

14,15

Эффект резистивного переключения и памяти в композитных пленках на основе оксида графена в матрице металлоорганических перовскитов

© А.В. Архипов, Г.В. Ненашев, А.Н. Алешин[†]

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

[†] E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 17 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 17 декабря 2020 г.

Принята к публикации 18 декабря 2020 г.

Исследован эффект резистивного переключения в композитных пленках на основе металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с частицами оксида графена (GO) с концентрацией 1–3 wt.% и слоем фуллерена [60]PCBM. Установлено, что эффект резистивного переключения в пленках $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}/\text{glass}$ проявляется в резком изменении состояния из низкопроводящего в высокопроводящее при подаче как положительного, так и отрицательного смещения на Ag и ITO электроды, как в темноте, так и при освещении имитатором солнечного света. Предположено, что механизм резистивного переключения связан с захватом и накоплением носителей заряда в частицах GO за счет процессов восстановления/окисления. Исследованные композитные пленки перспективны для создания энергонезависимых ячеек памяти.

Ключевые слова: металлоорганические перовскиты, оксид графена, электропроводность, резистивное переключение, ячейки памяти.

DOI: 10.21883/FTT.2021.04.50725.263

1. Введение

Резистивная память с произвольным доступом (Resistive random access memory — RRAM) является новой высокопроизводительной платформой для хранения данных, так как такие устройства отличаются хорошей масштабируемостью, высокой скоростью работы и малой энергоемкостью. Ячейки RRAM состоят, как правило, из изолирующего или полупроводникового (резистивного) материала, помещенного между двумя проводящими электродами, формируя таким образом структуру типа металл–изолятор–металл (MIM) [1]. Ячейка RRAM может переключаться между состояниями с высоким сопротивлением (high resistance state — HRS) и с низким сопротивлением (low resistance state — LRS) при приложении соответствующего напряжения. Такое переключение происходит в основном в слое изолятора (полупроводника), что делает выбор резистивного материала особенно важным для работы RRAM. Ранее эффекты переключения, определяющие работу ячеек RRAM, были исследованы в различных материалах, таких как неорганические бинарные оксиды металлов [2], нитриды [3], органические малые молекулы [4], полимеры [5], а также композиты полимеров с оксидами, графеном и оксидом графена (GO) [6]. Ячейки RRAM на основе оксидов, включая GO, обычно демонстрируют высокую коммутационную способность (т.е. низкое напряжение и высокую скорость переключения), обусловленную высокой концентрацией и подвижностью кислородных вакансий в оксидных ма-

териалах, способствующих образованию токопроводящих каналов [7]. С другой стороны, преимуществами органических материалов являются технологичность (низкая температура переработки), высокая механическая гибкость и хорошая совместимость с различными подложками.

Металлоорганические галогенидные перовскиты [8,9] совмещают в себе преимущества неорганических и органических резистивных материалов, что делает их перспективными для применения в ячейках RRAM. Эффекты резистивного переключения в конфигурации MIM наблюдались в различных в металлоорганических галогенидных перовскитах, таких как $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Cl}_x$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 - x\text{Br}_x$ и CsPbBr_3 [10]. Предполагается, что эффект переключения в металлоорганических перовскитах обусловлен высокой подвижностью собственных ионных дефектов, таких как галогенидные вакансии, осуществляющейся как через границы зерен, так и внутри зерен [10]. В отличие от оксидов металлов, металлоорганические перовскиты могут легко наноситься на подложки в виде тонких пленок методом полива или вакуумным напылением, а их морфологию и кристалличность можно контролировать в процессе осаждения. Несмотря на то, что эффекты резистивного переключения в металлоорганических галогенидных перовскитах были описаны в литературе, подобные эффекты в композитных пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, с внедренными в них частицами GO до сих пор не были исследованы. Кроме того, фундаментальный механизм, ответственный за процесс переключения в

