

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО  
СОСТОЯНИЯ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**« Резистивные переключения в композитных структурах на основе  
органических пленок фталоцианинов»**

Выполнил студент  
421 группы  
Пшеничный Вадим Александрович

---

Научный руководитель:  
К.ф-м.н., с.н.с.  
Дроздов Константин Андреевич

---

Допущена к защите  
Зав. кафедрой \_\_\_\_\_  
Хохлов Дмитрий Ремович

МОСКВА

2022

# Содержание

<b>1 Введение</b>	<b>2</b>
<b>2 Литературный обзор</b>	<b>4</b>
2.1 Энергетическая структура органической молекулы . . . . .	4
2.2 Материалы на основе органических полупроводников . . . . .	6
2.3 Механизмы РП в пленках фталоцианинов . . . . .	8
2.4 Влияние внешней подсветки . . . . .	10
<b>3 Методика эксперимента и характеристика образцов</b>	<b>12</b>
3.1 Оптические измерения . . . . .	13
3.2 Измерения на постоянном токе . . . . .	14
3.2.1 Измерения ВАХ . . . . .	14
3.2.2 Температурные измерения . . . . .	15
3.3 Измерения на переменном токе . . . . .	16
<b>4 Результаты</b>	<b>18</b>
4.1 Оптические измерения . . . . .	18
4.2 Измерения ВАХ . . . . .	20
4.3 Импеданс-спектроскопия . . . . .	22
<b>5 Обсуждение результатов</b>	<b>25</b>
<b>6 Заключение</b>	<b>29</b>
<b>Список используемой литературы</b>	<b>30</b>

# 1 Введение

На настоящий момент одним из перспективных направлений применения органических полупроводников является создание фотодетекторов [14][15]. Основными преимуществами органических материалов, по сравнению с неорганическими, являются дешевизна и простота изготовления устройств на их основе. Ключевыми параметрами для фотодетекторов являются быстрдействие, энергопотребление, фоточувствительность, селективность, а также простота и дешевизна технологии получения. В совокупности перечисленные параметры на требуемом уровне в существующих элементах на настоящее время не реализованы [1]. Одним из вариантов решения данной проблемы является использование структур с резистивными переключениями. Принцип работы подобных структур заключается в возможности управляемого перехода между двумя или более состояниями с различной проводимостью.

Одним из механизмов резистивных переключений является формирование и разрушение проводящих каналов. В сильных электрических полях осуществляется инжекция ионов металла из контакта в органическую плёнку и формирование тонких металлических каналов, пронизывающих всю структуру. Толщина каналов составляет порядка 10 нм [16][17] и зависит от структуры плёнки и типа ионов металла. Разрушение проводящих каналов происходит вследствие термических флуктуаций из-за теплового разогрева. Электросопротивление в различных состояниях может различаться на много порядков [4], а характерные времена переключения между состояниями составлять порядка 10 нс [2]. В настоящий момент в литературе приводится множество работ, посвящённых фотостимулированным резистивным переключениям. Внешняя подсветка может приводить как к стимулированию резистивных переключений [5] так и к их подавлению [10]. При этом в литературе отсутствует полное понимание влияния внешней подсветки на процесс резистивных переключений, и нет возможности заранее предсказать, как поведёт себя та или иная структура. Настоящая работа посвяще-

на исследованию поведения системы проводящих каналов в органической пленке в условиях внешней подсветки с варьируемой длиной волны.

## 2 Литературный обзор

### 2.1 Энергетическая структура органической молекулы

Характерные молекулы органических соединений состоят из большого количества атомов, взаимодействующих друг с другом. Электроны, относящиеся к конкретной молекуле, могут переходить от одного атома к другому. Характерный энергетический спектр для электронов в органических молекулах дискретен и отвечает набору молекулярных уровней (рис 1).

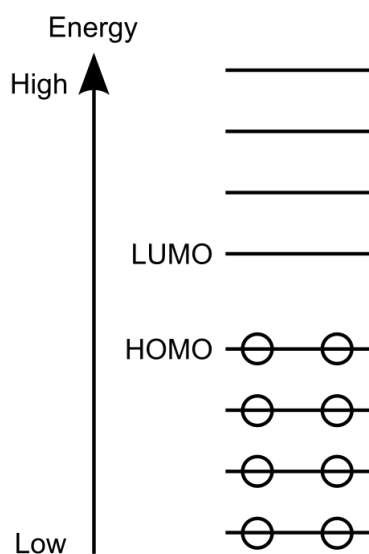


Рис. 1: Энергетическая диаграмма органической молекулы.

Проводится аналогия с существующей терминологией для неорганических полупроводников: наинизший свободный молекулярный уровень (lowest unoccupied molecular orbit - LUMO) ставится в соответствие дну зоны проводимости, наивысший заполненный молекулярный уровень (highest occupied molecular orbit - HOMO) – потолку валентной зоны.[6]. Необходимо отметить, что для ряда молекул со сложной пространственной конфигурацией и набором молекулярных уровней с близкими значениями энергии, отвечающих различным пространственным областям макромолекулы (например, дифталоцианинов с несколькими макроциклами, лежащими в плоскостях, находящихся одна над другой), возможно также возникновение

электронного состояния, делокализованного по нескольким молекулярным уровням[9].

Энергетический спектр органических молекул может быть сформирован за счет десятков различных переходов между молекулярными уровнями [18]. Для единичных молекул возможно использовать методы численного моделирования для определения энергии молекулярных уровней и расчета пространственного распределения электронной плотности для каждого уровня [9] (Рис. 2, 3).

