

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Курский государственный университет»

На правах рукописи



БУДАЕВ АРТЕМ ВИКТОРОВИЧ

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ
ДВУХСЛОЙНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА
ПОИАНИЛИН-ПОЛИ(ВИНИЛИДЕНФТОРИД-ТРИФТОРЭТИЛЕН)

Специальность 2.2.2. Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники,
квантовых устройств

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук
Н.А. Емельянов

Курск – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Современные исследования мемристоров на основе неорганических и полимерных материалов.....	9
1.1 Мемристоры и механизмы их резистивного переключения.....	9
1.2 Проблемы и перспективы органических мемристоров.....	26
1.3 Электрофизические свойства полимеров полианилина и поли(винилиденфторида-трифторэтилена).....	42
Выводы по первой главе и постановка задачи.....	56
2. Методы получения и исследования полимерных композитов полианилин/поли(винилиденфторид-трифторэтилен).....	57
2.1 Методики получения композитов на основе PANI и P(VDF-TrFE).....	57
2.2 Методики экспериментального исследования полученных композитов ...	67
Выводы по второй главе.....	75
3. Структура и мемристивные свойства композитов PANI/P(VDF-TrFE).....	76
3.1 Структура и электрофизические свойства двухслойных композитов на основе PANI и P(VDF-TrFE).....	76
3.2 Локальные электрофизические свойства двухслойных композитов на основе PANI и P(VDF-TrFE).....	88
Выводы по третьей главе.....	101
4. Деградация мемристивных свойств исследуемых композитов и пути увеличения их стабильности.....	103
4.1 Деградация мемристивных свойств композитов на основе PANI и P(VDF-TrFE).....	103
4.2 Пути повышения стабильности мемристивных свойств композитов на основе PANI и P(VDF-TrFE).....	107
Выводы по четвертой главе.....	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	123
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	125

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

АЦП	– аналого-цифровой преобразователь
ВАХ	– вольт-амперная характеристика
ИК	– инфракрасный
РП	– резистивное переключение
ЭДС	– электродвижущая сила
DRAM	– энергонезависимая динамическая память с произвольным доступом
HOMO	– высшие занятые молекулярные орбитали
HRS	– состояние с высоким сопротивлением
ITO	– оксид индия-олова
LRS	– состояние с низким сопротивлением
LUMO	– низшие свободные молекулярные орбитали
РЗНТ	– поли(3-гексилтиофен)
P(VDF-TrFE)	– поли(винилиденфторид-трифторэтилен)
PANI	– полианилин
PANI-EB	– эмеральдин основание полианилина
PANI-ES	– эмеральдин соль полианилина
P _{comp}	– компенсационная поляризация
PEO	– полиэтиленоксид
PFM	– пьезоэлектрическая силовая микроскопии
PS	– полистирол
PVA	– поливиниловый спирт
PVDF	– поливинилиденфторид
RESET	– сброс
SET	– запись
VCM	– механизм изменения валентности

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Возрастающий интерес к использованию органической электроники обусловлен перспективами значительного снижения стоимости изготовления компонентной базы в сравнении с кремниевыми аналогами. Следует отметить, что, в отличие от транзисторов, в настоящее время производительность органических мемристоров сравнима с неорганическими аналогами [1]. При этом к преимуществам органических мемристоров следует отнести малую стоимость, гибкость и возможность их массового изготовления методами аддитивной технологии, а также в перспективе высокую биосовместимость, обеспечивающую данным устройствам широкие возможности в нейроморфной инженерии, в том числе создании нейроподобных аналоговых компьютеров на основе кроссбар-архитектуры, разработке биосовместимых нейроэлектронных интерфейсов, аналоговой схемотехнической реализации нейросетей [2,3]. Среди органических мемристоров наиболее широко распространенными являются устройства, в основе функционирования которых лежат электрохимические процессы окисления и восстановления полианилина [4]. В частности, на их основе реализованы перцептрон и нейроинтерфейс [5,6].

В то же время данные устройства обладают рядом недостатков. В первую очередь, в отличие от мемристоров, теоретически описанных в работах Чуа [7], они не являются двухполусниками, имея в конструкции 3-й электрод (аналог затвора полевого транзистора), управляющий реакцией окисления-восстановления за счет подачи на него смещающего напряжения. Кроме того, в ряде случаев они требуют погружения в жидкий электролит, что затрудняет проектирование и изготовление устройств на их основе [8]. Таким образом, разработка органических мемристоров, свободных от указанных недостатков, представляют особый интерес с точки зрения развития компонентной базы современной органической электроники, что в дальнейшем существенно упростит интеграцию подобных устройств в технологические процессы современной электроники.

Показано, что нелинейная электропроводность композитов «полупроводниковый полимер – сегнетоэлектрический полимер», обусловленная изменением взаимной ориентации направления движения носителей заряда и ориентации сегнетоэлектрической поляризации, может быть использована как для создания ячеек энергонезависимой памяти с высокой плотностью записи [9], так и для имитации синаптической пластичности нейронов [10].

Таким образом, разработка органических мемристоров на основе полимерных композитов «полупроводниковый полимер – сегнетоэлектрический полимер» представляет собой актуальную задачу современной электроники.

Целью диссертации являлось исследование возможности реализации мемристоров на основе полимерных композитов «полупроводниковый полимер – сегнетоэлектрический полимер».

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Получить полимерные композиты полианилин/поли(винилиденфторид-трифторэтилен) при различных условиях осаждения (температура, влажность, тип растворителя, допант полианилина) и исследовать влияние внешних условий на их структуру.

2. Изучить влияние структуры исследуемых композитов на их вольт-амперные характеристики и установить механизмы их резистивного переключения.

3. Установить причины деградации мемристивных свойств исследуемых композитов с ростом числа циклов резистивного переключения.

4. Исследовать пути повышения стабильности полученных мемристивных композитов путем модификации их химического состава и структуры.

Научная новизна результатов исследования:

1. Впервые обнаружены мемристивные свойства полимерных композитов полианилин/поли(винилиденфторид-трифторэтилен).

2. Показано, что наблюдаемый экспериментально гистерезис вольт-амперных характеристик обусловлен переключением сегнетоэлектрической

поляризации слоя поли(винилиденфторида-трифторэтилена) полимерного мемристора.

3. Установлено, что деградация мемристивных свойств исследуемых композитов обусловлена фазовым переходом поли(винилиденфторида-трифторэтилена) из сегнетоэлектрической в параэлектрическую и аморфную фазы в ходе циклов их резистивного переключения.

4. Показано, что использование в качестве допанта полианилина терефталевой кислоты вместо традиционных допантов (H_2SO_4 , HCl) и применение ацетонитрила в качестве растворителя поли(винилиденфторида-трифторэтилена) препятствует деградации полимерного композита в ходе циклов резистивных переключений.

Теоретическая значимость работы состоит в подготовке научного базиса для дальнейшего развития теории мемристивных структур на основе полимерных материалов.

Практическая значимость работы связана с тем, что основные результаты работы могут быть использованы в процессе создания новой элементной базы органической электроники, обладающей рядом преимуществ по сравнению с известными аналогами.

Кроме того, часть результатов исследований войдет в рабочие программы учебных дисциплин, методических указаний к выполнению лабораторных работ и курсовых проектов по дисциплинам «Физические основы электроники», «Методы диагностики и анализа микро- и наноструктур».

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Двухслойные полимерные композиты на основе полианилина и поли(винилиденфторида-трифторэтилена), полученные последовательным осаждением из растворов, обладают характерным для мемристоров гистерезисом вольт-амперных характеристик, обусловленным переключением сегнетоэлектрической поляризации слоя поли(винилиденфторида-трифторэтилена).

2. Деградация мемристивных свойств композитов в ходе циклов резистивного переключения обусловлена фазовым переходом поли(винилиденфторида-трифторэтилена) из сегнетоэлектрической в параэлектрическую и аморфную фазы.

3. Повышение стабильности вольт-амперных характеристик полученных мемристоров достигается применением в качестве допанта полианилина терефталевой кислоты, а также использованием в качестве растворителя поли(винилиденфторида-трифторэтилена) апротонных растворителей с температурой кипения выше, чем у ацетона, например, ацетонитрила.

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, полученных в диссертации, определяются комплексным использованием широкого набора аттестованных экспериментальных методов, включая методы сканирующей зондовой и электронной микроскопии, микроскопию сопротивления растекания и силовую микроскопию пьезоотклика, рентгеновский фазовый анализ, инфракрасную Фурье-спектроскопию, воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных различными методами, а также использованием современных средств их анализа. Полученные экспериментальные результаты и разработанные методики подтверждаются известными теоретическими моделями. Опубликованные результаты согласуются и существенно дополняют экспериментальные результаты других авторов.

Апробация результатов исследования

Основные результаты диссертации лично докладывались и обсуждались на X Всероссийской научно-практической конференции «Нанотехнологии: образование, наука, инновации» (г. Курск, 2019 г.); XVII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композитные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2021); 10(15) Международный семинар по физике сегнетоэластиков (г. Воронеж, 2022 г.); XII Всероссийская научно-практическая конференция «Нанотехнологии: образование, наука, инновации» (г. Курск, 2022 г.).

Исследование поддержано грантами Российского научного фонда № 18-72-00148, Российского фонда фундаментальных исследований № 20-32-90126.

Публикации. Основные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 9 научных работах, в том числе 3 работах в изданиях, входящих в перечень ВАК, в том числе 3 работах в изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus или Web of Science, среди них 1 – в изданиях 1-го квартиля.

Получен патент на изобретение РФ:

Будаев А.В., Емельянов Н.А., Кудрявцева Т.Н., Мельниченко В.Э., № 2786791. Способ формирования полимерного мемристора на основе двухслойной структуры полупроводниковый полимер-сегнетоэлектрический полимер. № 2022111469 : заявл. 27.04.2022 : опубл. 26.12.2022.

Личный вклад автора. Определение темы и задач диссертации выполнены автором совместно с научным руководителем. В работе автору принадлежит разработанный способ получения полимерных мемристоров на основе композита полианилин-поли(винилиденфторид-трифторэтилен); результаты экспериментального исследования их электрофизических свойств, на основе которых предложен механизм резистивного переключения исследуемой структуры; экспериментальные результаты исследования процесса деградации исследуемых полимерных композитов в процессе циклов резистивного переключения; предложенные пути повышения стабильности работы устройств на основе данных материалов за счет использования в качестве допирующего соединения для полианилина терефталевой кислоты и ацетонитрила в качестве растворителя поли(винилиденфторида-трифторэтилена). Результаты, представленные в работе, получены автором лично. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, представленные в диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 142 страницах, содержит 87 рисунков и список литературы из 188 наименований.

1. Современные исследования мемристоров на основе неорганических и полимерных материалов

1.1 Мемристоры и механизмы их резистивного переключения

Первое теоретическое описание мемристора было представлено в работе [7] Леона Чуа в 1971 году. В ней, наряду с тремя базовыми пассивными двухполюсными элементами электроники: резистором, катушкой индуктивности и конденсатором, был рассмотрен новый двухполюсный пассивный элемент – мемристор (сокращение от memory resistor – «резистор с памятью»), уравнение для которого связывало бы отношение прошедшего через него заряда с магнитным потоком:

$$M(q) = d\varphi(q)/dq, \quad (1.1)$$

где, M – мемристивность, j – магнитный поток, q – электрический заряд. Его существование было предложено на основании известных соотношений между напряжением, силой тока, зарядом и магнитным потоком (рисунок 1.1), которые определяли три известных пассивных двухполюсника, в то время как отношение прошедшего заряда к магнитному потоку не имело материального воплощения в виде пассивного элемента.

В 2008 году в работе [11] были представлены результаты исследования системы, представляющей собой пленку диоксида титана, размещенную между электродами и имеющую две области с различной концентрацией кислородных вакансий (рисунок 1.2). Первая область обладает высокой концентрацией вакансий и имеет низкое сопротивление, в то время как вторая область имеет практически нулевую концентрацию вакансий и, следовательно, гораздо более высокое сопротивление.