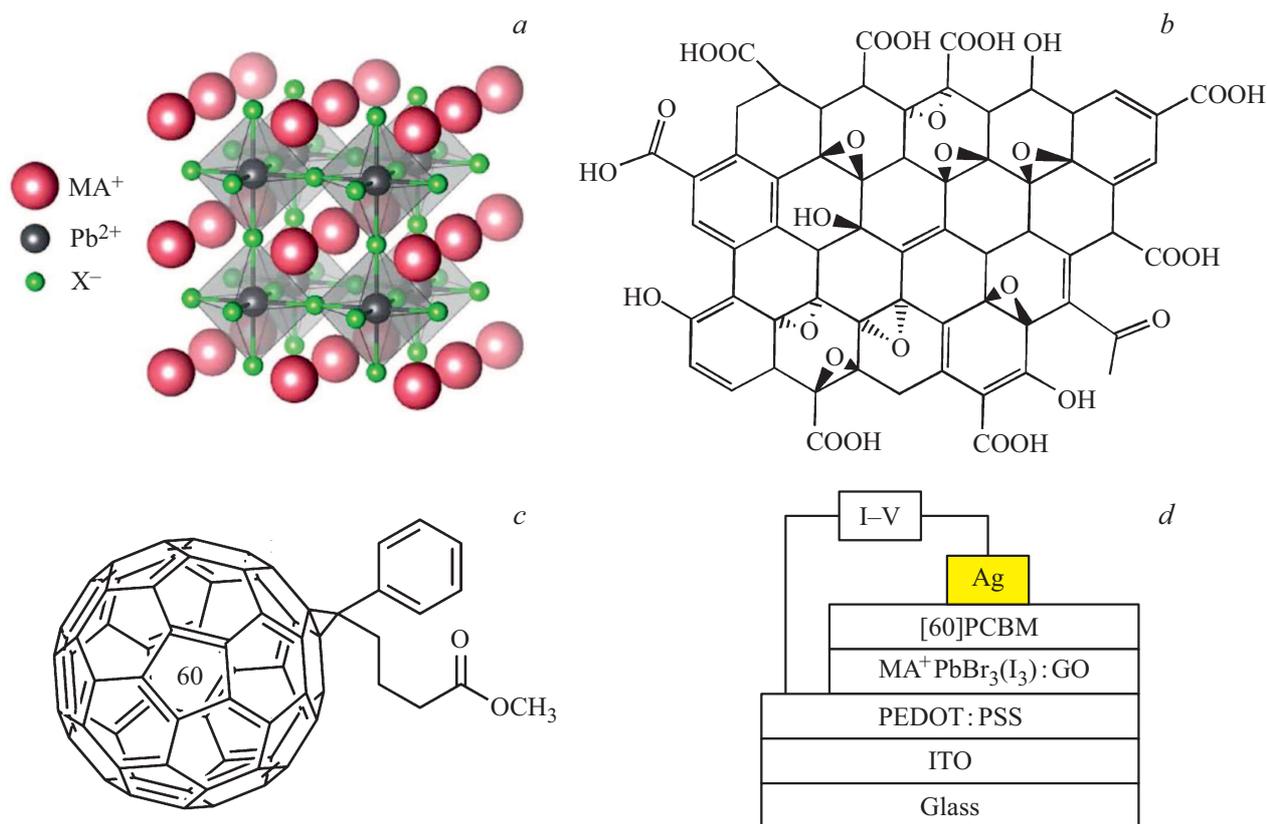


Рис. 1. Структуры металлоорганического перовскита MA⁺PbX⁻, где MA⁺ = CH₃NH₃, X⁻ — Br₃ или I₃ (a), оксида графена [12] (b), [60]PCBM (c), и исследованных ячеек RRAM (d).

металлоорганических галогенидных перовскитах и их композитах, до сих пор до конца не выяснен.

В настоящей работе исследован эффект резистивного переключения в композитных пленках на основе металлоорганических галогенидных перовскитов CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ с частицами GO (1–3 wt.%) со слоем [60]PCBM. Показано, что эффект резистивного переключения в таких пленках проявляется в переключении из низкопроводящего в относительно высокопроводящее состояние при подаче как положительного, так и отрицательного смещения на электроды, как в темноте, так и при освещении имитатором солнечного света. Предполагается, что механизм резистивного переключения связан с процессами захвата и накопления носителей заряда в частицах GO.

