

Эффекты памяти в полевых транзисторных структурах на основе композитных пленок полиэпоксипропилкарбазола с наночастицами золота

© А.Н. Алешин, Ф.С. Федичкин, П.Е. Гусаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 25 апреля 2011 г.)

Исследованы эффекты памяти в полевых транзисторных структурах с активным слоем на основе композитных пленок полупроводникового полимера — производного карбазола и наночастиц золота, проявляющиеся в гистерезисе переходных характеристик транзистора. Показано, что наблюдаемые эффекты связаны с особенностями транспорта в структуре полимер-наночастицы золота, где последние выполняют функцию среды накопления (аккумуляции) носителей заряда. Обсуждается механизм записи—стирания информации, основанный на модуляции проводимости рабочего канала полевого транзистора напряжением на затворе.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-7 (направление „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“) и гранта РФФИ № 11-02-00451-а.

1. Введение

Развитие органической электроники, как правило, ассоциируется с разработкой и исследованием органических светодиодов, транзисторов и солнечных элементов [1]. Однако, как и в случае обычной полупроводниковой электроники, для устройств органической электроники необходимо наличие элементов памяти на основе органических материалов. Элементы органической памяти первого поколения были реализованы на основе эффекта переключения между высоко- и низкопроводящими состояниями материала. Эти состояния сопровождаются изменением величины сопротивления на несколько порядков, наблюдаемым в большом числе тонких полимерных и композитных пленок и обусловленным наличием ловушек в активном слое [2–6]. Другим перспективным видом элементов памяти является память на основе органических полевых транзисторов (ОПТ, organic field-effect transistors — OFET). Важным преимуществом элементов ОПТ-памяти является возможность их прямого интегрирования в стандартные логические электронные схемы. В элементах ОПТ-памяти электрическое поле, прикладываемое между затвором и электродами сток—исток, определяя состояния „1“ или „0“, позволяет модулировать распределение носителей заряда в канале транзистора и приводит к поляризации материала диэлектрического (ферроэлектрического) слоя ОПТ [7,8].

В последнее время композиты на основе органических полимеров и введенных в них неорганических наночастиц привлекают к себе особое внимание как перспективные материалы для активных слоев ОПТ. Важным преимуществом композитных пленок является

их более высокая функциональность и электрическая стабильность по сравнению с полимерными аналогами. Ранее было показано, что введение в диэлектрический слой ОПТ наночастиц металла (золота), обладающих сильными акцепторными свойствами, приводит к возникновению эффектов памяти, которые выражаются в гистерезисе вольт-амперных характеристик (ВАХ) и переходных характеристик ОПТ [9–11]. В этих работах в качестве активного слоя ОПТ использовались полученные термическим напылением слои органических полупроводников — пентацена [9,11] и фталоцианина [10]. Однако с точки зрения бурно развивающейся в последние годы технологии печатной органической электроники нанесение активных полимерных и композитных слоев ОПТ из растворов полимеров и наночастиц в обычных органических растворителях является более перспективным методом по сравнению с термическим напылением полимеров. В [12,13] нами была продемонстрирована возможность создания ОПТ с композитным активным слоем на основе растворимого сопряженного полимера — полифлуорена (PFO) и полупроводниковых наночастиц окиси цинка (ZnO). Характерной особенностью таких композитных ОПТ является значительное возрастание подвижности носителей, наблюдавшееся с увеличением концентрации наночастиц ZnO в композитном активном слое [12]. Однако слабый гистерезис ВАХ и переходных характеристик, наблюдавшийся в ОПТ на основе PFO:ZnO, не позволил использовать их в качестве элементов памяти. Введение наночастиц металла в полимерную матрицу должно приводить, по нашему мнению, к усилению эффектов памяти в таких структурах.

Целью настоящей работы является исследование электрических свойств полевых транзисторных структур с композитным активным слоем на основе широкозонного полупроводникового полимера — полиэпоксипропилкарбазола и наночастиц золота. Показано, что такие структуры обладают бóльшим гистерезисом переходных характеристик ОПТ по сравнению с ОПТ на основе PFO:ZnO, что может быть использовано для создания ячеек памяти на основе таких композитных структур.

