

Неустойчивость тока с *S*-образной вольт-амперной характеристикой в тонких пленках композитов на основе полимеров и неорганических частиц

© Э.А. Лебедев, Е.Л. Александрова, А.Н. Алешин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 7 апреля 2008 г.)

В тонких пленках композитов на основе полимеров — производных карбазола и неорганических частиц кремния — наблюдались эффекты переключения и памяти, проявляющиеся в переходе из высокоомного в низкоомное состояние. Установлено, что при малых толщинах композитных пленок сопротивление (первоначальная величина которого составляла не менее 100 МΩ) при переходе из высокоомного в низкоомное состояние изменяется на три-четыре порядка. Для исследованных композитов этот переход сопровождается появлением *S*-образной ВАХ и наличием гистерезиса. Показано, что наблюдаемые эффекты связаны с особенностями термомеханических и электрических свойств полимера в композите.

Работа выполнена при поддержке грантов СПбНЦ РАН, Программы фундаментальных исследований № 8 Президиума РАН (подпрограмма № 5 „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“), РФФИ № 07-03-00215 и НШ-2951.2008.2.

PACS: 72.80.Le, 72.80.Tm, 73.40.Lq, 73.61.Le, 73.61.Ph

1. Введение

В последнее время композиты на основе органических полимеров и введенных в них неорганических частиц, в том числе частиц кремния, привлекают к себе внимание как перспективные материалы для оптоэлектроники. Важным преимуществом таких композитных пленок является их более высокая функциональность и электрическая стабильность по сравнению с чисто полимерными структурами. Ранее было показано, что введение в полимерные материалы частиц, обладающих сильными акцепторными свойствами, приводит к возникновению в полимере эффектов памяти, которые сопровождаются изменением величины сопротивления на несколько порядков [1–3]. Было также установлено, что переходы между состояниями с различной степенью проводимости могут сопровождаться такими особенностями вольт-амперных характеристик (ВАХ), как гистерезис ВАХ [1]. В описанных ранее пленках композитов на основе карбазолсодержащих полимеров и частиц Si были изучены ВАХ при толщинах пленок $d \sim 0.5 \mu\text{m}$ [3]. Однако при уменьшении толщины пленок и при высоких напряженностях электрических полей, достигаемых при использовании импульсного напряжения, в них могут наблюдаться новые, не изученные ранее явления. Нами, в частности, наблюдалась неустойчивость тока с *S*-образной ВАХ, характерная для эффекта переключения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) и определяющая природу и характеристики низкоомного состояния. Целью работы было исследование характеристик эффекта переключения в тонких пленках полимерных композитов и их сравнение с переключением в пленках ХСП.

2. Объекты и методы исследования

В работе исследовались электрофизические свойства пленок карбазолилсодержащего полимера — полиэпоксипропилкарбазола (poly(9-epoxypropylcarbazole — PERK, молекулярная масса $MM = 3 \cdot 10^3$), — и его композитов с частицами гидрогенизированного кремния. Структура молекулы исследованного полимера приведена на рис. 1. В процессе изготовления структур с частицами кремния PERK растворяли в хлороформе, в котором также приготавливался коллоидный раствор Si-частиц. Полученные растворы перемешивали и наносили на стеклянные или кремниевые (Si со слоем SiO₂) подложки с термически напыленными Al-электродами. Слои наносили методом центрифугирования из раствора 20 vol.% полимера в хлороформе и затем высушивали при 100°C в течение 10 min. Толщина слоев составляла $\sim 0.05 \mu\text{m}$. Содержание частиц Si в композитах варьировалось от 1 до 15 wt.%.

Измерения ВАХ проводились при 300 К при приложении импульсного напряжения в вертикальной геометрии. Импульсы напряжения пилообразной формы подавались на образец и соединенное с ним последовательно со-

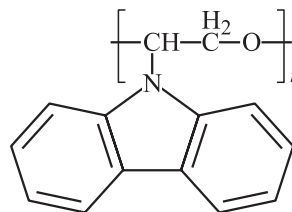


Рис. 1. Структура молекулы исследованного полимера — полиэпоксипропилкарбазола.