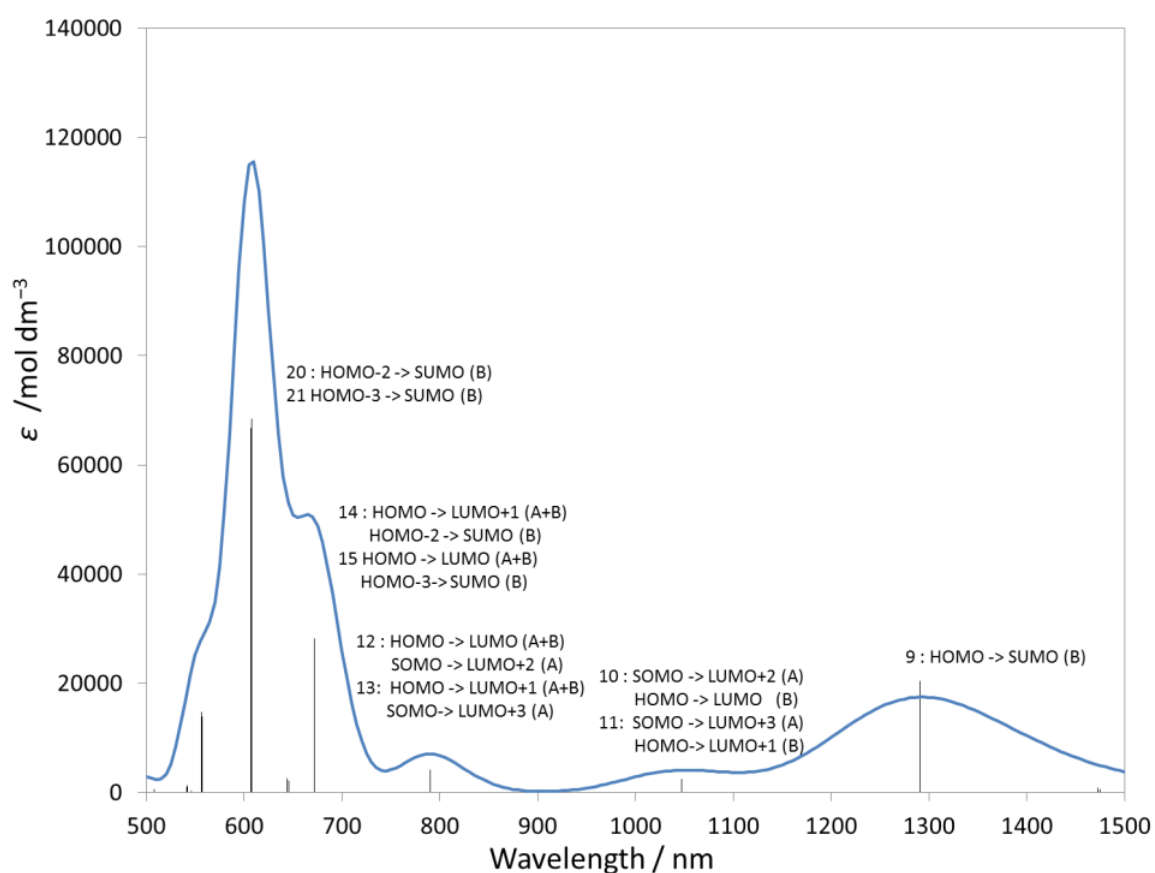


Рис. 2: Схематические данные численного моделирования для энергетического спектра молекулы дифталоцианина с центральным атомом лантанида.

Необходимо отметить, что в общем случае области локализации электронов, отвечающие различным молекулярным уровням, находятся в разных частях молекулы. Это оказывает существенное влияние на вероятность

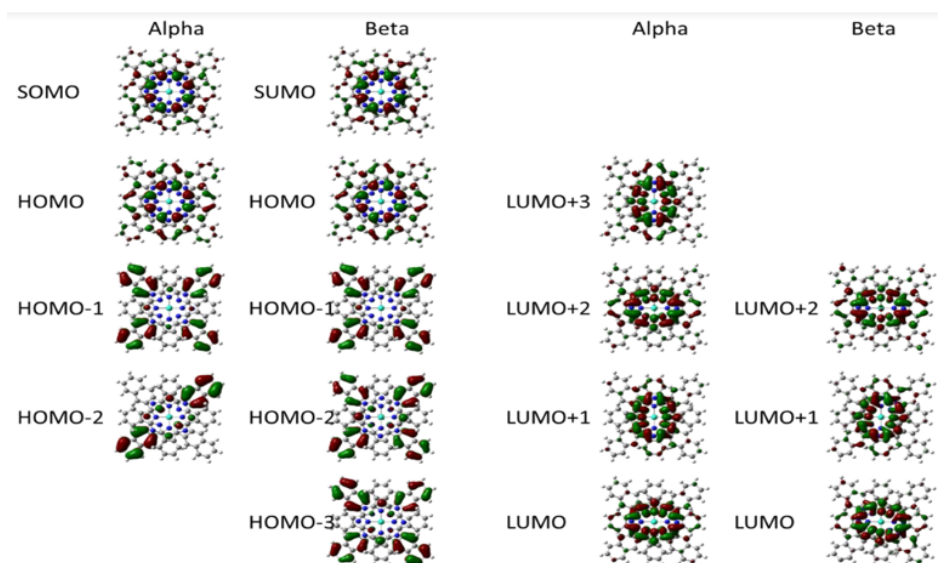


Рис. 3: Данные численного моделирования для пространственного распределения электронной плотности в молекулах дифталоцианина с центральным атомом лантанида.

перехода электронов между молекулярными уровнями в одной молекуле.

## 2.2 Материалы на основе органических полупроводников

Поскольку характерные размеры органических молекул существенно (на порядки) превышают размеры атомов, электроны в эквивалентных состояниях на различных молекулах находятся на значительном удалении друг от друга. Перекрывание волновых функций для этих электронов мало и связанное с этим уширение отдельных уровней энергии незначительно. Существенный вклад в искажение энергетического спектра при переходе от единичной молекулы к раствору или особенно к твердому телу обусловлен неэквивалентными механическими деформациями различных молекул. Может наблюдаться значительное смещение и уширение отдельных молекулярных уровней. Также следует отметить, что органические материалы по сравнению с неорганическими отличаются меньшей термо- и фотостабильностью, а также большей склонностью к деградации.

Фталоцианины представляют собой органические макроциклы (рис. 4), способные образовывать комплексные соединения почти со всеми металлами и некоторыми неметаллами. Для этого класса веществ характерны интенсивное поглощение в видимой и ближней ИК-областях, высокая термическая и фотохимическая стабильность, простота структурных модификаций, дешевизна и относительная простота синтеза[10][19]. Оптические и электрофизические свойства материалов на основе фталоцианинов определяются геометрией их молекул, природой функциональных периферийных групп и центральных ионов металла. Кроме того, свойства можно варьировать за счёт замены отдельных элементов макроцикла. В перспективе эти вещества могут быть применены для создания фотодетекторов, солнечных элементов, резистивной памяти с произвольным доступом.

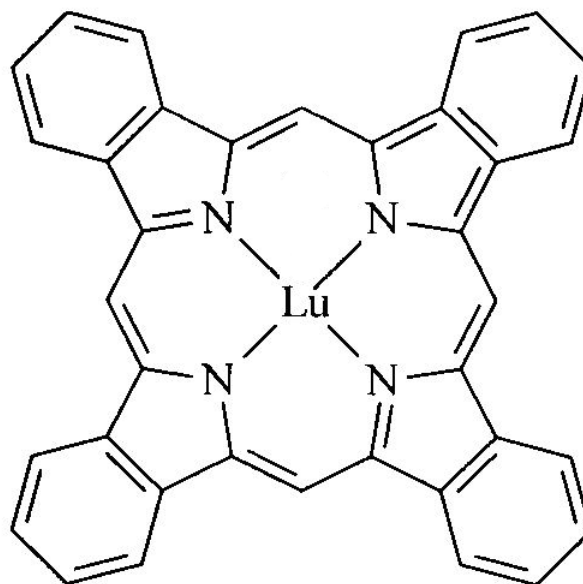


Рис. 4: Органический макроцикл фталоцианина с центральным элементом лютецием.

Ввиду локализации электронов на конкретных молекулах и значительного расстояния между эквивалентными состояниями электронов на различных молекулах, пленки фталоцианинов обладают высоким удельным электросопротивлением. Тем не менее, в ряде экспериментов может наблю-



даться переход пленки в состояние с существенно меньшим (на порядки) удельным сопротивлением.

