

УДК 539.234

^{1),2)} З.Ю. Готра, ¹⁾ Д.Ю. Волинюк, ¹⁾ Н.В. Костів ¹⁾, П.М. Шпатар ³⁾¹ Національний університет "Львівська політехніка", ² Жешувська політехніка³ Чернівецький національний університет ім. Федьковича

ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВОК ФТАЛОЦІАНІНУ НІКЕЛЮ (NiPc) ДЛЯ ЕЛЕМЕНТІВ ПАМ'ЯТІ

© Готра З.Ю., Волинюк Д.Ю., Костів Н.В., Шпатар П.М., 2012

Z.Yu. Hotra, D.Yu. Volyniuk, N.V. Kostiv, P.M. Shpatar

INVESTIGATION OF NICKEL PHTHALOCYANINE (NiPc) NANOSCALE FILMS FOR MEMORY CELLS

© Hotra Z.Yu., Volyniuk D.Yu., Kostiv N.V., Shpatar P.M., 2012

Наведено результати досліджень термовакuumно напилених тонких плівок органічного напівпровідника фталоціаніну нікелю (NiPc) за різних швидкостей осадження для елементів пам'яті. Проведено рентгеноструктурний аналіз та виявлено морфологічні особливості тонких плівок NiPc. Досліджено вольт-амперні (ВАХ) та імпедансні характеристики структури ITO/NiPc/Al. Виявлено бістабільний характер поведінки структури ITO/NiPc/Al, сформованої із високою швидкістю осадження NiPc.

Ключові слова: фталоціанін нікелю, бістабільність, електронний елемент пам'яті.

In this work presented the results of investigation of nickel phthalocyanine (NiPc) thin films prepared by thermal vacuum deposition with different deposition rate for memory cells. X-Ray diffraction and surface morphology images of NiPc thin films were investigated. It was studied the current-voltage and impedance characteristics of structure ITO/NiPc/Al. Revealed bistable behavior of structure ITO/NiPc/Al fabricated with high deposition rate of NiPc.

Key words: nickel phthalocyanine, bistable, electronic memory cell.

Вступ

Під час дослідження деяких матеріалів органічної електроніки виявлено бістабільний характер поведінки провідності органічних плівок при дії електричного поля, тобто ефект пам'яті, що створює передумови використання їх для створення елементів пам'яті, які є компонентами сучасних комп'ютерів та електронних систем. У разі прикладення напруги, яка перевищує певне порогове значення, відбувається перемикання із стану низької провідності у стан високої провідності. Таке перемикання відбувається за рахунок заповнення міжзернових дефектів, що містяться в функціональній плівці пристрою пам'яті, носіями заряду до порогового значення напруги та їх спустошення при напрузі більшій за порогову. Утворення міжзернових дефектів пов'язане із структурними особливостями матеріалів функціональних тонких плівок в елементах пам'яті, а саме із розмірами зерен плівки [1,2]. Створені елементи пам'яті на основі органічних матеріалів характеризуються швидким перемиканням зі стану низької провідності у стан високої провідності, за рахунок великої рухливості носіїв заряду функціональних плівок. Запис інформації та її зчитування легко здійснюються у разі під'єднання до центрального процесора [3, 4].

Для створення елементів пам'яті часто використовуються структури на основі функціональних плівок металокомплексів фталоціанінів [5, 6]. Ці матеріали характеризуються високою рухливістю носіїв заряду, що забезпечує ефективний перерозподіл струму, високою термо- та хімічною стабільністю [9, 10]. Серед них дослідженими для елементів пам'яті є фталоціанін оксатитану (TiOPc) [7], фталоціанін цинку (ZnPc) [8] та ін. До групи металокомплексів фталоціанінів також належить низькомолекулярний органічний напівпровідник фталоціанін нікелю (NiPc), однак до сьогодні він не досліджений з точки зору застосування його в елементах пам'яті. Функціональні плівки металокомплексів фталоціанінів для органічних елементів пам'яті в основному формують методом термовакуумного напилення. Технологічним режимом напилення (температура випаровування, підкладок, тиск, швидкість осадження тощо) можливо задавати необхідні структурні та електричні властивості тонких плівок. Також відомо, що основним параметром, який впливає на утворення міжзернових дефектів в плівках металокомплексів фталоціанінів, які беруть участь у струмопротіканні в елементах пам'яті, є швидкість осадження [11].

Метою роботи є дослідження впливу швидкості осадження тонких плівок NiPc на бістабільну поведінку провідності та створення на їх основі елементів пам'яті на базі структур ITO/NiPc/Al та дослідження їх вольт-амперних (ВАХ) та імпедансних характеристик.

