

02

## Оптические и электрохромные свойства тонких пленок амбиполяных полиимидов с пendantsными группами на основе производных тоиксантена

© В.Н. Кручинин<sup>1</sup>, Д.С. Одинцов<sup>2</sup>, Л.А. Шундрин<sup>2</sup>, И.К. Шундрин<sup>2</sup>, С.В. Рыхлицкий<sup>1</sup>,  
Е.В. Слесивцев<sup>1</sup>, В.А. Гриценко<sup>1,3,4</sup>

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет,  
630090 Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Новосибирский государственный технический университет,  
630073 Новосибирск, Россия

✉ e-mail: evs@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 23.06.2021 г.

В окончательной редакции 03.08.2021 г.

Принята к публикации 05.08.2021 г.

Методами спектральной эллипсометрии, спектрофотометрии и спектроскопии электрохимии исследованы оптические и электрохромные свойства тонких пленок, полученных методом центрифугирования из растворов, содержащих амбиполярные полиимиды с пendantsными группами на основе 9H-тиоксантен-9-она и его S-диоксидного производного. Показано, что спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения, а также электрохромные свойства тонких пленок полиимидов в условиях электрохимического восстановления и окисления сильно зависят от типа пendantsной группы. На основании оценок ширины запрещенной зоны сделан вывод о возможном перспективном использовании тонких пленок полиимидов в качестве рабочих слоев в мемристорах нового типа.

**Ключевые слова:** мемристоры, диэлектрические пленки, амбиполярные полиимиды, эллипсометрия, электрохромизм.

DOI: 10.21883/OS.2021.11.51638.2473-21

### Введение

Одним из наиболее перспективных компонентов для создания энергонезависимой памяти нового поколения является мемристор, работа которого основана на обратимом переходе диэлектрической пленки из высокоомного состояния в низкоомное при протекании импульса тока. В настоящее время общепринято представление о том, что переход в низкоомное состояние происходит за счет образования филамента (тонкой проводящей нанопроволоки диаметром 1–5 nm), малый размер которого открывает возможности разработки резистивной матрицы памяти терабитного масштаба [1].

Важнейшим параметром мемристора является величина окна памяти — разность между сопротивлением мемристора в высокоомном и низкоомном состояниях. В низкоомном состоянии сопротивление задается проводящим филаментом, тогда как в высокоомном состоянии — проводимостью диэлектрической пленки. Проводимость диэлектрической пленки зависит от величин потенциальных барьеров для электронов и дырок на границе металл/диэлектрик. Величины потенциальных барьеров для электронов и дырок, в свою очередь, за-

висят от ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Чем больше  $E_g$ , тем больше барьеры для инжекции электронов и дырок и тем меньше проводимость диэлектрика и больше окно памяти мемристора [2].

В случае, если проводимость диэлектрика определяется локализованными электронными состояниями (ловушками), в качестве механизма проводимости может выступать ионизация кулоновских ловушек в электрическом поле (эффект Френкеля [3]), при этом вероятность ионизации ловушки в эффекте Френкеля экспоненциально зависит от оптической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty = n^2$ , где  $n$  — показатель преломления [4].

Мемристорный эффект наблюдается в широком классе различных неорганических материалов: перовскитных пленках типа  $\text{SrTiO}_3$ , диэлектрических оксидах  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{GeO}_x$ , нитридах  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , а также в некоторых классах органических пленок.

Разработка мемристоров на основе органических полимеров, в частности полиимидов (ПИ), также рассматривается как перспективное направление благодаря ключевым свойствам ПИ: относительно легкой варируемости их электрических свойств, в частности  $E_g$ ,