2. Объекты и методы исследования

Для приготовления образцов были использованы порошки металлоорганических перовскитов CH₃NH₃PbBr₃ с шириной запрещенной зоны $E_g \sim 2.3$ eV и CH₃NH₃PbI₃ с $E_g \sim 1.55$ eV (общепринятые обозначения MAPbBr₃ и MAPbI₃, соответственно) [11], приобретенные в Xi'an Polymer Light Technology Corp. и применявшиеся без дополнительной обработки. В качестве второго компонента композитов были выбраны ча-

стицы оксида графена, приобретенные в ООО АкКоЛаб. При изготовлении образцов сэндвич-структур для ячеек RRAM использовались стеклянные подложки со слоем ITO ((In₂O₃)_{0.9}–(SnO₂)_{0.1}), водная дисперсия проводящего полимера с массовой долей PEDOT:PSS = 0.013 (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate), а также производные фуллеренов: [6,6]-Phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester, [60]PCBM, (C₇₂H₁₄O₂), $M_w \sim 9.1 \cdot 10^2$ (все — Sigma Aldrich). Порошки перовскитов и частицы GO соответственно растворялись и диспергировались в DMF (N,N-Dimethylformamide, C₃H₇NO) или DMA (N,N-Dimethylacetamide, C₄H₉NO). Затем растворы смешивались в весовых пропорциях $\sim 9.7 : 0.3$, а полученные смеси диспергировались ультразвуком в течение 10 min с помощью ультразвуковой мешалки Bandelin Sonopuls HD 2070 на частоте 20 kHz. Полученные растворы в объеме 20 μ l наносились в виде пленок на стеклянные подложки с проводящими ITO электродами с помощью центрифугирования (2 слоя), сначала с 500 rpm, а затем с 2000 rpm. После этого образцы высушивались при температуре 100°C в течение 15 min для удаления растворителя. На полученные образцы наносились пленки [60]PCBM (20 μ l раствора [60]PCBM в хлороформе) по технологии, аналогичной технологии нанесения растворов перовскитов с частицами GO. Толщина рабочего слоя полученных ячеек RRAM составляла 300–400 nm. Перед измерениями полученные

образцы хранились в вакуумном эксикаторе. На рис. 1 показаны структуры металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (I_3) (a), оксида графена, GO [12] (b), [60]PCBM (c), а также исследованных образцов ячеек RRAM (d).

Спектры поглощения пленок металлоорганических галогенидных перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, а также этих же пленок, но покрытых слоем [60]PCBM (толщина $\sim 1 \mu\text{m}$), нанесенных на кварцевые подложки исследовались на спектрометре Cary-50 (Varian) (190–1100 nm, спектральное разрешение — 0.1 nm). Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов измерялись в сэндвич-геометрии по двухзондовой схеме при 290 K в темноте и при облучении имитатором солнечного света с использованием автоматизированной измерительной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487. Напряжение на контактах варьировалось в пределах от -1.5 V до 1.5 V с переменным шагом. Контакты к электродам выполнялись серебряной проволокой с использованием углеродной и серебряной паст (SPI).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны спектры поглощения пленок металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (кривая 1) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (кривая 3), а также спектры поглощения этих же пленок покрытых слоем [60]PCBM (кривые 2 и 4 соответственно) на кварцевых подложках. Как видно из рис. 2, край поглощения металлоорганического перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ находится в спектральной области $\sim 540 \text{ nm}$ ($E_g \sim 2.3 \text{ eV}$), а $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ — в спектральной области $\sim 0.8 \text{ nm}$ ($E_g \sim 1.55 \text{ eV}$). Как следует из рис. 2, нанесение слоя [60]PCBM на пленки металлоорганических перовскитов приводит к значительному увеличению поглощения в таких структурах (кривые 2 и 4), что широко используется при изготовлении, как полимерных, так и перовскитных солнечных элементов.