### **2.3 Механизмы РП в пленках фталоцианинов**

Явление резистивных переключений заключается в возможности управляемого и обратимого перехода между состояниями с различным электросопротивлением материала. Одной из моделей, объясняющих это явление, является модель проводящих каналов. Согласно ей, в сильном электрическом поле возможен процесс инъекции ионов из контакта в органическую плёнку[21]. При некоторой концентрации ионов возможна их самоорганизация в тонкие каналы, соединяющие контакты. При протекании через канал тока в нём происходит тепловыделение, увеличивается амплитуда колебаний атомов, формирующих канал. При некотором критическом значении тока в структуре возникает локальный разрыв единичного канала, что увеличивает ток, протекающий по остальным каналам, и приводит к их лавинообразному разрушению. Типичный вид вольт-амперной характеристики для структуры с резистивными переключениями представлен на рис. 5. Состояние “OFF” или “выключено” отвечает ситуации, когда каналы разорваны. Состояние “ON” или “включено” отвечает проводимости по металлическим каналам. В «выключенном» состоянии проводимость обусловлена прыжковым механизмом транспорта носителей заряда по локализованным состояниям в макромолекулах. Величина проводимости мала. Во «включенном» состоянии проводимость осуществляется по металлическим каналам. Поперечное сечение, плотность и взаимное перекрытие, фрагментированность металлических каналов определяют проводимость, а также критические значения напряженности поля при котором происходит резистивное переключение.

Резистивные переключения по модели проводящих каналов могут реализовываться двумя различными способами: за счет электрохимической металлизации (EMC - electrochemical metallization memory) и изменения

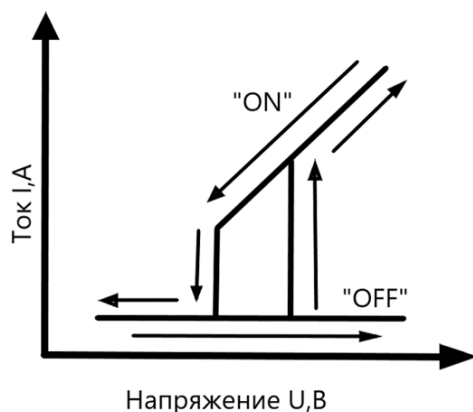


Рис. 5: Пример резистивного переключения

валентности (VMC – valence change memory)[10]. Для ЕСМ в системе требуется присутствие металлического электрода (например, Al, Cu, Ag). В сильных электрических полях атомы из контакта инжектируются в органическую матрицу. При приложении электрического напряжения к электроду катионы могут высвободиться из активного электрода и переноситься через активный слой, что в конечном итоге восстанавливает атомы металла на противоэлектроде и, следовательно, образует металлическую нить. При некоторых критических значениях напряженности электрического поля эти атомы образуют устойчивую сеть тонких металлических каналов, расположенных в пространстве между органическими молекулами и пронизывающих всю структуру. Характерный диаметр каналов зависит от формирующего канал атомов и, например, для серебра составляет несколько десятков нанометров. Металлические каналы разрушаются из-за теплового разогрева при некоторых критических значениях тока из-за джоулева разогрева.

Для VMC образование и разрушение канала происходит с участием подвижных дефектов донорного типа (в первую очередь кислородных вакансий). При приложении электрического поля кислородные вакансии будут собираться на катоде и диффундировать в активный слой, образуя нити с дефицитом кислорода и тем самым изменяя локальную проводимость. Важно отметить, что для системы с металлическими каналами по ЕСМ модели

кислородные вакансии могут диффундировать по поверхности самого канала, в значительной мере влияя на его стабильность.

Проводящие каналы существуют в среде – области пространства между органическими молекулами в пленке. На конфигурацию сети каналов сильно влияют свойства органической матрицы и ряд внешних факторов. Меняя свойства среды, можно менять конфигурацию сети каналов, и, даже, контролировать стабильность каналов, т.е. процесс резистивных переключений. Одним из методов влияния на свойства среды является внешняя подсветка. В условиях внешней подсветки величина напряженности электрического поля, при которой происходит переход из непроводящего состояния, может как возрастать [10], так и уменьшаться [5].

## 2.4 Влияние внешней подсветки

Влияние внешней подсветки на систему проводящих каналов в различных работах объясняется с помощью принципиально различных механизмов:

1) Изменение высоты энергетических барьеров в структуре за счет переноса фотовозбужденных носителей заряда между каналом и окружающей канал средой [10];

2) Фотостимуляция окислительно-восстановительной реакции в условиях миграции кислородных вакансий в электрическом поле [21];

3) Возникновение объемных зарядов, влияющих на подвижность ионов металла, формирующих канал, и на область локализации ионов металла в пространстве между органическими молекулами [11].

Положительно заряженные ионы металла, формирующие канал, будут находиться в электрическом поле, создаваемом объемными зарядами, локализованными на периферии органической молекулы [7]. Плотность электронных орбиталей, отвечающих различным молекулярным уровням, может быть сосредоточена как в центре, так и на периферии молекулы. Подсветка на разных длинах волн приводит к переходу электронов между различными молекулярными уровнями, позволяя получить как отрицательные, так и

положительные заряды на периферии органической молекулы.

На данный момент оптически управляемое поведение проводимости имеет потенциал для создания многофункциональных оптоэлектронных резистивных устройств и программируемых логических схем.

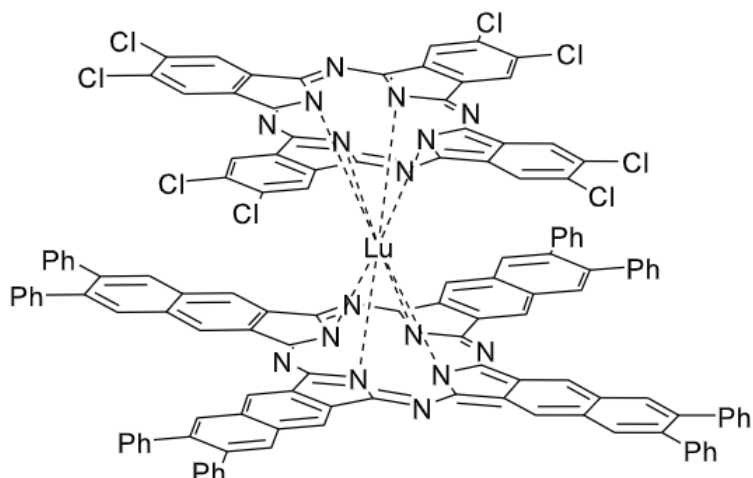
### **3 Методика эксперимента и характеристика образцов**

К традиционным недостаткам органических материалов относятся: меньшая, по сравнению с неорганическими, термическая устойчивость, низкая растворимость, а так же различные проблемы, связанные с неоднородностями. Они могут быть нивелированы за счёт подбора материалов и методики их синтеза.

