

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский Государственный Университет  
имени М.В. Ломоносова»  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ И ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО  
СОСТОЯНИЯ**

**МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА**

**«Эволюция электронного транспорта в пленках с резистивными  
переключениями при дестабилизации проводящего состояния»**

Выполнил студент

221м группы

Пшеничный Вадим Александрович

\_\_\_\_\_ Пшеничный В.А.

Научный руководитель

к.ф.-м.н., старший преподаватель

Дроздов Константин Андреевич

Допущена к защите

Зав. кафедры \_\_\_\_\_

Хохлов Дмитрий Ремович

Москва, 2024

<b>Оглавление</b>	1
<b>Введение</b>	2
<b>Глава 1. Обзор литературы</b>	5
1.1. Органические полупроводники	5
1.2. Особенности зонной структура полупроводников	5
1.3. Механизмы проводимости в композитах на основе органических полупроводников	8
1.4. Эффект резистивных переключений	10
1.5. Цели и задачи	11
<b>Глава 2. Методика проведения эксперимента</b>	14
2.1. Характеризация образцов	14
2.2. Методика эксперимента	16
<b>Глава 3. Экспериментальные результаты</b>	20
3.1. Образцы на основе Ph-Lu	20
3.2. Образцы на основе Ph-Mg	24
<b>Глава 4. Обсуждение результатов</b>	31
<b>Заключение</b>	38
<b>Список литературы</b>	40

## Введение

На сегодняшний день материалы с элементами пониженной размерности нашли своё применение при создании различных устройств [1]. Одними из подобных материалов являются композиты на основе органических матриц, содержащих металлические нанонити. К основным преимуществам органических материалов, по сравнению с неорганическими, можно отнести дешевизну и сравнительную простоту синтеза [2]. Устройства на их основе в перспективе могут быть использованы для создания элементов памяти, фотодетекторов [1,3,22]. В этом случае могут использоваться органические плёнки, в которых наблюдается явление резистивных переключений. Оно заключается в возможности управляемого обратимого перехода между состояниями с различным электрическим сопротивлением ( $R_{on}$  и  $R_{off}$ ).

В соответствии с одной из моделей [11, 15, 20, 27], объясняющих это явление, происходит формирование и разрушение сети тонких проводящих нанонитей в диэлектрической органической матрице. В сильном электрическом поле за счёт процесса инжекции материала контакта в органическую плёнку происходит самоорганизация ионов, формирующих нанонити. Согласно [6] нанонити, соединяющие контакты, могут представлять собой как единичные образования, так и сложную сеть с существенным взаимным перекрытием. По мере увеличения напряженности поля сначала формируются отдельные фрагменты нанонитей с последующей их интеграцией в полноценную сеть, соединяющую два электрода [4]. Протекание тока вызывает термический разогрев, который может привести к локальному разрыву единичной нанонити и последующему лавинообразному разрушению сети нанонитей. Таким образом, для конкретной структуры существует критический ток  $I_c$ , разрушающий нанонити на фрагменты (непроводящее состояние с сопротивлением  $R_{off}$ ) и критическое напряжение  $U_c$ , при котором из отдельных фрагментов формируется сеть нанонитей

(проводящее состояние с сопротивлением  $R_{on}$ ). Фрагменты могут объединяться различным образом и значение электросопротивления в проводящем состоянии может варьироваться (обычно в пределах 10%). При этом сопротивление проводящего и непроводящего состояний может отличаться на порядки (более  $10^9$  раз) [1].

Конфигурация сети нанонитей в диэлектрической органической матрице определяется материалами нитей и самой матрицы и внешним воздействием [12,23,24]. Внешнее воздействие влияет не только на сам процесс переключений, но и на состояние системы вдали от критических точек переключения. В условиях внешней подсветки величина  $U_c$  может как возрастать, так и уменьшаться. Варьирование температуры напрямую влияет на подвижность ионов (скорость перестройки сети нанонитей при переключении между состояниями), толщину нанонитей [13, 21], величины  $R_{on}$  и  $R_{off}$ ,  $U_c$  и  $I_c$  [12]. В условиях внешней подсветки в системе могут возникать пространственно разделенные положительные и отрицательные объемные заряды; величина  $U_c$  может как возрастать, так и уменьшаться [5]. Циклирование переключений системы на высоких частотах может приводить к сбоям после нескольких десятков циклов [14].

Последний эффект представляет особый интерес с точки зрения практического использования подобных структур. Комбинированное исследование поведения системы нанонитей в диэлектрической матрице при формировании в структуре объемных зарядов в статических (подсветка) и динамических (переменное электрическое поле) условиях позволит приблизиться к пониманию механизмов резистивных переключений в структурах. Понимание закономерностей, приводящих к определённому состоянию системы при определённом внешнем воздействии, поможет в подборе оптимального состава структуры при практических приложениях, для которых необходима стабильность и воспроизводимость свойств.

Из вышесказанного следует, что исследование резистивных переключений в органических материалах востребовано и актуально. Исходя из практических задач, одним из важных аспектов для исследования является изучение резистивных переключений при различных вариантах внешнего воздействия.

Настоящая работа состоит из введения, четырех 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. В четвертой главе проводится обсуждение экспериментальных результатов.

## Глава 1. Обзор литературы

### 1.1. Органические полупроводники.

Всю совокупность полупроводниковых материалов традиционно принято делить на органические и неорганические [11]. Одним из принципиальных отличий является базовая структурная единица. В случае неорганических полупроводников это атомы. В случае органических это группы атомов, объединённые в большие (10 – 1000 атомов) молекулы.

Основными преимуществами органических материалов, по сравнению с неорганическими, являются дешевизна и простота синтеза [2]. Эти обстоятельства обещают сравнительно низкую цену устройств, на основе таких материалов. Оптические и электрофизические свойства органических полупроводников определяются геометрией их молекул, подбором центральных ионов металла, а также составом их периферии.

В то же время органические материалы обладают и недостатками, к числу которых относятся низкая термо- и фотостабильность, реакционная способность с окружением. Это способно влиять на воспроизводимость характеристик устройств, на основе органических полупроводников, а также на их долговечность. Проблему можно в значительной мере нивелировать грамотным подбором материалов под конкретную задачу. К органическим полупроводникам с высокой стабильностью, в частности, относятся исследуемые в настоящей работе комплексы на основе фталоцианинов [18].

### 1.2 Особенности зонной структура полупроводников

Как известно из литературы [12, 26] энергетический спектр изолированных атомов является дискретным. Объединение атомов в кристалл приводит к перекрытию волновых функций соседних атомов и образованию энергетических зон. Разделение энергетических зон областями запрещенных значений энергии связано с периодичностью кристаллической структуры и

наличием у электронов волновых свойств. Энергетическая зона, в которой при температуре 0 К все энергетические состояния заняты электронами, называется валентной зоной. Выше по энергии расположена зона проводимости, отделённая от валентной запрещённой зоной.

В отличие от неорганических материалов, где структурной единицей являются отдельные атомы, органические полупроводники состоят из отдельных крупных органических молекул. Электрон оказывается более локализован на отдельной молекуле, так как перекрытие волновых функций между эквивалентными состояниями, отвечающими разным молекулам, оказывается очень мало. Как следствие, не происходит уширения уровней в отдельные зоны. 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.

Энергетический спектр органических молекул может быть сформирован за счет десятков различных переходов между молекулярными уровнями. При этом, интенсивность переходов между уровнями зависит еще и от пространственной локализации начального и конечного состояния в макромолекуле. Области локализации электронов, отвечающие различным молекулярным уровням, зачастую находятся в разных частях молекулы [7]. На рис. 1 приведены данные численного моделирования локализации носителей заряда для молекулы TbNcPc (Tb - ион Тербия, Nc и Pc – нафталоцианинато и фталоцианинато лиганды соответственно). На рис. 2 показан спектр оптического поглощения для данной молекулы с указанием переходов между молекулярными уровнями. Для ряда молекул со сложной пространственной конфигурацией и набором молекулярных уровней с близкими значениями энергии, отвечающих различным пространственным областям

макромолекулы, возможно возникновение дополнительного электронного состояния, делокализованного по нескольким молекулярным уровням [19].

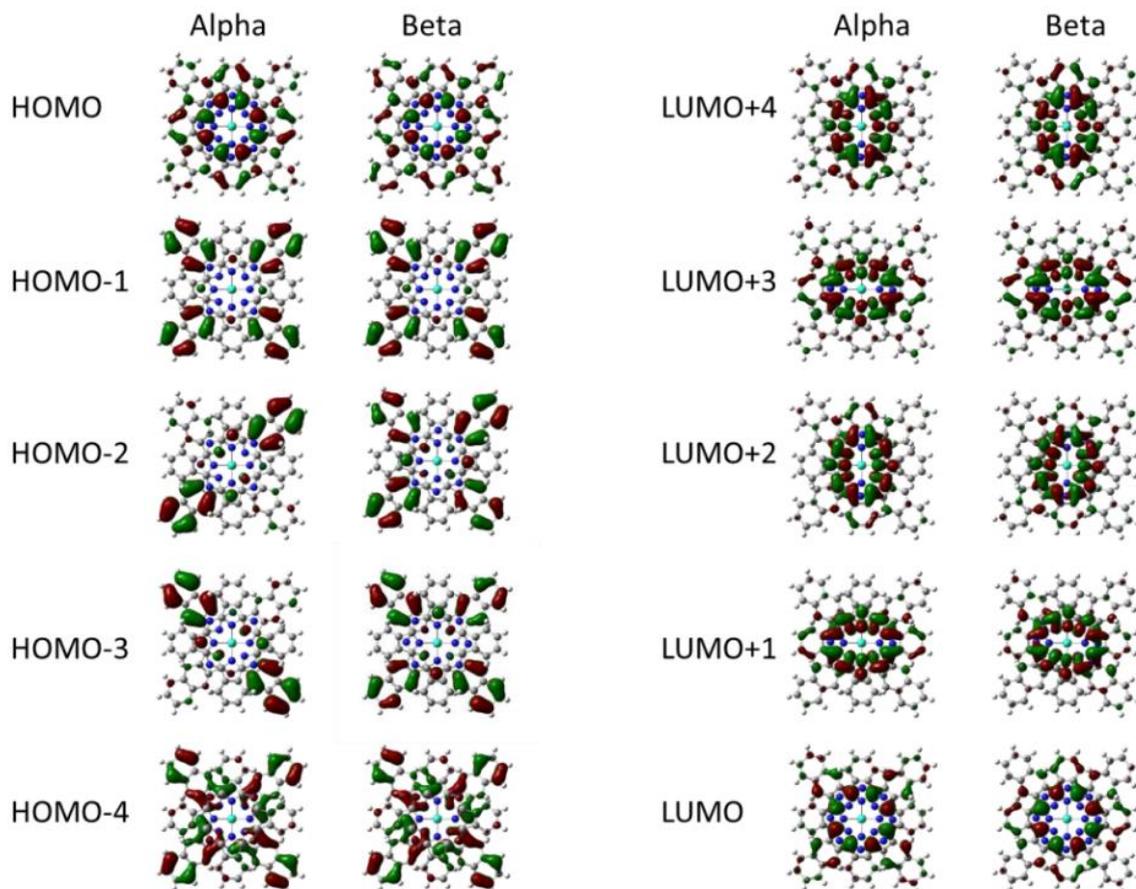


Рисунок 1 - данные численного моделирования локализации носителей заряда для молекулы TbNcPc [7]

