

06:07

## **Эффект зарядовой памяти в композиционных структурах на основе полистирола**

© И.А. Белогорохов, Л.И. Белогорохова, М.С. Котова, М.А. Дронов

Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности „Гиредмет“, Москва  
E-mail: juggwerty@mail.ru

*Поступило в Редакцию 28 января 2016 г.*

Показано, что добавление светочувствительных частиц в полистирольную матрицу позволяет контролировать процессы резистивного переключения напряжения в композиционном материале при участии фотоиндуцированных переходов между состояниями с различной проводимостью. Отмеченную особенность полимерных композиционных материалов на основе полистирола и гетероциклов можно объяснить в рамках модели накопления заряда и модели проводящих каналов.

Замена для обычного транзистора может прийти на современный рынок к концу этого десятилетия, и это будет событие, которое провозгласит радикально новый дизайн традиционных компьютерных архитектур. Новый элемент микроэлектроники, приход которого так ожидают, — многофункциональный элемент резистивной памяти. Проблема создания резистивной памяти является предметом долгих исследований в течение последних шести лет, и результаты разработок в данной области станут основным строительным блоком для множества новых устройств: от датчиков и чипов памяти, встроенных в „Интернет вещи“ до гигантских компьютеров, используемых для больших научных операций. В данном направлении органические материалы часто рассматриваются как перспективный вариант для устройств резистивной памяти в связи с простой и дешевой технологией изготовления и возможности производить гибкие электронные устройства [1–4]. Но несмотря на обширные экспериментальные исследования, надежной теории, объясняющей эффект переключения, не было разработано до сих пор. Это объясняет тот факт, что на рынке современных технологий

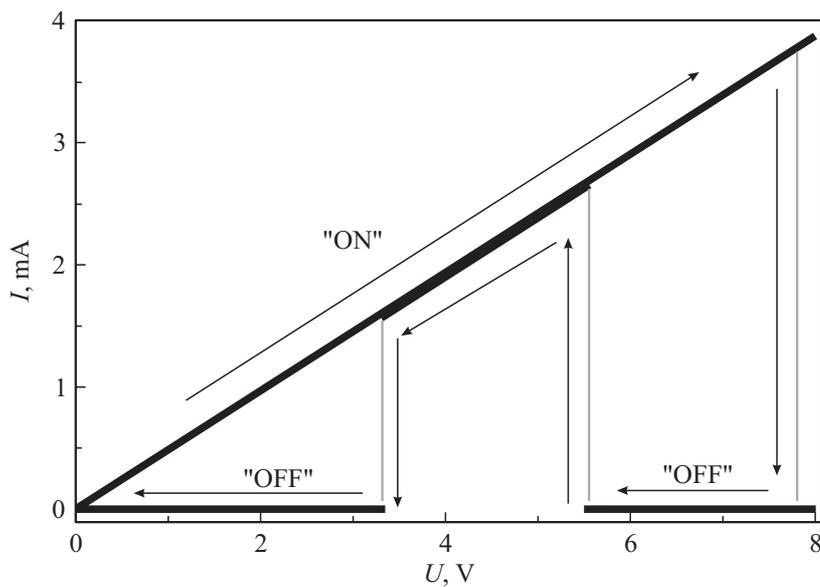
отсутствует материал или устройство с параметрами, привлекательными для технологических задач [4–8].

В связи с этим основная цель представленной работы состоит в исследовании эффекта зарядовой памяти в композиционных материалах на основе полистирола.

Полистирол (ПС) и поливинилхлорид (ПВХ) использовались как матрица элементов композиционного материала, так как они широко используются в качестве основных термопластов и демонстрируют хорошие диэлектрические свойства. Принцип построения элемента памяти заключен в добавлении определенных примесей в исходную полимерную матрицу. Указанный способ был описан в работах [9–11], где было показано, что введение наночастиц металлов или металлического слоя играет важную роль в наблюдении переключения проводимости в композиционном материале.

