

Эффекты переключения в композитных пленках на основе сопряженного полимера — полифлуорена и наночастиц ZnO

© Е.Л. Александрова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Константинова, А.Н. Алешин

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

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 июня 2009 г.)

Исследованы *S*- и *N*-образные вольт-амперные характеристики (ВАХ) композитных пленок на основе сопряженного полимера полифлуорена и наночастиц ZnO, нанесенных на Al- и In₂O₃/SnO₂-электроды, как с промежуточным подслоем из проводящего полимера PEDT/PSS, так и без него. Обнаруженные различия ВАХ таких структур (*N*- и *S*-типа соответственно) объяснены с точки зрения модели электронно-теплого переключения с учетом структурных и электрических свойств PEDT/PSS, обеспечивающего как ориентацию молекул полимера, так и туннелирование носителей заряда, что вызывает повышение проводимости. Протекание тока в такой структуре приводит к повышению температуры проводящих каналов, при достижении определенных значений температуры проводимость каналов падает вследствие нарушения ориентации молекул полимера, что обуславливает *N*-образный вид ВАХ.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований ПРАН № 18 (направление „Фундаментальные принципы создания и исследования новых веществ и материалов для молекулярной электроники и спинтроники“).

1. Введение

Эффекты переключения и памяти в композитных пленках, состоящих из проводящих сопряженных полимеров и неорганических наночастиц, совмещающих высокую технологичность полимеров и уникальные электрические свойства неорганических полупроводников, вызывают большой интерес в связи с разработкой на их основе недорогих и технологических ячеек памяти [1–4]. Композитные материалы на основе таких полимеров, как производные тиофена, фениленвинилена, карбазола, флуорена и т.д., и наночастиц ZnO [5,6], а также молекул фуллерена [7], обладающих сильными акцепторными свойствами, характеризуются эффектами памяти, связанными с эффектами переключения. Одним из таких эффектов является переход композитной пленки из низкопроводящего в высокопроводящее состояние, сопровождаемый изменением величины сопротивления на несколько порядков [8]. Усиление этого эффекта достигается введением дополнительного слоя полимерного комплекса PEDT/PSS [1,9–11]. При этом в композитных многослойных структурах наблюдаются особенности в поведении вольт-амперных характеристик (ВАХ), такие как гистерезис ВАХ [1–8] и отрицательное дифференциальное сопротивление [3,4]. Несмотря на проведенные в последние годы интенсивные исследования свойств таких композитных многослойных структур, механизм переноса носителей заряда в них остается недостаточно изученным. В частности, не выяснен механизм захвата носителей, их удержания и эмиссии из локализованных состояний, определяющий параметры эффектов переключения и памяти в полимерных и композитных пленках; также не до конца выяснена роль промежуточного слоя полимерного комплекса PEDT/PSS.

Целью работы являлось исследование природы эффектов переключения в композитных пленках, состоящих из сопряженного полимера полифлуорена (PFO), широко применяемого в последнее время в органической электронике, и неорганических наночастиц ZnO.

2. Образцы и методика исследований

В работе исследованы электрофизические свойства композитных пленок, состоящих из сопряженного полимера — полифлуорена poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorens-2,7-diy] (PFO) и неорганических наночастиц ZnO, нанесенных на подложки с контактами из Al и In₂O₃/SnO₂ (ITO). В ряде случаев на контактный слой наносилась пленка термохромного проводящего полимерно-комплекс на основе производных тиофена — poly(3,4-ethyenedioxthiophene)-poly(4-styrenesulphonate) (PEDT/PSS). Сопряженный полимер PFO и наночастицы ZnO были приобретены у фирмы Sigma-Aldrich. Диаметр наночастиц ZnO составлял 50–70 nm. Химическая структура исследованных полимеров и полимерных комплексов показана на рис. 1. В процессе изготовления композитных структур PFO растворяли в хлороформе, в котором также приготавливался коллоидный раствор ZnO-частиц. Полученные растворы перемешивались с помощью ультразвуковой мешалки и наносились на стеклянные или кремниевые (Si со слоем SiO₂) подложки с термически напыленными Al- или ITO-электродами. Композитные слои наносили методом центрифугирования на установке Chemat Technology Spin-Coater KW-4A из 20% раствора полимера в хлороформе и затем высушивали при 100°C в атмосфере азота в течение 10 min. Толщина слоев составляла 0.2–0.4 μm. Соотношение концентраций PFO