противление нагрузки. Величина тока определялась с помощью двухлучевого осциллографа PS500 по напряжению на нагрузке, а напряжение на образце — как разность поданного напряжения и напряжения на нагрузке. Длительность импульсов составляла около 1 ms. Сопротивление нагрузки составляло 1–15 kΩ. На тонких пленках одним из электродов служил слой алюминия, в качестве материала второго электрода использовался графит площадью 10^{-4} cm².

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2, *a–c* приведены ВАХ, полученные на композитной пленке толщиной $0.05 \mu\text{m}$. При подаче последовательности одинаковых импульсов напряжения вид ВАХ изменялся. При подаче первого импульса ВАХ при возрастании напряжения имеет ярко выраженный *S*-образный вид. Видно, что при пороговом напряжении 4–5 V происходит переход из высокоомного состояния (ВО) в низкоомное (НО) состояние. Отметим, что такой переход обычно сопровождается шнурованием тока, и плотность тока в шнуре может быть намного больше ее величины, отнесенной к площади электродов [4]. При возрастании напряжения в НО-состоянии наблюдается колебательный процесс, что, по нашему мнению, связано с нестабильностью шнура тока. При уменьшении напряжения обнаруживается гистерезис ВАХ, т.е. образец не возвращается в ВО-состояние. При подаче на образец второго импульса видно, что он остался в НО-состоянии после прохождения первого импульса и снятия с него напряжения (рис. 2, *b*). Однако, как показано на рис. 2, *c*, при подаче следующего импульса при возрастании напряжения наблюдается *S*-образная ВАХ, т.е. образец снова находится в первоначальном ВО-состоянии, в которое он перешел в результате действия второго импульса. Это означает, что на пленках композита наблюдается обратимый эффект памяти. При этом при малых толщинах композитных пленок сопротивление, первоначальная величина которого составляла не менее 100 MΩ, при переходе из ВО- в НО-состояние изменяется на три-четыре порядка и становится равным 10–40 kΩ. Обычно при переходе из ВО- в НО-состояние и обратно используются разные по своим характеристикам электрические импульсы. В пленках композита обратимый эффект памяти был обнаружен при подаче одинаковых пилообразных импульсов напряжения.

Неустойчивость с *S*-образной ВАХ по своим характеристикам сходна с эффектом переключения, который наблюдался в ХСП [5,6]. Однако в отличие от ХСП стабильность эффектов переключения в полимерных пленках ниже, что проявляется в уменьшении порогового напряжения и изменении сопротивления в ВО- и НО-состояниях.

Простейшей формой неустойчивости тока в твердом теле является электрическая тепловая неустойчивость, главным условием возникновения которой является на-

