

14,03

Эффект накопления и релаксации носителей заряда в активной области полимерных и композитных (полимер–наночастицы золота) полевых транзисторных структур

© П.А. Дементьев¹, М.С. Дунаевский¹, А.Н. Алешин^{1,2}, А.Н. Титков^{1,2}, И.В. Макаренко¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: demenp@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 24 октября 2013 г.)

Методом Кельвин-зонд-микроскопии исследованы эффекты накопления и релаксации носителей заряда в активной области полимерных полевых транзисторных структур на основе полупроводникового полимера — полиэпоксипропилкарбазола. Показано, что введение в полимер наночастиц золота заметно ускоряет рассматриваемые процессы. Характерные времена процессов накопления и диссипации зарядов при приложении и снятии потенциала на затворе транзистора составляют в этом случае несколько минут.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-8 (направление „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“), гранта РФФИ № 11-02-00451-а и гранта Президента для научных школ (НШ-3008.2012.2).

1. Введение

Бурное развитие современной органической электроники сделало весьма актуальной разработку элементов памяти на основе органических материалов [1]. Резистивная память первого поколения была реализована на основе эффекта переключения между высоко- и низкопроводящими состояниями органических материалов, который сопровождается изменением величины сопротивления полимера на несколько порядков [2–6]. Другим перспективным видом памяти является память на основе органических полевых транзисторов (ОПТ) [7,8], важное преимущество которой состоит в возможности прямого интегрирования в стандартные логические электронные схемы. Электрическое поле, прикладываемое между затвором и стоком-истоком такого ОПТ, позволяет модулировать распределение носителей заряда в канале транзистора, определяя состояния „1“ или „0“. В последнее время в качестве активных слоев обоих видов органической памяти особое внимание привлекают композиты на основе полимеров, содержащих введенные в них неорганические наночастицы. Было показано, что введение в полимерный слой ОПТ наночастиц металла (золота), обладающих сильными акцепторными свойствами, приводит к возникновению эффектов памяти, которые выражаются в гистерезисе вольт-амперных характеристик и переходных характеристик ОПТ [9–12]. Характерной особенностью таких композитных ОПТ наряду с эффектами памяти является значительное возрастание подвижности носителей заряда в канале полевого транзистора с ростом концентрации полупроводниковых или металлических наночастиц в активном слое [12–14]. В связи с этим представляется интересным непосред-

ственное исследование динамики распределения носителей заряда во времени в канале полимерных полевых транзисторных структур, которое до сих пор не проводилось. Такие исследования могут быть осуществлены при использовании современных модификаций метода Кельвин-зонд-микроскопии (КЗМ) [15,16]. С этой целью в настоящей работе выполнены КЗМ-исследования кинетики накопления и релаксации носителей заряда в активной области полимерных полевых транзисторных структур на основе пленок полупроводникового полимера — производного карбазола — в чистом виде и с включением наночастиц золота.

2. Объекты и методы исследования

В работе проводилось сравнение электрофизических свойств пленок карбазолсодержащего полимера — полиэпоксипропилкарбазола (poly(9-epoxypropyl-carbazole) — РЕПК, молекулярная масса $3 \cdot 10^3$, ширина запрещенной зоны $E_g \sim 3.6$ eV) — в чистом виде и в виде композита с добавлением частиц золота диаметром 50–70 nm. Наночастицы Au были приобретены в Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной обработки. Для изготовления полевых транзисторных структур РЕПК растворяли в хлороформе. Также в хлороформе приготавливался коллоидный раствор наночастиц Au. Полученные растворы смешивали и после обработки ультразвуком в течение 8–10 min ($f \sim 22$ kHz) наносили на кремниевые подложки (Si со слоем SiO₂ толщиной ~ 200 nm) с термически напыленными Au- (исток) и Al- (сток) электродами (рис. 1). Расстояние между электродами составляло 7 μ m, а ширина электродов ~ 1 mm. Слои наносили из 20% раствора полимера

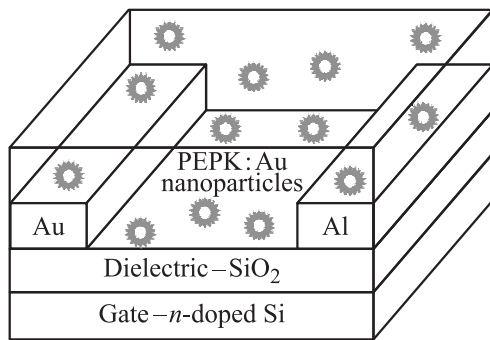


Рис. 1. Структура ОПТ на основе композитной пленки PEPK: Au.