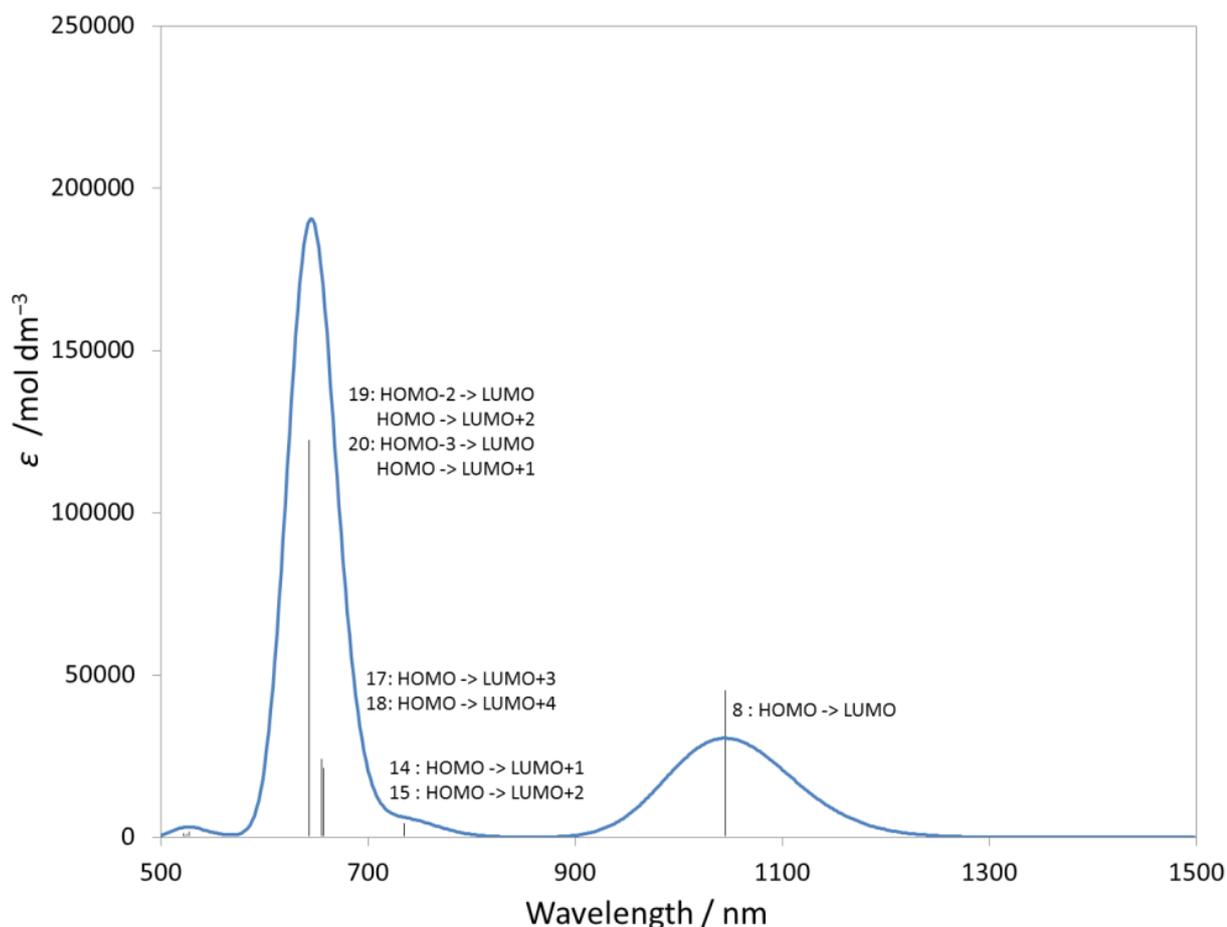


Рисунок 2 - спектр оптического поглощения для молекулы TbNcPc с указанием переходов между молекулярными уровнями

### 1.3. Механизмы проводимости в композитах на основе органических полупроводников

Как было сказано ранее, большие размеры органических молекул приводят к слабому перекрытию волновых функций эквивалентных состояний на разных молекулах. В результате, существенная часть органических материалов являются диэлектриками с очень высоким электросопротивлением. Основным механизмом собственной проводимости в них - туннельный.

Туннельный механизм связан со способностью носителей проникать сквозь потенциальный барьер и носит вероятностный характер. Это процесс

зависит от концентрации носителей, ширины и высоты барьера и подчиняется закону Мотта:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^N]$$

где  $N = 1/(1+D)$ ,  $D$  – размерность системы.

Ввиду больших линейных размеров органических молекул (~1 нм) и слабого пространственного упорядочения, между ними может быть достаточно много свободного пространства. При определенных условиях, в этом пространстве могут формироваться включения из материалов другого состава. Одним из подобных вариантов является формирование системы нанонитей из материала контакта [6].

В электрическом поле возможен процесс инжекции ионов из контакта в органическую плёнку. При некоторой концентрации ионов происходит их самоорганизация в тонкие нити, пронизывающие плёнку и соединяющие контакты [16]. Для формирования нитей требуются довольно большие значения напряженности электрического поля. Работа с пленками на основе фталоцианинов с толщинами менее 10 мкм позволяет сформировать систему нанонитей с высокой однородностью по объему при приложенных напряжениях  $U < 200$  В.

При этом, нанонити могут как напрямую соединять контакты, так и содержать какое-то количество разрывов. Когда нанонити соединяют контакты, реализуется металлический тип проводимости. В случае разрыва нитей на отдельные фрагменты проводимость определяется преодолением барьеров, разделяющих фрагменты каналов.

При фрагментации нанонитей реализуется механизм проводимости Мотта либо Френкеля-Пула. Из литературы [17] известно, что доминирование того или иного механизма проводимости зависит от соотношения числа разрывов нанонитей и величины приложенного напряжения. При малом

напряжении, приложенном к единичному разрыву, реализуется механизм Мотта. С увеличением приложенного напряжения механизм проводимости Френкеля-Пула становится доминирующим. Проводимость при механизме Френкеля-Пула в случае преобладания электронной или дырочной проводимости подчиняется закону:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{ae,ah} - \Delta E}{kT}\right)$$

$$\Delta E \sim U^{\frac{1}{2}}$$

где  $U$  – напряжение электрического поля

$E_{ae,ah}$  - энергии, характеризующие усредненные по всему твердому телу барьеры для электронов и дырок соответственно

#### 1.4 Эффект резистивных переключений

Состояние системы нанонитей, описанной в 1.2, может динамически меняться как реакция на внешнее воздействие. Помимо полностью проводящего и непроводящего состояний возможна реализация метастабильного состояния с сопротивлением  $R_{met}$  ( $R_{on} < R_{met} < R_{off}$ ). В метастабильном состоянии нанонити непрерывно разрушаются на отдельные фрагменты, которые вновь соединяются не обязательно в исходной конфигурации. Возможна реализация нескольких различных метастабильных состояний. Каждому условно можно приписать некоторое усредненное количество разрывов в каналах, которое должен преодолеть носитель заряд при движении от одного контакта к другому. Между метастабильными состояниями система может самопроизвольно переключаться даже при постоянных внешних условиях. В этом состоит ключевое отличие метастабильного состояния от проводящего, помимо величины электросопротивления. Варьируя внешнее воздействие, можно менять степень фрагментированности каналов, среднее число разрывов. При этом может

происходить не только смена одного метастабильного состояния на другое, но и смена механизма проводимости. Так, в зависимости от числа разрывов на канал при фиксированном напряжении может реализоваться тип проводимости Мотта или Френкеля-Пула (см. 1.3).

Проводящие каналы формируются в области пространства между органическими молекулами, из которых состоит плёнка. На конфигурацию сети каналов способны влиять свойства органической матрицы, а также внешнее воздействие. Меняя свойства среды, можно менять конфигурацию сети каналов, и, даже, контролировать стабильность каналов, тем самым управлять резистивными переключениями. Одним из методов воздействия на свойства органической матрицы является внешняя подсветка. В условиях внешней подсветки величина напряженности электрического поля, при котором происходит переход из непроводящего состояния, может как возрастать, так и уменьшаться [17].

Для практического применения органических пленок с эффектом резистивных переключений требуется воспроизводимость и стабильность каждого состояния с учетом совокупного внешнего воздействия на систему. Добиться этого можно за счёт подбора оптимальных составов, формирующих структуру. Чтобы это стало возможным, необходимо чёткое понимание механизмов проводимости, реализующихся в том или ином состоянии структуры. Приблизиться к этому позволит исследование реакции системы нанонитей на различные виды внешних воздействий (подсветка, переменное электрическое поле).

## 1.5 Цели и задачи

Целью данной работы является построение модели, описывающей эволюцию механизмов проводимости и внутренней структуры, для системы на основе органических пленок с металлическими нанонитями в условиях

внешнего воздействия (подсветка, переменное электрическое поле). В рамках выполнения цели работы были сформированы следующие задачи:

1. Определить степень перестройки пространственной конфигурации и энергетического спектра органических молекул при переходе от изолированной молекулы к раствору и от раствора к пленке для планарных молекул и молекул с сэндвичевым строением.

2. Исследовать процесс резистивных переключений в пленках из материалов пункта 1 в темновых условиях при комнатной температуре. Определить основной механизм резистивных переключений и проводимости в каждом состоянии.

3. Исследовать влияние внешней подсветки на проводимость в пленках из материалов пункта 1 вдали от критической точки резистивного переключения. Создать модель, описывающую эволюцию структуры проводящих металлических нанонитей в условиях внешней подсветки.

4. Исследовать влияние переменного электрического поля на проводимость системы в пленках из материалов пункта 1 вблизи критической точки резистивного переключения. Создать модель, описывающую эволюцию структуры проводящих металлических нанонитей в условиях переменного электрического поля.

## Глава 2. Методика проведения эксперимента

### 2.1 Характеризация исследуемых образцов

В работе исследовались комплексы нафталоцианинатов с центральным ионом магния (обозначение NaPh-Mg) и сэндвичевые структуры на основе фталоцианинов с центральным атомом лютеция (обозначение Ph-Lu). Выбор данных материала обусловлен их хорошей растворимостью, термической и фотохимической устойчивостью и уменьшенной склонностью к агрегации [18, 25].

Проводилось исследование растворов в стеклянных колбах, и плёнок, нанесенных из растворов с помощью спин-коатера на диэлектрические стеклянные подложки с проводящим слоем ИТО. Используемые колбы и подложки прозрачны в видимом спектральном диапазоне. Толщина пленок определялась методом интерферометрии белого света. Для всех образцов варьирование толщины в разных точках рабочей области составляло менее 5%. Для фотоэлектрических измерений подводилось два контакта: к ИТО и к верхней поверхности образца при помощи серебряной пасты “Контактол” (рис. 3). Площадь верхнего контакта составляла 0,4 мм<sup>2</sup>.

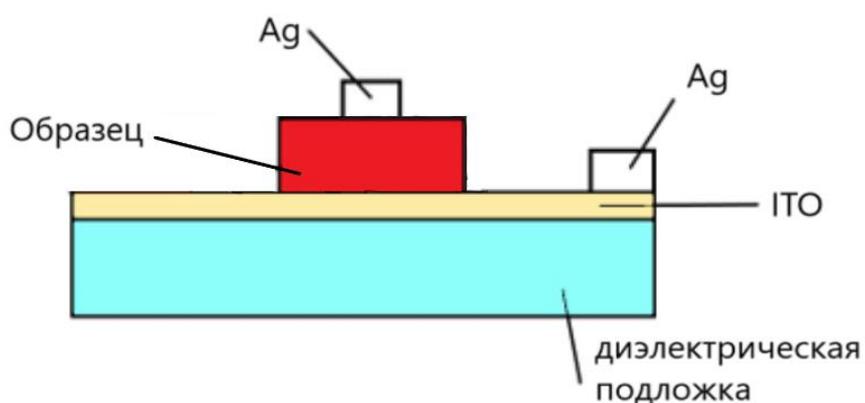


Рисунок 3 - схематическое изображение конфигурации контактов для фотоэлектрических измерений.

Молекулы NaPh-Mg имеют плоскую форму со средним размером  $21 \times 21 \times 2 \text{ \AA}$  (Рис. 4). Для фотоэлектрических измерений пленки толщиной 1,5 и 1,0 мкм были получены капельным нанесением из раствора, пленки толщиной 0,2 мкм – с помощью спин-коатера.

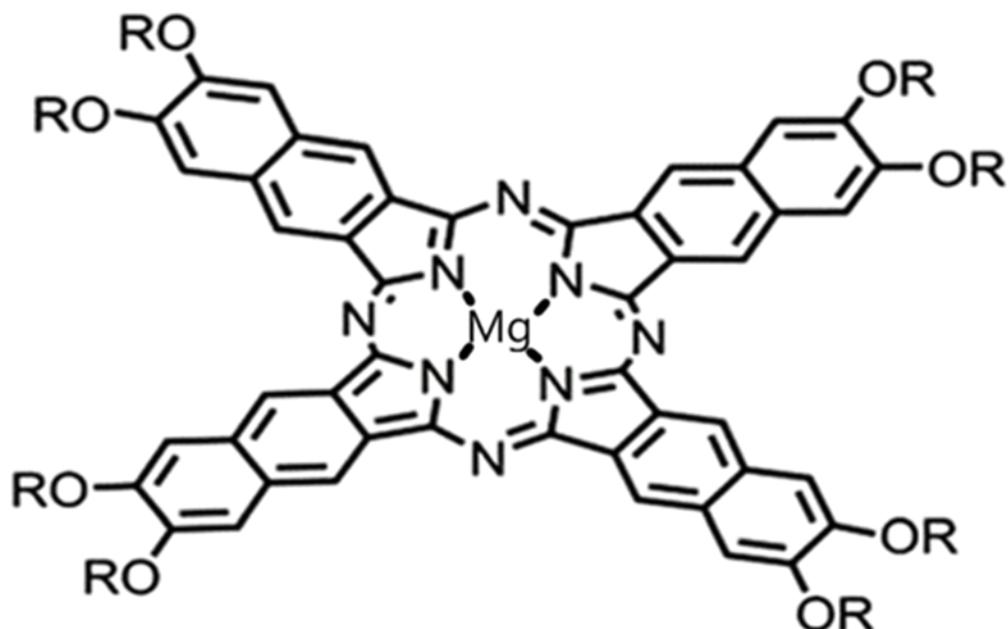


Рисунок 4 – схематическая структура молекулы (NaPh-Mg)

Молекулы Ph-Lu относятся к сэндвичевому типу, в которых центральный ион металла расположен между двумя органическими лигандами (Рис. 5). Линейные размеры лиганда по порядку величины отвечают размерам молекулы NaPh-Mg, расстояние между двумя лигандами в молекуле может достаточно сильно варьироваться. Для фотоэлектрических измерения формировались пленки толщиной 0,2 мкм.

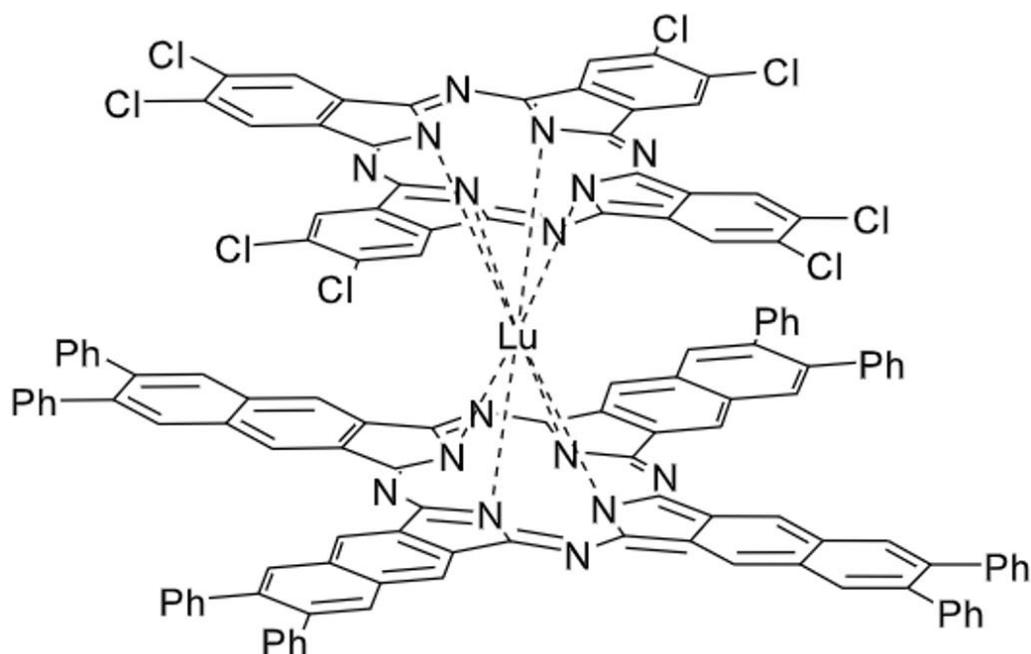


Рисунок 5 – схематическая структура молекулы (Ph-Lu)

## 2.2 Методика эксперимента

В работе представлены результаты по спектральным зависимостям оптического поглощения для растворов и плёнок Ph-Lu и NaPh-Mg; фотоэлектрическим и температурным зависимостям проводимости для плёнок Ph-Lu, а также измерения проводимости на постоянном и переменном токе для NaPh-Mg. Оптические и фотоэлектрические измерения проводились в атмосфере постоянного состава при 300К. Температурные зависимости проводимости были получены в атмосфере паров гелия. Работа экспериментальных установок была автоматизирована с помощью программного обеспечения, написанного в среде LabView.

Спектральные зависимости поглощения для растворов и плёнок Ph-Lu и NaPh-Mg были получены в диапазоне 300-900 нм при помощи спектрометра Avantes AvaSpec-2048.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) в темновых условиях для Ph-Lu и NaPh-Mg были получены с помощью прибора Kietley 2612. Развёртка ВАХ по напряжению была симметрична относительно нуля. Регистрация ВАХ

проводилась после нескольких циклов полной развёртки ВАХ, что отвечало выходу системы в квазистационарное состояние.

Фотоэлектрические данные были получены в условиях экранировки фонового излучения на постоянном (Kietley 2612) и переменном токе (QuadTech 1920 Precision LCR Meter) для пленок Ph-Lu и NaPh-Mg. Для подсветки использовалась лампа белого света с известным спектром (Рис. 6), монохроматор МДР-206 и оптический фильтр. Перед проведением измерений образец подсвечивался на заданной длине волны в течении времени, достаточного для выхода на квазистационарное состояние.

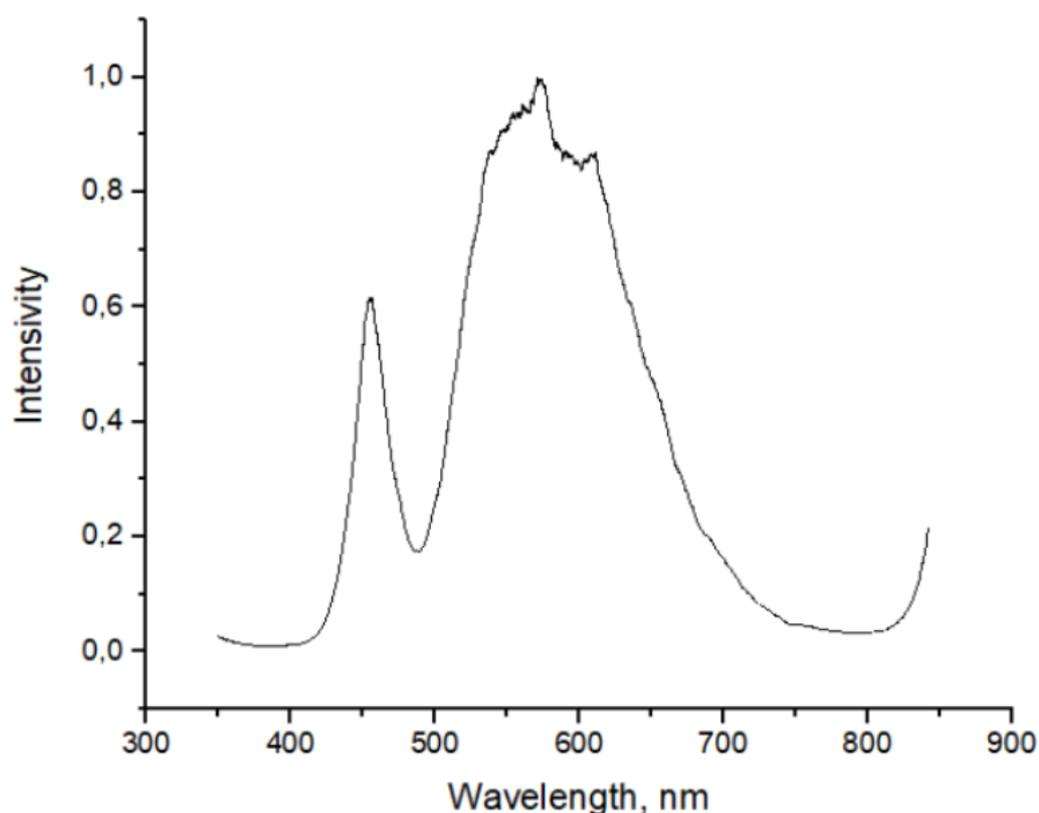


Рисунок 6 – спектр интенсивности лампы

Температурная эволюция проводимости системы была исследована для пленок Ph-Lu в темновых условиях в интервале 200 – 320 К. Для набора температур из этого интервала были получены ВАХ. Для проведения вольт-амперных измерений образец стабилизировался при фиксированной

температуре в течение времени, необходимого для достижения квазиравновесия. Для измерения температурных зависимостей образец помещался в универсальную измерительную камеру (Рис. 7), конструкция которой предполагает проведение исследований транспортных и фотоэлектрических свойств образцов вплоть до гелиевых температур.

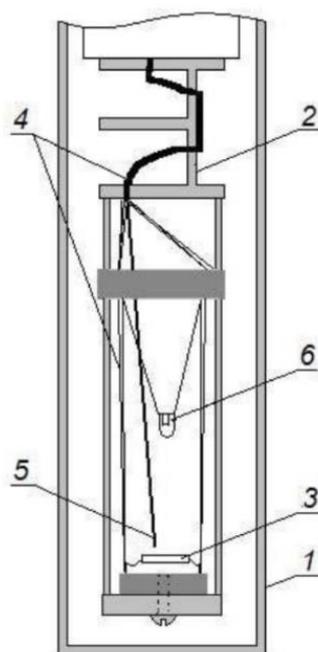


Рисунок 7 - измерительная камера для температурных измерений

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, наполнялась газообразным гелием, 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 0.5 К при температурах выше 70 К. Данные передавались через интерфейс RS232 на управляющий

установкой компьютер. Перед проведением эксперимента выполнялась стандартная процедура калибровки измерителя в условиях замкнутых и разомкнутых контактов измерительной ячейки. Для проведения измерений использовались приборы Kietley 2612, Kietley 2000 и программное обеспечение, созданное в среде LabView.

## Глава 3. Экспериментальные результаты

### 3.1. Образцы на основе Ph-Lu

Характерные спектры оптического поглощения для раствора и плёнок Ph-Lu представлены на рис. 8. При переходе от раствора к плёнке положение локальных максимумов поглощения воспроизводится хорошо. Относительная интенсивность некоторых локальных максимумов (в области 650 – 720 нм) в плёнке оказывается меньше по сравнению с раствором.

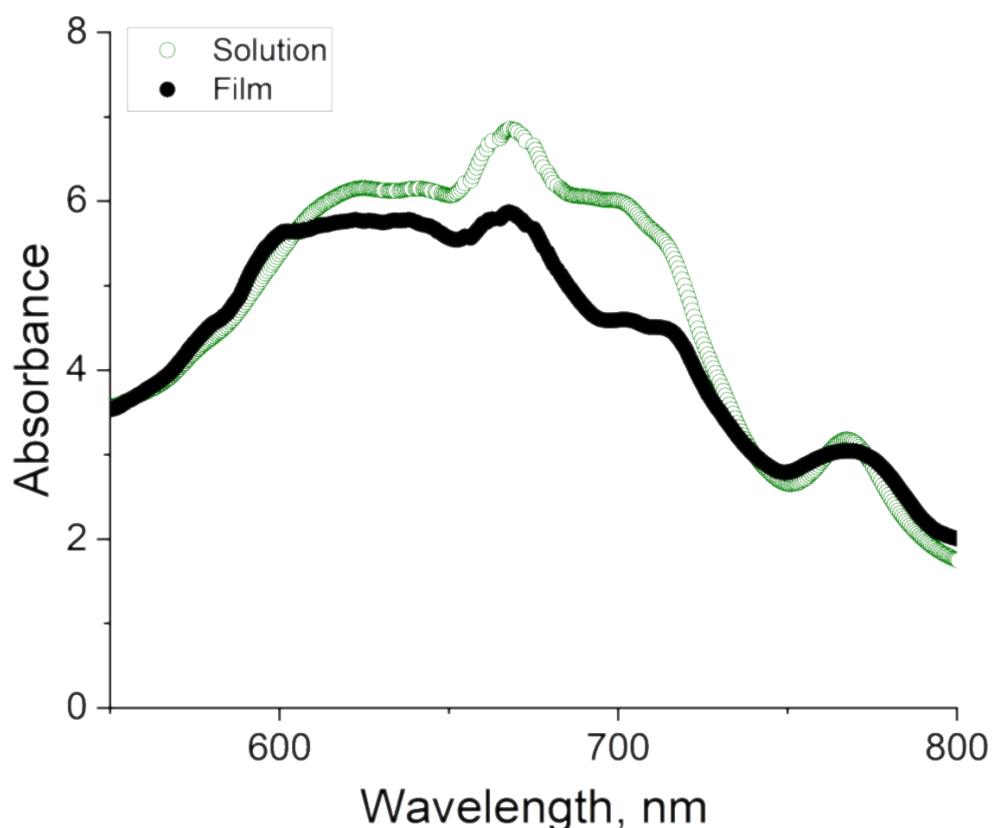


Рисунок 8 - характерные спектры оптического поглощения для раствора и плёнок

Для дальнейшей работы в условиях подсветки были выбраны длины волн 665 нм и 765 нм. Выбор обусловлен численными расчётами локализации фотовозбуждённых носителей заряда для изолированной молекулы известными из литературы [7]. Согласно литературным данным, подсветка на

длинах волн 665 и 765 нм приводит к формированию на периферии молекулы объемного отрицательного и положительного заряда соответственно. Эти объемные заряды локализованы вблизи области формирования проводящих нанонитей.

Наличие эффекта резистивных переключений во всех образцах было подтверждено данными ВАХ (Рис. 9). Наблюдается проводящее ( $R_{on}=25,8\pm 0.2$  Ом) и непроводящие состояния ( $R_{off} > 1$  Гом). Переключение из непроводящего состояния происходит при напряжениях  $U_c$  порядка  $1E-4$ В. Дальнейшее исследование плёнок Ph-Lu проводилось для стабильно проводящего состояния на напряжениях  $U \gg U_c$ .

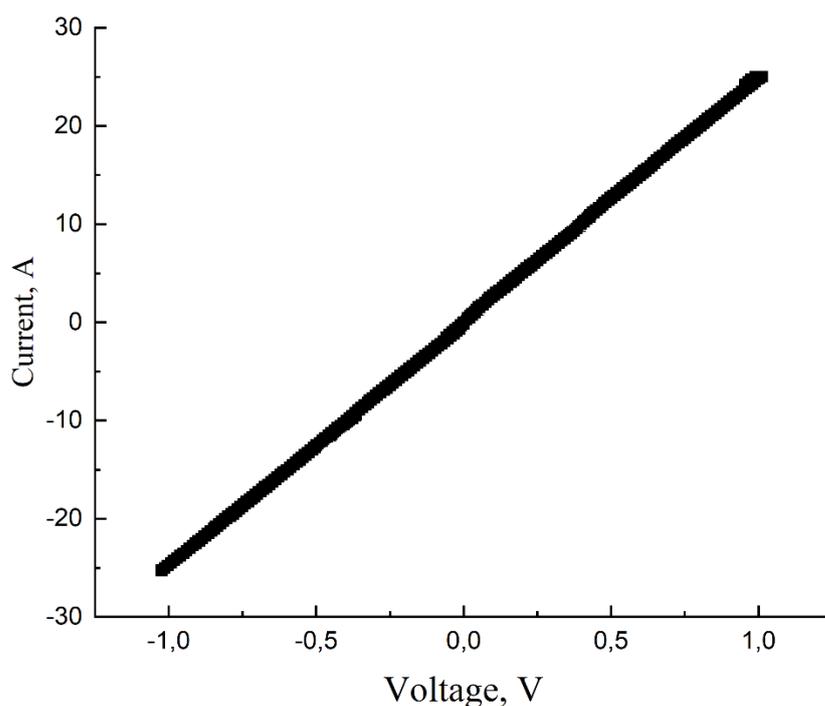


Рисунок 9 - типичная ВАХ пленок Ph-Lu в темновых условиях

Было исследовано влияние внешней подсветки на электросопротивление в проводящем состоянии при 300К на постоянном токе. В темновых условиях электросопротивление составляло 25,8 Ом. Подсветка на длине волны 665 нм приводит к уменьшению электросопротивления до 25,5 Ом, на 765 нм к

увеличению до 27,5 Ом. Погрешность всех значений электросопротивления не превышала 0,2 Ом, что на порядок меньше изменения сопротивления за счёт подсветки.

Для плёнок Ph-Lu были получены частотные зависимости фотопроводимости для проводящего состояния при 300К. Подаваемое на образец напряжение менялось по закону  $U = 0,5 + 0,3 \cdot \sin(\omega t)$  В. Минимальное переменное напряжение составляло  $0,2 \text{ В} \gg U_c \sim 1 \text{ Е-}4 \text{ В}$ .

Активное сопротивление  $Z'$  (Рис. 10) демонстрирует слабую зависимость от частоты с незначительным монотонным ростом. Подсветка на разных длинах волн  $\lambda$  приводит как к увеличению ( $\lambda = 765 \text{ нм}$ ), так и к уменьшению ( $\lambda = 665 \text{ нм}$ ) электросопротивления.

Реактивное сопротивление  $Z''$  (Рис. 11) демонстрирует линейную зависимость от частоты и нечувствительность к наличию подсветки и её длине волны. Линейная частотная зависимость отвечает индуктивности измерительной схемы ( $L = 9,505 \pm 0,007 \text{ Е-}6 \text{ Гн}$ ).

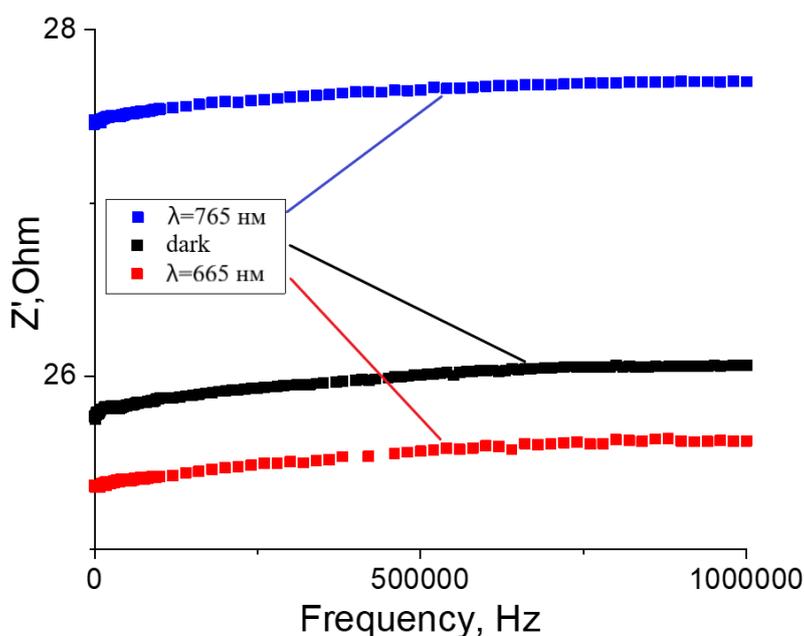


Рисунок 10 – Частотные зависимости активного сопротивления  $Z'$  пленке Ph-Li в темновых условиях и при подсветке. Длина волны подсветки  $\lambda$  указана на рисунке.

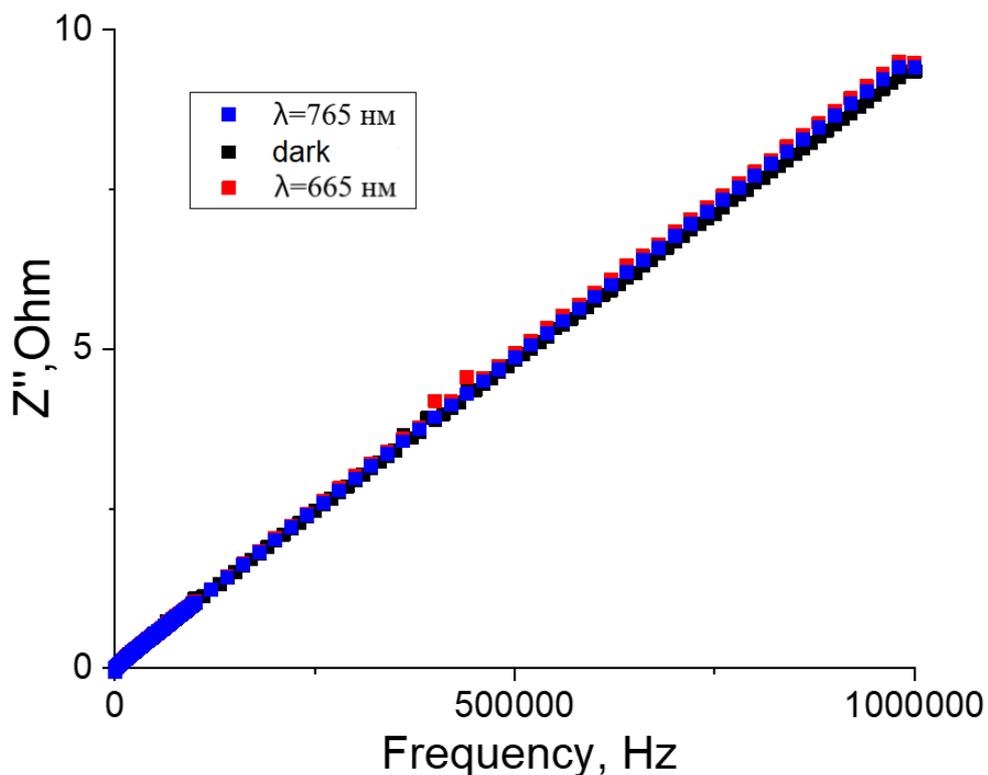


Рисунок 11 – Частотные зависимости реактивного сопротивления  $Z''$  пленке Ph-Li в темновых условиях и при подсветке. Длина волны подсветки  $\lambda$  указана на рисунке.

Для плёнок Ph-Li исследовано влияние температуры на проводящее состояние. Варьирование температуры в диапазоне 200 – 320К не приводило к качественному изменению ВАХ. Наблюдалось монотонное уменьшение электросопротивления с понижением температуры (Рис. 12).

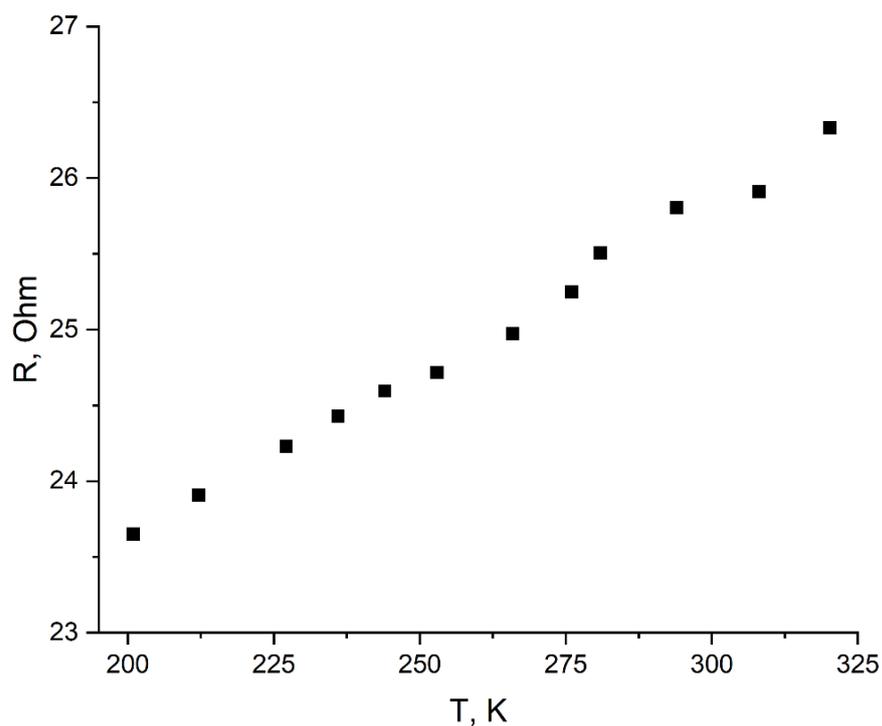


Рисунок 12 – зависимость сопротивления проводящего состояния для пленки Ph-Lu от температуры

### 3.2. Образцы на основе Ph-Mg

Характерные спектры оптического поглощения для раствора и плёнок Ph-Mg представлены на рис. 13. Поглощение для пленок различной толщины различается по интенсивности, но не демонстрирует существенных различий в форме и положении локальных максимумов. Переход раствор-пленка сопровождается снижением интенсивности в диапазоне 550–800 нм, но положение локальных максимумов поглощения воспроизводится хорошо.

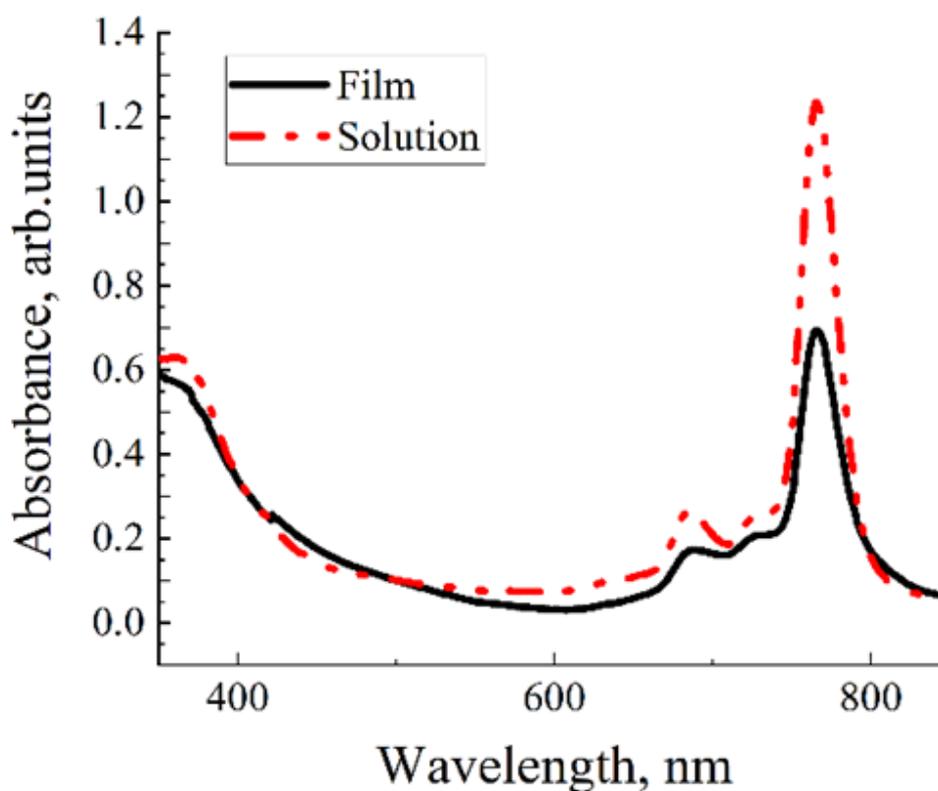


Рисунок 13 - Оптическое поглощение раствора NaPh-Mg (пунктирная линия) и пленки NaPh-Mg толщиной 1,0 мкм (сплошная линия).

Наличие эффекта резистивных переключений во всех образцах было подтверждено данными ВАХ (рис. 14). Наблюдается проводящее ( $R_{on}$  составляет 11,4 9,1, 6,4 Ом для пленок толщиной 1,5, 1,0 и 0,2 мкм соответственно) и непроводящие состояния ( $R_{off} > 1$  Гом).

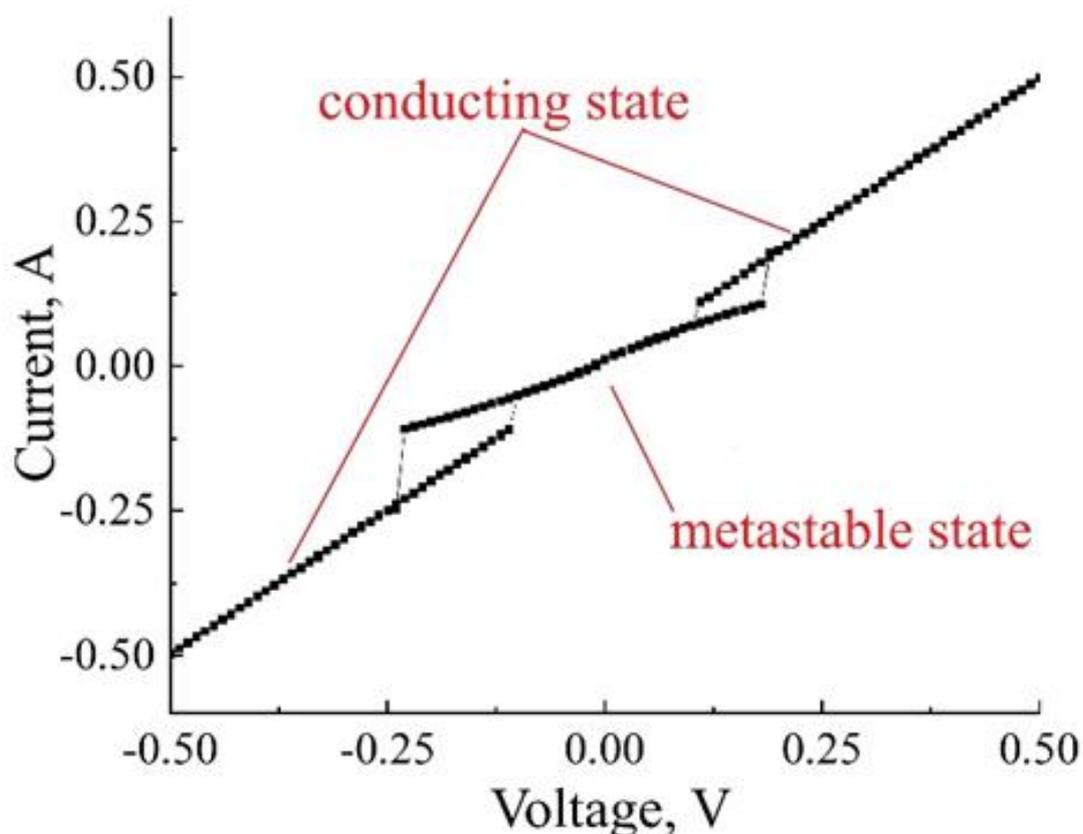


Рисунок 14 - Типичная ВАХ пленок NaPh-Mg. График соответствует пленке толщиной 0,2 мкм.

Помимо проводящего и непроводящего, для пленок NaPh-Mg может наблюдаться также набор метастабильных состояний. По сравнению с проводящим, метастабильные состояния характеризуются повышенным электрическим сопротивлением и появлением (или увеличением) емкости [8].

В режиме постоянного тока с напряжением  $U > 0,3$  В все пленки находились в стабильном проводящем состоянии. Эксперименты в режиме переменного тока проводились при  $U = 1,0 + 0,5 \sin(\omega t)$ , что соответствовало диапазону напряжений [0,5–1,5] В.

В режиме переменного тока стабильность проводящего состояния сохранялась только в низкочастотном диапазоне (3000, 500, 300 Гц для пленок толщиной 1,5, 1,0 и 0,2 мкм соответственно). В этом диапазоне частот проводящее состояние характеризовалось активным сопротивлением  $Z'$

(равным сопротивлению пленки в режиме постоянного тока) и реактивным сопротивлением  $Z''$  ( $Z'' \ll Z'$ ). На более высоких частотах наблюдались два разных поведения (МІ и МІІ). И то, и другое может происходить одновременно, при этом МІ происходит на более низких частотах. Доминирование специфического поведения можно было усилить, изменяя соотношение  $I/U$  в пленке, что достигалось использованием различного набора нагрузочных сопротивлений (вставки на рис. 15, 16).

МІ (рис. 15) характеризовался спонтанным обратимым переходом системы в состояние с повышенным активным сопротивлением  $Z'$ . С увеличением частоты сопротивление при спонтанном переходе уменьшается и приближается к сопротивлению проводящего состояния.

МІІ (рис. 16) характеризовался снижением активного сопротивления  $Z'$  до значений ниже проводящего состояния в диапазоне частот 3,7 – 4 кГц.

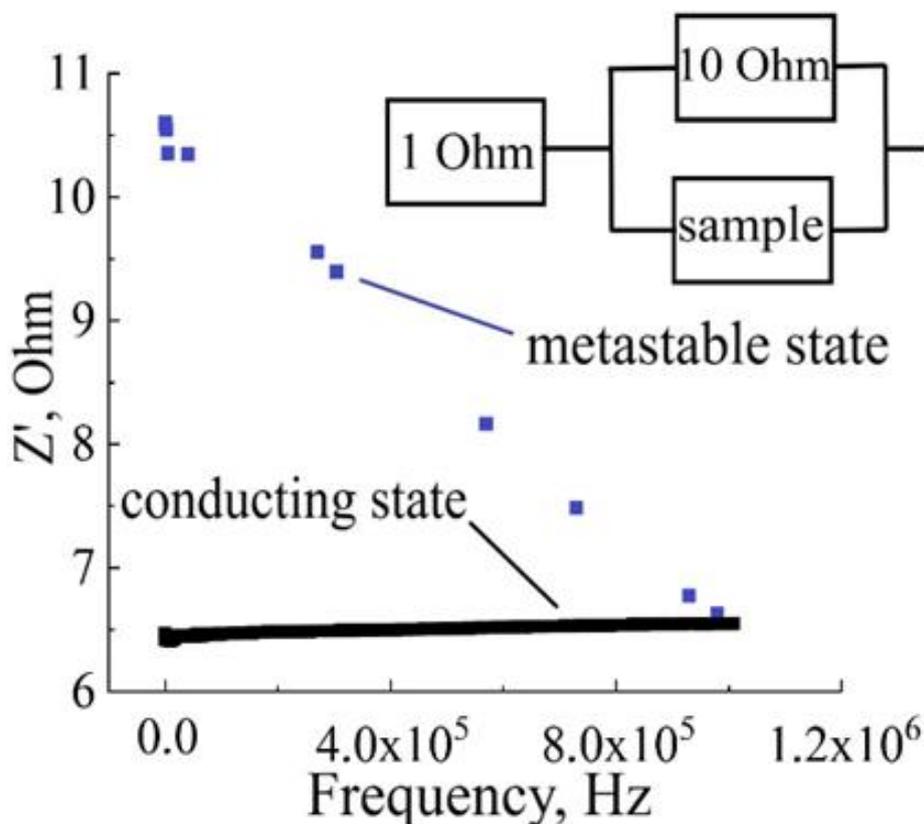


Рисунок 15 - Частотная зависимость активного сопротивления  $Z'$  от в пленке NaPh-Mg толщиной 1,5 мкм в диапазоне частот 0 – 1 МГц. На вставке схематично показано подключение нагрузочных резисторов.

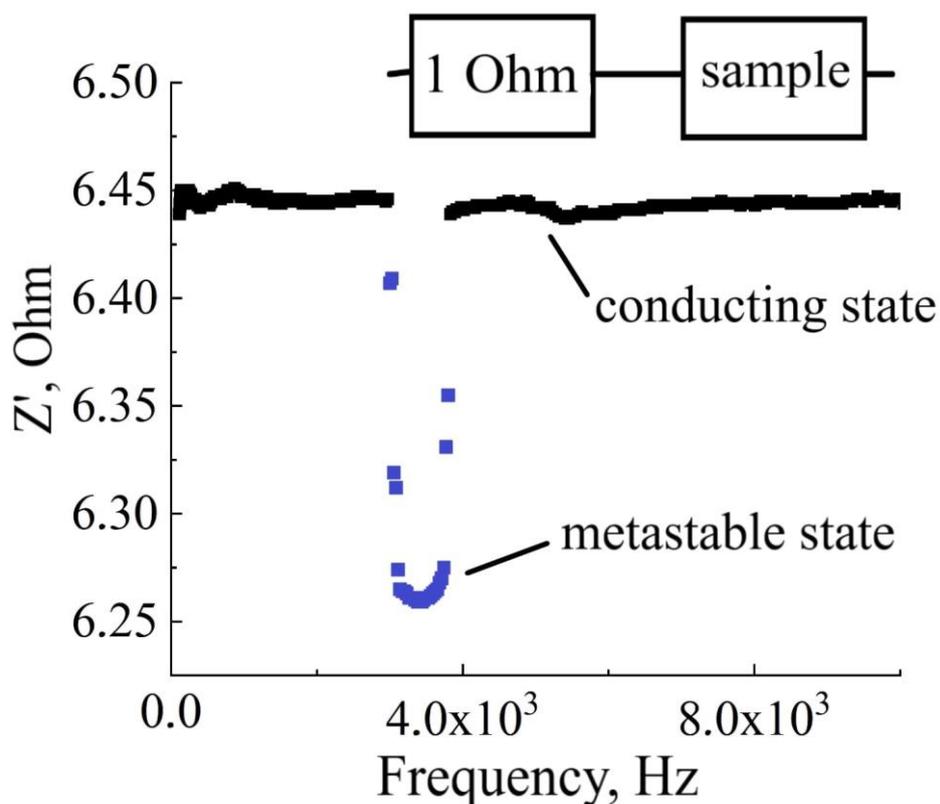


Рисунок 16 - Частотная зависимость активного сопротивления  $Z'$  в пленке NaPh-Mg толщиной 1,5 мкм в диапазоне частот 0 – 10 КГц. На вставке схематично показано подключение нагрузочных резисторов.

При этом, можно не только наблюдать MI и MII одновременно, но и видеть несколько конфигураций каждого из состояний MI и MII (синяя и красная кривые на рис. 17).

На рис. 17 для активной части сопротивления  $Z'$  для состояний MI и MII (закрытые и открытые символы соответственно) наблюдается 2 конфигурации (синяя и красная кривые). Кривые с сильным наклоном в области меньших частот отвечают состоянию MI, более пологие кривые в области больших частот - состоянию MII. Наблюдаются самопроизвольные переключения системы между проводящим состоянием и MI (0-4000 Гц),

проводящим состоянием и МП (4000-5000 Гц), МІ и МП (3000-4000 Гц), так и между конфигурациями в одном состоянии.

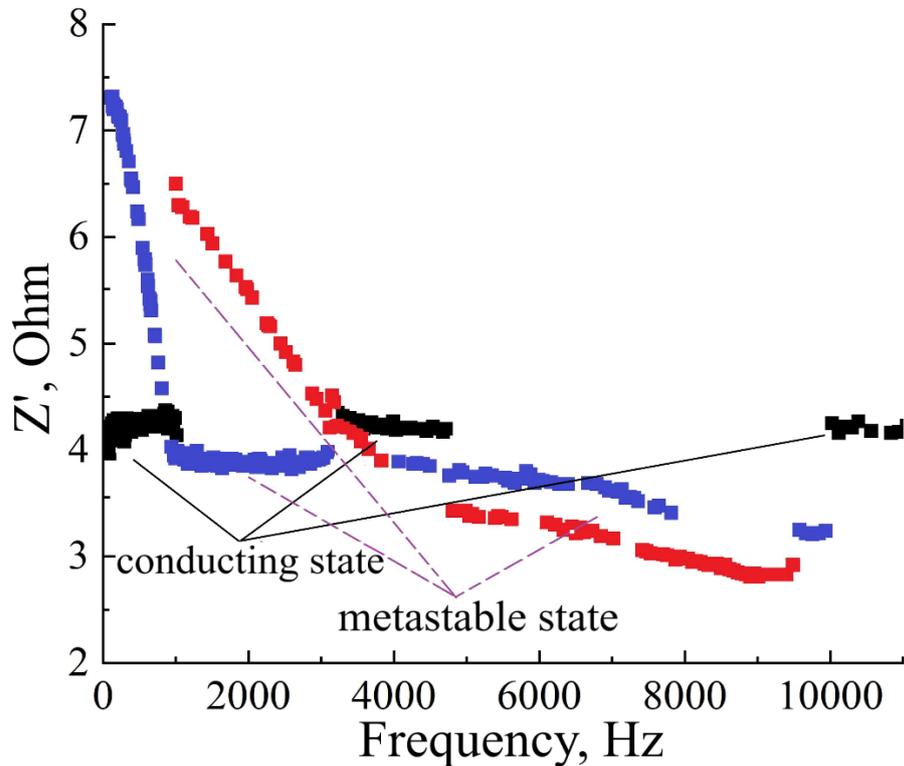


Рисунок 17. Частотная зависимость активного сопротивления  $Z'$  в пленке толщиной 1,0 мкм.

На рис. 18 для реактивной части сопротивления  $Z''$  не наблюдается какого-либо различия между конфигурациями. Кривая имеет немонотонную зависимость с локальным минимумом в области 3000 Гц. В диапазоне 0-3000 Гц наблюдается монотонное смещение значений  $Z''$  в отрицательную область. В диапазоне 3000-10000 Гц – монотонный рост. Существенный разброс точек на графике связан с малостью значений  $Z''$ .

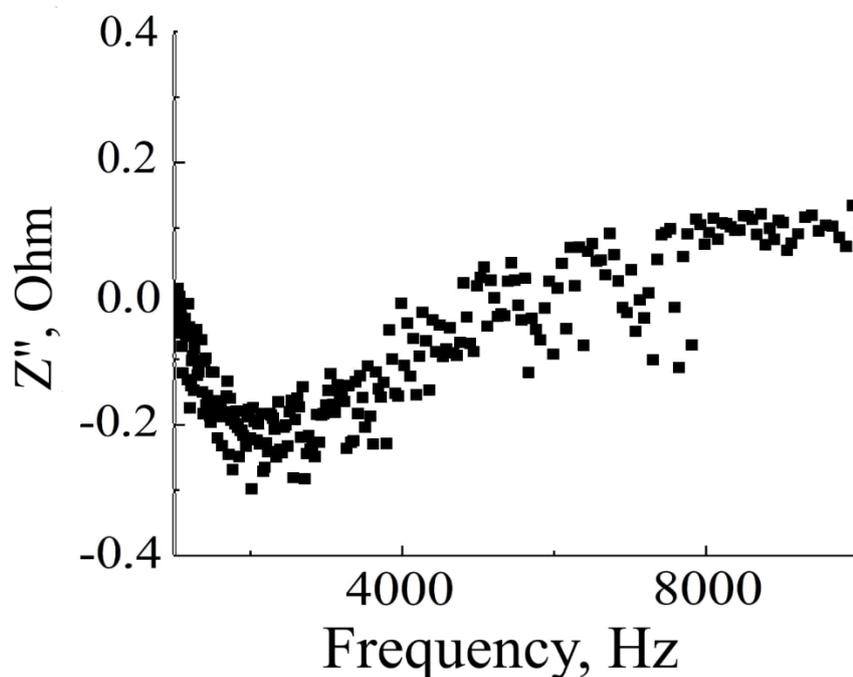


Рисунок 18. Частотная зависимость реактивного сопротивления  $Z''$  для той же пленки.

В каждой из плёнок можно не только наблюдать МI и МII одновременно, но и видеть несколько конфигураций каждого из состояний МI и МII (рис. 17). На вставке представлена зависимость реактивной части сопротивления  $Z''$  от частоты внешнего электрического поля. Величина  $Z''$  находится в области отрицательных значений. Сначала  $Z''$  монотонно убывает с ростом частоты внешнего электрического поля. При значениях частоты свыше 2000 Гц  $Z''$  монотонно возрастает. В то время как  $Z'$  переключается между поведением МI и МII с ростом частоты,  $Z''$  меняется не сильно.

