

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Котова Мария Сергеевна

**Резистивные переключения в органических структурах на основе
модифицированной полимерной матрицы**

Специальность 01.04.10

Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Чл.-корр. РАН, профессор,

доктор физ.-мат. наук

Д.Р. Хохлов

Москва – 2018

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ПРИЛОЖЕНИЕ А СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	12
ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1 Эффект резистивных переключений	14
1.2 Особенности использования органических материалов	18
1.3 Механизмы переключений в органических материалах	20
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	27
2.1 Исследованные образцы	27
2.2. Экспериментальные установки и измерительные камеры	30
2.2.1 Измерения в постоянных электрических полях	30
2.2.2 Измерения в переменных электрических полях	33
2.2.3 Измерения оптических свойств композитных образцов	34
ГЛАВА 3 РП ПРИ МАСШТАБИРОВАНИИ ИССЛЕДУЕМЫХ СТРУКТУР	37
3.1 Исследованные объекты	37
3.1.1 Изготовление макроструктур	37
3.1.2 Изготовление микроструктур	38
3.2 РП в макро образцах	40
3.2.1 Полимерные образцы	40
3.2.2. Композитные образцы	42
3.3 РП в средних и микро образцах	45
3.4 Обсуждение результатов	50
3.4.1 Сравнительный анализ характеристик РП микро, средних и макро образцов	50
3.4.2 Кинетика РП образцов композитного состава	52
3.4.3 Механизмы проводимости в низкопроводящем состоянии	54
3.4.5 Модели РП	57
ГЛАВА 4. ТЕХНОЛОГИЯ ПЕЧАТИ ОРГАНИЧЕСКОЙ РЕЗИСТИВНОЙ ПАМЯТИ	60
4.1 Печать контактов	60
4.2 Исследование образцов на гибких подложках	65
4.2.1 Исследование структур в копланарной геометрии на подложках с контактами, изготовленными с помощью струйной печати.	65

4.2.2 Исследование структур на подложках с контактами, изготовленными с помощью аэрозольной печати.	70
4.2.3 Исследование сэндвич-структур	70
4.2.4 Исследование влияния концентрации молекул фталоцианина в полимерной матрице на характеристики РП.	73
4.3 Многобитные образцы	74
4.4 Кинетика РП в печатных образцах	76
4.5 Печать активного слоя с помощью струйного принтера.	77
ГЛАВА 5. ТРАНСПОРТ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В ПЕРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ	80
5.1 Исследованные образцы	80
5. 1.1 Полимерная матрица	80
5.2 Органический модификатор фталоцианины	81
5.3 Неорганический модификатор. Нанообъекты CdSe	83
5.4 Структуры на основе полимерной матрицы с модификаторами	86
5.5 РП в двухкомпонентных структурах	89
5.6 РП в трехкомпонентных структурах	92
5.7 Фотостимулированные РП.	94
5.8 Температурные измерения РП.	95
5.9 Исследования транспортных свойств структур в переменных электрических полях	98
5.9.1 Фиксация состояний с промежуточным значением проводимости при РП	98
5.9.2 Импеданс-спектроскопия	101
5.9.3 Импеданс-спектроскопия промежуточных состояний	104
ВЫВОДЫ	110
БЛАГОДАРНОСТИ	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	113

Введение

Актуальность работы

Органические материалы активно используются в современной микро и оптоэлектронике. На их основе созданы светодиоды [1] и солнечные батареи [2], успешно конкурирующие с неорганическими аналогами. К преимуществам органических материалов можно отнести сравнительно низкую стоимость, простоту изготовления, экологическую безопасность. Интенсивно исследуются возможности применения органических материалов и для создания элементов электронной памяти. Однако стоит отметить, что в России и за рубежом в настоящее время нет промышленного производства органических устройств памяти или органических RFID-меток. Большинство российских производителей RFID- меток используют импортные неорганические чипы - основной элемент метки, в котором хранится вся информация, или же импортное оборудование и технологию для производства чипов.

Использование эффекта резистивных переключений (РП) в материалах и структурах различного типа позволяет создавать экономичные и простые в эксплуатации элементы памяти, не уступающие по основным параметрам конкурирующим устройствам [3]. Эффект резистивного переключения заключается в том, что материал может находиться в двух различных состояниях с различными сопротивлениями. Амплитуда эффекта настолько велика, что для материалов, являющихся изоляторами в основном состоянии, свойства в проводящем состоянии приближаются к свойствам металлов. Принимая проводящее и непроводящее состояние в качестве логической единицы и нуля, соответственно, можно создать резистивную память. Устройства на базе органических материалов могут изготавливаться с помощью безвакуумных технологий, например, нанесения из раствора методами печати [4], [5]

В настоящее время на основе органических материалов реализованы энергонезависимые РП с большим числом циклов перезаписи (до 10^5), высоким (до 10 нс)

быстродействием, устойчивостью к деградации и возможностью масштабирования [6]. Также была показана возможность РП между более чем двумя состояниями, что открывает новые возможности для практического применения [7].

Важной проблемой, препятствующей практической реализации устройств на основе эффекта резистивных переключений, является ограниченное понимание механизмов, ответственных за переключение, а также механизмов и факторов, ограничивающих практически достижимые характеристики устройств [8]. Основной трудностью, которая стоит перед исследователями, является определение оптимальных составов образцов для одновременного обеспечения как высокой эффективности, быстродействия, низкой стоимости, так и надежности устройств.

Развитие технологии печати для изготовления ячеек памяти является необходимым условием для возможности дальнейшего использования резистивной памяти в промышленных образцах, поскольку возможность печати компонент микроэлектроники стала в последние годы неотъемлемым требованием для этой отрасли [9]. Для дальнейшего исследования эффекта и создания прототипов запоминающих устройств необходима оптимизация составов и геометрических характеристик с учетом особенностей технологий печати. Несмотря на значительное развитие печатных методов нанесения органических и композитных материалов, переход от вакуумных методик нанесения материалов к печатным методикам вызывает трудности, и многие авторы отмечают потерю эффективности работы таких устройств [10].

Целью диссертационной работы стало изучение механизмов резистивных переключений для оптимизации параметров запоминающих устройств. В класс изучаемых объектов входили смеси полимерных изолирующих материалов с проводящими и полупроводящими частицами. В качестве проводящих частиц исследовались частицы Ag,

Al, Zn, в качестве полупроводниковых частиц использовались органические малые молекулы из класса фталоцианинов и нанобъекты CdSe.

В рамках работы решались следующие конкретные задачи:

1. Оптимизация характеристик РП посредством модификации структур на основе полимерной матрицы.

2. Создание массива запоминающих устройств. Оценка предела плотности записи информации. Сравнение структур аналогичного состава на твердых подложках и на гибких подложках.

3. Определение влияния внешних факторов (статические и переменные электрические поля, температура, внешняя подсветка) на характерные параметры резистивных переключений. Развитие модельных представлений о механизмах резистивных переключений.

4. Разработка элементов памяти с несколькими устойчивыми состояниями

Научная новизна

1. Определены основные параметры РП (критическое напряжение и напряженность включения, критический ток и мощность выключения, скорость РП, количество циклов перезаписи, длительность сохранения состояний) в матрицах с различной концентрацией модифицирующих добавок.

2. Проведено сравнение свойств структур аналогичного состава на твердых подложках с контактами, нанесенными методами литографии, и на гибких подложках с контактами, изготовленными методами печати.

3. Исследованы ВАХ в состояниях ON (с высокой проводимостью) и OFF (с низкой проводимостью) в диапазоне температур от 70 К до 300 К.

4. Продемонстрирована возможность управления свойствами РП с помощью внешней подсветки в диапазоне поглощения неорганических модификаторов матрицы.

6. Методом импеданс-спектроскопии исследованы промежуточные состояния в процессе РП в органических структурах и на основе анализа полученных данных предложена модель РП.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов подтверждается повторяемостью экспериментальных данных, а также соответствием результатов экспериментов данным работ других авторов.

Практическая значимость

Для практических приложений к важным результатам работы можно отнести следующее:

1. Методами печати изготовлены массивы запоминающих устройств из 8, 16 и 25 ячеек. Рабочими оказались 100% ячеек на подложке. Токи утечки в исследованных образцах были малы и не приводили к нежелательным переключениям соседних ячеек.
2. Достигнута плотность записи информации 8 бит/см², что близко к коммерчески применимому значению (данные фирмы ThinFilms).
3. Разработана новая методика стабилизации промежуточных состояний РП для реализации памяти с более чем двумя состояниями.

Положения, выносимые на защиту

1. Показано, что характеристики РП могут быть оптимизированы как уменьшением размеров образцов, так и с помощью внедрения металлических частиц Ag, Al, Zn в полимерную матрицу. Металлические частицы могут играть роль промежуточных контактов, что приводит к аналогичным результатам при масштабировании и внедрении металлических частиц в полимерную матрицу. Для исследованных структур минимальное время РП составило менее 10 нс, значения критического

напряжения U_{cr} варьировались от 2 до 25 В, наблюдалось 10^5 циклов перезаписи и время сохранения сопротивления состояний составило около 3.5 месяцев.

2. Определены оптимальные концентрации полупроводниковых частиц в изолирующей полимерной матрице для реализации стабильных, многократных РП с низким напряжением перехода OFF-ON и высокой амплитудой. Оптимальная массовая концентрация молекул фталоцианина составила 50-60 %.
3. РП, полученные для образцов на гибких подложках с контактами, изготовленными методами печати, и для образцов на твердых подложках с контактами, нанесенными методами литографии, не имеют качественных отличий.
4. Внешняя засветка в области поглощения нанопластин CdSe в видимом диапазоне снижает напряжение включения образца более, чем на 10%.
5. Для реализации памяти с более чем двумя состояниями разработана новая методика стабилизации промежуточных состояний РП с помощью нагрузочного сопротивления.
6. Предложена модель формирования проводящих каналов для трехкомпонентной модифицированной органической матрицы на основе анализа импеданс-спектров промежуточных состояний в процессе РП и анализа температурной зависимости сопротивления образца в проводящем состоянии.

Апробация работы

Результаты диссертации докладывались на сессиях 13, 14, 15 Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (2011, 2012 и 2013, Санкт-Петербург), на 19 Уральской международной школе по физике полупроводников (2012 Новоуральск, Екатеринбург), на 19 Международной молодежной конференции «Ломоносов» (2012, Москва, МГУ, Физический Факультет), на 6, 7 международной конференции по органической электронике «ISFOE» (2013, 2014 Салоники, Греция), на 11 Российской

конференции по физике полупроводников (2013 Санкт-Петербург), на 5 Всероссийская молодежная конференция «Фундаментальные и инновационные вопросы современной физики» (2013 ФИАН, Москва), на 19 и 22 международной зимней школе по физике полупроводников (2014, 2016 ФТИ им. Иоффе, Санкт-Петербург, Зеленогорск), на секции «Конкурс- конференция для молодых ученых» (ФИАН, Москва, 2015), на секции 1, 2, 3 Международной осенней школе по органической электронике «IFSOE» (2014, 2015, 2016 Москва), на конференции EMRS-2017 (Страсбург), на 13 Международной конференции по органической электронике «ICOE-2017» (Санкт-Петербург).

Работа выполнена по поддержке грантов РФФИ 16-07-00961 А «Технология печати органической резистивной памяти», 14-02-31569 мол_а «Механизмы электрических и фотостимулированных резистивных переключений в полимерных материалах и композитах на их основе», грантом Фонда содействия инновациям У.М.Н.И.К. МФТИ.

Публикации По теме диссертационной работы опубликовано 32 работы, в том числе 11 статей и 21 тезис докладов в трудах конференций.

Список публикаций, входящих в список RSCI:

1. Белогорохов И.А., Котова М.С., Донсков А.А., Дронов М.А., Белогорохова Л.И. Явление зарядовой памяти в органических композитных материалах// Кристаллография. – 2016. – 61. - № 4. – с. 615-621
2. Белогорохов И.А., Белогорохова Л.И., Котова М.С., Дронов М.А. Эффект зарядовой памяти в композиционных структурах на основе полистирола.// Письма в "Журнал технической физики". – 2016. – 42. - № 17. –с. 49-56
3. Котова М.С., Дронов М.А., Дубинина Т.В., Хохлов Д.Р. Методика создания печатаемой резистивной памяти на основе органических материалов.//Физическое образование в ВУЗах. – 2015. – 21. - № 1С. – с. 53С-53С

4. Дронов М.А., Белогорохов И.А., Донсков А.А., Котова М.С., Белогорохова Л.И., Воронцов А.С. Инфракрасная спектроскопия органических полупроводников на основе монофталоцианина циркония.// Российский научный журнал. – 2014. – 5. - № 43. –с. 291-304
5. Котова М.С., Дронов М.А., Белогорохов И.А., Воронцов А.С., Мартышов М.Н., Форш П.А., Пушкарев В.Е., Томилова Л.Г. Полярный механизм проводимости в композитном материале на основе молекул фталоцианина.// Российский научный журнал. – 2014.- 5. - № 43. –с. 280-290
6. Белогорохов И.А., Котова М.С., Донсков А.А., Дронов М.А., Воронцов А.С., Белогорохова Л.И., Дмитриева А.П. Теоретическое описание электростатических свойств органических полупроводников типа моно-, нафта- и субфталоцианин.// Российский научный журнал. -2014. – 5. - № 43. –с. 305-314
7. Котова М.С., Дронов М.А., Белогорохов И.А. Эффект резистивных переключений в полимерных материалах, содержащих металлические микрочастицы и энергонезависимая память на его основе.// Ученые записки физического факультета Московского Университета. -2012. – 3. - № 2
8. Котова М.С., Дронов М.А., Белогорохов И.А. Эффект резистивного переключения в полимерных материалах и энергонезависимая память на его основе.// Научно-технические ведомости СПбГПУ. -2012. – 2. - № 146. – с. 37-40

Список публикаций, входящих в список WoS, Scopus:

9. Belogorokhov I.A., Kotova M.S., Tikhonov E.V., Volikhov A.A., Dronov M.A., Ryabchikov Yu V., Vorontzov A.S., Martyshov M.N., Forsh P.A., Boronina G.P., Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Khokhlov D.R. Transport and Spectroscopic Features of Composite Semiconductor Material Based on Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethyl-Hexyloxy)-1,4-Phenylene-Vinylene].// Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. -2012. – 7. - № 6. – с. 614-618

10. Dronov M.A., Kotova M.S., Belogorohov I.A. Photo-controllable Resistive Memory Based on Polymer Materials.// MRS Proceedings. – 2015. - 1729

Остальные публикации:

11. Kotova M.S., Dronov M.A., Rzhavskiy A.V., Amitonov S.V., Dubinina T.V., Pushkarev V.E., Ryabova L.I., Khokhlov D.R. Impact of scaling to the resistive switching effect in organic polymer – based structures.//Organic Photonics and Photovoltaics 4. -2016. - № 1. – с. 17-23

Личный вклад автора Все представленные в диссертации результаты получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти оригинальных глав, заключения, одного приложения и библиографии. Общий объем работы составляет 121 страницу, включающих 62 рисунков и 7 таблиц. Библиография включает 108 наименований на 9 страницах.

Приложение А Список условных обозначений и сокращений

Использованные в работе образцы

1. Полимеры

Полистирол Ps (покупался в Sigma-Aldrich ($M_w \sim 350$ k, # 441147)).

Поликарбонат Pc

Поливинилхлорид PVC

2. Композитные составы

2.1 Металлические частицы

Ag-частицы серебра

Zn-частицы цинка

Al-частицы алюминия

2.2 Органические красители

PcZn - 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-*трет*-бутилфталоцианинат цинка

PcNi- 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-трет-бутилфталоцианинат никеля

PcLu2- бис[2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-трет-бутилфталоцианинат] лютеция

PcLu3-трис [1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25]-

гексадекахлорфталоцианинат диллютеция

2.3 Неорганические нанобъекты

КТ CdSe- квантовые точки CdSe

НП CdSe- квазидвумерные пластины CdSe

Список используемых сокращений

РП- резистивное переключение

OFF- непроводящее состояние, R_{OFF} - сопротивление непроводящего состояния

ON - проводящее состояние, R_{ON} - сопротивление проводящего состояния

$A = R_{ON} / R_{OFF}$ амплитуда РП

R_L - нагрузочное сопротивление

U_{cr} критическое электрическое напряжение при РП OFF-ON

$E_{cr} = U_{cr} / d$ критическая напряженность электрического поля при РП OFF-ON, где d -
расстояние между контактами

I_{cr} -критический ток РП ON-OFF

$P_{cr} = I_{cr} * U_{cr}$ – критическая мощность РП ON-OFF

Число циклов перезаписи N

Глава 1. Введение. Обзор литературы

1.1 Эффект резистивных переключений

Эффект резистивного переключения заключается в возможности перехода образца между состояниями с различными сопротивлениями (рис. 1.1 а) при приложении внешнего электрического поля. Обычно различают два состояния: с высоким и низким сопротивлением, состояние с высоким сопротивлением принято принимать за логический ноль или состояние «OFF», а состояние с низким сопротивлением за логическую единицу или состояние «ON». Данный эффект может быть как обратимым, так и не обратимым. В настоящей работе рассмотрен эффект обратимых электрических резистивных переключений, который, для краткости, далее будем называть эффектом резистивных переключений (РП) (рис. 1.1 б). Запись информации в память соответствует переходу образца из состояния 0 в 1, считывание информации – определение текущего состояния, а удаление информации – переключение ячейки памяти из состояния 1 в 0. В число основных характеристик РП входят U_{cr} - критическое электрическое напряжение при РП OFF-ON, $E_{cr} = U_{cr}/d$ критическая напряженность электрического поля при РП OFF-ON, где d - расстояние между контактами, I_{cr} - критический ток РП ON-OFF, $P_{cr} = I_{cr} * U_{cr}$ - критическая мощность РП ON-OFF, $A = R_{ON}/R_{OFF}$ амплитуда РП, время переключения, число циклов перезаписи N , длительность сохранения состояния.

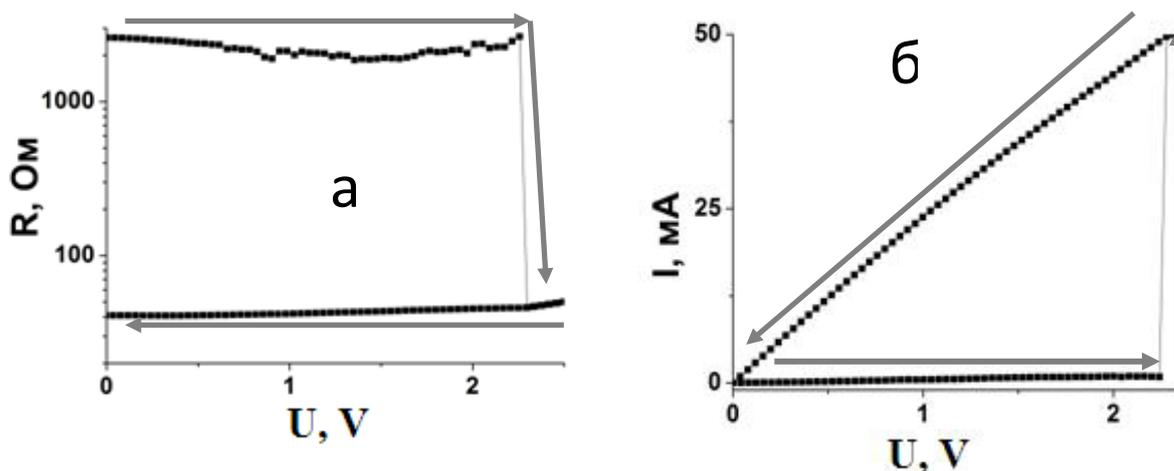


Рис. 1.1 а) Пример РП из непроводящего в проводящее состояние б) Вольт-амперная характеристика РП из непроводящего в проводящее состояние

Эффект резистивных переключений первоначально был обнаружен в неорганических материалах [11], но наблюдался и в широком спектре органических материалов: в полимерных диэлектриках, полимерных полупроводниках, малых молекулах ([12], [13], [14], [15], [16]).

Хорошо изучен эффект резистивных переключений в халькогениде $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, впервые этот эффект обнаружил Овшинский в 1960 году, а впервые опубликовал С. Sie в диссертации [17]. Причиной переключений в халькогениде является изменение фазового состояния при нагревании - переход от кристаллической в аморфную фазу и обратно, за счет различной упорядоченности структур сопротивления фаз отличаются. Этот эффект может лечь в основу нового типа резистивной энергонезависимой памяти - память на фазовых переходах с длительным сроком хранения информации, малыми временами записи, стирания и чтения [18]. Основным препятствием перед созданием памяти на фазовых переходах является постепенная деградация материала [19]. Другим примером неорганических материалов, в которых был обнаружен эффект резистивных переключений - различные оксиды: SiO_x [11], [20] оксиды переходных металлов HfO_x , TiO_x , ZrO_x , ZnO_x , NiO_x , VO_2 [21], [22], перовскиты [23] и другие. Механизмом

переключений в этих материалах считается диффузия кислорода: либо формирование проводящего канала [24], либо перемещение кислородных ионов из приконтактного слоя в объем рабочего материала [25], что приводит к снижению туннельного барьера и увеличению протекающего в образце тока.

Резистивную память часто связывают с понятием мемристивной памяти. Впервые в 1971 году было представлено теоретическое описание нового электрического элемента-мемристора [26]. Мемристором определили элемент в электронике, способный изменять своё сопротивление в зависимости от протекавшего через него заряда (рис. 1.2).

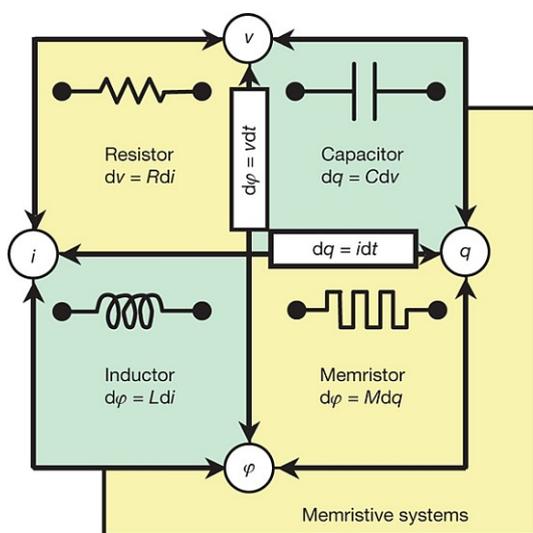


Рис. 1.2 Недостающий элемент мемристор [27]

Лабораторный образец запоминающего элемента, демонстрирующего свойства мемристора, был создан в 2008 году [27]. Образец представлял собой пленку TiO_2 толщиной 5 нм, один из слоев пленки слегка обеднен кислородом, и кислородные вакансии мигрируют между слоями под действием приложенного к устройству электрического напряжения. Данную реализацию мемристора следует отнести к классу наноионных устройств. Наблюдающееся в мемристоре явление гистерезиса позволяет использовать его в качестве ячейки памяти. Зависимость сопротивления от протекшего заряда может позволить впоследствии отказаться от загрузки системы компьютера: в

памяти компьютера, отключённого от питания, будет храниться его последнее состояние. При поддержке со стороны программного обеспечения компьютер можно будет включить и начать работу с того места, на котором она была остановлена при выключении.

В общем случае эффекта резистивных переключений зависимость сопротивления от заряда может не наблюдаться [28]. Несмотря на различие в механизмах записи информации, мемристоры и память на основе резистивных переключений имеют одинаковую структуру, что позволяет использовать проведенные исследования мемристоров для резистивной памяти. Так, одной из важных проблем является возможная утечка тока для пассивной архитектуры ячеек с максимальной плотностью записи и возможностью адресации каждого элемента методом выбора нужной строки и столбца (Рис. 1.3). Решение этой проблемы было представлено группой немецких ученых [29], было предложено соединять две запоминающие ячейки в одну и производить запись таким образом, чтобы хотя бы одна из двух ячеек оставалась в изолирующем состоянии и не происходило утечек тока через соседние высокопроводящие ячейки. Готовое технологическое решение проблемы создания плотной памяти без использования дополнительных диодов или транзисторов, ограничивающих токи утечки, и детальное изученная оптимальная конструкции резистивной памяти для неорганических материалов упрощает задачу создания органической резистивной памяти.

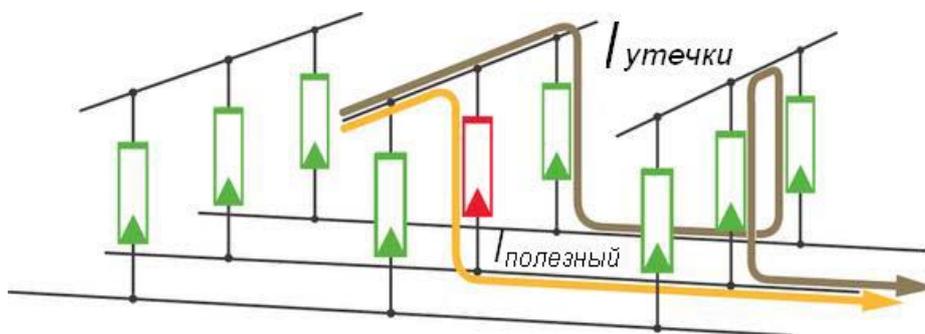


Рис. 1.3 Ток утечки в мемристоре

1.2 Особенности использования органических материалов

Особый интерес к развитию органической электроники связан с возможностью создания печатной гибкой электроники. На рынке электроники уже присутствуют электронные устройства с органическими дисплеями, в том числе с изогнутыми дисплеями. Также существуют прототипы гибких органических дисплеев. При этом использование органических материалов для создания запоминающих устройств может быть более предпочтительным, поскольку для изготовления органической памяти не требуется применения сложных технологий: сверхвысокого вакуума или высоких температур. Органические устройства памяти могут быть изготовлены методами центрифугирования, ламинирования или различными методами печати. Наиболее распространенные методы печати органической электроники: струйная печать, роликовое нанесение покрытий, мягкая литография (μ -CP), распределение полимера острым ножом, печать через трафарет, нанесение полимера с помощью щелевой головки (Рис. 1.4) [30]. Скорость печати лежит в пределах 1 - 60 м²/с, что позволяет в промышленных масштабах получать высококачественные однородные тонкие пленки большой площади.

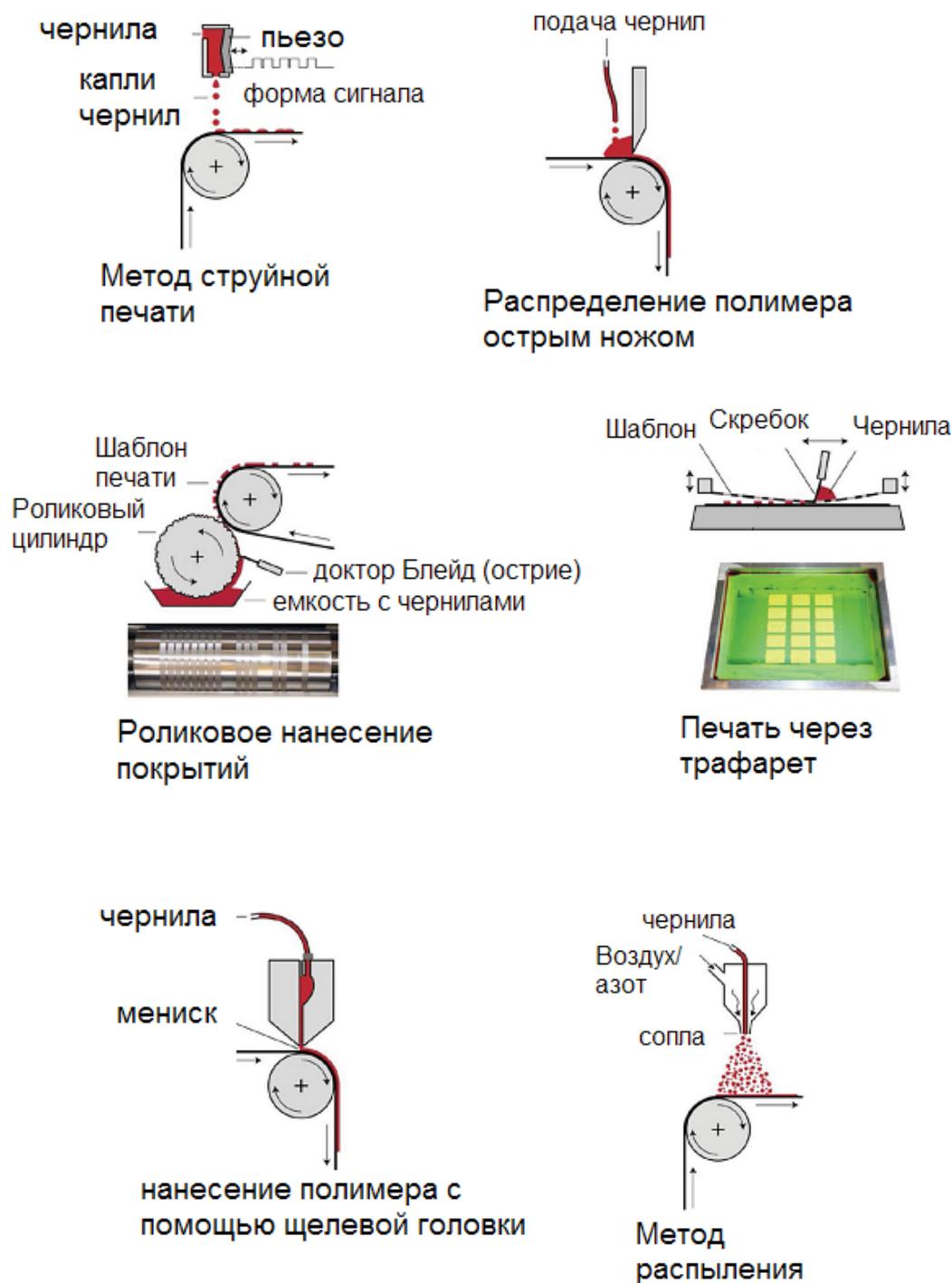


Рис. 1.4 Методы печати органической электроники [31]

Выбор метода нанесения полимерных материалов зависит от следующих параметров: растворимость в органических растворителях, скорость испарения растворителя и вязкость раствора, температуры плавления и стеклования, требуемая толщина пленки полимера и другие параметры. Для нанесения легко растворимых

полимеров в летучих, но неядовитых растворителях рационально использовать метод центрифугирования или спин-коатинга. Получаемые этим методом полимерные пленки при толщине более некоторого критического значения являются сплошными, так при нанесении раствора полистирола в толуоле на кремниевую подложку минимальная толщина непрерывной пленки составляет 2 нм [32].

Наибольшие трудности при создании печатной органической электроники вызывают низкие подвижности носителей заряда и низкая однородность получаемых пленок. Однако к настоящему времени прогресс в этой области привел к возможности получения достаточно хороших показателей, и максимальное значение подвижности носителей заряда, достигнутое для печатных органических полевых транзисторов, составляет $10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что сравнимо с подвижностями в кристаллических органических материалах и аморфном кремнии [33].

Несмотря на значительные успехи в области технологий печати, значительная часть работ по изучению эффекта РП посвящена изучению материалов, наносимых с помощью вакуумного осаждения. Развитие индустрии печатной памяти важно для создания новых типов устройств: печатаемые RFID-метки, чипы, гибкая энергонезависимая память [34]. В настоящее время большая потребность в развитии рынка RFID-меток есть во многих отраслях: хранение и продажа товаров, маркировка лекарственных средств, сельское хозяйство, банковская деятельность, билеты в транспортных средствах и многое другое. Целью диссертационной работы было исследование свойств РП в образцах, изготовленных методами печати.

1.3 Механизмы переключений в органических материалах

Механизм переключений в органических материалах, в отличие от неорганических образцов, остается не до конца понят, хотя существует множество различных моделей, в

том числе: возникновение металлических или углеродных проводящих каналов [35], [36] туннелирование носителей зарядов между электродами [37], накопление заряда на металлических частицах или других примесях в органических материалах [12], [11], диффузия кислорода из приконтактного слоя в объем полимера (рис. 1.5).

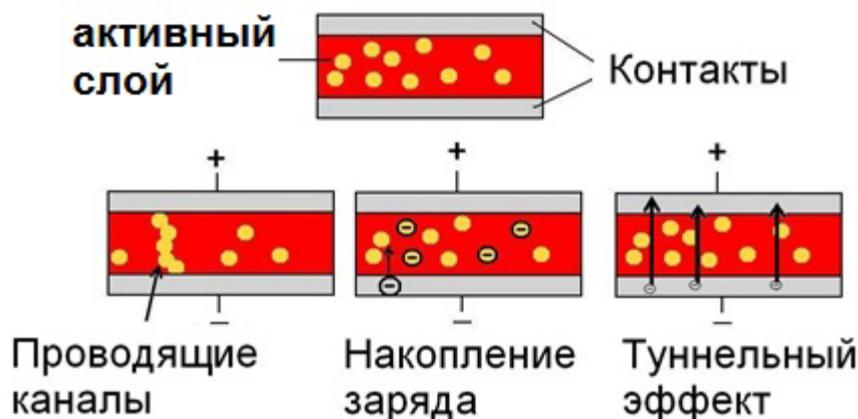


Рис. 1.5 Возможные механизмы переключений

Уточнение механизмов резистивных переключений позволит не только создать новое запоминающее устройство, но и значительно расширить понимание механизмов проводимости в органических материалах.

Выяснение причин резистивных переключений важно не только для развития технологий памяти, но и для других устройств: полевых транзисторов, солнечных батарей, светоизлучающих диодов, сенсоров и т.д. Определение параметров обратимых резистивных переключений и необратимых пробойных эффектов в различных материалах позволит увеличить длительность работы электронных устройств за счет определения оптимального режима работы и исключения нежелательных эффектов. При этом, несмотря на большое количество работ по изучению эффекта резистивных переключений и практического интереса развития понимания причин переключений, к настоящему времени нет достаточных доказательств ни одной из существующих моделей переключений. Также было мало попыток провести систематизированные исследования в широком спектре материалов [8]. По этой причине, была поставлена цель провести

исследование характеристик переключений в образцах с модифицированным активным слоем на основе полимерной матрицы.

Все исследованные органические материалы в литературе можно разделить на две группы: полимерные, состоящие из многократно повторяющихся мономерных цепочек, и олигомерные - единичные мономерные молекулы. В качестве полимерных материалов хорошо подходят такие полимеры, как полистирол, поликарбонат и поливинилхлорид, поскольку они являются широко распространенными, доступными, легко перерабатываемыми, термопластичными и обладают диэлектрическими свойствами в основном состоянии.