Результаты измерений ВАХ образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ в темноте и при облучении имитатором солнечного света показаны на рис. 3, a–c. Как видно из этих результатов, в обоих типах образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ наблюдается эффект переключения из низкопроводящего в относительно высокопроводящее состояние при подаче как положительного, так и отрицательного смещения $\sim 0.1\text{--}1.0 \text{ V}$ на Ag и ITO электроды, что соответствует напряженности электрического поля $E \sim 10^5\text{--}10^6 \text{ V/cm}$, как в темноте (рис. 3, a, b), так и при освещении имитатором солнечного света (рис. 3, c). Наиболее отчетливо переключение тока наблюдалось в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ при приложении смещения $\sim 0.2 \text{ V}$ (рис. 3, a). При этом, как видно из вставки на рис. 3, a, ВАХ образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ следуют линейному (омическому) закону, как в исходном, так и в конечном состоянии, а отношение токов через эти

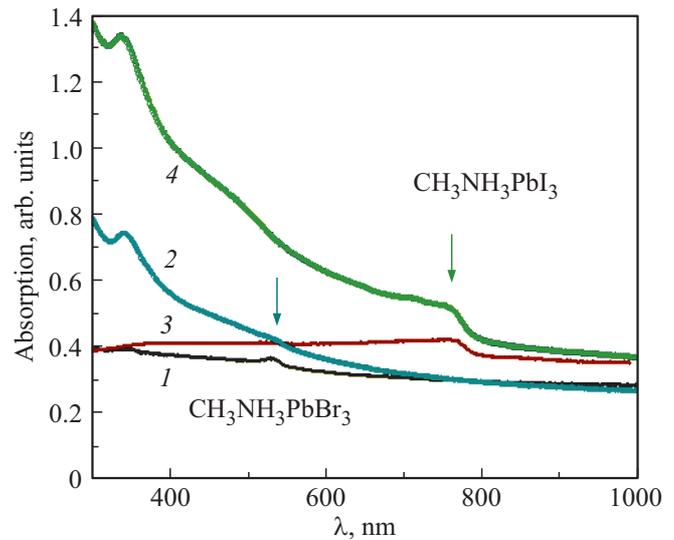


Рис. 2. Спектры поглощения пленок металлоорганических перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ (1) и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (3) и этих же пленок со слоем [60]PCBM (2) и (4) соответственно. Стрелки указывают на край поглощения исследованных металлоорганических перовскитов.

образцы до и после переключения, достигает $\sim 10^2$. Образцы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ оставались во „включенном“ состоянии и при обратном направлении сканирования по напряжению, а также при многократном сканировании, как при положительном, так и при отрицательном смещении на электродах без существенного гистерезиса ВАХ, что указывает на одноразовый тип переключения, характерный для одноразовой RRAM, т.н. WORM (write ones read many) памяти. Аналогичные результаты были получены и для других образцов композитных пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ с содержанием GO в пределах 1–3 wt.%. Следует отметить, что эффект переключения в пленках $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$ во многом напоминает характер переключения в композитных пленках полимера (поливинилкарбазола) с оксидом графена — PVK:GO, наблюдавшемся ранее в работе [6]. Что касается композитных пленок на основе другого, более узкозонного металлоорганического перовскита, и частиц GO — $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$, то в таких структурах эффект переключения наблюдался в темноте менее отчетливо, как видно из рис. 3, b, по сравнению с пленками $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}$. Однако, как видно из рис. 3, c, при освещении имитатором солнечного света ВАХ пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ демонстрируют ярко выраженный эффект фотоиндуцированного переключения с отношением токов $\sim 3 \cdot 10^3$ при обратном смещении и эффект каскадного фотоиндуцированного переключения при прямом смещении. Наблюдаемые различия в характере эффекта переключения могут быть связаны с меньшей шириной запрещенной зоны перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ по сравнению с $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, что приводит к их большей фоточувствительности и, следовательно, к эффекту фотоиндуцированного переключения в таких пленках.