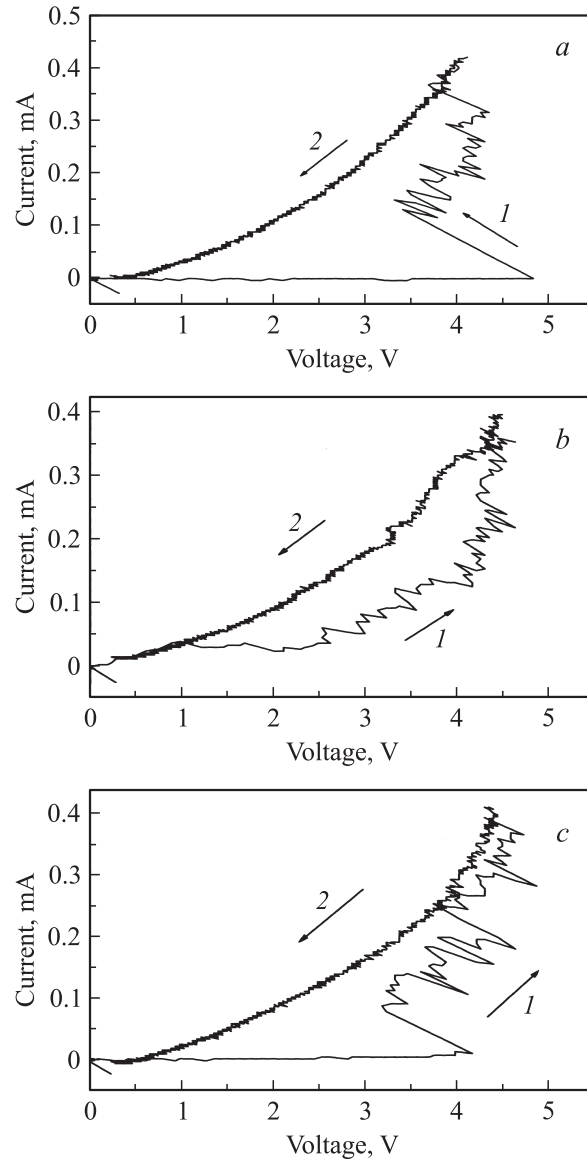


Рис. 2. ВАХ пленки композита полимера ($d \sim 0.05 \mu\text{m}$) с частицами Si при подаче пилообразного импульса длительностью 1 ms. *a–c* — последовательное изменение ВАХ при подаче трех следующих друг за другом импульсов длительностью 1 ms. 1 — ВО-состояние, 2 — НО-состояние.

личие полупроводниковой зависимости проводимости σ от температуры T вида [7,8].

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где ΔE — энергия активации проводимости, k — постоянная Больцмана. Для возникновения неустойчивости с *S*-образной ВАХ необходима положительная обратная связь, которая устанавливается между процессами нагрева и увеличения тока. Поскольку протекание тока вызывает нагрев образца, в том случае, если при достаточно высоких значениях $\Delta E/kT$ имеет место полупроводниковая зависимость $\sigma(T)$ вида (1), увеличение температуры вызовет возрастание проводимости,

которое в свою очередь приведет к дальнейшему росту тока. Этот процесс прекращается при достижении температуры T_n , при которой $(\Delta E/kT_n) = 1$ [7]. В материале с фазовым переходом полупроводник–металл действие положительной обратной связи и самопроизвольного возрастания температуры прекращается при достижении температуры фазового перехода [8]. Известно, что на некоторых составах ХСП с высокой кристаллизационной способностью температура шнура тока достигает температуры кристаллизации, при этом в области шнура тока происходит переход стекло–кристалл. В этом случае в результате переключения наблюдается обратимый эффект памяти. Обычно стекло имеет намного более высокое сопротивление по сравнению с кристаллом того же состава (вследствие малой активности примеси).

В исследуемом композите на основе полимера и неорганических частиц наблюдаемая S-образность ВАХ, по-видимому, также связана с электронно-тепловым механизмом, но с особенностями, обусловленными термомеханическими и электрическими свойствами полимера. В органических полимерах помимо стеклообразного существуют еще высокоэластичное и вязко-текучее состояния. Температурная зависимость перехода полимера в эти состояния описывается термомеханической кривой [9,10]. При $T > T_g$ ($T_g \sim 50^\circ\text{C}$ для РЕПК с $MM = 3 \cdot 10^3$) полимер переходит в высокоэластичное состояние (при $T_g < T < T_f$), в котором рост проводимости с температурой прекращается и она остается постоянной вплоть до достижения температуры текучести T_f (для изученного РЕПК $T_f \sim 130\text{--}150^\circ\text{C}$ при $d = 1\text{--}3\ \mu\text{m}$ [10], тогда как для $d \sim 0.05\ \mu\text{m}$ T_f может быть выше). При более высоких температурах $T > T_f$ наблюдается увеличение электропроводности с возрастанием температуры еще на несколько порядков величины [9].