Большое внимание в литературе уделяется исследованиям эффекта резистивных переключений в композиционных материалах с добавлением к полимерам различных частиц. Для улучшения характеристик резистивной памяти широко используется идея включения в диэлектрическую матрицу металлических частиц [38], [39], [40] или оксидов металлов, в которых наблюдается эффект резистивных переключений. Так, эффект резистивных переключений наблюдался в структуре из полистирола с наночастицами оксида цинка [41], проявляющей диодные свойства в начальном состоянии и бистабильные свойства после процесса формовки: облучения ультрафиолетовым излучением (длина волны менее 420 нм) или приложения электрического поля. Процесс формовки приводит к десорбции кислорода и увеличению свободных электронов, что в свою очередь уменьшает сопротивление образца. Другим объяснением переключений в гибридных устройствах является накопление заряда на наночастицах Au в полимерной матрице C_9H_7NO (рис. 1.6) [42]. Авторы сомневаются в возможности формирования проводящих каналов или протекания пробойных процессов из-за отсутствия изменения емкости во всем диапазоне частот от 20 до 10^6 Гц. В то же время, приложение внешнего поля может привести к достижению достаточного уровня энергии для туннелирования электронов с низшей занятой орбитали органической молекулы на свободный

энергетический уровень наночастицы Au через слой органического изолятора, что и приводит к повышению проводимости.

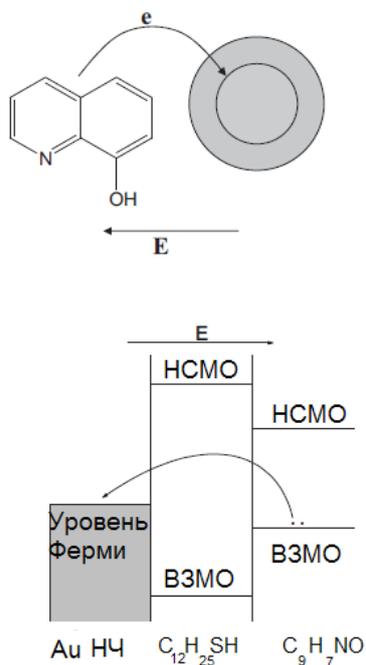


Рис. 1.6 Накопление заряда на наночастицах серебра как механизм переключений

Возможно наблюдения эффекта резистивных переключений и в композиционном материале из полистирола или поливинилацетата с добавлением ферромагнитных наночастиц BaTiO_3 [43], причем эффект не зависит от полимерной матрицы и полностью объясняется наличием ферромагнитных частиц. При приложении электрического поля происходит вращение диполей в магнитных доменах, что в свою очередь приводит к изменению внутреннего эффективного электрического поля и изменению проводимости структуры.

Возможность масштабирования резистивной памяти исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии. Во многих работах изучались образцы, в которых в качестве одного из контактов использовалась игла сканирующего микроскопа [44], [45]. Впервые «атомарное переключение» было представлено в работе [46]. Сопротивление образца изменялось на порядок при миграции атомов между проводящей

иглой и подложкой. Также было продемонстрировано квантование изменения проводимости ($n \cdot 2e^2/h$, где e заряд электрона и h постоянная Планка) при варьировании размера металлического атомарного контакта [44]. В одной из ранних работ изучались образцы As_2Se_3 , допированные частицами Ag [47]. При приложении электрического поля происходит перемещение ионов Ag на поверхность, в результате чего формируются проводящие каналы (рис. 1.7 a,b). При приложении обратного смещения к образцу проводящие каналы разрушаются (рис. 1.7 c).

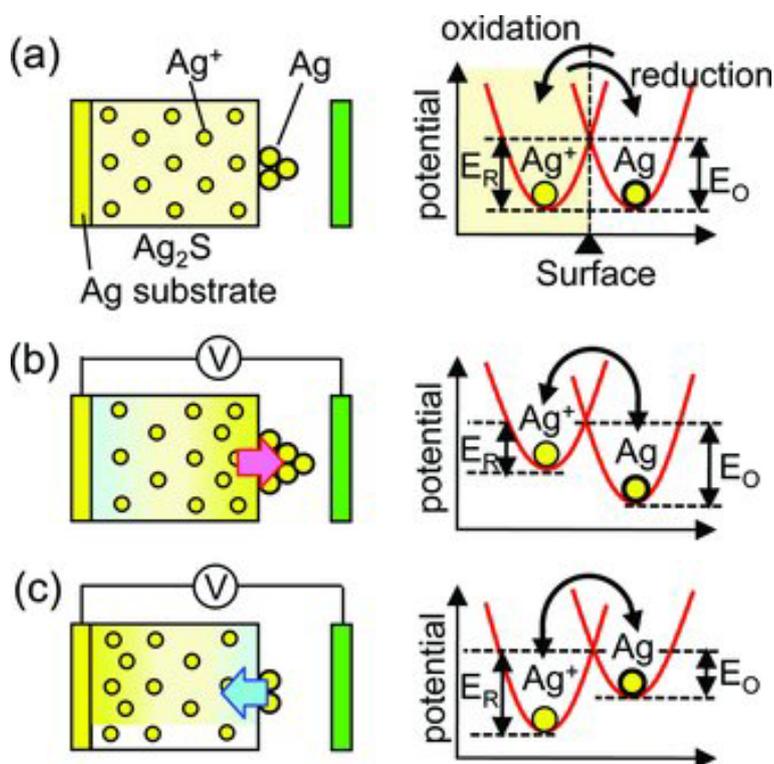


Рис.1.7 Формирование Ag нанонитей и их разрушение (a) энергии окисления и восстановления равны при отсутствии внешнего смещения (b) При приложении внешнего смещения происходит диффузия катионов Ag^+ к поверхности, энергия окисления превышает энергию восстановления и происходит восстановление ионов Ag^+ до Ag (c) при приложении отрицательного смещения ионы Ag^+ диффундируют в глубь образца, энергия восстановления растет, проводящий канал разрушается [47].

Прямое определение механизма РП является часто затруднено, например, обнаружение проводящих каналов не на поверхности, а в объеме образца является сложным или невозможным из-за очень маленького размера возникающих каналов. Одной из методик, успешно используемых для определения механизмов проводимости в сложных структурах, является импеданс-спектроскопия. Эта методика использовалась для определения механизмов РП в неорганических и органических системах [48], [49], [50], [51]. В работе [48] рассматривались образцы сэндвич-геометрии с активным слоем из молекул TCNQ и верхним контактом из Al. В результате измерений импеданс-спектров были определены сопротивления низкопроводящего и высокопроводящего состояний и их емкости. Значения емкостей в обоих состояниях совпадали, значение удельной диэлектрической проницаемости $\epsilon/d=0.52 \text{ нм}^{-1}$, что соответствует поверхностному оксидному слою толщиной в несколько нанометров. Оксидная пленка может быть сформирована в результате миграции кислорода из объема образца в приконтактный слой. Таким образом, оказалось возможным подтвердить предположение о механизме резистивного переключения с образованием оксидного слоя в приконтактной области. В статье [49] рассматривались сэндвич-образцы Au/NiO/Pt, ITO/TiO₂/ITO и Ti/HfO₂/Pt. В случае Au/NiO/Pt импеданс-спектры проводящего и непроводящего состояний качественно отличались, результаты для высокопроводящего состояния свидетельствуют о формировании проводящих каналов Ni в образце. Аналогичные измерения для образца ITO/TiO₂/ITO показали, что для такого типа образцов не происходит полной закоротки образца проводящим каналом. Такие результаты соответствуют модели миграции ионов кислорода под действием электрического поля и образованию проводящего канала TiO_{2-n/2}. Так, метод импеданс - спектроскопии может позволить определить механизм РП достаточно простым способом, но эта методика редко используется для характеристики РП в органических структурах. Целью данной работы было применение метода импеданс – спектроскопии для изучения РП в композитных органических структурах.

В рассмотренных работах отмечены стабильные свойства и высокие скорости переключений, отмечена перспективность исследований в этой области, но все еще нет однозначного вывода о механизме переключений и о влиянии внедряемых частиц на механизм РП. До настоящего времени нет полной уверенности в том, что механизмы переключений для композиционных и полимерных материалов имеют одинаковую природу. Таким образом, требуется дальнейшее изучение эффекта резистивных переключений в композиционных материалах, что было осуществлено в рамках этой работы.

Глава 2. Методика эксперимента

2.1 Исследованные образцы

Для исследований были выбраны полимерные изолирующие материалы полистирол, поливинилхлорид и поликарбонат (Рис. 2.1). Они являются широко распространенными, доступными, легко перерабатываемыми, термопластичными и обладают диэлектрическими свойствами (Таблица 2.1). Также рассмотренные полимеры стабильны на воздухе и при наличии водяных паров в атмосфере [52]. В измерениях использовались не только чистые полимерные материалы, но и композитные материалы. В главе 3 описаны композитные образцы с добавлением металлических микрочастиц Al, Zn, Ag с размером частиц от 5 до 20 мкм. Концентрации частиц составила 50 % по массе. Композитный материал приготавливался путем смешивания компонентов в растворе и последующей отливке в формы. В главе 4 и 5 описаны композитные образцы с добавлением органических красителей фталоцианинов и неорганических нанобъектов CdSe.

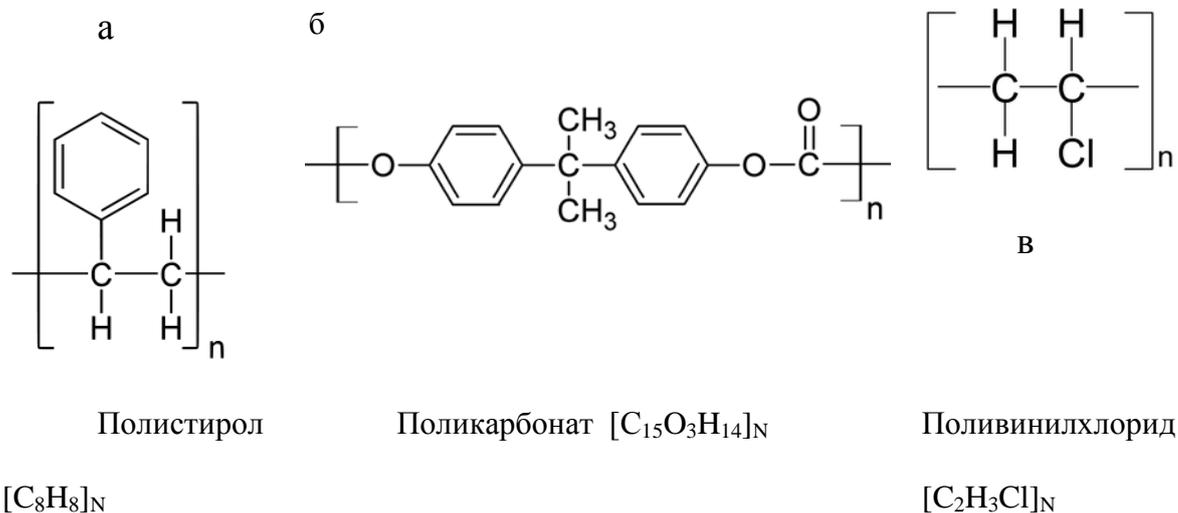


Рис. 2.1 Структура полимеров а) полистирол б) поликарбонат в) поливинилхлорид

Таблица 2.1. Физические и химические характеристики полистирола, поликарбоната и поливинилхлорида [53]

Свойство	Полистирол	Поликарбонат	ПВХ
Плотность, г/см ³	1,05	1,2	1,4
Температура стеклования, °С	93	140	80
Модуль упругости при изгибе, ГПа	3,2	0,1	2,7
ρ , Ом*см	10 ¹⁵	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Температура плавления, °С	240	250	160
Растворимость в органических растворителях	высокая	высокая	средняя
Стоимость за кг, рублей	30	100	20

Образцы изготавливались в двух геометриях: в «сэндвич»- (рис. 2.2а) и в копланарной (рис. 2.2 б, в) геометриях. При изготовлении образцов «сэндвич»- геометрии в качестве нижнего контакта использовались следующие подложки: стеклянная подложка, покрытая ИТО, медная пластина, гибкая полимерная подложка с нанесенными методами печати серебряными контактами. На эту основу методом ламинирования или капельным методом наносился активный слой. Толщина d полученной пленки варьировалась в интервале от 1 до 50 мкм для различных образцов. В качестве верхнего контакта использовались либо стекло покрытое ИТО, либо серебряный клей «Контактол». Площадь верхнего контакта варьировалась в интервале от 100 мкм² до нескольких мм². Площадь поверхности пленки всегда превышала площадь верхнего контакта.

При изготовлении образцов в копланарной геометрии (рис. 2.3, 2.4) использовались различные методики для макро размерных и микро размерных образцов. В случае макро размерных образцов на подложку из непроводящего материала помещался либо фрагмент композита, представляющего собой твёрдую пластину, либо наносился полимер из

раствора или расплава. Толщина h исследуемых материалов варьировалась в интервале от 0.1 до 1 мм для композиционных пластин и от 100 нм до 50 мкм для пленок. Сверху органического материала наносился серебряный контакт. Расстояние между контактами d варьировалась в интервале от 0.5 мм до нескольких мм.

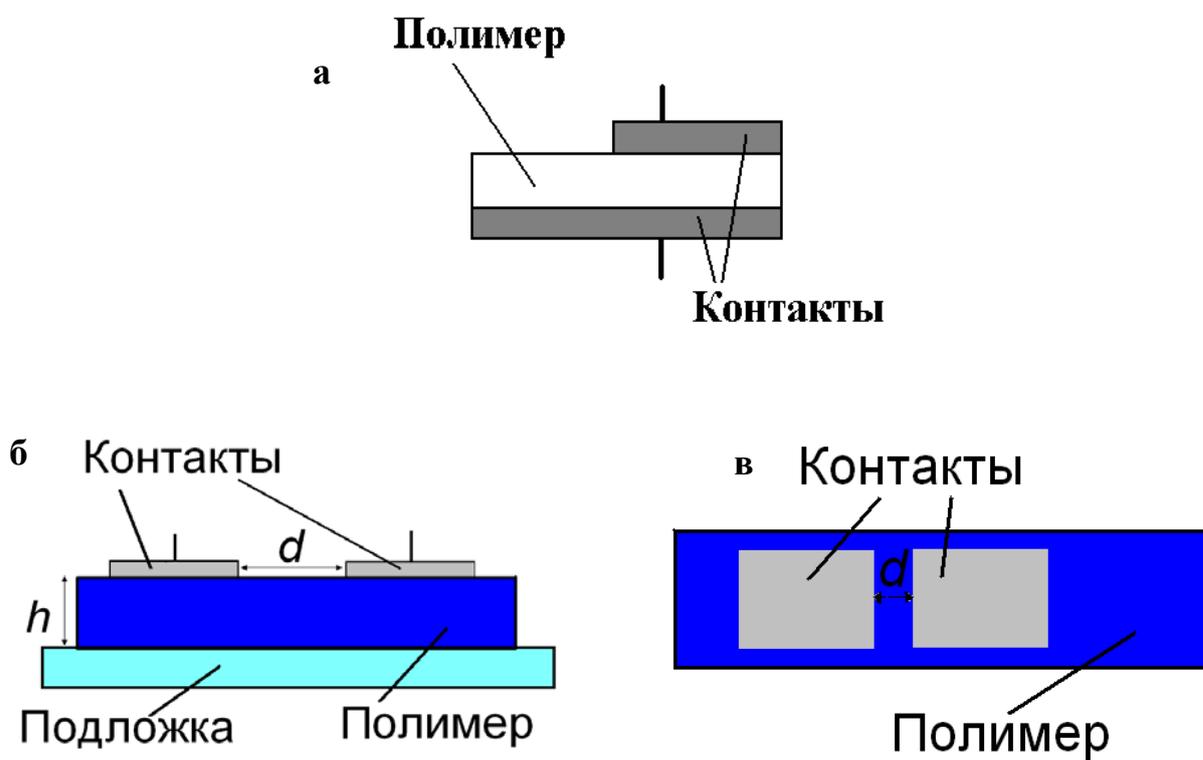


Рис. 2.2 а) «Сэндвич» - геометрия образца б) Копланарная геометрия образца, вид сбоку в) Образец в копланарной геометрии, вид сверху

Микроузловые образцы наносились на заранее подготовленные подложки в группе Лаборатории криоэлектроники под руководством В.А. Крупенина на физическом факультете МГУ. Контакты наносились методом литографии, расстояние между контактами варьировались от 7 до 250 мкм.

2.2. Экспериментальные установки и измерительные камеры

2.2.1 Измерения в постоянных электрических полях

Измерение вольт амперных характеристик (ВАХ) является основным методом характеристики эффекта резистивного переключения. Для регистрации тока в цепи образца был использован двухканальный источник-измеритель Keithley 2612А, позволяющий проводить измерения при электрических напряжениях до 400 В и токах от 1 пА до 10 А, использовалась скорости развертки от 0.3 до 3 мВ/с. Измерения проводились с помощью двух электрических схем, представленных на рисунках 2.3 а,б. Первая схема использовалась для измерений с постоянным значением нагрузочного сопротивления, вторая схема позволяла изменять значение нагрузочного сопротивления в процессе эксперимента. Работа измерительной установки была автоматизирована с использованием программы, написанной в среде LabView.

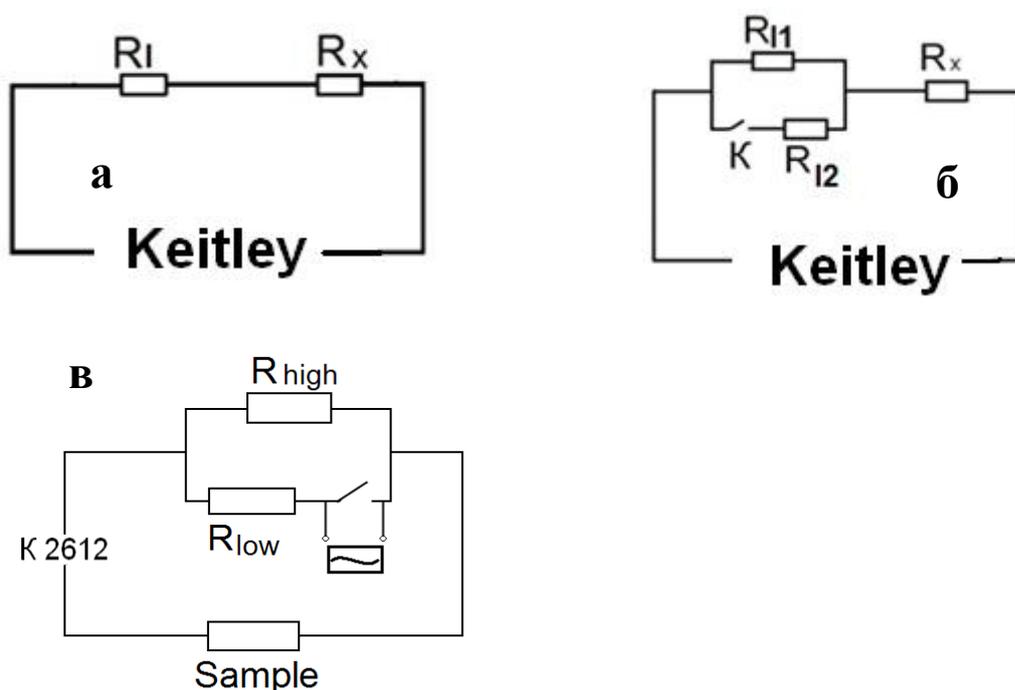


Рис. 2.3 Электрические схемы измерений ВАХ образцов а) схема измерений с единичным нагрузочным резистором R_x - исследуемый образец, R_1 – сопротивление

нагрузки, Keithley- источник-измеритель. б) схема измерений с варьируемой нагрузкой. R_{11} , R_{12} – сопротивления нагрузки, $R_{11} > R_{12}$ в) Схема измерений кинетики РП переключений с критическим напряжением перехода OFF-ON более 20 В.

Изучения кинетики процессов переключения производилось с помощью цифрового осциллографа Tektronix DPO 3054 с эффективным временным разрешением 2 нс. На один канал подавался сигнал от источника питания Tektronix AFG 3021B, а на второй канал подавался сигнал от нагрузочного сопротивления. Измерялось время возрастания или убывания напряжения на нагрузочном сопротивлении, равное времени включения и выключения образца соответственно.

Измерения кинетики проводились в двух разных режимах в зависимости от условий переключения образцов. В случае критического напряжения переключения U_{cr} из OFF в ON состояние менее 20 В использовался генератор импульсов и осциллограф. Последовательно с образцом подключался резистор для ограничения и измерения тока в цепи. На образец подавались импульсы разной амплитуды и длительности. Первый импульс наиболее короткий около 40 нс и обладает максимальной амплитудой, с помощью этого импульса образец переходит в проводящее состояние. Следующий импульс переводит образец в исходное непроводящее состояние, его амплитуда в 2-5 раз меньше, а длительность в несколько раз больше, чем соответствующие характеристики первого импульса, что обеспечивает надежный перевод образца в непроводящее состояние. Контроль тока в цепи осуществляется с помощью осциллографа, подключенного к нагрузочному сопротивлению. Импульсы от источника напряжения подаются с частотой 10-100 Гц, оценка количества циклов переключений происходит по определению времени эксперимента в течение которого переключения сохраняются без значительного изменения состояний.

Для случая резистивных переключений с критическим напряжением перехода OFF-ON более 20 В измерения кинетики производятся с помощью переменного нагрузочного сопротивления. На рисунке 2.3в представлена схема измерений. К образцу последовательно подключена схема из нагрузочных резисторов и управляемого ключа. Ключ управляется источником импульсов, когда ключ открыт, нагрузкой для образца является резистор с большим сопротивлением (не менее двух сопротивлений образца в проводящем состоянии), а при закрытом ключе нагрузочное эквивалентное сопротивление уменьшается. Таким образом, при открытом ключе происходит переключение образца из непроводящего состояния в проводящее, а при закрытом ключе обратное переключение. В такой схеме возможно проведение измерений циклирования на частотах менее 1 кГц. Контроль над током в цепи также производится с помощью сигнала с осциллографа, подключенного к нагрузке.

При температурных измерениях электрических свойств образец помещался в измерительную камеру, которая затем опускалась в жидкий азот или гелий. Измерения температуры проводились при помощи калиброванной термопары Cu – Cu+7%Fe. Все проводимые измерения были автоматизированы в среде LabView. Схема измерений изображена на рисунке 2.4.

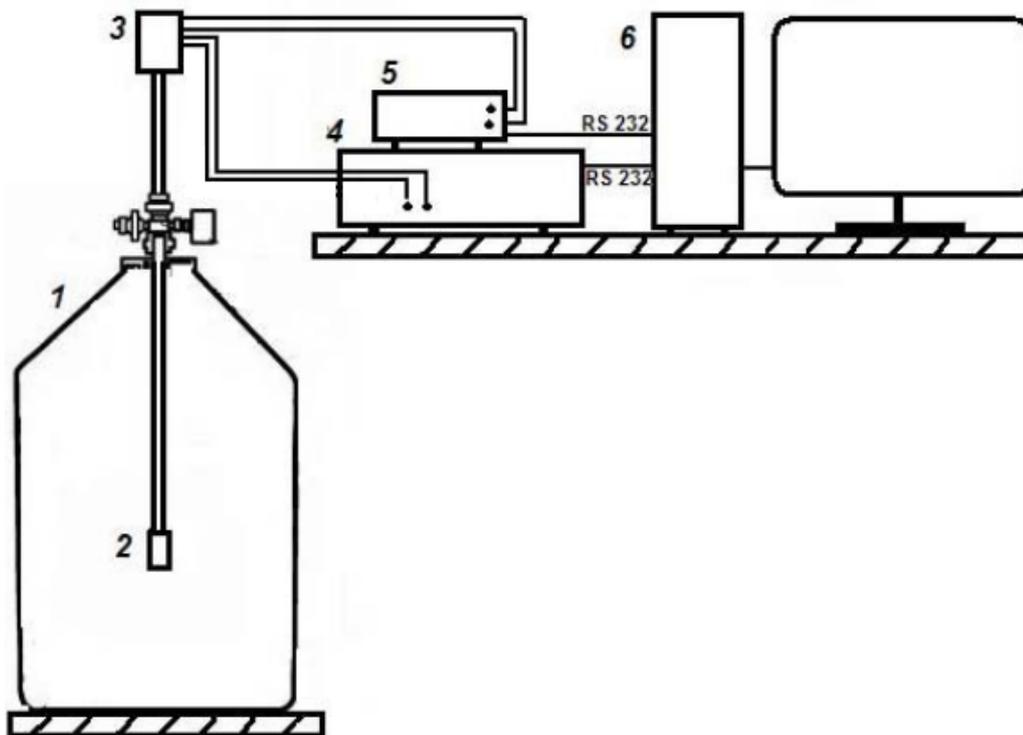


Рис. 2.4 Схема установки температурных измерений 1- сосуд с жидкий гелием (азотом), 2- камера с исследуемым образцом с подведенной к образцу термопарой, 3- блок сопряжения, 4- измерительный прибор, 5- измеритель напряжения, подключенный к термопаре, 6- персональный компьютер

2.2.2 Измерения в переменных электрических полях

Метод импедансной спектроскопии широко применяется в физике твердого тела для получения информации о транспорте носителей заряда в образцах различной структуры.

Измерения в переменных полях производились с помощью QuadTech 1920 Precision LCR Meter в диапазоне частот 20 Гц – 1 МГц. Методика измерения мостовая с компенсационной схемой). Амплитуда переменного сигнала определялась с учетом требования линейности ВАХ и не превышала 2 В. Выбор шага по частоте варьировался в зависимости от частотного диапазона. Все измерения осуществлялись при помощи двухконтактной схемы. Перед проведением эксперимента выполнялась стандартная

процедура калибровки прибора в условиях закороченных и разомкнутых контактов измерительной ячейки. Все эксперименты проводились при температуре 300 К в атмосферных условиях. В результате измерений определялись частотные зависимости действительной и комплексной частей полного импеданса Z .

2.2.3 Измерения оптических свойств композитных образцов

Измерения спектров поглощения композитных образцов с внедрением фотоактивных частиц проводились с использованием двух инструментов: спектрометр Avaspec-2048 в видимом диапазоне и фурье-спектрометр Bruker Vertex 70V в ближнем ИК диапазоне.

При использовании спектрометра Avaspec-2048 измерительная схема собиралась следующим образом: за источником излучения помещался волновод с фокусирующим зеркалом, после чего перпендикулярно падающему пучку помещался исследуемый образец. За образцом следовали волновод с дефокусирующим зеркалом и детектор. В качестве источника излучения использовался источник AvaLight-Hal (2700K), спектр излучения представлен на рисунке 2.5а. Спектральные зависимости поглощения образцов вычислялись с учетом поглощения стеклянной подложки по формуле:

$$A = \log(I_{\text{reference}} - I_{\text{dark}}) - \log(I_{\text{sample}} - I_{\text{dark}}), \quad (1)$$

где I_{dark} - детектируемая прибором интенсивность при выключенной засветке, $I_{\text{reference}}$ - детектируемая прибором интенсивность при включенной засветке подложки без образца, I_{sample} - детектируемая прибором интенсивность при включенной засветке подложки с образцом

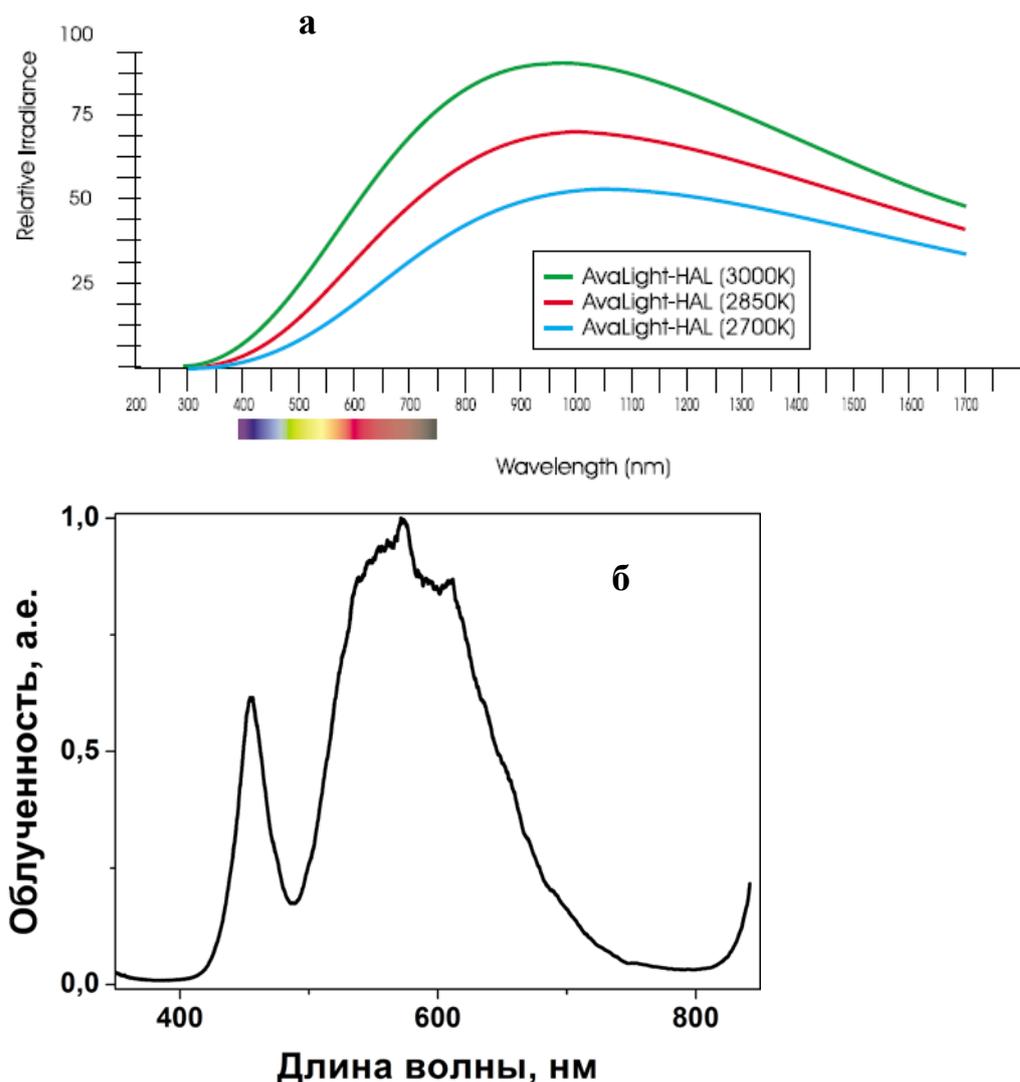


Рис. 2.5 а) Спектр излучения источник AvaLight-Hal (2700K) б) Спектр лампы белого света

Для определения оптических свойств образцов в ближнем ИК-диапазоне электромагнитного излучения производились измерения спектров пропускания и поглощения с помощью инфракрасного фурье-спектрометра VERTEX 70v Bruker. В основе работы фурье-спектрометра лежит интерферометр Майкельсона. Особенностью данного спектрометра является возможность модульной замены источников излучения, светоделителей (CaF₂, KBr, Csi) и детекторов (Si-Diode, InGaAs, Ldtgs), что позволяет проводить измерения в широком спектральном диапазоне. В работе при измерении

спектров поглощения использовались светоделительные пластины KBr, CaF₂ и детекторы InGaAs, Si-diode для различных диапазонов (рис. 2.6).

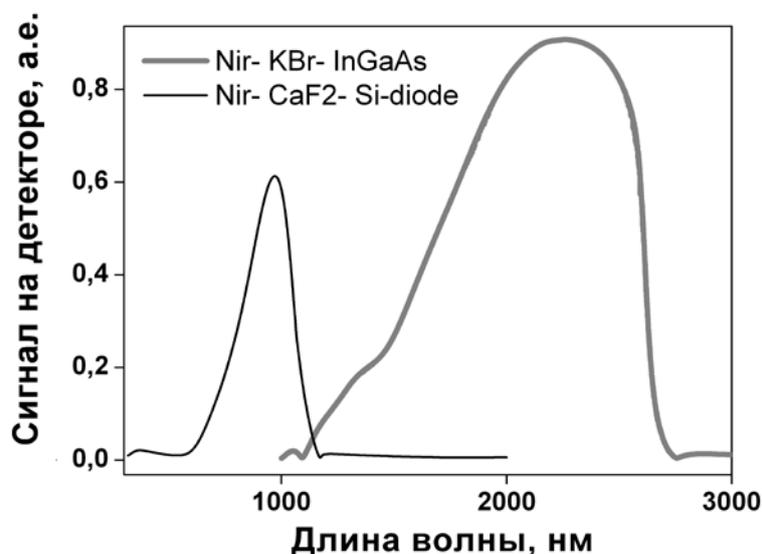


Рис. 2.6 Детектируемый сигнал на приборе VERTEX 70v Bruker с использованием светоделительные пластины KBr, CaF₂ и детекторы InGaAs, Si-diode

Спектры фотопроводимости и активация РП с помощью внешнего излучения изучались с помощью монохроматора МДР-206. В качестве источника использовалась лампа белого света мощностью 100 Вт/см², спектр представлен на рисунке 2.5б. За источником излучения располагались заглушка, монохроматор и образец. Активация РП с помощью внешнего излучения осуществлялась путем измерения ВАХ в темновых условиях и при засветке образца на определенной длине волны в течение измерения. Повторные измерения проводились после релаксации возбуждения, как правило не ранее, чем через 30 мин после окончания предыдущих измерений.

Глава 3 РП при масштабировании исследуемых структур

Эффект резистивного переключения изучен в широком спектре материалов и в различных геометрических масштабах. Наиболее изучены образцы микро и нано масштабов [54]; [55]; [56], однако оставлены без внимания полимерные и композитные образцы макро размеров. При этом для широкого спектра задач приоритетными критериями являются не минимизация размеров, а оптимизация рабочих параметров и упрощение методики изготовления прототипов памяти [57], [58]. Такими являются, например, RFID-метки, основными требованиями для которых является низкая стоимость, простота изготовления и надежность. Макро размерные элементы памяти являются перспективным решением для задач, не требующих большого объема памяти устройств. В работе проведен сравнительный анализ характеристик РП в образцах макро и микро размеров различных составов. Для упрощения уменьшение размеров образцов в работе будет определяться термином масштабирование.

3.1 Исследованные объекты

3.1.1 Изготовление макроструктур

Полимерные образцы изготавливались в сэндвич-геометрии. Полимер наносился методом расплавки между двумя стеклами с проводящим слоем ИТО. Площадь контакта составляла около 0.5 см^2 , толщина полимера около 50 мкм.