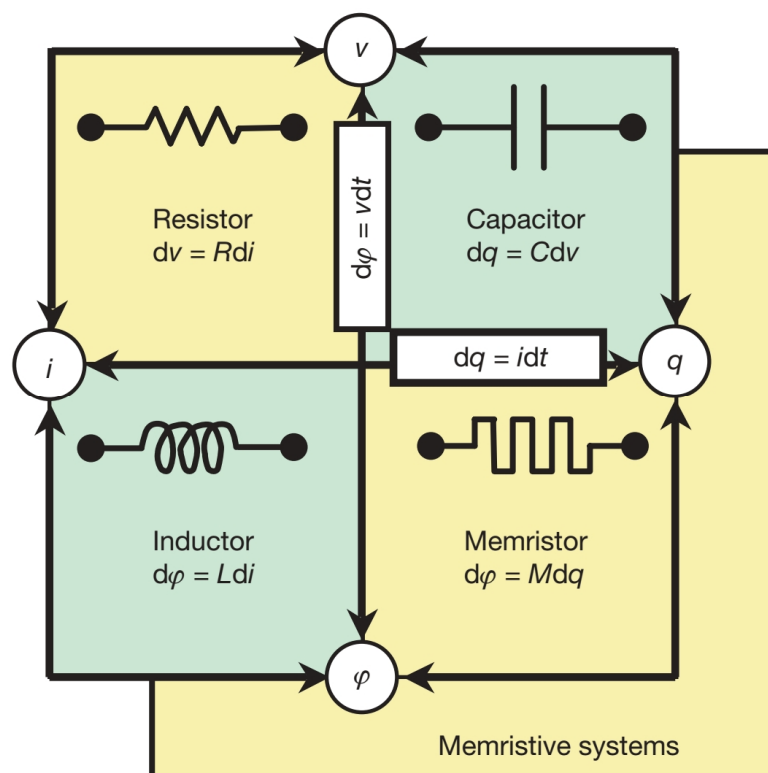
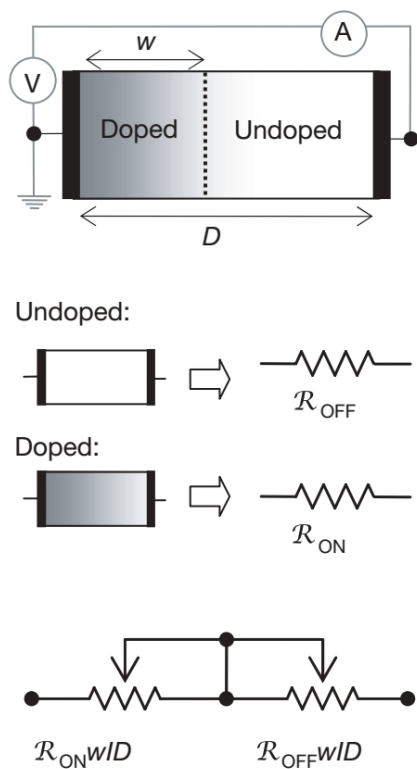
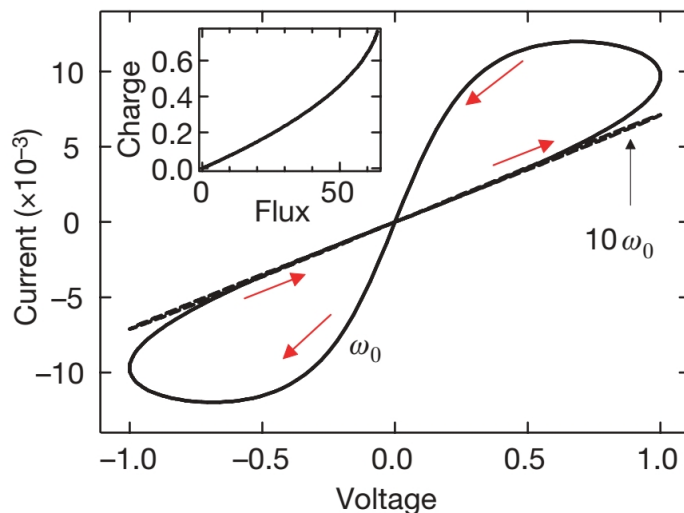


Рисунок 1.1 – Четыре двухполюсных пассивных элемента электроники и связывающие их фундаментальные физические величины [11]

При прикладывании внешнего напряжения граница между двумя областями будет смещаться за счет дрейфа примесей из сильно легированной области в менее легированную область (рисунок 1.2 а). Состояние, когда кислородные вакансии однородно распределены между двумя контактами по всей толщине пленки, будет соответствовать максимальному значению проводимости. В то время как состояние, когда они смещены к одному из электродов, реализует состояние с минимальной электропроводностью системы. Благодаря переключению между указанными состояниями, вольт-амперная характеристика мемристора будет иметь вид петли гистерезиса, проходящей через начало координат (рисунок 1.2 б).



а



б

- а) эквивалентная схема, объясняющая принцип его работы,
 б) модель «идеальной» вольт-амперной характеристики для мемристора

Рисунок 1.2 – Модель мемристора из работы [11]

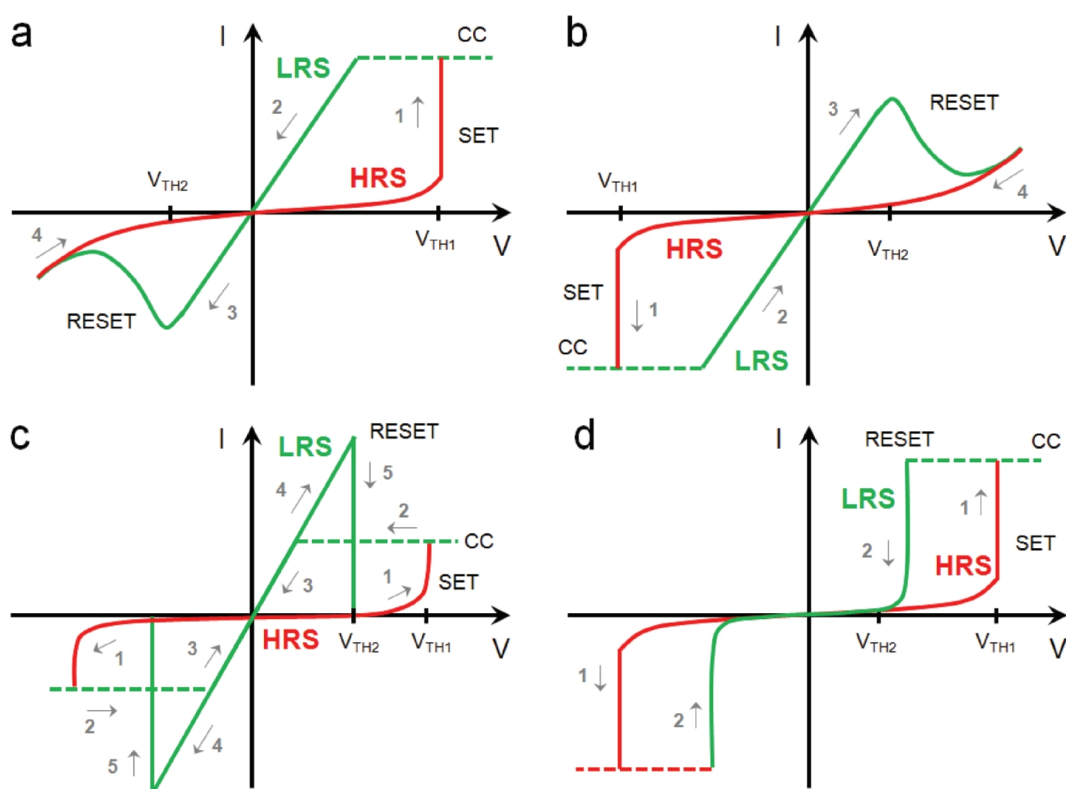
Следует обратить внимание на полемику вокруг того, что устройство, представленное в данной работе [11], не является реализацией описанного Чуа мемристора [12–14]. В первую очередь, следует отметить, что подобные устройства были описаны существенно ранее 2008 года [15,16,25–27,17–24]. Особо стоит отметить тот факт, что феномен вольт-амперной характеристики именно в тонкой пленке TiO_2 описывал Аргал Ф. в своей работе [28] за три года до публикации первой гипотезы о существовании мемристора [7]. Кроме того, следует принять во внимание доказательства невозможности практической реализации концепции мемристора Чуа, как отдельного пассивного компонента электроники, которые представлены в работе [29].

Однако термин «мемристор» для любого резистора с эффектом памяти (эффект резистивного переключения с петлей гистерезиса для вольт-амперной

характеристики) представляется чрезвычайно полезным для различных областей соответствующих исследований и разработок. Так на основе мемристоров изготавливают не только ячейки памяти [30–34], но моделируют или создают нейронные сети [35–38], которые в результате способны эффективно проходить обучение и распознавать различные текстовые образы [39–42].

В конечном итоге большинство ученых приняли концепцию функционирования мемристора из работы [11] и новую терминологию, которая в дальнейшем дорабатывалась и адаптировалась под новые виды мемристоров как «резисторов с памятью».

В дальнейшем мемристоры стали разделять по типу резистивного переключения (РП), типу материала и принципу работы. Так в работах [43–45] рассматриваются следующие типы резистивного переключения: биполярный, униполярный и пороговый (рисунок 1.3).



a,b) Типичные ВАХ развертки, показывающие один цикл биполярного РП, индуцирующего набор с положительной и отрицательной полярностью (соответственно), c,d) типичные ВАХ развертки, показывающие наличие униполярного и порогового РП (соответственно)

Рисунок 1.3 – Типы резистивного переключения [43]

Для биполярного РП один полный цикл распространяется на два квадранта декартовой оси (в 1-ой и 3-ей четверти), тогда как униполярный и пороговый ограничиваются только одной четвертью, которая может быть либо в 1-ой (положительный набор), либо в 3-ей (отрицательный набор). Также в большинстве случаев для предотвращения повреждений мемристоров во время измерений необходимо использовать ограничение тока, иначе напряжение может привести к необратимому пробою.

В дополнение к трем выше описанным типам РП в работе [44] выделяют режим комплементарного резистивного переключения (CRS), вольт-амперная характеристика для такого мемристора представлена на рисунке 1.4. На первый взгляд этот режим напоминает пороговое переключение, которое показывает гистерезис выше определенного смещения напряжения, но исчезающий при напряжениях ниже этого смещения. Отличие состоит в том, что при пороговом переключении информация теряется, а в устройствах на основе комплементарного резистивного переключения сохраняется и может быть считана в импульсном режиме.

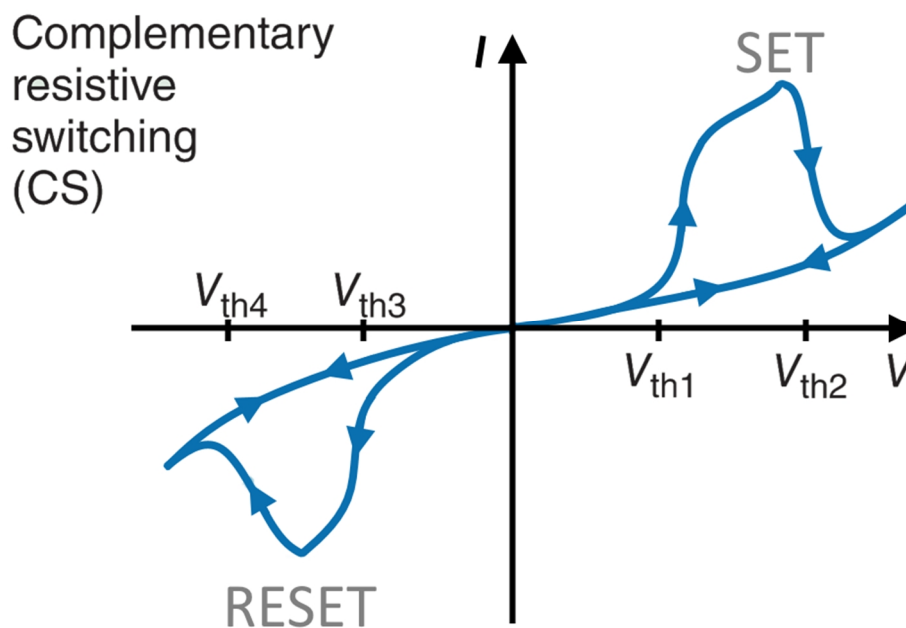
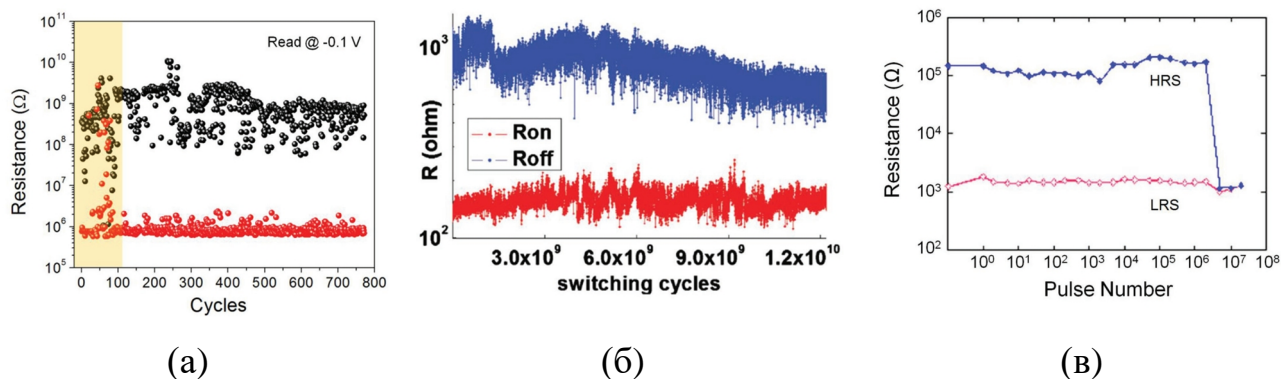


Рисунок 1.4 – Режим комплементарного резистивного переключения для мемристоров и памяти на их основе [44]

Такие устройства можно получить, соединив две ячейки с биполярным типом резистивного переключения в противофазе, как было предложено в работе Линна [46]. В некоторых случаях такое поведение комплементарного резистивного переключения также получается при соответствующей обработке и эксплуатации отдельных ячеек резистивно-переключаемой памяти с произвольным доступом (ReRAM) [47]. Как правило, состояние ячейки CRS не может быть считано при малых напряжениях, поскольку в этом случае ячейка всегда находится в режиме состояние высокого сопротивления HRS.