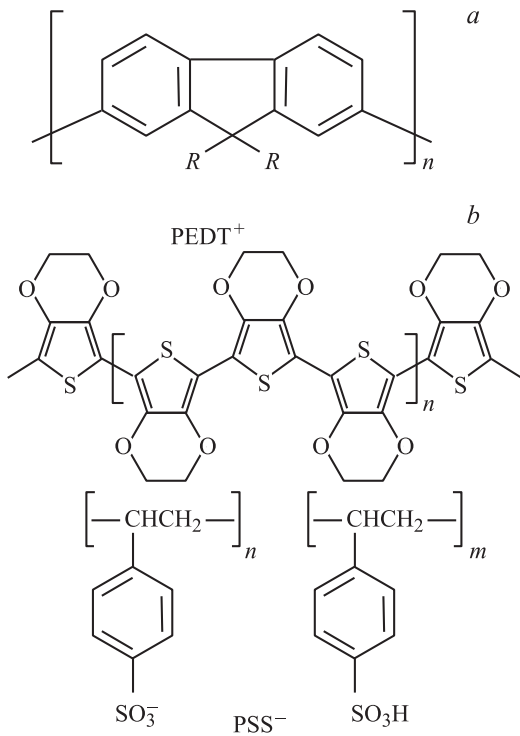


Рис. 1. Структура полимера PFO (a) и комплекса PEDT/PSS (b).

и наночастиц ZnO в исследованных композитных слоях составляло $\sim 1:2$.

Измерения ВАХ композитных слоев проводились при 300 К в вертикальной геометрии при приложении к электродам импульсного напряжения пилообразной формы. Напряжение подавались на образец и соединенное с ним последовательно сопротивление нагрузки, составляющее 1–15 к Ω . Величина тока определялась с помощью двухлучевого осциллографа PS500 по напряжению на нагрузке, а напряжение на образце — как разница поданного напряжения и напряжения на нагрузке. Длительность импульсов составляла около 1 мс. На тонких слоях одним из электродов служил слой Al или ITO, в качестве материала второго электрода использовался графит, площадь графитового электрода составляла $\sim 10^{-4}$ см 2 . Структура образцов показана на вставках к рис. 2.

3. Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 2, a, вид ВАХ композитной структуры C/PFO–ZnO/Al/glass имеет S-образной вид и при пороговом напряжении 4–5 В происходит переход из высокоомного (ВО) состояния в низкоомное (НО) состояние. При уменьшении напряжения наблюдается гистерезис ВАХ, т.е. образец не возвращается в ВО-состояние. Вид ВАХ композитной двухслойной пленки C/PFO–ZnO/PEDT–PSS/ITO/glass (рис. 2, b, c) отличен от рассмотренного выше вида ВАХ композитных пленок C/PFO–ZnO/Al/glass. Как видно из

рис. 2, b, c, ВАХ такой структуры — N-образный — при подаче на ITO-электрод как положительного, так и отрицательного напряжения, причем в первом случае наблюдается уменьшение тока на порядок при напряжении $V \sim 8$ В. Такое поведение ВАХ (снижение тока при $V \sim 6$ В) коррелирует с характером ВАХ, обнаруженным нами ранее для аналогичных двухслойных структур при измерении на постоянном токе [5] и, очевидно, связан со свойствами слоя PEDT/PSS [12].