и наночастиц Au в хлороформе и затем высушивали при 80°C в течение 10 min. Толщина слоев, оцененная с помощью атомно-силового микроскопа, составляла $\sim 0.6 \mu\text{m}$. Содержание частиц Au в композитах составляло $\sim 5\text{--}10 \text{ wt.}\%$.

Измерения методом КЗМ проводились на атомно-силовом микроскопе NTEGRA-Aura производства компании NT-MDT (Москва, Зеленоград). Исследования проводились в атмосферных условиях при помощи сканирующей головки Smeпа с длиной волны лазера детектирующей системы $1.3 \mu\text{m}$. Использовались стандартные зонды DCP11 (производство компании NT-MDT) с алмазоподобным покрытием, радиусом закругления 70 nm и резонансной частотой около 150 kHz .

3. Результаты и обсуждение

Было изучено поведение зарядов в активной области ОПТ с заземленными электродами „сток“ и „исток“ при приложении напряжения к затвору $V_G = -10 \text{ V}$. Картина изменения во времени распределения потенциала на поверхности активной области и изменение его амплитуды в максимуме для композитного ОПТ PEPK: Au (Au $\sim 10 \text{ wt.}\%$) приведены на рис. 2. Темный тон на рисунке указывает на уменьшение потенциала, а светлый — на увеличение потенциала по сравнению с состоянием области до приложения напряжения на затвор. Из измеренных значений потенциала были вычтены невозмущенные значения потенциала в соответствующих точках поверхности. Это позволило исключить артефакты, связанные с неоднородностью поверхности образца, и связать все изменения потенциала только с процессами, происходящими в образце. Анализ полученных результатов показывает, что приложенное напряжение на затворе V_G , экранируемое слоями диэлектрика SiO_2 и композита полимер–наночастицы Au, частично проявляется в уменьшении потенциала поверхности активной области $V_{G,\text{surf}}$. Сразу после приложения напряжения V_G имеет место однородное уменьшение потенциала всей поверхности активной области между

электродами „сток“ и „исток“, и величина $V_{G,\text{surf}}$ достигает значения -0.9 V . Со временем происходит уменьшение потенциала по абсолютной величине, причем этот процесс протекает быстрее вблизи интерфейсов между активной областью и металлическими электродами. Эти изменения естественно связать с инжекцией положительных зарядов (дырок) Q_G из металлических электродов. Этот процесс продолжается до тех пор, пока приложенное к затвору напряжение не оказывается полностью экранированным инжектированными из электродов зарядами (область I на рис. 2, a). Как видно из рис. 2, a, процесс экранирования является несимметричным, т.е. со стороны Au-электрода процесс экранирования происходит быстрее. Это связано с тем, что высота потенциального барьера, который необходимо преодолеть носителям заряда для попадания

