

05,06

Исследование бистабильного электронного переключения в полиариленфталидах

© А.Ю. Жеребов, А.Н. Лачинов, J. Герое,
А.Р. Тамеев, А.В. Ванников

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН,
Уфа, Россия

E-mail: lachinov@anrb.ru

IMEC, B-3001 Leuven, Belgium

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия

В окончательной редакции 10 января 2008 г.

Ранее сообщалось об обнаружении эффекта бистабильного переключения в тонких пленках полиариленфталидов. В ряде экспериментальных и теоретических работ было показано, что этот эффект связан с уникальными свойствами молекул этих полимеров и имеет электронную природу. Бистабильное переключение изучено на примере структур металл–полимер–металл и ИТО–полимер–ИТО при разной толщине полимерной пленки. Приведены первые экспериментальные результаты, демонстрирующие принципиальную возможность использования тонких пленок полиариленфталидов в качестве рабочего материала в ячейках резистивной энергонезависимой электронной памяти. Результаты проведенных экспериментов доказывают, что эффект в основном обусловлен электронными свойствами полимерной пленки, а влияния окисления электродов и роста металлических нитей из электродов не обнаружено.

PACS: 73.50.Gr

Ранее сообщалось об обнаружении эффекта бистабильного переключения в тонких пленках полиариленфталидов [1]. Совершенно логично встает вопрос о возможности использования этого эффекта для создания элементов энергонезависимой электронной памяти. Подобные попытки уже предпринимались с целым рядом других органических материалов, в которых наблюдается подобный эффект, например таких,

как пентацен [2], антрацен [3], Cu TCNQ [4], полиметакрилаты [5], МЕН-PPV [6] и др.

Несмотря на то что был предложен целый ряд различных электронных механизмов переключения, основанных на таких явлениях, как перенос [4] и захват [7] заряда, окисление—восстановление [8] и другие, многие авторы, принимая во внимание сходство эффекта переключения в различных материалах, утверждают, что на самом деле определяющими факторами являются окисление электродов [9,10] и рост нитей из металлических электродов [10]. По сути, это означает, что органические материалы играют роль пассивной матрицы, не оказывая особого влияния на эффект переключения, а сам эффект в основном определяется металлическими электродами, используемыми в таких системах. Этот вопрос очень важен с точки зрения современной микроэлектроники, поскольку возможность масштабирования и управления параметрами переключения является определяющей при разработке и производстве коммерческих запоминающих устройств. Другим необходимым условием, предъявляемым к материалам, используемым в элементах памяти, является их совместимость либо с современными технологиями производства полупроводниковых микросхем, либо с активно разрабатываемыми в настоящее время технологиями печати элементов на гибких подложках. Последние приобретают сейчас все возрастающее значение в связи с перспективами их использования для производства таких устройств, как гибкие дисплеи, солнечные элементы, радиоярлыки, сенсоры и др.

В свете вышесказанного полиариленфталиды представляются весьма перспективными материалами. Они обладают электронным механизмом переключения и великолепными технологическими качествами. Наличие состояний с различной проводимостью в этих полимерах определяется существованием в них двух стабильных молекулярных конфигураций [11]. В нейтральном состоянии разность между наивысшей занятой молекулярной орбиталью и наинизшей незанятой составляет примерно 4 eV. В заряженном состоянии появляется новый глубокий электронный уровень, располагающийся недалеко от середины запрещенной зоны. Перекрывание волновых функций при достаточно высокой концентрации таких уровней может привести к формированию узкой зоны вблизи уровня Ферми, что может определять проводящие свойства полимера в этом состоянии. Таким образом, манипулируя зарядом в полимерной пленке, можно управлять ее проводимостью.

Наряду с уникальными электронными свойствами, полиарилеифталиды обладают выдающимися технологическими качествами. Они растворимы во многих органических растворителях и имеют отличные пленкообразующие свойства, что позволяет использовать для получения пленок такие технологии, как центрифугирование, погружной и капельный методы, трафаретная и струйная печать. С помощью этих технологий можно получать качественные однородные сплошные пленки толщиной от 2 нм до 300 мкм. Полимерные пленки хемо- и термостойкие (температуры размягчения и декомпозиции превышают 687 К на воздухе), твердые (модуль упругости ~ 3 ГПа), прозрачные в видимом диапазоне (ширина оптической щели ~ 4.2 eV), стойкие к атмосфере, что позволяет работать с ними на воздухе без каких-либо заметных признаков деградации или изменения свойств.

