

Токовая неустойчивость с S -образной вольт-амперной характеристикой в слоях металл-полимерного комплекса полиамидокислоты с Tb^{+2}

© Э.А. Лебедев, М.Я. Гойхман*, К.Д. Цэндин, И.В. Подешво*, Е.И. Теруков, В.В. Кудрявцев*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 декабря 2003 г. Принята к печати 8 января 2004 г.)

Проявление токовой неустойчивости в виде S -образной вольт-амперной характеристики было обнаружено в тонких пленках металл-полимерного комплекса полиамидокислоты с Tb^{+2} . Характеристики токовой неустойчивости сравнимы с характеристиками эффекта переключения в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Происхождение токовой неустойчивости в металл-полимерном комплексе может быть связано с электронно-тепловым переключением. Пороговое напряжение и ток в пленках толщиной ~ 0.1 мкм составляют 3–7 В и $(2-1) \cdot 10^{-2}$ А/см² соответственно.

В последнее время органические полимеры привлекают к себе внимание в качестве перспективных исходных материалов для создания таких приборов оптоэлектроники, как полевые транзисторы (ПТ) и электролюминесцентные диоды (ЭЛД) [1,2]. Высокие параметры в этих приборах, интенсивность излучения в ЭЛД и предельная частота в ПТ, достигаются за счет уменьшения расстояния между электродами и приложения максимально возможного напряжения. В связи с этим нами исследовались неустойчивости тока, ограничивающие величину тока и прикладываемого напряжения, в тонких пленках металл-полимерного комплекса полиамидокислоты с Tb^{+2} (ПАК + Tb^{+2}). Изучение токовых неустойчивостей связано не только с их ролью в ограничении предельного поля и тока; они вызывают большой интерес как явления, которые можно использовать для коммутации напряжения и тока.

Полимер (ПАК + Tb^{+2}) привлекает к себе внимание своей термостойкостью и люминесцентными свойствами. Интенсивность обнаруженной в нем люминесценции того же порядка, что и интенсивность фотолюминесценции люминесцентного материала — сопряженного полимера полифенилвинилена, регистрируемой при тех же условиях [3].

(ПАК + Tb^{+2}) — полиамидокислота с имидными и бихинолиловыми звеньями в основной цепи — представляет собой растворимый, гидролитически стабильный полимер, способный к образованию пленок. Эти пленки обладают высокими деформационно-прочностными свойствами и термостойкостью до 180°C. Исследования оптических и электрических свойств показали, что длинноволновый край оптического поглощения в (ПАК + Tb^{+2}) сильно размыт и изменение коэффициента оптического поглощения от 10^2 до 10^3 см⁻¹ происходит приблизительно в области энергии фотонов от 2.75 до 3.00 эВ. Максимум спектральной зависимости фотолюминесценции соответствует 520 нм (2.4 эВ).

Величина темновой проводимости при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-13}$ Ом⁻¹ · см⁻¹. В интервале

температур от 350 до 400 К проводимость экспоненциально зависит от температуры с энергией активации ~ 2.1 эВ. При более низких температурах зависимость перестает подчиняться экспоненциальному закону [3].

Пленки для исследования отливались из полученного раствора полимера на стеклянных подложках, покрытых слоем ИТО, затем они подвергались сушке при температуре 100°C до постоянной массы. Толщина пленок составляла 0.1–3 мкм. Одним из электродов служил слой ИТО, в качестве материала второго электрода использовались алюминий или графит.

Измерения ВАХ проводились на постоянном и импульсном напряжении. Импульсы напряжения подавались от генератора ГПИ-54 на образец и последовательно с ним соединенное сопротивление нагрузки. Величина тока определялась с помощью двухлучевого осциллографа по напряжению на нагрузке, а напряжение на образце — как разность поданного напряжения и напряжения на нагрузке. Длительность импульсов составляла 0.1–1 мс. Сопротивление нагрузки изменялось от 200 до 10 кОм.

В результате исследования было установлено, что характер ВАХ сильно зависит от толщины пленок. На пленках толщиной 2–1 мкм при напряжении до 50 В нами существенного отклонения ВАХ от линейности не наблюдалось. Сильная нелинейность и проявление токовой неустойчивости в виде S -образной вольт-амперной характеристики были обнаружены на слоях толщиной ~ 0.1 мкм. Причина нелинейности ВАХ в тонких слоях полимеров может быть связана с наличием токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [4]. В случае ТОПЗ в зависимости от распределения локальных состояний по энергии ВАХ описывается степенной или экспоненциальной функциями [5].