Експеримент

Досліджувані функціональні плівки NiPc формували методом термовакуумного напилення на монокристалічному кремнії КДБ-10 <111> для рентгеноструктурного аналізу та дослідження морфології, а також на поверхні оптично прозорих електродів ITO (Indium tin oxide) для дослідження бістабільної поведінки провідності у структурі ITO/NiPc/Al (рис. 1) в одному технологічному циклі. Швидкість осадження плівок NiPc задавалась температурою випаровувача в інтервалі 400–450 °С і знаходилась у діапазоні 0,3–1 нм/с. Товщини плівок NiPc становили ≈ 40 нм, плівки фталоціанінів при такій товщині є найбільш впорядковані та мають оптимальну густину [12]. Залишковий тиск у вакуумній камері під час напилення становив $\approx 10^{-5}$ Торр. Другим електродом, який наносився на плівки NiPc, слугувала алюмінієва плівка товщиною 200 нм.

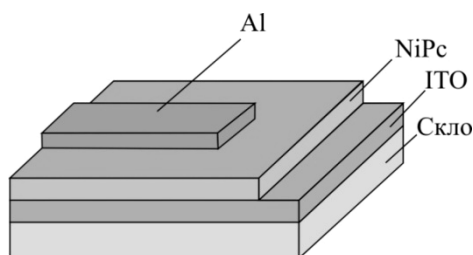


Рис. 1. Схематичне зображення структури ITO/NiPc/Al

Товщини плівок вимірювались за допомогою еліпсометричного методу. Рентгеноструктурний аналіз проводився за допомогою дифрактометра NanoCalc-2000 з використанням монохромного випромінювання Cu-K α ($\lambda=1,54$ Å). Для дослідження морфології плівок використовувався скануючий електронний мікроскоп (SEM) (Hitachi SU-70). Вольт-амперні та імпедансні характеристики досліджувались за допомогою гальваностатичного електронного блока та програмного забезпечення Autolab Software. Для ВАХ використовувався пакет GPES. Вимірювання здійснювалось у діапазоні напруг від -5В до +5В. Для імпедансних характеристик використовувався пакет FRA. Частотний діапазон вимірювання становив 1–10⁶Гц.

Результати

Рентгеноструктурний аналіз плівок NiPc залежно від швидкості їх осадження наведений на рис. 2. Дослідження проводились в крайніх точках швидкості осадження NiPc (0,3 нм/с та 1 нм/с),

тобто при найменшій та найбільшій швидкості в заданому діапазоні. Пік при куті $12,1^\circ$ (рис.2) характерний для тетрагональної структури α поліморфної модифікації NiPc з орієнтацією осі (200) [13]. Із збільшенням швидкості осадження плівки NiPc положення піка не змінюється, що свідчить про однакову кристалічну структуру плівок NiPc, осаджених із різною швидкістю. Проте інтенсивність піка зменшується із збільшенням швидкості осадження плівки NiPc, а півширина піка збільшується. Збільшення півширини піка, ймовірно, можна пояснити за рахунок зменшення розміру зерен плівки NiPc.

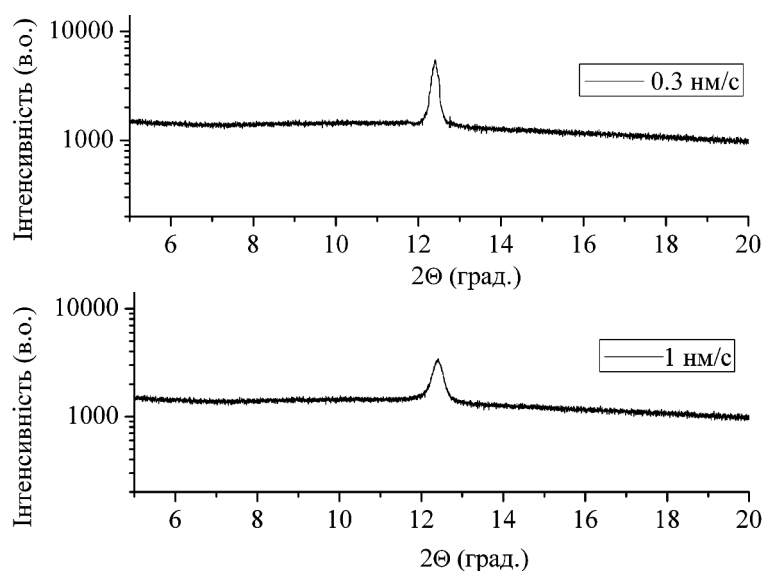


Рис. 2. Рентгеноструктурний аналіз термовакуумно наплених плівок NiPc при швидкості осадження 0,3 нм/с та 1 нм/с