Другим важнейшим параметром для мемристора является его стабильность, которая определяется как количество раз, которое оно может переключаться между двумя (или более) резистивными состояниями, сохраняя достаточное соотношение сопротивлений между ними. Таким образом, испытание на стабильность заключается в определении максимального числа переходов (циклов) записи/сброса (SET/RESET) или ON/OFF, в течение которых может быть измерено явление РП с достаточным соотношением тока включения/выключения, а его общим показателем является зависимость R_{HRS} (состояние высокого сопротивления) и R_{LRS} (состояние низкого сопротивления) от цикла (рисунок 1.5). Отказ устройства может не произойти в одном конкретном цикле, но может быть прогрессирующим. Поэтому необходимо установить пороговое соотношение тока включения и выключения, ниже которого устройство считается вышедшим из строя [43]. При этом существуют различные подходы (методы) к измерению этой стабильности:

- 1) путем измерения нескольких кривых вольт-амперных характеристик и извлечения сопротивления при $-0,1$ В (рисунок 1.5 а);
- 2) путем использования импульсного напряжения с одновременной записью тока и расчетом сопротивления для каждого цикла (рисунок 1.5 б);
- 3) с использованием импульсного напряжения без одновременного измерения тока (рисунок 1.5 в).



а) – значения R_{HRS} и R_{LRS} полученные из ВАХ, б) – значения R_{HRS} и R_{LRS} измеряемые импульсным напряжением с одновременной записью тока, в) – значения R_{HRS} и R_{LRS} измеряемые импульсным напряжением без одновременного измерения тока

Рисунок 1.5 – Графики измерения двух стабильных состояний сопротивлений [43]

Метод (1) слишком медленный и прикладываемые напряжения не соответствуют реальному функционированию устройств, хотя он может свидетельствовать о переключении в каждом отдельном цикле. Метод (3) быстрее и использует реалистичные напряжения, но он не может должным образом доказать переключение во всех циклах. Метод (2), который рекомендуется, быстрее, чем (1), и подтверждает переключение в каждом отдельном цикле. Однако критерий для определения отказа устройства при РП может быть различным в зависимости от области применения.

Существует классификация мемристоров (рисунок 1.6) по принципу работы, описанной в [48].

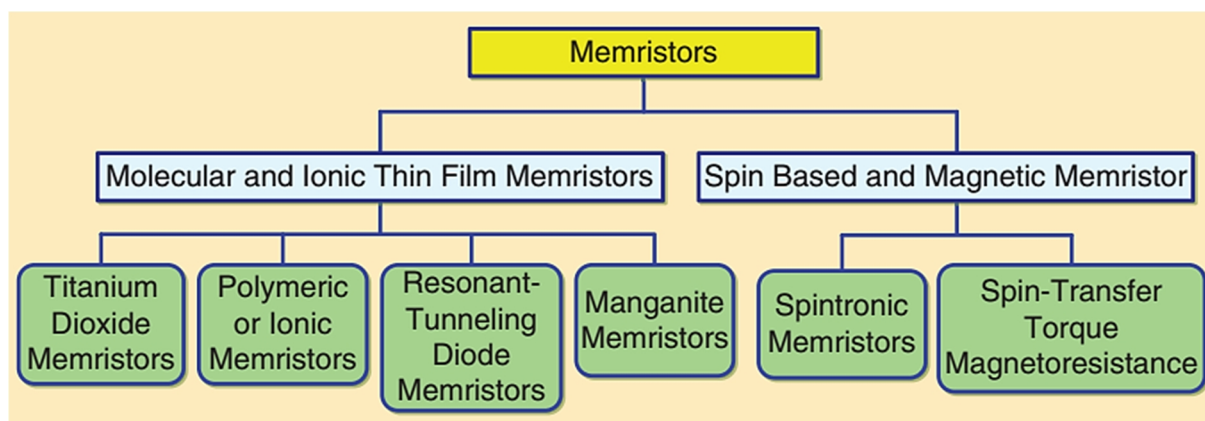


Рисунок 1.6 – Типы мемристоров по принципу работы [48]

Полимерные или ионные мемристоры используют динамическое легирование полимерных и неорганических диэлектрических материалов. В мемристорах этого типа ионы перемещаются по всей структуре и выступают в качестве носителей заряда.

В мемристорах с резонансно-туннельным диодом используются специально легированные диоды с квантовыми ямами. В мемристорах на манганитах используется подложка из двухслойных оксидных пленок на основе метагидроксид марганца (манганит), а не на TiO_2 .

В спинтронных мемристорах меняется направление спина электронов, которое в итоге изменяет состояние намагниченности устройства и соответственно его сопротивление.

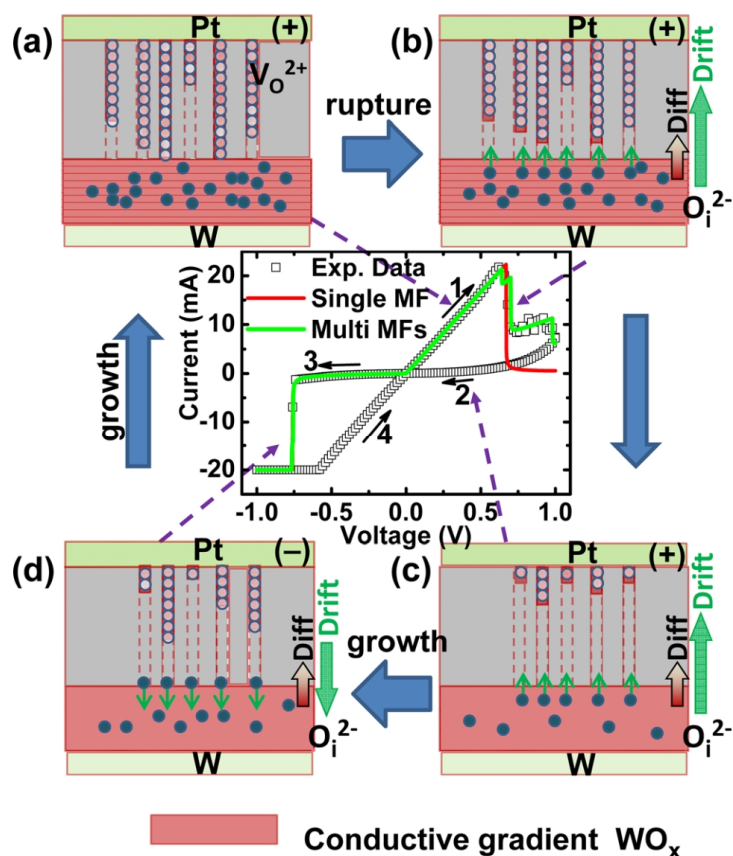
В мемристорах на основе эффекта гигантского магнетосопротивления изменение состояния относительной намагниченности относительно выравнивание намагниченности двух электродов влияет на магнитное состояние магнитного туннельного перехода, что, в свою очередь, изменяет его сопротивление.

Среди неорганических мемристоров наиболее распространенными являются структуры типа металл-оксид-металл, именно для такой структуры (композиата на основе TiO_2) в работе [11] была описана его физическая модель. Однако одним из первых упоминаний резистивного переключения такого рода структуры (Al-SiO-Au, Al-Al₂O₃-Au, Ta-Ta₂O₅-Au, Zr-ZrO₂-Au, Ti-TiO₂-Au) было представлено в работе [49] 1962 года. В этой работе впервые рассматривался эффект «памяти» для вольт-амперных характеристик таких структур при различных температурах окружающей среды. Также процесс резистивного переключения контакта металл-оксид был рассмотрен с точки зрения зонной теории. А уже в 1970 году была опубликована работа об электрических явлениях в аморфных оксидных пленках [50] за весь XX век, в которой также упоминались и другие структуры (LiF, KCl, KBr, CsI, CaF₂, MgF₂, MnF₂), которые обладали свойством резистивного переключения и эффектом памяти. Безусловно, что найти того, кто впервые обнаружил так называемые сегодня мемристивные свойства не представляется

возможным, известно лишь, что работы по этому направлению велись с 1930-х годов [50].

Сегодня мемристоры на основе структуры металл-оксид-металл имеют схожую структуру – это наноразмерная оксидная пленка, находящаяся между двумя токопроводящими контактами [33,38,51–54], либо многослойные структуры с двумя токопроводящими выводами [55–61].

В работе 2011 года [62] для данного типа мемристоров была предложена модель образования филаментов, объясняющая их резистивное переключение на молекулярном уровне на примере структуры Pt/WO_x/W (рисунок 1.7).



(a)-(c) – процесс сброса (RESET) значения сопротивления из исходного в состояние HRS,
 (d) – процесс установки (SET) значения сопротивления в состоянии LRS

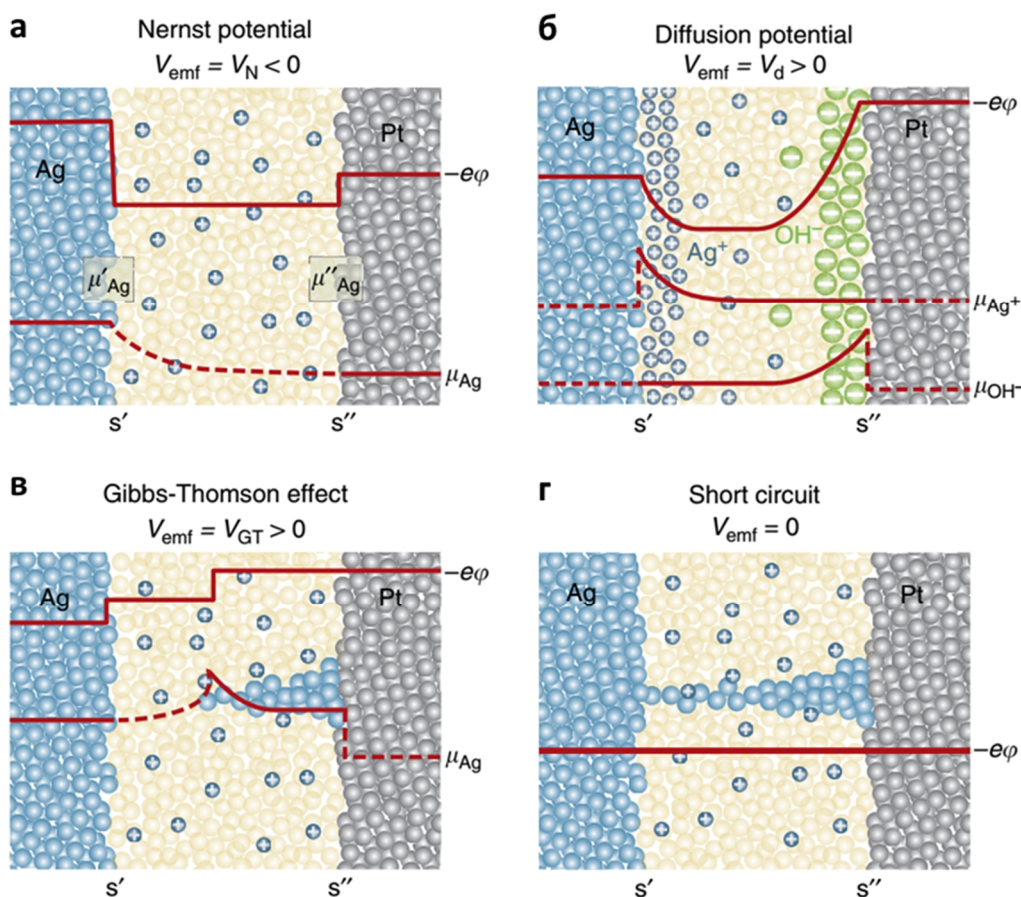
Рисунок 1.7 – Схема модели случайного роста мемристивных филаментов для смоделированной вольт-амперной характеристики структуры Pt/WO_x/W [62]

Положительный потенциал на Pt верхнем электроде приводит к перераспределению атомов/ионов кислорода на поверхности, и устройство переходит в состояние высокого сопротивления (HRS) в результате уменьшения количества проводящих филаментов в матрице оксида. При подаче отрицательного напряжения устройство возвращается в состояние с низким сопротивлением (LRS) в результате образования филаментных каналов проводимости. Данная модель описывает механизм филаментного резистивного переключения, однако не описывает его физических причин.

Для их описания была предложена модель окислительно-восстановительных процессов под действием электродвижущих сил, таких как потенциал Нернста, диффузный потенциал и потенциал Гиббса-Томпсона [63]. Вклад каждой из этих сил проиллюстрирован на рисунке 1.8.

Мемристор, представленный на рисунке 1.8 а, в качестве активного электрода использует Ag или Cu, а в качестве инертного противоэлектрода, Pt, Ir или W. Кроме оксидов, для среды образования филамента были также предложены различные тонкие пленки халькогенидов и галогенидов [63]. Прикладывание положительного напряжения между электродами приводит к окислению (растворению) материала активного электрода и осаждению металла (Ag или Cu) на противоэлектроде (рисунок 1.8 в, г). В момент образования канала между двумя электродами (рисунок 1.8 г) мемристор переходит в состояние с низким сопротивлением, а для перехода в состояние с высоким сопротивлением полярность напряжения на электродах меняется.