Также исследовались композитные структуры. В полимерную матрицу внедрялись металлические частицы серебра и цинка размером от 5 до 20 мкм. Металлические частицы были предоставлены АО «Гиредмет». Массовая доля частиц составляла около 50% по массе. Композитный материал приготавливался путем смешивания компонент в растворе и последующей отливке в формы. Характерный вид среза получающихся пластин был исследован с помощью электронного микроскопа ZeissSupra 40 (рис. 3.1). Композитная

структура однородная, металлические частицы достаточно равномерно распределены по всей площади образца. Для исключения влияния неоднородного распределения металлических частиц проводился анализ не менее 10 образцов одинакового состава, существенных различий в результатах не обнаружено

Композитные образцы изготавливались в копланарной геометрии: на фрагмент композита, представляющего собой твердую пластину, сверху приклеивались тонкие серебряные провода с помощью серебряного клея. Толщина исследуемых материалов варьировалась в интервале от 0.1 до 1 мм для различных образцов. Расстояние между контактами составляло от 0.5 до 2 мм.

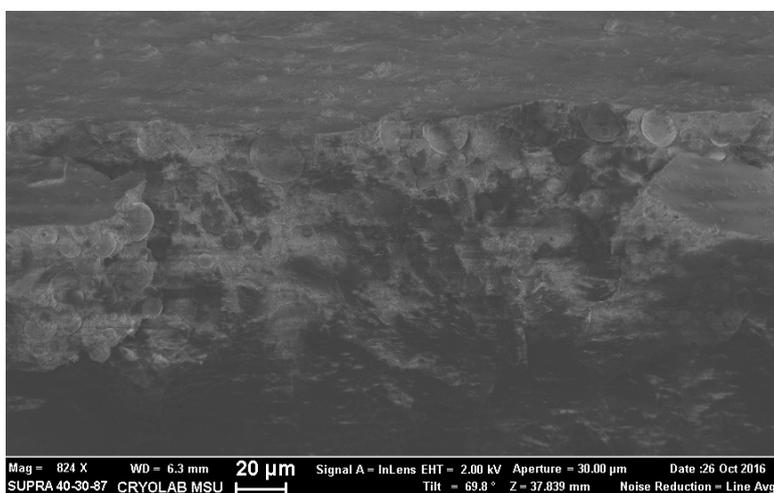


Рис. 3.1 Сканирующая электронная микроскопия композитного образцаPs+Zn

3.1.2 Изготовление микроструктур

Микроразмерные образцы наносились на заранее подготовленные подложки в группе Лаборатории криоэлектроники под руководством В.А. Крупенина на Физическом Факультете МГУ. Использовались подложки двух типов: стеклянные и кремниевые. Пластины кремния (500 мкм) и стекла (1 мм) разрезались на чипы размером 1x1 см², на кремниевые чипы наносился слой диэлектрика SiO₂, (толщина 120 нм), на чипы последовательно наносился двухслойный фоторезист (ПММА и его сополимер). После оптической литографии и последующего проявления, в получившуюся резистную маску

проводилось вакуумное магнетронное распыление подслоя титана (30 нм) и золота (100 нм). При процедуре "взрыва" (lift-off) слои металла, лежащие на резистивной маске, удалялись вместе с ней, таким образом получались финальные структуры (Рис. 3.2 а,б). Расстояния между контактами варьировались от 7 до 250 мкм. Для измерения характеристик чип с изготовленной структурой после нанесения полимера помещался в держатель. Соединение между площадками держателя и металлическими пленками подводящих проводов на чипе осуществлялось с помощью 25 мкм алюминиевой проволоки методом ультразвуковой пайки. Максимальный ток в дорожке из золота толщиной 50 нм составляет около 1мА, максимальная плотность тока 10^6 А/см^2 , что было достаточным для исследования эффекта РП.

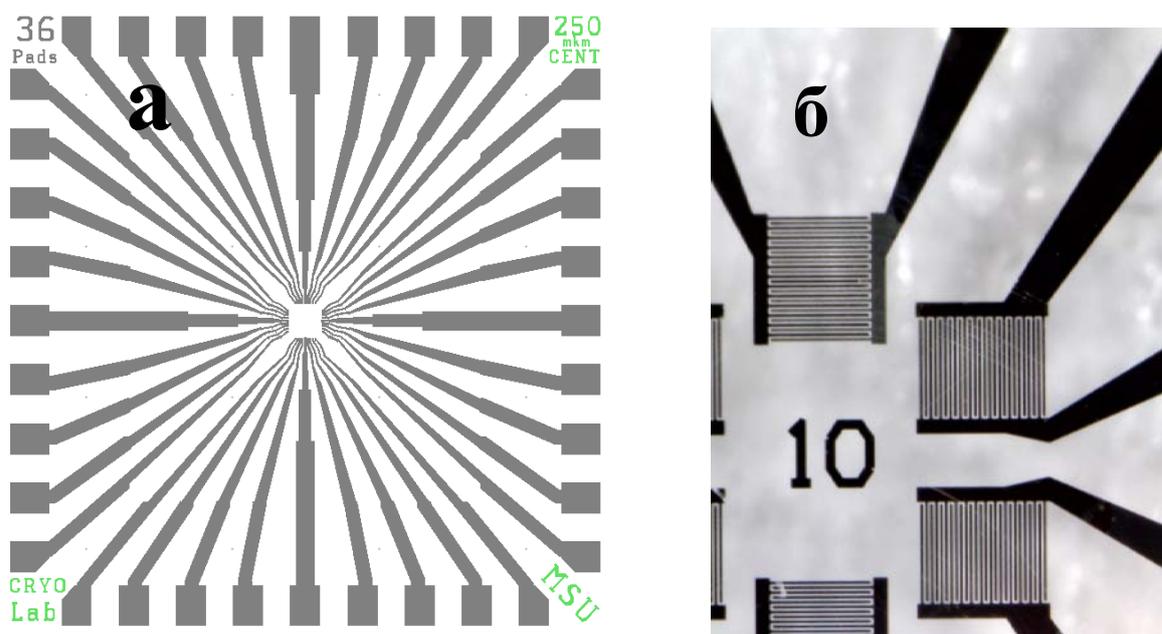


Рис. 3.2 а) Шаблон нанесения контактов на кремниевую подложку методом фотолитографии, расстояние между контактами 220 мкм б) Фотография стеклянной подложки с нанесенными золотыми контактами методом фотолитографии, расстояние между контактами 7-20 мкм

В качестве активного слоя использовались полимеры полистирол, поликарбонат и композитные составы с внедрением в полимерную матрицу металлических частиц, описанных в параграфе 3.1.1. Активный слой наносился из раствора капельным методом и методом спин-коатинга на скорости 2000-2500 об/мин.

В зависимости от расстояния между контактами образцы относятся к макро, средней и микро геометриям. Макро образцы с расстояниями между контактами более 300 мкм, средние образцы с контактным расстоянием от 300 до 200 мкм, а микро образцы с встречнощелевыми контактами от 7 до 20 мкм. Средние и микро образцы изготавливались только в копланарной геометрии.

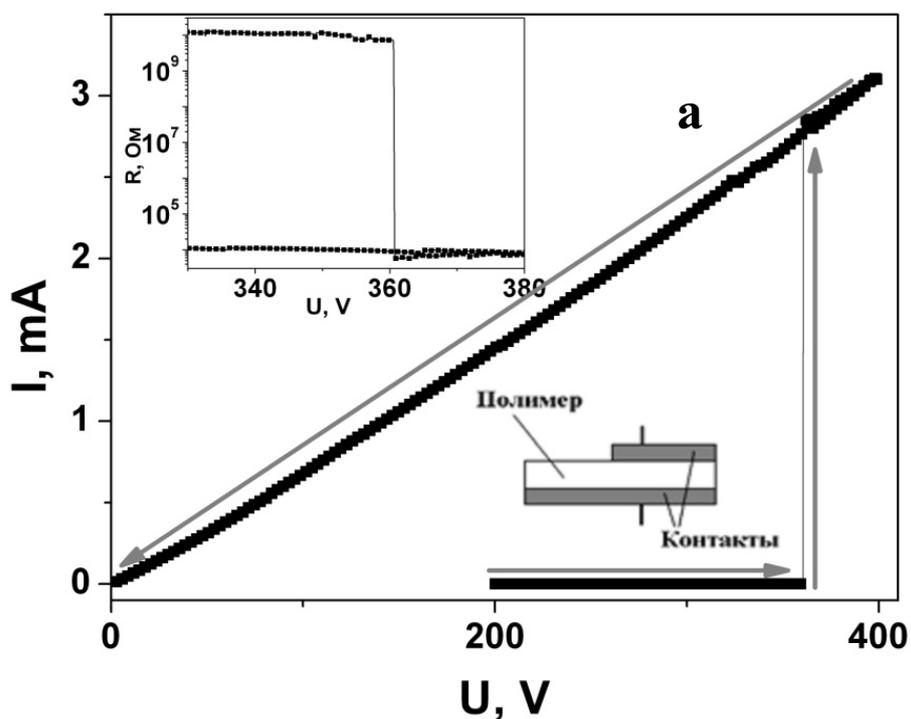
3.2 РП в макро образцах

3.2.1 Полимерные образцы

Были исследованы образцы макро масштабов составов двух типов: полимерные и композитные. Рассмотрим особенности эффекта РП в полимерных образцах на примере сэндвич структур с активным слоем из полистирола. Типичный вид ВАХ процесса включения полимерного сэндвич-образца показан на рисунке 3.3 а. РП из непроводящего в проводящее состояние происходит при напряжении $U_{cr} = 360$ В. Критические значения напряженности поля E_{cr} лежит в диапазоне от 4×10^5 до 5×10^4 для РП в образцах с различной толщиной активного слоя. Важно, что даже максимальные поля $E_{cr} \sim 4 \times 10^5$ В/см, при которых наблюдаются переключения, не превышают E пробоя для полистирола – 3×10^6 В/см. Типичный вид ВАХ процесса выключения ON-OFF полимерного сэндвич-образца показан на рисунке 3.3 б. При достижении критической мощности $P_{cr} = 0.4$ мВт происходит резкое падение тока, и образец возвращается в непроводящее состояние.

ВАХ проводящих и непроводящих состояний сильно отличаются между собой, что говорит о различных механизмах проводимости в этих состояниях. ВАХ проводящего состояния в определённом диапазоне напряжений хорошо аппроксимируется линейной зависимостью, что соответствует омическому характеру проводимости. Для непроводящего состояния ВАХ является нелинейной.

Для различных образцов сэндвич-геометрии сопротивление проводящего состояния лежит в интервале от 20 Ом $R_{\text{ON}} \leq 10^4 \text{ Ом}$, а сопротивление непроводящего состояния $R_{\text{OFF}} \geq 1 \text{ Мом}$.



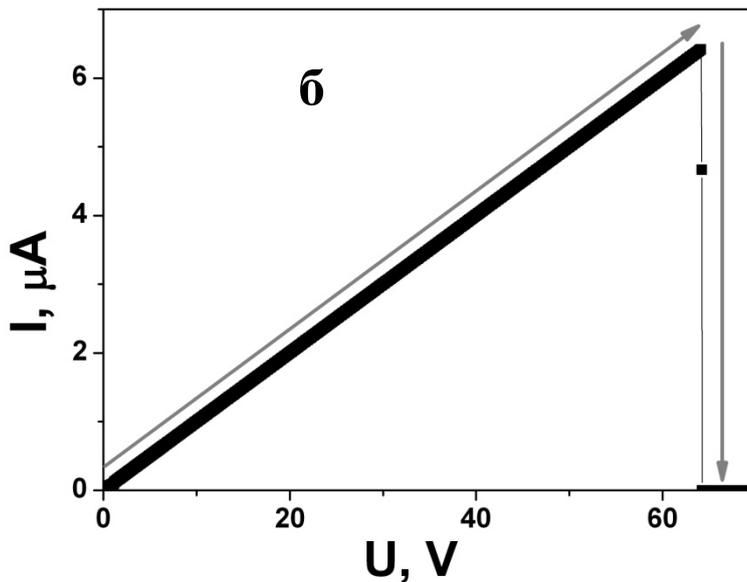


Рис. 3.3 а) РП OFF-ON в сэндвич структуре стекло с ITO-Ps-стекло с ITO. $R_1=121$ кОм. На вставке сверху зависимость сопротивления от внешнего смещения, на вставке снизу схематическое изображение образца. б) РП ON-OFF в сэндвич структуре стекло с ITO-Ps-стекло с ITO. $R_1=1$ кОм

3.2.2. Композитные образцы

Эффект РП также наблюдался и в композитных образцах макро размера. Типичный вид ВАХ представлен на рисунке 3.4 на примере образца макро размера копланарной геометрии с активным слоем из полистирола с внедрением серебряных частиц. Критическое напряжение РП перехода OFF- ON (часть 2 на рис. 3.4) составило 5.9 В, что значительно меньше значений для полимерных макро образцов. В проводящем состоянии ВАХ близка к линейной (3), как и в случае с полимерными образцами. Обратное переключение (4) в исходное OFF состояние происходит при достижении критического тока $I_{th} = 6$ мА.

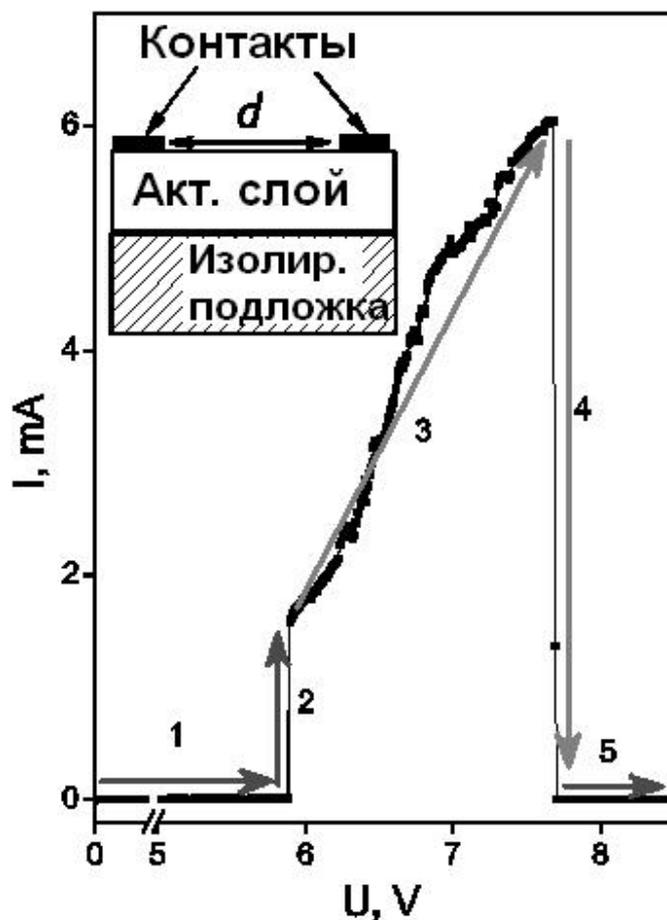


Рис. 3.4 РП в макро образце с активным слоем из $Ps^+ Ag$, $R_1=0$. На вставке геометрия образца

Характерные времена переключений составляли нескольких наносекунд, кинетика РП показана на рисунке 3.5. Черным цветом показано напряжение с источника питания, а красным напряжение на образце. Наблюдалось до 10^6 переключений без заметной деградации образцов, т.е. значения сопротивления как в проводящем, так и в непроводящем состояниях были стабильны. В отсутствие внешних воздействий оба состояния образцов сохраняются в течение более чем 3 месяцев. Такие результаты сопоставимы с данными, представленными в литературе, а по некоторым параметрам полученные характеристики превосходят литературные данные. Полученное нами количество стабильных переключений в полистироле более чем на 2 порядка превышает данные, имеющиеся в литературе [59], [60], [61]. При этом характерные времена

переключений существенно ниже типичных значений для органической резистивной памяти, лежащих в диапазоне единиц микросекунд, и редко – десятков наносекунд [62], [63], [64].

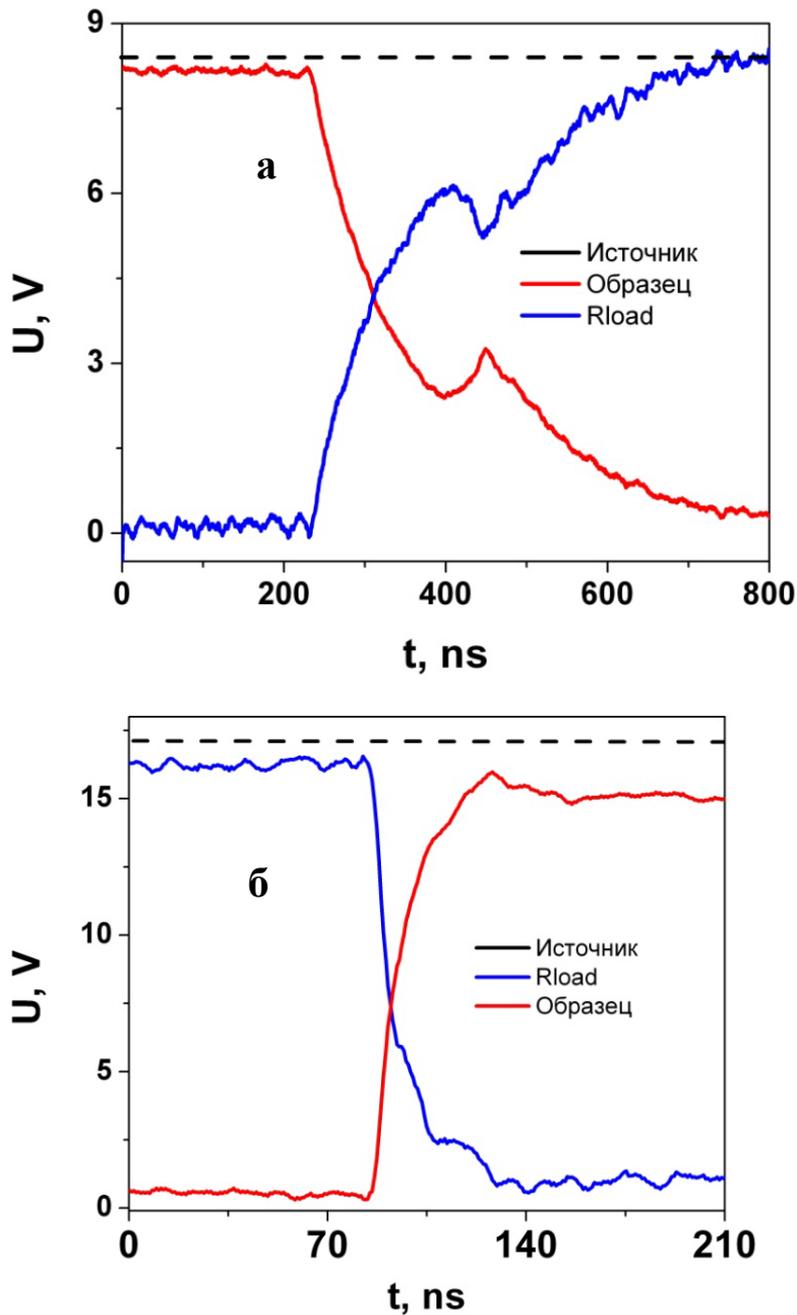


Рис. 3.5 Кинетика РП черным цветом показано напряжение на источнике питания, синим напряжением на нагрузочном резисторе R_1 , красным напряжением на образце а) OFF-ON переключение, $R_1 = 121$ кОм б) ON-OFF переключение $R_1 = 1$ кОм

3.3 РП в средних и микро образцах

Рассмотрим РП в копланарной геометрии на образцах среднего размера. Для образцов среднего размера использовались кремниевые подложки, типичный вид ВАХ РП в образце из полистирола с частица Ag отображен на рисунке 3.6 (конфигурация контактов на вставке). Включение образца происходит при $U_{cr} = 40$ В, выключение при $P_{cr} = 7.8$ мВт.

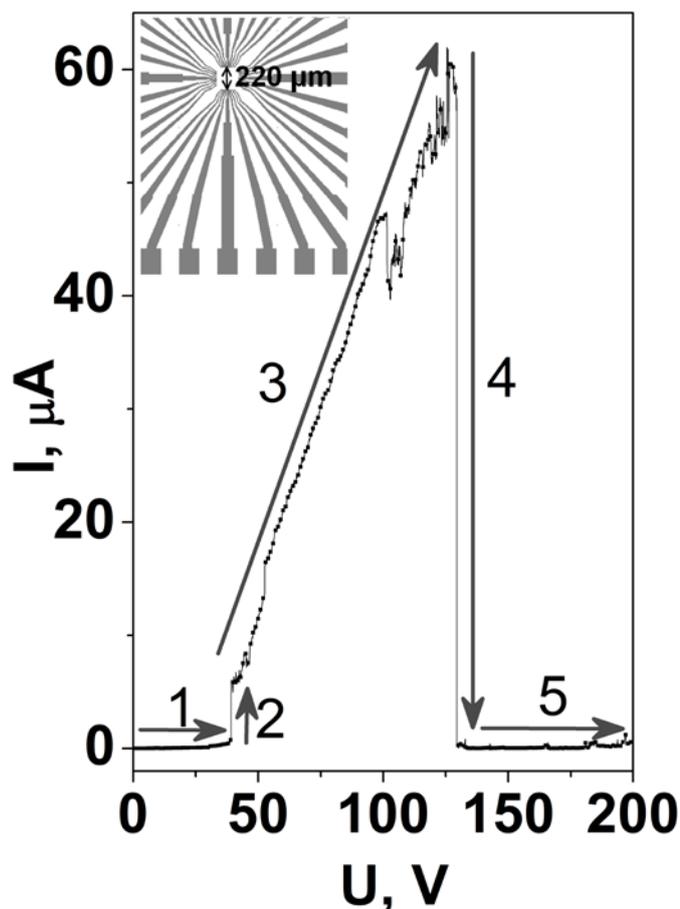


Рис. 3.6 РП OFF- ON- OFF в копланарном образце (геометрия образца на вставке) с активным слоем из Ps+ Ag на кремниевом микрочипе, $R_1 = 1$ Мом

ВАХ того же образца на кремниевой подложке после переключения в проводящее состояние показана на рисунке 3.7а. ВАХ можно разделить на 3 участка: 1- участок с низкой проводимостью при смещениях до 25 В, 2- линейный участок от 25 до 140 В, 3- РП из ON в OFF состояние при $P_{cr} = 7.9$ мВт. Одной из особенностей этой ВАХ является

первый участок с низкой проводимостью и наблюдение линейного участка в проводящем состоянии только при напряжениях смещения выше некоторого значения (напряжение задержки). Для образцов разного состава, но идентичной конфигурации значение напряжения задержки варьировалось в пределах от 20 до 40 В. А напряжение переключения от 80 до 140 В. Отсутствие проводимости при введении поля может быть связано с контактами и типом используемой подложки, не исключено возникновение барьера Шоттки. ВАХ несимметрична в разных полярностях (рис. 3.7 б), также не происходит выключения образца при достижении критических значений, как это наблюдается при положительных значениях смещения.

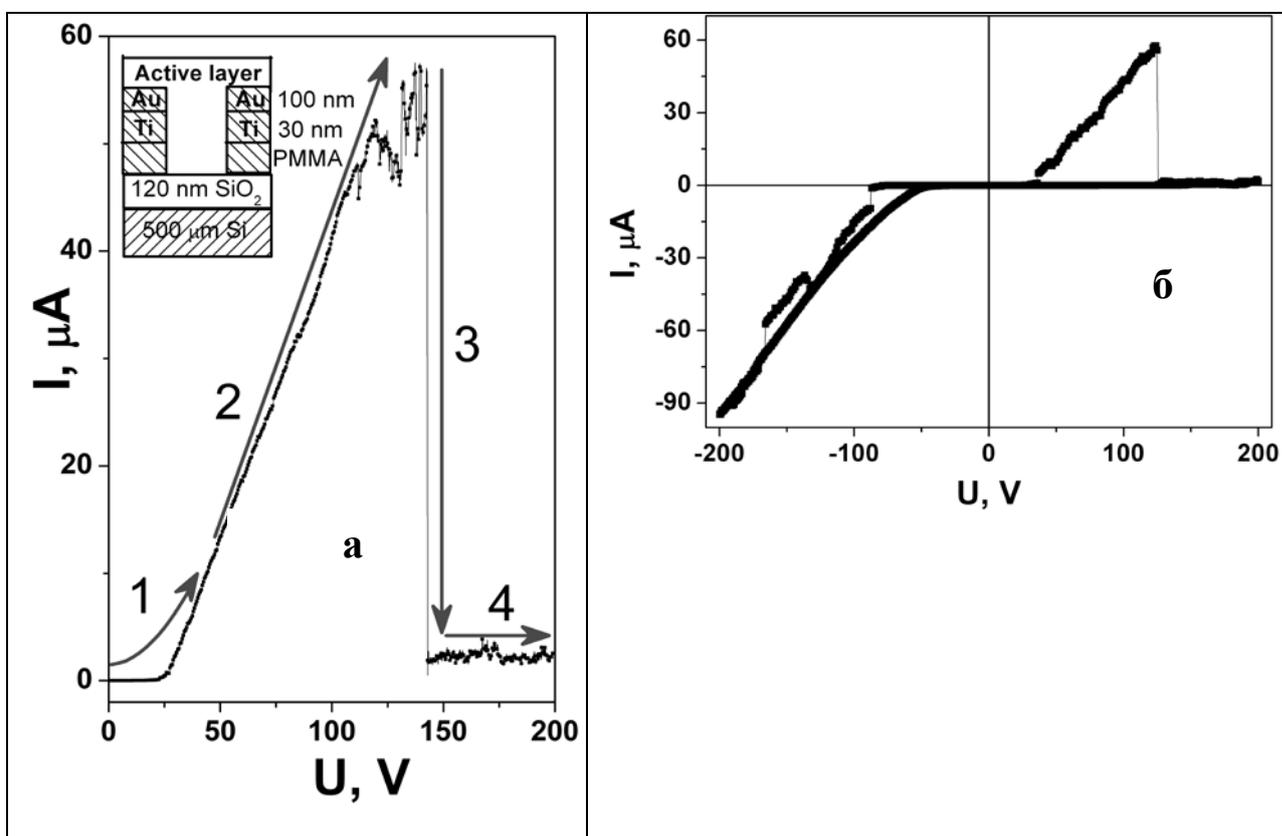


Рис. 3.7 а) РП в копланарном образце среднего размера с активным слоем из Ps+ Ag на кремниевом микрочипе, $R_1=1$ Мом б) ВАХ проводящего состояния копланарного образца среднего размера с активным слоем из Ps+ Ag на кремниевом микрочипе

Проводящее состояние композитного образца на кремниевой подложке также исследовалось при температуре 77 К. ВАХ представлена на рисунке 3.8. При снижении температуры наблюдалось уменьшение тока, протекающего через образец, для возможности отображения двух зависимостей на одном рисунке использовались разные масштабы осей ординат. Для обеих температур эффект задержки сохраняется, задержка присутствует как при положительном, так и при отрицательном смещении. При комнатной температуре ВАХ линейна при напряжениях выше значения напряжения задержки, а при температуре $T=77$ К ВАХ имеет нелинейный характер во всем диапазоне напряжений, что свидетельствует о наличии потенциальных барьеров в образце.

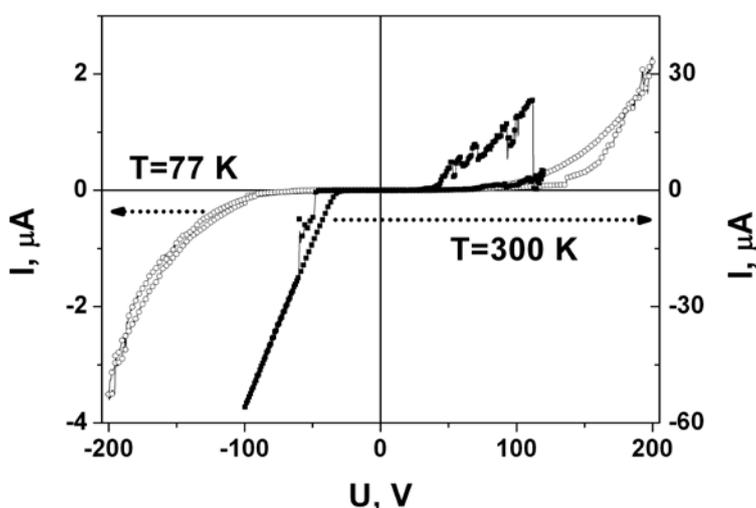


Рис. 3.8 ВАХ проводящего состояния копланарного образца на кремниевой подложке с активным слоем из Ps+Ag при температурах 300 К (сплошные точки), 77 К (пустые точки).

При исследовании образцов на стеклянных подложках не наблюдались эффекты задержки в проводящем состоянии и несимметричность ВАХ в разных полярностях в отличие от образцов на кремниевых подложках. В связи с чем можно утверждать, что при исследовании проводимости структур на стеклянных подложках эффект РП полностью обусловлен процессами в активном слое образца, а не процессами, связанными с подложкой и контактами.

Образцы микро размеров изучались только для полимерных активных слоев, поскольку размер исследуемых металлических частиц сравним с расстоянием между контактами в этом случае. Пример РП показан на рисунке 3.9. Пленка полистирола наносилась методом спин-коатинга на стеклянную подложку, конфигурация контактов показана на вставке к рисунку. Вид ВАХ при РП из OFF в ON состояние качественно не отличается от ранее рассмотренных образцов, критическое напряжение $U_{cr}=3$ В, при измерениях использовался нагрузочный резистор 1Мом.

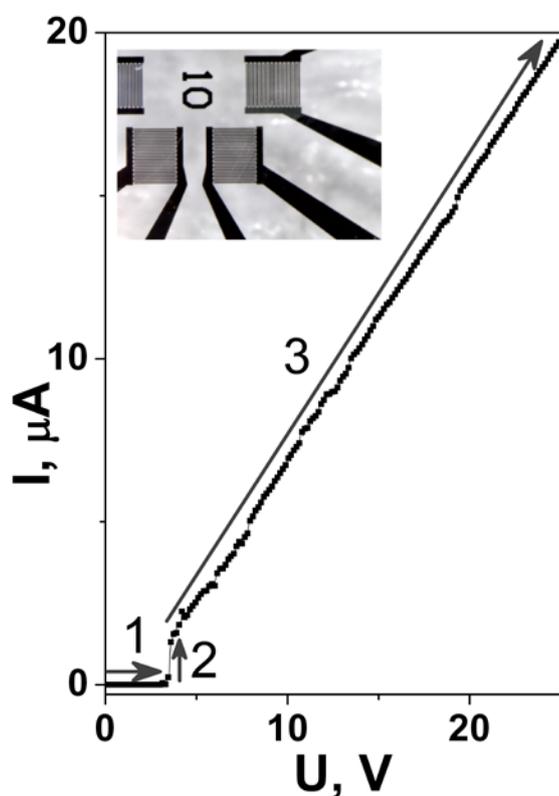


Рис. 3.9 РП OFF-ON в образце копланарной геометрии с активным слоем из Ps на стеклянной подложке, расстояние между контактами $d=10$ мкм, $R_l=1$ Мом. На вставке фото образца.

ВАХ образца с активным слоем из полистирола в проводящем состоянии близка к линейной в диапазоне напряжений от 0 до 22 В (рис. 3.10 а, 1). Выключение образца происходит при $P_{cr}=4.4$ мВт (2). Таким образом, эффект РП для образцов микро масштаба на стеклянных подложках энергонезависим. Учитывая отличия в характеристиках РП для

кремниевых и стеклянных подложек, наибольшее внимание в работе уделялось стеклянным подложкам. Изменение проводимости образца при РП ON-OFF показано на рисунке 3.10б.

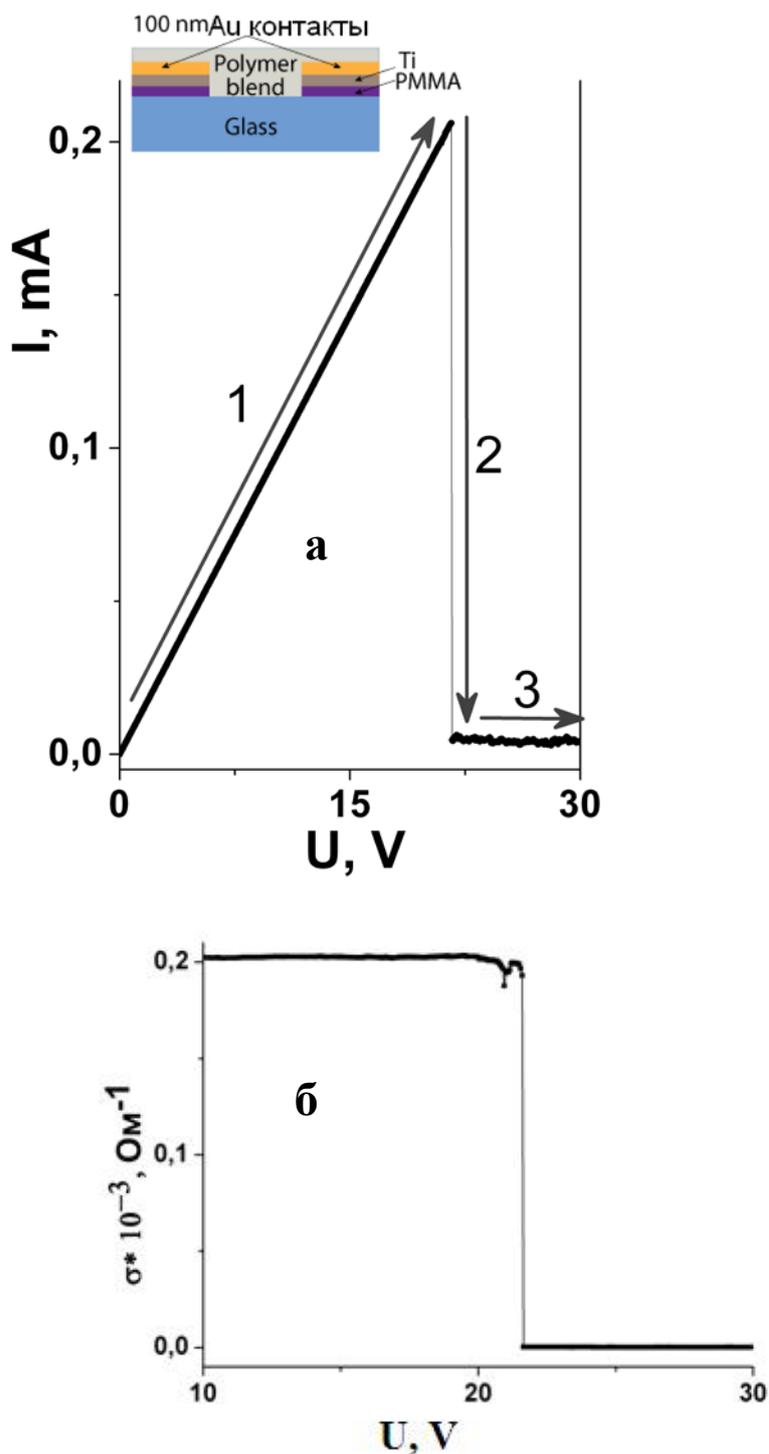


Рис. 3.10 а) РП ON-OFF образца копланарной геометрии с активным слоем из Ps, подложка из стекла, расстояние между контактами $d=10$ мкм, $R_1=100$ кОм. На вставке

схема образца. б) Изменение проводимости образца при РП ON-OFF копланарной геометрии с активным слоем из PS, подложка из стекла, расстояние между контактами $d=10$ мкм, $R_1=100$ кОм.

