наличие дополнительных вкладов в емкость, связанных с процессами перезарядки каких-либо центров в данной структуре. Зависимость сопротивления от температуры для низкоомного состояния 4 имеет металлическую зависимость в диапазоне от 300 К до 77 К. Совокупность данных эффектов может быть реализована в случае, если проводимость делокализованных носителей заряда осуществляется по изолированным каналам [5], существование которых не приводит к заметному изменению гомогенности структуры. В наиболее низкоомном состоянии эти каналы могут расширяться и перекрываться. Наблюдаемое при этом увеличение емкости может быть связано с эффектом Максвелла-Вагнера в неоднородной среде. Увеличение удельной доли каналов в единице объема активного слоя приводит к уменьшению  $R_c$ . Последовательное уменьшение контактного сопротивления  $R_0$  может быть связано с увеличением площади соприкосновения контакта и проводящих каналов. Рис 7б иллюстрирует процесс трансформации каналов на разных стадиях РП.

Таблица 2 Параметры эквивалентной схемы, рассчитанные из частотных зависимостей компонент полного импеданса. R<sub>1</sub> –нагрузочный резистор, R<sub>c</sub>, R<sub>0</sub> – эквивалентные сопротивления образца, С– емкость образца

	1	2	3	4
R <sub>1</sub> ,кОм	121	81	10	1
R <sub>c,</sub> кОм	8.6	6.4	4.2	0.7
R <sub>0,</sub> кОм	3.8	3.8	3.2	1.6
С, пФ	62	66	90	330

### Основные результаты и выводы

- Показано, что характеристики РП могут быть оптимизированы как уменьшением размеров образцов, так и с помощью внедрения металлических частиц Ag, Al, Zn в полимерную матрицу. Для исследованных структур минимальное время РП составило менее 10 нс, значения критического напряжения U<sub>cr</sub> варьировались от 2 до 25 В, наблюдалось 10<sup>5</sup> циклов перезаписи и время сохранения сопротивления состояний составило около 3.5 месяцев.
- 2. Металлические частицы, внедренные в полимерную матрицу, могут играть роль промежуточных контактов, что приводит к аналогичным результатам при масштабировании и внедрении металлических частиц в полимерную матрицу. Механизм проводимости в образцах макро масштабов соответствует закону Пула-Френкеля, а микро масштабов - закону Ричардсона-Шоттки. Оба механизма предполагают наличие потенциальных барьеров, для макро образцов в объеме, а для микро образцов в области контактов.
  - Совокупность экспериментальных результатов, полученных при исследовании масштабирования образцов, описывается в рамках различных моделей резистивных переключений, включая модели формирования проводящих каналов, туннелирования и накопления заряда.
- Разработана методика синтеза, позволяющая реализовать стабильные, обратимые, многократные РП в образцах на гибких подложках с нанесением активного слоя из раствора. РП, полученные для образцов на гибких подложках с контактами,

изготовленными методами печати, и для образцов на твердых подложках с контактами, нанесенными методами литографии, не имеют качественных отличий.

- 5. Определены оптимальные концентрации (50-60 % по массе) органических полупроводниковых частиц-производных фталоцианинов в изолирующей полимерной матрице для реализации стабильных, многократных РП с низким напряжением перехода OFF-ON (около 5 В) и высокой амплитудой (более 10).
- Проанализировано влияние внешних воздействий (засветка, температура и электрическое поле) на характерные параметры РП. Показано, что внешняя засветка в области поглощения нанопластин CdSe позволила снизить напряжение включения U<sub>cr</sub> более чем на 10%.
- Разработана экспериментальная методика для реализации РП с более чем двумя устойчивыми состояниями. Механизмы проводимости в промежуточных состояниях исследованы с помощью метода импеданс-спектроскопии.
- На основе анализа импеданс-спектров для трехкомпонентных модифицированных органических матриц предложена модель формирования проводящих каналов в процессе РП.

