

Эффекты переключения и памяти, обусловленные прыжковым механизмом переноса носителей заряда в композитных пленках на основе проводящих полимеров и неорганических наночастиц

© А.Н. Алешин, Е.Л. Александрова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 января 2008 г.)

Исследованы эффекты переключения и памяти в композитных пленках на основе проводящих полимеров (произвольных полифениленвинилена, тиофена, карбазола) и неорганических наночастиц (ZnO и Si). Установлено, что введение в полимерные материалы неорганических наночастиц, обладающих сильными акцепторными свойствами (ZnO, Si), приводит к возникновению эффектов памяти, проявляющихся в переходе полимера из низкопроводящего в высокопроводящее состояние. Для ряда композитов этот переход сопровождается появлением области с отрицательным дифференциальным сопротивлением и наличием гистерезиса в вольт-амперных характеристиках. Показано, что наблюдаемые эффекты определяются характером переноса носителей заряда в композите. Так, если в пленках на основе производных тиофена основным механизмом транспорта является проводимость, связанная с туннелированием носителей между проводящими областями, помещенными в непроводящую матрицу, то в композитных пленках (полимер–полупроводниковые наночастицы) доминирующим механизмом транспорта является прыжковая проводимость, которая и обуславливает наблюдаемые в них эффекты.

Работа выполнена при поддержке подпрограммы Президиума РАН „Полифункциональные материалы для молекулярной электроники“ и гранта РФФИ № 07-03-00215.

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

1. Введение

Исследования эффектов переключения и памяти в пленках проводящих полимеров весьма актуальны в связи с разработкой на их основе недорогих и технологических ячеек памяти [1–4]. В последние годы значительно возрос интерес к разработке новых композитных материалов на основе проводящих полимеров и неорганических наночастиц, в которых совмещаются высокая технологичность полимеров и уникальные электрические свойства неорганических полупроводников. В ряде недавних работ было показано, что введение в полимерные материалы (производные тиофена, фениленвинилена, карбазола и т.д.) наночастиц металлов (Au) [5], полупроводников (CdSe/ZnS, ZnO) [6,7] и молекул фуллерена [8], обладающих сильными акцепторными свойствами, приводит к возникновению эффектов памяти, связанных с эффектами переключения — переходом композитной пленки из низкопроводящего в высокопроводящее состояние с изменением величины сопротивления на несколько порядков. При этом в таких системах наблюдаются особенности в поведении вольт-амперных характеристик (ВАХ), такие как гистерезис ВАХ [1–8] и отрицательное дифференциальное сопротивление (ОДС) [3–5], обусловленные особенностями транспорта в этих композитных материалах. Несмотря на проведенные ранее интенсивные исследования, механизм переноса носителей заряда в таких структурах (захват носителей, их удержание и эмиссия из локализо-

ванных состояний), определяющий параметры эффектов переключения и памяти в полимерных и композитных пленках, до конца не выяснен и представляет большой интерес.

Целью работы являлось исследование природы эффектов переключения и памяти в пленках различных полимеров, а также в композитных пленках полимер-неорганические наночастицы. Исследовалось влияние на эти эффекты структуры полимерных и композитных пленок, а также особенностей механизма переноса носителей заряда в таких структурах.

В результате проведенных исследований установлено, что введение в полимерные материалы на основе производных тиофена, полифениленвинилена или карбазола неорганических наночастиц, обладающих сильными акцепторными свойствами (ZnO и Si), приводит к возникновению в композитной пленке эффектов памяти, проявляющихся в переходе из низкопроводящего в высокопроводящее состояние. Для ряда композитов этот переход сопровождается появлением области с ОДС и наличием гистерезиса в ВАХ. Показано, что наблюдаемые эффекты переключения и памяти определяются механизмом переноса носителей заряда в композите. Если в пленках на основе производных тиофена основным механизмом транспорта является проводимость, связанная с туннелированием между проводящими островками, помещенными в непроводящую матрицу (аналогично гранулированным металлам), то в композитных пленках на основе ароматических полимеров и полупроводнико-