3.4 Обсуждение результатов

3.4.1 Сравнительный анализ характеристик РП микро, средних и макро образцов

Для всех изученных конфигураций и составов образцов были определены параметры РП, результаты представлены в таблице 3.1. Определялись такие параметры как критическое напряжение включения U_{cr} и соответствующая ему напряженность электрического поля $E_{cr} = U_{cr}/d$, где d это расстояние между контактами. Также определялась критическая мощность выключения образца $P_{cr} = I_{cr} * U_{cr}$. Из полимерных образцов PVH, PC и PS представлены только результаты образцов на основе PS, поскольку все полимерные образцы демонстрировали аналогичные характеристики.

Во-первых, стоит отметить, что значения E_{cr} меньше значений напряженностей электрического поля теплового пробоя, приводящего к деградации структуры. Во-вторых, эффект РП наблюдался в полимерных образцах макро размеров только в сэндвич геометрии, а в копланарной геометрии переключений в полимерных макро образцах не наблюдалось. Уменьшение размеров образцов с макро к средним масштабам привело к возможности наблюдения эффекта РП в копланарной геометрии в полимерных структурах. В композитных составах эффект РП наблюдался как в макро, так и в средних масштабах. Важной особенностью РП является то, что при уменьшении размеров композитных образцов значения U_{cr} снизились. Напряженность поля E_{cr} рассчитывалась по формуле для однородного поля, что может быть не вполне корректным для случая композитных образцов, в связи с чем значения E_{cr} являются оценочными. Дальнейшее масштабирование композитных образцов не представлялось возможным из-за относительно большого размера металлических частиц (5-20 мкм). В чистых полимерных

образцах было замечено значительное снижение как напряжения U_{cr} , так и напряженности поля E_{cr} при уменьшении масштабов образцов от макро до 7 мкм. Значение E_{cr} уменьшилось до $3 \cdot 10^3$ В/см. Значительных различий в характеристиках РП композитных образцов с частицами Zn и Ag не было обнаружено, что свидетельствует о том, что главную роль играет высокая проводимость частиц, а не их химический состав.

Также следует отметить, что при масштабировании образцов и при добавлении металлических частиц в полимерную матрицу наблюдается снижение мощности P_{cr} переключения из ON в OFF состояние.

Так, мы показали, что при масштабировании полимерных образцов улучшаются такие характеристики РП как напряжение переключения U_{cr} , и напряженность электрического поля E_{cr} . Внедрение металлических частиц в полимерную матрицу может также играть роль масштабирующего параметра. Таким образом, в зависимости от требований к устройству памяти можно выбирать различные конфигурации ячеек памяти. Меньшие контактные расстояния важны для повышения плотности записи информации, а образцы большего масштаба могут использоваться совместно с композитным активным слоем для более дешевых устройств.

Таблица 3.1 Значения параметров OFF-ON переключений E_{cr} и U_{cr} ; Значения параметров ON-OFF переключений P_{cr} для образцов из полистирола PS, полистирола с микро частицами Zn и Ag. Расстояние между контактами d показано в скобках.

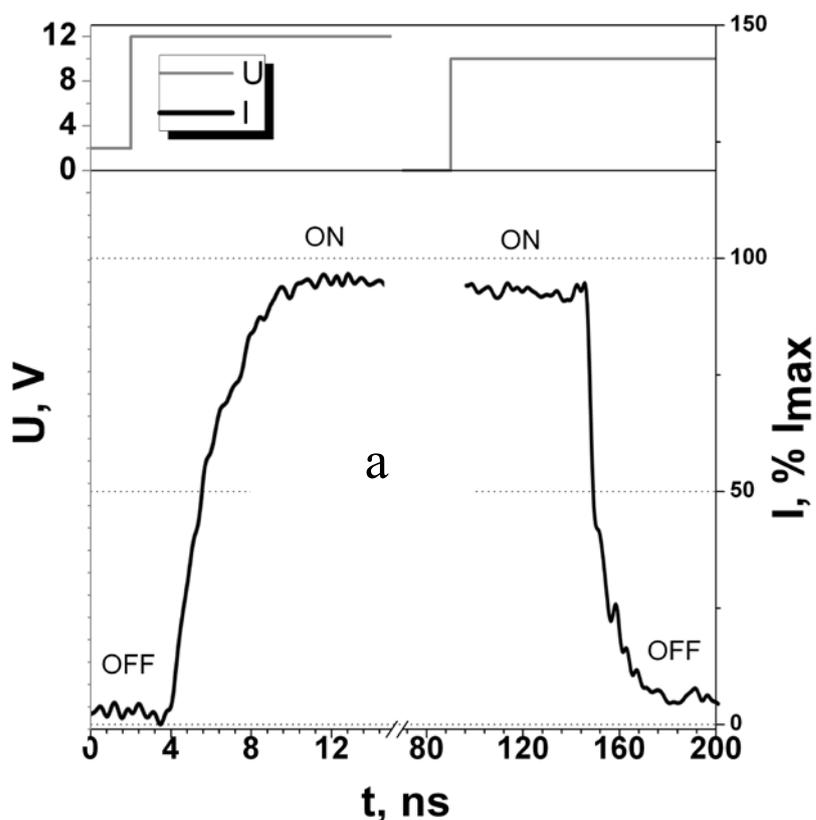
Активный слой	Геометрия	E_{cr} , В/см	U_{cr} , В	P_{cr} , Вт
Ps	сэндвич (2.5–10 μ m) площадь контакта 0.5см ²	$4 \cdot 10^5$	100-400	0.1
	средний размер (200 μ m)	$6.5 \cdot 10^3$	130	$2.8 \cdot 10^{-2}$
	микро (7-20 μ m)	$3 \cdot 10^3$	2-10	$4.4 \cdot 10^{-3}$
PS + Zn	макро (0.25– 1 mm)	$1.6 \cdot 10^2$	4-20	0.01
PS + Ag	макро (0.25– 1 mm)	$2.4 \cdot 10^2$	5.9-25	0.04

3.4.2 Кинетика РП образцов композитного состава

Для изучения кинетики РП между OFF и ON состояниями, на структуры подавались импульсы напряжения. Переключение из OFF в ON состояние происходит при подаче коротких импульсов длиной 15 нс большой амплитуды. После этого импульс с длительностью 110 нс и меньшей амплитудой вынуждал обратное переключение образца из ON в непроводящее OFF состояние. Времена обоих переключений составили менее 15 нс (рис. 3.11 а). На рисунке 3.11 б представлены данные по исследованию стабильности состояний образцов. Сопротивления проводящего и непроводящего состояний периодически измерялись с помощью подачи напряжения чтения 1 В, было получено время стабильности состояний $9 \cdot 10^6$ секунд (~3.5 месяца) на примере композитного образца PS+Ag.

Переключения из OFF-ON и обратно были многократно повторяемыми, что проверялось с помощью тестов по продолжительному циклированию. Для этого

производились переключения OFF – ON – OFF, вынуждаемые импульсами напряжения, описанными выше, на частотах 10-100 Гц. Число циклов перезаписи N оценивалось по времени высокочастотного циклирования, в течение которого не наблюдалось изменений сопротивлений образца в соответствующих состояниях. Число циклов перезаписи N , полученное таким способом, оказалось близким к 10^5 . Эксперимент проведен для образца на кремниевой подложке, активный слой полистирол с цинковыми частицами (см таблицу, Ps + Zn), $R_1 = 100$ кОм.



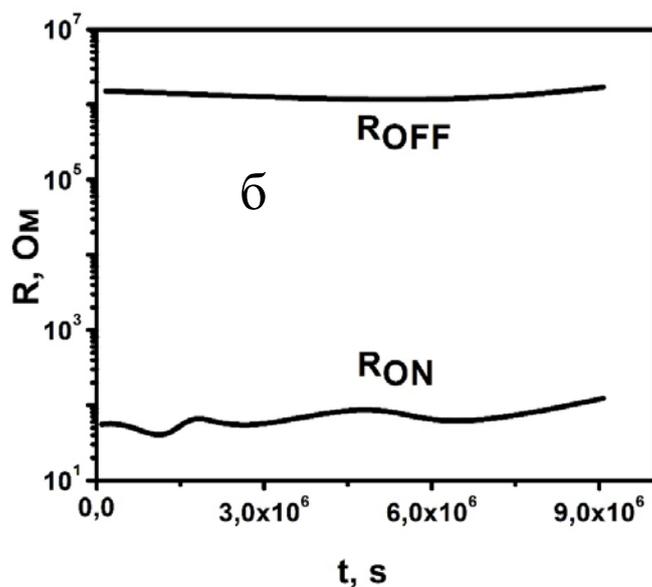


Рис. 3.11 Кинетика РП OFF- ON и ON- OFF в образце копланарной геометрии с активным слоем из Ps+Zn, расстояние между контактами $d=200$ мкм, OFF-ON $R_1=1$ МОм, $I_{\max}= 4$ мкА, ON-OFF $R_1= 100$ кОм, $I_{\max.}= 10$ мкА. б) Тестирование длительности сохранения состояний ON и OFF

3.4.3 Механизмы проводимости в низкопроводящем состоянии

Понимание механизмов проводимости в низкопроводящем состоянии может способствовать оптимизации параметров запоминающих устройств на основе РП. Сравним механизмы проводимости непроводящего состояния для макро и микро образцов. Все данные относятся к образцам с использованием в качестве подложки стекла. На рисунке 3.13 представлены ВАХ для макро (черные точки) и микро образцов (серые точки) в разных координатах. Рисунок 3.13 а соответствует координатам Пула-Френкеля. 3.13 б соответствует координатам Ричардсона-Шоттки.

$$I \propto V \exp(bV^{1/2}) \quad (3.1)$$

$$I \propto \exp(aV^{1/2}) \quad (3.2)$$

ВАХ макро размерного образца хорошо аппроксимируется в координатах Пула-Френкеля, а микро размерный образец в координатах Ричардсона-Шоттки.

Модели Пула-Френкеля и Ричардсона-Шоттки описывают увеличение скорости термоэмиссии носителей заряда во внешнем электрическом поле за счет снижения потенциальных барьеров. Проблема воздействия сильного электрического поля на ионизацию примесных уровней в полупроводниках и диэлектриках была впервые рассмотрена Френкелем [65], [66]. В литературе ионизацию Френкеля часто называют эффектом Пула-Френкеля [67], что связано с работами Пула о повышении электропроводности слюды в сильных электрических полях по закону $\sigma = \sigma_0 e^{\alpha E}$. По теории термоэлектронной ионизации Френкеля, проводимость диэлектриков и полупроводников в сильных электрических полях имеет следующую зависимость: $\sigma = \sigma_0 e^{\beta \sqrt{E}}$ ($\beta = e^3 / \sqrt{\pi \epsilon \epsilon_0 k T}$). Коэффициент Пула α не связан с природой материала, а коэффициент Френкеля β зависит от диэлектрической проницаемости материала ϵ . Механизм Френкеля называют [68] объемным механизмом Шоттки. Модель Ричардсона-Шоттки описывает уменьшение контактных барьеров [69], а Эффект Пула-Френкеля-снижение потенциальных барьеров по всему объему образца [11]. Термоэлектронная ионизация примесных уровней или ловушек в сильном электрическом поле аналогична эффекту Ричардсона-Шоттки, однако происходит не в приконтактной области, а по всему объему неоднородных структур. Схема, иллюстрирующая механизм эффекта Пула-Френкеля изображен на рисунке 3.17.

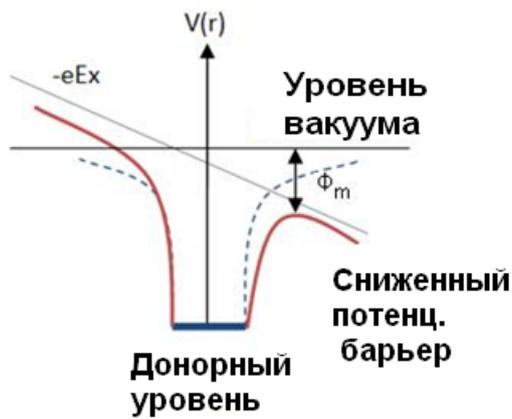


Рис. 3.12 Энергетическая диаграмма ловушек во внешнем электрическом поле E .

Согласно теории Френкеля, энергия активации ловушек E_t с ростом величины электрического поля E уменьшается по закону $E_t(E) = E(0) - e^3 E / \pi \epsilon \epsilon_0$, где $E(0)$ — энергия активации ловушек в области выполнения закона Ома (рис. 3.12) [66].

Согласно результатам аппроксимации экспериментальных данных моделями (3.1) и (3.2), проводимость макро размерных образцов в низкопроводящем состоянии определяется ловушками в объеме образца. Проводимость микроразмерных образцов, напротив, ограничивается контактными барьерами. Наличие внутренних барьеров в образцах также подтверждается тем фактом, что кроме изменения значений критических смещений U_{cr} изменяются и значения критической напряженности поля E_{cr} . Это может быть связано, с тем что электрическое поле неоднородно в образце, а распределено между конечным числом потенциальных барьеров. В полимерных макро образцах этими барьерами могут быть места соединения полимерных цепей, в композитных макро образцах- барьеры между металлическими частицами и полимерной матрицей. Очевидно, что уменьшение размеров образцов приводит к уменьшению числа таких барьеров, и в конечном счете вклад в проводимость от контактных барьеров превышает вклад от ловушек в объеме в макро размерных образцах.

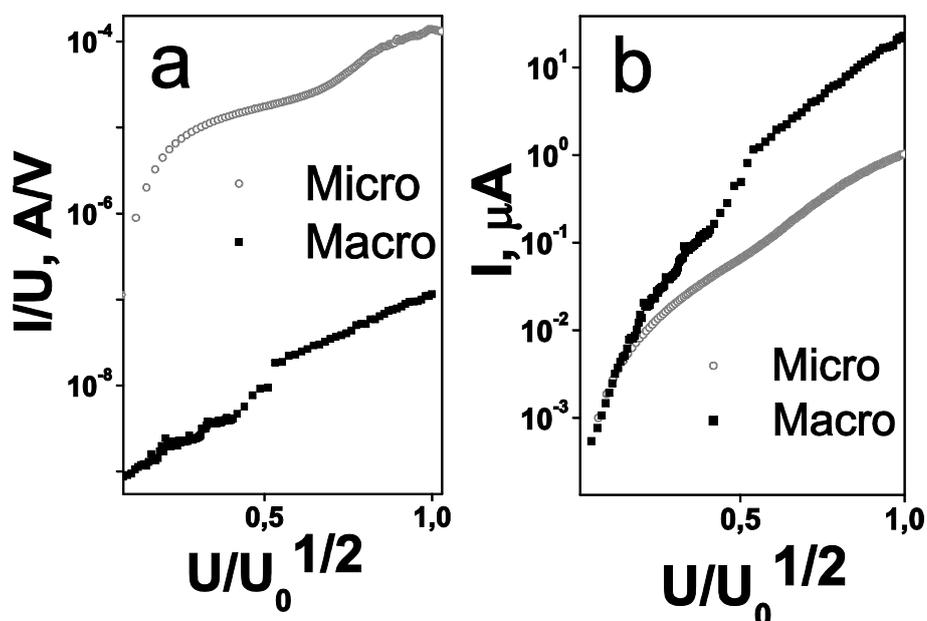


Рис. 3.13 а) Координаты Пула-Френкеля б) координаты Ричардсон-Шоттки, серые точки- экспериментальные данные для образца микро масштаба в копланарной геометрии с активным слоем из Ps, расстояние между контактами $d=10$ мкм, $U_0= 2.5$ В, черные точки- экспериментальные данные для образца макро масштаба в сэндвич-геометрии с активным слоем из Ps, площадь контакта 0.5 см^2 , расстояние между контактами $d=10$ мкм, $U_0=200$ В

3.4.5 Модели РП

Существует несколько моделей РП, описанных в литературе: модель проводящих каналов [35], [70], [71], [72], [73] туннелирование [37] и накопление заряда [11], [74]. Проводящие каналы состоят из металлических атомов, внедренных в полимерную матрицу или из материала контакта. Несколько моделей формирования проводящих каналов рассматриваются в литературе: термохимическая модель и окислительно-восстановительные механизмы- электрохимическая металлизация и изменение валентности [75]. Из перечисленных моделей только термохимическая модель является униполярной, поэтому она является предпочтительной моделью в работе. В

высокопроводящем состоянии транспорт заряда реализуется с помощью проводимости по каналам, а переход из ON в OFF происходит при разрушении каналов под действием Джоулева разогрева. В случае полимерных образцов высокие электрические поля требуются для движения ионов из контактов в объем образца [3]. В случае композитных материалов с внедренными металлическими частицами меньшие электрические поля необходимы для формирования проводящих каналов, что соответствует полученным результатам. Уменьшение длины каналов при масштабировании образцов приводит к снижению значений E_{cr} и U_{cr} , что согласуется с результатами эксперимента.

Механизмы РП, связанные с накоплением заряда и туннелированием? обычно объясняют формированием контактного барьера и накоплением заряда в ловушках в объеме образца [76]; [77]. Оба эффекта ограничивают транспорт заряда из контактов, что описывается моделью ограниченного пространственным зарядом тока. Это приводит к появлению нелинейностей ВАХ.

В полимерных образцах соединения между полимерными цепями являются ловушками, поэтому масштабирование образцов приводит к уменьшению количества соединений и ловушек. В композитных образцах ловушками являются барьеры контакта полимер-металлическая частица, их число ниже, чем число ловушек в полимерных образцах. Это приводит к более высоким значениям проводимости в низкопроводящем состоянии и более низким значениям U_{cr} и E_{cr} в композитных образцах по сравнению с полимерными если сравнивать образцы одного размера. Добавление металлических частиц или уменьшение расстояния между контактами приводит к уменьшению длины туннелирования и уменьшению значений U_{cr} . Таким образом, обе модели накопления заряда и туннелирования не противоречат полученным экспериментальным данным

Эффект резистивного переключения наблюдался в образцах разных составов: полимерных и композитных с внедрением металлических макро частиц в полимерную матрицу. Исследовались различные конфигурации образцов от макро до микро

масштабов, сэндвич и копланарная геометрия. Минимальное время РП составило менее 10 нс, значения критического напряжения U_{cr} варьировались от 2 до 400 В, наблюдалось 10^5 циклов перезаписи и время сохранения сопротивления состояний составило около 3.5 месяце. Также не было замечено влияния состава атмосферы на эффект РП. Запоминающие ячейки с такими характеристиками могут использоваться для создания устройств памяти как в макро, так и в микро конфигурациях. Оптимизация характеристик РП может производиться с помощью уменьшения размеров образцов или с помощью внедрения проводящих частиц в полимерную матрицу. Характеристики РП для композитных макро образцов и полимерных микро образцов практически совпадают. При этом композитные макро образцы демонстрируют меньшие значения U_{cr} и E_{cr} , чем полимерные образцы аналогичной конфигурации. Таким образом, предложенные технологии изготовления ячеек памяти предоставляют возможность выбора более предпочтительного варианта для конкретного приложения. Нанесение активных слов для всех предложенных составов и конфигураций не предполагает использования вакуумных технологий.

Был изучен механизм проводимости в низкопроводящем состоянии для образцов макро и микро масштабов. Показано, что механизм проводимости в образцах макро масштабов соответствует закону Пула-Френкеля, а микро масштабов - закону Ричардсона-Шоттки. Оба механизма предполагают наличие потенциальных барьеров, для макро образцов в объеме, а для микро образцов в области контактов.

Глава 4. Технология печати органической резистивной памяти

Одним из главных преимуществ применения органических материалов для создания компонент микроэлектроники по сравнению с неорганическими является простота изготовления образцов, например, возможность использования метода печати. В настоящее время активно развиваются печатные технологии создания устройств микроэлектроники: созданы полностью печатные конденсаторы, резисторы, проводящие антенны и даже транзисторы [78]. Применение технологии печати к созданию ячеек памяти на основе эффекта резистивного переключения позволит упростить процесс изготовления образцов, легко варьировать геометрию ячеек и создавать многобитные образцы по средством изготовления контактов с помощью печатных технологий. Печатные запоминающие устройства могут решить проблему дорогих RFID-меток. Создание полностью печатных запоминающих устройств может помочь как крупным, так и мелким производителям наладить логистику в предприятии без значительных затрат даже в случае большого объема продукции. Целью работы было изучение характеристик РП в образцах, изготовленных с помощью методик печати, и сравнение их с образцами, изготовленными на твердых подложках.

4.1 Печать контактов

Были созданы схемы для печати контактов на полимерных гибких подложках с помощью струйного принтера. Использовались струйные принтеры с технологией пьезоэлектрической печати. В отличие от наиболее распространенных картриджей с нагревательным элементом, печать с помощью пьезоэлемента происходит без нагрева чернил, что позволяет использовать различные органические соединения независимо от их термической устойчивости. Механизм печати с помощью пьезоэлемента изображен на рисунке 4.1 а. С помощью электрических импульсов происходит искажение

пьезоэлемента и создается избыточное давление в резервуаре, что вызывает выбрасывание капли. Применение различных настроек печати позволяет варьировать объем капли и разрешение печати. В работе использовались принтеры марок Canon, Epson и Brother. Лучшие результаты по качеству струйной печати были получены с помощью принтера Brother-J105 с разрешением 1200 6000 dpi. Использовались серебряные чернила от Mitsubishi и специальными прозрачными подложками для печати от Brother. Также печать контактов производилась с помощью аэрозольной печати на оборудовании Neotech АМТ АJ15 ХЕ (рис. 4.1 в) (ООО «Остек-СМТ»). Процесс аэрозольной печати происходит с помощью распыления чернил в потоке газа через печатающее сопло (рис. 4.1 б). Сопло фокусирует поток газа с чернилами до пятна диаметром размера 10 мкм, скорость потока составляет примерно 50 м/с. С помощью этого метода возможна печать линий шириной от 10 мкм и толщиной линий от десятков нанометров [79], [80]. Метод аэрозольной печати позволяет получить более высокое разрешение и благодаря этому достигнуть меньшего расстояния между контактами в условиях копланарной геометрии образцов [81]. Метод аэрозольной печати позволяет использовать растворы с более широким диапазоном значений вязкости, есть возможность печати на неровных поверхностях, и использование профессионального научного оборудования позволяет варьировать параметры печати в большем диапазоне. Главными недостатком метода аэрозольной печати являются высокая стоимость оборудования и новизна технологии по сравнению с уже хорошо изученной струйной печатью. В работе преимущественно использовался метод струйной печати для создания сэндвич-структур и метод аэрозольной печати для копланарных структур.

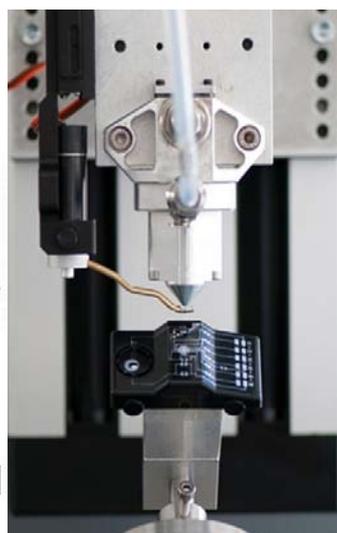
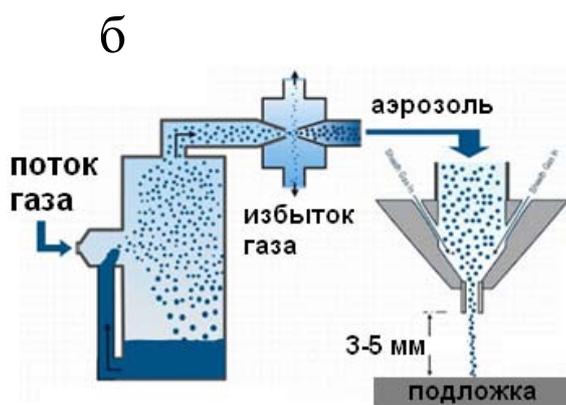
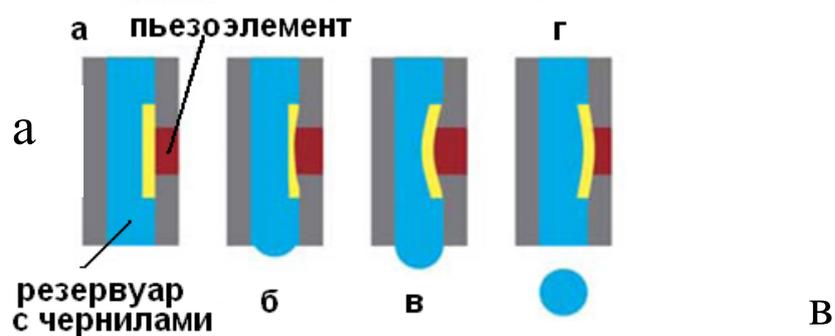


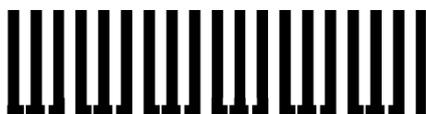
Рис. 4.1 а) Принцип струйной печати 1) печать не происходит 2) электрический импульс проходит через пьезоэлемент 3) происходит искажение пьезоэлемента и в резервуаре возникает избыточное давление 4) выбрасывание капли на материала б) Технология аэрозольной печати в) фотография печатающего головки аэрозольного принтера Neotech AMT AJ15 XE

Для печати контактов были созданы шаблоны печати для копланарных и сэндвич-структур (рис. 4.2). На рисунке 4.2 а показан шаблон с варьируемым расстоянием между контактами для струйной печати: 0.25 мм и 0.5 мм. Этот шаблон подходит как для копланарной, так и для сэндвич-геометрии. Следующий шаблон (рис. 4.2 б) был разработан для многобитных образцов. С помощью этого шаблона можно создавать 25-битные лабораторные прототипы памяти в сэндвич-геометрии. Активный слой наносится на 25 контактных площадок меньшего размера, после полного высыхания активного слоя

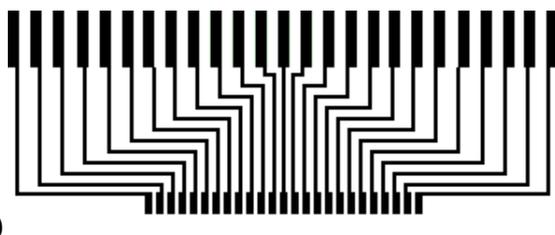
наносится верхний контакт. Верхний слой можно как печатать, повторно пропуская структуру через принтер, так и наносить серебряную пасту капельным методом. В работе применялись обе технологии. Контактные площадки большего размера служат в качестве второго контакта к образцу. Минимальная площадь 8 бит составила $1,4 \text{ см}^2$, 16 бит - $2,8 \text{ см}^2$, 25 бит- $4,4 \text{ см}^2$. В случае струйной печати без применения специальных технологических принтеров уменьшение размера ячейки затруднено, ограничение на размер одной ячейки составляет минимальное расстояние между контактами, на котором не происходит растекание одной капли чернил и не происходит закоротки.

С помощью метода аэрозольной печати возможно уменьшение размеров ячейки памяти. Контакты создавались по шаблону, показанному на рисунке 4.2 в. Изучалась различная геометрия контактов- игольчатая и прямоугольная, расстояние между контактами варьировалось от 30 до 160 мкм.

а)



б)



в)



Рис. 4.2 а) Шаблон для струйной печати контактов, расстояние между контактами 0.25 и 0.5 мм б) Шаблон для струйной печати контактов для 25 битного прототипа в) Шаблон для аэрозольной печати, расстояние между контактами 30-160 мкм

Результаты микроскопии контактов представлены на рисунке 4.3. Микроскопия контактов, полученных методом струйной печати, показана на рисунке 4.3 б. Видно, что в зазорах между контактами есть небольшое количество капель серебра, но закороток между контактами не наблюдается. Микроскопия контактов, полученных методом аэрозольной печати, показана на рисунке 4.3 а. При печати наблюдалось небольшое растекание чернил по подложке, но закороток между контактами также не наблюдается.

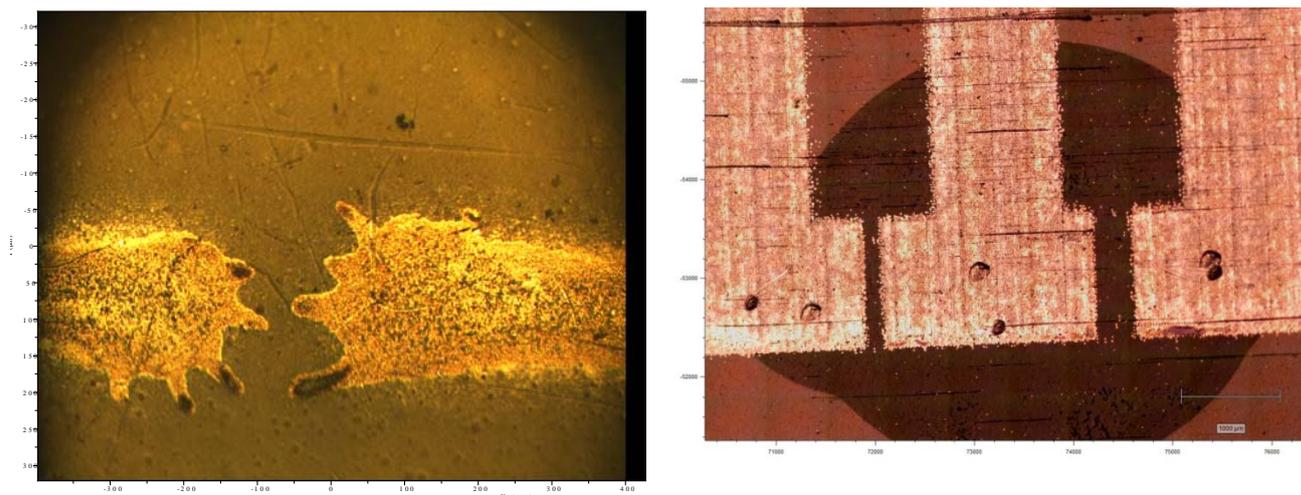


Рис. 4.3 фотографии пар контактов из серебряных чернил на гибкой подложке а) аэрозольная печать б) струйная печать, увеличение 10 х

Перед нанесением активного слоя производилось измерение проводимости пустой подложки с напечатанными контактами. Ток между различными парами контактов как правило не превышал 10^{-8} А при напряжениях до 200 В. Также производилось измерение сопротивления серебряных дорожек. ВАХ имеет линейный вид, сопротивление дорожки длиной 2 см и шириной 1.25 мм не превышает 8 Ом. Низкое сопротивление напечатанных серебряных дорожек позволяет использовать их в качестве контактов к образцам.

4.2 Исследование образцов на гибких подложках

4.2.1 Исследование структур в копланарной геометрии на подложках с контактами, изготовленными с помощью струйной печати.

На подложку с контактами наносился активный органический слой из раствора капельным методом. Исследовались различные составы активного слоя: полимерные и композитные. Рассмотрим результаты исследований активных слоев из полимерной матрицы с внедрением металлических микро частиц Zn, Al, Ag. Использовались составы, описанные в главе 3.

Эффект РП наблюдается во всех композитных составах с внедрением металлических микро частиц. На рисунке 4.5 (сплошные квадраты) представлена ВАХ образца из полистирола с частицами Ag в копланарной геометрии с расстоянием между контактами 0.5 мм (шаблона на рис. 4.3 а). Образец находится в непроводящем состоянии при значениях напряжения до критических значений, после чего происходит включение в проводящее состояние. ВАХ проводящего состояния линейная. Для образца с частицами Ag значение критического напряжения составляет 195 В, а для образца аналогичной геометрии с частицами Al 180 В. Таким образом, замена частиц серебра на алюминий не приводит к качественным или количественным изменениям в свойствах РП. РП копланарного образца из PS+Ag с расстоянием между контактами 0.25 мм показано на рисунке 4.4 а (пустые круги). Включение образца происходит при напряжении около 90 В, процесс РП происходит в несколько этапов, проходя через несколько состояний с промежуточным значением сопротивления. На рисунке 4.4 а проводящие состояния обоих образцов совпадают, поскольку сопротивление нагрузочного резистора значительно превышает сопротивления образца, а измерения для обоих образцов производились с одинаковыми нагрузочными сопротивлениями. Процесс выключения образца в копланарной геометрии с расстоянием 0.5 мм показан на рисунке 4.4 б, выключение

происходит при значениях критического тока $I_{cr}=0.26$ мА, $P_{cr}= 9.6$ мВт. Значения напряженностей критических полей включения композитных образцов E_{cr} составляют менее $4 \cdot 10^3$ В/см. Это значение превышает значение E_{cr} для композитных образцов на твердых подложках в копланарной геометрии макро масштаба, но сравнимо со значениями критических полей для полимерных образцов копланарной геометрии средних размеров. Такой результат может быть связан со сложностью получения однородного раствора из полимера с тяжелыми металлическими частицами и меньшей концентрацией частиц в пленках, нанесенных из раствора по сравнению с пластинами, получаемыми с помощью отливки в формы. Чтобы в дальнейшем избежать сложностей в изготовлении однородных пленок, в полимерную матрицу внедрялись полупроводниковые органические молекулы.

