

08,16

Эффекты резистивного переключения в пленках на основе нанокристаллов неорганических перовскитов $\text{CsPbBr}_3(\text{I}_3)$, сопряженного полимера РЗНТ и [60]PCBM

© М.К. Овезов, А.Н. Алешин

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

E-mail: strontiumx94@gmail.com, aleshin@transport.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 20 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 29 февраля 2024 г.

Принята к публикации 1 марта 2024 г.

Разработка надежных оптико-электронных мемристоров имеет решающее значение для успешного развития нейроморфных систем, однако существующие устройства страдают от неконтролируемой динамики миграции ионов, приводящей к непредсказуемым параметрам резистивного переключения. В настоящей работе были получены структуры с использованием нанокристаллов неорганических перовскитов — квантовых точек $\text{CsPbBr}_3(\text{I}_3)$, пленок сопряженного полимера поли(3-гексилтиофена) (РЗНТ) и производного фуллерена [60]PCBM. Были исследованы морфология и оптоэлектронные свойства полученных сэндвич-структур. Установлено, что при 300 К полученные образцы демонстрируют эффект памяти, заключающийся в переключении из высоко- в низкорезистивное состояние при подаче напряжения. Обсуждается природа наблюдаемого в таких структурах эффекта памяти, связанного с захватом носителей заряда ловушками, а также перспективы использования подобных материалов в нейроморфных интерфейсах и для изготовления ячеек памяти — мемристоров.

Ключевые слова: неорганические перовскиты, механизмы транспорта, резистивное переключение, мемристоры, проводящие полимеры.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57798.31

1. Введение

Развитие цифровых технологий ставит перед связанной с ними электронно-компонентной базой новые актуальные задачи. Стремительно эволюционирующие виртуальные экосистемы, связанные с интернетом, в частности, с интернетом вещей, требуют роста быстродействия приборов и устройств, в которые они интегрированы. Общепринятая на данный момент архитектура фон Неймана долгое время позволяла удовлетворить все возрастающий спрос на характеристики аппаратной базы, но развитие технологий выявляет накладываемые на нее ограничения [1–3]. Одним из главных подобных ограничений является разница в быстродействии между процессором и памятью компьютера, создающая дисбаланс при обмене данными между ними, что, в свою очередь, ограничивает скорость работы компьютера. Разработка надежных оптико-электронных мемристоров имеет решающее значение для успешного решения этой задачи с целью развития нейроморфных систем. В последние годы с целью улучшения характеристик мемристоров был значительно расширен диапазон материалов, используемых для их создания [4,5]. Были разработаны мемристоры на основе перовскитов [6], оксидов кремния (в основном SiO_2) [7], оксидов металлов [8], графена и его производных [9] и т.д. Большая часть таких материалов улучшает стабильность характеристик мемристоров, однако они содержат кислородные вакансии, ограничи-

вающие мемристорный эффект. Важным направлением исследований является использование в качестве мемристоров материалов не содержащих оксидов, таких как неорганические нанокристаллы перовскитов. Эффекты переключения в таких системах и влияние на них слоев полупроводниковых полимеров и производных фуллеренов в настоящее время изучены недостаточно.

В настоящей работе были получены сэндвич-структуры с использованием нанокристаллов (НК) неорганических перовскитов — квантовых точек — $\text{CsPbBr}_3(\text{I}_3)$, сопряженного полупроводникового полимера поли(3-гексилтиофена) (РЗНТ) и производного фуллерена [60]PCBM. Были исследованы морфология и оптоэлектронные свойства полученных структур. Установлено, что при 300 К полученные образцы демонстрируют эффект памяти, заключающийся в переключении структуры из высоко- в низкорезистивное состояние при подаче напряжения. Обсуждается природа наблюдаемого в таких структурах эффекта памяти, связанного с захватом носителей заряда ловушками, а также перспективы использования подобных материалов в нейроморфных интерфейсах.