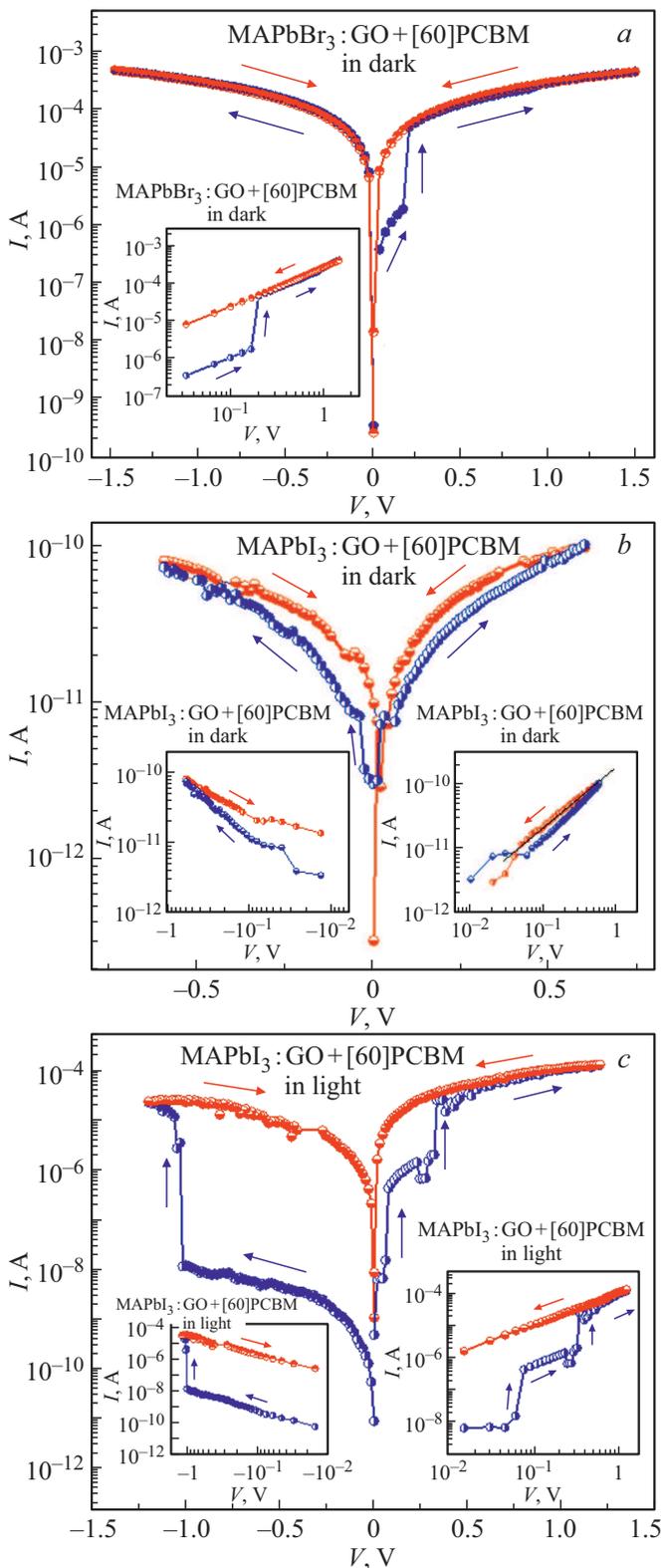


Рис. 3. ВАХ образца $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}/\text{glass}$ в темноте (a), ВАХ образца $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}/\text{glass}$ в темноте (b) и того же образца при облучении имитатором солнечного света (c).

В ряде исследованных образцов наблюдался эффект обратного переключения пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3:\text{GO}$ в относительно низкопроводящее состояние.