В настоящей работе использовались растворы и пленки на основе фталоцианинов с центральным атомом лютеция. Выбор данного материала обусловлен его хорошей растворимостью, термической и фотохимической устойчивостью и уменьшенной склонностью к агрегации[7]. Используемый в работе комплекс (обозначение Ph-Lu) относится к сэндвичевому типу молекул, в которых центральный ион металла расположен между двумя органическими лигандами (рис. 6). Растворы были получены на химическом факультете МГУ.

Малая изученность электрофизических свойств данных структур и отсутствие однозначной теоретической модели резистивных переключений предполагает проведение детальных исследований механизмов проводимости при варьировании внешних параметров. В рамках выполнения настоящей работы были получены следующие результаты:

1. Спектр оптического поглощения в видимом спектральном диапазоне для растворов фталоцианинов лютеция в толуоле
2. Спектр оптического поглощения в видимом спектральном диапазоне для пленок фталоцианина лютеция, нанесенных из раствора с помощью спин-коатера на стеклянные подложки.
3. Вольт-амперные характеристики в темновых условиях
4. Температурные зависимости проводимости для “включенного” состояния в диапазоне 300-200К.
5. Частотные зависимости проводимости для “включенного” состояния



Chemical Formula:  $C_{128}H_{64}Cl_8LuN_{16}$

Molecular Weight: 2284,5988

Cl8PcLuPh8Nc

Раствор в толуоле,  $c = 10^{-4}$  М

Рис. 6: Структура молекулы исследуемых образцов.

в условиях варьируемой длины волны внешней подсветки.

### 3.1 Оптические измерения

В настоящей работе исследовались спектральные зависимости поглощения для растворов и плёнок в диапазоне 300-900 нм при комнатной температуре. Для проведения измерений использовался спектрометр Avantes AvaSpec-2048. Для растворов измерения производились в стеклянных кюветах, спектры поглощения для раствора корректировались с учетом поглощения кювет и растворителя (толуола). Пленки формировались на диэлектрических стеклянных подложках со слоем ИТО (прозрачен в видимом спектральном диапазоне) из растворов с помощью спин-коатера. Спектры поглощения для плёнок корректировались с учетом поглощения подложек. Толщина пленок составляла 0.2-0.3 мкм.

## 3.2 Измерения на постоянном токе

Для проведения электрических измерений к пленкам на подложках формировались пары контактов с помощью серебряных проводов и серебряной пасты “Контактол” (рис. 7). Проводимость исследовалась для последовательно расположенных слоев Ag – Образец – ITO – Ag. Для защиты исследуемого образца от пробоя при резком «включении» в проводящее состояние на больших напряжениях, последовательно с ним в цепь устанавливалось нагрузочное сопротивление (рис. 8)

Для проведения измерений образец монтировался в измерительной камере, экранированной от внешнего излучения. Перед экспериментом образец выдерживался в темновых условиях до полной релаксации.

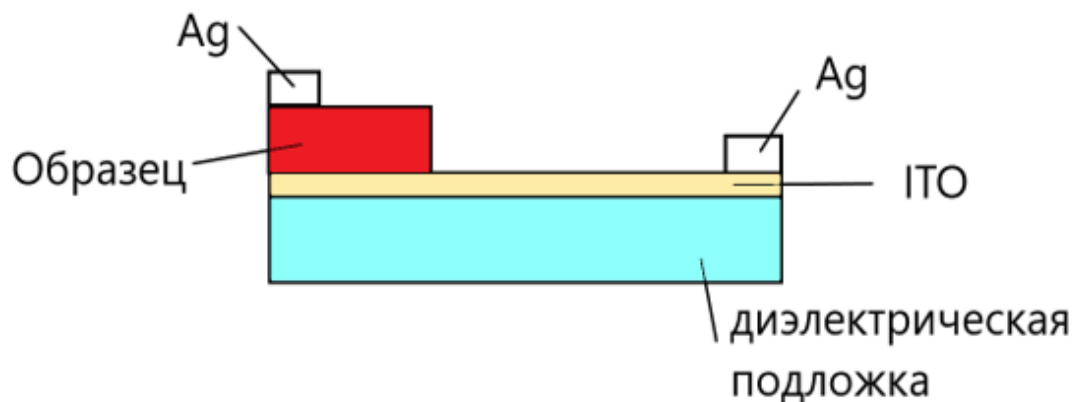


Рис. 7: Схематический вид сендвич - структуры

### 3.2.1 Измерения ВАХ

Для проведения измерений использовался прибор Kietley 2612 и программное обеспечение, созданное в среде LabView. Развертка ВАХ осуществлялась симметрично относительно нуля. Корректность полученных данных

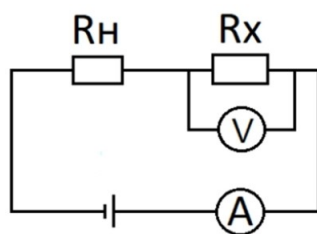


Рис. 8: Схема измерения ВАХ

проверялась исходя из совпадения кривых при многократном цикловании как на увеличении, так и на уменьшении напряжения.

### 3.2.2 Температурные измерения

Для измерения температурных зависимостей образец помещался в универсальную измерительную камеру (рис. 9), конструкция которой предполагает проведение исследований транспортных и фотоэлектрических свойств образцов вплоть до гелиевых температур.

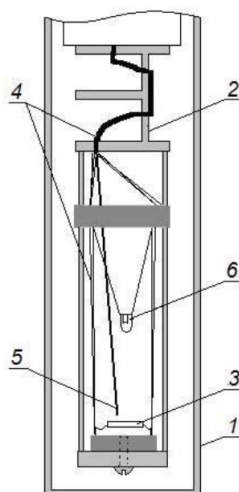


Рис. 9: Измерительная камера для температурных измерений

Внешний кожух измерительной камеры представляет собой герметичный латунный цилиндр (1). Через световой ключ (2) в камеру к образцу (3) поступают экранированные токонесущие провода (4). Перед измерением температурных зависимостей сопротивлений камера откачивалась, напол-



нялась газообразным азотом, который играл роль теплообменного газа, и опускалась в криостат с жидким азотом, в парах которого происходило медленное охлаждение всей измерительной камеры с образцом от комнатной температуры до температуры криожидкости. Температура образца измерялась с помощью калиброванной термопары  $Cu - Cu + 7\% Fe$ , холодный спай которой (5) помещался вблизи образца, а теплый – в стакан с тающим снегом. Точность определения температуры составляла 0.1 К в интервале 4.2 ÷ 50 К и примерно 0.5 К при температурах выше 70 К. Значения модуля и фазы импеданса, температуры, а также другие требуемые данные передавались через интерфейс RS232 на управляющий установкой компьютер. Перед проведением эксперимента выполнялась стандартная процедура калибровки измерителя в условиях закороченных и разомкнутых контактов измерительной ячейки. Для проведения измерений использовались приборы Keitley 2612, Keitley 2000 и программное обеспечение, созданное в среде LabView.