2. Объекты и методы исследования

Исследуемые структуры были изготовлены путем нанесения соответствующих растворов на стеклянные

подложки с проводящими слоями оксида индия допированного оловом (ITO) шириной 5 mm. На слой ITO для согласования работ выхода дырочных слоев наносили слой проводящего полимера — поли(3,4-этилендиокситиофен) полистирол-сульфоната (PEDOT:PSS) (Sigma Aldrich) и затем высушивали при 60°C в течение 30 min. Пленки PEDOT:PSS наносились методом центрифугирования с использованием центрифуги Chemat Technology spin-coater KW-4A при скоростях 1000 rpm и 3500 rpm в течение 10 и 30 s соответственно. Слой НК CsPbBr₃(I₃) (детали синтеза НК были описаны ранее в [10]) наносились на PEDOT:PSS и высушивались в течение 10 min при температуре 100°C. Для более эффективного поглощения света структурой на слой НК наносили слои полупроводникового полимера P3HT и производного фуллерена [60]PCBM (оба — Sigma Aldrich), которые сушили в течение 10 min при температуре 60°C в инертном боксе в атмосфере азота. Полученные образцы перед измерениями хранились в вакуумном эксикаторе MB „SANPLATEC Corp.“. Строение молекул материалов, использованных в данной работе, а также структура исследованных в работе образцов представлены на рис. 1 и 2 соответственно. Морфология поверхности нанесенных слоев НК исследовалась с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи SOLVER P47 PRO NT-MDT. Фотолюминесценция (ФЛ) пленок НК CsPbI₃ и CsPbBr₃ возбуждалась ультрафиолетовым светодиодом LED UVTOP280TO39HS с длиной волны 285 nm.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) образцов измерялись в планарной геометрии по двухзондовой схеме при комнатной температуре в темноте и при освещении имитатором солнечного света с использованием автоматизированной измерительной установки на базе пикоамперметра Keithley 6487. Приложенное напряжение изменялось от -2 до 2 V с переменным шагом. Контакты к электродам ITO (PEDOT:PSS) крепили серебряной проволокой с использованием угольной пасты. Контакты к P3HT реализовали в виде прижимных медных электродов.

3. Результаты и обсуждение

Результаты АСМ-исследований морфологии пленок НК CsPbBr₃, нанесенных на *c*-Si подложку, представленные на рис. 3, указывают на наличие у образцов развитой поверхности с относительно неоднородной морфологией. Как видно из рис. 3, в исследованных пленках наблюдаются глобулы, состоящие из массивов НК CsPbBr₃, с ярко выраженными границами, при этом средний диаметр зерен варьируется в пределах ~ 500–700 nm, а их высота составляет ~ 60–80 nm. Исследуемые пленки НК CsPbBr₃ характеризуются значительной шероховатостью (Root Mean Square, *Rq*), которая в поле 2 × 2 μm составила *Rq* ~ 33.6 nm (Average Roughness = 26.7 nm) (рис. 3, *b, c*).

Спектры поглощения и ФЛ пленок НК CsPbBr₃ и НК CsPbI₃, а также пленок P3HT и [60]PCBM показаны

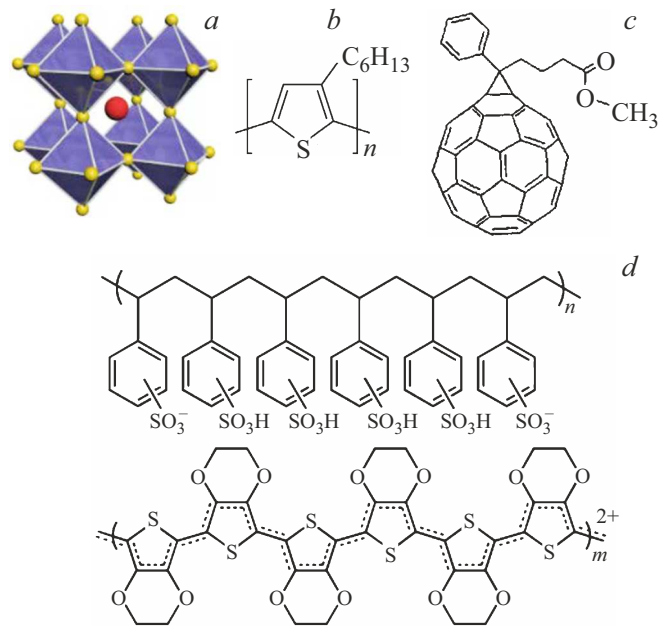


Рис. 1. Структурная формула *a*) CsPbX₃, где X — I, Br, *b*) P3HT, *c*) [60]PCBM, *g*) PEDOT:PSS.

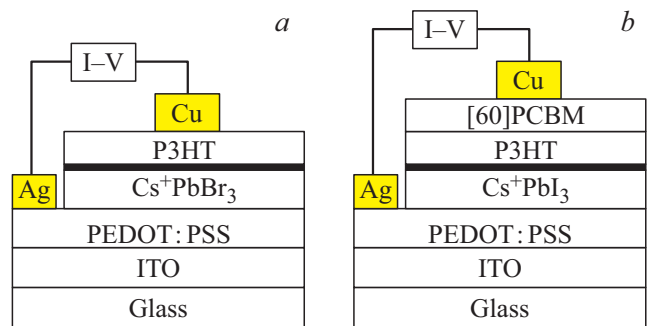


Рис. 2. Структура исследованных структур.

на рис. 4, *a* и *b* соответственно. Как видно из рис. 4, *a*, край поглощения и максимум ФЛ пленок НК CsPbBr₃ и НК CsPbI₃ соответствуют длине волны 510 nm и 680 nm, соответственно, а край поглощения пленки P3HT — 640 nm. Таким образом, НК CsPbBr₃ поглощают свет в диапазоне около 500 nm, в то время как край поглощения НК CsPbI₃ смещен в красную область спектра (680–690 nm). Использование пленок P3HT и [60]PCBM также позволяет сместить край поглощения всей структуры в более длинноволновую область и расширить спектральный диапазон поглощения. Аналогичный эффект в отношении пленок металлорганических перовскитов широко используется при изготовлении солнечных элементов.

На рис. 5, *a, b* представлены ВАХ структуры на основе НК CsPbBr₃ и пленки P3HT: ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃/P3HT/Cu. Структура демонстрирует ярко выраженные диодные свойства с отношением токов при прямом и обратном смещении, достигающим четырех