# Список публикаций, опубликованных в журналах WoS, Scopus, RSCI:

- Белогорохов И.А., Котова М.С., Донсков А.А., Дронов М.А., Белогорохова Л.И. Явление зарядовой памяти в органических композитных материалах// Кристаллография. – 2016. – 61. - № 4. – с. 615-621
- Белогорохов И.А., Белогорохова Л.И., Котова М.С., Дронов М.А. Эффект зарядовой памяти в композиционных структурах на основе полистирола.// Письма в "Журнал технической физики". – 2016. – 42. - № 17. –с. 49-56
- 3. Котова М.С., Дронов М.А., Дубинина Т.В., Хохлов Д.Р. Методика создания печатаемой резистивной памяти на основе органических материалов.//Физическое образование в ВУЗах. 2015. 21. № 1С. с. 53С-53С
- Дронов М.А., Белогорохов И.А., Донсков А.А., Котова М.С., Белогорохова Л.И., Воронцов А.С. Инфракрасная спектроскопия органических полупроводников на основе монофталоцианина циркония.// Российский научный журнал. – 2014. – 5. -№ 43. –с. 291-304
- 5. Котова М.С., Дронов М.А., Белогорохов И.А., Воронцов А.С., Мартышов М.Н., Форш П.А., Пушкарев В.Е., Томилова Л.Г. Поляронный механизм проводимости

в композитном материале на основе молекул фталоцианина.// Российский научный журнал. – 2014.- 5. - № 43. –с. 280-290

- Белогорохов И.А., Котова М.С., Донсков А.А., Дронов М.А., Воронцов А.С., Белогорохова Л.И., Дмитриева А.П. Теоретическое описание электростатических свойств органических полупроводников типа моно-, нафта- и субфталоцианин.// Российский научный журнал. -2014. – 5. - № 43. –с. 305-314
- Котова М.С., Дронов М.А., Белогорохов И.А. Эффект резистивных переключений в полимерных материалах, содержащих металлические микрочастицы и энергонезависимая память на его основе.// Ученые записки физического факультета Московского Университета. -2012. – 3. - № 2
- Котова М.С., Дронов М.А., Белогорохов И.А. Эффект резистивного переключения в полимерных материалах и энергонезависимая память на его основе.// Научнотехнические ведомости СПбГПУ. -2012. – 2. - № 146. – с. 37-40
- Belogorokhov I.A., Kotova M.S., Tikhonov E.V., Volikhov A.A., Dronov M.A., Ryabchikov Yu V., Vorontzov A.S., Martyshov M.N., Forsh P.A., Boronina G.P., Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Khokhlov D.R. Transport and Spectroscopic Features of Composite Semiconductor Material Based on Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethyl-Hexyloxy)-1,4-Phenylene-Vinylene].// Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. -2012. – 7. - № 6. –c. 614-618
- Dronov M.A., Kotova M.S., Belogorohov I.A. Photo-controllable Resistive Memory Based on Polymer Materials.// MRS Proceedings. – 2015. - 1729

# Иные публикации:

 Kotova M.S., Dronov M.A., Rzhevskiy A.V., Amitonov S.V., Dubinina T.V., Pushkarev V.E., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Impact of scaling to the resistive switching effect in organic polymer – based structures.//Organic Photonics and Photovoltaics 4. -2016. - № 1. - c. 17-23

# Список цитированной литературы

1. F.Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng. *Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance.*// Materials Science and Engineering R.- 2014. – 83. – p.1-59.

2. Forrest, S.R. *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic.*// Nature. – 2004. – 428. –p.911–918.

3. J.C. Scott, L.D. Bozano. *Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials.*// Adv. Mater. – 2007. - 19. – p. 1452–1463.

4. P. Vilmi, M. Nelo , J. V. Voutilainen , J. Palosaari , J. Pörhönen , S. Tuukkanen , H. Jantunen , J. Juuti , T. Fabritius. *Fully printed memristors for a self-sustainable recorder of mechanical energy.*// Flexible Printed Electron.  $-2016. - N_{2}1. - 2. -p. 025002.$ 

5. Ielmini, D. Resistive switching memories based on metal oxides: *Mechanisms, reliability and scaling.//* Semicond. Sci. Technol. – 2016. - 31. – p. 063002.