Морфології плівок NiPc за різних швидкостей їх осадження наведені на рис.3. Плівка NiPc являє собою зернисту структуру, причому із збільшення швидкості осадження лінійні розміри зерен плівки NiPc зменшуються, що узгоджується із результатами рентгеноструктурного аналізу плівок NiPc. Подібний характер залежності розмірів зерен плівки від швидкості осадження є притаманний іншим фталоціанінам, зокрема CuPc [14].

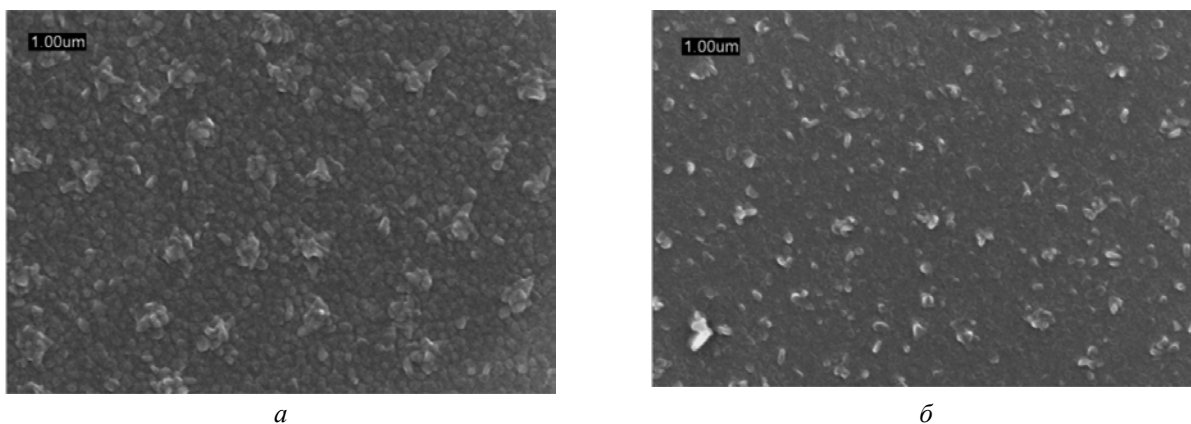


Рис.3. Морфологія поверхні термовакуумно наплених плівок NiPc, отриманих на поверхні монокристалічного кремнію КДБ-10 <111> при низькій (а) та високій (б) швидкостях осадження

Очевидно, що при низьких швидкостях осадження плівки NiPc є більша ймовірність того, що впродовж цього проміжку часу осадження поверхнева молекула встигає зайняти свою "термодинамічну рівноважну позицію" перед тим як бути зафіксованою прибуттям наступної молекули. Збільшуються розміри кристалів і плівка стає впорядкованішою.

Отже, найодноріднішою плівкою може бути плівка, отримана при низьких швидкостях осадження [15]. На відміну від низьких, при високих швидкостях осадження плівки NiPc слід очікувати велику концентрацію нерівноважних дефектів на границі зерен плівки [16].

На рис. 4,а наведена ВАХ структури, в якій плівка NiPc формувалась зі швидкістю 0,3 нм/с. Як видно з рис. 4,а, за такого режиму формування плівки ВАХ пристрою має випрямляючий характер. При високій швидкості формування плівки NiPc на ВАХ структури з'являється гістерезис (рис. 4,б). У разі збільшення подачі напруги на структуру до порогового значення 4,3В в прямому зміщенні не спостерігається значного зростання струму – стан низької провідності. При незначному подальшому збільшенні напруги, більшій за порогове значення, відбувається різке збільшення значення струму – стан високої провідності [13]. Такий ефект бістабільної поведінки провідності відбувається також при зворотному зміщенні. Слід також зауважити, що бістабільна поведінка провідності зберігається при багатократному циклюванні напруги в діапазоні -5В – +5В, що створює передумови використання структури ІТО/NiPc/Al в якості електронного елементу пам'яті.

На нашу думку, найбільш вірогідним поясненням природи ефекту бістабільності в поведінці провідності є наявність дефектів між зернами плівки NiPc. Під час інжекції носіїв заряду в плівку NiPc відбувається захоплення зарядів міжзерновими дефектами до порогового значення напруги. При напрузі, більшій за порогову, захоплені заряди вивільняються (перехід у стан високої провідності).