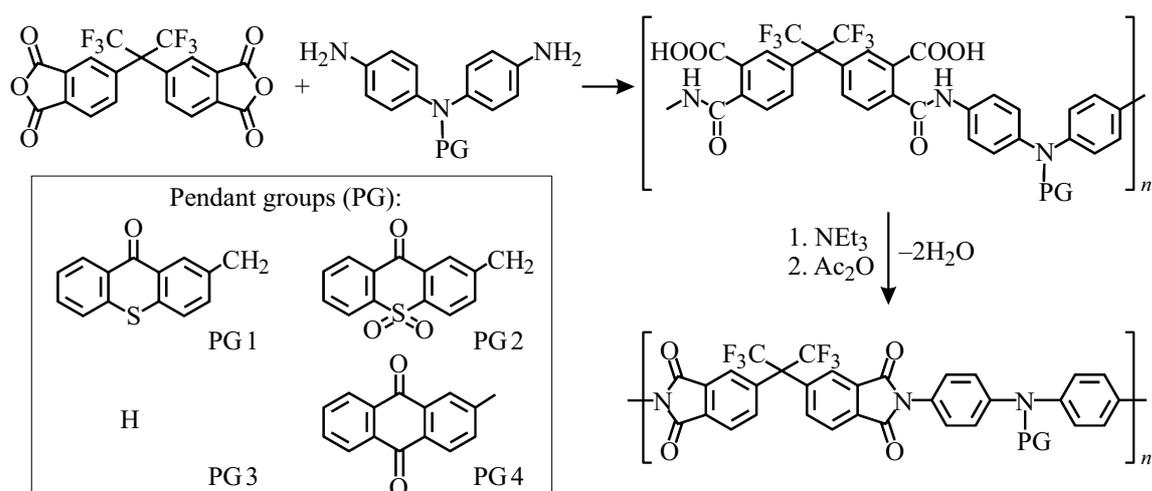


Рис. 1. Схема синтеза и структуры полиимидов (ПИ 1–4) с пendantsкими группами тиоксантенового ряда и антрахинона.

путем изменения структуры основной цепи полимера и/или введения пendantsких (боковых) групп различной природы [5,6], высокой механической устойчивости ПИ и хорошей гибкости полиимидных пленок, их совместимости с полупроводниковыми платформами [7,8], высокой термостабильности [9] и относительно легким производством трехмерных массивов на их основе [5,10,11].

Целью работы является изучение дисперсии показателя преломления и коэффициента поглощения, оценка ширины запрещенной зоны и исследование электрохромных свойств тонких пленок, содержащих амбиполярные полиимиды с новыми пendantsкими группами на основе 9*H*-тиоксантен-9-она и его *S*-диоксидного производного для возможного применения их в качестве рабочих слоев в мемристорах нового типа. Для сравнения изучены также свойства полиимиды, не содержащие пendantsкой группы и описанного в литературе полиимиды с антрахиноновой пendantsкой группой [12].

## Экспериментальная часть

### Синтез полиимидов

ПИ с пendantsкими группами, структуры которых показаны на рис. 1, были синтезированы двухстадийным методом, включающим синтез соответствующих полиамидных кислот с последующей химической имидизацией [13]. Выходы ПИ, их вязкости, молекулярно-массовые характеристики, термостойкость и электрохимические свойства описаны в работе [13].

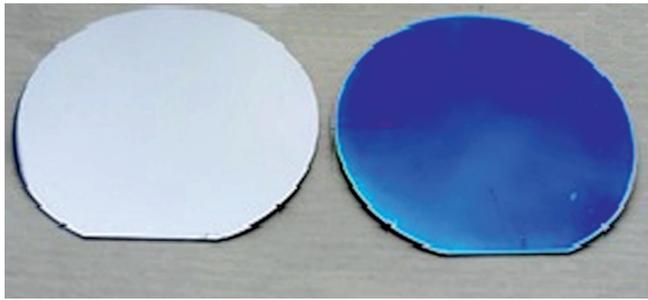
### Получение пленок полимеров ПИ 1–4 на кремниевых пластинах

Пленки полимеров ПИ 1–4 наносились на кремниевые пластины Si(100) КДБ диаметром 40 mm методом центрифугирования в насыщенных парах растворителя.