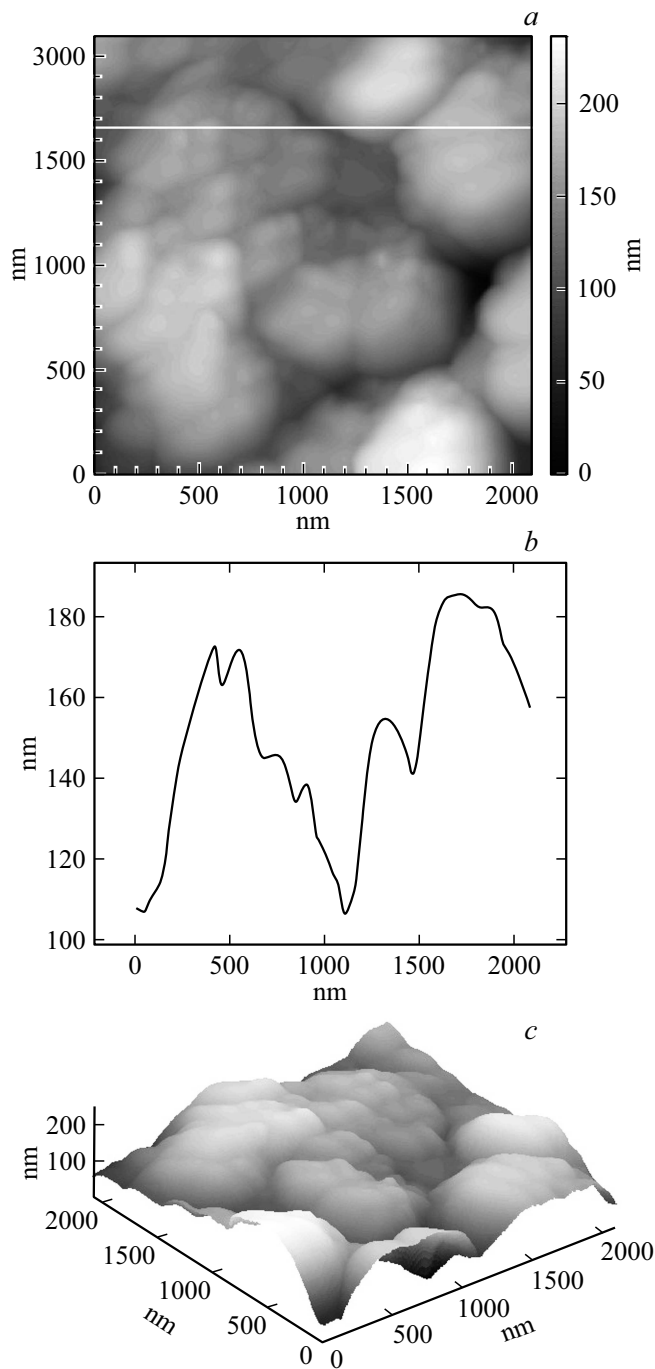


Рис. 3. Результаты АСМ-исследований морфологии пленок НК CsPbBr₃, нанесенных на *c*-Si.

порядков, а также эффект резистивного переключения, наблюдающийся при подаче прямого смещения $\sim 0.2\text{--}0.3\text{ V}$. Наблюдается наличие обратного переключения при уменьшении напряжения, при этом эффект переключения более ярко выражен при последующих проходах, как показано на рис. 5, *b*, а ВАХ до и после переключения носит омический характер, что согласуется с результатами предыдущих исследований [11]. Наблюдаемый характер ВАХ, во многом аналогичен ВАХ пленок

металлоорганических перовскитов [11,12], что с учетом их воспроизводимости, делает исследуемые структуры перспективными с точки зрения их использования в мемристорных и RRAM — приборных структурах.

Типичная ВАХ композитной пленки ИТО/PEDOT:PSS/CsPbI₃/PЗНТ/[60]PCBM/Cu представлена на рис. 6, *a, b*. Эффект переключения из низкопроводящего в высокопроводящее состояние в этих образцах происходит при подаче на электроды смещения порядка $0.9\text{--}1\text{ V}$ при освещении имитатором солнечного света. Стоит отметить, что как до, так и после переключения, ВАХ подчиняются омическому закону, при этом отношение тока в высоко- и низкопроводящих состояниях отличалось в $150\text{--}200$ раз. Образцы оставались в фотоиндуцированном переключенном состоянии до тех пор, пока на них действовало смещение, при подаче обратного смещения переключение не наблюдалось, при этом образцы демонстрировали диодные свойства с отношением токов при прямом и обратном смещении, равным 10.