Для приготовления композиционных материалов в данной работе использовался метод ламинирования — литье с нижним слоем в расплавленном состоянии с приложением давления на верхнем слое. Тетрагидрофуран (ТГФ) был использован в качестве растворителя для приготовления растворов ПС и поливинилхлорида ПВХ. В качестве легирующей примеси были использованы цинковые, алюминиевые и серебряные гранулы с характерным размером от 1 до 5  $\mu\text{m}$ . Фталоцианин никеля и фталоцианин хлорида алюминия применялись в качестве фоточувствительных примесей. Результаты измерений 4-точечным методом на серии образцов показали вклад контактов менее 0.1%, что ниже, чем погрешность проводимых измерений. Толщины образцов определялись с помощью оптического микроскопа. Транспортные характеристики структур измерялись с использованием пикоомметра Keithley как в импульсном режиме, так и в режиме постоянного тока. Временные и электрические измерения были проведены с использованием генератора сигнала AFG3021B Tektronix в импульсном режиме и цифрового осциллографа Tektronix DPO 3054.

Эффект резистивного переключения заключается в возможности перехода образца между состояниями с различными сопротивлениями. Как правило, различают два состояния: с высоким и низким сопротивлением. Состояние с высоким сопротивлением обычно принимают за логический ноль или состояние „OFF“, а состояние с низким сопротивлением — за логическую единицу или состояние „ON“. Сохранение информации в памяти соответствует переходу образца из состояния 0

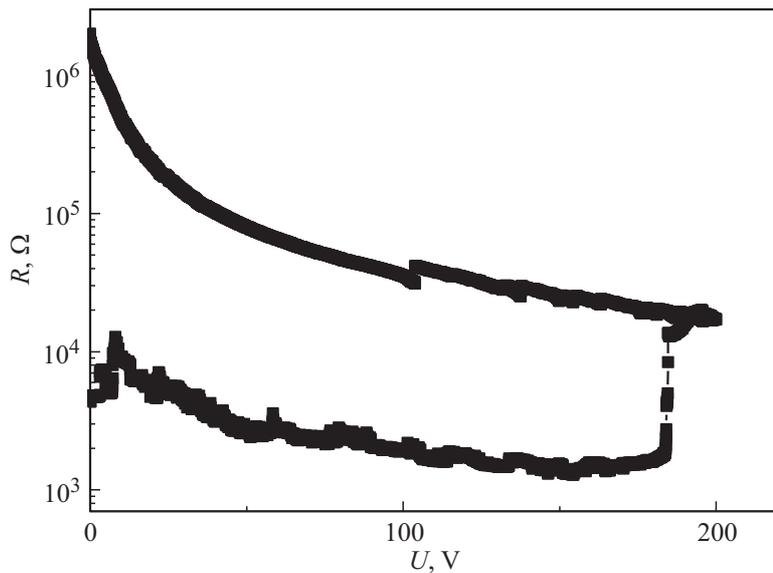


**Рис. 1.** Вольт-амперная характеристика образца из полистирола с частицами цинка с демонстрацией возможности управления переключениями.

в 1. Считывание информации — определение текущего состояния, а удаление информации — переключение ячейки памяти из состояния 1 в 0. В композиционных материалах на основе полистирола резистивное переключение может быть получено при напряжениях ниже 10 В, что является типичным показателем работы элемента памяти.

Переключения из состояний с разными значениями сопротивления для исследуемых образцов композиционных материалов представлены на рис. 1.

Стоит отметить, что бистабильность, т.е. переключение только между двумя резистивными состояниями, не свойство примеси материала, но результат сочетания свойств материала с режимами работы. Определим для данного материала минимальное напряжение ( $V_{\min}$ ) работы как напряжение, необходимое для переключения устройства из состояния „OFF“ в состояние „ON“. Согласно литературным данным, для композиционных систем на основе ПС оптимальное напряжение



**Рис. 2.** Зависимость сопротивления композитного образца на основе полистирола с добавками фталоцианинов.

работы резистивного элемента памяти оценивается как  $V_{\min}\Delta$ , где  $\Delta$  — числовая характеристика материала, изменяющаяся в диапазоне 2–5. Соотношение коммутации не только отражает свойство материала, но и зависит от режима работы. С различных образцов в различных режимах работы нами получено соотношение сопротивления „OFF“-состояний / „ON“-состояний в диапазоне от 10 до 10<sup>8</sup>. При данных условиях эксплуатации резистивный элемент памяти из композиционного материала на основе ПС может выдерживать до 10<sup>7</sup> актов переключения, что для компонентов органической электроники является максимальным значением. Для проверки стабильности работы резистивной памяти исследуемые образцы выдерживались 12 месяцев в условиях открытой атмосферы при комнатной температуре (рис. 2). В течение данного времени не было достигнуто никаких изменений в значении сопротивления как в проводящем, так и в изолирующем состоянии. Кривые на рис. 2 показывают, что мгновенный отклик образца, выдержанного в атмосферных условиях, на приложенное электрическое поле

зависит как от текущего состояния, так и от характеристик системы на интервале времени, во многом определяемых предшествующими воздействиями приложенного поля. Переходы между состояниями с разным значением сопротивления также наблюдаются в ПС-материалах в достаточно широком диапазоне температур от жидкого гелия до 80°С. Образцы, содержащие фоточувствительные примеси, также реагировали на внешнее воздействие световым пучком. При освещении напряжение переключения может быть значительно уменьшено для обоих „OFF“- и „ON“-состояний (рис. 3).

Причем переходы между состояниями с разным значением сопротивления могут быть индуцированы как при воздействии электромагнитным излучением видимого диапазона, так и источником возбуждения с определенной длиной волны. Оценки временного интервала перехода между состояниями с разной величиной сопротивления показали, что время переключения в исследуемых образцах достигает  $10^{-3}$  с (рис. 3).

Существует несколько теорий, объясняющих механизмы резистивных переключений между состояниями, в том числе: возникновение металлических или углеродных проводящих каналов [12–14], туннелирование носителей зарядов между электродами [15], накопление заряда на металлических частицах или других примесях в органических материалах [16]. Так, омический характер проводимости в низкоомном состоянии и ее слабая зависимость от температуры соответствуют модели возникновения проводящих каналов между электродами. Для объяснения наблюдаемых эффектов можно использовать подходы, применяемые для сильнолегированных сопряженных полимеров. Это теории слабой локализации [17] и электрон-электронного взаимодействия [17]. Упомянутые приближения характерны для разупорядоченных металлов и переходов металл–диэлектрик. В композитном материале могут присутствовать металлические гранулы в качестве одной из эффективных добавок, усиливающих эффективность переключений. В композитных материалах, состоящих из двух и более компонентов, транспортные свойства определяются в основном макроскопическими неоднородностями и гетерограницу между образующими композит фракциями можно описывать в терминах перколяции между островками с разными размерами и геометрией [18–20]. Но такая модель тоже имеет свои ограничения. Поэтому, для того чтобы модели слабой локализации и перколяционная модель могли достаточно точно описывать процессы переноса носителей заряда в композитных материалах, предложен метод уменьшения размеров проводящих островков вплоть

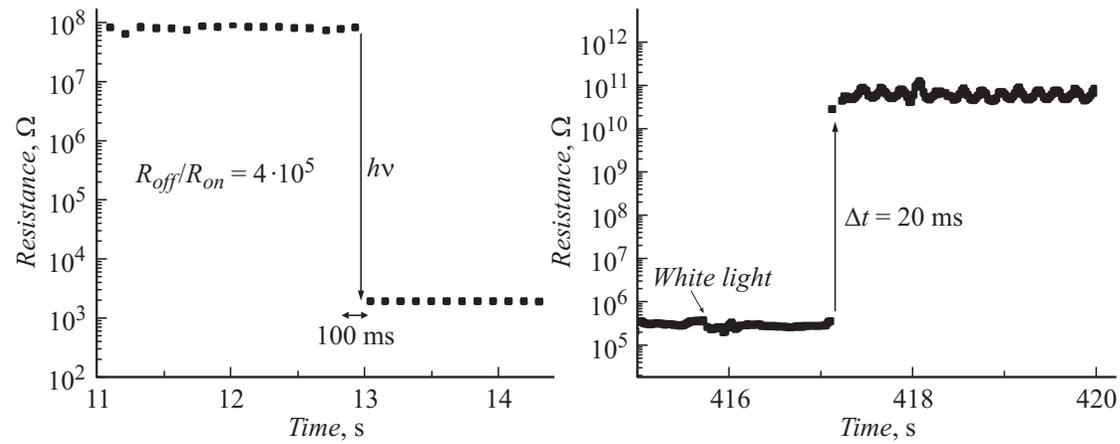


Рис. 3. Механизмы переключения в композиционном материале.