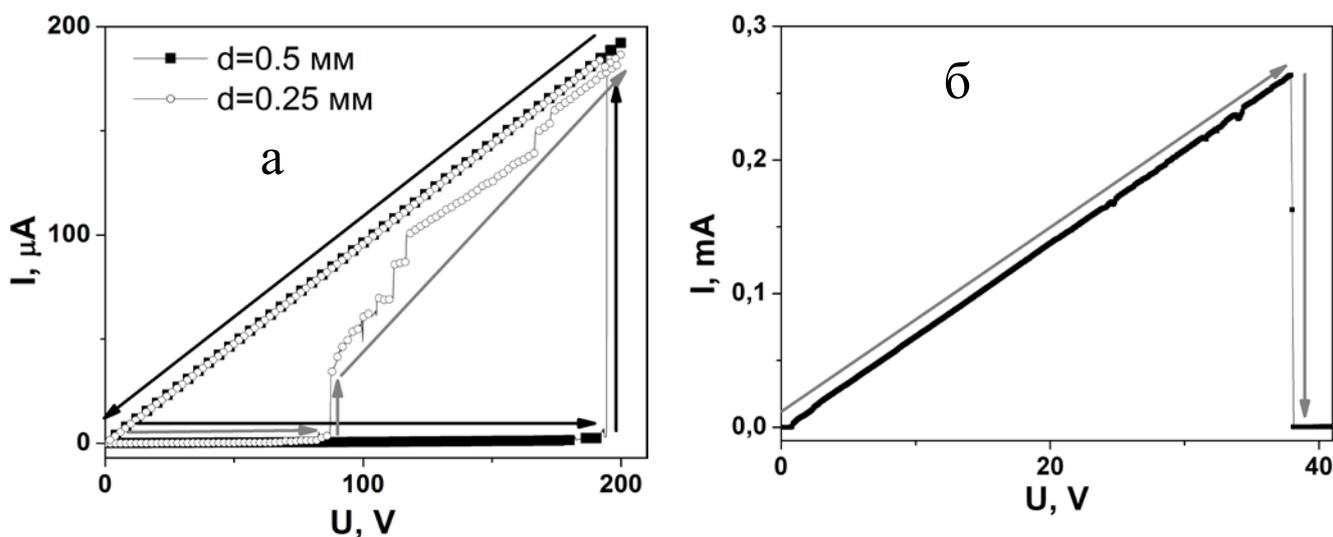


Рис. 4.4 а) РП OFF-ON в образцах копланарной геометрии с активным слоем из Ps+Ag, $R_1= 1$ М, черные точки-расстояние между контактами 0.5 мм, прозрачные точки-расстояние между контактами 0.25 мм б) РП ON-OFF в образцах копланарной геометрии с активным слоем из Ps+Ag, $R_1=100$ кОм, расстояние между контактами 0.5 мм.

На рисунке 4.5 а представлена ВАХ копланарного образца с расстоянием между контактами 0.25 мм из полистирола с добавлением 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-трет-бутилфталоцианинат никеля (PcNi). Синтез всех фталоцианинов осуществлялся на Химическом Факультете МГУ в группе органической химии. РП происходит при напряжении $U_{cr}=130$ В, это значение больше, чем критическое напряжение для образцов с металлическими частицами, но использование органических красителей позволяет получить более однородное распределение допирующих частиц в пленке, что повышает стабильность работы ячеек памяти. Изучались фталоцианины с различными заместителями: третбутильная группа, фенольная группа и хлор. Введение периферических заместителей способствует улучшению растворимости фталоцианинов по сравнению с незамещенными аналогами. Наилучшей растворимости можно добиться при введении объемных заместителей (таких как трет-бутильные и фенильные), так как стерический эффект препятствует агрегации молекул фталоцианинов в растворе. Наличие фенильных групп смещает максимум поглощения в ближнюю ИК-область, относительно трет-бутилзамещенных фталоцианинов. А внедрение галогенов в качестве заместителей может влиять на тип проводимости.

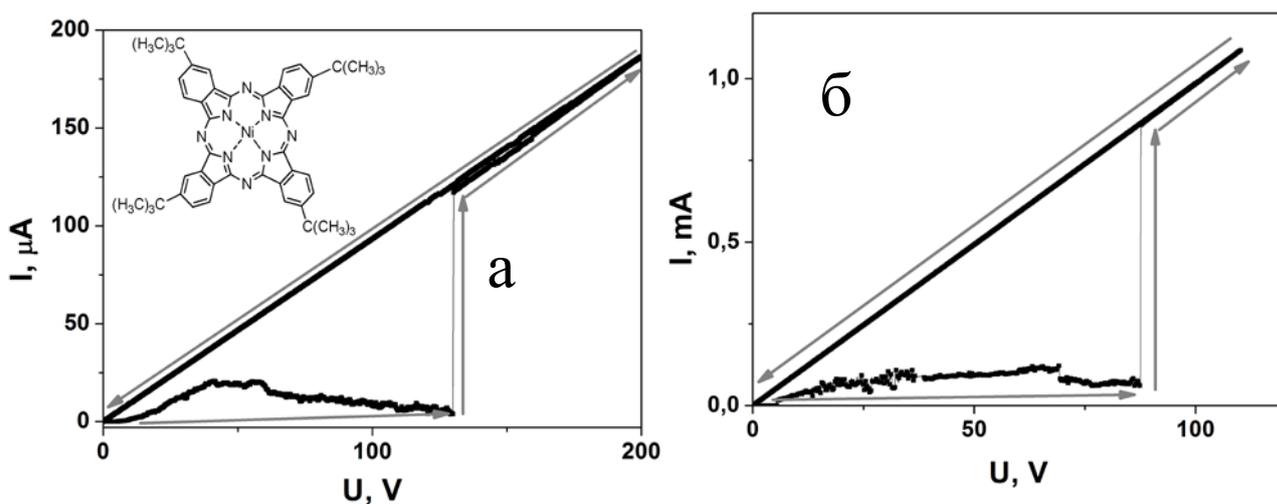


Рис. 4.5 а) РП OFF-ON копланарного образца с расстоянием между контактами 0.25 мм с активным слоем из Ps+PcNi, $R_{\text{Ni}}=1\text{M}$ б) РП OFF-ON в образце из сульфазамещенного

фталоцианина меди, копланарная геометрия, расстояние между контактами 0.25 мм, $R_{load}=100$ кОм.

В работе также исследовался водорастворимый комплекс фталоцианина-сульфазамещенный фталоцианин меди. Образец изготавливался в копланарной геометрии, расстояние между контактами 0.25 мм. Активный слой был изготовлен из водного раствора фталоцианинового комплекса без добавления в раствор полимера из-за несовместимости растворителей фталоцианина и полимера в этом случае. После нанесения пленка подвергалась нагреву до 50 °С для полного удаления растворителя из пленки. В этом образце также наблюдался эффект РП, критическое напряжение U_{cr} составило 87 В (рис. 4.5 б). Сопротивление образца перед включением и в проводящем состоянии выше, чем у образцов аналогичной геометрии композитного состава. Для данного образца сопротивление проводящего состояния составило 1.8 кОм, а значение критической напряженности поля $E_{cr}=3.5 \cdot 10^3$ В/см.

Использование активного слоя из органических молекул вне полимерной матрицы позволяет получать пленки с более высокой проводимостью по сравнению с пленками с содержанием полимера, но возможно сильное влияние содержания атмосферы на электрические свойства пленки, а также быстрая деградация ее свойств. В связи с этим большая часть работы посвящена изучению композитных составов.

Кроме планарных молекул фталоцианинов существуют многопалубные молекулы, электрические и оптические свойства которых сильно отличаются от однопалубных молекул. Многопалубные молекулы обладают более высокой проводимостью по сравнению с планарными молекулами, также появляются дополнительные полосы поглощения в областях 900-1000 нм и 1300-2500 нм за счет того, что они существуют в виде стабильного пи-радикала. В работе исследовался фталоцианин сэндвич-строения бис[2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-трет-бутилфталоцианинат] лютеция (PcLu2). РП для

образца из PcLu2+Ps в копланарной геометрии ($d=0.25$ мм) происходит при напряжении 113 В, сопротивление проводящего состояния 8 кОм (рис. 4.6). На рисунке представлена зависимость сопротивления от напряжения для того же образца.

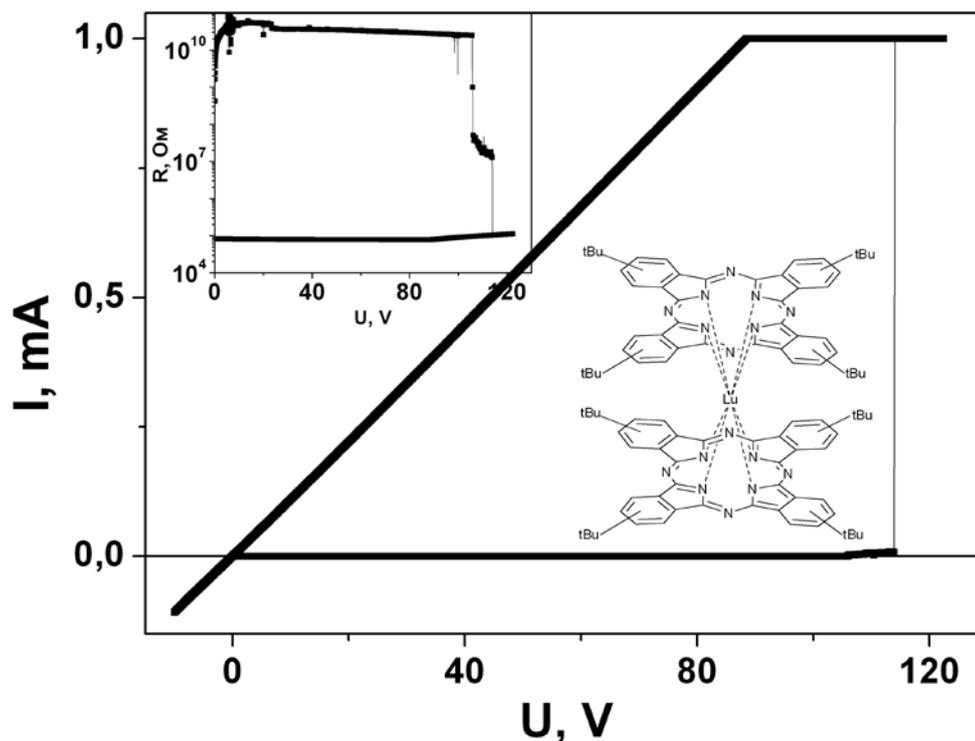


Рис. 4.6 РП OFF-ON образца в копланарной структуре Ps+PcLu2. Приборное ограничение по току 1мА. На вставке- зависимость сопротивления образца от напряжения

Из представленных результатов можно сделать вывод, о том что с помощью метода струйной печати возможно изготавливать образцы различного состава, но достижение требуемых критических значений напряженностей электрического поля происходит при напряжениях не подходящих для электронных устройств. В дальнейшем исследовались планарные структуры, изготовленные методом аэрозольной печати и структуры сэндвич-геометрии.

4.2.2 Исследование структур на подложках с контактами, изготовленными с помощью аэрозольной печати.

Перейдем к результатам РП в планарных структурах с контактами, изготовленными методом аэрозольной печати. На рисунке 4.7 показан пример РП для образца с активным слоем из Ps+PcNi с расстоянием между контактами 120 мкм. РП происходит при напряжении $U_{ct} = 20$ В, это значение меньше ранее рассмотренных примеров РП в копланарных органических структурах. Проводящее состояние является энергозависимым, что может быть связано с барьерными потенциалами на контактах. Таким образом, использование подложек с контактами, изготовленными методом аэрозольной печати является перспективным, но необходимо дальнейшее улучшение качества контактов.

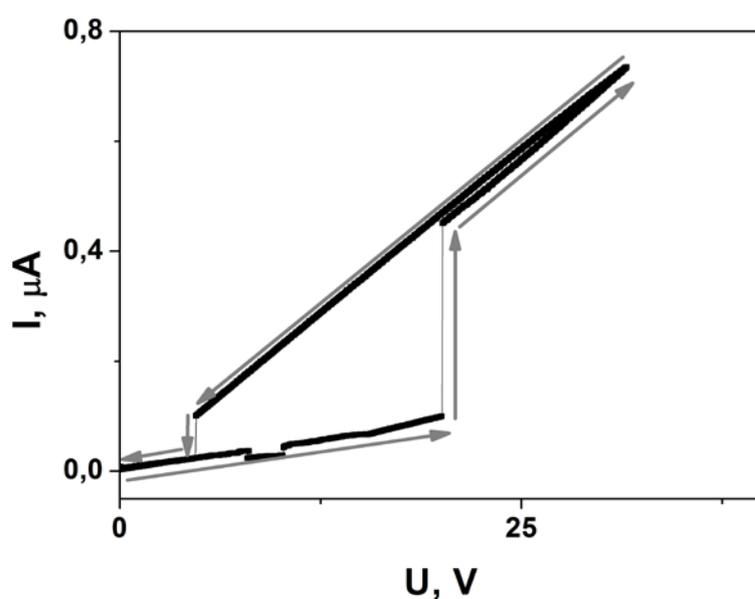


Рис. 4.7 РП образца в копланарной геометрии, контакты изготовлены методом аэрозольной печати, активный слой состоит из Ps+PcNi

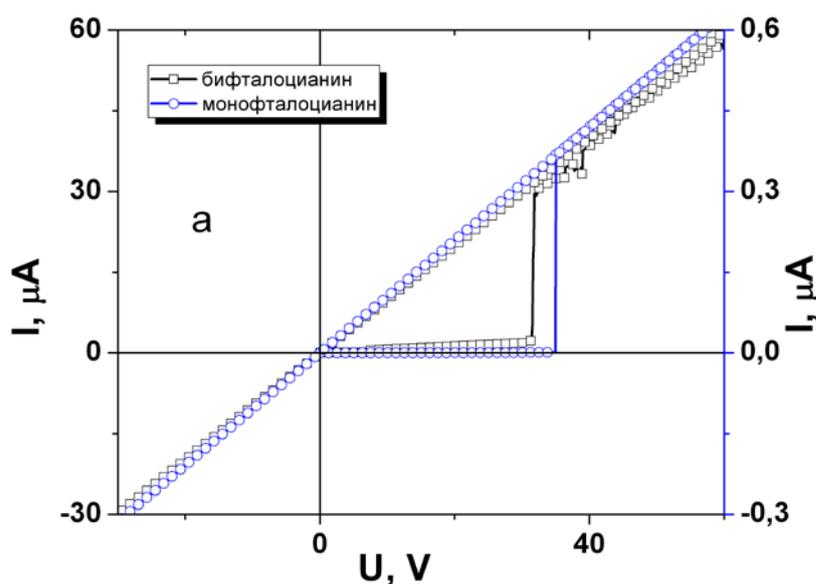
4.2.3 Исследование сэндвич-структур

Как было показано ранее, изготовление образцов в копланарной геометрии является простым технологически, но не все параметры резистивных переключений подходят для изготовления запоминающих устройств. Изготовление сэндвич-структур требует дополнительного этапа для создания верхнего контакта, но с помощью такого

метода можно получить структуры с меньшим расстоянием между контактами и более высокой плотностью записи информации. Перейдем к результатам исследования РП в сэндвич-структурах.

На рисунке 4.8 а (синим цветом) показана ВАХ образца композитного состава Ps+ PcNi в сэндвич-геометрии с расстоянием между контактами около 10 мкм, нагрузочное сопротивление $R_l=10$ МОм. РП из непроводящего в проводящее состояние происходит при критическом напряжении $U_{cr}=35$ В, что существенно меньше значений для образца копланарной геометрии аналогичного состава.

Также изучался композитный состав с двухпалубными молекулами фталоцианина PcLu2 в сэндвич-геометрии с расстоянием между контактами около 10 мкм. РП из OFF в ON происходит при напряжении 25 В в схеме с $R_l=1$ МОм (рис. 4.8 а черная кривая), это значение меньше значения для образцов с планарными молекулами фталоцианина, а сопротивление проводящего состояния менее 800 Ом, что также значительно ниже значений для копланарных образцов и для сэндвич-образцов с планарными молекулами фталоцианина. На рисунке показан процесс выключения образца, мощность выключения $P_{cr}=0.9$ мВт при напряжении 1.3 В.



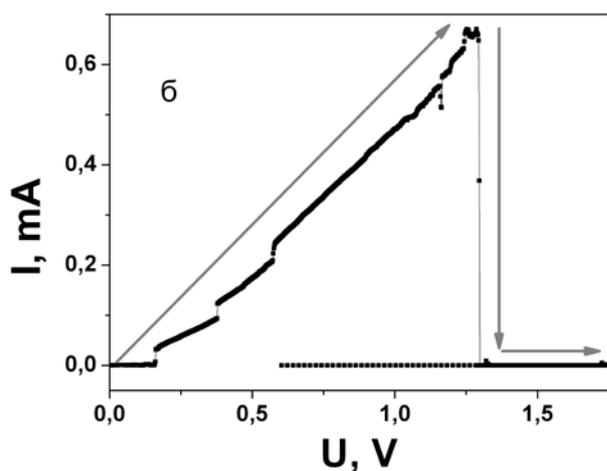


Рис. 4.8 а) РП OFF-ON для сэндвич-образцов. Черная кривая- Ps- PcLu2, $R_1=1$ МОм; синяя кривая- Ps- PcNi, $R_1=10$ Мом. б) РП ON -OFF для сэндвич-образца Ps- PcLu2 $R_1=100$ кОм

Параметры РП в рассмотренных образцах приведены в таблице 4.1. Минимальные значения U_{cr} и E_{cr} достигаются для образцов в сэндвич-геометрии. Характеристики РП для образцов, изготовленных на гибких подложках, значительно не уступают характеристикам для образцов на твердых подложках.

Таблица 4.1 Параметры РП OFF-ON в образцах на гибких подложках, d -расстояние между контактами, U_{cr} , E_{cr} - критические напряжение и напряженность электрического поля

Образец	d , мм	U_{cr} , В	E_{cr} , В/см
Ps+Ag	0.5	195	$3.9 \cdot 10^3$
Ps+Al	0.5	180	$3.6 \cdot 10^3$
Ps+Ag	0.25	90	$3.6 \cdot 10^3$
Ps+ PcNi	0.25	130	$5.2 \cdot 10^3$
сульфазамещенный Ps	0.25	87	$3.5 \cdot 10^3$
Ps+PhLu2	0.25	113	$4.5 \cdot 10^3$
Ps+ PcNi	0.01	35	$3.5 \cdot 10^3$
Ps+ PhLu2	0.01	25	$2.5 \cdot 10^3$
Ps	0.01	80	$8 \cdot 10^3$

4.2.4 Исследование влияния концентрации молекул фталоцианина в полимерной матрице на характеристики РП.

В зависимости от концентрации малых молекул в смеси наблюдались различные характеристики переключений. Для низкой концентрации проводящих примесей переключения наблюдались лишь в сэндвич-геометрии, что объясняется низкой концентрацией свободных носителей заряда в системе и недостаточностью внешнего поля в копланарной геометрии для переключения образца из непроводящего в проводящее состояние. Были установлены оптимальные составы активного слоя лабораторных образцов и показано, что добавление PсLu3 в полимерную матрицу снижает напряжение включения от 5 до 60 раз в зависимости от концентрации молекул фталоцианина в матрице по сравнению с образцами с активным слоем из чистых полимеров (рис. 4.9). Были получены РП и в образцах, состоящих только из молекул фталоцианина, но в этом случае наблюдается деградация запоминающей ячейки со временем и низкая стабильность при изменении состава атмосферы. Было отмечено влияние повышенной влажности на характеристики РП. Рассматривались следующие концентрации олигомерных молекул: от 0 до 100% по массовой доле. Оптимальными оказались концентрации молекул фталоцианина 50-60 %. При увеличении концентрации молекул снижается амплитуда переключений ниже 5, а при меньших концентрациях молекул напряжение включения составляет более 20 В.

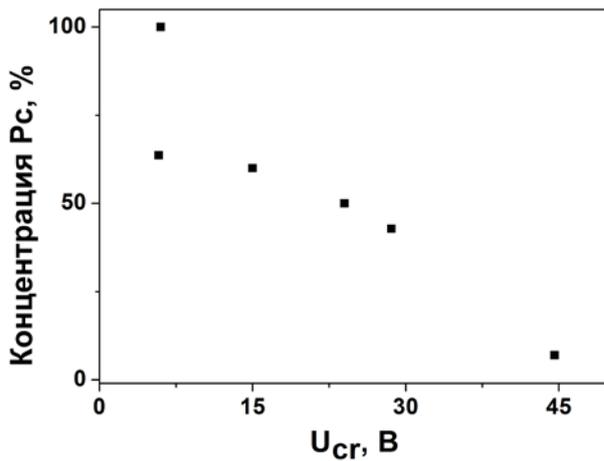


Рис. 4.9 Зависимость критического напряжения РП OFF-ON от концентрации фталоцианинов PcLu3 в полимерной матрице.

Важно отметить, что толщина образцов не варьировалась и была около 10 мкм. Значительное изменение толщины активного слоя приведет к изменению рабочих параметров.

4.3 Многобитные образцы

Для создания устройств памяти важно иметь возможность изготавливать и исследовать не только единичные ячейки памяти, но и многобитные структуры. Многобитные образцы изготавливались как из чистого полистирола, так и из смеси полимера с частицами фталоцианина. Активный слой наносился из раствора, после чего распределялся на всей активной области подложки. Верхний контакт, общий для всех ячеек, был изготовлен из серебряной пасты. На рисунке 4.10 представлены варианты готовых многобитных структур.

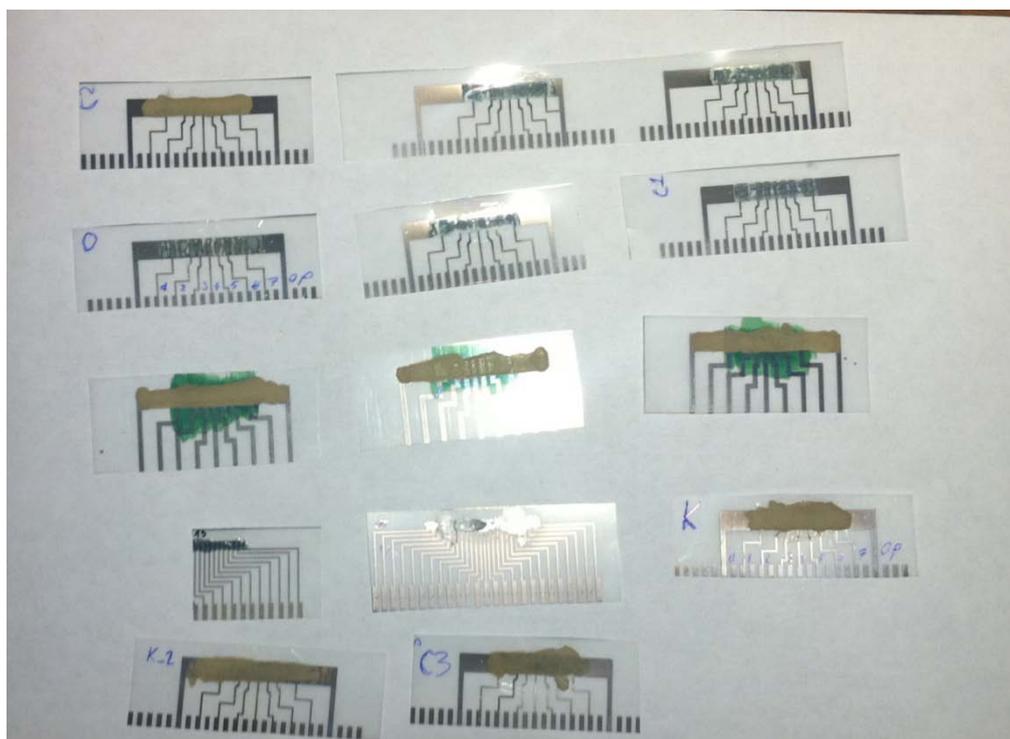


Рис. 4.10 Многобитные образцы на 8, 16, 25 бит.

Важной частью исследований является определение минимального расстояния между ячейками, при которых токи утечки малы, и они не влияют на состояние соседних ячеек. В данной работе исследовались различные геометрии подложек с разными расстояниями между ячейками. Минимальным расстоянием между ячейками обладали образцы с геометрией, представленные на рисунке 4.2 а, где 2 ячейки соединены общим контактом. Даже в этом случае не наблюдалось изменение состояний соседних ячеек. Таким образом, показано, что возможно изготовление многобитных структур без дополнительных ограничивающих токи утечки транзисторов даже при минимальном расстоянии между ячейками.

Пример работы соседних ячеек образца запоминающего устройства из 8 ячеек с активным слоем из полистирола представлен на рисунке 4.11 а,б. Для обеих ячеек U_{cr} составило около 80 В, что свидетельствует о стабильности эффекта РП для многобитных образцов. Было отмечено, что состояние соседних ячеек не меняется при включении и

выключении выбранной ячейки. Изолирующее и проводящее состояния ячейки 2 сохранялись при проведении циклов перезаписи в активной соседней ячейке 1. Небольшая неоднородность в толщине активного слоя может приводить к тому, что напряжение включения образцов могут отличаться.

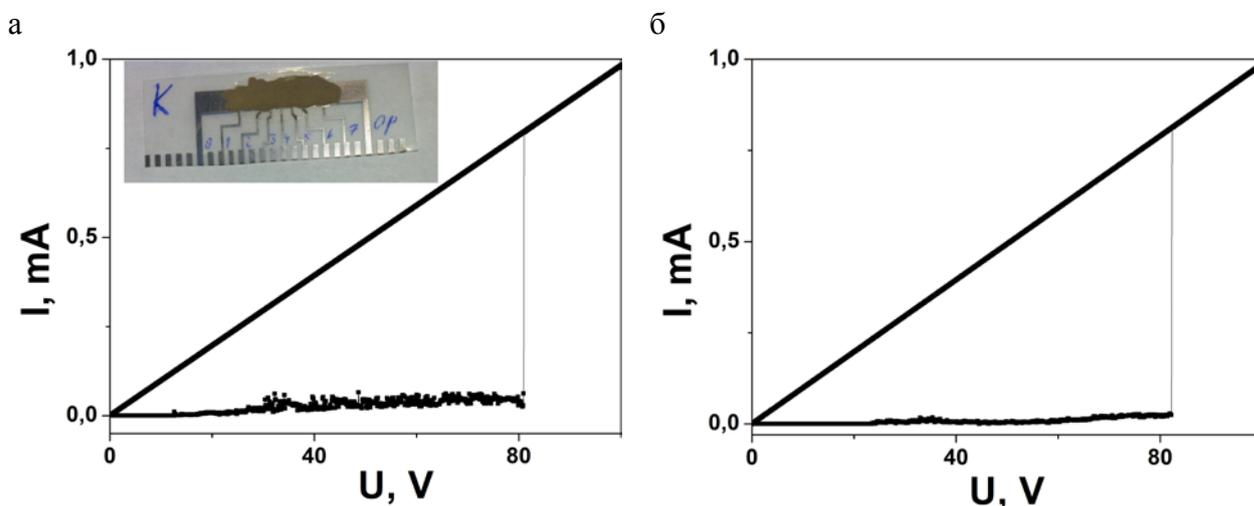


Рис. 4.11 РП OFF-ON образца из Ps в сэндвич-геометрии на подложке с 8 ячейками,

а) ячейка 1 б) ячейка 2

4.4 Кинетика РП в печатных образцах

На рисунке 4.12 представлен пример кинетики РП в структуре на гибкой подложке в сэндвич-геометрии из полистирола с $PcLu2$. Пунктирной линией показано напряжение на источнике, красным цветом напряжение на нагрузочном резисторе 1кОм, а черная кривая отвечает падению напряжения на образце. В низкопроводящем состоянии РП происходит за время 0.2 микросекунды.

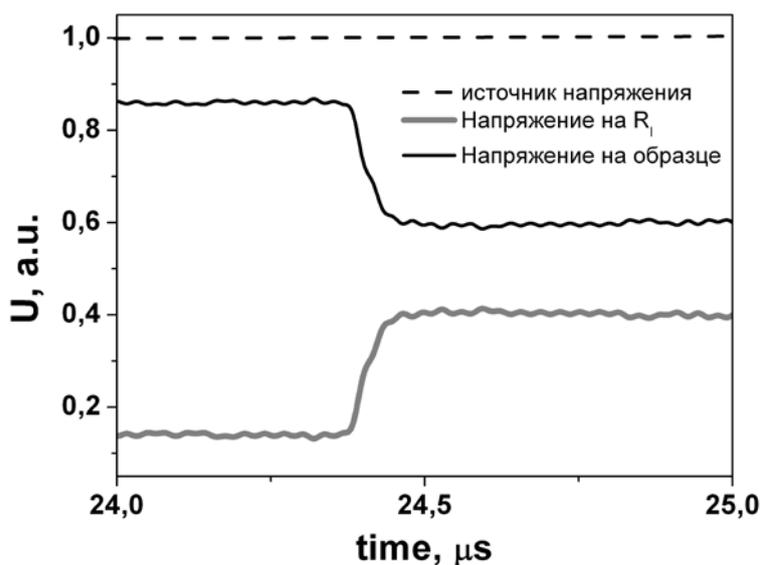


Рис. 4.12 Кинетика переключений образца из полистирола с PcLu2 в сэндвич-геометрии с нагрузочным резистором 1 кОм

4.5 Печать активного слоя с помощью струйного принтера.

Применение обычных струйных принтеров не позволяет использовать растворы активных веществ, поскольку в состав корпуса печатающих картриджей входит пластик, который также растворяется в используемых растворителях, например, ТГФ. Таким образом, нанесение активных слоев было возможно только капельным методом ручным способом. Поскольку нанесение активного слоя может быть автоматизировано, главной задачей работы было исследование характеристик изготавливаемых образцов, а задача по полной автоматизации эксперимента в рамках данной работы не стояла. При этом нами были проведены исследования образцов, в которых нанесение активного слоя производилось с помощью печати. Для этого в качестве активного слоя использовались заводские черные чернила фирмы Canon. Как правило, в состав чернил также входят молекулы красителей, но поскольку производитель не уточняет состав чернил, такой метод изготовления образцов использовался только для демонстрации применимости струйной печати для изготовления активного слоя для ячеек памяти. На рисунке 4.13 показана ВАХ РП образца копланарной геометрии с активным слоем из черных чернил

чернила фирмы Canon. РП OFF-ON происходит при $E_{cr} = 1.3$ кВ/см, что близко к значениям критических напряженностей полей для образцов на гибких подложках из органических композитных составов. Сопротивление проводящего состояния R_{ON} составило около 10^5 Ом.

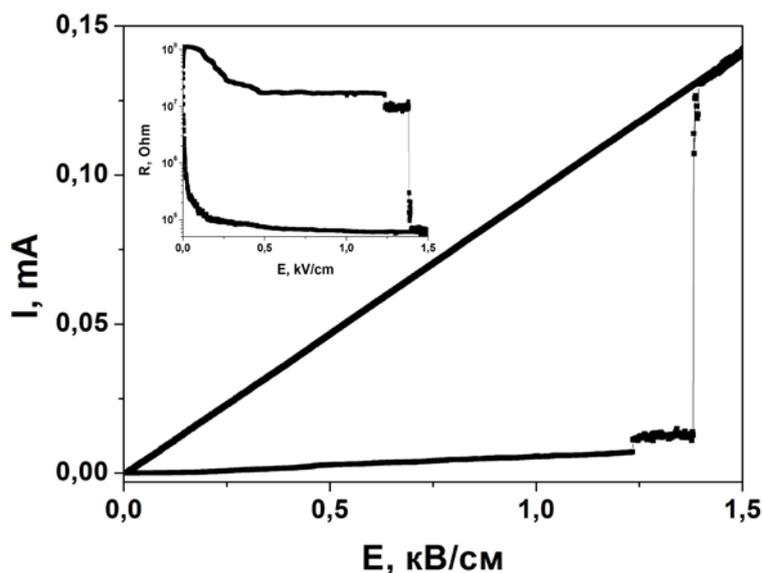


Рис. 4.13 РП полностью напечатанного образца копланарной геометрии с активным слоем из черных чернила фирмы Canon

В рамках исследовательской работы изучался вопрос возможности создания резистивной памяти на основе органических материалов. Были проведены исследования о возможности создания многобитных устройств из 8, 16 и 25 бит методами печати на гибких полимерных подложках. Было показано, что площадь активной области 25 битного устройства составляет $4,4 \text{ см}^2$. В случае многобитных устройств из полимеров 100% ячеек без брака печати на подложке оказались рабочими. В случае композитных образцов из смеси полимера и металлических частиц наблюдается разброс характеристик переключений, что может быть связано с неоднородным распределением проводящих частиц в полимерной матрице. Представленные результаты подтверждают возможность наблюдения резистивных переключений в композитных образцах с добавлением фталоцианина в полимерную матрицу. Внедрение фталоцианина в

полимерную матрицу понижает напряжение переключения по сравнению с образцами с использованием в качестве активного слоя чистых полимеров и позволяет получить однородные по составу пленки. Времена переключений составили менее 1 мкс, амплитуда переключений около 4 порядков, а количество циклов перезаписи для образцов, содержащих полимер более 1000 раз. Токи утечки в исследованных образцах были малые и не приводили к нежелательным переключениям соседних ячеек. Показано, что характеристики резистивных переключений полностью соответствуют требуемым параметрам для создания перспективных устройств памяти.

Глава 5. Транспорт в модифицированных структурах на основе полимерной матрицы в переменных электрических полях

В настоящее время отсутствует полное понимание механизмов резистивного переключения в органических материалах. Понимание механизмов РП необходимо для оптимизации рабочих параметров элемента памяти. В главе описан метод, позволяющий выявить процессы, приводящие к резистивному переключению в композитных структурах. В работе изучались двухкомпонентные органические структуры, модифицированные неорганическими добавками. Изучение транспорта проводилось в условиях вариации внешних условий: статического и переменного электрического поля, температуры и внешнего освещения. Анализ данных позволил сделать выводы о наиболее вероятных механизмах проводимости и механизме резистивного переключения.

Кроме того, показана возможность РП между более чем двумя состояниями, что открывает новые возможности для практического применения [7]. Создание ячеек с несколькими состояниями позволяет заметно увеличивать плотность записи информации и совмещать логические операции с функциями памяти.

5.1 Исследованные образцы

5. 1.1 Полимерная матрица

Для изготовления структур использовался коммерчески доступный полимер полистирол, который является изолятором и растворяется в органических растворителях. Как показано в главе 3, внедрение металлических частиц в полимерную матрицу позволяет увеличить проводимость структуры и существенно снизить напряжение РП, не ухудшая остальных характеристик. В главе 5 описаны образцы, в которых в полимерную матрицу внедрялись органические полупроводниковые частицы и неорганические

коллоидные нанобъекты CdSe, размер которых практически не ограничивает возможностей масштабирования ячеек памяти.

5.2 Органический модификатор фталоцианины

В качестве органических полупроводниковых частиц использовались различные фталоцианиновые комплексы. Фталоцианины обладают ароматической системой, за счёт большой длины цепи сопряжения фталоцианины ярко окрашены, поглощают в видимом диапазоне. Эти органические соединения обладают высокой термической стабильностью, растворимостью в неполярных растворителях при наличии объёмистых гидрофобных заместителей. Возможно даже получение комплексов, легко растворимых в воде [82], [83]. По электрическим свойствам фталоцианиновые комплексы относятся к полупроводникам, возможно создание комплексов n, p-типа проводимости в зависимости от заместителей. Благодаря этим свойствам внедрение фталоцианинов в полимерную диэлектрическую матрицу позволило варьировать проводимость исходной структуры и изучить влияние частиц на параметры резистивного переключения.