По нашему мнению, температура шнура тока при эффекте переключения ограничивается в области температур $T > T_f$. Поскольку при высоких температурах в вязко-текучем состоянии (при $T > T_f$) вязкость полимера уменьшается на несколько порядков величины, в материале происходит обратимое изменение надмолекулярной структуры, и за время воздействия температуры ($\sim 1\ \text{ms}$) не наблюдается необратимых процессов, приводящих к полному разрушению полимера. После охлаждения шнура тока его сопротивление, первоначальная величина которого составляла не менее $100\ \text{M}\Omega$, изменяется на три-четыре порядка и становится равным $10\text{--}40\ \text{k}\Omega$. Эта величина почти на два порядка выше сопротивления НО-состояния элементов памяти, созданных на основе ХСП. Ограничение роста температуры шнура можно ожидать и при значениях $T < T_f$, т.е. в высокоэластичном состоянии, при котором электропроводность остается постоянной с ростом температуры ($\Delta E = 0$). При этом полимер из высокоэластичного состояния при охлаждении полностью возвращается в первоначальное состояние. Однако в этом случае НО-состояние не сохранялось бы после снятия с образца

напряжения. Сохранение НО-состояния показывает, что ограничения роста температуры шнура тока в высокоэластичном состоянии не происходило, что может быть связано как с высоким сопротивлением полимера в этом состоянии, так и с узким температурным интервалом этой области, после которой следует дальнейший сильный рост проводимости с температурой.

Проведенное исследование показывает, что механизм эффекта переключения в полимерах имеет характер, отличающийся от ХСП и связанный с особенностями строения полимера и формированием токового шнура, характеризующегося относительно высокой электропроводностью и расплавом (течением). Если эффект памяти в ХСП основан на обратимом фазовом переходе стекло–кристалл, то в случае композита полимер–неорганические частицы он обусловлен переходом в состояние расплава (течения), которое трудно поддается контролю. С этим фактом и связана его более низкая стабильность, проявляющаяся в уменьшении порогового напряжения и изменении сопротивления в ВО- и НО-состояниях.

4. Заключение

Исследованы эффекты переключения в пленках композитов на основе полимера–полиэпоксипропилкарбазола — и неорганических частиц кремния. Установлено, что при малых толщинах пленок композита наблюдается переход из ВО- в НО-состояние (сопротивление изменяется на три-четыре порядка), сопровождаемый появлением S-образной ВАХ. Показано, что наблюдаемые эффекты связаны с особенностями термомеханических и электрических свойств полимера, входящего в состав композита.

Авторы выражают благодарность Д.И. Ковалеву за предоставление частиц гидрогенизированного Si и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] F. Verbakel, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen. Appl. Phys. Lett. **89**, 102 103 (2006); J. Appl. Phys. **102**, 083 701 (2007).
- [2] F. Li, D.-I. Son, H.-M. Cha, S.M. Seo, B.-J. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Jung, T.W. Rim. Appl. Phys. Lett. **90**, 222 109 (2007); **91**, 122 111 (2007).
- [3] А.Н. Алешин, Е.А. Александрова. ФТТ **50**, 1895 (2008).
- [4] В.К. Ridley. Proc. Phys. Soc. **32**, 954 (1963).
- [5] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев. РЭ **8**, 2097 (1963).
- [6] S.R. Ovshinsky. Phys. Rev. Lett. **21**, 1450 (1968).
- [7] Б.Ю. Лотоцкий, Л.К. Чиркин. ФТТ **8**, 1967 (1966).
- [8] К.Д. Цэндин, Э.А. Лебедев, А.Б. Шмелькин. ФТТ **47**, 427 (2005).
- [9] Ю.П. Гушо. Физика рельефографии. Наука, М. (1992). 520 с.
- [10] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. журн. **4**, 88 (1996).