В данной работе использовались структуры сэндвич-типа металл/полимер/металл. Нижние электроды наносились на кремниевые подложки с термически выращенным слоем диоксида кремния толщиной 100 нм методом фотолитографии. В качестве материалов для нижних электродов использовались золото и алюминий.

В качестве полимера использовался полидифенилэфталид, синтезированный по методу, описанному в [12]. Температура начала деструкции полимера на воздухе 727 К, средний молекулярный вес порядка $52 \cdot 10^3$. Полимер является хорошо растворимым в органических растворителях и потому поддается глубокой очистке от различных примесей. Содержание примесей не превышало нескольких ppm. Анализ строения полимера однозначно подтверждает его линейное строение вплоть до степени поликонденсации ~ 100 –150.

Полимерная пленка отливалась методом центрифугирования из 1–5% раствора в циклогексане. Скорость вращения центрифуги составляла 1000–4500 rpm, что позволяло получать однородные сплошные полимерные пленки толщиной от 20 до 500 нм. Затем образцы отжигались в низком вакууме при температуре 487 К в течение 1 h. Как показали ранее проведенные исследования [13], эти условия являются оптимальными с точки зрения удаления из полимерной пленки остатков растворителя.

Верхние алюминиевые электроды термически напылялись на поверхность полимерной пленки в вакууме через теньевую маску. Все электроды имели толщину 100 нм и форму полос шириной от 50 до 200 мкм, так что площадь активных участков составляла 0.01–0.04 мм².

Толщина полимерных пленок измерялась при помощи профилометра. Для измерения вольт-амперных характеристик использовался двухканальный источник-мультиметр Keithley 2602. Для ограничения тока в цепь включалось нагрузочное сопротивление величиной 1–100 к Ω . Измерения проводились в атмосфере при комнатной температуре.

Чтобы материал мог быть использован в качестве рабочего в элементах памяти, необходимо добиться стабильных воспроизводимых бистабильных переходов между двумя состояниями с различной проводимостью. Соотношение между проводимостями не обязательно должно быть очень большим, но состояния должны быть хорошо различимы с учетом возможных девиаций в значении проводимости. Чаще всего в таких устройствах стараются использовать режим, когда включение происходит при одной полярности приложенного напряжения, а выключение — при другой.

В полиарилефталидах наблюдается целый спектр состояний с различными значениями проводимости [14], начиная от диэлектрического и кончая металлоподобным, в котором проводимость сравнима с проводимостью металлов. Таким образом, задача состояла в том, чтобы подобрать необходимые параметры как для самого образца, так и для рабочей цепи, при которых работа устройства удовлетворяла бы всем приведенным выше требованиям. В данной работе для этого использовались вариации толщины полимерной пленки, материала и размеров электродов и величины нагрузочного сопротивления в электрической цепи. В исходном состоянии сопротивление образцов обычно не менее $10^9 \Omega$. В полимерных пленках толщиной более 400 nm при напряжениях до 40 V переключения не обнаружено. В более тонких пленках наблюдалось моностабильное переключение.

В пленках толщиной менее 100 nm наблюдалось хорошо воспроизводимое бистабильное переключение между двумя проводящими состояниями (рис. 1). Здесь и на последующих рисунках стрелки показывают направление изменения тока. Напряжение включения обычно составляло $-2 - -3$ V (нулевой потенциал находился на золотом электроде), выключение обычно происходило при 1–2.5 V. Сопротивление в результате переключения менялось примерно в 100 раз.