2. Объекты и методы исследования

В работе исследовались электрофизические свойства пленок композитов карбазолилсодержащего полимера — полиэпоксипропилкарбазола (РЕРК) (молекулярная масса $MM = 3 \cdot 10^3$, ширина запрещенной зоны, $E_g \sim 3.6$ eV) и наночастиц золота (Au) диаметром 50–70 nm. Структура молекулы исследованного полимера приведена на рис. 1. Наночастицы Au, используемые в нашем исследовании, были приобретены в Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной обработки. В процессе изготовления полевых транзисторных структур РЕРК растворяли в хлороформе, в котором также приготавливался коллоидный раствор

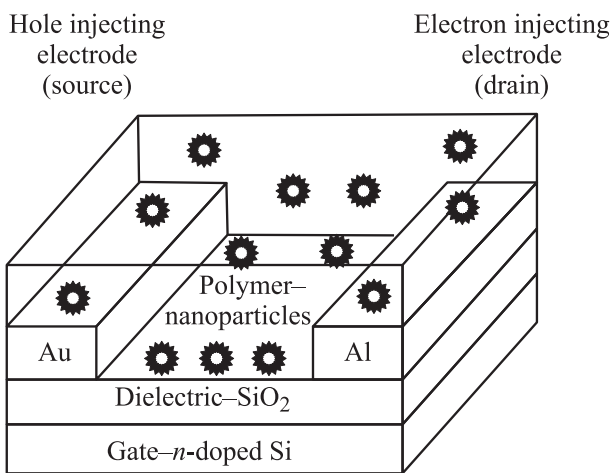
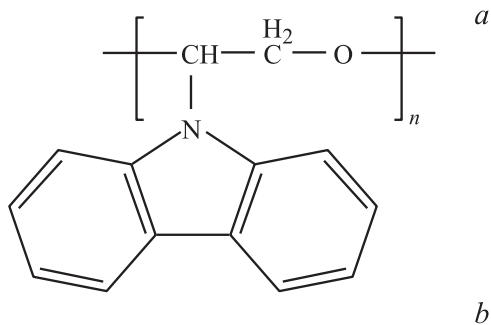


Рис. 1. Структуры молекулы исследованного полимера — полиэпоксипропилкарбазола (РЕРК) (a) и элемента памяти на основе полевого транзистора с композитным активным слоем на основе РЕРК: Au (b).

Au-наночастиц. Полученные растворы смешивали и после перемешивания ультразвуком в течение 8–10 min ($f \sim 22$ kHz) наносили на кремниевые (Si со слоем SiO_2 толщиной ~ 200 nm) подложки с термически напыленными Au и Al электродами. Расстояние между электродами ~ 7 nm, ширина электродов ~ 1 nm, и толщина композитных пленок ~ 0.6 nm. Слои наносились из 20%-ного раствора полимера и наночастиц Au в хлороформе и затем высушивались при 80°C в течение 10 min. Толщина слоев оценивалась по результатам исследований пленок на атомно-силовом микроскопе и составляла ~ 0.6 nm. Содержание частиц Au в композитах составляло ~ 5 –10 wt.%.

Измерения вольт-амперных характеристик полевых транзисторных структур на основе композитов РЕРК: Au, помещенных на держателе азотного криостата, проводились в темноте, в вакууме ($3 \cdot 10^{-3}$ torr) при 300 K на постоянном токе в диапазоне напряжений от -30 до $+30$ V с использованием автоматизированной установки для измерения ВАХ на основе пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника питания АКИП-1124.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2, a, b приведены ВАХ полевого транзистора с композитным активным слоем на основе РЕРК: Au (Au ~ 10 wt%), работающего при различных напряжениях на затворе (V_G) и переходные характеристики (I_{DS} от V_G) того же прибора при напряжении между стоком и истоком $V_{DS} = -10$ V. Полученные ВАХ характерны для униполярного дырочного полевого транзистора, работающего в режиме насыщения тока при напряжениях, превышающих некоторое пороговое значение (V_{th}). Подвижность носителей заряда композитного активного слоя, μ_{FET} , оценивалась из ВАХ полевого транзистора в режимах насыщения и слабых полей соответственно из соотношений [14,15]:

$$I_{DS} = (W/2L)\mu_{FET}C_I(V_G - V_{th})^2, \quad (1)$$

$$I_{DS} = (W/L)\mu_{FET}C_I(V_G - V_{th})V_{DS}, \quad (2)$$

где W — ширина канала, L — длина канала, C_I — емкость на квадрат площади SiO_2 (для толщины ~ 200 nm, $C_I \sim 7$ –10 nF/cm²), V_G — напряжение на затворе и V_{th} — пороговое напряжение, которое соответствует началу режима накопления. Для полевого транзистора на основе композита РЕРК: Au (Au ~ 10 wt%) величина порогового напряжения $V_{th} \sim -1$ V оценивалась из зависимости $I_{DS}^{0.5}$ от V_G при $V_{DS} = -10$ V (рис. 2, b). Соотношение ON/OFF, характеризующее отношение токов через транзистор без смещения на затворе и при подаче отрицательного напряжения на затвор, находилось в пределах $\sim 10^2$ для $V_G = -20$ V, но было значительно выше для $V_G \sim -60$ V. Наблюдаемые достаточно низкие пороговые напряжения и отношения ON/OFF