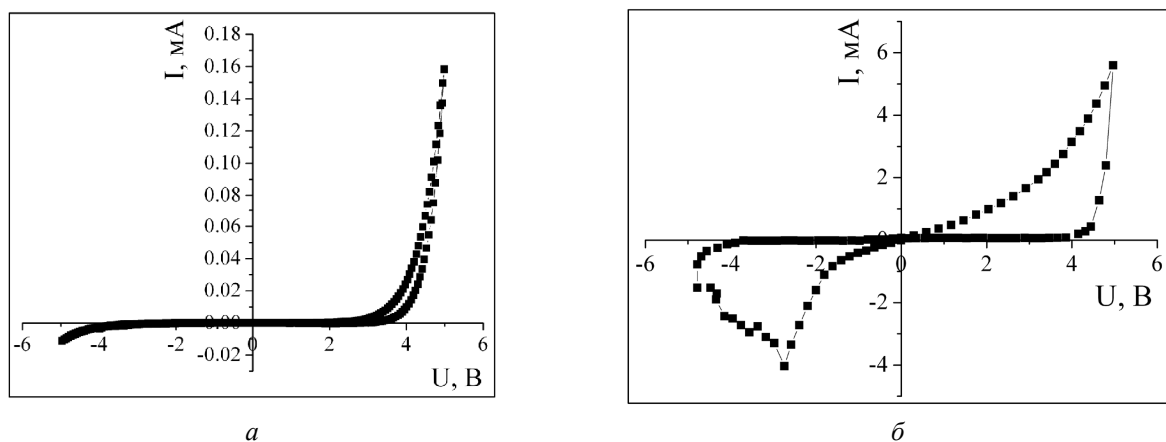


Рис.4. ВАХ структури ІТО/NiPc/Al при низькій (а) та високій швидкостях осадження NiPc (б)

Для ширшого розуміння струмопротікання в структурі ІТО/NiPc/Al, сформованої із високою швидкістю осадження плівки NiPc, були проведені імпедансні дослідження. На рис.5 наведені імпедансні спектри структури ІТО/NiPc/Al, сформованої із швидкістю осадження плівки NiPc 0,1 нм/с, а також промодельована еквівалентна схема досліджуваної структури.

Дослідження проводились в двох відмінних станах провідності при однаковому потенціалі постійного зміщення 1В до і після прописування напруги +5В. Промодельовані еквівалентні схеми відповідно до отриманих імпедансних спектрів мають вигляд послідовно сполучених опору R1 та R2/C1 ланки. Опір R1 відповідає за контактний опір структури ІТО/NiPc/Al. R2/C1 ланка відповідає за процеси, що відбуваються в плівці NiPc. Розраховані значення основних елементів еквівалентних схем структури ІТО/NiPc/Al в різних режимах провідності наведені в таблиці. Аналіз отриманих

результатів показав зменшення опору структури ITO/NiPc/Al в стані високої провідності, що узгоджується із дослідженням ВАХ структури ITO/NiPc/Al. Отже, можна вважати, що ефект пам'яті відбувається за рахунок перемикавання зі стану низької провідності у стан високої провідності і навпаки.

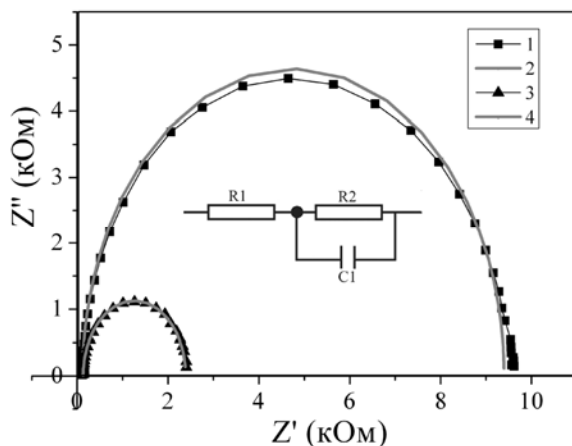


Рис.5. Імпедансні спектри та промодельована еквівалентна схема структури ITO/NiPc/Al за швидкості осадження 0,1 нм/с в різних станах провідності (1 – стан низької провідності, 3 – стан високої провідності, суцільні лінії 2, 4 – промодельовані криві)

Значення основних елементів еквівалентних схем структури ITO/NiPc/Al в різних станах провідності

Параметри	ITO/NiPc/Al (1 нм/с)	
	Стан низької провідності	Стан високої провідності
R1, Ом	121	132
R2, кОм	9,3	2,3
C1, нФ	21,6	21,6