В еще более тонких пленках включение может происходить при любой полярности. Например, на рис. 2 показана вольт-амперная характеристика пленки толщиной 20 nm. В противоположность рис. 1 здесь включение наблюдается при положительном напряжении на алю-

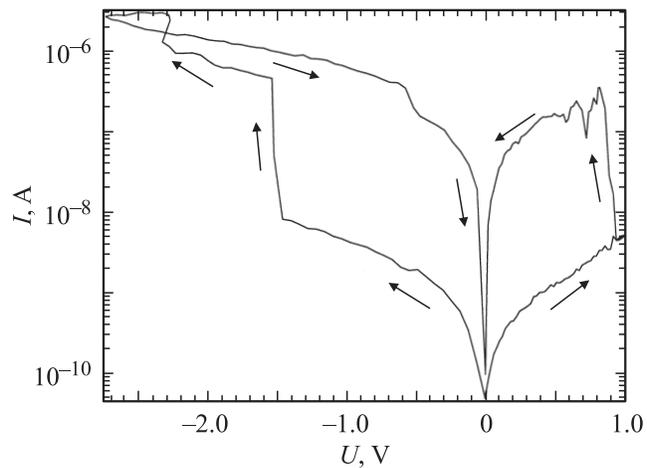


Рис. 1. Типичный вид вольт-амперной характеристики образцов золото/полимер/алюминий при толщине полимерной пленки 60 нм. Нулевой потенциал приложен к золотому электроду.

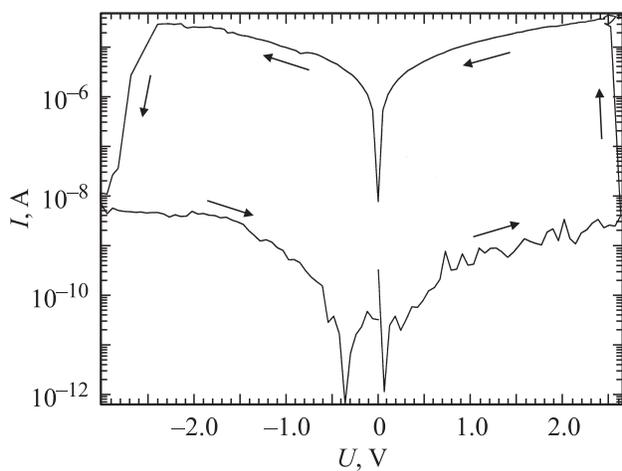


Рис. 2. Типичный вид вольт-амперной характеристики образцов золото/полимер/алюминий при толщине полимерной пленки 20 нм. Нулевой потенциал приложен к золотому электроду.

миниевом электроде, а выключение — при отрицательном. Отношение между сопротивлениями в выключенном и включенном состояниях в таких пленках достигает 10 000. Но количество циклов переключения обычно значительно меньше, чем в более толстых образцах.

Наиболее воспроизводимое переключение наблюдалось на образцах с обоими алюминиевыми электродами. Поведение в этом случае полностью аналогично тому, что наблюдалось на образцах с золотым электродом, но количество циклов значительно больше. Некоторые образцы демонстрировали более 2000 циклов переключения.

Для того чтобы исключить влияние окисления электродов и роста металлических нитей из электродов на эффект переключения в полиариленфталидах и доказать собственную природу эффекта в этих материалах, аналогичные эксперименты были проведены без использования металлических электродов. В этом случае в качестве обоих электродов служил ИТО. ИТО — электропроводящая, оптически прозрачная пленка на поверхности стеклянной подложки, состоящая из смеси окислов индия и олова [15]. Конфигурация образцов была аналогичной. ИТО электроды в виде полос шириной от 50 до 200 μm наносились на стеклянные пластины. На одну из таких пластин методом центрифугирования наносилась полимерная пленка. Вторая пластина с ИТО электродами прижималась к поверхности полимерной пленки. ИТО обычно рассматривается как вырожденный полупроводник с достаточно высокой собственной проводимостью [15]. Нам не встречалось сообщений ни о наблюдении в ИТО эффекта переключения, ни о росте из него металлических нитей.