В ячейках с изменением валентности (VCM), основанных на анионной миграции (рисунок 1.8), обычно используется электрод с высокой работой выхода (например, Pt и TiN), кислородно-аффинный электрод с более низкой работой выхода и оксид металла в качестве твердого электролита. Эти ячейки полагаются на формирование кислородно-дефицитных, смешанных ионно-электронных проводящих филаментов и наноионную модификацию потенциального барьера между концом филамента и электродом для определения состояний HRS и LRS [63].



а) потенциал Нернста возникает из-за разности химических потенциалов серебра на границах раздела серебро/оксид и платина/оксид; б) потенциал диффузии возникает в ячейке Ag/SiCb/Pt из-за градиентов химических потенциалов ионов Ag^+ и OH^- ; в) в случае образования в структуре филаментов, возникает градиент химического потенциала (потенциал Гиббса-Томсона); г) в случае, когда проводящий филамент замыкает металлические контакты, величина электродвижущей силы становится равной нулю

Рисунок 1.8 – Возникновение электродвижущей силы в неорганических мемристорах в процессе образования филаментов [63]

Из вышесказанного можно сделать вывод, что для неорганических мемристоров с электродами из различных металлов образуется химическая разность потенциалов, которая приводит в ходе переключения к окислительно-восстановительным процессам.

Следует отметить, что у некоторых из таких мемристоров отсутствует нулевой ток при подачи нулевого напряжения (ненулевое пересечение – петля гистерезиса не пересекает начало координат). И поэтому наличие тока при нулевом напряжении делает данный мемристор активным, а не пассивным элементом

(рисунок 1.9). Поэтому в работе [63] предложили использовать термин «расширенного мемристора», который допускает наличие отличного от нуля значения тока при отсутствии напряжения.

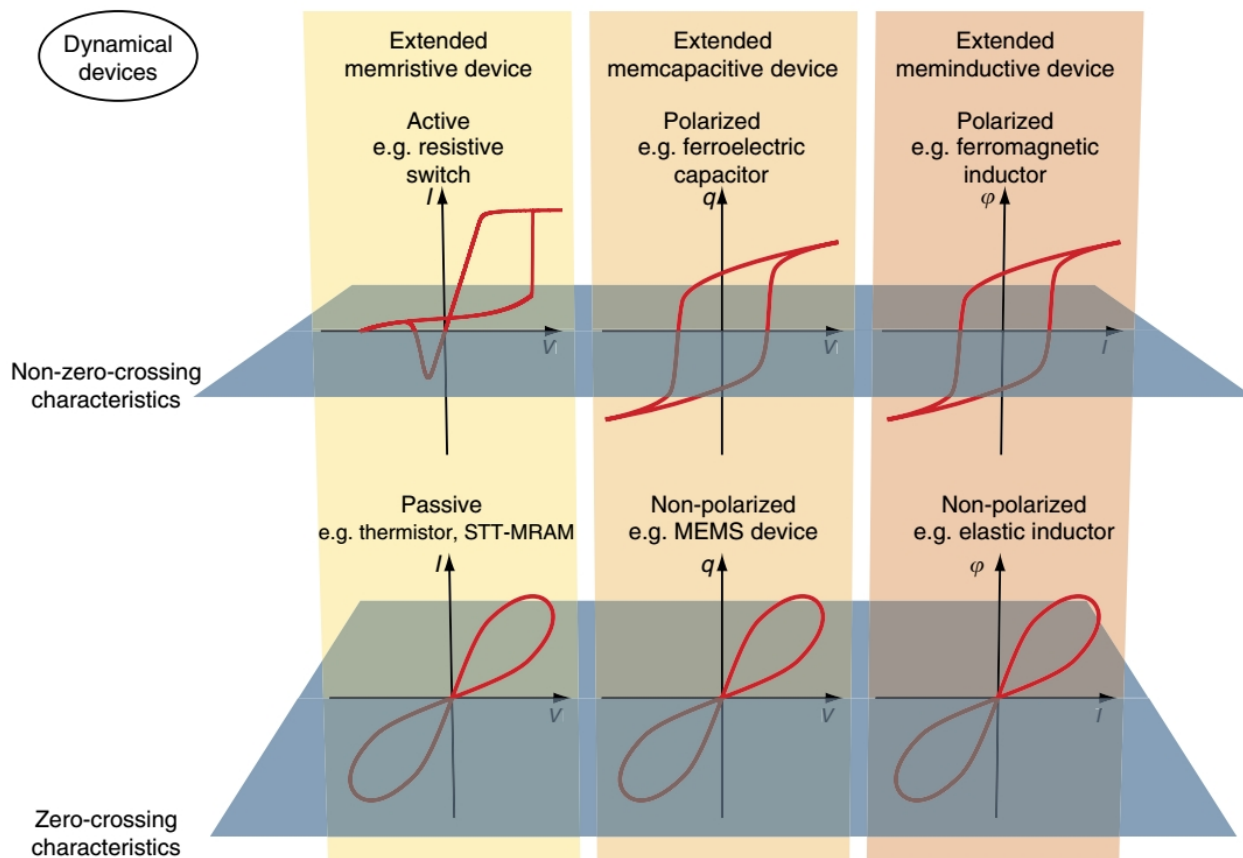
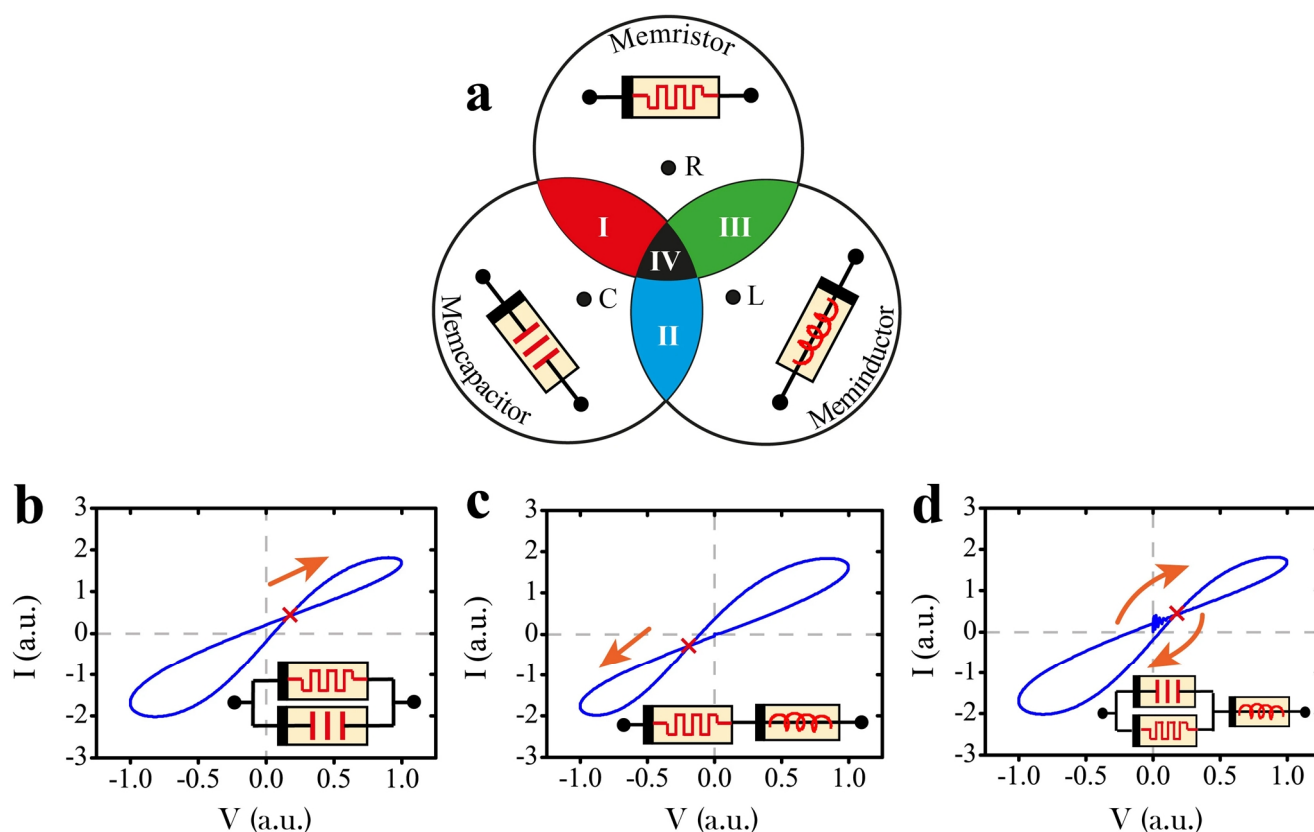


Рисунок 1.9 – Классификация устройств с эффектом памяти [63]

При этом в работе [64] приводится доказательство того, что в ВАХ мемристора на основе TiO_2 присутствует емкостная и индуктивная составляющие (рисунок 1.10), которое объясняет ненулевое пересечение ВАХ мемристора, его смещение и расширение/сужение в ту или иную сторону.



- a) – три фундаментальные подмножества динамических элементов, с перекрывающимися областями; b) – ненулевое пересечение в результате суммирования М и С составляющей;
 c) – ненулевое пересечение в результате суммирования М и L составляющей;
 d) – ненулевое пересечение в результате суммирования М, С и L составляющей

Рисунок 1.10 – Вклады мемристивной, емкостной и индуктивной составляющих в ВАХ реальных мемристоров [64]

В неорганическом оксидном мемристоре под воздействием внешнего электрического поля, положительные ионы перемещаются по направлению внешнего электрического поля, в то время как отрицательные ионы мигрируют в противоположном направлении, что приводит к накоплению ионов на границах между электродами в активном слое. Таким образом, впоследствии возникает емкостной эффект. В это время мемристивный эффект возникает только в результате электронного транспорта в области ограниченного заряда. Когда внешнее напряжение уменьшается до нуля, внутреннее электрическое поле, создаваемое емкостным эффектом, все еще не равно нулю, то есть остаточный ток все еще существует и поэтому гистерезис ВАХ показывает характеристику с

ненулевым пересечением. Мемристор, имеющий емкостную составляющую, эквивалентен параллельному соединению конденсатора C и «идеального» мемристора M .

Нужно отметить, что вклад каждого из этого эффекта будет зависеть не только от типа материалов мемристора, но и от его геометрических размеров. Так индуктивный вклад будет тем больше, чем больше возникает одиночных филаментов у верхнего электрода, которые будут эквивалентом витков катушки индуктивности. А емкостной вклад будет зависеть как от расстояния между разрывом L , так и от расстояния между ионами, скопившимися возле электродов. И если исходить из классических соображений для емкости конденсатора C , то чем меньше будут эти расстояния d и больше площадь S оксидной пленки между контактами, тем больше будет вклад емкостной составляющей в ВАХ мемристора.

В то же время положение и количество точек пересечения этих петель гистерезиса кривых ВАХ мемристора зависит от направления тока в мемристоре (рисунок 1.11). И наоборот, это ненулевое пересечение кривых ВАХ (C_1M_1 - C_2M_2) можно разделить на кривую стандартного конденсатора (C_1 - C_2) и ненулевое пересечение кривой идеального мемристора (M_1 - M_2). В этой работе [65] используется понятия «положительный» (C_1) и «отрицательный» (C_2) емкостной эффект, который впервые был предложен Сайефом Салахудином и Суприо Даттой в 2007 году для сегнетоэлектриков, включенных в полевой транзистор в качестве подзатворного диэлектрика [66]. Отрицательный емкостной эффект возникает из-за внутренней положительной обратной связи в сегнетоэлектриках, а уменьшение напряжения приводит к увеличению поверхностного заряда. С момента первоначального предложения отрицательный емкостной эффект наблюдался в различных материалах: сегнетоэлектриках с перовскитной структурой [67–69], сегнетоэлектрических гетероструктурах [70] и тонких пленках на основе оксида гафния (HfO_2) [71]. Это подводит к мемристорам, которые в качестве основного материала используют неорганические сегнетоэлектрики, которые обладают другим механизмом резистивного переключения.