На рис. 1 приведены ВАХ при напряжениях ниже пороговых. На некоторых слоях они могут быть представлены экспоненциальной зависимостью (кривая a), в других случаях ВАХ описывается экспоненциальной

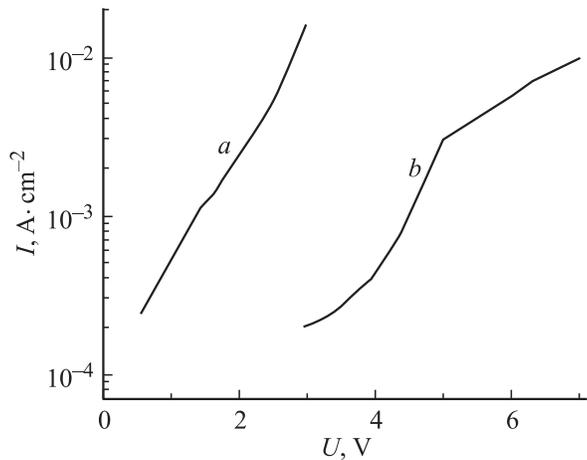


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики пленок толщиной 0.1 мкм металл-полимерного комплекса полиамидокислоты с Tb^{+2} до порогового напряжения. *a, b* — разные образцы.

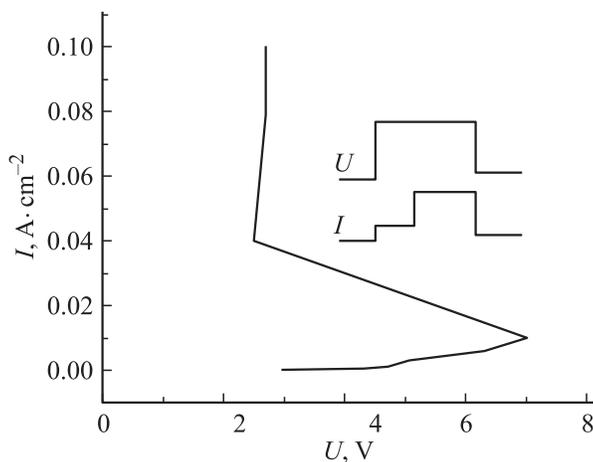


Рис. 2. Вид *S*-образной вольт-амперной характеристики пленки металл-полимерного комплекса полиамидокислоты с Tb^{+2} . На вставке — осциллограмма тока (I) при подаче порогового напряжения (U). Длительность импульса 1 мс.

функцией с одним значением показателя экспоненты только в ограниченном интервале напряжений (кривая *b*).

В случае ТОПЗ экспоненциальная зависимость наблюдается в полупроводниках при наличии локальных состояний, распределенных равномерно по энергии [6]. Более крутая зависимость при меньших напряжениях может быть обусловлена влиянием контактов.

На рис. 2 приведена ВАХ, полученная на пленке толщиной 0.1 мкм. Из рисунка видно, что при пороговом напряжении 7 В и токе 10^{-2} А/см² происходит переход из высокоомного (ВО) состояния в низкоомное (НО) состояние. Отметим, что при *S*-образной вольт-амперной характеристике такой переход обычно сопровождается шнурованием тока и плотность тока в шнуре может быть на много выше приведенной на рисунке, отнесенной к площади электродов.

На вставке к рис. 2 показан вид осциллограммы тока (I) при подаче порогового напряжения (U). Переход из ВО состояния в НО состояние характеризуется временем задержки, которое при пороговом напряжении составляет ~ 0.4 мс. При увеличении напряжения его величина резко уменьшается.

Такая неустойчивость по своим характеристикам схожа с эффектом переключения, который наблюдается в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) [7–9]. Этот эффект заключается в быстром и обратимом переключении образца их состояния ВО в состояние НО. Пленки ХСП выдерживают в импульсном режиме без заметной деградации параметров до 10^{12} переключений, что достаточно для применения таких переключателей в микроэлектронике.

По стабильности пленки ($ПАК + Tb^{+2}$) значительно уступают ХСП. Деградация параметров переключения в них проявляется в уменьшении порогового напряжения и изменении ВАХ при напряжениях ниже порогового.

Простейшей формой неустойчивости тока в твердом теле является электрическая тепловая неустойчивость, главным условием возникновения которой является наличие полупроводниковой зависимости проводимости от температуры. Необходимая для возникновения неустойчивости в *S*-образной ВАХ положительная обратная связь устанавливается между процессами нагрева и увеличения тока. Протекание тока вызывает нагрев образца. Если имеет место полупроводниковая зависимость проводимости от температуры вида $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$ при достаточно высоких значениях энергии активации $\Delta E/kT$, то увеличение температуры вызывает возрастание проводимости, что приводит к дальнейшему возрастанию тока. Нами оценки характеристик тепловой электрической неустойчивости проводились подобно тому, как это делалось для ХСП [10] из решения системы уравнений

$$\sigma(T)SU^2/L = \lambda L(T - T_0), \quad (1a)$$

$$[d\sigma(T)/dT]SU^2/L = \lambda L, \quad (1b)$$

где левый и правый члены в (1a) описывают тепловыделение и теплоотвод соответственно, S — площадь активной области, L — толщина пленки, U — напряжение на образце, T, T_0 — температуры образца и окружающей среды, λ — коэффициент внешнего теплоотвода.