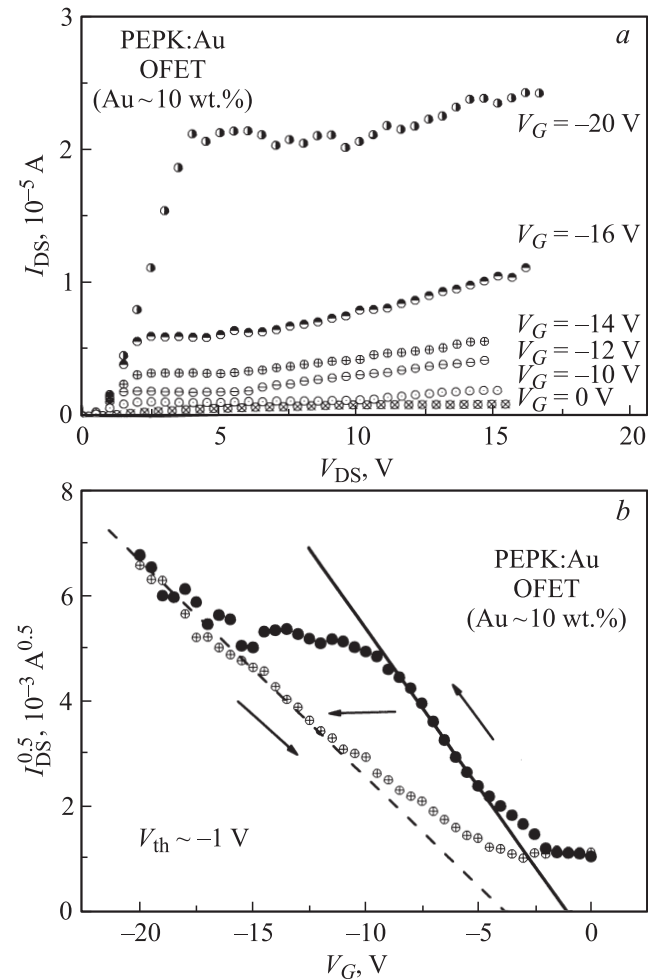


Рис. 2. *a* — вольт-амперные характеристики полевого транзистора с композитным активным слоем на основе РЕПК:Ау; *b* — переходные характеристики того же прибора при $V_{DS} = -10$ В.

указывают на низкую концентрацию ловушек, а также на небольшую величину контактного барьера при инжекции носителей. Подвижность носителей заряда при 300 К, $\mu_{FET}(300\text{ K})$, оценивалась с использованием формулы (1) при $V_G = -16$ В и $V_{DS} = -10$ В. Полученные значения $\mu_{FET}(300\text{ K})$ для ОПТ на основе композитных пленок РЕПК:Ау с концентрацией Ау ~ 10 wt% достигали величины $\sim 0.04\text{ cm}^2/\text{Vs}$ (значения подвижности, оцененные для тех же образцов в режиме слабых полей по формуле (2), демонстрируют аналогичное поведение). Полученные в наших экспериментах значения $\mu_{FET}(300\text{ K})$ для РЕПК:Ау ОПТ с высокими концентрациями наночастиц Ау оказались намного выше, чем значения $\mu_{FET}(300\text{ K})$ для чистого РЕПК ($\sim 10^{-5} - 10^{-4}\text{ cm}^2/\text{Vs}$), что, на наш взгляд, связано с вкладом в суммарную подвижность одного из компонентов композита — наночастиц Ау. Отсутствие признаков амбиполярного транспорта в полевых транзисторах с гибридным активным слоем на осно-