С целью анализа механизма эффекта переключения в структурах вида $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}/\text{glass}$, ВАХ таких образцов были представлены в двойном логарифмическом масштабе (вставки на рис. 3, a–c). Как видно из этих графиков, в большинстве случаев наклоны ВАХ близки к 1 как в низко, так и в высокопроводящем состоянии, что свидетельствует об омической проводимости композитных пленок, следующей закону $I(V) = V^m$ (где $m \sim 1$). Так как эффект переключения наблюдался при сравнительно малых (менее 1 В) смещениях, то отсутствие ВАХ вида $I(V) \sim \kappa V^2$, характерного для механизма токов, ограниченных пространственным зарядом [13], может свидетельствовать о том, что этот механизм не является основной причиной наблюдаемого эффекта. На рис. 4 приведена электронная зонная диаграмма структуры $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3:\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}/\text{glass}$. Как видно из рис. 4, приложение напряжения к ИТО–Ag электродам приводит к переносу носителей заряда из перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в частицы GO посредством внутримолекулярного транспорта, что, на наш взгляд, приводит к эффекту RRAM памяти.

В случае композитных структур на основе металлоорганических галогенидных перовскитов вида $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}/\text{glass}$, можно, по аналогии с работой [14], предположить, что причина возникновения проводящего канала между нижним и верхним электродами может быть связана, как с миграцией собственных ионных дефектов в перовските (галогенидные вакансии), так и с присутствием вакансий кислорода, а также электронных ловушек в частицах GO. Присутствие вакансий кислорода в частицах GO может указывать на частичное восстановление GO и, в связи с этим, на преобладание sp^2 - над sp^3 -гибридизацией, что может приводить к возникновению проводящего канала, обусловленного появлением восстановленного r-GO. Подобный механизм был описан в работе [15], где было показано, что наличие ионов кислорода в слое GO приводит к его переходу от sp^2 - к sp^3 -гибридизации и обратно, что может быть причиной эффекта переключения (в том числе обратимого) в структурах на основе пленок содержащих GO. При этом частицы GO работают в качестве ловушек для инжектированных из электродов носителей заряда, которые создают локальное электрическое поле внутри композитного слоя, приводящее к изменению проводимости, а глубина ловушек играет ключевую роль при определении параметров эффекта памяти в таких гибридных устройствах [16,17]. Таким образом, можно предположить, что, как и в случае полимерных композитов с GO [6], образование проводящего канала между верхним и нижним электродами в перовскитных структурах вида $\text{Ag}/[60]\text{PCBM}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3(\text{I}_3):\text{GO}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{ITO}/\text{glass}$ связано

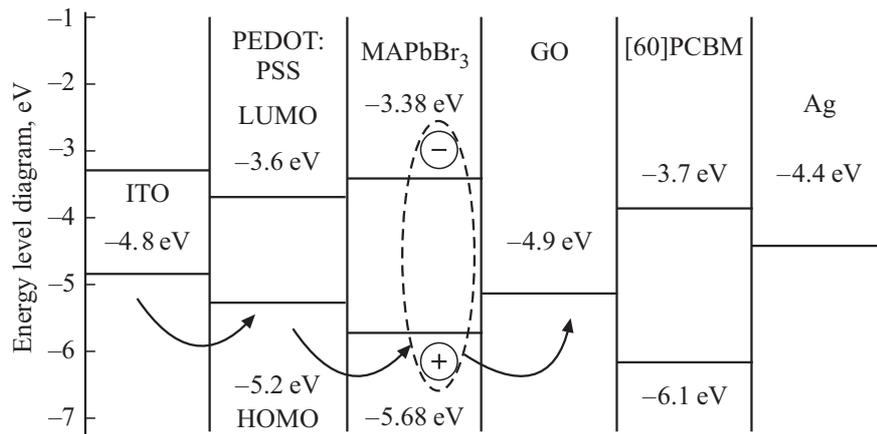


Рис. 4. Зонная энергетическая диаграмма структуры Ag/[60]PCBM/CH₃NH₃PbBr₃:GO/PEDOT:PSS/ITO/glass.

с наличием кислородных вакансий — электронных ловушек в частицах GO [18]. Что касается эффекта фотоиндуцированного переключения, наблюдаемого в пленках CH₃NH₃PbI₃:GO, то в этом случае генерация носителей заряда может быть связана с эффективным поглощением света в структуре CH₃NH₃PbI₃:GO со слоем [60]PCBM.

4. Заключение

Исследован эффект резистивного переключения в композитных пленках на основе металлоорганических перовскитов CH₃NH₃PbBr₃ и CH₃NH₃PbI₃ с частицами GO с концентрацией 1–3 wt.%. Показано, что эффект резистивного переключения в пленках Ag/[60]PCBM/CH₃NH₃PbBr₃(I₃):GO/PEDOT:PSS/ITO/glass проявляется в изменении состояния из низкопроводящего в высокопроводящее при подаче как положительного, так и отрицательного смещения на электроды, как в темноте, так и при освещении имитатором солнечного света. Обнаружен эффект фотоиндуцированного переключения в пленках CH₃NH₃PbI₃:GO. Механизм резистивного переключения связан с процессами захвата и накопления носителей заряда в частицах GO, вводимыми в перовскиты за счет процессов восстановления/окисления. Исследованные композитные пленки на основе CH₃NH₃PbBr₃(I₃):GO со слоем [60]PCBM перспективны для создания энергонезависимых ячеек RRAM памяти с электрической и оптической записью информации.

Благодарности

Авторы благодарны И.Н. Трапезниковой за помощь в измерении спектров поглощения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Liu, Y. Chen, S. Gao, B. Zhang, R.-W. Li, X. Zhuang. *Eng. Sci.*, **4**, 4 (2018).
- [2] S.J. Song, J.Y. Seok, J.H. Yoon, K.M. Kim, G.H. Kim, M.H. Lee, C.S. Hwang. *Sci. Rep.* **3**, 3443 (2013).
- [3] H.-D. Kim, H.-M. An, E.B. Lee, T.G. Kim. *IEEE Trans. Electron Devices* **58**, 3566 (2011).
- [4] P.-T. Lee, T.-Y. Chang, S.-Y. Chen. *Org. Electron* **9**, 916 (2008).
- [5] S. Gao, C. Song, C. Chen, F. Zeng, F. Pan. *J. Phys. Chem. C* **116**, 17955 (2012).
- [6] A.N. Aleshin, P.S. Krylov, A.S. Berestennikov, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, V.V. Kondratiev, S.N. Eliseeva. *Synthetic Met.* **217**, 7 (2016).
- [7] G. Bersuker, D.C. Gilmer, D. Veksler, P. Kirsch, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafria. *J. Appl. Phys.* **110**, 124518 (2011).
- [8] C. Eames, J.M. Frost, P.R.F. Barnes, B.C. O'Regan, A. Walsh, M.S. Islam. *Nature Commun.* **6**, 7497 (2015).
- [9] J.S. Yun, J. Seidel, J. Kim, A.M. Soufiani, S.J. Huang, J. Lau, N.J. Jeon, S.I. Seok, M.A. Green, A. Ho-Baillie. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1600330 (2016).
- [10] X. Wu, H. Yu, J. Cao. *AIP Advances* **10**, 085202 (2020).
- [11] H.S. Jung, N.-G. Park. *Small* **11**, 10 (2015).
- [12] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf. *Chem. Phys. Lett.* **287**, 53 (1998).
- [13] T. Kondo, S.M. Lee, M. Malicki, B. Domercq, S.R. Marder, B. Kippelen. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1112 (2008).
- [14] D. Joung, A. Chunder, L. Zhai, S.I. Khondaker. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 093105 (2010).
- [15] G. Khurana, R. Misra, R.S. Katiyar. *J. Appl. Phys.* **114**, 124508 (2013).
- [16] D.I. Son, T.W. Kim, J.H. Shim, J.H. Jung, D.U. Lee, J.M. Lee, W. Park, W.K. Choi. *Nano Lett.* **10**, 2441 (2010).
- [17] S.K. Hong, E.J. Kim, S.O. Kim, B.J. Cho. *J. Appl. Phys.* **110**, 044506 (2011).
- [18] S.-H. Kim, S. Yun, J. Choi, J.H. Kim. *J. Photochem. Photobiology A* **353**, 279 (2018).

Редактор К.В. Емцев