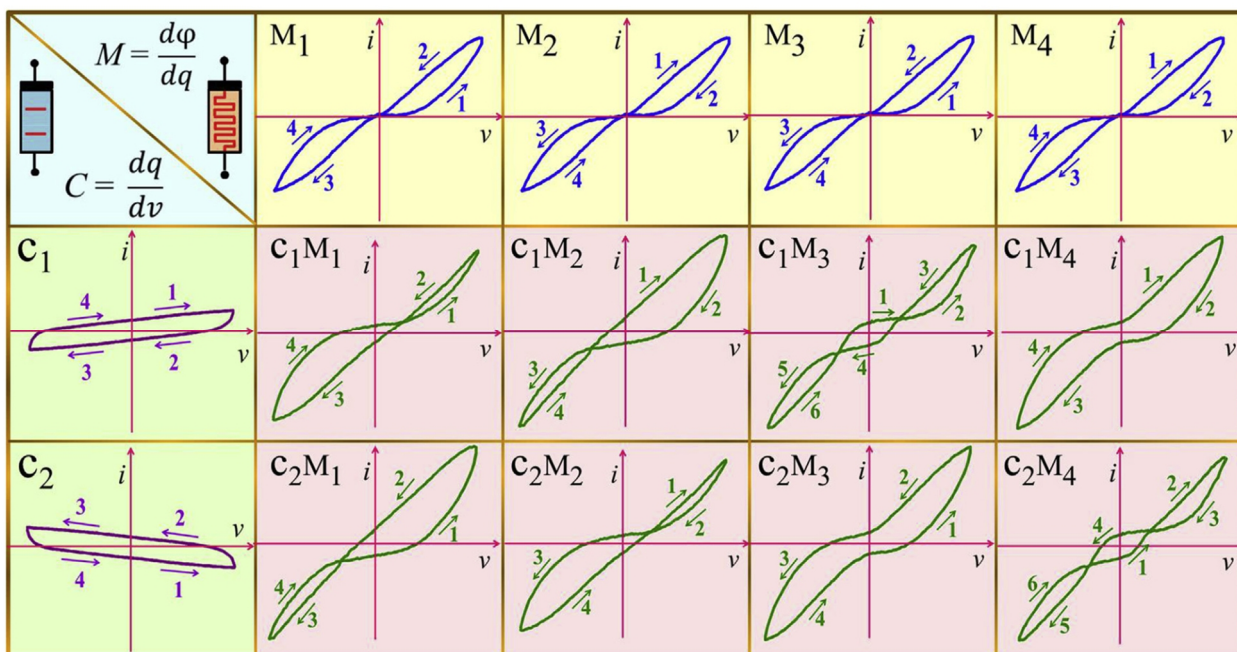


Рисунок 1.11 – Схема восьми типов петель гистерезиса ВАХ для мемристоров с учетом емкостной составляющей [65]

В сегнетоэлектрических мемристорах на поверхности сегнетоэлектрика обычно присутствуют поляризационные заряды, которые в зависимости от своего знака будут отталкивать или притягивать электроны [72]. Это происходит на небольшом расстоянии в электроде, за которым плотность электронов восстанавливает свое нормальное значение: электроны вблизи границы раздела экранируют поляризационные заряды. Это неполное экранирование приводит к возникновению дополнительного электростатического потенциала на границе раздела сегнетоэлектрик/электрод (>0 , когда вектор поляризации P указывает на границу раздела, и <0 , когда P указывает в сторону от границы раздела). На рисунке 1.12 представлена структура с ультратонким сегнетоэлектрическим слоем, находящимся между двумя разными электродами (M_1 с более эффективным экранированием, чем M_2), где на границе раздела электрод/сегнетоэлектрик эффект экранирования приводит к высокой или низкой высоте туннельного барьера для двух различных состояний поляризации, соответствующих низкому (R_{ON}) или высокому (R_{OFF}) состоянию сопротивления соответственно. Когда P меняет направление, асимметрия профиля электронного потенциала меняется на

противоположную. Это приводит к тому, что высота барьера в среднем выше, когда P указывает влево, чем когда P указывает вправо (рисунок 1.12). Поскольку туннельная передача экспоненциально зависит от квадратного корня высоты барьера, сопротивление перехода будет зависеть от направления P . Таким образом, асимметрия между двумя границами раздела сегнетоэлектрик/электрод необходима для модуляции передачи тока через сегнетоэлектрический барьер. При этом асимметрия между двумя границами раздела сегнетоэлектрик/электрод играет ключевую роль в доминировании резистивного переключения, однако, использование разных материалов электродов не является обязательным, и асимметрия может исходить только из-за различий в границах раздела [72,73].

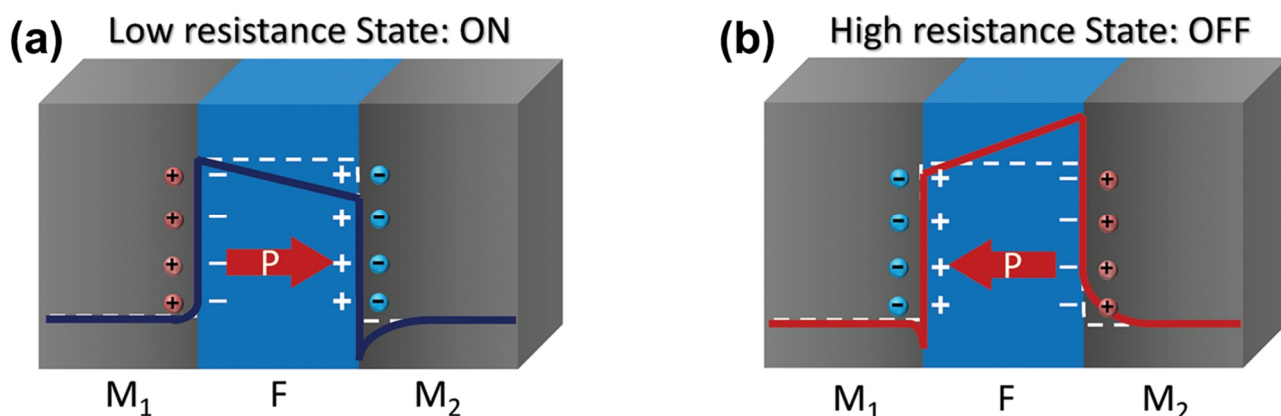
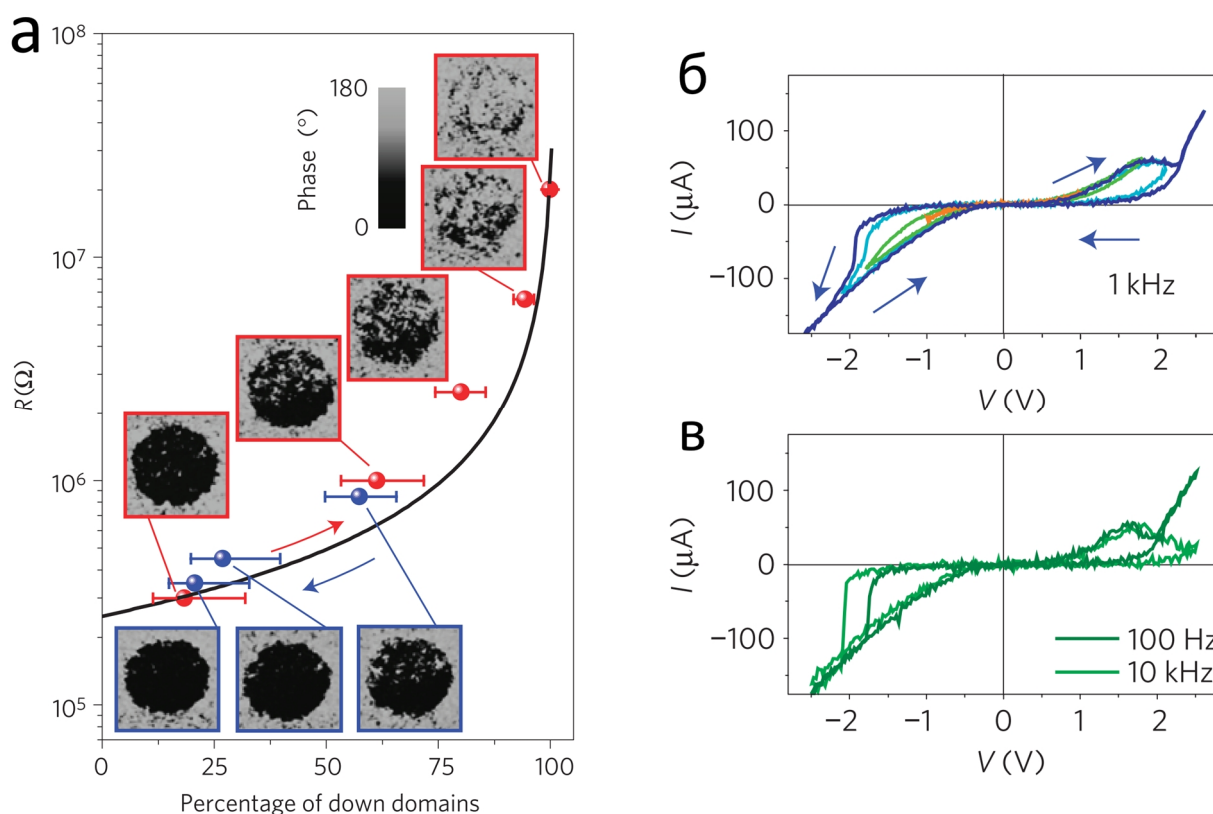


Рисунок 1.12 – Демонстрация корреляции между резистивным переключением и процессом переключения сегнетоэлектрических доменов из состояния (а) низкого сопротивления (LRS) (правая поляризация) в состояние (б) высокого сопротивления (HRS) (левая поляризация) [73]

Данный подход позволяет осуществлять управление резистивными состояниями за счет поляризации доменов и нашел применение в работе [74] (рисунок 1.13 а). Мемристор на основе структуры $BaTiO_3(2 \text{ нм})/La_{0,67}Sr_{0,33}MnO_3(30 \text{ нм})$ обладает классической ВАХ мемристора для различных частот: 1, 10 и 100 кГц (рисунок 1.13 б, в). Изображения в красной (и синей) рамке показывают состояния, достигаемые приложением положительных (и отрицательных) импульсов напряжения с увеличивающейся амплитудой,

начиная с состояния ON (и OFF). Синие и красные точки соответствуют экспериментальному значению сопротивления в зависимости от доли нижних доменов, извлеченных из фазовых изображений пьезоэлектрической силовой микроскопии (PFM); черная кривая представляет собой моделирование параллельного подключения сопротивлений.



а – PFM изображения доменов в зависимости от состояния поляризации,
 б – ВАХ для частоты 1 кГц, в – ВАХ для частот 10 кГц и 100 кГц

Рисунок 1.13 – Двухслойный мемристор на основе $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ [74]

Существуют различные подходы к построению мемристоров имеющих сегнетоэлектрики в качестве одного из слоев и при этом используют различные неорганические сегнетоэлектрические материалы [75,76], BiFeO_3 [36,77,78], $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ [79,80], In_2Se_3 [81], $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ [82,83] и другие их сочетания [84–89]. При этом в процессе резистивного переключения таких мемристоров всегда присутствует влияние поляризации доменов под действием внешнего электрического поля.

Стоит упомянуть о достаточно уникальном варианте исполнения неорганического мемристора (рисунок 1.14) на основе сегнетоэлектрика, помещенного между двумя ферромагнетиками [72], в котором в результате управления магнитным и электрическим полями возможно получить по крайней мере четыре различных состояния сопротивления для комбинированных эффектов туннельного электросопротивления (TER) и туннельного магнитосопротивления (TMR), что потенциально расширяет функциональность мемристивных устройств. Реализованные таким образом мемристоры [90,91] обладают существенным недостатком – их рабочая температура составляет менее 80 К, что не позволяет на сегодняшний день использовать их в современной электронной компонентной базе.

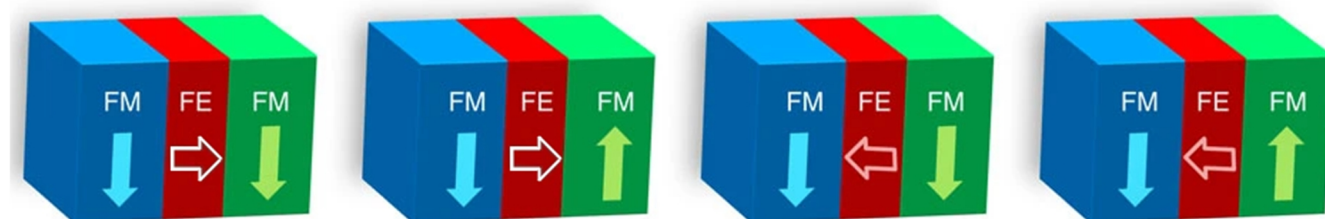


Рисунок 1.14 – Мемристор на основе неорганических сегнетоэлектрика/ферромагнетика [72]

1.2 Проблемы и перспективы органических мемристоров

Исследования в области создания мемристоров на основе органических материалов было обусловлено несколькими факторами: бурное развитие органической химии в целом и особый интерес к созданию устройств органической электроники; возможность создания трехмерных устройств, а также перспектива построения нейросетей на основе процессов самосборки, что делает их привлекательными для использования в качестве компонентной базы для создания нейроморфных устройств [92,93] и их интеграции с биологическими системами.

Такие мемристоры имеют значительно более низкую стоимость изготовления, поскольку их создание не требует применения технологически сложных этапов (магнетронное распыление или атомно-слоевое осаждение) и могут быть созданы классическими химическими методами нанесения из растворов и технологиями 3D-печати.

Наиболее популярными являются методы осаждения раствором для получения тонких пленок (рисунок 1.15): из раствора на неподвижную или вращающуюся подложку, химической ванны, напыления, аэрозольного распыления, погружения (метод Ленгмюра-Шеффера), метод трафаретной печати и другие [94,95]. Каждый из этих методов имеет те или иные преимущества в зависимости от свойств исходного органического полимера и конечного требования к получаемым пленкам.

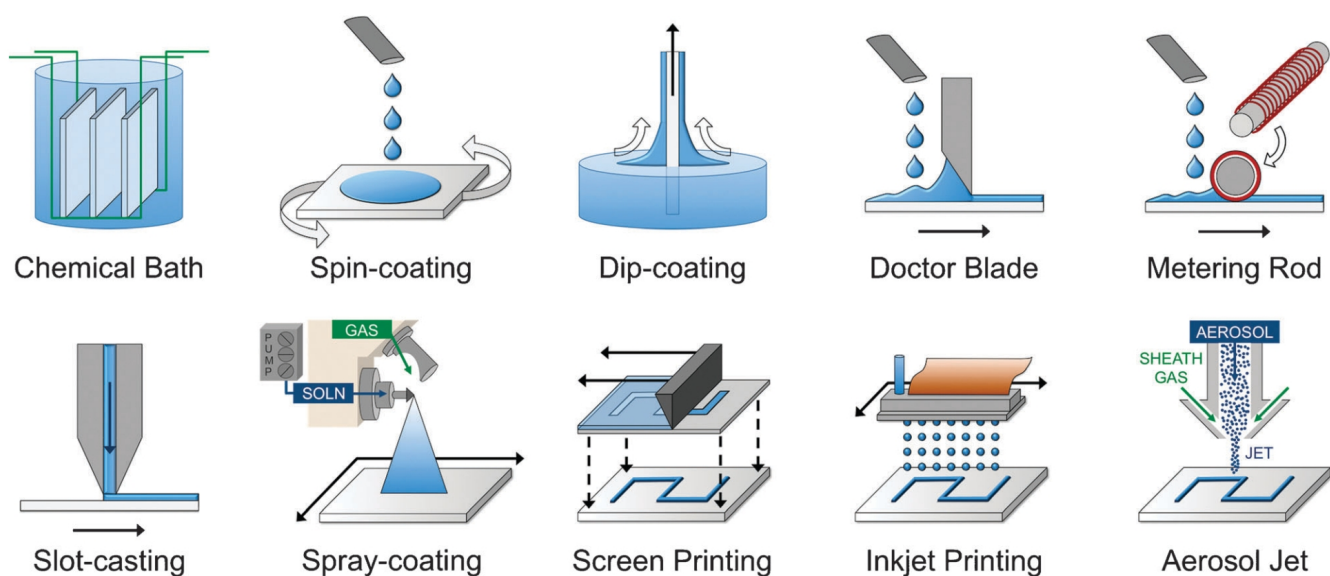
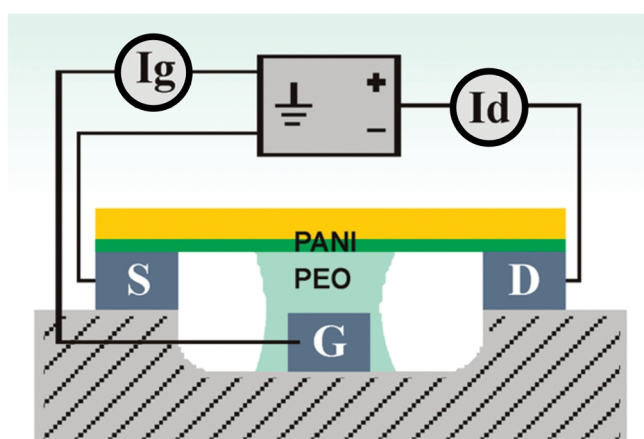


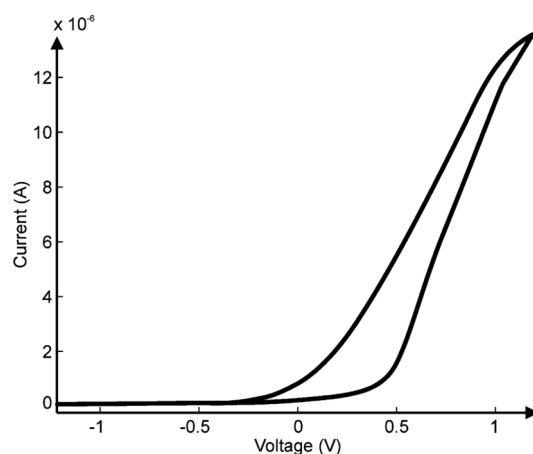
Рисунок 1.15 – Изображение различных методов осаждения из раствора [94]

К недостаткам органических мемристоров следует отнести значительно более низкую стабильность данных типов устройств. Кроме того, существующие конструкции зачастую предъявляют дополнительные требования, затрудняющие технологию изготовления (использование жидких электролитов, дополнительные конструктивные элементы). Так мемристор на основе полианилина (PANI),

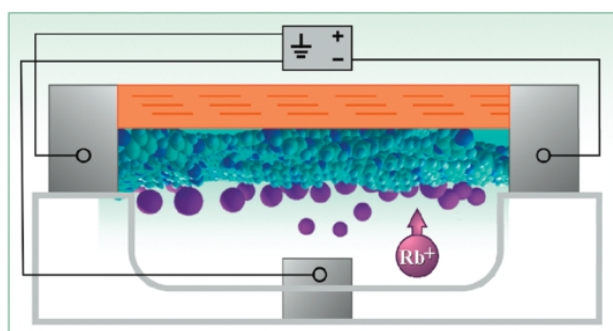
описанный в работе [96] имеет три электрода, кроме того, используется гелеобразный электролит в отдельном «колодце» под пленкой PANI на основе полиэтиленоксида (PEO), легированного литиевой солью с добавлением RbCl водного раствора (рисунок 1.16 а). Процесс резистивного переключения в нем осуществляется за счет окислительно-восстановительных реакции в PANI и миграции ионов Rb из колодца в слой PANI и обратно при смене полярности напряжения (рисунок 1.16 в, г).



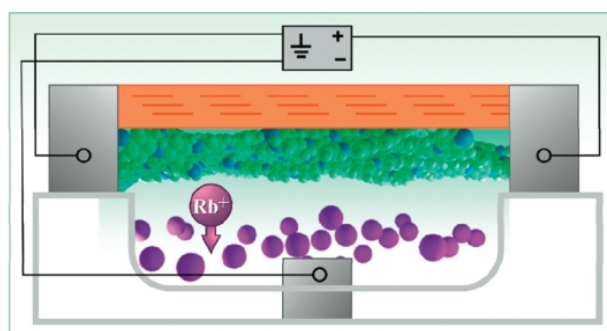
(а)



(б)



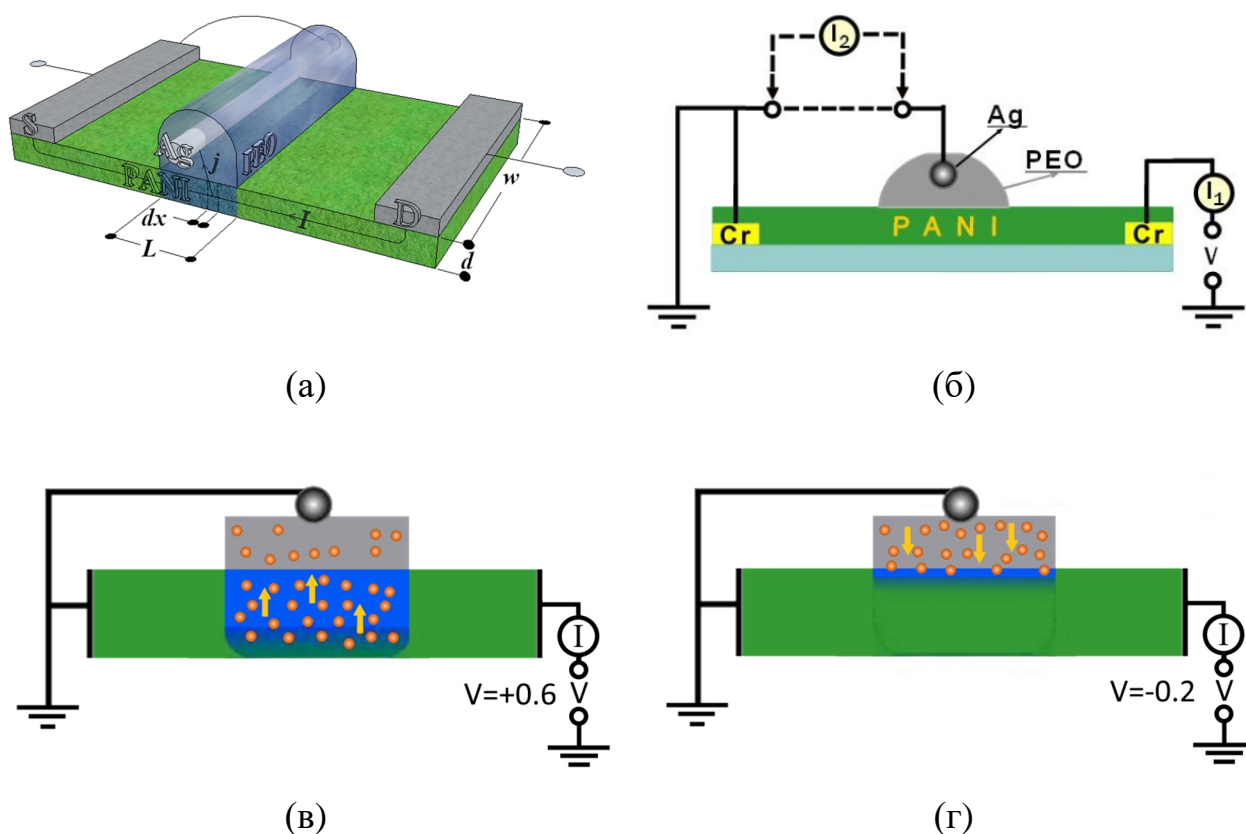
(в)



(г)

Рисунок 1.16 – Схема подключения органического мемристора (а) и его вольт-амперная характеристика (б), процесс резистивного переключения при приложении отрицательного (в) и положительного (г) напряжения к стоку [96]

Представленный выше подход к созданию мемристора на основе PANI совершенствовался этими же авторами в следующих работах [4,97], в них в качестве легирующего соединения для уже твердого электролита PEO использовали перхлорат лития (LiClO_4) (рисунок 1.17).



а – схема мемристора на основе PANI [4]

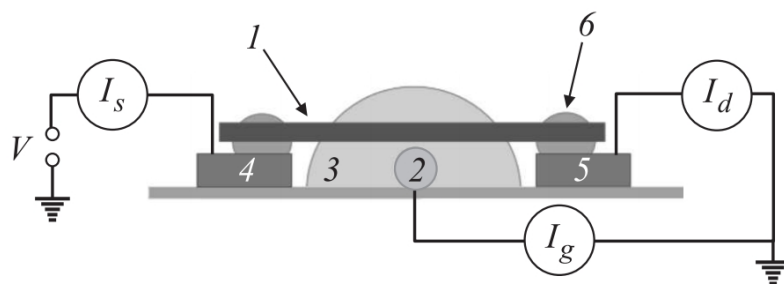
б – схема подключения мемристора на основе PANI [97]

в – механизм резистивного переключения при положительном потенциале [97]

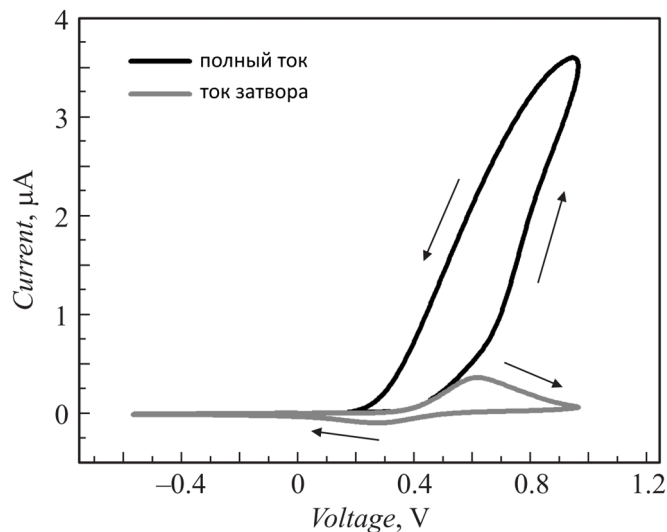
г – механизм резистивного переключения при отрицательном потенциале [97]

Рисунок 1.17 – Схема органического мемристора и процесс резистивного переключения

Еще один трехполосный мемристор на основе волокна полиамида-6 (ПА-6), покрытого тонким слоем PANI, был представлен в работе [98]. Тут так же вместо жидкого электролита использовался твердый на основе PEO с перхлоратом лития (рисунок 1.18 а).



(а)



(б)

1 – гибридное волокно PANI/ПА-6, 2 – серебряная проволока (затвор), 3 – твердый электролит, 4 и 5 – электроды подложки (исток и сток соответственно), 6 – электропроводящий клей

Рисунок 1.18 – Схема сборки (а) и ВАХ (б) мемристивного элемента на основе гибридного волокна PANI/ПА-6 [98]

Для всех вышеперечисленных мемристоров на основе полианилина процесс резистивного переключения был обусловлен окислительно-восстановительными реакциями с ионами металлов (рубидия или лития) в электролитах, в результате чего происходит обратимый переход проводящей эмеральдин соли в непроводящее лейкоэмеральдин основание. Модель описывающая эти процессы была представлена в работе [99], для которой предложена эквивалентная электрическая схема (рисунок 1.19).