В нашем случае ВАХ нелинейны, и мы учтем это, записав проводимость как зависящую от напряжения $\sigma(T, U)$, величина и зависимость которой от напряжения определяются конкретным электронным механизмом, изменяющим проводимость в электрическом поле.

Образцы с ВАХ, приведенными на рис. 1, имели следующие характеристики: $\sigma(T, U) \approx 2 \cdot 10^{-8}$ Ом⁻¹ · см⁻¹ при $U = 3-7$ В для $L \approx 0.1$ мкм. Оценка их порогового напряжения по формулам (1a), (1b) дала величину $\sim 5-10$ В. Полученные значения близки к наблюдаемым экспериментально и равны 3–7 В.

В органических полимерах электрическое переключение может иметь очень разные характеристики [11,12], но в основном механизм его связывается так или иначе с перемещением фрагментов полимерной цепи [13,14]. В нашем случае хорошее согласие расчета и эксперимента позволяет предположить, что наблюдаемая S-образность обусловлена электронно-тепловым механизмом, учитывающим нелинейность ВАХ.

При этом нельзя исключить и фактора перемещения элементов структуры. Особенно сильно этот фактор при переключении должен проявляться в низкоомном состоянии, что может, с одной стороны, приводить к ограничению роста температуры, с другой — к изменению характеристик переключения.

Работа выполнялась при поддержке СПбНЦ РАН в 2003 г. в рамках темы „Металл-полимерные комплексы и люминесцентные материалы на их основе“.

Список литературы

- [1] J.H. Burroughes, C.A. Jones, R.H. Friend. *Nature*, **335**, 137 (1988).
- [2] D.D.C. Bradley. *Synth. Met.*, **54**, 401 (1993).
- [3] Э.А. Лебедев, М.Я. Гойхман, М.Е. Компан, В.Х. Кудрярова, И.В. Подешво, Е.И. Теруков, В.В. Кудрявцев. *ФТП*, **37**, 844 (2003).
- [4] S. Karg, M. Meir, W. Riess. *J. Appl. Phys.*, **82**, 1951 (1997).
- [5] A. Rose. *Concepts in photoconductivity and allied problems* (N. Y.–London, Interscience Publishers, 1963).
- [6] I.L. Hartke. *Phys. Rev.*, **125**, 1177 (1962).
- [7] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев. *РЭ*, **8**, 2097 (1963).
- [8] S.R. Ovshinsky. *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1450 (1968).
- [9] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, И.А. Таксами. *ФТП*, **3**, 731 (1969).
- [10] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, К.Д. Цэндин. *ФТП*, **5**, 1568 (1971).
- [11] Th. Frauenheim, C. Hamann, M. Muller. *Phys. St. Sol. (a)*, **86**, 735 (1984).
- [12] В.М. Архангородский, А.Н. Ионов, В.М. Тучкевич, И.С. Шлимак. *Письма ЖЭТФ*, **51**, 56 (1990).
- [13] I. Shlimak, M.S. Shur. *23 Int. Conf. Phys. Semicond.*, ed. by M. Scheffler, R. Zimmermann (Singapore, World Scientific, 1996) p. 3347.
- [14] Н.А. Поклонский, Е.Ф. Кисляков, Д.И. Сагайдак, А.И. Сягло, Г.Г. Федорук. *Письма ЖТФ*, **27** (5), 17 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Current instability with S-shaped current–voltage characteristics in films of terbium metal–polymer complex of polyamide acid

E.A. Lebedev, M.Ja. Goikhman, K.D. Tsendin, I.V. Podeshvo, E.I. Terukov, V.V. Kudrjavitsev**

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Institute of Macromolecular Compounds,
Russian Academy of Sciences,
199004 St. Petersburg, Russia

Abstract The occurrence of current instability with S-shaped current–voltage characteristics in thin films of terbium metal–polymer complex of polyamide acid is established. The instability is comparable by its characteristics with the switch effect in chalcogenide glass semiconductors. The current instability of metal–polymer complex can be associated with electrothermal switching. The threshold voltage and current of 0.1 μ films are 3–7 V and $(2–1) \cdot 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectively.