

**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

**«Фотостимулированные резистивные переключения в металл-
органических комплексах на основе фталоцианинов»**

Выполнил студент

421 группы

Василик Валериан Антонович

_____ Василик В.А.

Научный руководитель

к.ф.-м.н., с.н.с.

Дроздов Константин Андреевич

Допущена к защите

Зав. кафедры _____

Хохлов Дмитрий Ремович

Введение	3
Глава 1. Обзор литературы	5
1.1 Зонная структура органических полупроводников	5
1.2 Механизмы проводимости	6
1.3 Эффект резистивных переключений	7
1.4 Органические элементы памяти	8
1.5 Цели и задачи	9
Глава 2. Методика проведения эксперимента	10
2.1 Исследуемые образцы	10
2.2 Оптические измерения	11
2.3 Фотоэлектрические измерения	11
Глава 3. Экспериментальные результаты	14
3.1 Оптические измерения	14
3.2 Измерения вольт-амперных характеристик	15
3.3 Фотоэлектрические измерения	18
3.4 Обсуждение результатов	21
Основные результаты и выводы	25
Список литературы	26

Введение

В настоящее время существенный интерес вызывают исследования, связанные с возможностью создания и оптимизации запоминающих устройств. Особое внимание уделяется вопросам, связанным с увеличением объема памяти, скорости чтения, записи и перезаписи, созданием компактных, дешевых и простых в производстве энергонезависимых устройств. Существующие запоминающие устройства не отвечают всем выше перечисленным требованиям [1]. К примеру, флэш-память хотя и является энергонезависимой, но при этом обладает ограниченным количеством циклов перезаписи и низкой скоростью записи и перезаписи (порядка 100 мкс) [1, 2]. Динамическая память с произвольным доступом обладает высоким быстродействием, но не является энергонезависимой. Однако существует технология резистивной памяти, которая может совмещать в себе все вышеперечисленные преимущества. В основе этой технологии лежит эффект резистивного переключения [1, 2], который заключается в возможности обратимого перехода системы между двумя или более состояниями с существенно различными сопротивлениями. Переход из состояния с большим сопротивлением в состояние с меньшим называют «включением». Обратный процесс – «выключение». Данный тип памяти, является энергонезависимым, характеризуется высоким быстродействием (время записи и стирания информации составляет порядка 10 нс), и имеет большее число циклов перезаписи по сравнению с флэш-памятью.

Создание резистивной памяти может быть осуществлено с использованием как неорганических, так и органических материалов. Одним из преимуществ последних является простота и дешевизна синтеза и технологического процесса создания устройств, возможность различных структурных модификаций для получения необходимых свойств [15]. При этом, следует указать на возможные недостатки, характерные для органических материалов: быстрая деградация, значения

напряжений резистивных переключений, существенно превосходящие используемые в современной электронике, и чувствительность системы к внешним воздействиям.

Необходимо отметить противоречивость литературных данных на эту тему, обусловленную как новизной и неотработанностью методов синтеза, так и не вполне корректной интерпретацией экспериментальных результатов [9], а также наличием большого числа различных механизмов резистивных переключений для различных материалов [5].

Из вышесказанного следует, что исследование резистивных переключений в органических материалах актуально и что необходимо осуществлять направленный поиск новых соединений и приводить их характеристику.

Одним из важных аспектов для исследования является изучение фотостимулированных резистивных переключений – обратимых процессов, в которых помимо изменения напряжения на образце задействована внешняя подсветка. Это позволяет лучше понять сам процесс переключений, а кроме того, открывает возможности создания устройств с дополнительным управляющим механизмом.

Настоящая работа состоит из введения, трех глав и списка литературы. В первой главе приводится литературный обзор. Во второй главе приводится характеристика исследованных образцов и описывается экспериментальная методика. В третьей главе приведены экспериментальные результаты и проводится их обсуждение.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Зонная структура органических полупроводников

Характерная зонная структура неорганического полупроводника представляет собой зону проводимости и валентную зону, разделенные запрещенной зоной [11]. Для органических полупроводников проводится аналогия с существующей терминологией: 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 [14] (рис. 1).

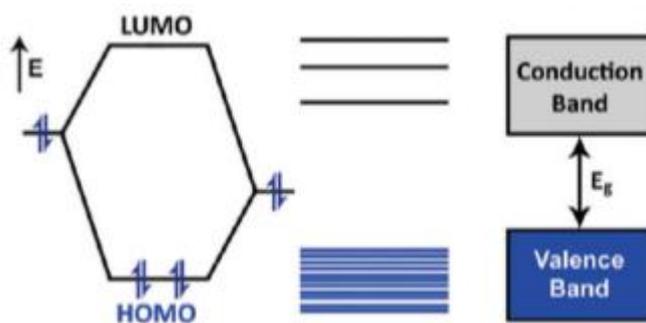


Рис.1. Зонная структура органических полупроводников [14]

Существенной особенностью органических материалов является дискретность «зоны проводимости» и «валентной зоны». Вследствие механических деформаций и агрегации молекул может происходить существенное искажение энергетического спектра [10]. При этом, HOMO почти не претерпевают искажений, а для LUMO уровней смещение может быть весьма существенным и достигать более 1эВ [9], причем отдельные уровни могут смещаться независимо друг от друга [10].

В системе из макромолекул данная особенность приводит к возникновению дополнительных энергетических барьеров.

1.2 Механизмы проводимости

В системе с энергетическими барьерами в зависимости от величины и формы барьеров могут реализоваться различные механизмы переноса носителей заряда.

В случае, когда тепловая энергия носителей заряда kT превосходит характерную высоту барьеров V , существенным становится вклад дрейфового механизма в проводимость.

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1)$$

В случае, когда барьер начинает играть существенную роль в проводимости, следует выделить несколько характерных механизмов.

Для высоких ($V \gg kT$) барьеров, существенен становится вклад от туннелирования.

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}] \quad (2)$$

Для сравнительно невысоких ($V \sim kT$) барьеров существенен вклад активационного механизма.

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_a/kT)] \quad (3),$$

где энергия активации E_a описывает характерную энергию, которую необходимо сообщить электрону для прохождения над совокупностью барьеров в системе.

При этом, в сильных электрических полях следует выделить еще один характерный механизм – Френкеля-Пула

$$J = J_0 V \exp\left(-\frac{q\varphi_S - \frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{d^{1/2}}}{kT}\right) \quad (4),$$

где d – толщина образца, β_{PF} – постоянная Френкеля Пула

Данный механизм предполагает наличие в системе энергетических барьеров и активацию носителей заряда на порог подвижности в электрическом поле.

Необходимо отметить, что для тонких пленок величина приложенного напряжения, при котором реализуется данный механизм, может быть невелико.

$$E \sim U/d \quad (5)$$

1.3 Эффект резистивных переключений

Эффект резистивных переключений заключается в возможности перехода системы между состояниями с сопротивлениями, различающимися на порядки. Обычно различают два основных состояния: с высоким сопротивлением (его называют "выключенным") и с низким сопротивлением (его называют "включенным") (рис.2). Процесс, соответствующий данному эффекту, может быть как обратимым, так и необратимым.

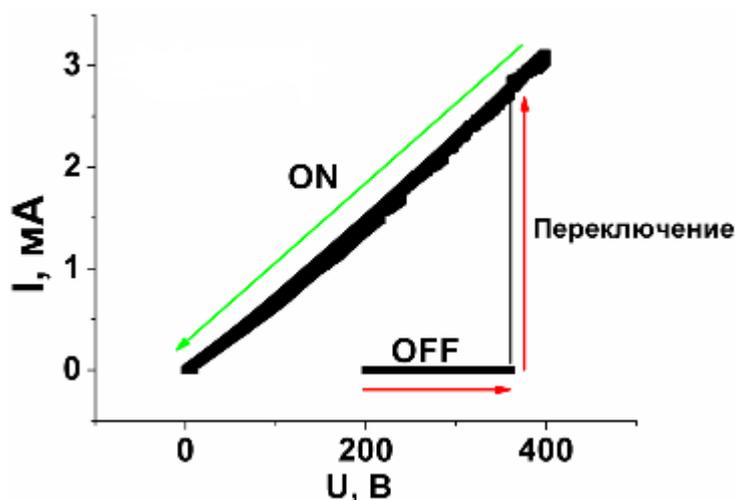


Рис. 2. Пример резистивного переключения

В настоящее время в литературе существует около 15 различных моделей [5], описывающих резистивные переключения в различных

структурах при различных условиях. Для тонких пленок фталоцианиновых комплексов одним из характерных механизмов является формирование и разрушение металлических или углеродных проводящих каналов между контактами (рис.3) [1, 5].

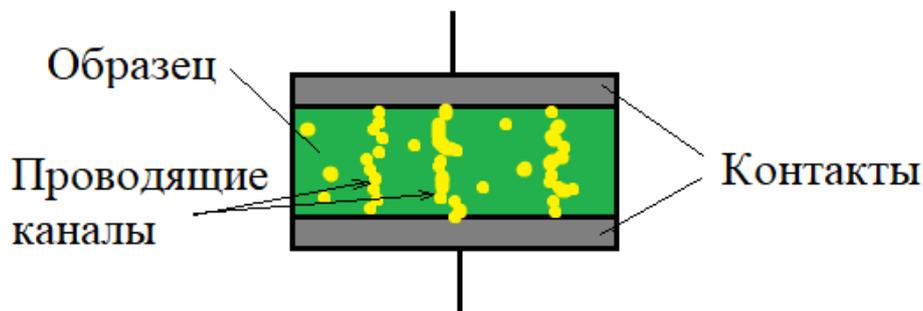


Рис. 3. Формирование проводящих каналов в образце

В рамках данной модели формирование канала происходит при критических значениях электрического поля, а разрушение при критическом тепловыделении на канале. Разрушение единичного канала запускает лавинообразный процесс и вся структура переходит в непроводящее состояние.

1.4 Органические элементы памяти

Устройства памяти на основе органических материалов могут быть изготовлены методами центрифугирования, ламинирования или различными методами печати. Выбор метода изготовления зависит от растворимости в органических растворителях, скорости испарения растворителя и вязкости 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.[7,8]

1.5 Цели и задачи

Целью настоящей работы было определение механизмов резистивных переключений в металл-органических комплексах на основе фталоцианинов в условиях контролируемой внешней подсветки.

Для реализации заявленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Определение механизмов проводимости в металл-органических комплексах на основе фталоцианинов в проводящем и непроводящем состоянии.
2. Изучение механизмов резистивных переключений. Определение критических напряжений, при которых в структуре происходит включение.
3. Исследование спектральных зависимостей поглощения для металл-органических комплексов на основе фталоцианинов.
4. Исследование фотостимулированных резистивных переключений при подсветке на длинах волн, отвечающих оптическому поглощению металл-органических комплексов на основе фталоцианинов.

Глава 2. Методика проведения эксперимента

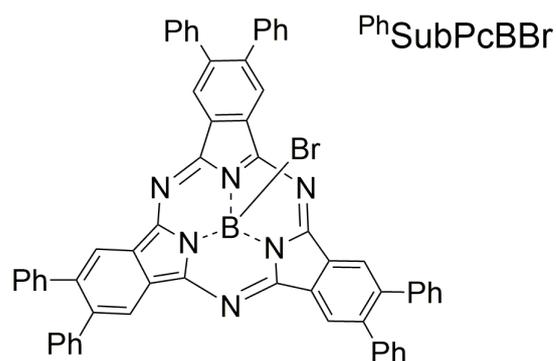
2.1 Исследуемые образцы

Недостатки органических материалов - меньшая термическая устойчивость, низкая растворимость, проблемы с неоднородностями - могут быть нивелированы рациональным выбором объектов исследования. В зависимости от методики синтеза и использованных материалов могут быть получены существенно различные по структуре соединения (рис.4)

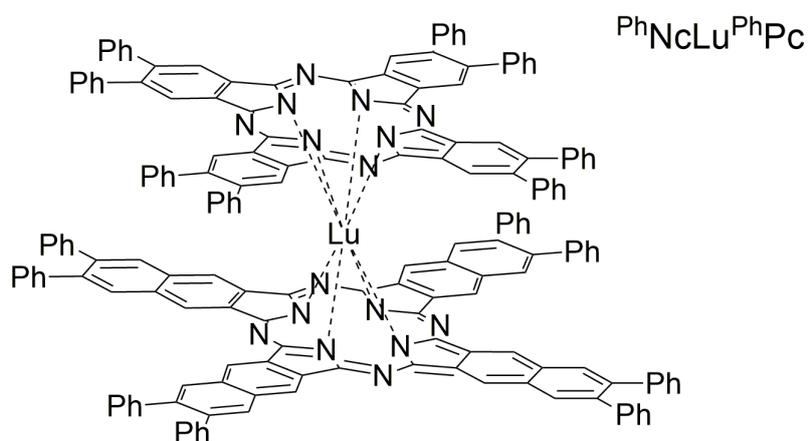
В настоящей работе объектами исследования являлись аналоги фталоцианинов: субфталоцианин ($^{\text{Ph}}\text{SubPcBBr}$) с центральным атомом бора и бромом в качестве аксиального лиганда, а также гетеролептический комплекс лютеция ($^{\text{Ph}}\text{NcLu}^{\text{Ph}}\text{Pc}$) (рис.4).

Выбор данных материалов обусловлен их хорошими растворимостью, термической и фотохимической устойчивостью и уменьшенной склонностью к агрегации [12, 13]. Малая изученность электрофизических свойств данных структур и отсутствие однозначной теоретической модели резистивных переключений предполагает проведение детальных исследований механизмов проводимости при варьировании внешних параметров для практического применения.

Образцы были синтезированы на химическом факультете МГУ в группе д.х.н., проф. Томиловой Ларисы Годвиговны.



2,3,9,10,16,17-гексафенилзамещенный
субфталоцианин бора бромид



[(3,4,12,13,21,22,30,31-окта-фенил-2,3-нафталоцианинато)-
(2,3,9,10,16,17,23,24-окта-фенилфталоцианинат)] лютеция

Рис.4. Различные структуры фталоцианинов

2.2 Оптические измерения

Для проведения оптических измерений образцы из раствора наносились на стеклянные подложки. В настоящей работе исследовались спектральные зависимости поглощения в диапазоне 300-900 нм при комнатной температуре. Для проведения измерений использовался спектрометр Avantes AvaSpec-2048.

2.3 Фотоэлектрические измерения

Для проведения фотоэлектрических измерений создавалась "сендвич"-структура, схематическое изображение которой приведено на рис.5.

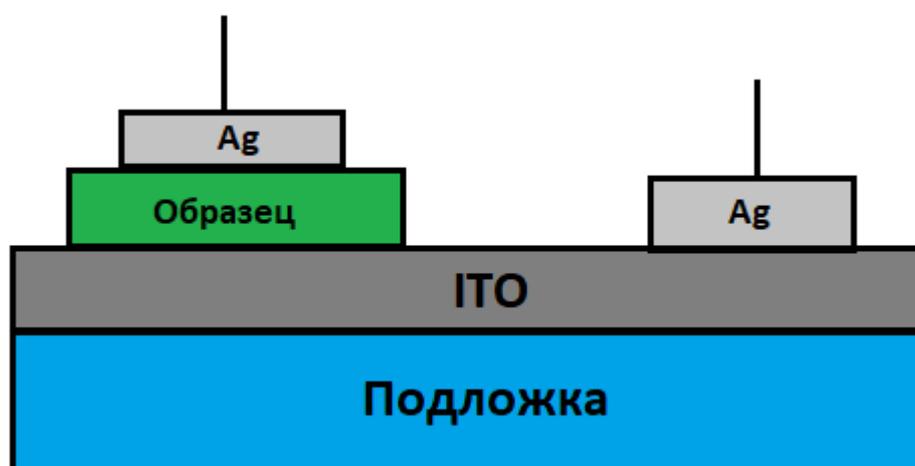


Рис.5. Схематическое изображение исследуемой структуры

На диэлектрическую стеклянную подложку с прозрачным в видимом спектральном диапазоне ИТО контактом наносился образец из раствора. После высыхания пленки образца к пленке и ИТО подводились серебряные контакты с помощью серебряной пасты "Контактол".

Все фотоэлектрические измерения проводились в соответствии со схемой, представленной на рис.6.

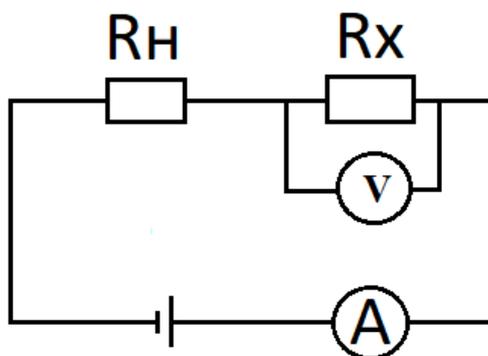


Рис.6. Схема измерений

Для защиты исследуемого образца от пробоя при резком включении на больших напряжениях, последовательно с ним в цепь включалось нагрузочное сопротивление. Развертка ВАХ осуществлялась в пределах от -200 до 200 V.

Для засветки образцов использовалась лампа белого света с известным спектром и монохроматор МДР-206. ВАХ снимались на непрерывной засветке после достижения системой квазистационарного состояния. Спектр интенсивности лампы представлен на рис.7

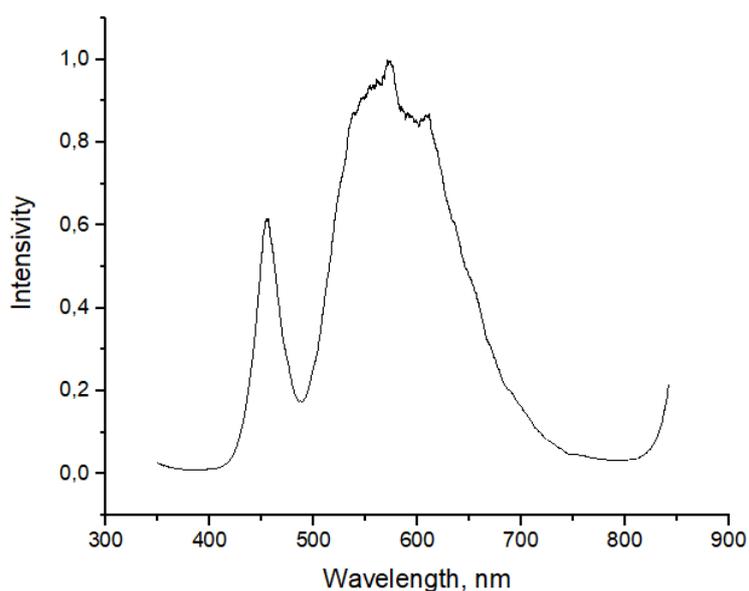


Рис.7. Спектр интенсивности лампы

Все фотоэлектрические измерения проводились как минимум для двух различных образцов идентичного состава.

Глава 3. Экспериментальные результаты

3.1 Оптические измерения

На рис.8 представлены спектральные зависимости пропускания для фталоцианиновых комплексов с Lu и Br.

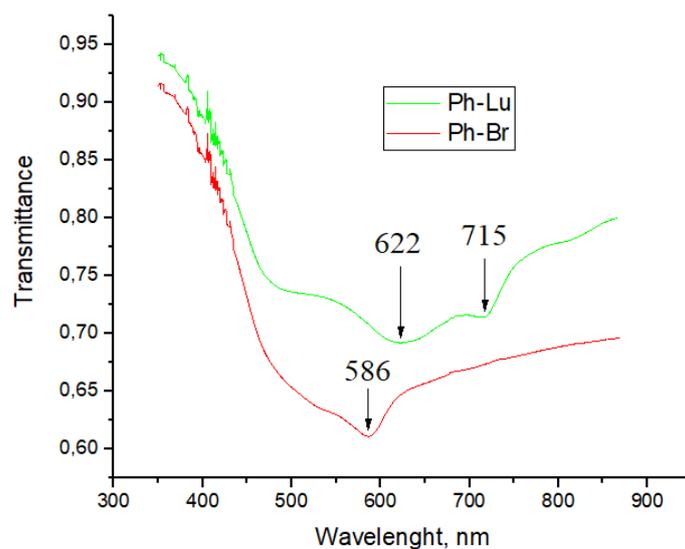


Рис.8. Спектры пропускания исследуемых образцов

Локальные максимумы поглощения находятся на 622 нм и 715 нм для комплекса с Lu и 586 нм для комплекса с Br. Полученные значения для пленок отвечают данным, полученным в группе проф. Томиловой для растворов. Это указывает на достаточно слабое искажение энергетического спектра в пленках вследствие агрегации.

3.2 Измерения вольт-амперных характеристик

Вольт-амперные характеристики были получены для фталоцианиновых комплексов с Lu и Vg с предельными значениями развертки ВАХ $1E-5$, $1E-4$, $1E-3$, $1E-2$, $1E-1$, $1E+0$, $1E+1$, $1E+2$, $2E+2$ с шагом $1/100$ от максимального значения развертки. Привязка шага развертки к предельным значениям развертки сделана для уменьшения термического разогрева системы для высоких предельных значений. В работе исследовались ВАХ, полученные после нескольких циклов, что отвечало выходу системы в квазистационарное состояние термодинамического равновесия.

Для предельных значений напряжения развертки ВАХ менее 50 В эволюция вольт-амперной характеристики, наблюдающаяся у исследуемых образцов фталоцианина с Lu приведена на рис.9. На рисунке представлен общий диапазон напряжения для всех графиков ВАХ.

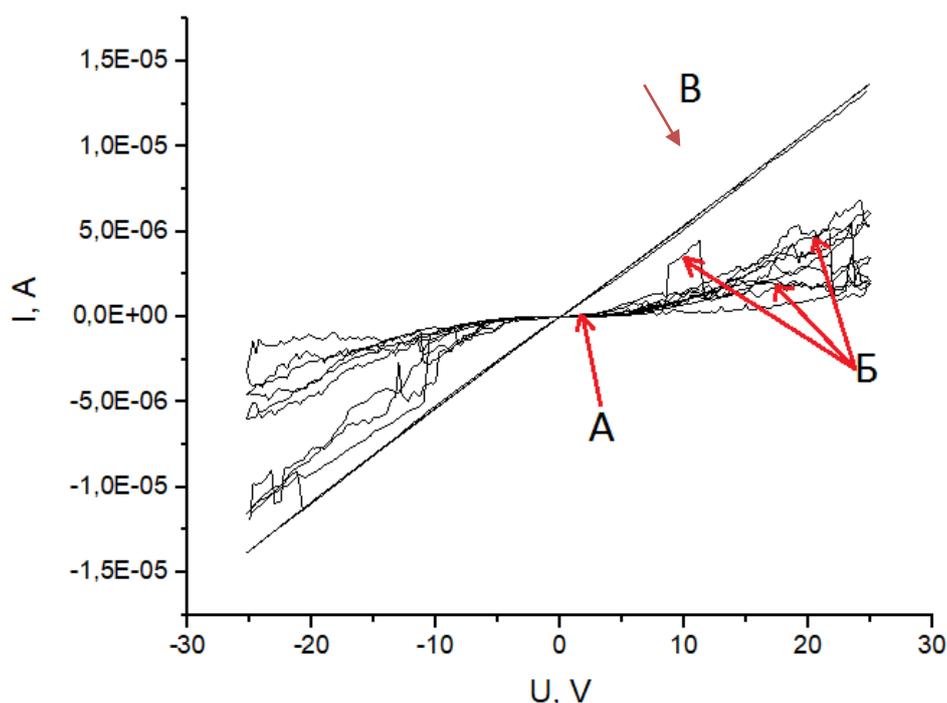


Рис.9. Характерная ВАХ исследуемых образцов

Наблюдаются непроводящее состояние с сопротивлением больше ГОм ($U < 2 \text{ В}$) (А), набор метастабильных проводящих состояний с сопротивлениями от 2 до 10 МОм ($2 < U < 20$) (Б), между которыми образец случайным образом переключается, и полностью проводящее состояние с сопротивлением меньше 1 МОм ($20 < U$) (В).

Значения сопротивлений полностью проводящего и непроводящего состояний отличаются на несколько порядков.

ВАХ полностью проводящего состояния линейна. Для метастабильных состояний ВАХ отлична от линейной, но симметрична при изменении знака напряжения.

Для фталоцианина с Вг характерный вид зависимости аналогичен, но отличается критическим напряжением перехода из непроводящего в метастабильные состояния и из метастабильного в проводящее. Совокупность полученных данных представлена далее в табл.1

	Непр.→Метастаб.	Метастаб.→Пров.
Ph-Lu (темн.)	1 В	50 В
Ph-BVg (темн.)	1e-3 В	25 В

Таблица 1.

Для предельных значений напряжения развертки ВАХ более 50 В вид ВАХ оказывается существенно отличным. Эффект наблюдается как для фталоцианина с Lu, так и с Вг.

На рис.10 представлена вольт-амперная характеристика для фталоцианина с Вг.

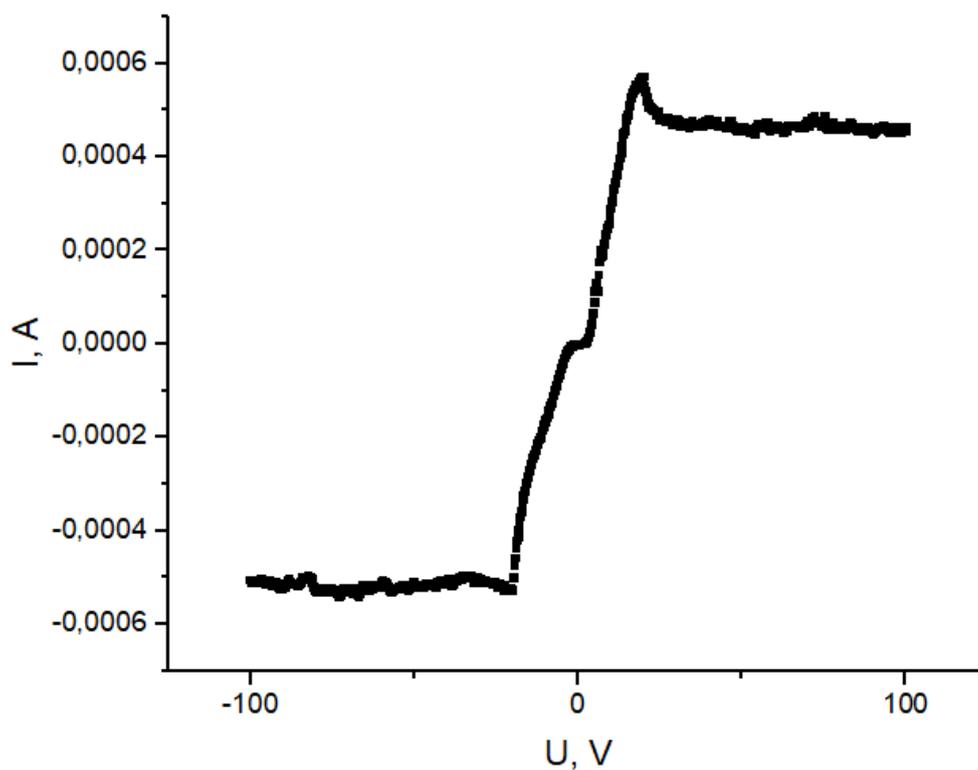


Рис.10.Выход ВАХ на плато

График характеризуется выходом зависимости на плато при значениях напряжения порядка 20 В, то есть, раньше, чем происходило полное включение образца в слабых полях. Аналогичный вид кривой наблюдается для фталоцианина с Lu.

3.3 Фотоэлектрические измерения

Для более полного анализа механизмов проводимости рассматривались аналогичные вольт-амперные характеристики в условиях непрерывной внешней подсветки на длинах волн, соответствующих локальным максимумам поглощения образцов.

Эволюция ВАХ в условиях непрерывной засветки для образца с V_g приведены на рис.11(а, б)

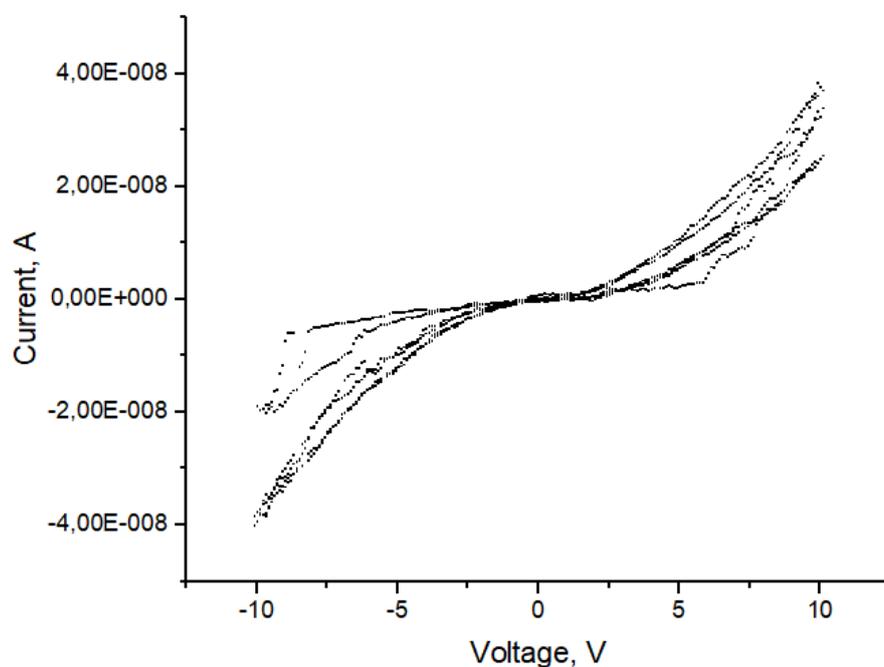


Рис.11а. Характерная ВАХ при засветке, предельное значение напряжения 10 В

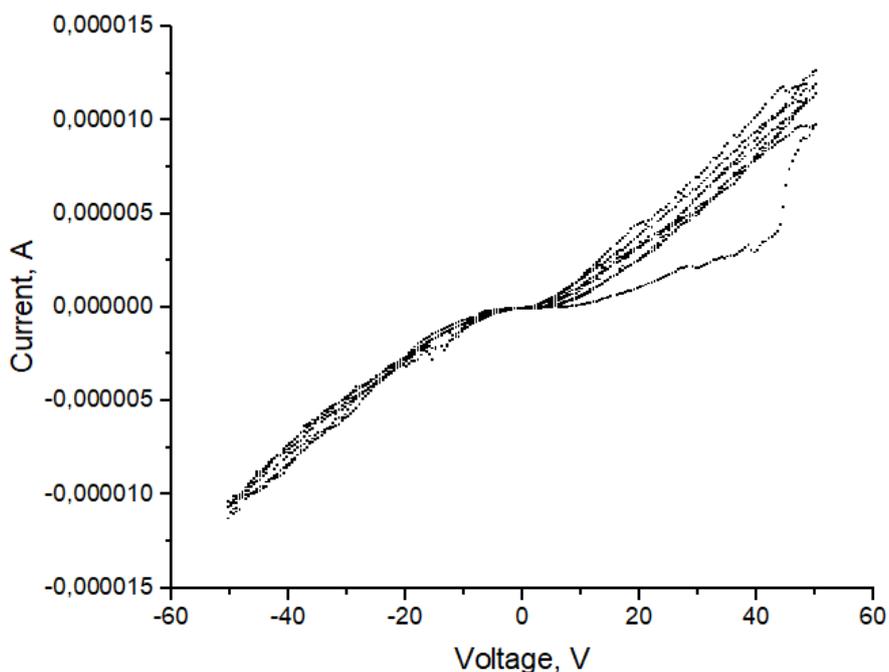


Рис.11б. Характерная ВАХ при засветке, предельное значение напряжения 50 В

Как можно видеть из рис.9 и рис.11 а,б, характер эволюции ВАХ для темновых условий и для условий постоянной засветки одинаков. Различаются только значения напряжений переключений. Совокупные экспериментальные данные резистивных переключений представлены в табл. 2.

	Непр.→Метастаб.	Метастаб.→Пров.
Ph-Lu (темн.)	1 В	50 В
Ph-Lu (622нм)	5 В	>200 В
Ph-Lu (715нм)	1e-2 В	200 В
Ph-BBr (темн.)	1e-3 В	25 В
Ph-BBr (586нм)	2 В	200 В

Таблица 2.

Для образца с центральным атомом Lu критическое напряжение

перехода из непроводящего состояния в метастабильное состояние зависит от длины волны подсветки. Подсветка на длине волны 715нм приводит к уменьшению, а на длине волны 622нм - к увеличению. Для критического напряжения перехода из метастабильного в полностью проводящее состояние подсветка приводит к увеличению значений.

Для образца с центральным атомом Br подсветка на длине волны 586нм приводит к увеличению значений критических напряжений.

3.4 Обсуждение результатов

Для полностью проводящего состояния во фталоцианинах с Lu и Vt ВАХ является линейным (рис 9), что отвечает дрейфовому механизму проводимости. Нелинейный ВАХ для метастабильных состояний (рис.9) характеризуется непостоянным значением сопротивления (рис.11) .

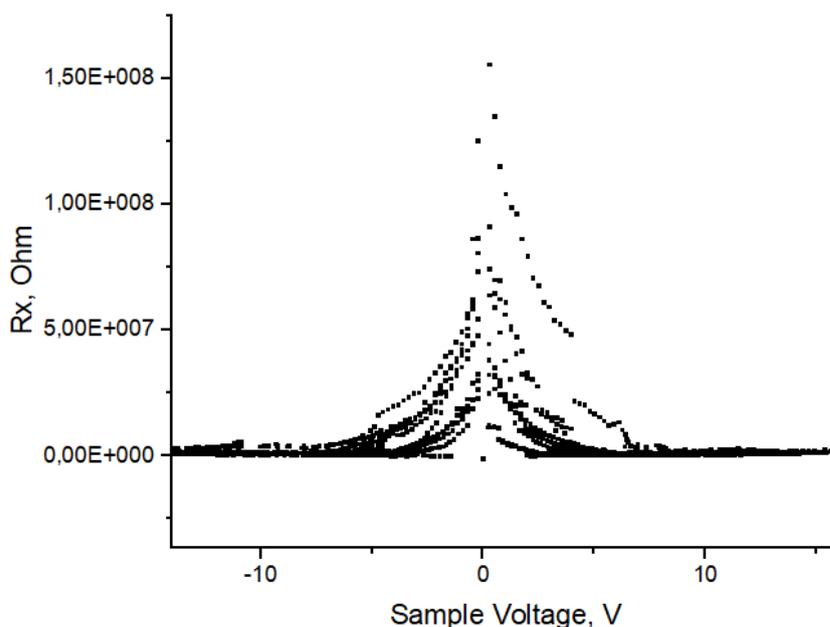


Рис.12 Зависимость сопротивления от приложенного напряжения

Существенный разброс точек около нуля связан малостью регистрируемого тока в системе (величина сигнала сопоставима с шумом). Разборос точек в остальной части графика – с наличием нескольких метастабильных состояний, между которыми возможны произвольные переключения.

Изменение значений R отвечает появлению в системе дополнительных механизмов переноса носителей заряда. При этом, полученные вольт-амперные характеристики отвечают механизму Френкеля-Пула[4]. На рис.12 представлен ВАХ в координатах Френкеля-Пула для одного из метастабильных состояний.

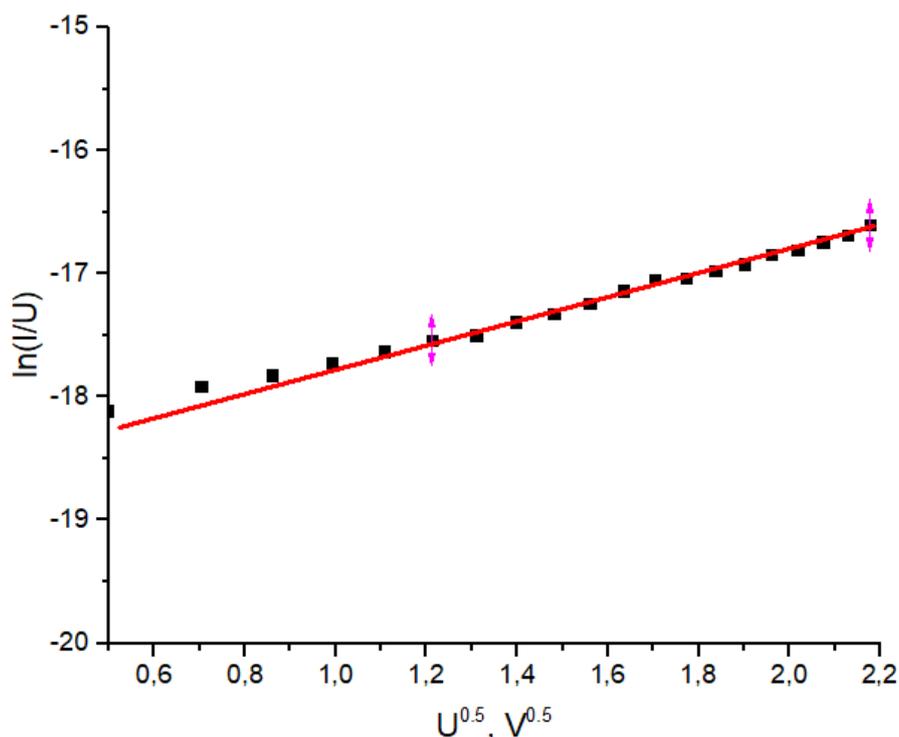


Рис.13. Вид ВАХ в координатах Френкеля-Пула

Отклонение экспериментальной кривой от линейной аппроксимации при малых напряжениях также полностью соответствует механизму Френкеля-Пула, поскольку сам механизм разработан для сильных электрических полей и, соответственно, для напряжений, больше некоторых величин. Отклонения начинаются при напряжениях, меньше 1 В.

Для непроводящего состояния сопротивление системы крайне велико, и детальный анализ механизмов проводимости не представлялось возможным провести.

Таким образом, подтверждено, что в метастабильном состоянии в системе присутствуют энергетические барьеры, поскольку для полностью проводящего состояния барьеров не наблюдается, наиболее вероятным механизмом резистивных переключений представляется формирование в системе проводящих каналов [1, 5].

Наблюдаемый на рисунке (рис.10) ВАХ при пределе развертки более 50 В фактически состоит из двух участков. При малых напряжениях реализуется механизм Френкеля-Пула. Анализ участков кривых при напряжении более 20 В указывает на то, что в системе происходит термический разогрев (рис.13), что уменьшает проводимость по каналам.

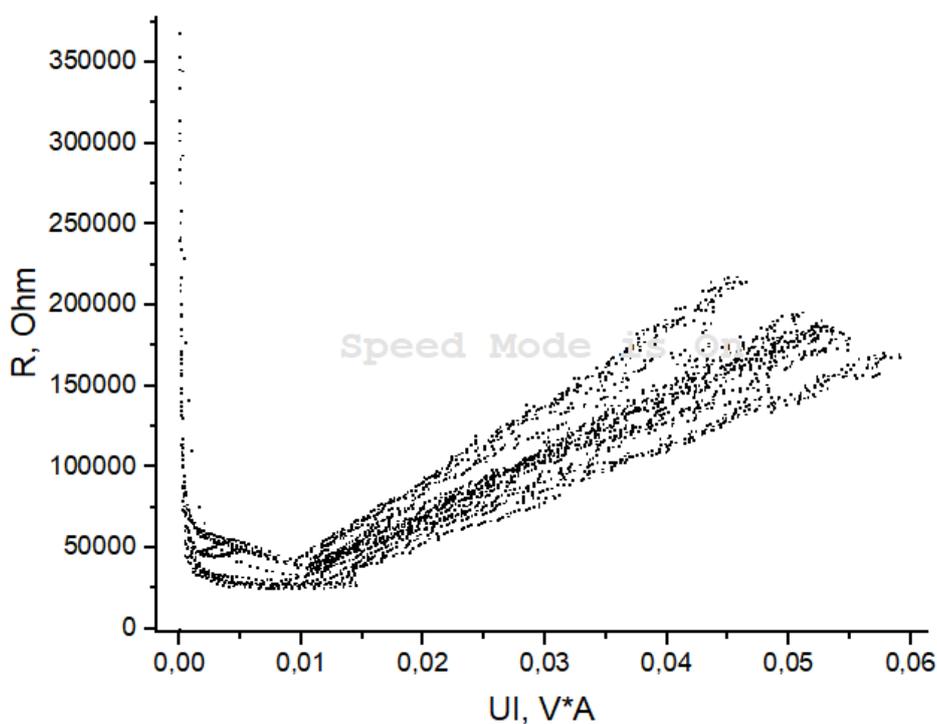


Рис.14. Термический разогрев каналов

Метастабильное состояние отвечает ситуации, когда в системе происходит постоянное формирование и разрушение каналов. Наличие различных наклонов кривых может быть обусловлено как различной толщиной каналов, так и различной концентрацией каналов в единице объема. Невозможность для системы перейти в полностью проводящее состояние связано с постоянным разрушением проводящих каналов.

Совокупность представленных данных подтверждает что переход в более проводящее состояние осуществляется за счет формирования в структуре проводящих каналов. В полностью проводящем состоянии канал или система каналов идет от одного контакта к другому. В метастабильном состоянии в структуре

присутствуют локальные участки каналов, разделенные потенциальными барьерами.

Анализ фотоэлектрических данных проводился с учетом результатов, полученных в [6]. Было показано, что генерация фотовозбужденных носителей заряда во фталоцианинах может сопровождаться эффективным пространственным разделением электронов и дырок, приводить к увеличению числа электронов проводимости, локализации дырок и снижению напряжений резистивных переключений.

Это отвечает наблюдаемому в настоящей работе эффекту изменения напряжения резистивных переключений для фталоцианина Lu на 715нм. Обратный эффект можно связать с увеличением концентрации неосновных носителей, локализации основных носителей, а также с возникновением объемных отрицательных зарядов в структуре, взаимодействующих с формирующимся каналом и препятствующих его росту. Таким образом внешняя подсветка оказывает крайне существенное влияние на процесс резистивных переключений, но не влияет на сам механизм формирования проводящего состояния (рис. 9, 11а, 11б).

Основные результаты и выводы

Показана возможность резистивных переключений в исследованных структурах. Число циклов перезаписи превышает 10000, воспроизводимость непроводящего и полностью проводящего состояний отклоняется не более, чем на 5 процентов

Показано, что основной вклад в проводимость в проводящем состоянии обусловлен дрейфом носителей заряда в электрическом поле, в метастабильном состоянии – переносом носителей заряда по механизму Френкеля-Пула.

Показано, что переход в проводящее состояние осуществляется за счет формирования в структуре проводящих каналов, идущих от одного контакта к другому. В метастабильном состоянии в структуре присутствуют локальные участки каналов, разделенные потенциальными барьерами.

Получены спектральные зависимости пропускания для пленок фталоцианинов, определены положения локальных максимумов оптического поглощения.

Показано, что внешняя подсветка может приводить как к увеличению, так и к уменьшению значений напряжений резистивных переключений, но не влияет на сам механизм формирования проводящего состояния.

Список литературы

1. Scott J.C., Bozano L.D.// *Advanced Materials*. – 2007. – Vol.19. – P. 1452-1463.
2. Prime D., Paul S.// *Philosophical Transactions of Royal Society A*. – 2009. – Vol. 367. – P. 4141-4157.
3. Xue C.J., Zhang Y., et. al.// *Proceedings of the seventh IEEE/ACM/IFIP international conference on Hardware/software codesign and system synthesis*, October 09-14, 2011, Taipei, Taiwan. – 2011.
4. Frenkel, J. // *Phys. Rev.* – 1938. –Vol. 54. – P. 647-648.
5. Panda, D. et al. // *A Collective Study on Modeling and Simulation of Resistive Random Access Memory*, *Nanoscale Research Letters*, 1 (13), 2018.
6. Kosov A.D., Dubinina T.V., et. al.// *Novel phenyl-substituted pyrazinoporphyrazine complexes of rare-earth elements: optimized synthetic protocols and physicochemical properties - New Journal of Chemistry*, 2019, том 43, с. 3153-3161
7. Kang-JunBaeg, Caironi M. et. al.// *Advanced Materials* – 2011. – Vol.10. – P. 45- 50.
8. Hall D.B., Underhill P., Torkelson J.M. // *Polymer Engineering and science*. – 1998. – Vol.38. No12 – P. 2039.
9. Peter I. Djurovich et al// *Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. Organic Electronics* 10, 515–520 (2009)
10. Miriam Más-Montoya, René A. J. Janssen.// *The Effect of H- and J-Aggregation on the Photophysical and Photovoltaic Properties of Small Thiophene–Pyridine–DPP Molecules for Bulk-Heterojunction Solar Cells. Adv. Funct. Mater*, 27, 1605779 (2017)
11. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. // *Физика полупроводников*, Москва: Мир, 1977.
12. Chen, Y. et al. *Tuning the semiconducting nature of bis(phthalocyaninato) holmium complexes via peripheral substituents. J. Mater. Chem.* 22, 22142 (2012).
13. Dubinina, T. V. et al. *Novel near-IR absorbing phenyl-substituted phthal- and naphthalocyanine complexes of lanthanide(III): synthesis and spectral and electrochemical properties. Dalton Trans.* 43, 2799 (2014).
14. Andrew M. Smith, Shuming Nie// *Semiconductor Nanocrystals: Structures, Properties, and Band Gap Engineering. Acc Chem Res.* 2010 February 16; 43(2): 190-200
15. Guifen Lu et al. *Lanthanide(III) Double-Decker Complexes with Octaphenoxy- or Octathiophenoxyphthalocyaninato Ligands – Revealing the Electron-Withdrawing Nature of the Phenoxy and Thiophenoxy Groups in the Double-Decker Complexes. Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 3703–3709