## Глава 4. Обсуждение результатов

Сопоставляя спектры оптического поглощения растворов Ph-Lu (рис. 6) и NaPh-Mg (рис. 11) с литературными данными [9], можно утверждать, что в растворах не наблюдается существенной агрегации и сольватации. Соответствие положения локальных максимумов оптического поглощения в спектрах для растворов и пленок (рис. 6, 11) позволяет утверждать, что взаимное положение уровней энергии для молекул в плёнках отвечает ему же в растворах. Изменение интенсивности пиков поглощения в плёнках относительно раствора можно связать с незначительной деформацией самих молекул, влияющей на вероятность оптических переходов. Переход раствор-пленка для всех образцов сопровождается изменением интенсивности пиков оптического поглощения, при этом, для Ph-Lu и NaPh-Mg эти изменения имеют различную причину.

В пленках Ph-Lu (рис. 8) в диапазоне длин волн 500 - 600 и 750 - 800 нм при переходе раствор-пленка интенсивность оптического поглощения остается неизменной. Согласно литературным данным по численному моделированию энергетических уровней [9], данным спектральным диапазонам отвечают переходы, связанные с локализацией электронов состояний как на периферии, так и в центральной части молекулы. Неизменность положений и относительной интенсивности пиков оптического поглощения при переходе раствор-пленка указывает на отсутствие сколь-либо значимых деформаций в лигандах молекулы Ph-Lu. В таком случае уменьшение интенсивности поглощения в пленках в диапазоне 600 – 750 нм можно соотнести с разрушением состояний, связанных с делокализацией носителей заряда сразу по двум лигандам [9, 19]. Согласно [19], делокализованное состояние возникает в молекуле при условии высокой симметрии. Для центральной части молекулы Ph-Lu (рис. 5) имеет место зеркальная симметрия относительно плоскости, содержащей ион металла и

ориентированной параллельной плоскостям лигандов (рис. 19). Разрушение высокосимметричного состояния может происходить за счет наклона плоскости одного лиганда относительно плоскости другого, поворота одного лиганда относительно оси, проходящей через ион металла и перпендикулярной плоскостям лигандом или за счет смещения лиганда в его плоскости в сторону.

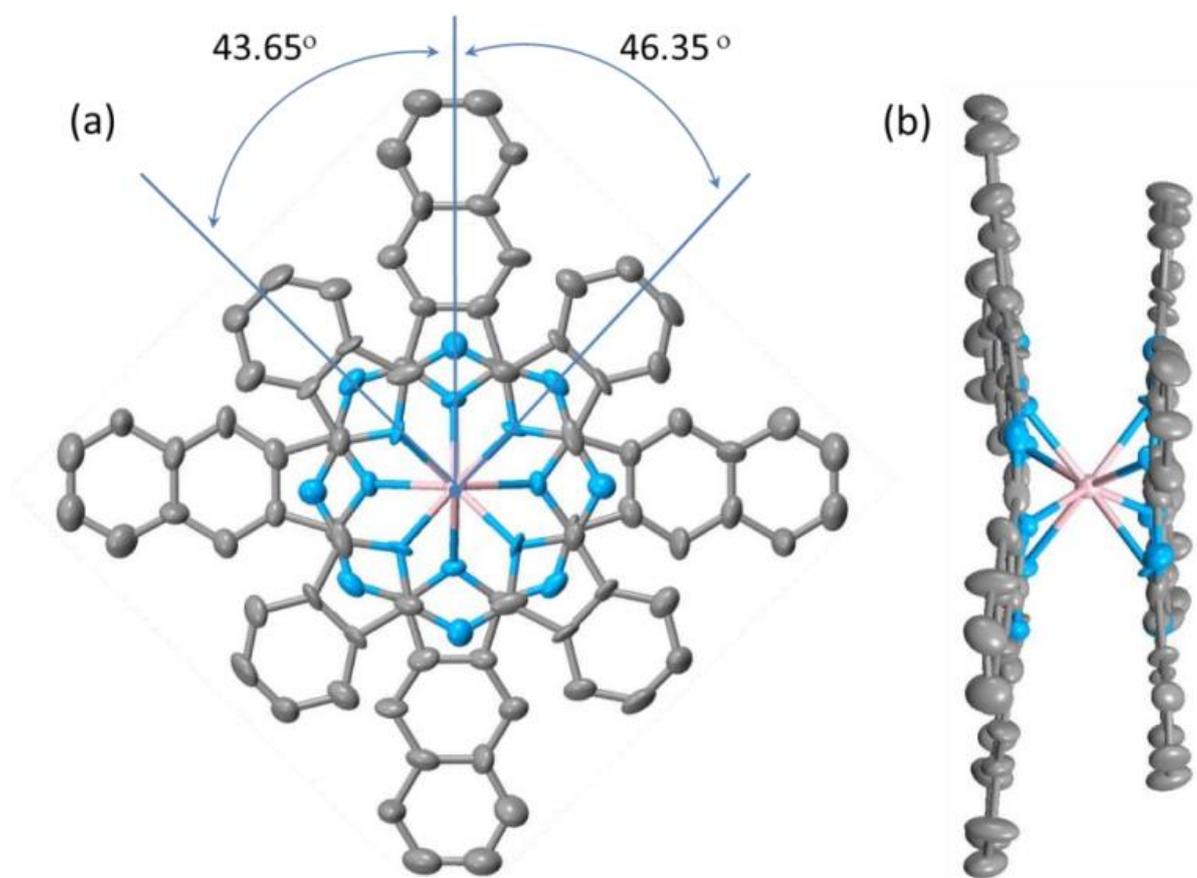


Рисунок 19. Схематическое изображение конфигурации молекулы (а).

Синим отмечена высокосимметричная часть(б) [9].

В пленках NaPh-Mg (рис. 13) при переходе раствор-пленка интенсивность оптического поглощения уменьшается, однако положения локальных максимумов воспроизводятся очень хорошо. Такое поведение указывает на деформацию в молекуле, но нарушается не положение уровней по энергии, а, скорее, локализация электронных и дырочных состояний, из-за чего

интенсивность поглощения падает. При этом, так как положения пиков оптического поглощения не смещаются по длине волны, то деформацию самой молекулы можно считать малой.

Таким образом, как для молекул Ph-Lu, так и для NaPh-Mg наблюдаемые деформации при переходе раствор-пленка можно считать малыми. Для молекул в пленках применимы данные численного моделирования для изолированных молекул.

Для плёнок Ph-Lu (Рис. 9) и NaPh-Mg (Рис. 14) подтверждено наличие резистивных переключений. Критические напряжения  $U_c$  для нахождения системы в устойчивом проводящем состоянии составили  $1E-4V$  и  $0,3V$  для пленок Ph-Lu и NaPh-Mg соответственно. Критические напряжения  $U_c$  для нахождения системы в устойчивом проводящем состоянии составили  $1E-4V$  и  $0,3V$  для пленок Ph-Lu и NaPh-Mg соответственно. Из литературы [11] известно, что в подобных структурах резистивные переключения реализуются за счёт образования металлических нанонитей. Для пленок Ph-Lu получена температурная зависимость проводимости (рис. 12), которая отвечает металлу и подтверждает наличие металлических нитей в структуре.

В работе проводилось детальное исследование влияния внешнего воздействия на проводимость в пленках. Для пленок Ph-Lu исследовалось поведение проводящего состояния. Рабочие напряжения  $U$  выбирались на несколько порядков больше критических  $U_c$ . Для пленок NaPh-Mg исследовалась стабильность проводящего состояния. Рабочие напряжения  $U$  выбирались немного больше критических  $U_c$ .

Для пленок Ph-Lu подсветка на разных длинах волн приводит к существенному изменению электросопротивления (Рис. 8). Схожее поведение наблюдалось и в предыдущих работах [10]. Проводящие нанонити, состоят из положительно заряженных ионов серебра, инжесктированных в плёнку, соответственно, необходимо учитывать взаимодействие этих ионов с зарядами

на органических молекулах. В темновых условиях сопротивление пленки составляет 25,8 Ом. Из литературы [9] известно, что подсветка на 665 и 765 нм приводит к формированию объемных отрицательных зарядов на периферии и в центральной части молекулы соответственно. Положительный объемный заряд на периферии молекул уменьшает область, в которой могут устойчиво существовать нанонити. Уменьшение объемной плотности нанонитей приводит к повышению электросопротивления до 27,5 Ом. С другой стороны, наличие отрицательных зарядов на периферии приводит к увеличению области локализации нанонитей и уменьшению электросопротивления до 25,5 Ом.

В переменном электрическом поле активное сопротивление  $Z'$  пленок Ph-Li почти не зависит от частоты (рис. 10). Подсветка на разных длинах волн приводит к изменению величины электросопротивления, но не характеру частотной зависимости. Различие в величине сопротивления при разных длинах волн внешней подсветки нельзя связать только с термическим разогревом. Малое изменение сопротивления в температурных измерениях (рис. 10) позволяет утверждать, что влияние термического разогрева и термоэлектрического эффекта не вносят определяющий вклад в проводимость структуры.

В переменном электрическом поле реактивное сопротивление пленок Ph-Li отвечает емкостной частотной зависимости и нечувствительно к наличию подсветки (рис. 9). Из этого можно сделать вывод о неизменности степени средней фрагментрированности нитей. Схожесть зависимости действительной части и идентичность мнимой говорит об одном и том же механизме проводимости при подсветке на разных длинах волн.

В настоящей работе показано, что при подсветке на длине волны 765 нм происходит разрушения части нанонитей сразу на множество фрагментов. Эти фрагменты уже не дают сколь-либо значимого вклада в проводимость. При

подсветке на длине волны 665 нм происходит формирование дополнительных нанонитей. Степень перекрытия нанонитей в пленке остается неизменной т.е. новые нити формируются в области, где ранее нитей не было. Сформированные нити в среднем имеют ту же степень фрагментированности, что и среднее значение по всей пленке.

В плёнках NaPh-Mg, помимо проводящего и непроводящего было обнаружено несколько метастабильных состояний, между которыми система могла самопроизвольно переключаться (рис. 15, 16). Для метастабильных состояний было выделено два характерных варианта поведения  $Z'$  (MI, MII). Принципиальное отличие между этими состояниями заключалось в величине активной части сопротивления ( $R > R_{on}$  и  $R < R_{on}$  для MI MII соответственно). Оба состояния характеризуются отрицательными значениями  $Z''$  что свидетельствовало о появлении емкостного вклада и подтверждает метастабильную природу состояний с фрагментацией нанонитей [8].

В рамках каждого из состояний MI, MII система могла существовать в нескольких конфигурациях. Эти конфигурации характеризуются различными значениями активного сопротивления  $Z'$  (рис 17), но одинаковыми значениями реактивного сопротивления  $Z''$  (рис 18). Это означает, что метастабильные конфигурации характеризуются одинаковой степенью фрагментации нанонитей (количество разрывов, которые должен пройти электрон, чтобы попасть от одного контакта к другому).

Для объяснения всех наблюдаемых эффектов в плёнках NaPh-Mg была предложена модель «подвижных» фрагментов нанонитей. Стабильность конфигурации нанонити определяется величиной приложенного электрического поля (стабилизирующий фактор) и выделением тепла за счет протекания тока (дестабилизирующий фактор). В переменном электрическом поле тепловая мощность пропорциональна квадрату частоты для низких частот  $\omega$ . При разрыве нанонити фрагменты и отдельные ионы металлов, из

которых состоят нанонити, обладают избыточной тепловой энергией. При наличии достаточного количества энергии они могут мгновенно переформироваться либо сами по себе, либо прикрепившись к неразрывавшейся нанонити. По сравнению с исходной конфигурацией (рис. 20, а) переформирование может приводить как к увеличению (рис. 20, б), так и к уменьшению активного сопротивления (рис. 20, в). Качественное значение сопротивления показано под соответствующими диаграммами.