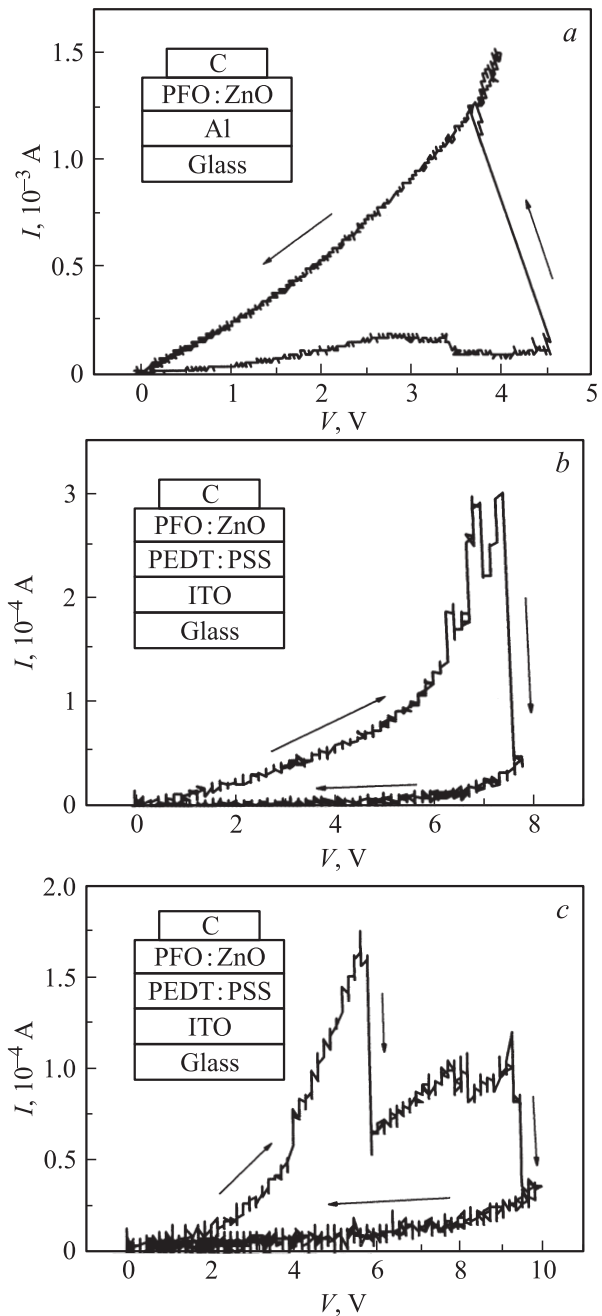


Рис. 2. ВАХ полимерных пленок C/PFO–ZnO/Al/glass (a) и C/PFO–ZnO/PEDT–PSS/ITO/glass (b, c) при подаче на слой ITO/glass положительного (b) и отрицательного (c) потенциала.

Неустойчивость тока с *S*-образной ВАХ по своим характеристикам сходна с эффектом переключения, который впервые наблюдался в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) [13,14], а затем в полимерах [8]. Для ХСП, по мнению авторов [15,16], эффект обусловлен электронно-тепловым явлением, при котором наряду с электронными процессами в сильных электрических полях существенную роль играют тепловые процессы. В полимерах эффект также связан с электронно-тепловыми явлениями с учетом вязко-упругих свойств этих материалов, приводящих к независимости проводимости полимера от температуры в высокоэластичном состоянии [8,17]. Для возникновения неустойчивости с *S*-образной ВАХ необходима положительная обратная связь, которая устанавливается между процессами нагрева и увеличения тока в материале с полупроводниковой зависимостью проводимости σ от температуры T вида [16]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (1)$$

где ΔE — энергия активации проводимости, k_B — постоянная Больцмана. Поскольку протекание тока вызывает нагрев образца, при наличии полупроводниковой зависимости $\sigma(T)$ вида (1) увеличение температуры приводит к возрастанию проводимости, что в свою очередь приводит к дальнейшему росту тока. В материале с фазовым переходом полупроводник–металл действие положительной обратной связи и самопроизвольного возрастания температуры прекращается при достижении температуры фазового перехода [16]. В полимере самопроизвольное возрастание температуры прекращается при достижении высокоэластичного состояния вблизи температуры размягчения, при котором в значительном интервале температур проводимость не зависит от температуры [17].

Для возникновения электрической тепловой неустойчивости с *N*-образной ВАХ должна иметь место отрицательная обратная связь между процессами нагрева и изменения тока, т.е. нагрев образца должен приводить к уменьшению тока. Очевидно, что при обычной полупроводниковой температурной зависимости вида (1), при которой $d\sigma/dT > 0$, электрическая тепловая неустойчивость с *N*-образной ВАХ наблюдаться не может. Для ее наблюдения зависимость $\sigma(T)$ должна иметь участок, на котором $d\sigma/dT < 0$, т.е. проводимость уменьшается с ростом температуры [16]. Было установлено, что в композитах эффект переключения наблюдается в том случае, когда количество полимера и наночастиц задается таким образом, что оно соответствует условиям протекания (перколяции) и проводимость в пленке композита осуществляется по проводящим каналам, возникшим в непроводящей матрице материала [18]. В проводящих каналах диаметром несколько нм токовые неустойчивости могут быть вызваны изменением свойств каналов за счет их разогрева джоулевым теплом. Примером последнего является переключение

из НО-состояния в ВО с ВАХ *N*-типа, наблюдаемое в полиэтилене с добавками графита [19]. Этот эффект используется в устройствах, предохраняющих электрические цепи от перегрузок. Происхождение ВАХ *N*-типа в таких устройствах связывается с резким уменьшением проводимости образца при температуре около 400 К, при которой канал проводимости разрушается. Эффект является обратимым, т.е. после охлаждения проводящий канал восстанавливается.