На рис. 7, *a, b* представлены диаграммы энергетических уровней сэндвич-структур ИТО/PEDOT:PSS/CsPbBr₃/PЗНТ/Cu (*a*) и ИТО/PEDOT:PSS/CsPbI₃/PЗНТ/[60]PCBM/Cu (*b*). Рассматриваемые структуры поглоща-

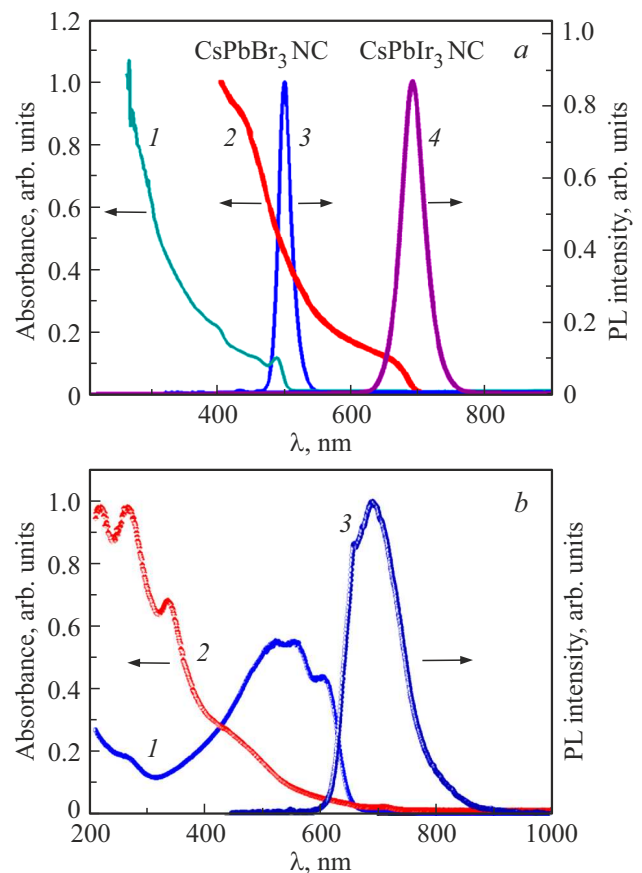


Рис. 4. *a*) Спектры поглощения чистых пленок НК CsPbBr₃ (линия 1), и НК CsPbI₃ (линия 2) на кварцевых подложках; спектры ФЛ чистых НК CsPbBr₃ (линия 3) и НК CsPbI₃ (линия 4); *b*) Спектры поглощения (1, 2) и ФЛ (3) пленок: PЗНТ (1, 3) и [60]PCBM (2) соответственно.