Для центрифугирования использовалась модифицированная центрифуга MiniSpin, оборудованная роторной насадкой собственной конструкции, представляющей собой хорошо центрированную относительно оси вращения ротора центрифуги круглую герметичную камеру с плоским основанием и толщиной 3 mm. В центральную часть камеры помещалась и закреплялась кремниевая пластина, предварительно обработанная 10% раствором HF для удаления оксидной пленки. На планарную сторону пластины по ее центру наносилось 50  $\mu$ l 1% раствора ПИ 1–4 в перфторацетоне. Дополнительно для создания насыщенной атмосферы паров растворителя 100  $\mu$ l чистого растворителя помещалось в виде капель по периферии пластины в пространство между краем пластины и стенкой камеры. Камера герметично закрывалась плоской полипропиленовой крышкой и выдерживалась 2 min, что, в силу летучести перфторацетона, было достаточно для создания атмосферы, насыщенной парами растворителя. Центрифугирование проводилось при 800 rpm в течение 60 s. Далее образец выдерживался в закрытом состоянии в течение 2 min, после чего камера открывалась, а пластина с нанесенным слоем полимера сушилась 30 min на воздухе при комнатной температуре, а затем при 120°C в сушильном шкафу. Образец кремниевой пластины с нанесенной пленкой в сравнении с чистой пластиной кремния показан на рис. 2.

### Спектральная эллипсометрия

Оптические свойства органических пленок, нанесенных на кремниевые пластины, исследованы с помощью спектрального эллипсометра „Эллипс-1881САГ“ (ИФП СО РАН) в диапазоне энергий кванта световых волн  $E = 1.13\text{--}4.96\text{ eV}$  с шагом 0.01 eV [14]. Измерение спектральных зависимостей эллипсометрических углов  $\Psi(E)$ ,  $\Delta(E)$  проводилось в центре кремниевой пластины



**Рис. 2.** Чистая кремниевая пластина (слева) и пластина с нанесенной тонкой пленкой ПИ 4 (справа).

по четырехзонной методике с усреднением по всем зонам, при этом диаметр светового пучка на поверхности исследуемого образца не превышал 3 mm. Спектры  $\Psi(E)$ ,  $\Delta(E)$  измерялись при трех значениях угла падения луча света на образец — 50°, 60°, 70°. Решение обратной задачи эллипсометрии и расчет спектральных зависимостей показателя преломления  $n(E_i)$ , коэффициента поглощения  $\alpha(E_i)$  осуществлялись в соответствии с простой однослойной моделью отражающей системы: среда–пленка–подложка для каждой точки спектра  $E_i$  независимо при использовании трех пар значений  $\Psi(E_i)$ ,  $\Delta E_i$  для  $\phi_0 = 50^\circ, 60^\circ, 70^\circ$  [15]. Толщина пленок при этом определялась предварительно в области прозрачности пленок ( $\alpha = 0, E = 1.96 \text{ eV}$ ). Методика эллипсометрических измерений и расчетов подробно описана в работе [16].

**Исследование электрохромных свойств**

Электрохромизм ПИ 1–4 измерялся в условиях электрохимического восстановления и окисления пленок полиимидов, нанесенных раствором методом на ПТО-электрод, служивший в качестве рабочего. Для измерения электрохромных свойств использовалась электрохимическая ячейка, сконструированная на основе стандартной кварцевой кюветы для оптических измерений с длиной оптического пути 1 cm — аналогично ячейке, описанной в работе [12]. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода служили серебряная проволока и платиновая проволока петлеобразной формы соответственно. Ячейка помещалась в кюветное отделение UV-VIS-NIR-спектрофотометра „HP 8453“ с диодной матрицей, синхронизированного с потенциостатом „Elins“ (Россия). Измерения проводились в режиме ступенчатой развертки потенциала с шагом 150 mV в диапазоне отрицательных потенциалов ( $0 > E > 1.85 \text{ V}$  — восстановительный электрохромизм) и отдельными экспериментами в диапазоне положительных потенциалов ( $0 < E < 2.1 \text{ V}$  — окислительный электрохромизм). В спектроскопических экспериментах оптические спектры измерялись в „дифференциальном режиме“:  $D - D_{\text{blank}}(\lambda)$ , где  $D$  —

**Таблица 1.** Оптические свойства пленок ПИ 1–4, нанесенных центрифугированием на кремниевые пластины

Образец	$d, \text{ nm}^*$	$n (1.96 \text{ eV})$	Пики поглощения, eV		$E_g, \text{ eV}$
			1	2	
ПИ 1	39.2	1.642	–	4.29	3.42
ПИ 2	44.9	1.663	–	4.31	3.15
ПИ 3	41.5	1.691	–	4.22	2.49
ПИ 4	28.5	1.666	2.66	4.39	2.23

*Примечание.* \* — толщина измерялась в центре пластины.