ве РЕПК:Ау, очевидно, связано с низкой величиной электронной подвижности в такой системе. Как показано на рис. 3, ОПТ на основе РЕПК:Ау обладает достаточно большим и воспроизводимым (3 прохода) гистерезисом переходных характеристик. Направление наблюдаемого гистерезиса (против часовой стрелки) означает, что значения тока I_{DS} , наблюдаемые при возрастании напряжения на затворе V_G , превышают значения I_{DS} при обратном проходе с уменьшением V_G . Такое свойство переходных характеристик позволяет использовать гибридные полевые транзисторные структуры в качестве многоразовых ячеек памяти, проводимость которых управляется приложением смещения (ON/OFF) на затвор транзистора. Как известно, гистерезис или эффект памяти в ОПТ связан с накоплением заряда [2,3] или медленной поляризации материала диэлектрика [7,8]. Тот факт, что в исследованных нами ранее полевых транзисторных структурах на основе композитных пленок PFO:ZnO, полученных на аналогичных подложках Si-SiO₂ (200 nm), гистерезис не наблюдался [12], позволяет нам не учитывать эффект поляризации диэлектрика и ассоциировать наблюдаемый гистерезис с эффектами накопления заряда в наночастицах Ау. Направление гистерезиса (против часовой стрелки) указывает на то, что при приложении к затвору отрицательного напряжения происходит инжекция дырок из полимерного канала транзистора на основе РЕПК в наночастицы Ау, что соответствует процессу записи. При уменьшении смещения и при приложении положительного V_G происходит эмиссия дырок из наночастиц Ау в РЕПК-канал, что соответствует процессу стирания. Роль наночастиц Ау в качестве ловушек для дырок была рассмотрена ранее в работе [16]. Вбрасывание или удаление дырок в полупроводниковом (или

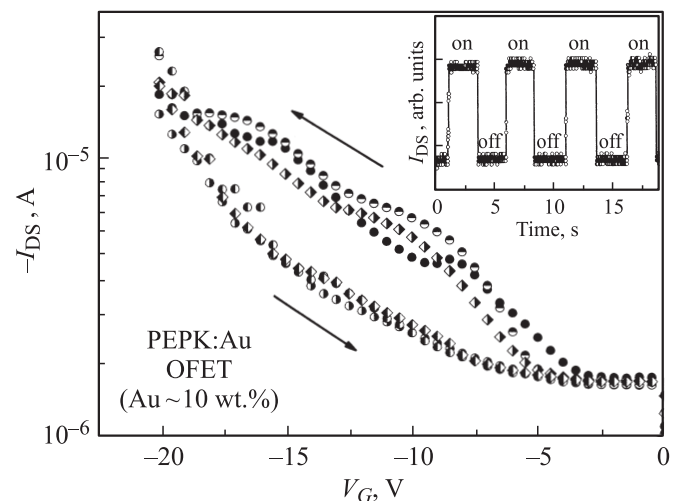


Рис. 3. Гистерезис переходных характеристик полевого транзистора с композитным активным слоем на основе РЕПК:Ау (3 прохода). Вставка: зависимость I_{DS} от времени t при подаче отрицательного напряжения на затворе полевого транзистора с композитным активным слоем на основе РЕПК:Ау.

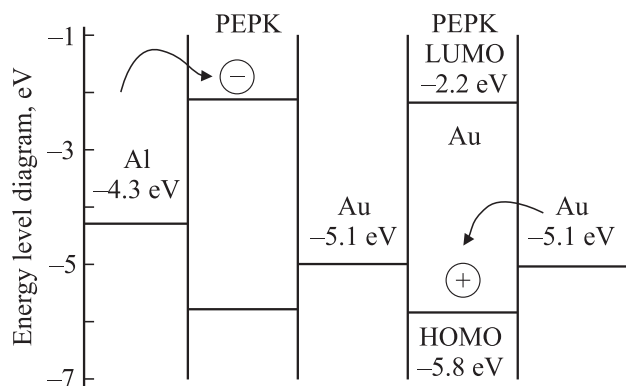


Рис. 4. Зонная диаграмма структуры Au-PEPK:Au-Al.

диэлектрическом) слое приводит к сдвигу порогового напряжения (V_{th}) — наклона зависимости $I_{DS}^{0.5}$ от V_G при постоянном V_{DS} , как показано на рис. 3. Величина такого сдвига (V_{th}) для исследованных нами образцов ОПТ на основе PEPK:Au достигала $\sim 5-10$ V при последовательном увеличении и уменьшении отрицательного напряжения на затворе V_G .

В настоящее время известно несколько механизмов обмена носителей заряда между наночастицами и полупроводниковым каналом в элементах памяти на основе Si и металлических наночастиц: механизм инжекции горячих носителей, прямое туннелирование и туннельный механизм Фаулера—Нордгейма (Ф—Н, Fowler—Nordheim) [17], которые определяют процессы записи и стирания информации в канале ОПТ.