Исследовались три фталоцианиновых комплекса различного строения: планарной, сэндвичевой и трехпалубной структуры. На подготовительном этапе работ использовался наиболее простой в синтезе фталоцианин планарного строения, несмотря на некоторые недостатки таких структур. Планарные соединения обладают низкой растворимостью и склонностью к агрегации [51], сопровождающиеся уширением и снижением интенсивности основных максимумов поглощения. Это, в частности, приводит к необходимости использовать для получения тонких пленок на их основе дорогостоящие методы нанесения из газовой фазы.

Также изучались фталоцианины лютетия сэндвичевого строения. Благодаря тому, что ковалентный радиус лантанидов превышает $\overset{\circ}{\text{A}}35$ – радиус координационного пространства фталоцианинов, а также высоким координационным числам они могут

образовывать со фталоцианинами комплексы сэндвичевого строения [84]. При этом наиболее стабильны к разложению комплексы элементов конца ряда лантанидов. Переход от планарной структуры к структурам сэндвичевого типа (дифталоцианиновые и трифталоцианиновые комплексы лантанидов) приводит к улучшению растворимости и соответственно уменьшению агрегационных эффектов. Фталоцианины и их аналоги, содержащие электроноакцепторные группы или электронодефицитные гетероциклические фрагменты по периферии макрокольца, относятся к полупроводникам n-типа [84] и [85].

Важно отметить, что по сравнению с дифталоцианинами, трифталоцианины обладают лучшей стабильностью к окислению и термическому воздействию за счет отсутствия в их структуре π -радикала [86]. Однако, в связи с трудностями, связанными с разработкой селективных методов синтеза сэндвичевых комплексов, в литературе описано лишь несколько примеров исследования полупроводниковых свойств данных соединений [87]. Синтез фталоцианинов осуществлялся по аналогии с описанным в статье [86]. В работе приведены результаты анализа как моно-, двух-, так и трехпалубных структур.

Спектр поглощения бис[2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-*трет*-бутилфталоцианинат] лютеция (PcLu2) имеет 2 пика поглощения: на длинах волн 664 нм и 1335 нм (рис. 5.1 а). Значения пиков соответствуют энергетическим расстояниям между ВЗМО и НСМО в 1.87 эВ и 9.3 эВ. Спектр поглощения трис[1,2,3,4,8,9,10,11,15,16,17,18,22,23,24,25-гексадекахлорфталоцианинат] дилютеция (PcLu3) имеет 2 пика поглощения: на длинах волн 654 нм и 409 нм (рис. 5.1 б). Значения пиков соответствуют энергетическим расстояниям между ВЗМО и НСМО в 1.89 эВ и 3 эВ.

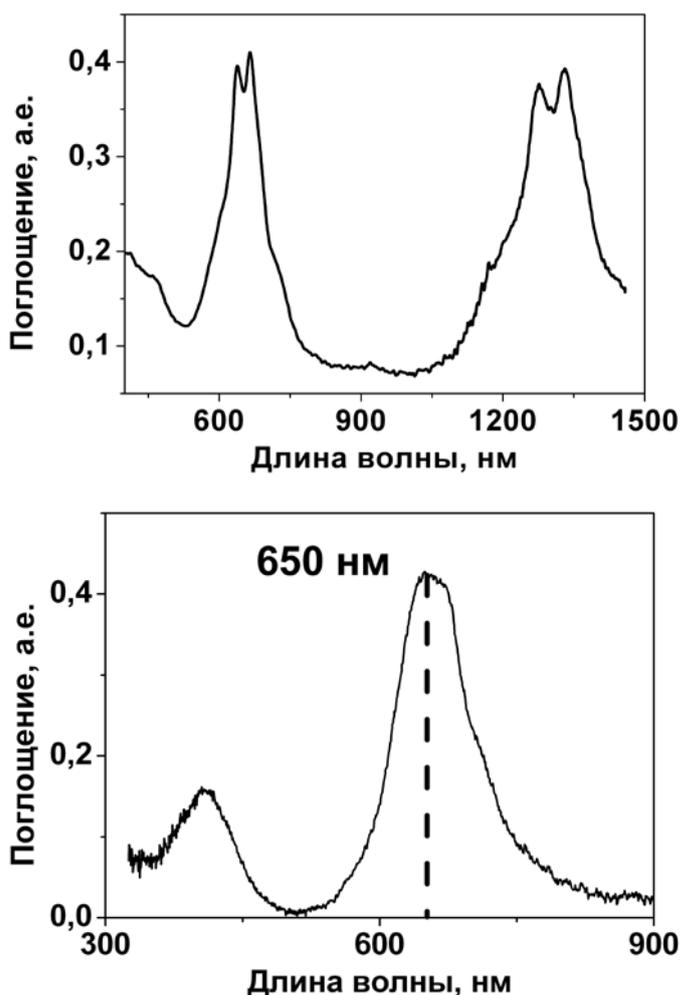


Рис. 5.1 а) Спектроскопия видимого поглощения для PcLu2 б) Спектроскопия видимого поглощения для PcLu3

5.3 Неорганический модификатор. Нанообъекты CdSe

В качестве неорганических модификаторов использовались квазидвумерные наночастицы (НП CdSe) и квантовые точки CdSe (КТ CdSe). Синтез КТ CdSe был проведен с помощью высоко температурного коллоидного метода с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизатора на Химическом Факультете МГУ [88], [89], [90]. Размер d КТ CdSe определялся двумя методами: из данных спектроскопии поглощения и с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ). Для измерений с помощью ТЕМ золи КТ CdSe разбавлялись до концентрации 10^{14} наночастиц/мл и осаждались на подложку из поливинилформаль с фиксирующей медной

сеткой. Для измерения ТЕМ использовался микроскоп LEO Омега 912АВ на рабочем ускоряющем напряжении 100 кэВ. Для повышения контраста съемка проводилась на областях истоньшения подложки (рис. 5.2). Обработка данных производилась с помощью программы Image Pro Plus 6.0, выбирались случайным образом 200 частиц и строились столбчатые гистограммы распределения по линейным размерам. Аппроксимируя функцией Гаусса гистограммы получали средние значение линейных размеров КТ CdSe и дисперсию по размеру (менее 8% для всех образцов).

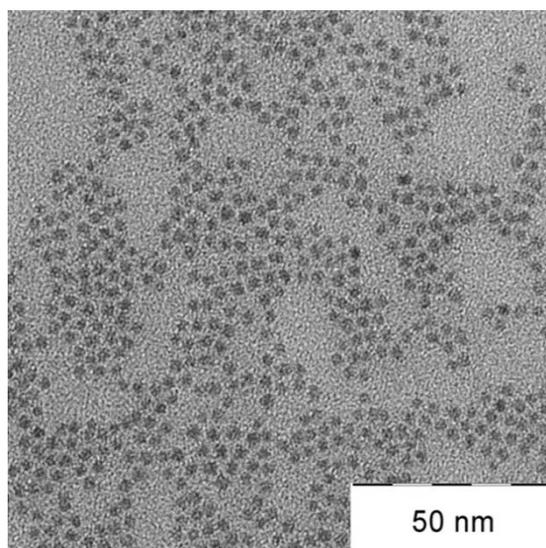


Рис.5.2 Данные просвечивающей электронной микроскопии ТЕМ спектроскопии для КТ CdSe

Для получения информации о размере d квантовых точек CdSe с помощью другого метода- с помощью спектроскопии видимого поглощения использовалась калибровка, приведенная в работах [91], [92] для КТ CdSe с характерными размерами 2-8 нм:

$$d=59.60816+0.54736*\lambda+1.8873*10^{-3}*\lambda^2-2.86743*10^{-6}*\lambda^3+1.62974*10^{-9}*\lambda^4$$

где λ - длина волны, отвечающая положению первого экситонного максимума в спектре поглощения квантовых точек.

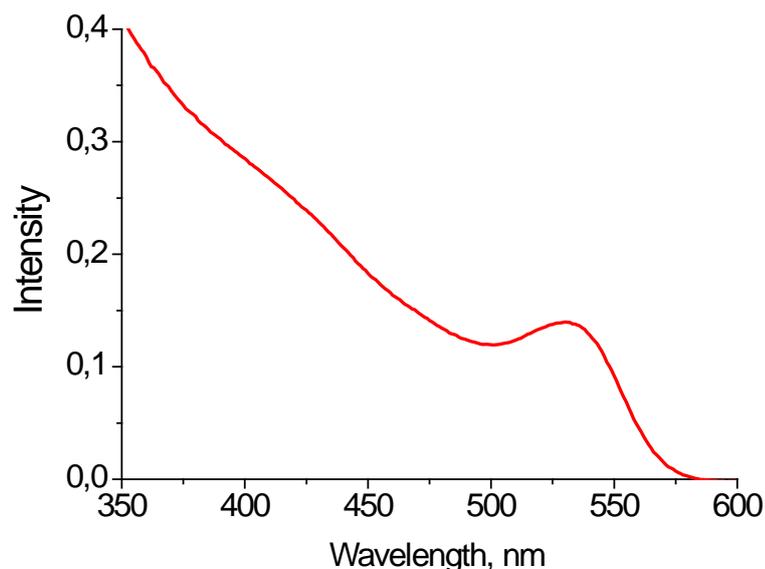


Рис. 5.3 Данные спектроскопии видимого поглощения для КТ CdSe

Средний линейный размер КТ CdSe, полученный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) оказался около 2.7 нм, а из данных спектроскопии видимого поглощения-2.6 нм. Как видно из результатов, средний размер нанокристаллов, полученный различными методами хорошо согласуется друг с другом.

Квазидвумерные наночастицы CdSe получены коллоидным методом в растворе аналогично описанному в статье [93]. Квазидвумерная морфология наночастиц подтверждена с помощью исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5.4 а). Во всех случаях наночастицы имели форму прямоугольных пластинок с латеральными размерами порядка 100 нм с минимальной агрегацией частиц между собой. Наблюдалось сворачивание квазидвумерных наночастиц в рулоны диаметром 20-30 нм. В спектрах поглощения наблюдались два выраженных экситонных перехода, между зоной легких дырок и зоной проводимости и между зоной тяжелых дырок и зоной проводимости (рис. 5.4 б). Спектральное положение нижней по энергии полосы поглощения составило 463 нм.

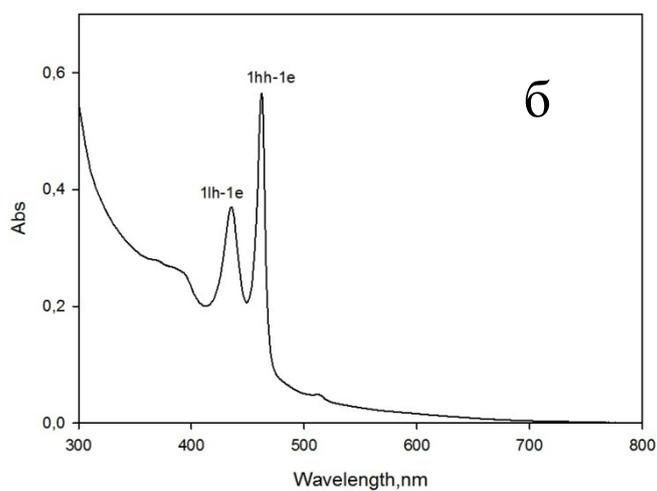
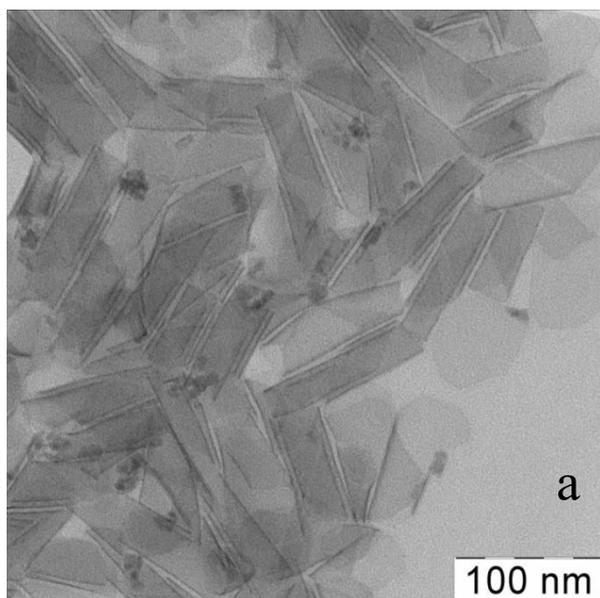


Рис. 5.4 а) Данные просвечивающей электронной микроскопии ТЕМ спектроскопии для НП CdSe. б) Данные спектроскопии видимого поглощения для НП CdSe

5.4 Структуры на основе полимерной матрицы с модификаторами

Для электрических измерений образцы представляли собой сэндвич-структуры. На подложку из стекла с проводящим слоем ИТО или на гибкую подложку с напечатанным серебряным контактом наносился активный слой композиционного состава из раствора тетрагидрофурана капельным методом. Толщина активного слоя составляла от 2 до 100

мкм. Верхний контакт формировался с помощью серебряной пасты «Контактол». Изготовление образцов производилось при комнатной температуре в атмосферных условиях. Морфология активного слоя изучалась с помощью атомно-силового микроскопа ФемтоСкан (НПП "Центр перспективных технологий", г.Москва), режим сканирования - полуконтактный (резонансный), используемые кантилеверы fpN 20S. Программа, используемая для обработки изображений - ФемтоСкан Онлайн. Сканирование проводилось на воздухе.

Пленка двухкомпонентного состава из полимера с частицами PсLu2 сплошная, полностью покрывает подложку, имеет зернистую структуру с плотной упаковкой зерен нанометрового размера (рис. 5.5 а). На рисунке 5.5 б показаны поперечные сечения трех объектов, максимальный разброс по высоте составлял не более 60 нм или 3% от общей толщины.

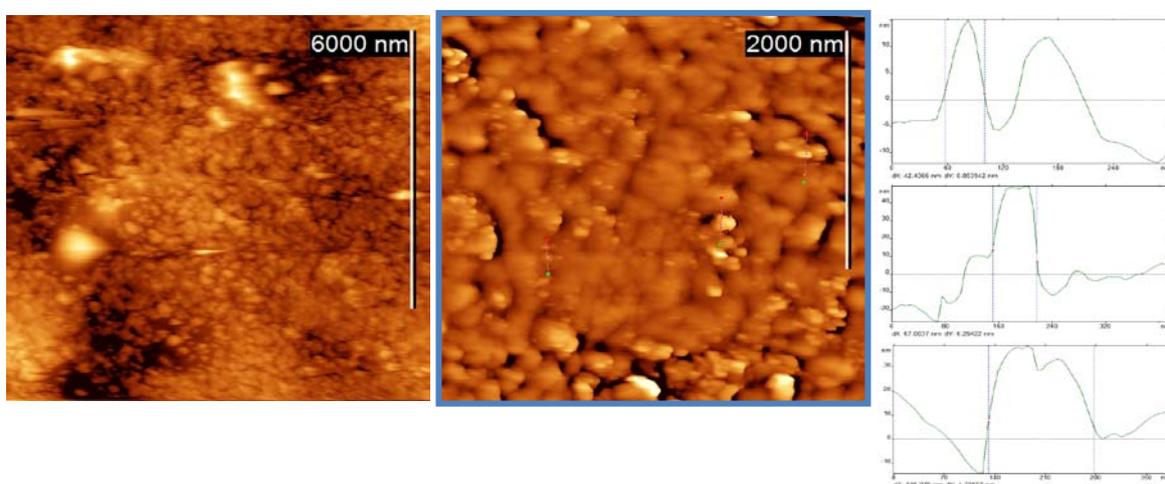


Рис. 5.5 а) АСМ полимерной матрицы с включенными частицами PсLu3 б) поперечное сечение объектов 1,2,3.

Пленка трехкомпонентного состава является сплошной, имеет зернистую структуру с плотной упаковкой зерен нанометрового размера (рис. 5.6 а). Максимальный разброс по высоте составлял не более 50 нм или 2.5% от общей толщины.

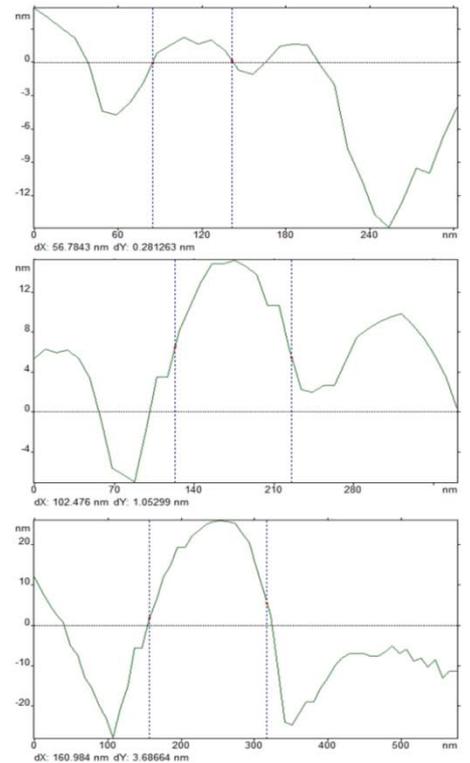
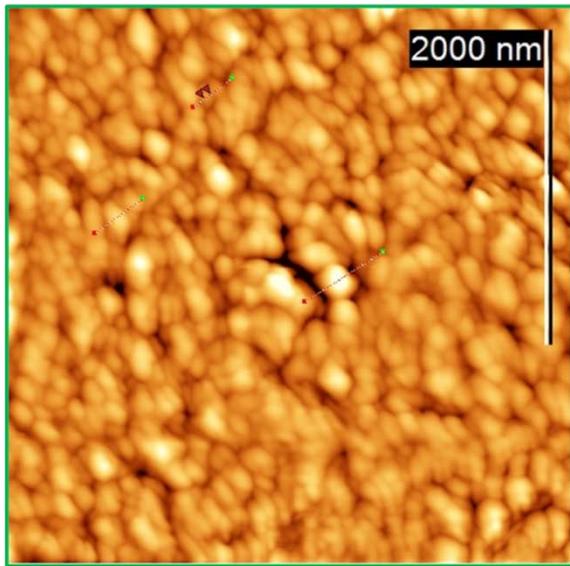


Рис. 5.6 а) АСМ полимерной матрицы с включенными частицами РсLu2 и НП CdSe б) поперечное сечение объектов 1,2,3.

Также изучались фотоэлектрические свойства композитной структуры с включением органических и неорганических частиц с помощью измерений фотопроводимости. Поскольку фотопроводимость таких структур характеризуется длительными временами установления стационарного состояния, была разработана специальная процедура измерений. Образец засвечивался в течение 15 с; интервал между двумя последовательными измерениями по времени составлял 60 мин; шаг монохроматора составлял 10 нм. Производилась нормировка экспериментальных значений с учетом интенсивности излучения источника на данной длине волны. Спектр фотопроводимости структуры полимерной матрицы с монофталоцианином 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетра-*трет*-бутилфталоцианинатом цинка РсZn и квантовых точек CdSe представлен на рис. 5.7. На спектре наблюдается появление локального минимума в спектральном диапазоне 500-600 нм. Положение данного минимума

коррелирует с положением максимума в спектральных зависимостях поглощения соответствующих КТ CdSe (см. рис. 5.3).

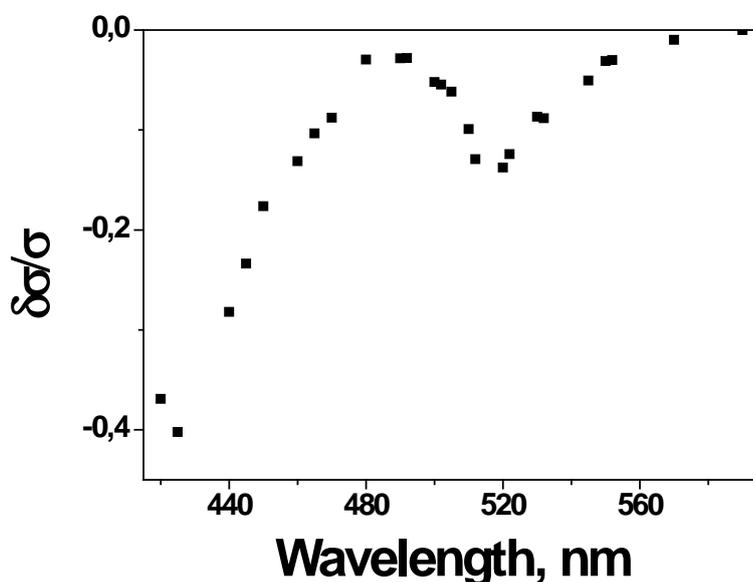


Рис. 5.7 Спектр фотопроводимости Ps+ PcZn + КТ CdSe

5.5 РП в двухкомпонентных структурах

Рассмотрим результаты внедрения органических красителей в полимерную матрицу. На рисунке 5.8 представлен типичный вид РП сэндвич-образца с активным слоем из композита Ps+PcZn. Переключения являются энергозависимыми и происходят при достаточно высоких напряжениях (около 180 В). Таким образом, композитный состав с использованием монофталоцианина цинка обладает большей проводимостью, чем полимерный состав без добавок, но в таких составах сложно получить энергонезависимые РП с достаточной амплитудой эффекта.

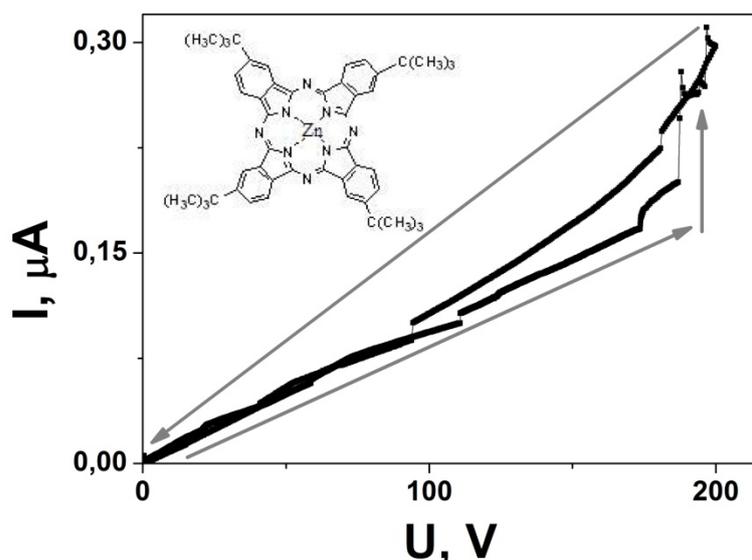


Рис. 5.8 РП сэндвич-образца с активным слоем из композита Ps+PcZn

Типичный вид РП для композитного состава активного слоя из полистирола с внедрением частиц бифталоцианина PcLu2 представлен на следующем рисунке 5.9 а. Характеристики РП такого состава во многом схожи со свойствами РП в чистых полимерных составах: сохранились энергонезависимость, обратимость и высокая амплитуда $R_{OFF}/R_{ON}=20$. При этом наблюдается значительное снижение напряжения РП в композитном составе ($U_{cr}=25$ В) по сравнению с составом только из полимера. На рисунке 5.9 б показан обратный переход из проводящего в непроводящее состояние- выключение образца. Напряжение выключения составляет около 0.7 В, а мощность выключения $P_{cr}=2.1$ мВт. Скорость РП увеличилась, кинетика РП показана на рисунке 5.9 в, время переключения составило около 15 мкс. Эти характеристики уже позволяют использовать такой двухкомпонентный состав для создания ячеек памяти, но возможна и дальнейшая оптимизация характеристик РП.

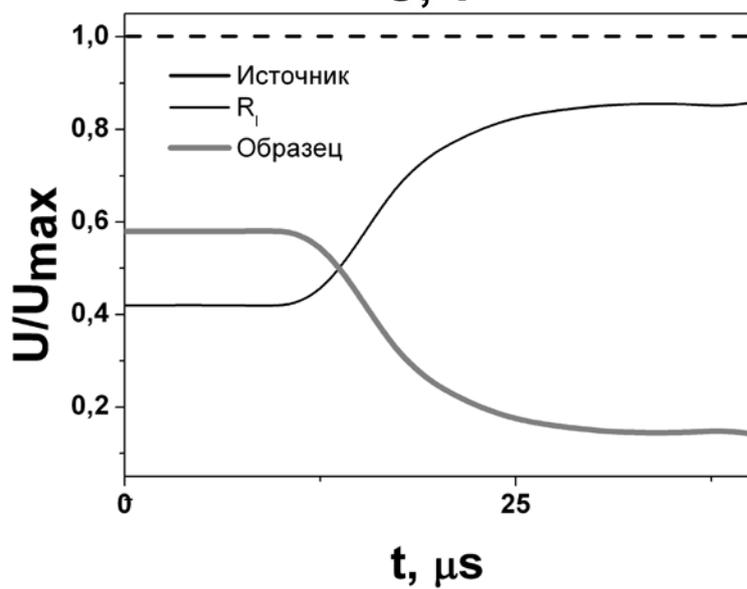
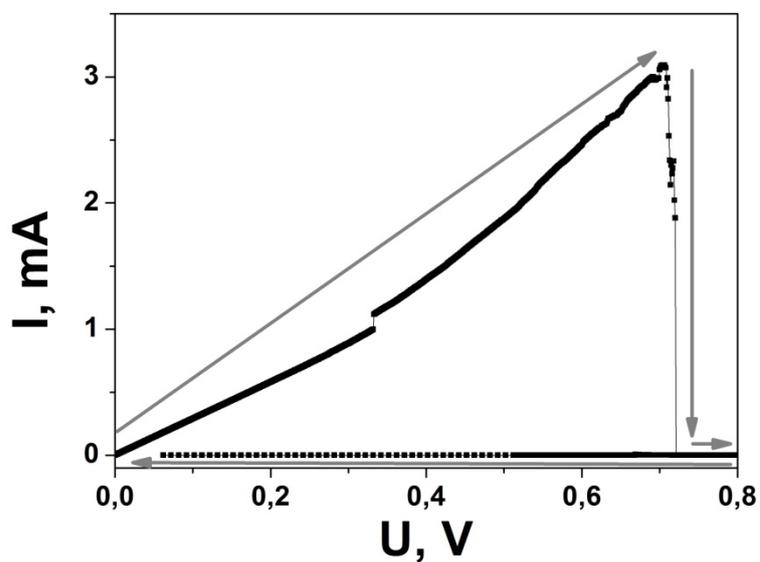
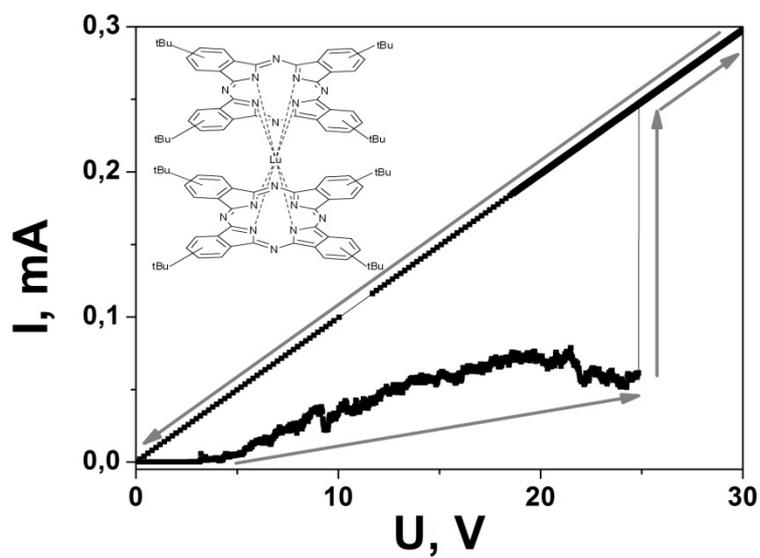
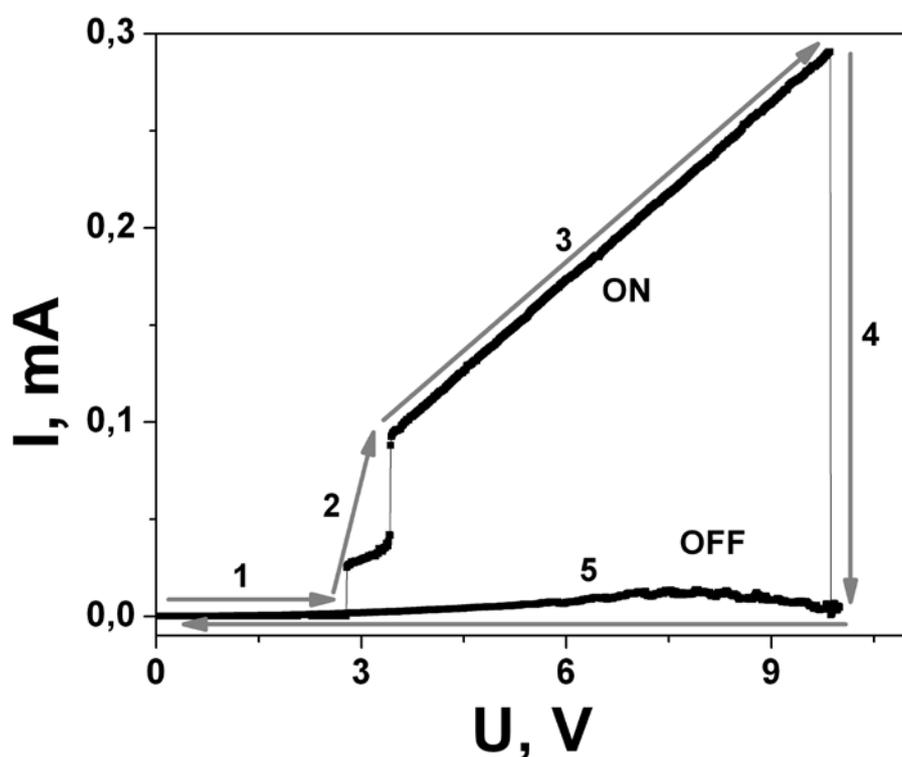


Рис. 5.9 а) ПП OFF-ON в сэндвич-образце из Ps+ PcLu2, $R_1=100$ кОм б) ПП ON- OFF в сэндвич-образце из Ps+ PcLu2, $R_1=0$ в) Кинетика ПП OFF-ON сэндвич-образца Ps+ PcLu2

5.6 РП в трехкомпонентных структурах

При внедрении к рассмотренному выше двухкомпонентному составу (Ps+ PcLu2) нанопластин CdSe эффект РП сохраняется. На рисунке 5.10 а показаны процессы включения и выключения для трехкомпонентного образца. Включение происходит при напряжении U_{cr} около 3 В, а выключение при напряжении около 10 В и мощности $P_{cr}= 2.9$ мВт. В данном случае возможно осуществление цикла перезаписи информации без изменения нагрузочного резистора. Скорость переключений составила около 2 мкс (рис. 5.10 б, в). Оптимизация характеристик РП в случае трехкомпонентной структуры может быть связана с большей однородностью такой пленки по сравнению с двухкомпонентным составом, что хорошо видно из ранее приведенных данным атомно-силовой микроскопии (рис. 5.5, 5.6).



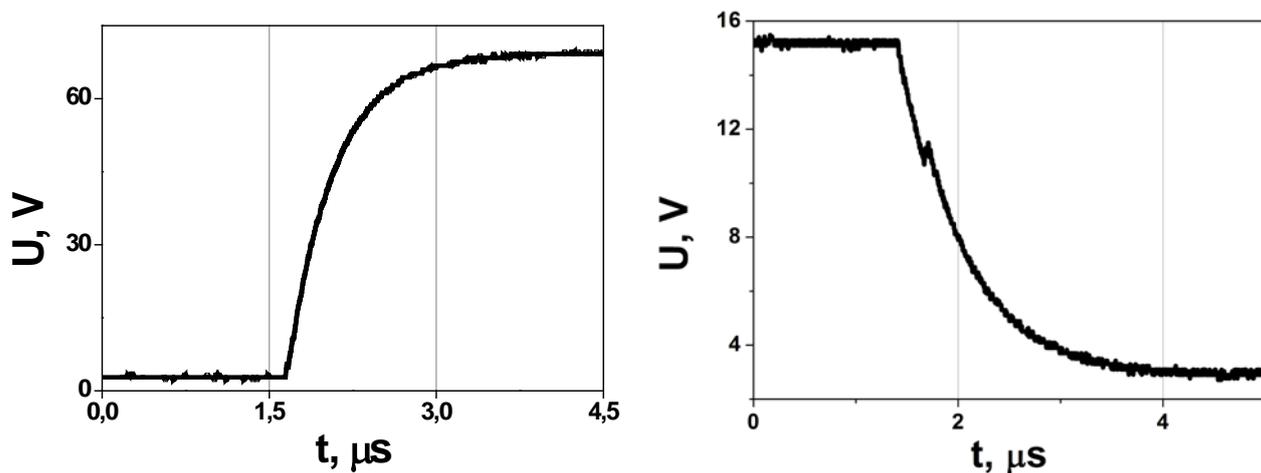


Рис. 5.10 а) РП OFF-ON-OFF в сэндвич-образце Ps+ НП CdSe +PcLu2 б) Кинетика РП сэндвич-образца с активным слоем Ps+ НП CdSe +PcLu2 РП OFF-ON в) кинетика РП ON- OFF

Аналогичные характеристики РП наблюдались и для трехпалубного фталоцианина лютеция PcLu3 (рис. 5.11). Исходя из более высокой растворимости и большей устойчивостью к окислению и термическому воздействию трехпалубных соединений [13-15] для дальнейших исследований использовался этот материал.

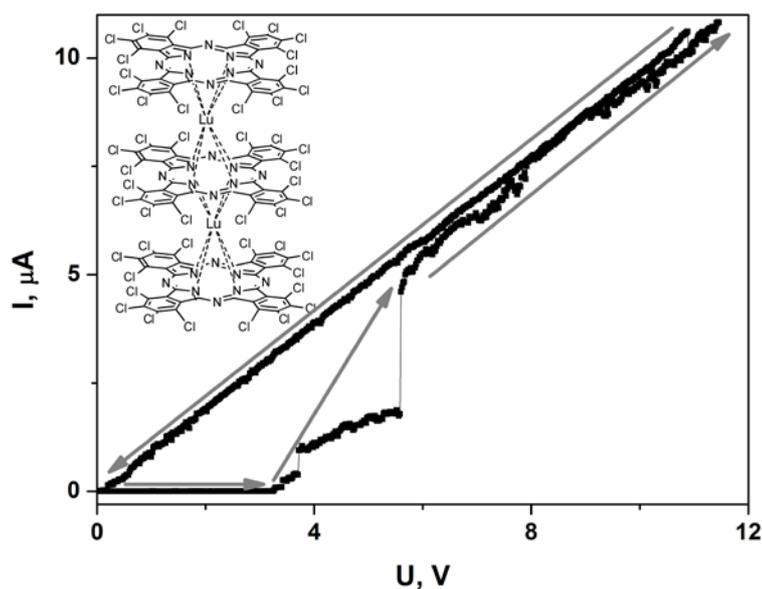


Рис. 5.11 РП OFF-ON сэндвич-образца из Ps+PcLu3+НП CdSe.