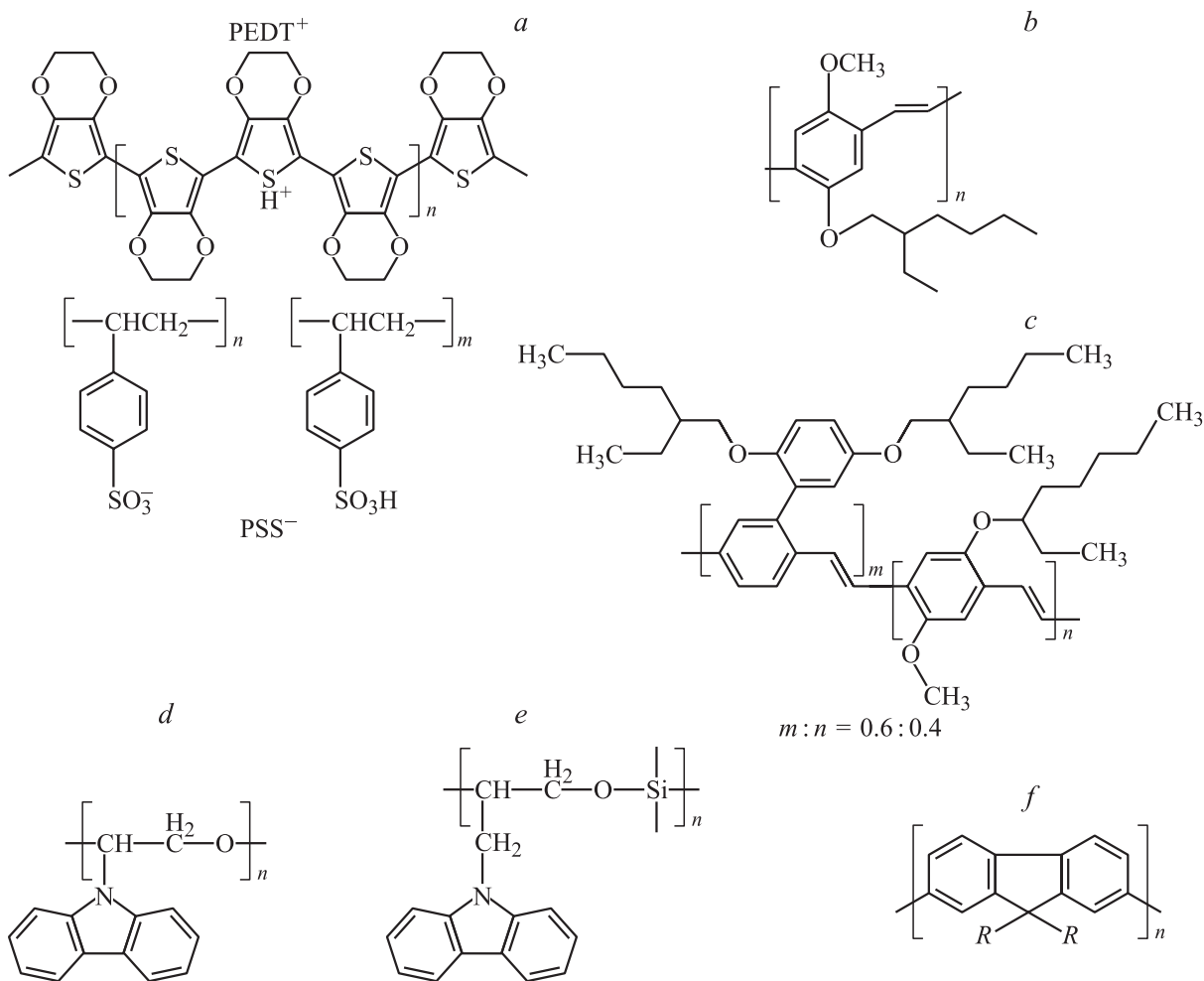


Рис. 1. Структура комплекса PEDT/PSS (a) полимеров MEH-PPV (b), BEHP-co-MEH-PPV (c), PEPK (d), KSPO (e) и PFO (f).

вых наночастиц доминирующим механизмом транспорта является прыжковая проводимость.