**Таблица 2.** Характеристические полосы поглощения нейтральных пленок ПИ 1–4 и в условиях их электрохимического восстановления и окисления на ПТО-электроде

Полиимидная пленка	$\lambda_1, \text{ nm}$ ( $E, \text{ eV}$ ) <sup>a</sup>	$\lambda_2, \text{ nm}$ ( $E, \text{ eV}$ )	$\lambda_3, \text{ nm}$ ( $E, \text{ eV}$ )
Нейтральное состояние			
ПИ 1	297 (4.17)	323 (3.84)	—
ПИ 2	294 (4.22)	336 (3.69)	—
ПИ 3	297 (4.17)	320 (3.87)	—
ПИ 4	309 (4.01)	353 (3.51)	460 (2.70)
Электрохимическое восстановление			
ПИ 1	363 (3.42)	409 (3.03)	683 (1.82)
ПИ 2	355 (3.49)	—	644 (1.93)
ПИ 3	354 (3.50)	467 <sup>b</sup> (2.65)	—
ПИ 4	344 (3.60)	386 (3.21)	566 (2.19)
Электрохимическое окисление			
ПИ 1	378 (3.28)	446 (2.78)	754 (1.64)
ПИ 2	378 (3.28)	488 (2.54)	772 (1.61)
ПИ 3	376 (3.30)	443 (2.80), 478 (2.59)	766 (1.62)
ПИ 4	395 (3.14)	463 (2.68)	780 (1.59)

*Примечание.* а — в скобках дана соответствующая энергия кванта, б — полосы поглощения низкой интенсивности.

плотность поглощения,  $\lambda$  — длина волны,  $D_{\text{blank}}(\lambda)$  — спектры нейтральных пленок ПИ 1–4, взятых в качестве бланка ( $D(\lambda) = 0$  для всего диапазона измеряемых длин волн до начала сканирования потенциала). Отметим, что в режиме „дифференциального“ измерения электрохромного поведения пленок наблюдается положительное поглощение, если внутри полимерного слоя при определенном потенциале образуются новые оптически активные частицы, а „отрицательное“ поглощение соответствует уменьшению концентрации нейтральных фрагментов полимеров в исходных пленках до начала сканирования потенциала. Электрохромные измерения проводились в ацетонитриле, в котором ПИ 1–4 не растворимы, а пленки хорошо удерживаются на рабочем ПТО-электроде. В качестве фоновой электролита служил 0.1M раствор  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ .

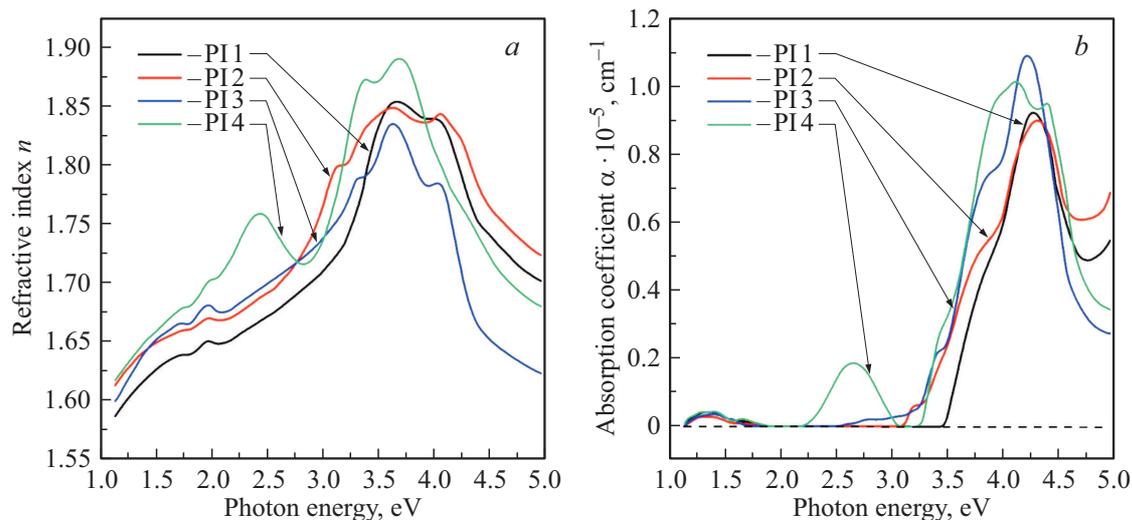


Рис. 3. Спектральные зависимости пленок ПИ (PI) 1–4: *a* — показателя преломления, *b* — коэффициента поглощения.