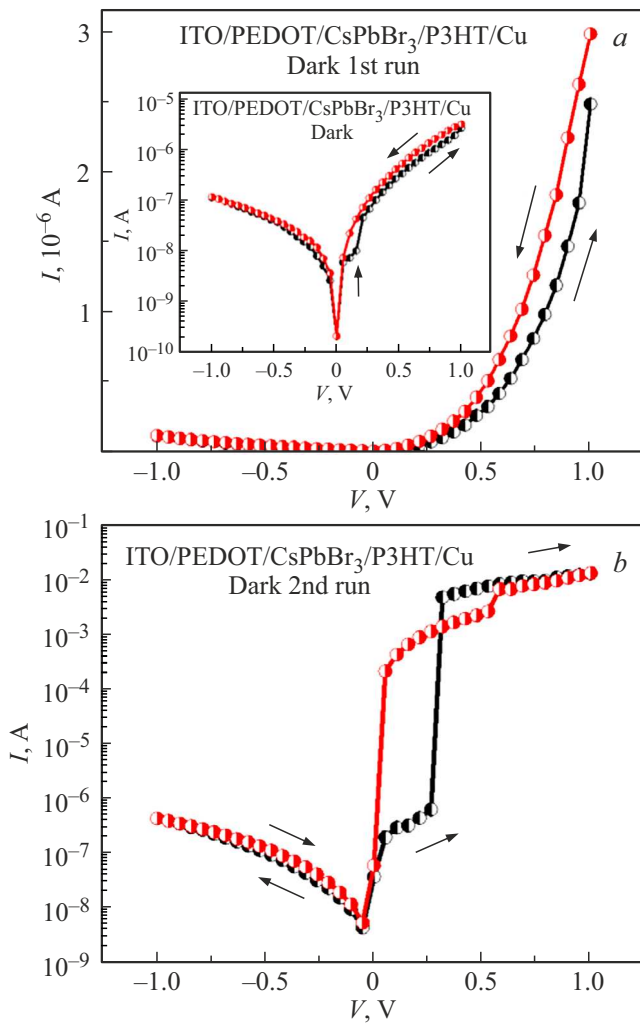


Рис. 5. ВАХ структуры ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃/P3HT/Cu, измеренные в темноте, в прямом и полулогарифмическом масштабе, при первом (а) и втором (б) проходе.

ют фотоны, а затем после диссоциации экситонов на границах раздела P3HT/CsPbBr₃(I₃) генерируются свободные носители. Следовательно, встроенное электрическое поле на интерфейсах, индуцированное накопленными электронами, приводит к хорошей фоточувствительности образцов при облучении имитатором солнечного света.

Таким образом, эффект резистивного переключения наблюдается не только в структурах на основе пленок металлорганических перовскитов [11,12], но и в сэндвич-структурах на основе НК неорганических перовскитов — CsPbBr₃(I₃) и полупроводникового полимера P3HT — как в темноте, так и при освещении.

Феномен памяти в подобных материалах можно объяснить захватом и последующим освобождением заряда ловушками. Возможности оптического программирования позволяют мемристорам в обоих исследованиях моделировать синаптическую пластичность при световой стимуляции, что обеспечивает экономически

эффективное направление для создания искусственных синаптических устройств с фотоэлектрическими операциями в области проектирования архитектуры памяти с использованием НК. В последнее время большое внимание привлекают реконфигурируемые устройства, которые могут переключаться между энергозависимыми и энергонезависимыми состояниями [12,13]. В 2022 г. были продемонстрированы реконфигурируемые мемристоры [14], которые реализовали переключение между диффузионным/летучим и дрейфовым/энергонезависимым режимами при сохранении высокой производительности.

Устройства на основе тонких пленок перовскитных НК имеют более широкую запрещенную зону и более высокую стабильность, чем 3D-пленки галогенидных перовскитов из-за подавления миграции ионов Cs и галогенов. Эти свойства делают их подходящими для мемристорных приложений, требующих настраиваемых состояний проводимости, низкого энергопотребления и быстрого отклика. Недавно нами был предложен особый механизм резистивного переключения в мемристорах на