до единиц нанометров. В приближении наноостровков и нанограниц возможно объяснить некоторые транспортные процессы в композитном материале, когда наблюдается несколько квазистабильных состояний. Единственная слабость данного подхода состоит в том, что для каждого из квазистабильных состояний нужно вводить свой размерный показатель проводимости, значение которого рассчитывается строго исходя из параметров входящих в композит добавок и механизмов взаимодействия между добавками. В настоящей работе использовались композитные материалы двухкомпонентного состава. Полученные результаты показывают, что введение в полимерную матрицу металлических частиц или молекул фталоцианина может только усилить или ослабить эффективность процесса, однако сам эффект переключения в полимерных композитных материалах — явление достаточно воспроизводимое. При этом в образцах на основе ПС и частиц металла амплитуда переключения (разница между проводящим и непроводящим состоянием) составляет шесть порядков ( $10^8$ ), что для эффекта переключения и элемента памяти является рекордным показателем эффективности.

Подводя итог, можно сделать вывод, что модель проводящих каналов является наиболее адекватной для описания резистивных переключений в полимерных композиционных материалах.

Также в данной работе показано наличие резистивных переключений в композиционных материалах на основе полистирола. Показано, что композиционные образцы на основе полистирола могут быть использованы как основа для создания элемента памяти.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“ (номер соглашения о предоставлении субсидии 14.576.21.0029, уникальный код проекта RFMEF1BVB 14 X 0229). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-32-70017 „МОЛ\_а\_мос“.

## Список литературы

- [1] *Carchano H., Lacoste R., Segui Y.* // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 19. N 10. P. 414–415.
- [2] *Pender L.F., Fleming R.J.* // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. N 8. P. 3426–3431.
- [3] *Prime D., Paul S.* // Phil. Trans. R. Soc. A. 2009. V. 367. N 1905. P. 4141–4157.

- [4] *Scott J.C., Bozano L.D.* // *Adv. Matter.* 2007. V. 19. P. 1452–1463.
- [5] *Ielmini D., Bruchhaus R., Waser R.* // *Phase Transitions.* 2011. V. 84. P. 570–602.
- [6] *Valov I.* // *ChemElectroChem.* 2014. V. 1. P. 26–36.
- [7] *Valov I., Waser R., Jameson J.R., Kozicki M.N.* // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. N 24. P. 254003 (1–2).
- [8] *Pearson C., Bowen L., Lee M.-W.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. P. 213 301.
- [9] *Bozano L.D., Kean B.W., Beinhoff M.* et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. N 12. P. 1933–1939.
- [10] *Dronov M., Belogorohov I., Khokhlov D.* // *MRS Proceedings.* 2011. V. 1337. mrss11–1337–q05–07.
- [11] *Hino T., Hasegawa T., Tanaka H.* et al. // *Nanotechnology.* 2013. V. 24. N 38. P. 384 006–384 013.
- [12] *Nikitenko V.R.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 153 307.
- [13] *Лачинов А.Н., Жданов Э.Р., Рахмеев Р.Г.* и др. // *ФТТ.* 2010. Т. 52. В. 1. С. 181–186.
- [14] *Тамеев А.Р.* и др. // *ФТТ.* 2011 Т. 53. В. 1 С. 182–186.
- [15] *Аверкиев Н.С., Закревский В.А., Рожанский И.В., Сударь Н.Т.* // *ФТТ.* 2009. Т. 51. В. 5. С. 862–868.
- [16] *Дементьев П.А., Дунаевский М.С., Алешин А.Н.* и др. // *ФТТ.* 2014. Т. 56. В. 5. С. 1015–1018.
- [17] *Ларкин А.И.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1980. Т. 31. С. 239–243.
- [18] *Dearnaley G., Morgan D.V., Stoneham A.M.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1970. V. 4. P. 593–612.
- [19] *Dearnaley G., Stoneham A.M., Morgan D.V.* // *Rep. Prog. Phys.* 1970. V. 33. P. 1129–1192.
- [20] *Quyng J., Chu C.-W., Sieves D., Yang Y.* // *Appl. Phys Lett.* 2005. V. 86. P. 123 507 (1–3).