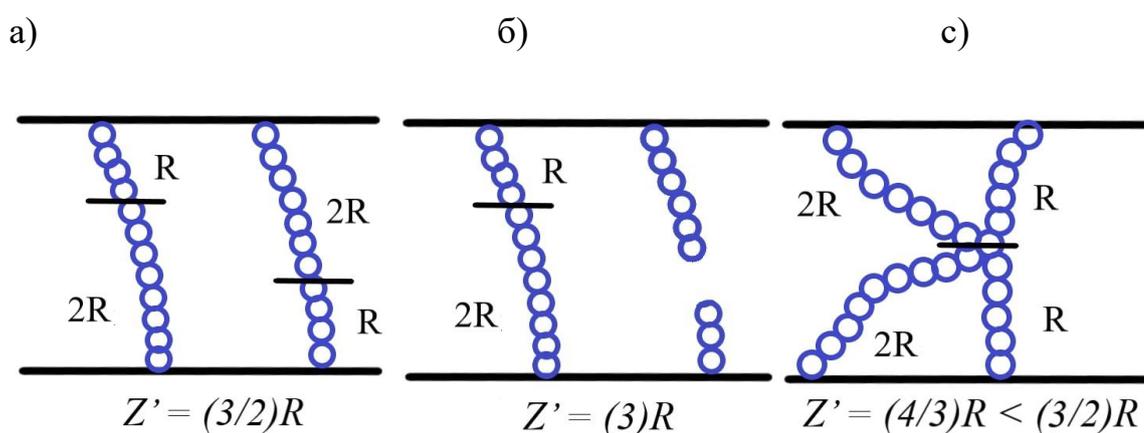


Рисунок 20 - Схематическое изображение реформирования нанонити с изменением активного сопротивления  $Z'$ .

Переход из проводящего состояния в метастабильное с повышенным активным сопротивлением  $Z'$  (рис. 20) может быть связан с фрагментацией нанонитей. Такой процесс всегда сопровождается увеличением емкости и отрицательным влиянием на  $Z''$ , которое обратно пропорционально частоте (рис. 18). Наилучшее приближение ВАХ для метастабильного состояния (рис. 14) достигается при использовании двух параллельных механизмов проводимости, а именно дрейфа (неразрывные нанонити) и активации (разорванные нанонити). По мере увеличения частоты восстановление разорванных нанонитей становится более интенсивным, что приводит к уменьшению  $Z'$ .

После некоторых критических частот ( $\sim 2000$  Гц на рис. 18) степень фрагментации начинает уменьшаться. Это сопровождается последующим

медленным уменьшением активного сопротивления  $Z'$  метастабильного состояния. Такое поведение можно объяснить тем, что разорванные фрагменты нанонитей прикрепляются к неразорванным нанонитям. Разница в активном сопротивлении  $Z'$  для разных конфигураций метастабильного состояния (рис. 17) может быть связана с тем, как фрагменты нанонити прикреплены к общей системе.

Устойчивость новой конфигурации определяется количеством выделяемого тепла от протекания тока и избыточной энергии, которая все еще присутствует в системе после предыдущего разрыва. На высоких частотах уменьшение  $Z'$  вызывает мгновенный перегрев, поэтому метастабильное состояние существовать не может. Это соответствует возврату системы к МІ на высоких частотах ( $>10000$  Гц на рис. 17).

## Заключение

В работе было показано, что в растворах Ph-Lu (рис. 6) и NaPh-Mg (рис. 11) не наблюдается существенной агрегации и сольватации. Сопоставление спектров поглощения растворов как для молекул Ph-Lu, так и для NaPh-Mg позволяет считать деформации молекул при переходе раствор-пленка малыми. Таким образом, для молекул в пленках применимы данные численного моделирования для изолированных молекул.

Показано, что в плёнках Ph-Lu и NaPh-Mg с серебряными нанонитями наблюдаются резистивные переключения с сопротивлениями проводящего и непроводящего состояний (рис. 8). В зависимости от конфигурации нанонитей можно выделить 3 основных возможных состояния системы: проводящее (нанонити целы), метастабильное (некоторые из нанонитей разорваны) и непроводящее (все нанонити разорваны). Переключение между состояниями полностью обратимо. В режиме постоянного тока состояние системы определяется величиной приложенного электрического поля и величиной протекающего тока.

На основе данных по пленкам Ph-Lu показано, что величина электросопротивления может как расти, так и снижаться в зависимости от длины волны подсветки. Эффект объясняется в рамках модели [10], согласно которой основным фактором является область локализации фотовозбуждённых носителей заряда в органических молекулах.

Для описания изменения конфигурации сети нанонитей при подсветке в настоящей работе была предложена следующая модель. Формирование положительного объёмного заряда на границе области формирования нанонитей приводит к разрыву части нанонитей, лежащих вблизи молекул. Количество разрывов велико, и проводимость по фрагментам нанонитей не является сколь-нибудь значимой. Формирование отрицательного объёмного заряда приводит к устойчивому формированию дополнительных нанонитей.

Взаимное перекрытие сети нанонитей не возрастает, новые нанонити возникают в области между существующими нанонитями и органическими молекулами. В обоих случаях ранее существовавшие в системе нанонити не претерпевают каких-либо изменений.

На основе данных по пленкам NaPh–Mg показано, что электрическое поле переменного тока может вызвать разрушение проводящего состояния. Для описания наблюдаемых эффектов в настоящей работе была предложена модель частотно-зависимого тепловыделения и подвижных каналов. Разорванные нанонити могут существовать независимо, внося активационный вклад в общую проводимость. Но в определенном диапазоне частот разорванные фрагменты прикрепляются к целым нанонитям, снижая общее сопротивление системы. Нижняя частота этого диапазона определяется условием достаточной энергии для обеспечения подвижности фрагмента при первоначальном разрыве нанонити. Верхняя частота диапазона частота определяется способностью системы с пониженным сопротивлением пропускать токи с высоким тепловыделением без разрыва нанонитей на фрагменты.

## Список литературы

1. Yang L., Qingyun Q., Recent advances in organic-based materials for resistive memory applications, *InfoMat.* 2 (2020) 995–1033
2. Fengzhen L., Tingting Z., Resistive Switching Characteristics Improved by Visible-Light Irradiation in a Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>-Based Memory Device, *Nanomaterials* 11 (2021) 1361.
3. Prime D., Paul S., Overview of organic memory devices, *R. Soc. A* 367 (2009) 4141–4157
4. Russo U., Daniele I., Filament Conduction and Reset Mechanism in NiO-Based Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices, *IEEE* 56 (2009)
5. Biswajit D., Madhupriya S., Copper (II) Phthalocyanine (CuPc) Based Optoelectronic Memory Device with Multilevel Resistive Switching for Neuromorphic Application, *Advanced Electronic Materials* 7 (2021) 2001079
6. Dubinina T.V., Maklakov S.S., Photoactive layers for photovoltaics based on near-infrared absorbing aryl-substituted naphthalocyanine complexes: preparation and investigation of properties, *New Journal of Chemistry*, 45 (2021) 14815 – 14821
7. Djurovich P. I., Mayo E., Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors, *Organic Electronics*, 10 (2009) 515–520
8. Kotova M. S., Drozdov K. A., In situ impedance spectroscopy of filament formation by resistive switches in polymerbased structures, *Scientific Reports* 8 (2018) 9080.
9. Katoh K., Yamashita S., Control of the Spin Dynamics of Single-Molecule Magnets by using a Quasi One-Dimensional Arrangement, *Angewandte Chemie International Edition* 57 (2018) 9262

10. Drozdov K., Krylov I., Optimization of parameters of photostimulated resistive switching in phthalocyanine films, *JETP Letters* 11 (2021) 742 – 748
11. Scott J., Bozano L., Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials, *Advanced Materials* 19 (2007) 1452-1463.
12. Gang L., Yu C., Recent Advances in Resistive Switching Materials and Devices: From Memories to Memristors, *Engineered Science* 4 (2018) 4-43
13. Panda D., Sahu P., A Collective Study on Modeling and Simulation of Resistive Random Access Memory, *Nanoscale Research Letters* 13 (2018).
14. Stathopoulos S., Tzouvadaki L., UV induced resistive switching in hybrid polymer metal oxide memristors, *Nature Scientific Reports* 10 (2020) 21130
15. Ielmini D., Resistive switching memories based on metal oxides: Mechanisms, reliability and scaling, *Semiconductor Science Technology* 31 (2016) 063002
16. Song M., Kwon K., Electro-Forming and Electro-Breaking of Nanoscale Ag Filaments for Conductive-Bridging Random-Access Memory Cell using Ag-Doped Polymer-Electrolyte between Pt Electrodes, *Scientific Reports* 7 (2017) 3065
17. Drozdov K., Krylov I., Evolution of Electron Transport under Resistive Switching in Porphyrazine Films, *Physics and engineering of semiconductors* 55 (2021) 296–300
18. Dubinina T., Kosov A., Heteroleptic naphthalo-phthalocyaninates of lutetium: synthesis and spectral and conductivity properties, *Dalton Trans* 44 (2015) 7973
19. Ishikawa N., Ohno O., Hole delocalization in naphthalocyaninatophthalocyaninatolutetium (III), *Chemical Physics Letters* 180 (1991) 51
20. I. Valov, R. Waser, J., Electrochemical metallization memories - Fundamentals, applications, prospects, *Nanotechnology* 22 (2011) 254003

21. Ambrogio S., Balatti S., Impact of the mechanical stress on switching characteristics of electrochemical resistive memory, *Advanced Materials* 26 (2014) 3885
22. Simone G., Matthew J., Organic Photodetectors and their Application in Large and Flexible Image Sensors: The Role of Dark Current, *Advanced Functional Materials* 30 (2020) 1904205
23. Ungureanu M, Zazpe R., A Light-Controlled Resistive Switching Memory, *Advanced Materials* 24 (2012) 2496–2500
24. Nau S, Wolf C., Organic Non-Volatile Resistive Photo-Switches for Flexible Image Detector Arrays, *Advanced Materials* 27 (2014) 1048-52
25. Dubinina, T., Paramonova K., Novel near-IR absorbing phenyl-substituted phthalo- and naphthalocyanine complexes of lanthanide(III): synthesis and spectral and electrochemical properties, *Dalton Trans.* 43 (2014) 2799 -809
26. Andrew M., Shuming N., Semiconductor Nanocrystals: Structures, Properties, and Band Gap Engineering, *Acc Chem Res.* 43(2) (2010) 190-200
27. Cho B., Song S., Organic Resistive Memory Devices: Performance Enhancement, Integration, and Advanced Architectures, *Advanced Functional Materials* 15 (2011)
28. Zhong T., Qin Y., Resistive Switching Characteristics Improved by Visible-Light Irradiation in a Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub>-Based Memory Device, *Nanomaterials (Basel)* 11 (2021) 1361
29. Dutta M., Ginnaram S., Cu filament based resistive switching and oxidationreduction through dopamine sensing in novel Cu/MoS<sub>2</sub>/TiN structure, *IEEE International Memory Workshop* (2018)