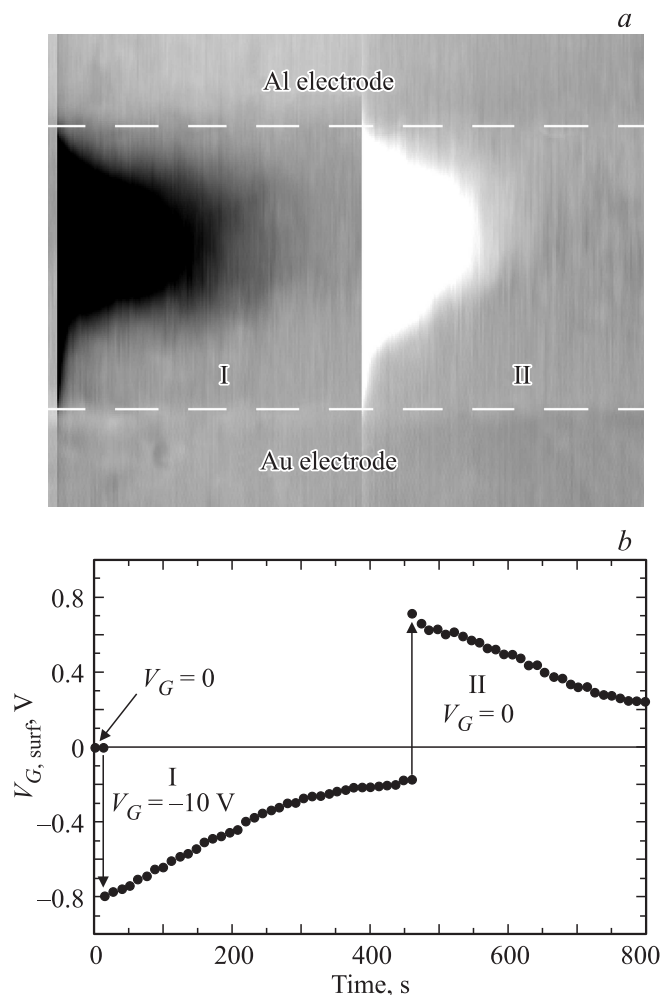


Рис. 2. a) КЗМ-визуализация процессов накопления и диссипации зарядов в межконтактной области композитной пленки на основе PEPK: Au (темный тон отражает уменьшение поверхностного потенциала относительно уровня до приложения поля, а светлый — его увеличение). b) Изменение потенциала поверхности $V_{G,\text{surf}}$ в центре композитного слоя во времени после приложения напряжения к затвору (область I) и после его снятия (область II).

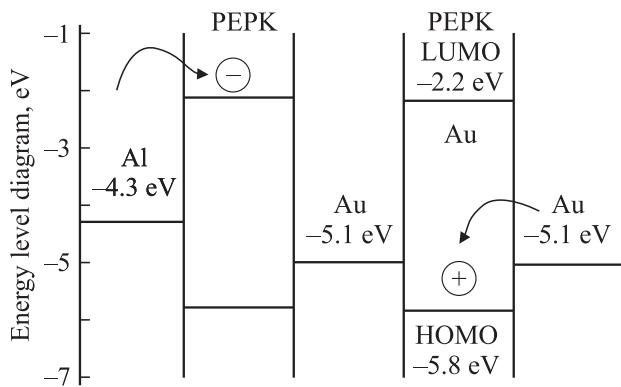


Рис. 3. Зонная диаграмма структуры Au-PEPK: Au-Al. Начало отсчета — от уровня вакуума.

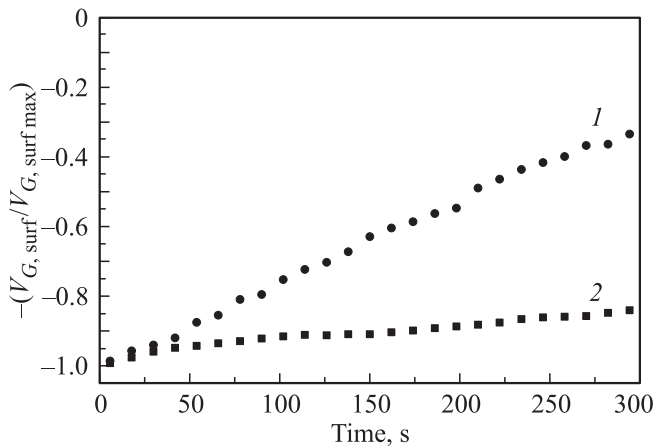


Рис. 4. Сравнение времен накопления заряда в образцах с композитной (полимер-Au-наночастицы) (1) и чисто полимерной (2) активными областями.

в композит, меньше именно со стороны Au-электрода (см. зонную диаграмму на рис. 3). Несимметричность процесса экранировки приводит к смещению положения максимума распределения потенциала от центра активной области. Динамика процесса экранирования (для области максимума распределения потенциала) приведена на рис. 2, *b* (область I). Сразу после снятия напряжения V_G наблюдается скачок поверхностного потенциала в область положительных значений. Скачок естественно объясняется сохранением в момент снятия напряжения с затвора положительных зарядов Q_G в композитной пленке. Распределение потенциала между контактами и динамика релаксации поверхностного потенциала ϕ_Q , вызываемого зарядом Q_G , представлены в области II на рис. 2, *a* и *b* соответственно. Процесс релаксации ϕ_Q также является несимметричным: он происходит быстрее со стороны Au-электрода. Можно полагать, что релаксация зарядов происходит латерально по направлению к электродам, на что указывает наблюдаемое уширение распределения потенциала на поверхности.