В формировании проводящих каналов композитной двухслойной пленки *C/PFO–ZnO/PEDT–PSS/ITO/glass* наряду с неорганическими наночастицами может принимать участие и слой *PEDT/PSS*. Как известно, в комплексе *PEDT/PSS* основным механизмом транспорта является проводимость, связанная с туннелированием между проводящими островками (*PEDT*), помещенными в непроводящую матрицу (*PSS*) [12,20], аналогично гранулированным металлам. При этом проводящий слой может ориентировать молекулы нанесенного на него композитного полимерного слоя [9] и обеспечивать туннелирование носителей заряда через него, обуславливая этим высокую проводимость канала. Причем в отличие от наблюдаемого для чистого *PFO* эффекта ориентации молекул полимера [9] в композитной пленке ориентирующее влияние *PEDT–PSS* на молекулы *PFO* и *ZnO* может быть различно. Это приводит к экспериментально наблюдаемому различному поведению ВАХ пленок *PFO–ZnO*, нанесенных на *PEDT–PSS* при приложении напряжения положительной и отрицательной полярности на *ITO*-электрод (рис. 2, *b, c*). При достижении критического тока, повышающего температуру канала до температуры, близкой к температуре размягчения полимера, так же как в [19], происходит резкое уменьшение проводимости проводящего канала с увеличением температуры ($d\sigma/dT < 0$) вследствие разориентации молекул полимера, что приводит к *N*-образному виду ВАХ.

Таким образом, *S*- и *N*-образные ВАХ композитных слоев *PFO–ZnO*, нанесенных непосредственно на электрод и на электрод с промежуточным слоем *PEDT/PSS* соответственно, могут быть объяснены с позиции модели электронно-теплого переключения тока с учетом влияния проводящих и ориентирующих свойств пленки *PEDT/PSS*, нанесенной на нижний контакт структуры. *PEDT/PSS* обеспечивает ориентацию рабочего слоя *PFO–ZnO*, увеличивает вероятность туннелирования, что приводит к повышению проводимости. Возрастание тока вызывает разогрев образца до некоторой температуры, при которой проводящий канал разрушается, вследствие потери ориентации молекул полимера и *ZnO*, входящих в состав композита, что приводит к резкому уменьшению тока. В результате наблюдается *N*-образный вид ВАХ композитной пленки, нанесенной на проводящий *PEDT/PSS*, причем ВАХ различаются при подаче напряжения различной полярности на проводящий слой (рис. 2, *b, c*). Различия механизма разориентации для агрегатов *ZnO* и самого полимера *PFO*,

обуславливающие различный N -образный вид ВАХ для композитной пленки, являются предметом дальнейших исследований.

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] А.Н. Алешин, Е.Л. Александрова. *ФТТ* **50**, 1895 (2008).
- [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); *ibid.* **91**, 122 111 (2007).
- [7] S. Paul, A. Kanwal, M. Chhowalla. *Nanotechnology* **17**, 145 (2006).
- [8] Э.А. Лебедев, Е.Л. Александрова, А.Н. Алешин. *ФТТ* **51**, 195 (2009).
- [9] S.Y. Ryu, J.T. Kim, J.H. Noh, B.H. Hwang, C.S. Kim, S.J. Jo, H.S. Hwang, S.J. Kang, H.K. Baik, C.H. Lee, S.G. Song, S.J. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103 301 (2008).
- [10] C.H. Chang, J.L. Liao, M.-C. Hung, S.-A. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 063 506 (2007).
- [11] P.J. Brewer, J.Huang, P.A. Lane, A.J.de Mello, D.D. Bradley. *Phys. Rev. B* **74**, 115 202 (2006).
- [12] B.L. Groenendaal, E. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds. *Adv. Mater.* **12**, 481 (2000).
- [13] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев. *Радиотехн. и электрон.* **8**, 2097 (1963).
- [14] S.R. Ovshinsky. *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1450 (1968).
- [15] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, К.Д. Цэндин. *ФТТ* **5**, 1568 (1971).
- [16] К.Д. Цэндин, Э.А. Лебедев, А.Б. Шмелькин. *ФТТ* **47**, 3, 427 (2005).
- [17] Ю.П. Гущо. *Физика рельефографии*. Наука, М. (1992).
- [18] J.C. Scott, L.D. Bozano. *Adv. Mater.* **19**, 1452 (2007).
- [19] A.R. Duggal, L.M. Levinson. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1939 (1997).
- [20] A.N. Aleshin, S.R. Williams, A.J. Heeger. *Synth. Metals* **94**, 173 (1998).