Эффект переключения в полимерных образцах с ИТО электродами полностью аналогичен тому, что наблюдается в образцах с металлическими электродами (рис. 3). Однако воспроизводимость хуже, что может объясняться меньшей надежностью прижимных контактов в сравнении с напыленными. Наблюдение аналогичного по своим характеристикам эффекта переключения в образцах с электродами, исключая рост металлических нитей и оксидных слоев, свидетельствует в пользу внутреннего механизма переключения в полиариленфталидах.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что эффект переключения в электрическом поле, наблюдаемый в тонких пленках полиариленфталидов, может быть использован при разработке элементов энергонезависимой памяти. Первые прототипы таких устройств продемонстрировали характеристики на уровне лучших современных

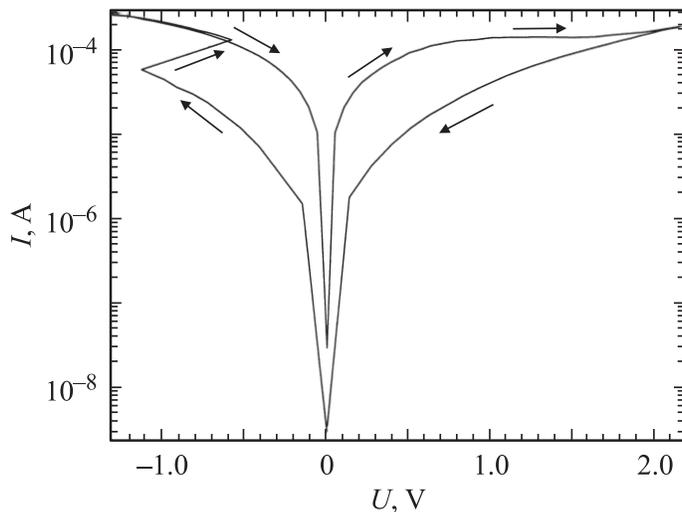


Рис. 3. Типичный вид вольт-амперной характеристики образцов ИТО/полимер/ИТО при толщине полимерной пленки 60 nm.

образцов, использующих эффект электронного переключения в органических материалах. При этом влияния размеров электродов на поведение образцов обнаружено не было, что открывает путь к дальнейшему уменьшению размеров устройств. Внутренний электронный молекулярный механизм переключения в полиарилефталидах наряду с их великолепными технологическими характеристиками, устойчивостью к работе в атмосфере и широкими возможностями структурных модификаций делают их чрезвычайно интересными с точки зрения органической микроэлектроники. Совокупность этих свойств открывает перспективы как создания наноразмерных элементов памяти, так и дешевых органических запоминающих устройств относительно небольшой емкости, в том числе и на гибких подложках.

Работа выполнена в рамках совместного BWTS-РФФИ проекта № 05-03-34827-МФ „Electronic switching in thin films of organic semiconductors for advanced memory applications“.

Список литературы

- [1] *Zherebov A.Yu., Lachinov A.N.* // *Synth. Metals*. 1991. V. 44. P. 99.
- [2] *Tondelier D., Lmimouni K., Vuillaume D., Fery C., Haas G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 5763.
- [3] *Elsharkawi A.R., Kao K.C.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 1977. V. 38. P. 95.
- [4] *Potember R.S., Poehler T.O., Cowan D.O.* // *Appl. Phys. Lett.* 1979. V. 34. P. 405.
- [5] *Aguilar D.M., Freire J.A., Himmelgen I.A.* // *Adv. Mater.* 2000. V. 12. P. 1063.
- [6] *Lauters M., McCarthy B., Sarid D., Jabbour G.E.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 13507.
- [7] *Ouyang J., Chu C.W., Szmanda C.R., Ma L., Yang Y.* // *Nat. Mat.* 2004. V. 3. P. 918.
- [8] *Bandyopadhyay A., Pal A.J.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. P. 1215.
- [9] *Colle M., Buchel M., de Leeuw D.M.* // *Organic Electronics*. 2006. V. 7. P. 305.
- [10] *Karthauser S., Lussem B., Weides M., Alba M., Besmehn A., Oligschlaeger R., Waser R.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. P. 94504.
- [11] *Johansson N., Lachinov A.N., Stafstrom S., Salaneck W.R.* // *Synth. Metals*. 1994. V. 67. P. 319.
- [12] *Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г.* // *Докл. АН СССР*. 1982. Т. 62. В. 2. С. 355.
- [13] *Крайкин В.А., Салазкин С.Н., Комиссаров В.Д.* // *Высокомолек. соед.* 1986. Т. Б 28. В. 4. С. 264.
- [14] *Лачинов А.Н., Воробьева Н.В.* // *УФН*. 2006. Т. 176. В. 12. С. 1249.
- [15] *Fan J.C.C., Goodenough J.B.* // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 3524.