При варьировании толщины активного слоя образца характеристики РП значительно меняются. Для двух- и трехкомпонентных структур оптимальная толщина активного слоя лежит в диапазоне от 2 до 10 мкм. В случае большей толщины активного слоя образца наблюдался рост напряжений РП вплоть до значений напряжений для образцов с активным слоем чистого полимерного состава (рис. 5.12).

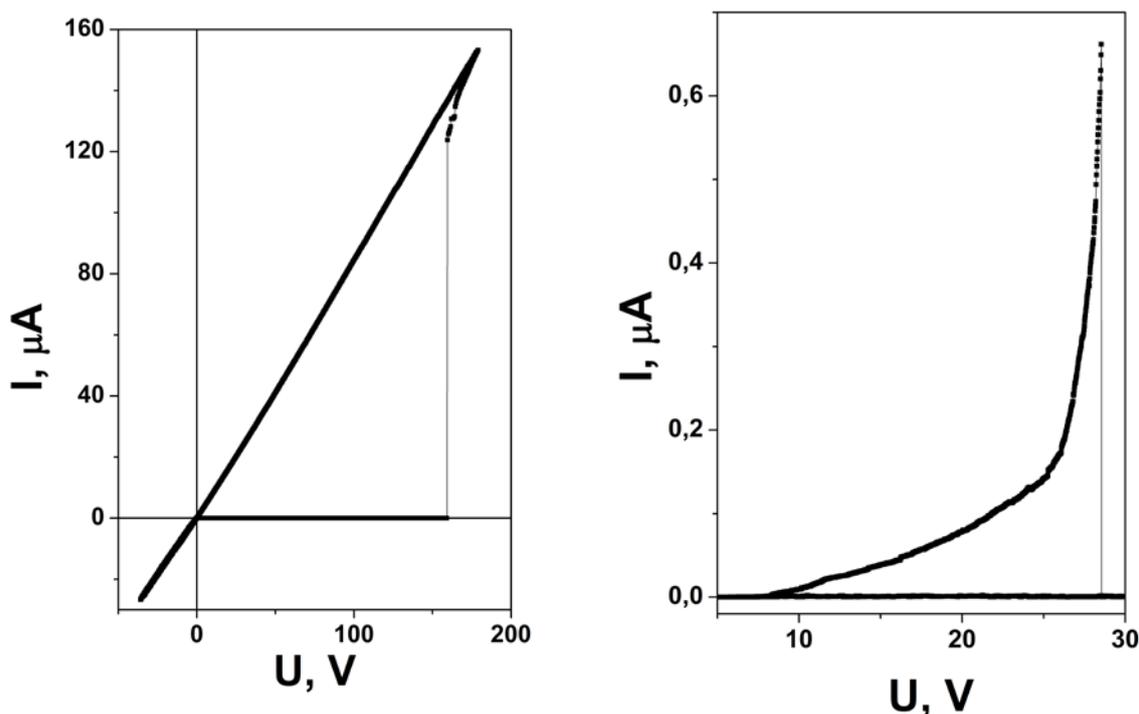


Рис. 5.12 а) РП OFF-ON в сэндвич-образце Ps+ PсLu3 б) ON-OFF в сэндвич-образце Ps+ PсLu3

5.7 Фотостимулированные РП.

В состав активного слоя образцов входят компоненты, обладающие поглощением света в видимой области. Благодаря этому есть возможность влиять на проводимость образцов с помощью внешнего освещения, как показано в работе Дронова М.А. с соавторами [94]. Анализ влияния внешнего освещения был проведен для образца с прозрачным нижним контактом из стекла с проводящей поверхностью ИТО и трехкомпонентным активным слоем Ps- PсLu3-НП CdSe. Было установлено, что при

засветке образца излучением с длинами волн 650, 460, 435 нм наблюдается снижение напряжения РП по сравнению с результатами без засветки (рис. 5.13). Минимальное снижение напряжения U_{cr} наблюдается при засветке на длине волны 460 нм, что соответствует пику поглощения нанопластин, с 7.5 до 6.6 В. Для длин волн 650 и 435 нм (пик поглощения фталоцианина и нанопластин соответственно) наблюдается снижение напряжения до 6 В. Фотостимулированные РП свидетельствуют о наличии зарядового обмена между матрицей и модификаторами.

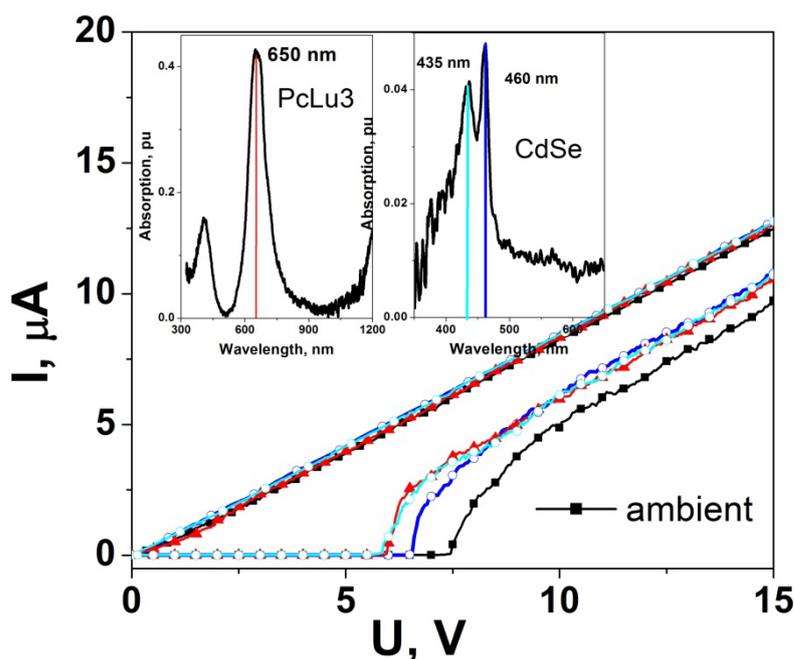


Рис. 5.13 РП OFF-ON в сэндвич-образце из Ps+ PcLu3+НП CdSe в темновых условиях (черная кривая) и при засветке образца излучением с длинами волн 650 нм (красная кривая), 460 нм (синяя кривая), 435 нм (голубая кривая). На вставке спектры поглощения PcLu3 и НП CdSe с пометками о длинах волн излучения.

5.8 Температурные измерения РП.

Были проведены измерения РП трехкомпонентного образца Ps+ PcLu2+НП CdSe (полимерная матрица, бифталоцианин лутеция, нанопластинки CdSe) в диапазоне температур от 300 до 77 К. РП наблюдались во всем диапазоне температур. Снижение

температуры не повлияло на обратимость переключений. При снижении температуры измерений от 300 К до 200 К наблюдался рост напряжения включения образца (рис. 5.14 а). При дальнейшем охлаждении для наблюдения РП потребовалось изменить нагрузочный резистор с 1МОм до 10 МОм. При этом наблюдалось уменьшение напряжения включения (рис. 5.14 б). Сравнение напряжений включения для измерительных схем с различными нагрузочными резисторами не является корректным.

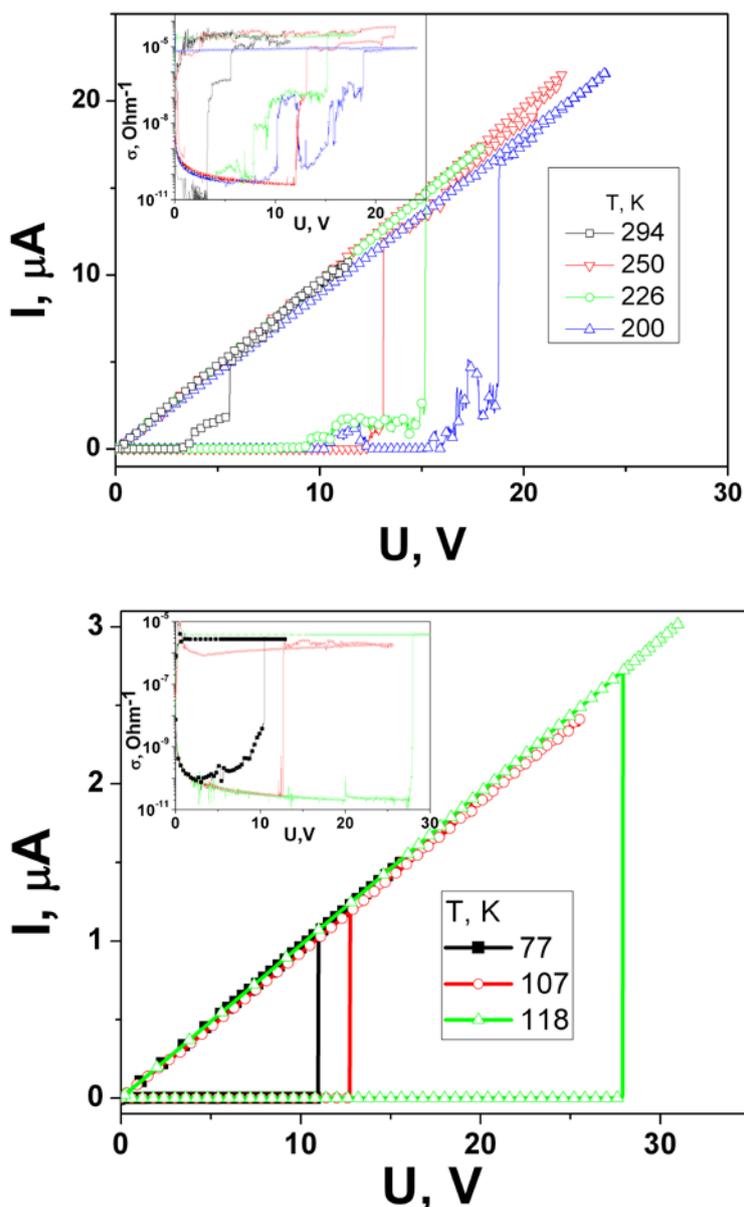


Рис. 5.14 а) РП сэндвич- образца Ps+НП CdSe+PcLu₃, $R_l=1$ МОм при температурах от 294 К до 200 К. На вставке показана зависимость проводимости образца от внешнего смещения. б) РП сэндвич- образца Ps+НП CdSe+PcLu₃, $R_l=10$ МОм при температурах от

118 К до 77 К. На вставке показана зависимость проводимости образца от внешнего смещения.

При охлаждении образца наблюдается рост критического напряжения U_{cr} с 1.5 до 7.6 В и рост критической мощности P_{cr} 1.2 до 4.6 Вт (таблица 5.1). Рост напряжения и мощности РП свидетельствуют о большей стабильности проводящего состояния при понижении температуры. В рамках модели проводящих каналов выключение образца возникает благодаря перегреву проводящего канала и его разрушению, а при понижении температуры образца необходимо большее внешнее воздействие для достижения критических параметров, при которых возможно разрушение проводящего канала.

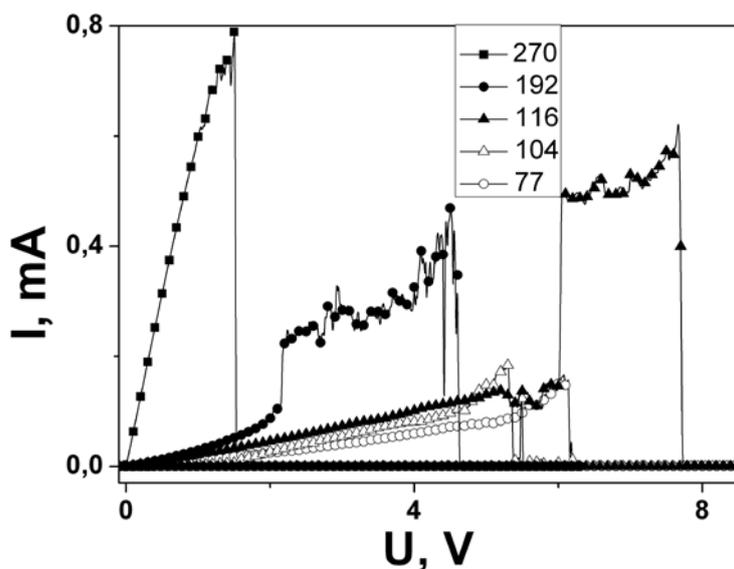


Рис. 5.15 ON-OFF РП в сэндвич-образце Ps+КТ CdSe+ PсLu2 при варьировании температуры от 270 до 77 К

Таблица 5.1. Параметры ON-OFF переключение в сэндвич-образце Ps+КТ CdSe+ PсLu2.

Температура образца T, К; напряжение РП U_{cr} , В; Ток РП I_{cr} , мА; мощность РП P_{cr} , Вт

T, К	U_{cr} , В	I_{cr} , мА	P_{cr} , Вт
270	1.5	0.8	1.2
192	4.5	0.47	2.12
116	7.6	0.6	4.6

5.9 Исследования транспортных свойств структур в переменных электрических полях

5.9.1 Фиксация состояний с промежуточным значением проводимости при РП

В статьях была показана возможность РП между более чем двумя состояниями [95], что открывает новые возможности для практического применения [7], [96]. Создание ячеек с несколькими состояниями позволяет заметно увеличивать плотность записи информации и совмещать логические операции с функциями памяти [97], [98], [99]. Исследования последовательных РП между состояниями с промежуточными значениями сопротивления позволили не только определить характеристики нескольких состояний образца, но и выявить процессы, приводящие к резистивному переключению в структурах такого типа [100]. Наиболее распространенный метод фиксации состояний с промежуточными значениями сопротивления осуществляется с помощью приборного ограничения тока в измерительной цепи [101]. Альтернативным методом, использованным в этой работе, являлся метод последовательного соединения исследуемого образца с нагрузочным сопротивлением. Преимуществом данного подхода является более высокое быстродействие, что является важным при изучении таких быстрых процессов как РП.

Добавление в стандартную измерительную схему ВАХ нагрузочного сопротивления $R_1 < R_{OFF}$ последовательно с образцом позволяет перераспределить напряжение между образцом и нагрузкой. В процессе РП сопротивление образца уменьшается, и доля напряжения падающего на нем уменьшается за счет нагрузочного сопротивления. РП осуществляется не полностью, и сопротивление образца фиксируется на значении, отвечающем некоторому промежуточному состоянию между R_{OFF} и R_{ON} .

Варьируя R_1 можно получить набор подобных промежуточных состояний с различными значениями сопротивления. Рассмотрим пример РП в трехкомпонентном

образце Ps+НП CdSe+ PcLu3 при варьировании нагрузочного сопротивления. РП при нагрузке в 1 МОм показано на рисунке 5.16. ВАХ имеет стандартную структуру: низкоомную и высокоомную ветви, переход между которыми осуществляется при напряжении около 3.3 В. В таблице 5.2 приведены параметры РП, нагрузочное сопротивление уменьшалось от 1МОм до 0. Напряжение переключения при этом снижается, а ток проводящего и непроводящего состояний растет. Соответственно уменьшается и сопротивление проводящего состояния R_{ON} . На вставке к рисунку показана зависимость $R_{ON}(R_l)$. Так можно стабилизировать систему в промежуточных состояниях в процессе РП. Важно, что состояния $R_{ON}(R_l)$ являются устойчивыми, что позволяет исследовать эти состояния с применением метода импеданс-спектроскопии.

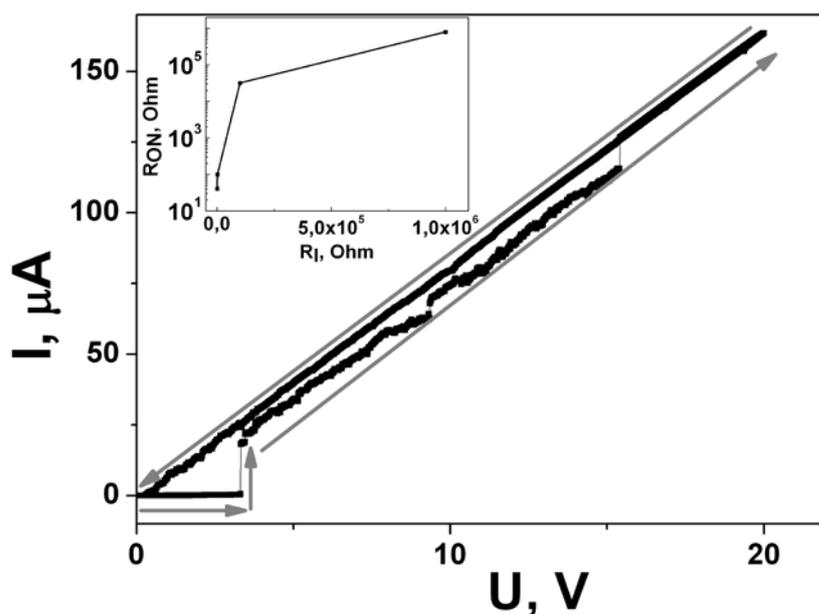


Рис. 5.16 РП OFF-ON в сэндвич-образце Ps+КП CdSe+ PcLu3, $R_l=1\text{МОм}$

Таблица 5.2. Характеристики промежуточных состояний при РП OFF-ON в сэндвич-образце Ps+НП CdSe+ PcLu3. R_I - нагрузочное сопротивление, U_{cr} - напряжение РП OFF-ON, I_{OFF} , I_{ON} - токи в непроводящем и проводящем состояниях до и после РП OFF-ON, $A=I_{ON}/I_{OFF}$ - амплитуда РП, R_{ON} - сопротивление образца в проводящем состоянии.

$R_I, \text{Ом}$	$U_{cr}, \text{В}$	$I_{OFF}, \text{А}$	$I_{ON}, \text{А}$	$A=I_{ON}/I_{OFF}$	$R_{ON}, \text{Ом}$
1М	3.3	$0.3 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	6	0.8М
100к	2.9	$0.3 \cdot 10^{-6}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	7.3	32к
1к	1.3	$5.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	2,3	0.1к
0	0.4	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$9.8 \cdot 10^{-3}$	3,6	40.8

Возможность получения стабильных промежуточных состояний была продемонстрирована на большом количестве образцов с различной толщиной активного слоя. Для дальнейших измерений промежуточных состояний в переменном электрическом поле был изготовлен трехкомпонентный образец Ps+НП CdSe+ PcLu3 с толщиной активного слоя 2 мкм. Были получены четыре промежуточных состояния для этого образца. Соответствующая зависимость $R_{ON}(R_I)$ показана на рисунке 5.17.

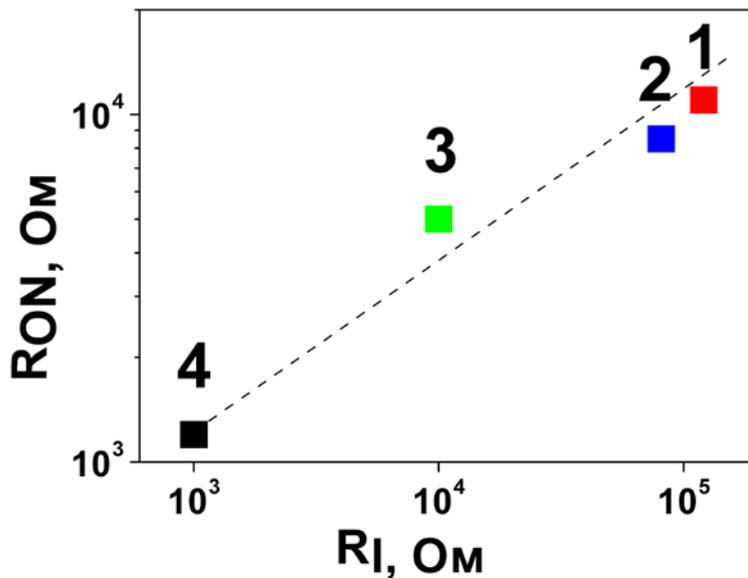


Рис. 5.17 Изменение сопротивления структуры при РП в условиях приложенного внешнего смещения для сэндвич-образца с активным слоем из Ps+НП CdSe+ PcLu3.
 $R_{ON}(R_I)$

5.9.2 Импеданс-спектроскопия

Для характеристики различных стадий эффекта РП применялась методика импеданс-спектроскопии. Данный подход является весьма эффективным для разделения вкладов в проводимость от различных элементов сложных структур и определения характера их изменения в условиях внешних воздействий [102], [103]. Для возможности применения методики импеданс-спектроскопии необходимо подбирать подходящие геометрические параметры и производить измерения в состояниях с сопротивлением, лежащим в пределах чувствительности используемых приборов. Оптимальными для импеданс-спектрометрии оказались трехкомпонентные составы.

Метод импеданс-спектроскопии заключается в измерении частотных зависимостей мнимой $Z''(f)$ и действительной $Z'(f)$ компонент полного импеданса $Z = Z' - iZ''$, где i - мнимая единица, а f - частота переменного электрического поля. Удобно рассматривать не только непосредственно измеренные зависимости $Z'(f)$ и $Z''(f)$, но и параметрически

заданную через f зависимость $Z''(Z')$. При анализе экспериментальных результатов используют приближение эквивалентных схем, то есть аппроксимируют полученные частотные зависимости Z' и Z'' данными модельной электрической цепи. Так можно качественно и количественно описать физические процессы в образце соответствующими элементами эквивалентной схемы.

Пример частотных зависимостей $Z''(\omega)$, $Z'(\omega)$ проводящего состояния образца с трехкомпонентным активным слоем $Ps+PcLu2+$ НП CdSe показаны на рисунках 5.18 а,б. Зависимость действительной части импеданса от частоты представляет собой константу на низких и высоких частотах и участок плавного падения между ними, зависимость мнимой части импеданса от частоты имеет один максимум. Такие зависимости характерны для эквивалентной схемы параллельного RC-контура.

Соответствующий частотным зависимостям характерный годограф $Z''(Z')$ образца с трехкомпонентным активным слоем $Ps+PcLu2+$ НП CdSe представлен на рисунке 5.19. Импеданс-спектр является единичной полуокружностью, что соответствует параллельному RC-контур. Такой годограф наблюдается для однородного образца с низкоомными контактами и свидетельствует о единственном механизме проводимости в системе. Элементы эквивалентной схемы R и C можно напрямую соотнести с сопротивлением и емкостью образца. В максимуме функции $Z''(Z')$ справедливо равенство $\omega_{max}RC = 1$, где $\omega = 2\pi f$. Для рассматриваемого образца $\omega_{max}=121.8$ кГц, $RC=8.2*10^{-6}$, $R=1.6$ МОм, $C= 5$ нФ. Теоретические кривые (сплошные кривые на рисунках) рассчитывались с использованием соотношений:

$$Z' = R / (1 + (\omega R C)^2) \quad (5.1)$$

$$Z'' = \omega R C Z'$$

Для схемы, составленной из параллельного RC-контура и последовательно соединенного с ним сопротивления R_0 , годографом будет полуокружность, сдвинутая по

оси Z' вправо на значение R_0 . Последовательное сопротивление в случае гомогенного образца может быть ассоциировано с контактным сопротивлением. В рассматриваемом случае сдвиг по оси абсцисс составил 0.4 кОм.

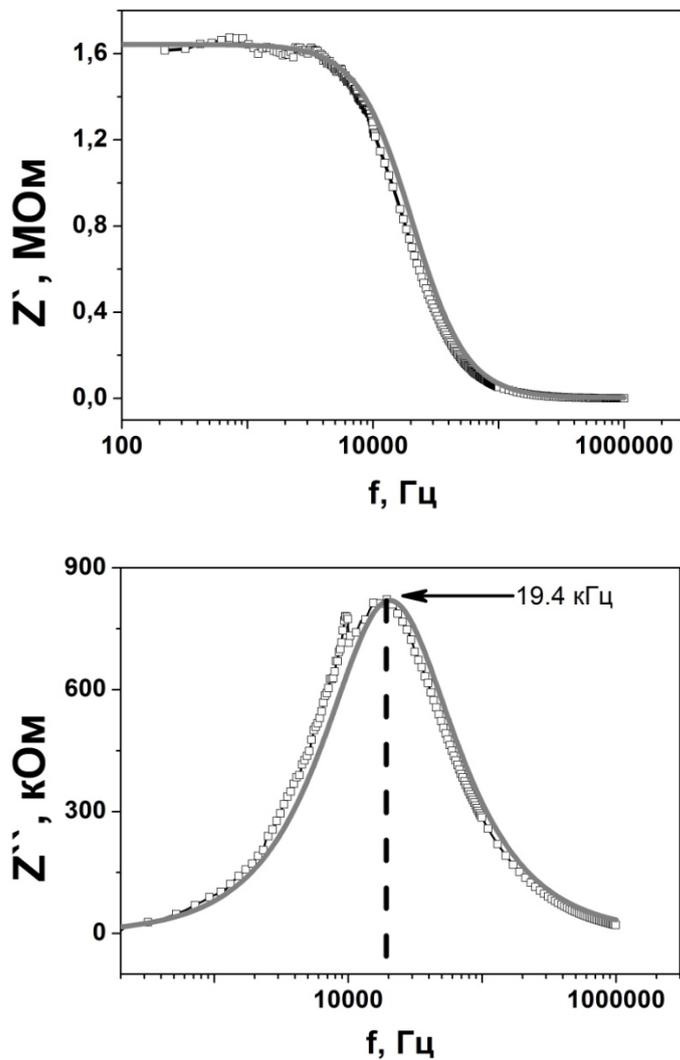


Рис. 5.18 а) Частотная зависимость $Z'(f)$ для сэндвич-образца с активным слоем $\text{Ps}+\text{PcLu}2+$ НП CdSe. Точки- экспериментальные данные, серая кривая- расчетная зависимость б) Частотная зависимость $Z''(f)$ для сэндвич-образца с активным слоем $\text{Ps}+\text{PcLu}2+$ НП CdSe. Точки- экспериментальные данные, серая кривая- расчетная зависимость

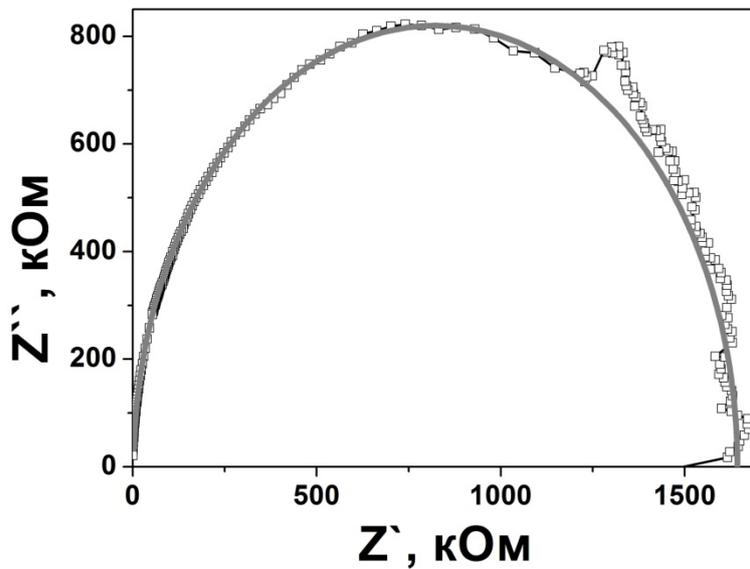


Рис. 5.19 Годограф $Z''(Z')$ сэндвич-образца с активным слоем Ps+PcLu2+ НП CdSe. Точки- экспериментальные данные, серая кривая- расчетная зависимость

5.9.3 Импеданс-спектроскопия промежуточных состояний

Перейдем к результатам исследования импеданс-спектров для промежуточных состояний трехкомпонентного образца Ps+КП CdSe+ PcLu3 сэндвич-геометрии с толщиной активного слоя 2 мкм. Для каждого из состояний $R_{ON}(R_I)$ был измерен полный импеданс Z . Соответствующие частотные зависимости действительной Z' и мнимой частей Z'' импеданса представлены на рисунках 5.20 а,б.

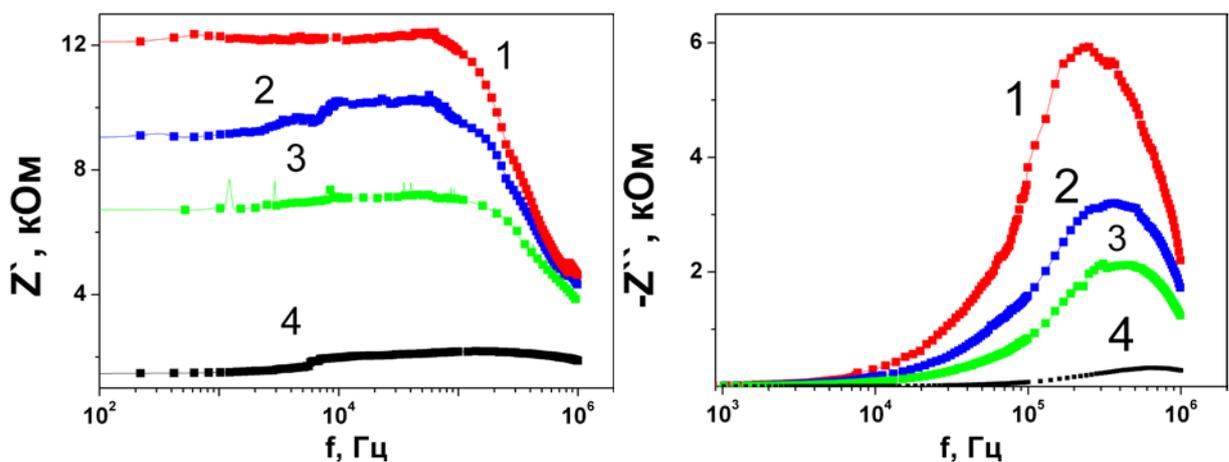


Рис. 5.20 Частотные зависимости действительной Z' и мнимой частей Z'' импеданса для сэндвич-образца Ps+ PcLu3+ НП CdSe

Импеданс-спектры $Z''(Z')$ всех состояний $R_{ON}(R_I)$ представляют собой единичные полуокружности, незначительно смещенные от начала координат по оси Z' (рис. 5.29 а, точки). Аппроксимирующая эквивалентная схема импеданс-спектров подобного вида – параллельный RC контуру с последовательно подключенным сопротивлением R_0 (вставка к рисунку). Параметры эквивалентной схемы рассчитывались по формулам (5.1). Результаты представлены в таблице 5.3, соответствующие им зависимости $Z''(Z')$ показаны на рисунке 5.29 а сплошными линиями.

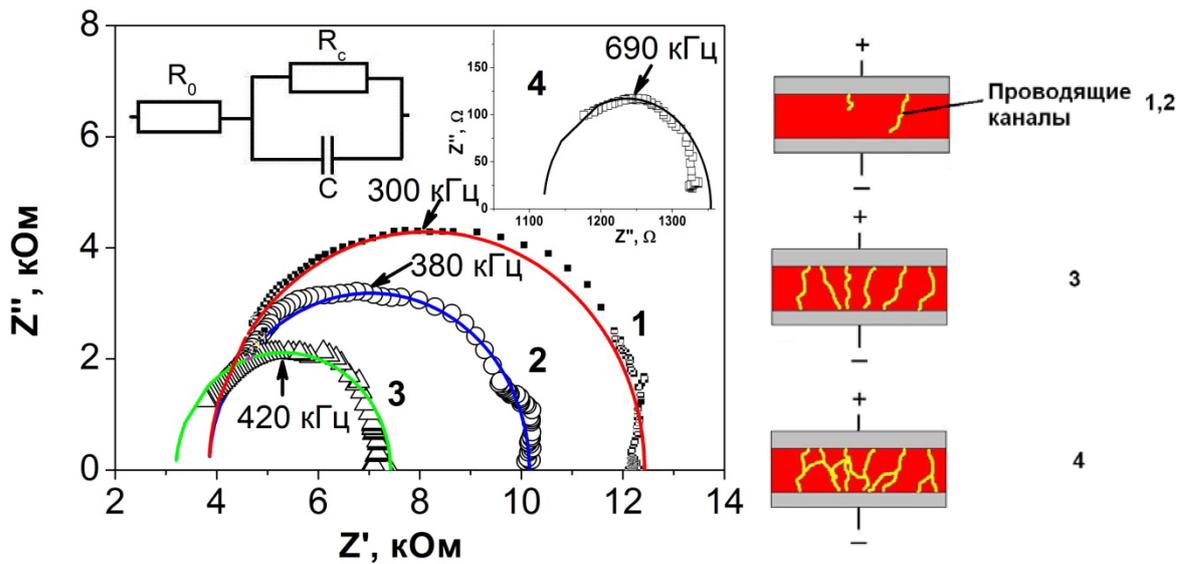


Рис. 5.21 а) Импеданс-спектры структуры, полученные для промежуточных состояний (цифры у кривых) РП. Точки – экспериментальные данные, линии – результат расчета с использованием параметров эквивалентной схемы (вставка), указанных в таблице. б) Иллюстрация, показывающая характер формирования проводящих каналов в промежуточных состояниях РП.

Анализируя вид импеданс-спектров, можно отметить следующее. Отсутствие элемента Варбурга в области низких частот показывает, что процессы, связанные с ионной проводимостью, не проявляются [104]. В частности, это подтверждает практически полную десольватацию в исследуемых структурах, при синтезе которых были использованы растворы. Хорошее соответствие экспериментальных данных

расчетным кривым $Z''(Z')$ с постоянными значениями параметров R_c , C свидетельствуют об отсутствии зависимостей действительной и мнимой частей комплексной проводимости от частоты. В неоднородных материалах такие зависимости связывают с прыжковой проводимостью [105], и в этом случае импеданс-спектры существенно отклоняются от полуокружностей в области высоких частот. Таким образом, можно заключить, что электронный транспорт в исследованных структурах определяется делокализованными носителями [106].

Как видно из таблицы 5.3, R_c монотонно падает при уменьшении сопротивления нагрузки. При этом емкость остается постоянной при $R_l \geq 10 \text{ кОм}$ (кривые 1-2 на рис.2а), затем C плавно возрастает примерно в 1,5 раза (кривая 3) и более чем в три раза (кривая 4). Оценка диэлектрической проницаемости ϵ по формуле для плоского конденсатора дает значение $\epsilon \sim 3$ для постоянного значения емкости в промежуточных состояниях 1-2, что соответствует литературным данным для полистирола и фталоцианина лютеция [107]. В состояниях 1-2 структурных изменений, которые могли бы привести к искажению значения ϵ , не обнаружено. Кроме этого следует исключить и наличие дополнительных вкладов в емкость, связанных с процессами перезарядки каких-либо центров в данной структуре.