2. Объекты и методы исследования

Изучались структурные и электрофизические свойства пленок сопряженных полимеров, полимерных комплексов и композитов полимер-наночастицы. Объектами исследования были перспективные для органической электроники полимеры и комплексы, такие как термохромный проводящий полимерный комплекс на основе производных тиофена — poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulphonate) (PEDT/PSS) [9], а также композиты, состоящие из производных полифениленвинилена — (poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) и poly{[2-[2',5'-bis(2'-ethylhexyloxy)phenyl]-1,4-phenylenevinylene]-co-[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]} (BEHP-co-MEH-PPV), полифлуорена — poly[9,9-bis-(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl] (PFO), карбазола — poly(9-epoxypropylcarbazole) (PEPK), карбазолилсодержащего

полиорганосилоксана (KSPO) и неорганических наночастиц — окиси цинка (ZnO) и гидрогенизированного кремния (Si). Исследовались как однослойные, так и многослойные структуры, включающие тонкие пленки полимеров с различными механизмами проводимости (туннельными и прыжковыми). К первым относились пленки проводящего полимерного комплекса PEDT/PSS, а ко второму — производные полифениленвиниленов — MEH-PPV, BEHP-co-MEH-PPV, карбазолсодержащие — PEPK и KSPO, полифлуорены — PFO. Ряд материалов и компонентов, использованных в работе (PEDT/PSS, BEHP-co-MEH-PPV, PFO, ZnO), был приобретен у фирмы Sigma-Aldrich. Остальные компоненты (MEH-PPV, PEPK, KSPO, Si) были получены в процессе исследований. Химическая структура исследованных полимеров и полимерных комплексов показана на рис. 1. При изготовлении композитов в полимерную матрицу вводили наночастицы Si и ZnO. Диаметр наночастиц ZnO составлял 50–70 nm, а частиц гидрогенизированного Si — 700–800 nm. В случае KSPO атомы Si вводились в полимерную цепь при синтезе, что позволило достичь большей однородности распределения частиц по

объему полимера и избежать образования агрегатов. В процессе изготовления композитных структур PFO и PEPK растворялись в хлороформе, в котором также готовился коллоидный раствор частиц ZnO и Si. Полученные растворы перемешивались и наносились на стеклянные или кремниевые (Si со слоем SiO₂) подложки с термически напыленными Au- или Al-электродами. Композитные слои наносили методом центрифугирования из 20% раствора полимера в хлороформе и затем высушивали при 100°C в течение 10 min. Толщина слоев составляла 0.2–0.4 μm. Содержание наночастиц ZnO и Si в композитах варьировалось от 1 до 15 wt.%. Исследовались образцы как в сэндвич-, так и в планарной геометрии электродов. Морфология композитных слоев изучалась с помощью оптического микроскопа Leica DM 2500 M и атомно-силового микроскопа P47-Solver фирмы NT-MDT. Исследование механизма транспорта в полимерных и композитных пленках проводилось с помощью измерения ВАХ, токов, ограниченных пространственным зарядом, и с применением ряда других методик. ВАХ образцов, помещенных на держателе азотного криостата, измеряли при 300 K на постоянном токе в диапазоне от 0 до 50 V с использованием автоматизированной установки на основе модуля АЦП–ЦАП 16 × 16 SigmaUSB.

3. Результаты и их обсуждение

Для выяснения природы эффектов переключения и памяти в композитах полимер-неорганические наночастицы, а также влияния на эти эффекты типа полимерного материала и наночастиц были исследованы структура и ВАХ как отдельных, так и многослойных полимерных и композитных пленок. Типичная фотография композитного слоя PFO–ZnO на стеклянной подложке, полученная

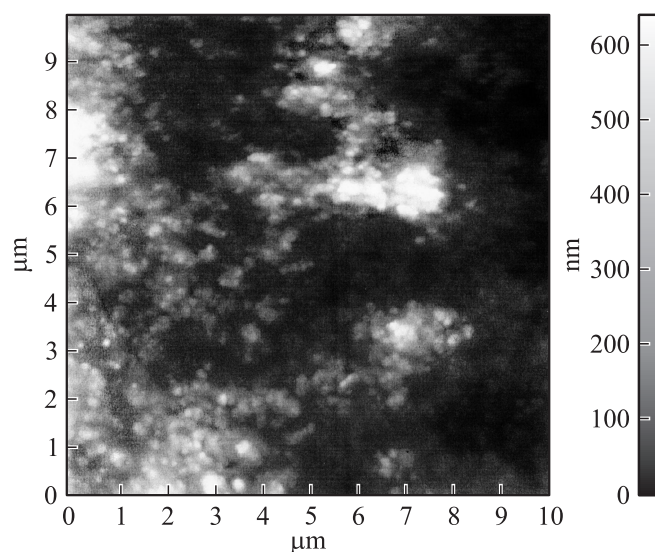


Рис. 2. Атомно-силовое изображение структуры композитного слоя PFO–ZnO, нанесенного на стеклянную подложку.

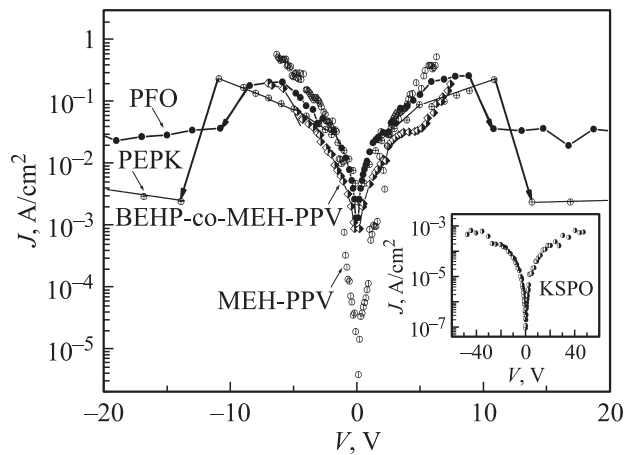


Рис. 3. ВАХ полимерных пленок PEPK, MEH-PPV, BEHP-co-MEH-PPV, PFO. На вставке — ВАХ пленки KSPO.

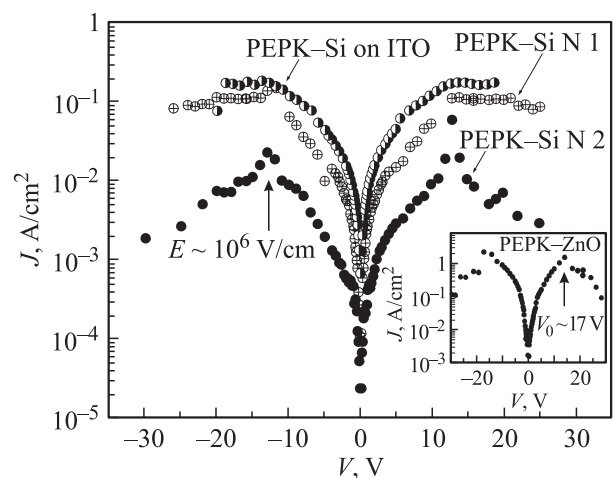


Рис. 4. ВАХ композитных пленок PEPK–Si с эффектом ОДС при 300 K. На вставке — ВАХ композитной пленки PEPK–ZnO.

с помощью атомно-силового микроскопа, показана на рис. 2. Как видно из рис. 2, композитные слои характеризуются довольно равномерным распределением наночастиц ZnO в полимерной матрице. Согласно оценкам, сделанным на основе этих данных, диаметр наночастиц в композите PFO–ZnO находится в пределах 70–100 nm, что свидетельствует об отсутствии агрегатов.

Как видно из рис. 3, ВАХ всех исследованных полимеров (без добавления наночастиц) при малых напряжениях симметричны, а при напряжении V_0 , которое зависит от типа полимера, наступает переход из проводящего в непроводящее состояние. Так, если для пленок PEPK пробой наступает при $V_0 \sim 12$ V (рис. 3), то для пленок KSPO, имеющих лучшие диэлектрические свойства за счет введения атомов кремния в мономерное зерно, проводящее состояние сохраняется до более высоких напряжений ~ 30 –40 V (вставка на рис. 3). Пленки

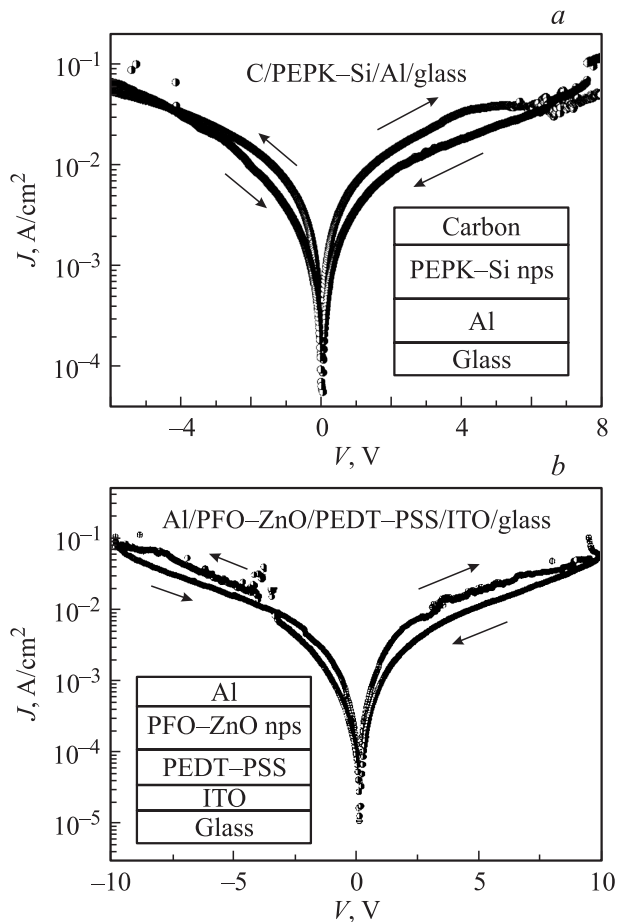


Рис. 5. Эффекты гистерезиса и ОДС ВАХ в структурах C/PEPK-Si/Al/glass (a) и Al/PFO-ZnO/PEDT-PSS/ITO/glass (b). На вставках показаны структуры образцов.

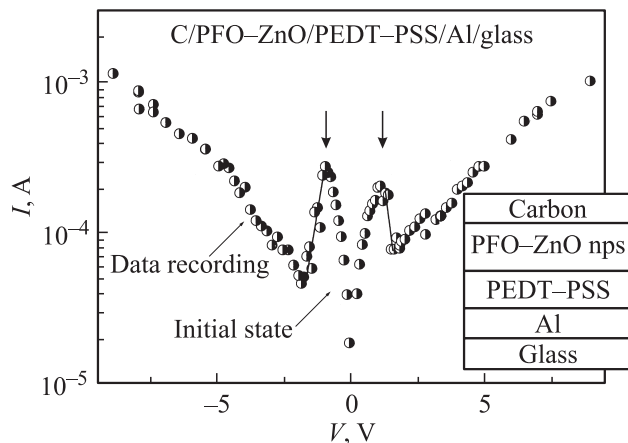


Рис. 6. Эффект переключения в структуре C/PFO-ZnO/PEDT-PSS/Al/glass. На вставке — схема исследуемого образца.

полимерного комплекса PEDT/PSS, широко применяемого в качестве проводящего и инжектирующего слоя *p*-типа в полимерных светодиодах, также демонстрируют похожие ВАХ с напряжением пробоя $V_0 \sim 10$ В [9].

ВАХ композитных пленок существенно отличаются от ВАХ, входящих в их состав полимеров. Как показано на рис. 4, в композитных пленках PEPK-Si и PEPK-ZnO до значений напряженности электрического поля $E \sim 10^6$ В/см ($V_0 \sim 10$ В для PEPK-Si и $V_0 \sim 17$ В для PEPK-ZnO) плотность тока J сначала растет, а при дальнейшем росте напряжения наблюдается снижение J в 10 раз (эффект ОДС). При этом величина напряжения V_0 , при котором начинается спад тока, уменьшается при увеличении концентрации наночастиц. Такое поведение ВАХ хорошо коррелирует с эффектом ОДС, наблюдаемым в ряде других полимерных и композитных пленок [3–5]. В некоторых исследованных нами композитных пленках эффект ОДС сопровождается наличием еще одного эффекта памяти — гистерезиса ВАХ, при котором $J(V)$ различается в несколько раз при увеличении и уменьшении прикладываемого напряжения. Эффект гистерезиса ВАХ наблюдается нами в структурах на основе композитных пленок C/PEPK-Si/Al/glass (рис. 5, a), Al/PFO-ZnO/PEDT-PSS/ITO/glass (рис. 5, b) и в ряде других. Как показано на рис. 5, a, в некоторых композитных структурах оба эффекта (ОДС и гистерезис ВАХ) могут наблюдаться одновременно. В ряде композитных структур, таких как C/PFO-ZnO/PEDT-PSS/Al/glass, содержащих слои PEDT-PSS и Al, наблюдался эффект переключения из более проводящего в менее проводящее состояние при приложении сравнительно небольшого напряжения $V \sim 1-2$ В (рис. 6). Дальнейшее увеличение напряжения приводило к возрастанию тока (почти на порядок величины) и к пробую образца при $V_0 > 10$ В. Такой *N*-образный вид ВАХ в многослойных структурах C/PFO-ZnO/PEDT-PSS/Al/glass, при котором наблюдается эффект переключения и область с ОДС, на наш взгляд, может быть обусловлен эффектом токовой неустойчивости в слое PEDT/PSS [9].

Результаты проведенных исследований показывают, что наблюдаемые в композитных пленках и многослойных структурах эффекты переключения и памяти обусловлены различием механизмов проводимости в пленках, являющихся компонентами таких структур. Как известно, в комплексе PEDT/PSS основным механизмом транспорта является проводимость, связанная с туннелированием между проводящими островками (PEDT), помещенными в непроводящую матрицу (PSS) [9,10], аналогично гранулированным металлам. В отличие от PEDT/PSS в карбазол- и флуоренсодержащих полимерах без добавления наночастиц преобладает прыжковый механизм переноса носителей заряда (дырок) по ароматическим (карбазольным или флуореновым) фрагментам, причем концентрация этих фрагментов в разных полимерах различна. Согласно теории прыжковой проводимости, подвижность носителей заряда в трехмерных (3D) неупорядоченных системах пропорциональна частоте перескоков носителей на максимальные расстояния [11]. Плотность тока в таких системах пропорциональна частоте туннелирования носителей между наиболее удаленными локализованными состояниями:

$\sim \exp(-2\gamma r_{\max})$, где 2γ — степень перекрытия волновых функций, а r_{\max} — максимальное расстояние между начальным и конечным состояниями при прыжке носителя (максимальная длина прыжка). Из теории известно, что в пространственно разупорядоченной системе r_{\max} пропорционально среднему расстоянию между локализованными состояниями $r_{\max} = \lambda a$, где λ — численный коэффициент (для 3D-систем ~ 1.4). В флуоренсодержащем полимере PFO прыжки носителей, очевидно, осуществляются по каждому ароматическому флуореновому фрагменту, расположенному в основной цепи, при этом расстояние между прыжковыми центрами сравнимо с размером мономерного звена и составляет ~ 10 nm. В карбазолилсодержащих полимерах PEPK и KSPO прыжки происходят по расположенным в боковой цепи ароматическим карбазольным фрагментам с перекрывающимися волновыми функциями (каждым третьим фрагментом) [12–14]. Следовательно, длина прыжка в таких полимерах в 3 раза больше, чем размер мономерного звена, а размер мономерного звена в KSPO больше, чем в PEPK, за счет увеличения числа химических связей в основной цепи с 3 (для PEPK) до 5 (для KSPO). Соответственно влияние внешнего электрического поля в случае KSPO будет наблюдаться при больших значениях напряжения, чем в случае пленок PEPK. Это наряду с лучшими диэлектрическими свойствами объясняет отсутствие пробоя при достаточно больших напряжениях в пленках KSPO (вставка на рис. 3), в то время как в пленках PEPK пробой наблюдается уже при $V_0 \sim 12$ V (рис. 3). В композитных пленках на основе полимера с меньшим расстоянием прыжка (PFO–ZnO/PEDT–PSS/Al) изменение монотонности ВАХ наблюдается при напряжениях $V \sim 1–2$ V, но вместо пробоя замечено резкое уменьшение тока (возможно, также связанное с эффектом токовой неустойчивости в пленке PEDT/PSS) и последующее его возрастание при больших значениях напряжения (рис. 6). Такое поведение тем не менее хорошо согласуется с данными, полученными для чисто полимерных пленок на основе производных PFO, где также наблюдались N -образные ВАХ с эффектом ОДС [3,4].