### **3.3 Измерения на переменном токе**

Кроме того, использовался метод импедансной спектроскопии[3]. По виду зависимостей  $Z''(Z')$ ,  $Z''(W)$ ,  $Z'(W)$ ,  $Z(W)$  можно определить вид эквивалентной схемы[20]. В качестве примера на рис. 10 представлены типичные зависимости  $Z''(Z')$  с наличием объемных зарядов в структуре и эквивалентная схема(рис. 11), отвечающая годографу(рис. 10).

С помощью импеданс-спектроскопии можно определить вид эквивалентной схемы. Так можно получить информацию о контактном сопротивлении, сопротивлении образца, ёмкости и индуктивности. Можно сделать выводы о наличии либо отсутствии встроенных барьеров, объемных зарядов, а также определить наличие и оценить вклад от различных параллельных механизмов переноса носителей заряда.

Для проведения измерений на переменном токе образец монтировался в измерительную камеру, экранированную от внешнего излучения. Перед экс-

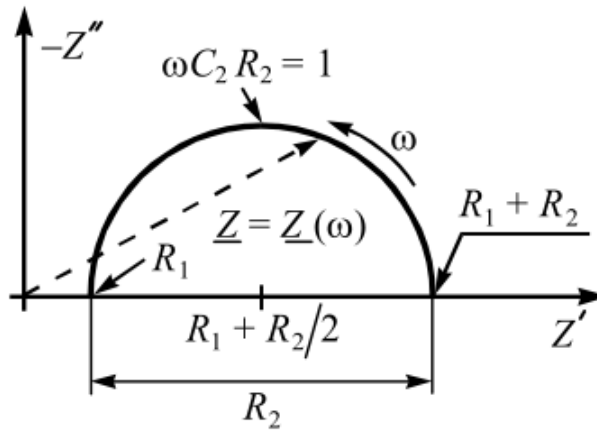


Рис. 10: Годограф  $Z''(Z')$

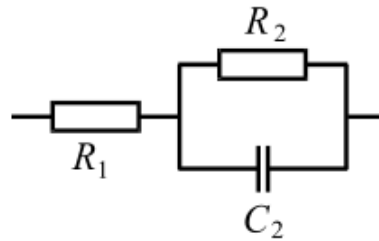


Рис. 11: Эквивалентная схема

периментом образец выдерживался в темновых условиях до полной релаксации. Для подсветки использовалась лампа белого света с известным спектром (рис. 12), монохроматор МДР-206 и оптический фильтр. Перед проведением измерений образец подсвечивался на заданной длине волны до выхода на квазистационарное состояние. Частотные измерения проводились при непрерывной подсветке.

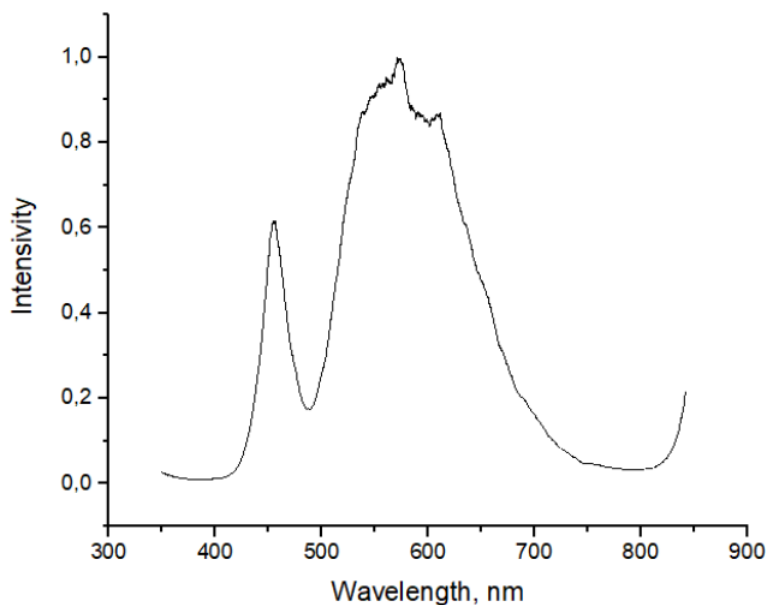


Рис. 12: Спектр интенсивности излучения лампы

## 4 Результаты

### 4.1 Оптические измерения

Экспериментально полученные спектры поглощения для раствора и плёнок представлены на рисунках 11 и 12. Наблюдаемый спектр поглощения в видимой области для растворов имеет набор локальных максимумов и сформирован за счет десятков различных электронных переходов (см. 2.1, 2.2). При переходе от раствора к пленке происходит наблюдается уменьшение интенсивности поглощения в пленке по сравнению с раствором в диапазоне 650-750 нм , однако положение локальных максимумов поглощения воспроизводится хорошо. Наблюдаемое уменьшение можно связать с некоторой деформацией органических молекул в пленках.

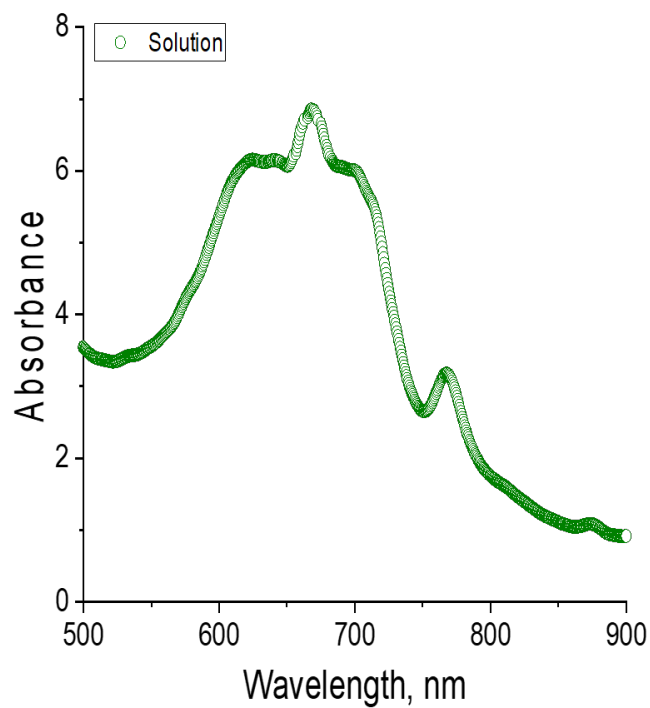


Рис. 13: Спектральная плотность поглощения для раствора.

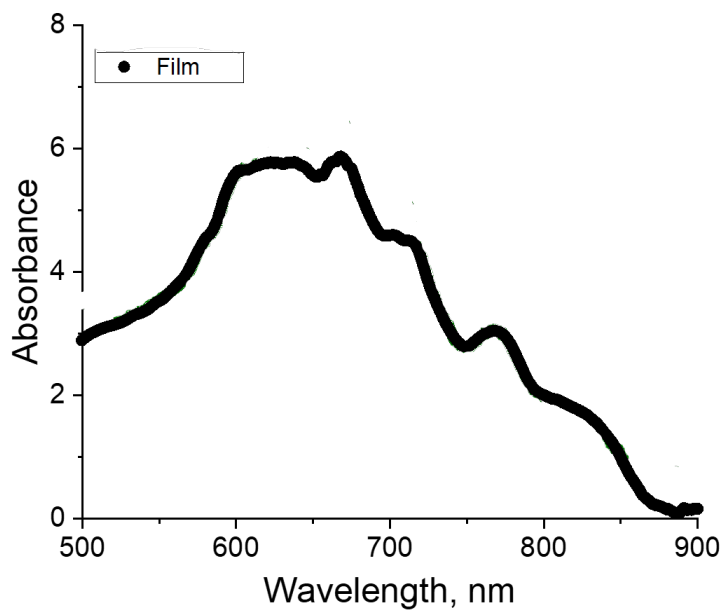


Рис. 14: Спектральная плотность поглощения для плёнки.

## 4.2 Измерения ВАХ

Вольт-амперные характеристики были получены с предельными значениями развертки ВАХ  $1E-5$ ,  $1E-4$ ,  $1E-3$ ,  $1E-2$ ,  $1E-1$  с шагом  $1/100$  от максимального значения развертки. Привязка шага развертки к предельным значениям развертки была сделана для уменьшения термического разогрева системы для высоких предельных значений развертки. В работе исследовались ВАХ, полученные после нескольких циклов, что отвечало выходу системы в квазистационарное состояние термодинамического равновесия.

На графике представлена типичная вольт-амперная характеристика, наблюдающаяся у исследуемых образцов в темновых условиях (рис.15). На ней видны непроводящее состояние с сопротивлением больше ГОм и полностью проводящее состояние с сопротивлением меньше  $100$  кОм. Переключение между состояниями происходит при напряжениях порядка  $1E-4$  вольта.

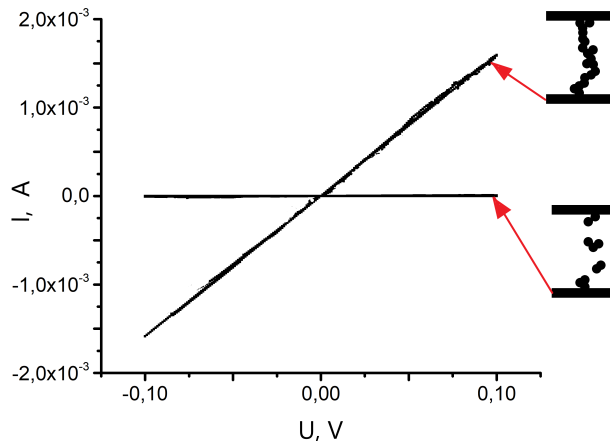


Рис. 15: ВАХ образца в темновых условиях

Для плёнки Rh - Lu были проведены измерения вольт-амперных характеристик в диапазоне температур  $200 - 300$ К. Перед измерением каждого ВАХ образец выдерживался при фиксированной температуре время, достаточное для достижения квазиравновесия. Для полученных кривых общий вид вольт-амперных характеристик качественно не меняется. Температур-

ная зависимость сопротивления проводящего состояния представлена на рисунке 16.

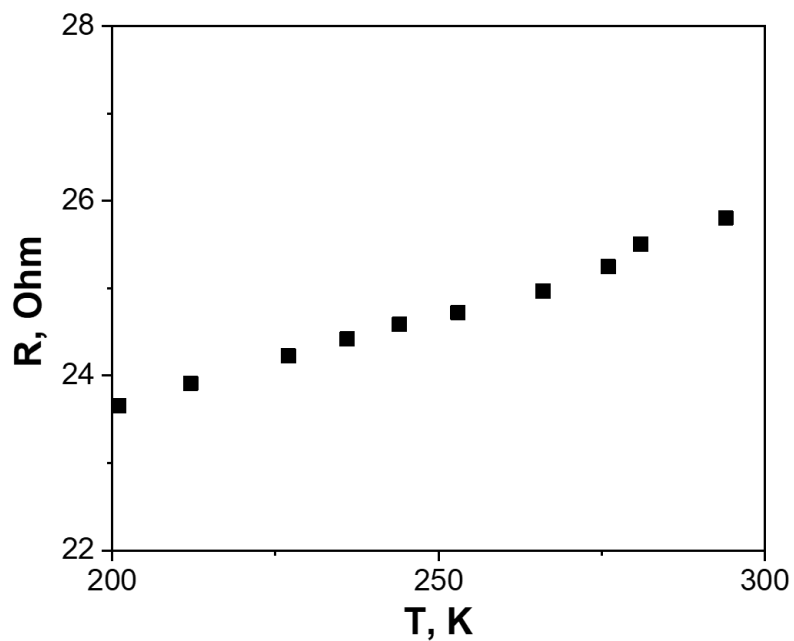


Рис. 16: Температурная зависимость сопротивления пленки во “включенном” состоянии

Полученные температурные зависимости обратимы при охлаждении и нагреве.

### 4.3 Импеданс-спектроскопия

При измерении на переменном токе напряжение на образце менялось по синусоидальному закону, варьировалось от 0.3 до 0.8 В, что много больше характерных напряжений, при которых происходит резистивное переключение. Образец исследовался в устойчивом проводящем состоянии (напряжение “включения” составляет  $1\text{E-}4$  вольта и приведено в 4.2).

Сопоставляя данные оптического поглощения для растворов и пленок (рис. 13,14) с литературными данными [9] [7] [18], можно утверждать, что поглощение в диапазоне 600-700 нм обеспечивает локализацию фотовозбужденных электронов на периферии молекулы, а пик из диапазона 750-850 нм – в центре. Исходя из этого, для подсветки пленок были выбраны длины волн 665 и 765 нм.

На рис. 17 представлены годографы в темновых условиях и при различных длинах волны подсветки. Подсветка не приводит к качественному изменению зависимости. Также для всех кривых не наблюдается ухода  $Z''$  в отрицательные значения, что указывает на преобладание индуктивного сопротивления над емкостным.

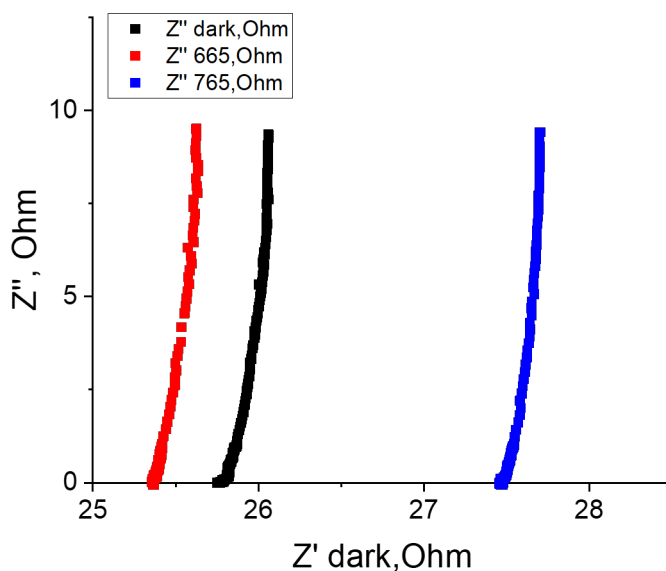


Рис. 17: Импеданс-годографы при различных частотах внешней подсветки.

На рис. 18 представлена зависимость действительной части сопротивления от частоты. Подсветка не приводит к качественному изменению зависимости, но влияет на величину полного сопротивления. Подсветка на 665 нм приводит к уменьшению, на 765 нм - к увеличению сопротивления.

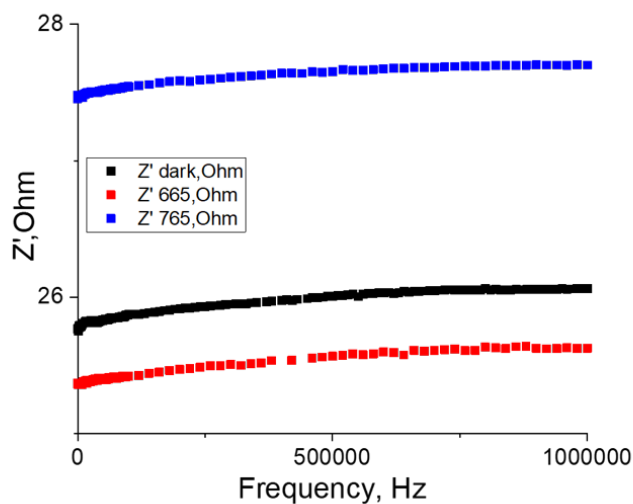


Рис. 18: Зависимость величины действительной части сопротивления от частоты при разных длинах волн подсветки.

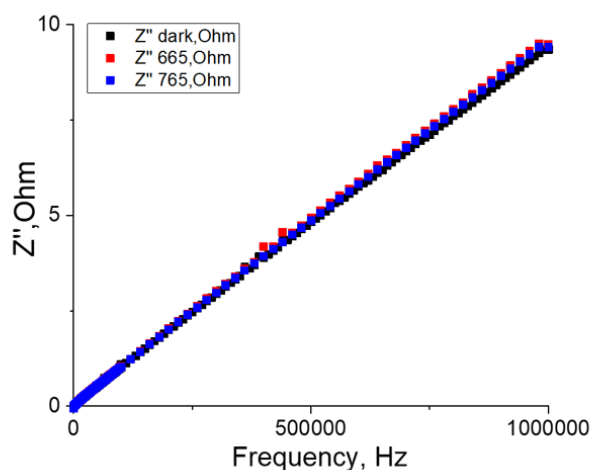


Рис. 19: Зависимость величины мнимой части импеданса от частоты при разных частотах подсветки.

На рис. 19 представлена зависимость мнимой части сопротивления от



частоты. Линейная частотная зависимость отвечает индуктивности измерительной схемы и не меняется в зависимости от длины волны внешней подсветки. Величина индуктивности составляет порядка  $10^{-5}$  Гн.

## 5 Обсуждение результатов

Подсветка на разных длинах волн будет приводить к принципиально различной пространственной конфигурации фотовозбужденных носителей заряда (см. 2.1, 2.4). Форма пиков поглощения и их положение воспроизводится достаточно хорошо для растворов и пленок (рис. 20), что говорит о сравнительно малой агрегации и искажении энергетического спектра молекул в пленках по сравнению с растворами. Для молекул в пленках применимы численные расчеты для изолированных молекул, в том числе о локализации фотовозбужденных носителей заряда в органической молекуле. Из данных численного моделирования из литературы [8] [9] следует, что плотность молекулярных орбиталей, соответствующая поглощению на 765 нм, сосредоточена в центральной части молекул. Плотность молекулярных орбиталей, соответствующая поглощению на 665 нм, частично локализована на периферийных частях молекулы.

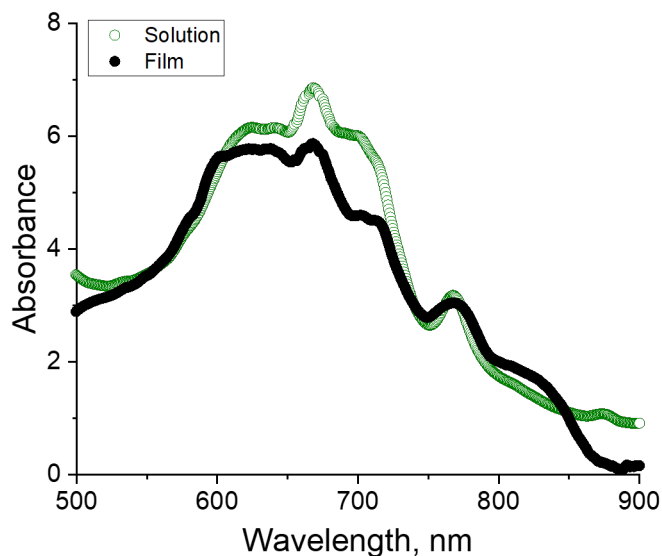


Рис. 20: Спектральные плотности поглощения для раствора и плёнки.

Из темновых измерений ВАХ (рис. 15) можно видеть, что значения сопротивлений полностью проводящего и непроводящего состояний отличаются на несколько порядков.

В проводящем состоянии ВАХ линейна, сопротивление составляет 27 Ом. В непроводящем состоянии сопротивление  $>1$  ГОм. Переключение из непроводящего в проводящее наблюдается при напряжениях порядка  $10^{-4}$  В.

Тип проводимости для “включенного” состояния в диапазоне 200 – 300К отвечает металлу. При этом, температурные зависимости проводимости не выявляют дополнительных механизмов транспорта помимо переноса электронов по металлическим каналам.

Импеданс-спектроскопия в темновых условиях (рис 17) демонстрирует преобладание индукционного сопротивления над емкостным в диапазоне частот  $10^2 - 10^6$  Гц. Полученное значение индуктивности невелико и составляет  $10^{-5}$  Гн, что отвечает совокупной индуктивности всей измерительной схемы. Эквивалентная схема отвечает последовательно соединенным резистору и катушке (рис. 21). Сопротивление резистора эквивалентной схемы отвечает суммарному сопротивлению образца и нагрузки. Можно утверждать, что в темновых условиях объемные заряды, локализованные на органических молекулах, не влияют на транспорт носителей заряда по проводящим металлическим каналам. Это в том числе указывает на отсутствие зарядового обмена между органическими молекулами и проводящими каналами.

Изменение действительной части сопротивления  $Z'(W)$  (рис. 18) в условиях подсветки может указывать на:

- 1) термический разогрев
- 2) термоэлектрические эффекты
- 3) изменение концентрации носителей заряда в каналах
- 4) изменение конфигурации сети каналов.

Анализ температурных зависимостей проводящего состояния (рис. 16), а также наблюдаемое изменение сопротивления как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения под воздействием подсветки на близких длинах волн (рис. 18) позволяет исключить 1) и 2). Оценка изменения энергии Ферми для простого дрейфового механизма проводимости в металле из

уравнений:

$$\Delta\sigma = eF\Delta n \quad (1)$$

$$\Delta F \sim [(n + \Delta n)^{2/3} - n^{2/3}] \quad (2)$$

предполагает появление в системе значительных барьеров на контактах. Неизменность индуктивности и отсутствие емкости на частотных зависимостях для  $Z''(\omega)$  (рис. 19) в условиях подсветки позволяет исключить вариант 3). Таким образом, наблюдаемое при подсветке изменение действительной части сопротивления происходит из-за изменения конфигурации сети проводящих каналов.

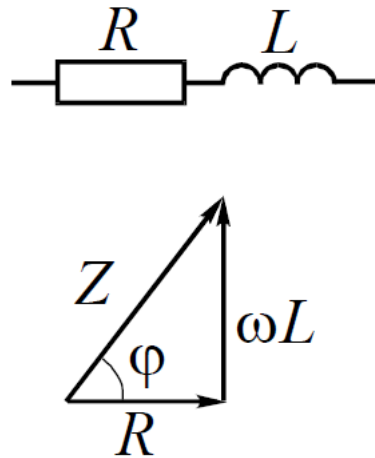


Рис. 21: Эквивалентная схема.

Было предложено объяснение, связанное с эволюцией структуры каналов. Проводящие каналы, образуются из положительно заряженных ионов серебра, инжектированных в плёнку. Подсветка на 665нм и 765нм приводит к различной локализации фотовозбужденных носителей заряда в органической молекуле, что может изменить расположение ионов металлов, формирующих проводящий канал в пространстве между органическими молекулами. Сегрегация ионов металлов в областях пространства на

удалении от органических молекул ограничивает область, в которой каналы могут существовать. Последнее приводит к уменьшению эффективной плотности каналов на единицу объема и увеличению сопротивления. Сегрегация ионов металлов вблизи органических молекул снижает эффективную подвижность ионов в пленке и увеличивает эффективную область, в которой каналы могут устойчиво формироваться. Это приводит к уменьшению сопротивления.

## 6 Заключение

Основные результаты:

- Показана возможность резистивных переключений в исследованных структурах

- Число циклов перезаписи для данного образца превышает 10000; воспроизводимость непроводящего и полностью проводящего состояний отклоняется не более, чем на 5 процентов.

- Показано, что перенос носителей заряда в проводящем состоянии осуществляется по металлическим каналам.

- Получены данные оптического поглощения как для растворов, так и для пленок. Показано, что для пленок применимы результаты численных расчетов, проводимых для изолированных молекул.

- Изучено влияние внешней подсветки на конфигурацию сети проводящих каналов. Предложена модель, объясняющая наблюдаемые процессы.

Предложенная модель позволяет установить соответствие между конфигурацией органических молекул и реакцией структуры с резистивными переключениями на внешнюю подсветку. Это существенно упрощает направленный поиск материалов, например, для создания резистивных фотодетекторов с высокой чувствительностью и быстродействием.

## Список литературы

- [1] D. Prime S. Paul - Overview of organic memory devices 2009 2c
- [2] B. Cho , S. Song , Y. Ji , Prof. T. Lee - "Organic Resistive Memory Devices: Performance Enhancement, Integration, and Advanced Architectures"
- [3] Галеева А. В. - "Исследование проводимости полупроводниковых структур методом импедансной спектроскопии"(2010)
- [4] J. C. Scott L. D. Bozano - "Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials"(2007)
- [5] Spyros Stathopoulos Ioulia Tzouvadaki Themis Prodromakis - "UV induced resistive switching in hybrid polymer metal oxide memristors"(2007)
- [6] Gang Liu, Yu Chen, - "Recent Advances in Resistive Switching Materials and Devices: From Memories to Memristors Engineered Science (2018) 10.30919/es8d779
- [7] К.А.Дроздов, И.В.Крылов, В.А.Василик, А.Д.Косов, Т.В.Дубинина, М.В.Седова, Л.И.Рябова - "Оптимизация параметров фотостимулированных резистивных переключений в пленках фталоцианинов"(2021)
- [8] K. Katoh, et. al., Angew. Chem. Int. Ed. 57, 9262 (2018)
- [9] N. Ishikawa, et. al., , Chem. Phys. Lett. 180, 51 (1991)
- [10] Fengzhen , Tingting Zhong , Yongfu Qin , Haijun Qin , Wenfeng Wang , Fuchi Liu 1, Wenjie Kong - "Resistive Switching Characteristics Improved by Visible-Light Irradiation in a Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>-Based Memory Device"
- [11] Yang Li<sup>2</sup> Qingyun Qian<sup>2</sup> Xiaolin Zhu<sup>2</sup> Yujia Li<sup>2</sup> Mayue Zhang<sup>2</sup> Jingni Li<sup>2</sup> Chunlan Ma<sup>2</sup> Hua Li<sup>1</sup> Jianmei Lu<sup>1</sup> Qichun Zhang<sup>3</sup> - "Recent advances in organic-based materials for resistive memory applications"(2020)

- [12] Xiaoli Chen, Pu Huang, Xin Zhu, Suixing Zhuang, Hengcheng Zhu, Jingjing Fu, Arun S. Nissimagoudar, Wu Li, Xiuwen Zhang, Li Zhou, Yan Wang, Ziyu Lv, Ye Zhou - "Keggin-type polyoxometalate cluster as an active component for redox-based nonvolatile memory†"
- [13] Panda, D. et al. - "A Collective Study on Modeling and Simulation of Resistive RandomAccess Memory Nanoscale Research Letters – (2018)
- [14] C. Wang, X. Chen, F. Chen, and J. Shao, *Org. Electron.* 66, 183 (2019).
- [15] S.P. Palto, V.V. Lazarev, A.R. Geivandov, and S.G. Yudin, *JETP* 133, 183 (2021).
- [16] Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, and W. Lu, *Nat. Commun.* 3, 732 (2012).
- [17] M.-J. Song, K.-H. Kwon, and J.-G. Park, *Sci. Rep.* 7, 3065 (2017).
- [18] Keiichi Katoh, Satoshi Yamashita, Nobuhiro Yasuda, Yasutaka Kitagawa, Brian K. Breedlove, Yasuhiro Nakazawa, and Masahiro Yamashita - "Control of the Spin Dynamics of Single-Molecule Magnets using a Quasi One-Dimensional Arrangement" *Angewandte Chemie* (2018)
- [19] H. Nalwa "Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials" *Academic Press, San Diego* (2001)
- [20] Н. А. Поклонский Н. И. Горбачук ОСНОВЫ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОМПОЗИТОВ КУРС ЛЕКЦИЙ МИНСК БГУ 2005
- [21] M. Dutta<sup>1</sup>, S. Ginnaram<sup>1</sup>, A. Roy<sup>1</sup>, S. Maikap - "Cu filament based resistive switching an oxidationreduction through dopamine sensing in novel Cu/MoS<sub>2</sub>/TiN structure" *Chang Gung University* (2018)