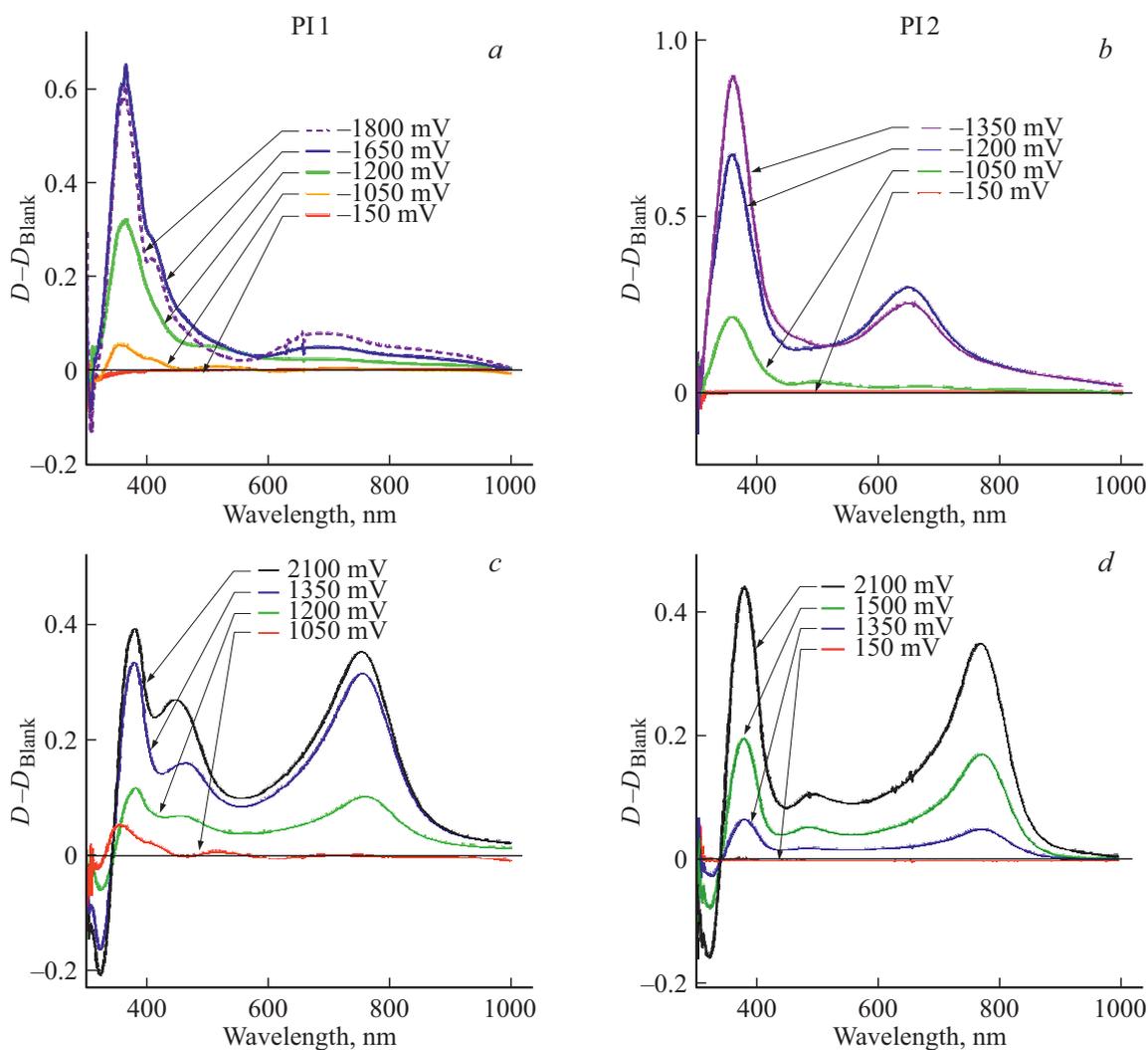


Рис. 4. Электрохромизм полиимидных пленок ПИ 1 (PI 1), ПИ 2 (PI 2) в восстановительной (*a, b*) и окислительной (*c, d*) областях потенциалов.