В пленках производных PPV с туннельным механизмом переноса [15], для которых характерны очень малые длины прыжков, область с ОДС не наблюдается (рис. 3), по-видимому в силу особенностей механизма переноса или гораздо меньших (до единиц nm) прыжковых расстояний. Отсутствие прыжковых центров или их большая концентрация, обуславливающая малые расстояния прыжка в PPV, приводит к отсутствию области с ОДС. Как показано на рис. 7, такая область не наблюдается и для композитных пленок ВЕНР-со-МЕН-PPV с наночастицами ZnO, для которых характерно только наличие небольшого гистерезиса ВАХ. Однако для пленок ВЕНР-со-МЕН-PPV, нанесенных на слой PEDT/PSS, при напряжении $V \sim 1–3$ V наблюдается скачок тока на два порядка величины (вставка на рис. 7), обусловленный

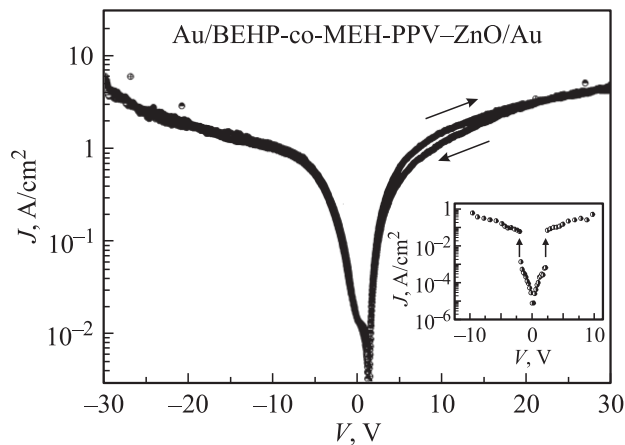


Рис. 7. ВАХ композитных пленок ВЕНР-со-МЕН-PPV–ZnO. На вставке — ВАХ структуры Al/ВЕНР-со-МЕН-PPV/PEDT-PSS/ITO/glass.

изменением проводимости (переходом из низко- в высокопроводящее состояние) в пленке PEDT/PSS.

Таким образом, эффекты ОДС и гистерезиса ВАХ, наблюдаемые в композитах PEPK-Si, PEPK-ZnO, PFO-ZnO и в ряде других, могут быть объяснены в рамках прыжкового механизма переноса заряда. При этом длина прыжка зависит от концентрации наночастиц, глубины кулоновских ям, определяемой энергетическими параметрами полимера и наночастиц (потенциалом ионизации полимерной молекулы, сродством к электрону или шириной запрещенной зоны). Действительно, для прыжкового механизма переноса носителей, имеющего место для карбазолилсодержащих полимеров типа PEPK и KSPO [12–14], расстояние прыжка зависит от концентрации введенных частиц Si или ZnO. При их равных весовых концентрациях прыжковые расстояния для PEPK-Si и PEPK-ZnO будут различаться как $(MM1/MM2)^{1/3}$, где $MM1$ и $MM2$ — молекулярные массы неорганических частиц. Поскольку они различны (для Si $MM = 28$, для ZnO $MM = 81$), а их отношение $(MM1/MM2)$ примерно равно 3, различие прыжковых расстояний составит 1.45. Силы кулоновского притяжения соответственно будут возрастать в квадрате, и при уменьшении расстояний между кулоновскими центрами в 1.5 раза кулоновское взаимодействие возрастает примерно в 2 раза. Таким образом, влияние внешнего электрического поля для PEPK с ZnO, имеющего большее расстояние между кулоновскими центрами, будет проявляться при больших (примерно в 2 раза, как показано на вставке к рис. 4) напряженностях электрического поля, однако можно ожидать, что и эффект влияния поля для них будет сильнее. Эти закономерности и наблюдаются для PEPK–ZnO, PEPK–Si и KSPO, а сопоставление их для указанных композитов хорошо согласуется с приведенными оценочными соотношениями.