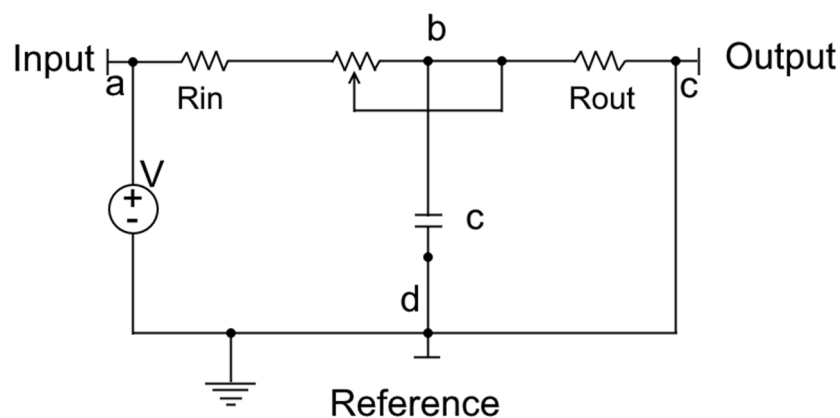


Рисунок 1.19 – Эквивалентная схема мемристора на основе полианилина, используемая для построения модели [99]

В данном случае в роли переменного сопротивления, зависящего от степени окисления, выступает слой полианилина, в то время как интерфейс «полианилин-электролит» представлен емкостью. Зависимость сопротивления от степени окисления выражается формулой

$$R(q) = R_{off} + \frac{q}{q_{max}} \cdot R_{ox} + \left(1 - \frac{q}{q_{max}}\right) \cdot R_{red}, \quad (1.2)$$

где q_{max} – полное количество участков, где возможно окисление, умноженное на заряд ионов. R_{ox} и R_{red} – сопротивления, соответствующие полностью окисленному или полностью восстановленному состоянию, соответственно. R_{off} – остаточное сопротивление слоя PANI за пределами активной области. При этом q соответствует количеству ионов, перемещающихся между электролитом и полианилином, тогда ионный ток может быть выражен как:

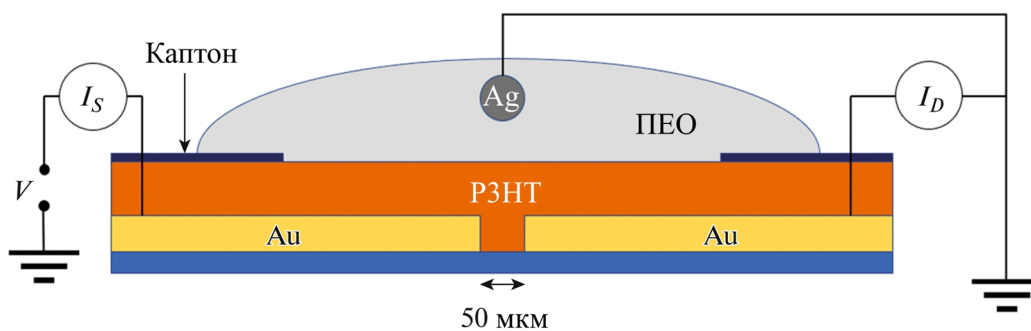
$$\dot{q} = \frac{V_{eq} - \frac{q}{C}}{R_{eq}(q)} = \frac{\Delta V(q)}{R_{eq}(q)} \cdot n(q) \cdot P(\Delta V, V_{ox}, V_{red}), \quad (1.3)$$

где $\Delta V(q)$ – разность потенциалов между активной областью и конденсатором, вызванная накопленным ионным зарядом, $n(q)$ учитывает конечное число

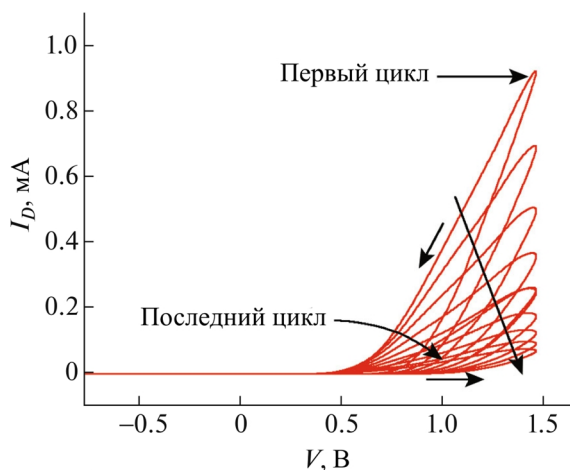
доступных для проведения окислительно-восстановительных реакций областей, в то время как $P(\Delta V, V_{ox}, V_{red})$ учитывает тот факт, что необходимо превысить V_{ox} или быть меньше V_{red} , для того чтобы запустить активную составляющую ионного тока.

В работе [100] был изготовлен мемристор (рисунок 1.20 а) двумя разными методами осаждения тонкой пленки поли(3-гексилтиофена) (РЗНТ): Ленгмюра-Шеффера и центрифужного нанесения (спин-коатинга). При этом стоит отметить существенную разницу в ВАХ (рисунок 1.20 б, в) и сопротивлениях мемристора в проводящем и непроводящем состояниях (рисунок 1.20 г, д).

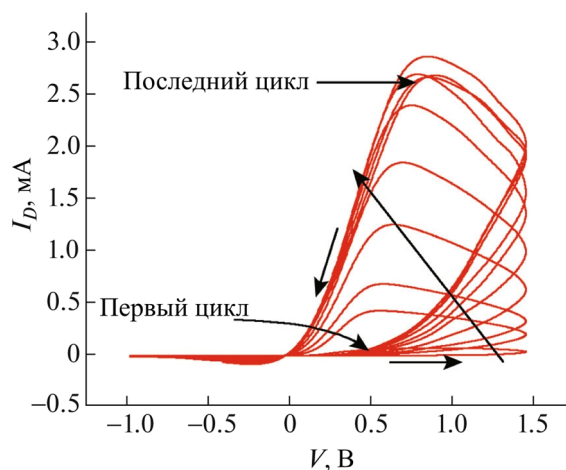
Образцы, изготовленные методом Ленгмюра-Шеффера (рисунок 1.20 б), показывают меньшую площадь петель гистерезиса, что может являться следствием более быстрой кинетики переключения элемента: при достижении максимального напряжения образец успевает полностью перейти в высокопроводящее состояние. В то же время образец, изготовленный методом спин-коатинга (рисунок 1.20 в), не успевает окислиться полностью, вследствие чего он продолжает окисляться при снижении напряжения. Мемристор полученный методом спин-коатинга, обладает в среднем на 3 порядка большим сопротивлением (рисунок 1.20 д), чем полученный методом Ленгмюра-Шеффера (рисунок 1.20 г), что положительно сказывается на энергопотреблении и согласовании таких элементов с другими электрическими компонентами. Также характерные времена переключения составили 7 и 55 с для устройств, изготовленных методами Ленгмюра-Шеффера и спин-коатинга соответственно. При этом большие значения сопротивления в состояниях ON/OFF и времени переключения между ними, для пленки, полученной методом спин-коатинга, связано с большей однородностью поверхности и плотностью пленки, потому что ионы, принимающие участие в окислительно-восстановительных реакциях в толще полимера, предположительно, проникают в такую пленку сложнее, чем в более рыхлую пленку, изготовленную методом Ленгмюра-Шеффера. Эта работа [100] наглядно показывает значимость получения однородной пленки при создании мемристивных устройств.



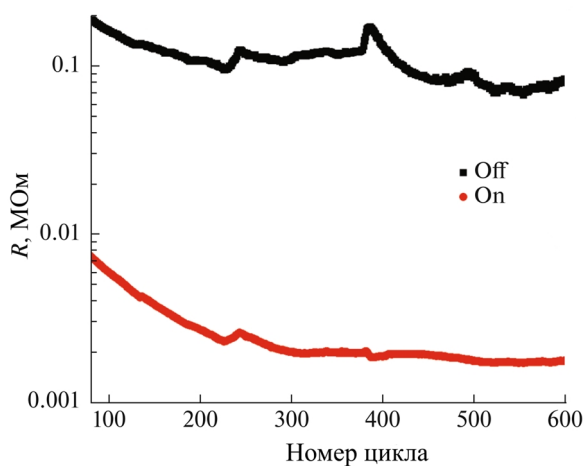
(а)



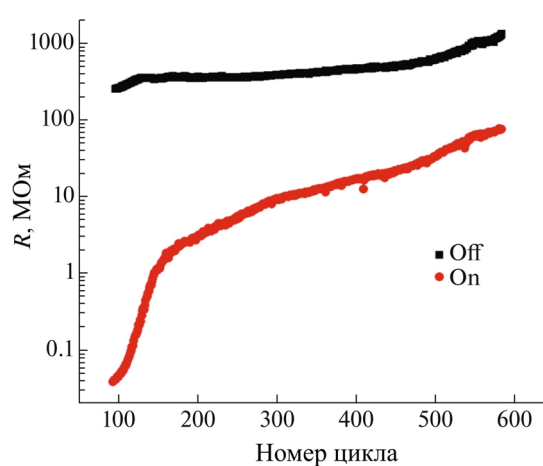
(б)



(в)



(г)



(д)

а – схематическое изображение мемристора; б, в – циклические вольт-амперные характеристики; г, д – сопротивления элемента в проводящем и непроводящем состояниях

Рисунок 1.20 – Органический мемристор на основе тонкой пленки РЗНТ, изготовленных методами Ленгмюра-Шеффера (б, г соответственно) и спинкоатинга (в, д соответственно) [100]

В одном из последних обзоров [1] механизмов резистивного переключения органических мемристоров (рисунок 1.21) выделяют следующие механизмы: а) перенос заряда между молекулами, б) захват/опустошение ловушек, с) конформационная реконфигурация, д) твердотельная электрохимическая окислительно-восстановительная реакция, е) образование филаментов вследствие пиролиза и карбонизации, ф) образование филаментов вследствие миграции ионов.

а) Для переноса заряда характерен следующий механизм. После переноса электронного заряда доноры заполняются положительно заряженными дырками, а акцепторы насыщаются отрицательно заряженными электронами (рисунок 1.21 а). В сформированном комплексе переноса заряда частично заполненные высшие занятые молекулярные орбитали (HOMO) и низшие свободные молекулярные орбитали (LUMO) способствуют увеличению концентрации свободных носителей заряда с высокой подвижностью внутри тонкопленочного устройства, что переводит донорно-акцепторные системы из состояния высокого сопротивления (HRS) в состояние низкого сопротивления (LRS). Данный процесс переключения является обратимым, но при этом перенос заряда в полимерной пленке может быть локальным или глобальным в зависимости от физико-химических свойств материала.

б) Для механизма захват/опустошение ловушек непрерывное воздействие электрического поля на полимерную пленку будет увеличивать количество носителей заряда, захваченных посторонними компонентами (металлические наночастицы, небольшие полупроводниковые молекулы), и в конечном итоге приведет к образованию проникающей сети, служащей эффективным прыжковым путем переноса носителей. Это значительно усилит транспорт носителей заряда в слое пленки и превратит устройство из HRS в LRS (рисунок 1.21 б). Приложение электрического поля противоположной полярности может высвободить захваченные носители заряда, тем самым разорвав путь по этой сети и переведя устройство обратно в HRS.