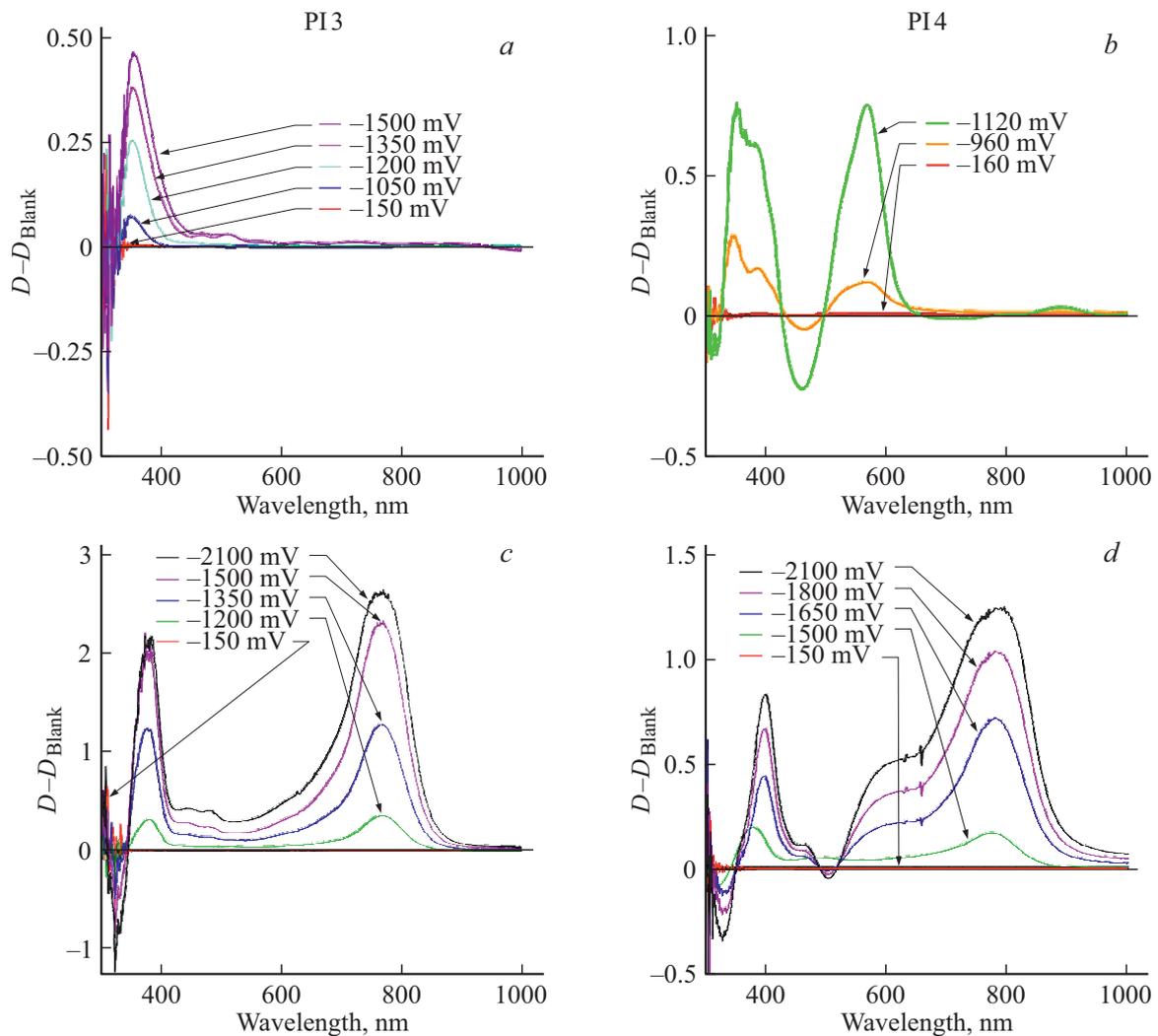


Рис. 5. Электрохромизм полиимидных пленок ПИ 3 (PI 3), ПИ 4 (PI 4) в восстановительной (a, b) и окислительной (c, d) областях потенциалов.

## Результаты и обсуждение

Оптические свойства четырех образцов с пленками ПИ 1–4, нанесенными на кремниевые пластины, приведены в табл. 1. Данные таблицы показывают, что пленки на всех образцах имеют толщину в диапазоне 28–45 nm и довольно высокое для органических покрытий значение показателя преломления:  $n = 1.642–1.691$  ( $E = 1.96$  eV). Спектральные зависимости показателя преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $\alpha$ , полученные при решении обратной задачи эллипсометрии, приведены на рис. 3, a, b. Как видно из данных рис. 3, b, все исследованные в работе пленки имеют сильное поглощение света в видимой области спектра, главным образом в коротковолновой части. Вид спектров  $n(E)$ ,  $\alpha(E)$  сильно зависит от типа пendantsкой группы (рис. 1, табл. 1): так, появление и дальнейшее усиление поглощения происходит в различных частях спектров, в существенной степени влияя на величину  $E_g$ . Основные

пики поглощения лежат в диапазоне 4.22–4.39 eV с компонентами при 3.81–4.09 eV. Пленка ПИ 4, кроме того, имеет максимум поглощения в более длинноволновой области при  $E \sim 2.66$  eV.

ПИ 1–4 обладают ярко выраженным электрохромным поведением. В условиях электрохимического восстановления в оптических спектрах полиимидных пленок ПИ 1–4 появляются полосы поглощения в ближней ультрафиолетовой и видимой областях, интенсивность которых зависит от приложенного потенциала (рис. 4, a, b, рис. 5, a, b). Появление полос в видимой области (ПИ 1, 2, 4) наблюдается в том случае, когда приложенный потенциал достигает потенциала восстановления пendantsкой группы (–1.63, –1.03, –0.95 V соответственно для 9H-тиоксантен-9-она, его S-диоксида и антрахинона). Для ПИ 3, не содержащего пendantsкой группы, заметного электрохромизма в видимой области спектра (400–750 nm) не наблюдается, за исключением полос очень слабой интенсивности (рис. 5, a, табл. 2).

Электрохромное поведение полиимидных пленок можно объяснить образованием достаточно долгоживущих отрицательно заряженных состояний пendants групп (анион-радикальных состояний), что полностью соответствует первой стадии механизма электрохимического восстановления соответствующих предшественников, а именно обратимому одноэлектронному переносу [17]. Заметим также, что появление полос поглощения в ультрафиолетовой области для всех пленок ПИ 1–4, скорее всего, связано с образованием анионных состояний диимидного фрагмента полиимидной цепи (рис. 1), поскольку электрохимическое восстановление полиимидов без пendants групп представляет собой двухэлектронный процесс [18].

Электрохромное поведение ПИ 1–4 в области положительных потенциалов — окислительный электрохромизм (рис. 4, *c, d*, рис. 5, *c, d*) имеет ту же тенденцию, что и электрохромное поведение ПИ 1–4 в области восстановительных потенциалов, и соответствует результатам, полученным ранее для полиимидов [12]. В условиях электрохимического окисления все полиимиды ПИ 1–4 демонстрируют интенсивные полосы поглощения в видимой и ближней ИК областях спектра, которые характеризуются заметным батохромным сдвигом по сравнению с поглощениями в восстановительной области потенциалов (рис. 4, 5).

Из данных табл. 2 следует, что в условиях электрохимического восстановления полоса поглощения  $\lambda_1$  с заметным батохромным сдвигом относительно соответствующей полосы  $\lambda_1$  нейтральной пленки может быть отнесена к электронным переходам частиц, образующихся в результате одноэлектронного переноса на полимерную цепь, поскольку она наблюдается для всех ПИ, в том числе и ПИ 3, не содержащего пendants группы. Полосы  $\lambda_2$ , возможно, имеют смешанную природу, а полосы  $\lambda_3$  (см. также рис. 4, *a, b*, рис. 5, *b*) относятся к оптическому поглощению одноэлектронновосстановленных пendants групп, поскольку для ПИ 3 не наблюдается поглощений в этой области во всем изученном диапазоне потенциалов (рис. 5, *a*).

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе изучены оптические свойства тонких полиимидных пленок, полученных методом центрифугирования из растворов амбиполярных полиимидов, в том числе содержащих электрохимически активные пendants группы на основе 9H-тиоксантен-9-она, его S-диоксидного производного и антрахинона. Показано, что оптические свойства пленок, в частности ширина запрещенной зоны, зависят от природы пendants групп. По данным эллипсометрии при введении пendants групп тиоксантенового ряда в структуру полиимидов ширина запрещенной зоны возрастает в среднем на 0.93 eV по сравнению с полиимидом без пendants группы и полиимидом, содер-

жащим антрахиноновую пendants группу. Поскольку известно, что окно памяти мемристора увеличивается с увеличением ширины запрещенной зоны, амбиполярные полиимиды с пendants группами тиоксантенового ряда, имеющие более высокие значения  $E_g$  из всего ряда изученных полиимидов, представляют интерес для создания мемристоров на их основе. Отметим, что модельное устройство резистивной памяти, изготовленное на основе ПИ 4 с антрахиноновой пendants группой и реализованное на ПГО-платформе, продемонстрировало WORM-поведение [12].

## Благодарности

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за помощь в проведении спектральных измерений электрохромных свойств полимеров.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № 0238-2021-0006.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] *Gritsenko V.A., Islamov D.R.* Physics of Dielectric Films: Charge Transport Mechanism and Physical Principles of Memory Devices. Novosibirsk: Parallel, 2017. 351 p.
- [2] *Nasyrov K.A., Gritsenko V.A.* // Physics Uspekhi. 2013. V. 56. P. 999.
- [3] *Frenkel J.* // Phys. Rev. 1938. V. 54. N 8. P. 647.
- [4] *Gismatulin A.A., Orlov O.M., Gritsenko V.A., Krasnikov G.Ya.* Chaos, Solitons, and Fractals. 2021. V. 142. P. 110458.
- [5] *Lin W.-P., Liu S.-J., Gong T., Zhao Q., Huang W.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 570.
- [6] *Ling Q.-D., Liaw D.-J., Zhu C., Chan D.S.-H., Kang E.-T., Neoh K.-G.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 917.
- [7] *Kim Y., Cook S., Choulis S.A., Nelso J., Durrant J.R., Bradley D.D.C.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 4812.
- [8] *Kim Y., Oh E., Choi D., Ha C.S.* // Nanotechnology. 2004. V. 15. P. 149.
- [9] *Liu Y., Zhou Z., Qu L., Zou B., Chen Z., Zhang Y., Liu S., Chi Z., Chena X., Xu J.* // Mater. Chem. Front. 2017. V. 1. P. 326.
- [10] *Heremans P., Gelinck G.H., Müller, Baeg K.J., Kim D.Y., Noh Y.Y.* // Chem. Mater. 2011. V. 23. P. 341.
- [11] *You N.H., Chueh C.C., Liu C.L., Ueda M., Chen W.C.* // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 4456.
- [12] *Hu Y.-C., Chen C.-J., Yen H.-J., Lin K.-Y., Yeh J.-M., Chenac W.-C., Liou G.-S.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 20394.

- [13] *Odintsov D.S., Shundrina I.K., Os'kina I.A., Oleynik I.V., Beckmann J., Shundrin L.A.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. P. 2243.
- [14] *Рыхлицкий С.В., Спесивцев Е.В., Швец В.А., Прокопьев В.Ю.* // Приборы и техника эксперимента. 2012. Т. 2. С. 161.
- [15] *Tompkins H., Irene E.A.* Handbook of Ellipsometry. William Andrew Publishing, Springer, 2005.
- [16] *Гриценко В.А., Кручинин В.Н., Просвирин И.П., Новиков Ю.Н., Чин А., Володин В.А.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 159. Вып. 5(11). С. 1003.  
doi 10.1134/S0044451019110166
- [17] *Vasilieva N.V., Irtegova I.G., Loskutov V.A., Shundrin L.A.* // Mendeleev Commun. 2013. V. 23. P. 334.
- [18] *Mazur S., Lugg P.S., Yarnitzky C.* // J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Technol. 1987. V. 134. N 2. P. 346.