Прыжковым механизмом проводимости, очевидно, объясняется и второй эффект памяти — наличие гисте-

резиса зависимости $I(V)$. Вид зависимостей $I(V)$ может быть объяснен прыжками носителей заряда по состояниям, заполненным в результате подачи предыдущего импульса тока (т.е. механизмов токов, ограниченных пространственным зарядом [16]), что приводит к снижению тока при том же напряжении при последующей подаче импульса. Наличие гистерезиса ВАХ объясняется преобладанием прыжкового механизма проводимости над туннельным, а эффект ОДС может быть объяснен прыжками носителей заряда по локализованным состояниям, заполненным носителями в результате подачи предыдущего импульса.

4. Заключение

Установлено, что введение в полимерные материалы наночастиц ZnO и Si, обладающих сильными акцепторными свойствами, приводит к возникновению в полимере эффектов памяти, основанных на переходе полимера из низкопроводящего в высокопроводящее состояние. Кроме того, эффекты памяти проявляются в появлении области с ОДС и наличии гистерезиса ВАХ. Показано, что если в PEDT/PSS основным механизмом транспорта является проводимость, связанная с туннелированием между проводящими островками, помещенными в непроводящую матрицу (аналогично гранулированным металлам), то в композитах PEPK–Si, PEPK–ZnO, PFO–ZnO и ряде других доминирующим механизмом транспорта является прыжковая проводимость. Этот механизм, по-видимому, и обуславливает наличие таких эффектов, как ОДС и гистерезис ВАХ. Использование полимеров с прыжковым характером проводимости в качестве носителей информации позволит создавать ячейки как одноразовой, так и многократной памяти, с плотностью записи на носителях, применяемых в современных компьютерах.

Авторы выражают благодарность Ю.П. Гетманчуку за предоставление линейного KSP0, Д.И. Ковалеву за предоставление наночастиц гидрогенизированного Si и полезные обсуждения, Н.А. Королевой, П.И. Буслаеву за помощь в проведении экспериментов, П.А. Дементьеву за проведение исследований пленок на атомно-силовом микроскопе и Э.А. Лебедеву за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] S. Moller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, S.R. Forrest. *Nature* **426**, 166 (2003).
- [2] F. Verbakel, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen. *Chem. Mater.* **18**, 2707 (2006).
- [3] F. Verbakel, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, H.L. Gomes, M. Colle, M. Buchel, D.M. de Leeuw. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192 103 (2007).
- [4] C. Pearson, J.H. Ahn, M.F. Mabrook, D.A. Zeze, M. Petty, K.T. Kamtekar, C. Wang, M.R. Bryce, P. Dimitrakis, D. Tsoukalas. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 123 506 (2007).

- [5] J. Ouyang, C.W. Chu, R.J. Tseng, A. Prakash, Y. Yang. *Electrical bistable polymer films and their applications in memory devices*. In: *Handbook of Conducting Polymers/Eds T.A. Skotheim, J.R. Reynolds*. 3d ed. CRC Press (2007). V. 2. Ch. 8. P. 8-1-16-21.
- [6] 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).
- [7] F. Verbakel, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 102 103 (2006); *J. Appl. Phys.* **102**, 083 701 (2007).
- [8] S. Paul, A. Kanwal, M. Chhowalla. *Nanotechnology* **17**, 145 (2006).
- [9] B.L. Groenendaal, E. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds. *Adv. Mater.* **12**, 481 (2000).
- [10] A.N. Aleshin, S.R. Williams, A.J. Heeger. *Synth. Metals* **94**, 173 (1998).
- [11] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer, N.Y. (1984). P. 388.
- [12] А.В. Ванников, А.Д. Гришина. *Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов*. Наука, М. (1984).
- [13] R.S. Penwell, B.N. Ganguly. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **13**, 63 (1978).
- [14] J.V. Grazulevicius, P. Stroehriegl, J. Pielichowski. *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1297 (2003).
- [15] I.D. Parker. *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- [16] K.C. Kao, W. Hwang. *Electrical transport in solids*. Pergamon Press, Oxford (1981). P. 660.