Также были проведены температурные измерения. На рисунке 5.2 а представлена зависимость сопротивления от температуры в диапазоне от 300 К до 77 К для низкоомного состояния 4. Наблюдается близкий к линейному рост сопротивления с ростом температуры, что отвечает металлическому типу проводимости. Зависимость сопротивления промежуточного состояния от температуры представлена на рисунке 5.22 б. При охлаждении снимались вольтамперные характеристики в условиях стабилизации температуры. В низких электрических полях образец обладал большим сопротивлением, после чего при достижении критического значения напряжения U_{cr} происходило доключение образца до некоторого промежуточного значения. Значение сопротивления

при низких напряжениях имеет полупроводниковый характер температурной зависимости. Сопротивление образца в более высоких полях практически не меняется с изменением температуры, что свидетельствует о наличии некой базовой линии, стабильного состояния в процессе РП. Этот факт крайне важен для возможности создания устройств на основе эффекта РП.

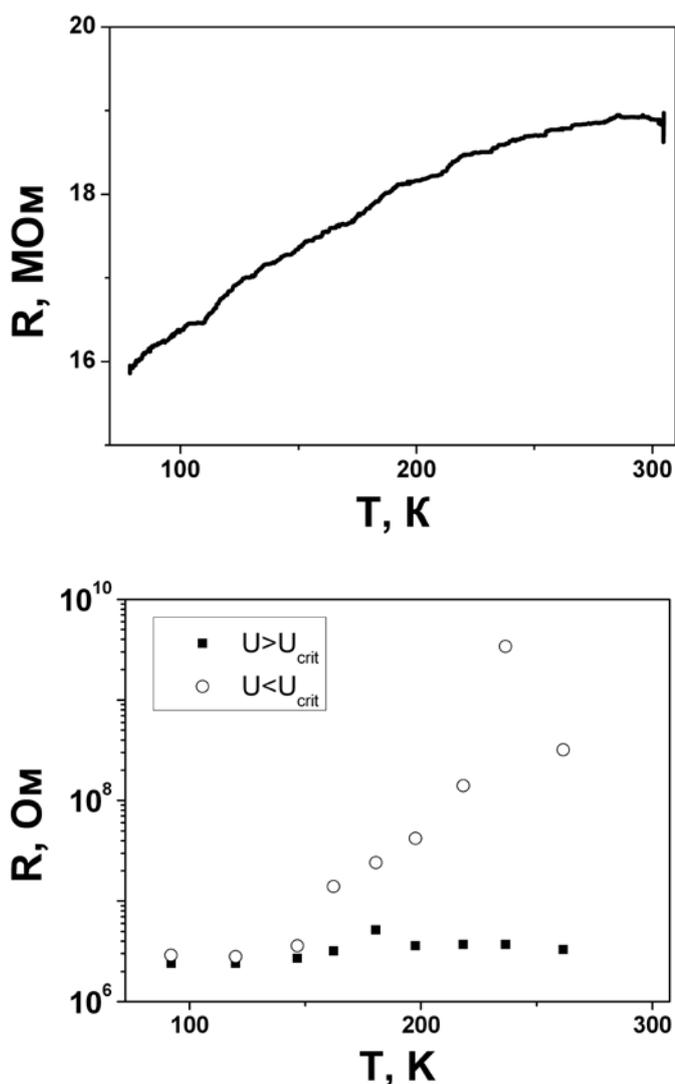


Рис. 5.22 а) Температурная зависимость сопротивления проводящего состояния от температуры в диапазоне от 300 до 77 К б) Температурная зависимость сопротивления промежуточного состояния от температуры в диапазоне от 300 до 77 К

Совокупность данных эффектов может быть реализована в случае, если проводимость делокализованных носителей заряда осуществляется по изолированным

каналам [108], [35], [73], существование которых не приводит к заметному изменению гомогенности структуры. В наиболее низкоомном состоянии (4) эти каналы могут расширяться и перекрываться. Наблюдаемое при этом увеличение емкости может быть связано с эффектом Максвелла-Вагнера в неоднородной среде. Таким образом, сопротивление активного слоя R_c обусловлено проводимостью по высокоомной диэлектрической матрице и проводящим каналам. Из-за существенных различий этих величин сопротивление образца в состояниях 1-4 практически полностью определяется проводящими каналами. Увеличение удельной доли каналов в единице объема активного слоя приводит к уменьшению R_c . Последовательное уменьшение контактного сопротивления R_0 может быть связано с увеличением площади соприкосновения контакта и проводящих каналов. Рис 5.29 б иллюстрирует процесс трансформации каналов на разных стадиях РП.

Таблица 5.3. Параметры эквивалентной схемы, рассчитанные из частотных зависимостей компонент полного импеданса. R_1 –нагрузочный резистор, R_c , R_0 – эквивалентные сопротивления образца, C – емкость образца

	1	2	3	4
$R_1, \text{кОм}$	121	81	10	1
$R_c, \text{кОм}$	8.6	6.4	4.2	0.7
$R_0, \text{кОм}$	3.8	3.8	3.2	1.6
$C, \text{пФ}$	62	66	90	330

Таким образом, РП происходит в два этапа. На первом этапе формируются узкие непересекающиеся каналы, соединяющие токовые контакты (рис. 5.29 б 1-2). При уменьшении R_1 количество каналов в единице объема возрастает (рис. 5.29 б 3). На втором этапе формируются разветвленная сеть пересекающихся каналов, качественно влияющая на однородность исследуемой структуры (рис. 5.29 б 4).

В работе для характеристики различных стадий эффекта РП применялась методика импеданс-спектроскопии. Данный подход является весьма эффективным для разделения вкладов в проводимость от различных элементов сложных структур и определения характера их изменения в условиях внешних воздействий. Это позволило наблюдать за процессом формирования проводящих каналов, что не всегда возможно с помощью структурного анализа. Наличие промежуточных состояний было подтверждено не только в рассмотренных структурах, но в том числе и в полимерных образцах, описанных в главе 3. На рисунке 5.23 представлена зависимость сопротивления от прикладываемого к структуре напряжения. На рисунке можно различить 4 промежуточных состояний с сопротивлениями от 10^4 Ом до $5 \cdot 10^6$ Ом.

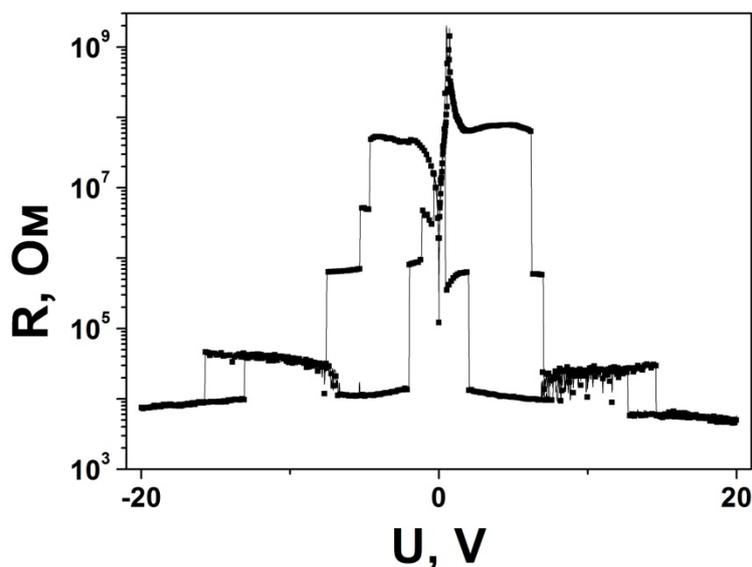


Рис. 5.23 Зависимость сопротивления R сэндвич-образца с активным слоем из Ps от внешнего смещения U

Выводы

1. Показано, что характеристики РП могут быть оптимизированы как уменьшением размеров образцов, так и с помощью внедрения металлических частиц Ag, Al, Zn в полимерную матрицу. Для исследованных структур минимальное время РП составило менее 10 нс, значения критического напряжения U_{cr} варьировались от 2 до 25 В, наблюдалось 10^5 циклов перезаписи и время сохранения сопротивления состояний составило около 3.5 месяцев.
2. Металлические частицы, внедренные в полимерную матрицу, могут играть роль промежуточных контактов, что приводит к аналогичным результатам при масштабировании и внедрении металлических частиц в полимерную матрицу. Механизм проводимости в образцах макро масштабов соответствует закону Пула-Френкеля, а микро масштабов - закону Ричардсона-Шоттки. Оба механизма предполагают наличие потенциальных барьеров, для макро образцов в объеме, а для микро образцов в области контактов.
3. Совокупность экспериментальных результатов, полученных при исследовании масштабирования образцов, описывается в рамках различных моделей резистивных переключений, включая модели формирования проводящих каналов, туннелирования и накопления заряда.
4. Разработана методика синтеза, позволяющая реализовать стабильные, обратимые, многократные РП в образцах на гибких подложках с нанесением активного слоя из раствора. РП, полученные для образцов на гибких подложках с контактами, изготовленными методами печати, и для образцов на твердых подложках с контактами, нанесенными методами литографии, не имеют качественных отличий.
5. Определены оптимальные концентрации (50-60 % по массе) органических полупроводниковых частиц-производных фталоцианинов в изолирующей полимерной

матрице для реализации стабильных, многократных РП с низким напряжением перехода OFF-ON (около 5 В) и высокой амплитудой (более 10).

6. Проанализировано влияние внешних воздействий (засветка, температура и электрическое поле) на характерные параметры РП. Показано, что внешняя засветка в области поглощения нанопластин CdSe позволила снизить напряжение включения U_{cr} более чем на 10%.
7. Разработана экспериментальная методика для реализации РП с более чем двумя устойчивыми состояниями. Механизмы проводимости в промежуточных состояниях исследованы с помощью метода импеданс-спектроскопии.
8. На основе анализа импеданс-спектров для трехкомпонентных модифицированных органических матриц предложена модель формирования проводящих каналов в процессе РП.

Благодарности

В заключение автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю Дмитрию Ремовичу Хохлову за предоставление крайне интересной темы, за чуткое руководство, внимание и постоянную помощь при выполнении работы.

Огромное спасибо Рябовой Людмиле Ивановне за консультации, обсуждение полученных результатов и поддержку на протяжении всего времени обучения.

Мне также очень приятно поблагодарить всех сотрудников кафедры общей физики и физики конденсированного состояния, сделавших моё обучение столь познавательным, увлекательным и интересным.

Отдельно хотелось бы поблагодарить сотрудников лаборатории физики полупроводников кафедры ОФиФКС за неоценимую помощь в подготовке экспериментальных работ, обсуждении результатов, за готовность ответить на любые возникающие вопросы и за поддержание оптимистического настроения.

Список литературы

1. Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano, S. Doi C. Sekine *Recent progress of high performance polymer OLED and OPV materials for organic printed electronics* // Sci. Technol. Adv. Mater. — №15, — Выпуск 3. — 2014. — с. 034203.
2. L. Ye, H. Zhang, J. Hou S. Zhang *Green-solvent-processable organic solar cells* // Materials today. — №19, — Выпуск 9. — 2016. — с. 533-543.
3. S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng F.Pan *Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance* // Materials Science and Engineering R. — №83, — Выпуск 1. — 2014. — с. 1-59.
4. S. Qiu, C. Zhou Z. Cui *Organic Printable Electronic Materials* // *Printed Electronics: Materials, Technologies and Applications* , Том 105 — Singapore: John Wiley & Sons Singapore Pte., 2016. — с. 341.
5. S.R. Forrest *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic* // Nature. — №428, — 2004. — с. 911–918.
6. M.A. Dronov, A.V. Rzhnevskiy A. V. M.S. Kotova, S. V. Amitonov, V.E. Pushkarev, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov T.V. Dubinina *Impact of scaling to the resistive switching effect in organic polymer - based structures.* // Organic Photonics and Photovoltaics. — №4, — Выпуск 1. — 2016. — с. 17-22.
7. A. Chattopadhyay, A. Siemon, E. Linn, R. Waser, V. Rana W. Kim *Multistate Memristive Tantalum Oxide Devices for Ternary Arithmetic* // Scientific Reports. — №6, — 2016. — с. 36652.
8. L.D. Bozano J.C. Scott *Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials* // Adv. Mater. — №19, — Выпуск 11. — 2007. — с. 1452–1463.
9. M. Nelo , J. V. Voutilainen , J. Palosaari , J. Pörhönen , S. Tuukkanen , H. Jantunen , J. Juuti , T. Fabritius P. Vilmi *Fully printed memristors for a self-sustainable recorder of mechanical energy* // Flexible Printed Electron. — №1, — Выпуск 2. — 2016. — с. 025002.
10. P. Xu , M. C. Hamilton S. Zou *Resistive switching characteristics in printed Cu/CuO* // Electron. Lett. — №49, — Выпуск 13. — 2013. — с. 829-830.
11. R.R. Verderber J. G. Simmons *New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films* // Proc. R. Soc. Lond. — №301, — Выпуск 1464. — 1967. — с. 77-102.
12. S. Paul D. Prime *Overview of organic memory devices* // Phil. Trans. R. Soc.A. — №367, — Выпуск 1905. — 2009. — с. 4141-4157.
13. L.V. Gregor *Electrical conductivity of polydivinylbenzene films* // Thin Solid Films. — №2, — Выпуск 3. — 1968. — с. 235-246.

14. R. Lacoste, Y. Segui Carchano H. *Bistable Electrical Switching in Polymer Thin Films* // Applied Physics Letters. — №19, — Выпуск 10. — 1971. — с. 414-415.
15. R.J. Fleming L. F. Pender *Memory switching in glow discharge polymerized thin films* // J. Appl. Phys. — №46, — Выпуск 8. — 1975. — с. 3426-3431.
16. Salinga M., M. Kund, T. Kever Mikolajick T. *Nonvolatile Memory Concepts Based on Resistive Switching in Inorganic Materials* // Adv. Engineering Mat. — №11, — Выпуск 4. — 2009. — с. 235–240.
17. Sie C. *PhD dissertation* — Iowa State University: Proquest/UMI publication 69, 1969.
18. Y.V. Pershin D.M. Ventra *On the physical properties of memristive, memcapacitive and meminductive systems* // Nanotechnology. — №24, — Выпуск 25. — 2013. — с. 255201.
19. D. Kau, G. Spadini, Y.A. Kryukov, V.G. Karpov, I.V. Karpov M. Mitra *Fundamental drift of parameters in chalcogenide phase change memory* // J. Appl. Phys. — №102, — Выпуск 12. — 2007. — с. 124503.
20. D. Chen, S. Huang J. Zhang *Influence of oxygen doping on resistive-switching characteristic of a-Si/c-Si device* // Journal of semiconductors. — №38, — Выпуск 12. — 2017. — с. 122003.
21. A. Qadeer A. Ansari *Memory switching in thermally grown titanium oxide films* // J. Phys. D: Appl. Phys. — №18, — Выпуск 5. — 1985. — с. 911-917..
22. S. Jung, J. Lee, W. Lee, S. Kim, J. Shin, H. Hwang J.Park *Resistive switching characteristics of ultra-thin TiOx* // Microelectron. Eng. — №88, — Выпуск 7. — 2011. — с. 1136 - 1139.
23. J. Lee B. Hwang *Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Memory with Long-Term Stability in Air* // Scientific Reports. — №673, — 2017. — с. 1-7.
24. P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, W. Lu Y. Yang *In situ TEM observation of conducting filament growth in vertical Ag/a-Si/W memories* // Nature Commun. — №7, — 2012. — с. 732.
25. G.I. Meijer, U. Staub, B. Delly, S.F. Karg, B.P. Andreasson M. Janousch *Role of oxygen vacancies in Cr-doped SrTiO3 for resistance-change memory* // Adv. Mater. — №19, — Выпуск 17. — 2007. — с. 2232--2235.
26. L.O. Chua *Memristor-The missing circuit element* // IEEETrans. CircuitTheory. — №18, — Выпуск 5. — 1971. — с. 507-519.
27. G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams D.B. Strukov *The missing memristor found* // Nature. — №453, — 2008. — с. 80-83.

28. Y. Huang, C.M. Lieber X. Duan *Nonvolatile Memory and Programmable Logic from Molecule-Gated Nanowires* // Nano Letters. — №2, — Выпуск 5. — 2002. — с. 487–490.
29. R. Rosezin, C. Kugeler, R. Waser E. Linn *Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories* // NMAT. — №9, — 2010. — с. 403-406.
30. H. Min, U. Seo, J. Lee, N. Park, K. Cho, H.S. Lee B. Kang *Directly Drawn Organic Transistors by Capillary Pen: A New Facile Patterning Method using Capillary Action for Soluble Organic Materials* // Advanced Materials. — №25, — Выпуск 30. — 2013. — с. 4117-4122.
31. M. Caironi, Y.-Y. Zhao K.-J. Baeg *Inkjet-Printed Electronic Circuits Based on Organic Semiconductors* // Advanced Materials. — №10, — 2011. — с. 45-50.
32. P. Underhill, J.M. Torkelson D.B. Hall *Spin coating of thin and ultrathin polymer films* // Polymer Engineering and science. — №38, — Выпуск 12. — 1998. — с. 2039-2045.
33. D. Kiefer, L. Yu, R. Kroon, R. Munir, A. Amassian, M. Kemerink, C. Müller J. Hynynen *Enhanced Electrical Conductivity of Molecularly p-Doped Poly(3-hexylthiophene) through Understanding the Correlation with Solid-State Order* // Macromolecules. — №50, — Выпуск 20. — 2017. — с. 8140–8148.
34. P. B. Popp, M. Kaiser, A. Ruediger, C. Schneider B. Huber *Fully inkjet printed flexible resistive memory* // Applied Physics Letters. — №110, — Выпуск 14. — 2017. — с. 143503.
35. D.V. Morgan, A.M. Stoneham G. Dearnaley *Electrical phenomena in amorphous oxide films* // J. Non-Cryst. Solids. — №4, — 1970. — с. 593-612.
36. Fleming R.J. Pender L.F. *Memory switching in glow discharge polymerized thin films* // J. Appl. Phys. — №46, — Выпуск 8. — 1975. — с. 3426-3431.
37. D. P. Oxley R. E. Thurstans *The electroformed metal-insulator-metal structure: a comprehensive model* // J. Phys. D Appl. Phys. — №35, — Выпуск 8. — 2002. — с. 802-809.
38. E. Kay, N. Souag C. Laurent *Dielectric breakdown of polymer films containing metal clusters* // Journal of Applied Physics. — №64, — Выпуск 1. — 1988. — с. 336-343.
39. P.M. Vora, J.M. Kikkawa, K.I. Winey S. I. White *Resistive switching in bulk silver nanowire-polystyrene composites* // Advanced Functional Materials. — №21, — Выпуск 2. — 2011. — с. 233–240.
40. Дронов М.А. Белогорохов М.А. Котова М.С. *Эффект резистивного переключения в полимерных материалах содержащих металлические микрочастицы и энергонезависимая память на его основе* // Вестник МГУ серия 3. — №2, — 2012. — с. 122501.

41. F. Verbakel *Resistive switching in polymer-metal oxide diodes for electronic memory applications* // PhD. Thesis, Eindhoven University of Technology. — 2008. — с. 166.
42. J. Ouyang, L. Ma, R.J.H. Tseng, C.W. Chu B.Y. Yang *Electrical switching and bistability in organic/polymeric thin films and memory devices.* // *Advanced Functional Materials.* — №16, — Выпуск 8. — 2006. — с. 1001-1014.
43. S. Paul I. Salaoru *Electrical bistability in a composite of polymer and barium titanate nanoparticles* // *J.of Optoe. and Adv. Mat.* — №367, — Выпуск 1905. — 2009. — с. 4227--4234.
44. D.P.E. Smith *Quantum Point Contact Switches* // *Science.* — №269, — Выпуск 5222. — 1995. — с. 371-373.
45. J. Mendez, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro, N. Garcia, V. T. Binh J. I. Pascual *Quantum contact in gold nanostructures by scanning tunneling microscopy* // *Phys. Rev. Lett.* — №71, — Выпуск 12. — 1993. — с. 1852--1855.
46. C.P. Lutz, W.E. Rudge D.M. Eigler *An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope* // *Nature.* — №352, — 1991. — с. 600-603.
47. K. Terabe, T. Tsuruoka, M. Aono T. Hasegawa *Atomic Switch: Atom/Ion Movement Controlled Devices for Beyond Von-Neumann Computers* // *Adv. Mater.* — №24, — Выпуск 2. — 2012. — с. 252-267.
48. U. Böttger, C. Schindler, R. Waser T. Kever *On the origin of bistable resistive switching in metal organic charge transfer complex memory cells* // *Applied physics letters.* — №91, — Выпуск 8. — 2007. — с. 083506.
49. Y.G. Zhao, Y.S. Chen, D. Li, Y.X. Luo, D.Y. Zhao, Z. Sun, J.R. Sun, H.W. Zhao X.L. Jiang *Characteristics of different types of filaments in resistive switching memories investigated by complex impedance spectroscopy* // *Applied physics letters.* — №102, — Выпуск 25. — 2013. — с. 253507.
50. Y. Luo, D. Zhao, Y. Zhao, F. Chiang, P. Chen, M. Guo, N. Luo, X. Jiang, P. Miao, Y. Sun, A. Chen, Z. Lin, J. Li, W. Duan, J. Cai, Y. Wang Y. Luo *Evolution of Ni nanofilaments and electromagnetic coupling in the resistive switching of NiO* // *Nanoscale.* — №7, — Выпуск 2. — 2015. — с. 642-649.
51. D. Li, N. Yuan, J. Gao, R. Gu, G. Luc, M. Bouvet Y. Chen *Tuning the semiconducting nature of bis(phthalocyaninato) holmium complexes via peripheral substituents* // *J. Mater.Chem.* — №22, — Выпуск 41. — 2012. — с. 22142-22149.

52. M.J. Reiney, L. A. Wall, F.W. Reinhart B.G. Achhammer *Study of degradation of polystyrene by means of mass spectrometry* // J. Polymer Sci. — №8, — Выпуск 5. — 1952. — с. 555-571.
53. Шульгина Э.С. Барацыхин Е.А. *Технология пластических масс: Учебное пособие для техникумов*; 3-е изд., перераб и доп. — s.l.: Химия, 1982. — 209 с.
54. J. Huang , J. Ouyang , et. al. R.J.Tseng *Polymer memory device based on conjugated polymer and gold nanoparticles* // Journal of Applied Physics. — №100, — Выпуск 5. — 2006. — с. 054309.
55. C. Yang, J. Wen, S. Gai L.Wang *Emerging Nonvolatile Memories to Go Beyond Scaling Limits of Conventional CMOS Nanodevices* // J. Nanomater. — №2014, — Выпуск 927696. — 2014. — с. 10.
56. P. Cosseddu, Y. Busby, J.J. Pireaux, M. Rosowski, S. Tkacz, A. Bonfiglio G.Casula *Air-stable, non-volatile resistive memory based on hybrid organic/inorganic nanocomposites.* // Organic Electronics. — №18, — 2015. — с. 17 - 23.
57. J. Liu, Y. Yang L.P. Ma *Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells* // Applied Physics Letters. — №80, — Выпуск 16. — 2002. — с. 2297-2299.
58. J. Zhou, Z. Guo, Z. Sun L. Zhu *An overview of materials issues in resistive random access memory* // Journal of Materiomics. — №1, — Выпуск 5. — 2015. — с. 285-295.
59. H. Carchano *Bistable Electrical Switching in Polymer Thin Films* // Applied Physics Letters. — №19, — Выпуск 10. — 1971. — с. 414-415.
60. Y. Y. Sadaoka, G. Okada Y. Sakai *Switching in polystyrene and polymethyl methacrylate thin films: effect of preparation conditions of the polymers* // Journal of Materials Science. — №19, — Выпуск 4. — 1984. — с. 1333-1338.
61. Y. Chen T. Lee *Organic resistive nonvolatile memory materials* // MRS Bulletin. — №37, — 2012. — с. 144-149.
62. C. Song, C. Chen, F. Zeng, F. Pan, J.Phys. Ch S. Gao, F. Zeng, C. Chen, G. Tang, Y. Lin, Z. Zheng, C. Song, F. Pan S. Gao *Conductance quantization in a Ag filament-based polymer resistive memory* // Nanotechnology. — №24, — Выпуск 33. — 2013. — с. 335201.
63. C. Song, C. Chen, F. Zeng, F. Pan S. Gao *Dynamic processes of resistive switching in metallic filament-based organic memory devices* // J.Phys. Chem. C. — №116, — Выпуск 33. — 2012. — с. 17955-17959.
64. S. Oh, J. Lee, H. Choi, G. Wang, J. Park, D. Kim, H. Hwang, T. Lee T. Kim *Effect of metal ions on the switching performance of polyfluorene-based organic non-volatile memory devices* // Organic Electronics. — №11, — Выпуск 1. — 2010. — с. 109-114.

65. Я.И. Френкель *К теории электрического пробоя в диэлектриках и электронных полупроводниках // ЖЭТФ.* — №8, — Выпуск 12. — 1938. — с. 1292–1301.
66. J.I. Frenkel *On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semiconductors // Phys. Rev.* — №54, — Выпуск 8. — 1938. — с. 647--648.
67. R.M. Hill *Poole-Frenkel conduction in amorphous solids // Phil. Mag.* — №23, — Выпуск 181. — 1971. — с. 59-86.
68. А.И. Губанов // *ЖТФ.* — №308, — 1954.
69. O.W. Richardson *The emission of secondary electrons and the excitation of soft X-rays // The Royal Soc. Proc. A.* — №119, — Выпуск 783. — 1928. — с. 531--542.
70. J.-M. Yun, T. Lee, S. Song, Y. Ji, D.-Y. Kim, B. Cho *Direct Observation of Ag Filamentary Paths in Organic Resistive Memory Devices // Adv. Funct. Mater.* — №21, — Выпуск 20. — 2011. — с. 3976-3981.
71. M. Buechel, D. M. De Leeuw, M. Coelle *Switching and filamentary conduction in non-volatile organic memories // Org. Electron.* — №7, — Выпуск 5. — 2006. — с. 305 - 312.
72. L. Bowen, M.-W. Lee, A.L. Fisher, K.E. Linton, M.R. Bryce, M. C. Petty, C. Pearson *Focused ion beam and field-emission microscopy of metallic filaments in memory devices based on thin films of an ambipolar organic compound consisting of oxadiazole, carbazole, and fluorene units // Appl. Phys. Lett.* — №102, — Выпуск 21. — 2013. — с. 213301.
73. D. Ielmini *Resistive switching memories based on metal oxides: Mechanisms, reliability and scaling // Semicond. Sci. Technol.* — №31, — Выпуск 6. — 2016. — с. 063002.
74. J. S. Chen, P. Y. Lai *Electrical Memory Materials and Devices*; 93 — s.l.: The royal society of chemistry, 2016. — 153305 с.
75. M. Aono, R. Waser *Nanoionics-based resistive switching memories // Nat. Mater.* — №6, — 2007. — с. 833.
76. B.K. Kotowska, D. Kotowski, A. Carbone *Space-Charge-Limited Current Fluctuations in Organic Semiconductors // Phys. Rev. Lett.* — №95, — Выпуск 23. — 2005. — с. 236601-236605.
77. W. Helfrich, P. Mark *Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals // Journal of Appl. Phys.* — №33, — Выпуск 1. — 1962. — с. 205-215.
78. Z. Cui *Organic Printable Electronic Materials, in Printed Electronics: Materials, Technologies and Applications //* — Singapore.: John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd, 2016.
79. Lee J., Xia Y., Kim, B., He Y., Renn M.J., Lodge T.P., Frisbie D.C., Cho J.H. *Printable ion-gel gate dielectrics for low-voltage polymer thin-film transistors on plastic // Nature Materials.* — №7, — 2008. — с. 900-906.

80. B. Kahn *The m3d aerosol jet system, an alternative to inkjet printing for printed electronics* // Organic and Printed Electronics. — №1, — Выпуск 2. — 2007. — с. 14-17.
81. E. Sowade, F. Roscher, M. Wiemer, T. Gessner, R.R. Baumann T. Seifert *Additive Manufacturing Technologies Compared: Morphology of Deposits of Silver Ink Using Inkjet and Aerosol Jet Printing* // Ind. Eng. Chem. Res. — №54, — Выпуск 2. — 2015. — с. 769–779.
82. A.L.Thomas F.H. Moser *Phthalocyanine Compounds* — s.l.: Reinhold Publishing Corporation, 1963.
83. N.B. McKeown *Phthalocyanine Materials – Synthesis, Structure and Function.* // : в 15-20 тт. — s.l.: Cambridge University Press, 1998.
84. Москалев *Сэндвичевые координационные соединения металлов с фталоцианином и порфиринами* // Координационная химия. — №2, — 1990. — с. 147-158.
85. D. Wöhrle, E. Karmann, U. Melville D. Schlettwein *Conduction type of substituted tetraazaporphyrins and perylene tetra- carboxylic acid diimides as detected by thermoelectric power measurements* // Chem Mater. — №6, — Выпуск 1. — 1994. — с. 3-6.
86. K.V. Paramonova, S.A. Trashin, N.E. Borisova, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov T.V. Dubinina *Novel near-IR absorbing phenyl-substituted phthalo- and naphthalocyanine complexes of lanthanide(III): synthesis and spectral and electrochemical properties* // Dalton Trans. — №43, — Выпуск 7. — 2014. — с. 2799-2809.
87. Y. Chen, N. Sheng, Y. Bian, J. Jiang P. Ma *Synthesis, Characterization and OFET Properties of Amphiphilic Mixed (Phthalocyaninato)(porphyrinato)europium(III) Complexes* // Euro J Inorg Chem. — №2009, — Выпуск 7. — 2009. — с. 954-960.
88. P. Xiaogang W.W. Yu *Formation of High-Quality CdS and Other II–VI Semiconductor Nanocrystals in Noncoordinating Solvents: Tunable Reactivity of Monomers.* // Angew. Chem. Int. Ed. — №41, — Выпуск 13. — 2002. — с. 2368–2371.
89. S. Dorofeev, D. Dirin, D. Belov, T. Kuznetsova R. Vasiliev *Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid* // Mendeleev Commun. — №14, — Выпуск 4. — 2004. — с. 169-171.
90. А. Ребров, Р. Васильев, С. Дорофеев, А. Меркалов, А. Гаськов, Р. Тальрозе Г. Шандрюк *Стабилизация наночастиц селенида кадмия в жидкокристаллическом полимере* // Высокмолекулярные соединения. — №47, — Выпуск 10. — 2005. — с. 1879-1881.
91. L. Qu, W. Guo, X. Peng. W. Yu *Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe and CdS Nanocrystals* // Chem. Mater. — №15, — Выпуск 14. — 2004. — с. 2854-2860.

92. L. Smith, J. van Embden, P. Mulvaney, M. Califano J. Jasieniak *Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots* // J. Phys. Chem. C. — №113, — Выпуск 45. — 2009. — с. 19468–19474.
93. Р. Б. Васильев, А. М. Гаськов М. С. Соколикова *Синтез квазидвумерных коллоидных наночастиц селенида кадмия и формирование сульфидного монослоя на их поверхности.* // Ж.неорг.химии. — №59, — Выпуск 5. — 2014. — с. 577–582.
94. M. Kotova, I. Belogorohov M. Dronov *Photo-controllable Resistive Memory Based on Polymer Materials* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. — №1729, — с. 119-124.
95. J. Luab, C. Aia, D. Wena, X. Baic Y. Sunab *Multilevel resistive switching and nonvolatile memory effects in epoxy methacrylate resin and carbon nanotube composite films* // Organic Electronics. — 2014. — с. 7-14.
96. P. Misra, R.S. Katiyar G. Khurana *Multilevel resistive memory switching in graphene sandwiched organic polymer heterostructure* // Carbon. — №76, — 2014. — с. 341 - 347.
97. T. Chang, I. Ebong, B.B. Bhadviya, P. Mazumder, W. Lu S.H. Jo *Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems.* // Nanolett. — №10, — Выпуск 4. — 2010. — с. 1297–1301.
98. B. Linares-Barranco, R. Legenstein, G. Deligeorgis, T. Prodromakis G. Indiveri *Integration of nanoscale memristor synapses in neuromorphic computing architectures.* // Nanotechnology. — №24, — Выпуск 35. — 2013. — с. 384010.
99. E. Ammaarah, A. Kaitlyn, R. Bipin, J. Rashmi M. Saptarshi *Novel synaptic memory device for neuromorphic computing* // Scientific Reports. — №4, — 2014. — с. 5333-5343.
100. K.M. Kim, M. Chang, S.R. Lee, D. Lee, C.B. Lee, M. Lee, Y. Kim, C. Kim, U. Chung J. Hur *Modeling for multilevel switching in oxide-based bipolar resistive memory* // Nanotechnology. — №23, — Выпуск 22. — 2012. — с. 225702.
101. S. Menzel, R. Waser, I. Valov J. Hurk *Processes and Limitations during Filament Formation and Dissolution in GeSx-based ReRAM Memory Cells* // J. Phys. Chem. C. — №119, — Выпуск 32. — 2015. — с. 18678–18685.
102. D.Khokhlov, L.Ryabova et.al. T. Komissarova *Impedance of photosensitive nanocrystalline PbTe(In) films* // Phys. Rev. B. — №75, — Выпуск 19. — 2007. — с. 195326.
103. С.Г.Дорофеев, М.Н.Румянцева, Рябова Л.И., Гаськов А.М. Р.Б.Васильев *Импеданс-спектроскопия ультрадисперсной керамики SnO2 с варьируемым размером кристаллов* // ФТП. — №40, — Выпуск 1. — 2006. — с. 108-111.
104. И.В. Мурин А.К. Иванов-Шиц *Ионика твердого тела*, Том 1 — СПб: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2000.

105. Э.Дэвис Н.Мотт *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Том 1 — s.l.: М.:Мир, 1982. — 368 с.
106. Звягин И.П. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* — Москва: Изд. Московского университета, 1984. — 192 с.
107. A.G.Guerek, V.Ahsen T.Basova *Electrical properties of dysprosium phthalocyanine films* // Organic Electronics. — №8, — Выпуск 6. — 2007. — с. 784 - 790.
108. N. Crespo-Monteiro, M. Girleanu et.al. Y.Busby *3D imaging of filaments in organic resistive memory devices* // Organic Electronics. — №16, — 2015. — с. 40 - 45.