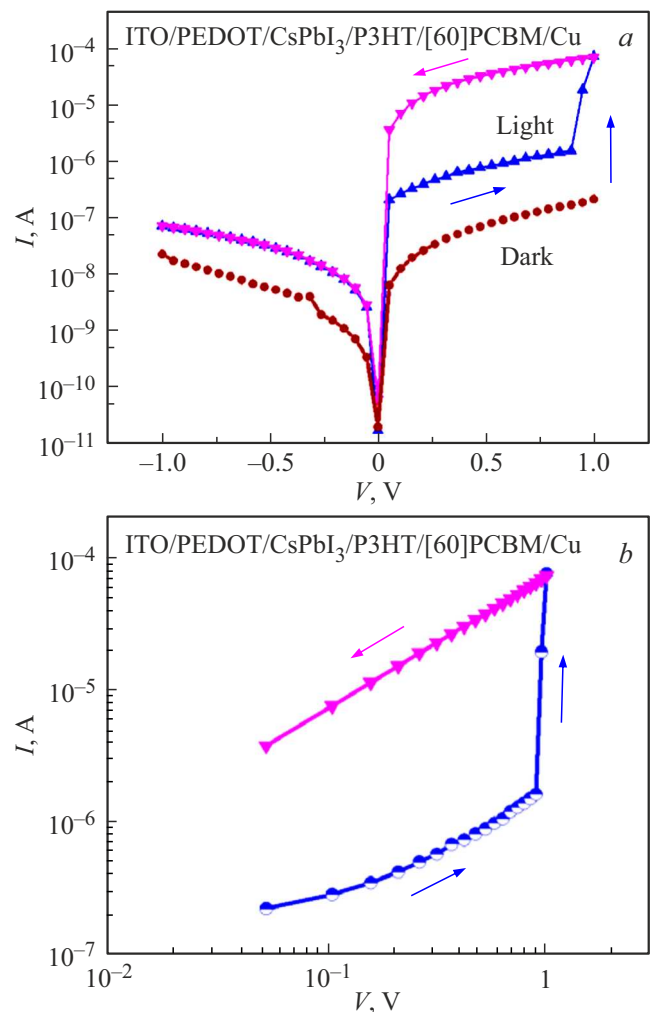


Рис. 6. ВАХ структуры ITO/PEDOT:PSS/CsPbI₃/P3HT/[60]PCBM/Cu, измеренные в темноте и при освещении, в полулогарифмическом (а) и двойном логарифмическом (б) масштабе.

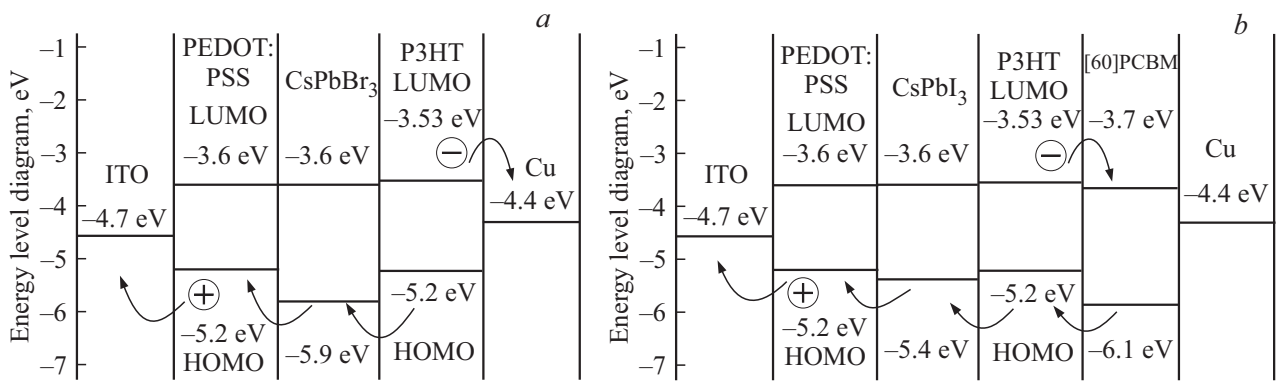


Рис. 7. Зонные диаграммы структур ITO/PEDOT:PSS/CsPbBr₃/P3HT/Cu (a) и ITO/PEDOT:PSS/CsPbI₃/P3HT/[60]PCBM/Cu (b).

основе металлоорганических перовскитов, связанный с разбиением объема пленки на вихревые движения ионов и вакансий типа ячеек Бенара [15]. Было показано, что такие ячейки могут быть этапом подготовки объема галогенидных перовскитов к разбиению на множество близкорасположенных проволочек, образованных нейтральными вакансиями галогена и обеспечивающих электронную проводимость зазора, наряду с ионной. На наш взгляд указанный механизм также может проявляться в исследованных в этой работе структурах.

В то же время следует отметить, что структуры на основе НК галогенидных перовскитов также сталкиваются с определенными проблемами, такими как структурная сложность и наличие барьеров для переноса носителей. Поэтому необходимы дополнительные исследования для оптимизации их характеристик и преодоления ограничений для мемристорных приложений.

4. Заключение

В работе получены сэндвич-структуры с использованием перовскитных НК CsPbBr₃(I₃), сопряженного полимера P3HT и производного фуллера [60]PCBM. Исследованы морфология и оптоэлектронные свойства полученных структур. Установлено, что при 300 К полученные структуры демонстрируют эффект памяти, заключающийся в переключении из высоко- в низкорезистивное состояние при подаче смещения и при освещении, при этом наблюдается изменение тока на 2 порядка для образцов, полученных с использованием [60]PCBM и на 4 порядка для образцов без него. Природа наблюдаемого в таких структурах эффекта памяти связана с захватом носителей заряда ловушками. Исследованные материалы перспективны для использования в нейроморфных интерфейсах.

Благодарности

Авторы благодарны И.П. Щербакову и В.Н. Петрову за помощь в исследовании фотолюминесценции и АСМ соответственно, а также А.О. Белорусу — за помощь в синтезе НК неорганических перовскитов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Q. Li, T. Li, Y. Zhang, Y. Yu, Z. Chen, L. Jin, Y. Li, Y. Yang, H. Zhao, J. Li, J. Yao. *Org. Electron.* **77**, 105461 (2020).
- [2] Z. Hao, H. Wang, S. Jiang, J. Qian, X. Xu, Y. Li, M. Pei, B. Zhang, J. Guo, H. Zhao, J. Chen, Y. Tong, J. Wang, X. Wang, Y. Shi, Y. Li. *Adv. Sci.* **9**, 2103494 (2022).
- [3] T.Y. Wang, J.L. Meng, Z.Y. He, L. Chen, H. Zhu, Q.Q. Sun, S.J. Ding, P. Zhou, D.W. Zhang. *Adv. Sci.* **7**, 1903480 (2020).
- [4] S. Liu, J. Zeng, Q. Chen, G. Liu. *Front. Phys.* **19**, 23501 (2024).
- [5] Y.N. Zhong, T. Wang, X. Gao, J.L. Xu, S.D. Wang. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1800854 (2018).
- [6] N.A. Tulina, I.Y. Borisenko, V.V. Sirotkin. *Phys. Lett. A* **372**, 6681 (2008).
- [7] Z. Ma, J. Ge, W. Chen, X. Cao, S. Diao, Z. Liu, S. Pan. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 21207 (2022).
- [8] V. Mikheev, A. Chouprik, Y. Lebedinskii, S. Zarubin, A.M. Markeev, A.V. Zenkevich, D. Negrov, *Nanotechnology* **31**, 215205 (2020).
- [9] Z. Shen, C. Zhao, Y. Qi, I.Z. Mitrovic, L. Yang, J. Wen, Y. Huang, P. Li, C. Zhao. *Micromachines* **11**, 341 (2020).
- [10] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, O.P. Chikalova-Luzina, L.B. Matyushkin, M.K. Ovezov, A.M. Ershova, I.N. Trapeznikova, V.N. Petrov. *Synthetic Met.* **260**, 116291 (2020).
- [11] A.N. Aleshin. *Nanobiotechnology Rep.* **17**, 873 (2022).
- [12] G.V. Nenashev, A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov. *Solid State Commun.* **348–349**, 114768 (2022).
- [13] T.K. Su, W.K. Cheng, C.Y. Chen, W.C. Wang, Y.T. Chuang, G.H. Tan, H.C. Lin, C.H. Hou, C.M. Liu, Y.C. Chang, J.J. Shyue, K.C. Wu, H.W. Lin. *ACS Nano* **16**, 12979 (2022).
- [14] R.A. John, Y. Demirag, Y. Shynkarenko, Y. Berezovska, N. Ohannessian, M. Payvand, P. Zeng, M.I. Bodnarchuk, F. Krumeich, G. Kara, I. Shorubalko, M.V. Nair, G.A. Cooke, T. Lippert, G. Indiveri, M.V. Kovalenko. *Nature Commun.* **13**, 2074 (2022).
- [15] Н.И. Алексеев, А.Н. Алешин. *ФТТ* **66**, 377 (2024).

Редактор К.В. Емцев