Висновки

За допомогою методу термовакuumного напылення сформовані плівки NiPc при швидкості осадження 0,3–1 нм/с та структури ITO/NiPc/Al на їх основі. Рентгеноструктурний аналіз отриманих плівок NiPc показав зменшення розміру зерен плівки із збільшенням швидкості осадження, що супроводжується утворенням великої кількості міжзернових дефектів. Аналіз ВАХ та імпедансних спектрів структури ITO/NiPc/Al при високій швидкості осадження плівки NiPc показав перемикавання структури ITO/NiPc/Al із низького стану провідності у високий стан провідності після порогового значення напруги. Таке перемикавання відбувається за рахунок міжзернових дефектів, які беруть участь у струмопротіканні.

1. Q. Linga, D. Liaw, C. Zhu, D. Chanc, E. Kanga, K. Neoha. – *Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms // Progress in Polymer Science.* – 2008. – Vol.33. – P.917–978. 2. C.Qi, B. Hua, S.GaoQuan. – *Memory devices based on organic electric bistable materials // Chinese Science Bulletin.* – 2007. – Vol.52(15). – P.2017–2023. 3. S. Kang, T. Crisp, I. Kymissis, V. Bulovi. – *Memory effect from charge trapping in layered organic structure// Applied physics letters.* – 2004. – Vol.20(85). – P.4666–4668. 4. B.Cho, T.Kim, S.Song, Y.Ji, M.Jo, H.Hwang, G.Jung, T.Lee. – *Rewritable*

switching of one diode–one resistor nonvolatile organic memory devices// Adv. Mater. – 2010. – Vol.22. – P.1228–1232. 5. B. Mukherjee, A. Ray, A. Sharma, M. Cook, I. Chambrier. - *A simply constructed lead phthalocyanine memory diode// Journal of Applied Physics.* – 2008. – Vol.103. – P.074507–074511. 6. R. Huang, Y. Tang, W. Ding, Z. Yu, Y. Ma, L. Zhang, D. Wu, Y. Wen, Y. Song. - *Novel Thermally Stable Single-Component Organic-Memory Cell Based on Oxotitanium Phthalocyanine Material// Electron Device Letters, IEEE.* – 2009. – Vol.30. – P.931–933. 7. Y.Kuang, Z.Yu, X.Xu, Y.Ma1, Y.Wen1, Y.Song1, R.Huang. - *Investigation on oxotitanium phthalocyanine bistable resistance switching characteristics for memory applications // Japanese Journal of Applied Physics.* – 2009. – Vol.48. – P. 04C165–04C167.8. L.Ma, Q.Xu, Y.Yang. – *Organic nonvolatile memory by controlling the dynamic copper-ion concentration within organic layer // Applied physics letters.* – 2004. – Vol.84(24). – P.4908–4910. 9. N.Papageorgiou, E.Salomon, T.Angot, J.Layet, L.Giovanelli, G.Lay. – *Physics of ultra-thin phthalocyanine films on semiconductors // Progress in Surface Science.* – 2004. – Vol.77. P.139–170. 10. T.D. Anthopoulos, T.S. Shafai. - *Influence of oxygen doping on the electrical and photovoltaic properties of Schottky type solar cells based on a-nickel phthalocyanine // Thin Solid Films.* – 2003. – Vol.441. – P.207–213. 11. K.N. Narayanan Unni, C.S. Menon. – *Electrical, optical and structural studies on nickel phthalocyanine thin films // Materials Letters.* – 2000. – Vol.45. – P.326–330. 12. S. Nešpůrek, H. Podlesak, C. Hamann. – *Structure and photoelectrical behaviour of vacuum-evaporated metal-free phthalocyanine films // TSF.* – 1994. – Vol.249. – P.230–235. 13. C.J. Liu, J.J. Shih, Y.H. Ju. – *Surface morphology and gas sensing characteristics of nickel phthalocyanine thin films// Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2004. – Vol.99 (2-3). – P.344–349. 14. K. Onlaor, B. Tunhoo, P. Keeratithiwakorn, T. Thiwawong, J. Nukeaw. – *Electrical bistable properties of copper phthalocyanine at different deposition rates// Solid-State Electronics.* – 2012. – Vol.72. – P.60–66. 15. Wright J. D. – *Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties // Progress in Surface Science.* – 1989. – Vol.31. – P.1–60. 16. R.D. Gould. - *Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films // Coordination Chemistry Reviews.* – 1996. – Vol.156. – P.237–274.