На рис. 4 показана зонная диаграмма исследуемой структуры Au-PEPK:Au-Al. Качественно процессы записи и стирания информации в такой структуре можно представить следующим образом. При приложении достаточно большого отрицательного смещения к затвору ОПТ происходит изгиб (вверх) уровней LUMO и HOMO полимера PEPK, что приводит к туннелированию и захвату носителей заряда (дырок) из полимера в наночастицы Au. При этом преобладающими механизмами переноса носителей заряда, ответственными за запись информации, являются обычное туннелирование или Ф—Н-туннелирование. Захват дырок приводит к возникновению внутреннего электрического поля, направленного противоположно внешнему отрицательному смещению, что в свою очередь приводит к ослаблению эффектов, вызываемых внешним полем. В результате для включения ОПТ требуется еще большее отрицательное смещение и таким образом происходит сдвиг влево зависимости I_{DS} от V_G и, следовательно, порогового напряжения, как показано на рис. 2, b. Соответственно, при уменьшении отрицательного смещения и при приложении положительного смещения на затвор ОПТ края зон изгибаются в обратную сторону, что приводит к обратному переносу заряда из наночастиц в полимер посредством прямого туннелирования или Ф—Н туннельного механизма, т.е. происходит стирание

информации. Так как внутреннее электрическое поле при этом не действует, для включения ОПТ снова будет необходимо меньшее смещение, что приводит к сдвигу зависимости I_{DS} от V_G вправо, т.е. в исходное положение. Таким образом, работает циклический механизм процессов записи и стирания информации, который, как показано на рис. 3, хорошо воспроизводится при нескольких последовательных циклах изменения смещения на затворе.

Другим важным свойством исследованных нами ОПТ на основе PEPK:Au является возможность их работы в качестве логических ячеек. При этом, как показано на вставке к рис. 3, осуществляется прямая модуляция распределения носителей заряда в канале транзистора электрическим полем, приложенным между затвором и электродами сток—исток, которая определяет состояния „1“ или „0“.

4. Заключение

Исследованы эффекты памяти в полевых транзисторных структурах с активным слоем на основе композитных пленок полупроводникового полимера (производного карбазола и наночастиц золота), проявляющиеся в гистерезисе переходных характеристик транзистора. Показано, что наблюдаемые эффекты связаны с особенностями транспорта в структуре полимер—наночастицы золота, где последние выполняют функцию среды накопления носителей заряда. В такой структуре обсуждается механизм записи—стирания информации, основанный на модуляции проводимости рабочего канала ОПТ напряжением на затворе.

Полученные результаты показывают, что ОПТ с композитным активным слоем на основе растворимого полимера PEPK и наночастиц Au могут работать в качестве ячеек памяти, технология изготовления которых совместима с современной технологией печатной органической электроники.

Авторы выражают благодарность И.П. Щербакову за помощь в проведении экспериментов и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. Handbook of Conducting Polymers. Third Edition. CRC Press, N.Y. (2007). V. 1—2. P. 1949.
- [2] Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R.J. Tseng, C.W. Chu. Adv. Func. Mater. **16**, 1001 (2006).
- [3] J. Campbell Scott, L.D. Bozano. Adv. Mater. **19**, 1452 (2007).
- [4] А.Н. Алешин, Е.Л. Александрова. ФТТ **50**, 10, 1895 (2008).
- [5] Э.А. Лебедев, Е.Л. Александрова, А.Н. Алешин. ФТТ **51**, 1, 195 (2009).
- [6] Е.Л. Александрова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Константинова, А.Н. Алешин. ФТТ **52**, 1, 393 (2010).

- [7] W. Wu, H. Zhang, Y. Wang, S. Ye, Y. Guo, C. Di, G. Yu, D. Zhu, Y. Liu. *Adv. Func. Mater.* **18**, 2593 (2008).
- [8] W.L. Leong, N. Mathews, B. Tan, S. Vaidyanathan, F. Dotz, S. Mhaisalkar. *J. Mater. Chem.* **21**, 5203 (2011).
- [9] C. November, D. Guerin, K. Lmimouni, C. Gamrat, D. Vuillaume. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103 314 (2008).
- [10] L. Zhen, W. Guan, L. Shang, M. Liu, G. Liu. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 135 111 (2008).
- [11] M.F. Mabrook, Y. Yun, C. Pearson, D.A. Zeze, M.C. Petty. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 173 302 (2009).
- [12] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 315 104 (2010).
- [13] A.N. Aleshin, E.L. Alexandrova, I.P. Shcherbakov. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **51**, 33 202 (2010).
- [14] J. Horowitz. *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998).
- [15] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant. *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- [16] W.L. Leong, P.S. Lee, S.G. Mhaisalkar, T.P. Chen, A. Doda-balapur. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 042 906 (2007).
- [17] S.M. Sze. *Semiconductor Devices Phys. Technology*. Wiley, N.Y. (1985). P. 568.