Оцененные нами характерные времена экранирования (падение значения в e раз) напряжения $V_{G,surf}$ и релаксации заряда Q_G оказались сравнимыми и составили около 5 min.

Были также исследованы образцы полевых транзисторных структур, содержащие в качестве активного слоя чистый полимер без наночастиц Au. Толщины слоя SiO_2 и полимера в активной области были такими же, как и в случае образцов с композитным активным слоем. К затвору этих образцов также прикладывалось напряжение $V_G = -10$ V. При этом начальная величина $V_{G,surf}$ намного превышала аналогичный параметр для образцов с композитным активным слоем и достигала значения $V_{G,surf} = -4.5$ V. Исходя из наблюдаемых различных величин начального потенциала $V_{G,surf}$ в образцах с полимерным и композитным активными слоями можно сделать вывод о том, что внедрение наночастиц Au приводит к повышению способности слоя экранировать внешнее электрическое поле.

В структурах с чистым полимерным слоем также имел место процесс экранирования проникающего поля зарядами из металлических электродов, однако его скорость была намного ниже, чем в структурах с композитным активным слоем. Полное экранирование предполагает уменьшение со временем абсолютного значения потенциала до нуля, что в случае композитной активной области происходило примерно за 20 min. В чистом полимере для этого требовалось гораздо большее время, достигавшее нескольких часов. Оценка характерного времени по начальному участку показала замедление процесса экранирования до 4–6 раз. Если нормировать зависимости значений потенциала в полимерной и композитной активных областях от времени на соответствующие начальные значения $V_{G,surf}$, то можно получить зависимости $V_{G,surf}$ от времени, начальные участки которых приведены на рис. 4. Увеличение характерного времени в случае чистого полимера непосредственно свидетельствует о меньшей подвижности носителей заряда в чистом полимере и хорошо согласуется с результатами, полученными в работе [12].

Тот факт, что процессы накопления Q_G под действием V_G и диссипации реализуются как в композитной, так и в полимерной активных областях, свидетельствует о том, что накопление заряда происходит во всем объеме полимера, а не только в наночастицах Au. Тем не менее наночастицы золота действительно способствуют ускорению движения заряда в композитном слое, и при проведении дальнейших исследований по оптимизации размеров, концентрации и однородности распределения наночастиц золота можно надеяться на достижение еще более высоких значений подвижности носителей заряда. Эти ожидания, в частности, связаны с тем, что в исследованных образцах имело место объединение наночастиц золота в довольно крупные кластеры, что означает снижение их эффективной концентрации.

4. Заключение

Методом Кельвин-зонд-микроскопии исследованы процессы накопления и релаксации зарядов в полевых транзисторных структурах с активным слоем на основе полупроводникового полимера — производного карбазола — как в чистом виде, так и в виде композита с добавлением наночастиц золота. Обнаружено, что внедрение наночастиц золота в слой полимера приводит к повышению способности слоя экранировать внешний электрический потенциал, подаваемый на затвор транзисторной структуры. Показано, что процессы накопления и диссипации зарядов в слое композита полимер-наночастицы золота происходят в 4–6 раз быстрее, чем в чистом полимере. Этот эффект может быть усилен при более равномерном и плотном распределении наночастиц золота по объему композитной пленки.

Список литературы

- [1] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. Handbook of conducting polymers. V. 1–2. 3rd ed. CRC Press, N.Y. (2007). 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 **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] А.Н. Алешин, Ф.С. Федичкин, П.Е. Гусаков. ФТТ **53**, 2251 (2011).
- [13] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov. J. Phys. D **43**, 315 104 (2010).
- [14] A.N. Aleshin, E.L. Alexandrova, I.P. Shcherbakov. Eur. Phys. J. Appl. Phys. **51**, 33 202 (2010).
- [15] E. Escasain, E. Lopes-Elvira, A.M. Baro, J. Colchero, E. Palacios-Lidon. Nanotechnology **22**, 375 704 (2011).
- [16] M.S. Dunaevskiy, P.A. Alekseev, P. Girard, E. Lahderanta, A. Lashkul, A.N. Titkov. J. Appl. Phys. **110**, 084 304 (2011).