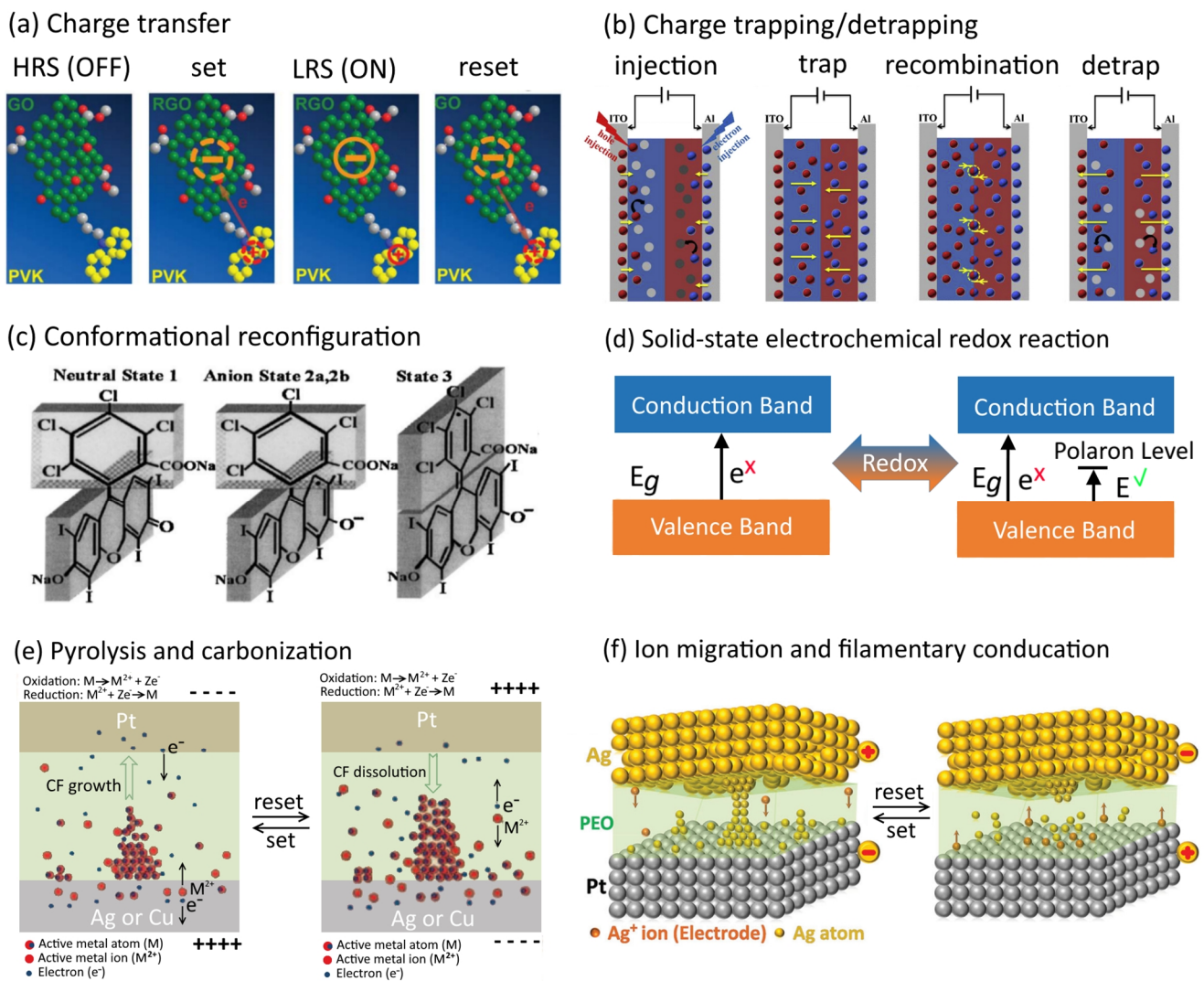


Рисунок 1.21 – Схематическая иллюстрация механизмов резистивного переключения: а) перенос заряда, б) захват/опустошение ловушек, в) конформационная реконфигурация, д) твердотельная электрохимическая окислительно-восстановительная реакция, е) пиролиз и карбонизацию, ф) миграция ионов и филаментная проводимость [1]

с) Конформационная реконфигурация была доказана для случайной ориентация карбазольных групп в полимерных пленках на основе красителя – бенгальского розового [101]. Данный механизм может препятствовать упорядочиванию π - π стэкинга и таким образом влиять на перенос заряда в сопряженной структуре, поэтому начальная проводимость исходного полимерного устройства низкая. Однако карбазольная группа будет вращаться и перестраиваться в структуру «face-to-face» после стимуляции внешним электрическим полем, которая переключит устройство в LRS. После приложения

противоположного электрического поля устройство вернется в режим HRS, поскольку упорядоченная конформация карбазола будет разрушена под действием тепла на границе раздела полимер/электрод (рисунок 1.21 с).

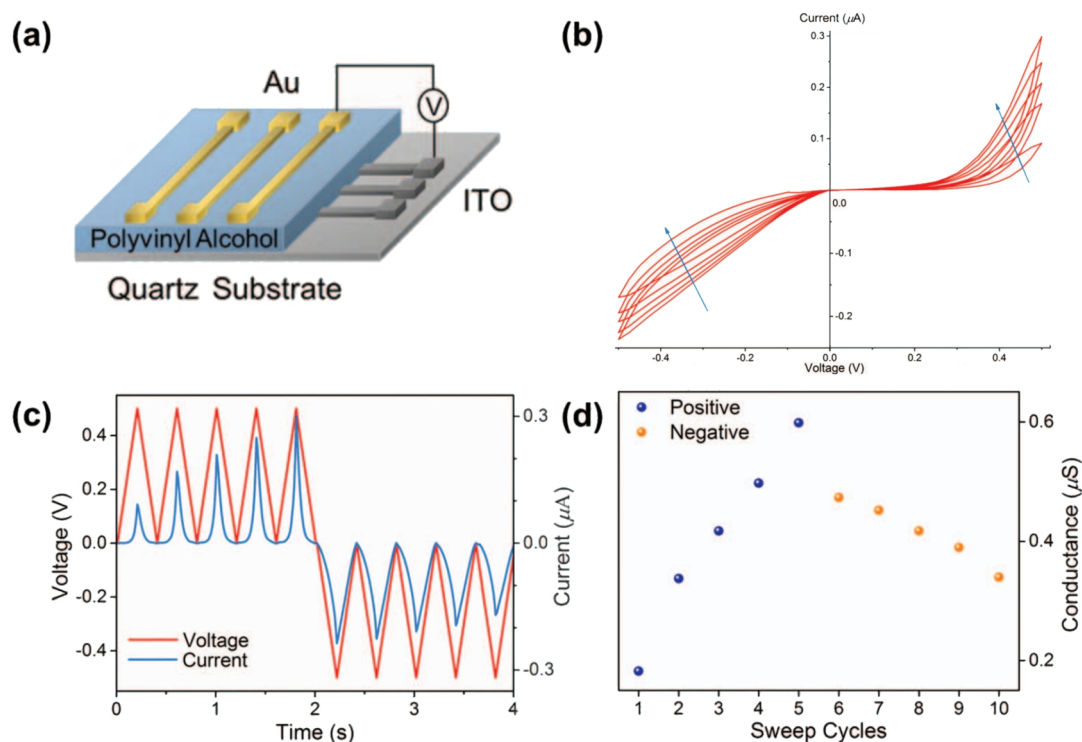
d) Твердотельная электрохимическая окислительно-восстановительная реакция обусловлена в первую очередь наличием неспаренных или одиночных пар электронов на краях полимера, а приложение внешнего электрического поля может полностью или частично удалить эти неспаренные электроны и тем самым ввести положительно заряженные молекулы и примеси в полосу пропускания исходного диэлектрического полимера (рисунок 1.21 d). Электронный переход с НОМО на примесный уровень с меньшей разницей энергий будет намного легче, чем переход НОМО-LUMO. Поэтому подвижность носителей может быть увеличена. При этом такие заряженные молекулы могут быть окислены кислородом из окружающей среды, что приведет к постепенной деградации всего полимера, поэтому важным является создание изолированных от внешней среды систем и поиск подходящего материала для электродов.

e) При пиролизе и карбонизации могут образовываться обогащенные углеродом проводящие филаменты внутри изолирующего слоя, которые обеспечивают путь транспортировки высокоподвижных носителей через полимерную пленку, тем самым переводя устройство из режима HRS в режим LRS (рисунок 1.21 e). Когда полимер под действием джоулева тепла нагреется, эти филаменты разорвутся и устройство вернется в режим HRS.

f) Миграция ионов в полимерах обусловлена как допантами и центрами захвата заряда (ловушками), так и катионами и/или анионами (с поверхности раздела фаз электрод/полимер), которые могут перемещаться и мигрировать через изолирующий слой под действием внешнего электрического поля (рисунок 1.21 f). В зависимости от подвижности катионов и электронов, подвижные вещества могут объединяться на границе раздела электрод/полимер (для материалов с хорошей ионной проводимостью, таких как полиэлектролиты) или внутри полимерного слоя (для чистых электронных проводников/изоляторов) и восстанавливать катион металла обратно до атомной формы. Непрерывный рост металлических

филаментов в конечном итоге соединяет катод и анод, тем самым переводя устройство в LRS. Металлический проводящий филамент может быть удален путем электрохимического окисления при противоположном смещении напряжения или может быть расплавлен под действием джоулева тепла (как в случае углеродных филаментов), индуцированным большими токами, чтобы переключить устройство обратно в HRS.

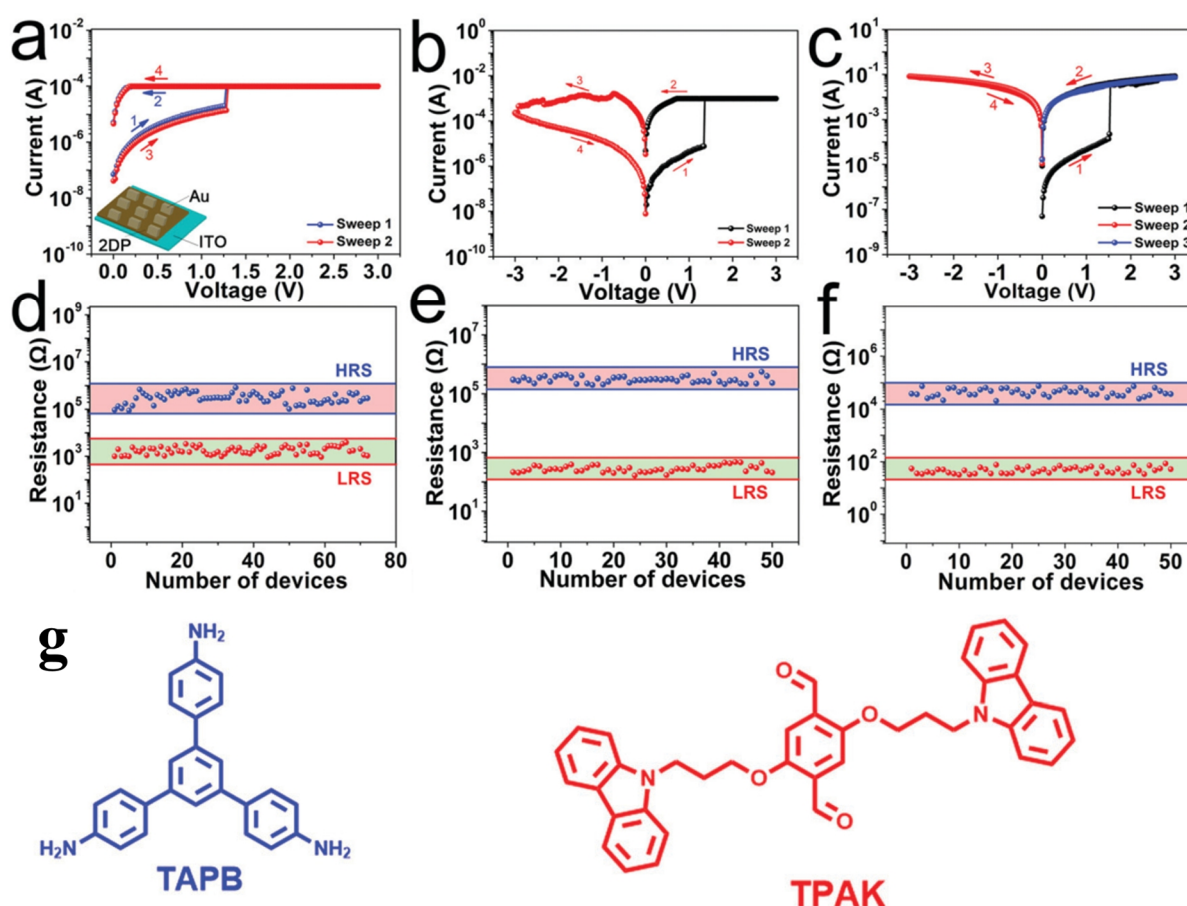
В работе [102] был реализован органический мемристор (рисунок 1.22 а) с активным слоем из поливинилового спирта (PVA). В нем эффекты энергонезависимой памяти обусловлены выровненными по полю гидроксильными группами в диэлектрике PVA. При этом проводимость мемристора непрерывно увеличивается (уменьшается) в течение пяти последовательных положительных (отрицательных) циклов развертки (рисунок 1.22 б). Данное мемристивное устройство может быть напечатано на гибких подложках в больших масштабах.



а – схема двухполюсной структуры устройств Au/PVA/ITO; б – ВАХ последовательности пяти положительных и пяти отрицательных импульсов; в – значения напряжения и тока извлеченные из (б) в зависимости от времени, иллюстрирующие изменение тока во время последовательной развертки напряжения; г – изменение проводимости устройства с циклами развертки

Рисунок 1.22 – Органический мемристор на основе PVA [102]

В работе [103] интегрировали механизм конформационных изменений (изменение формы макромолекулы) в двумерный ковалентный полимер 2DP, состоящий из ТАРВ и ТРАК (рисунок 1.23 г). Данный мемристор имеет три различных состояния памяти с низким энергопотреблением (рисунок 1.23) за счет приложения необходимого номинала тока (I_{CC}), включая поведение энергонезависимой динамической памяти с произвольным доступом (DRAM) при $I_{CC} = 10^{-4}$ А, энергонезависимой FLASH-памяти при $I_{CC} = 10^{-3}$ А и энергонезависимой памяти типа WORM (write-once-read-many) при $I_{CC} = 10^{-1}$ А. Возможность существования у данного мемристора трех типов памяти связана с присущими им различиями в степени региорегулярности и легкости конформационной релаксации, вызванной полем перестройки карбазольных групп.

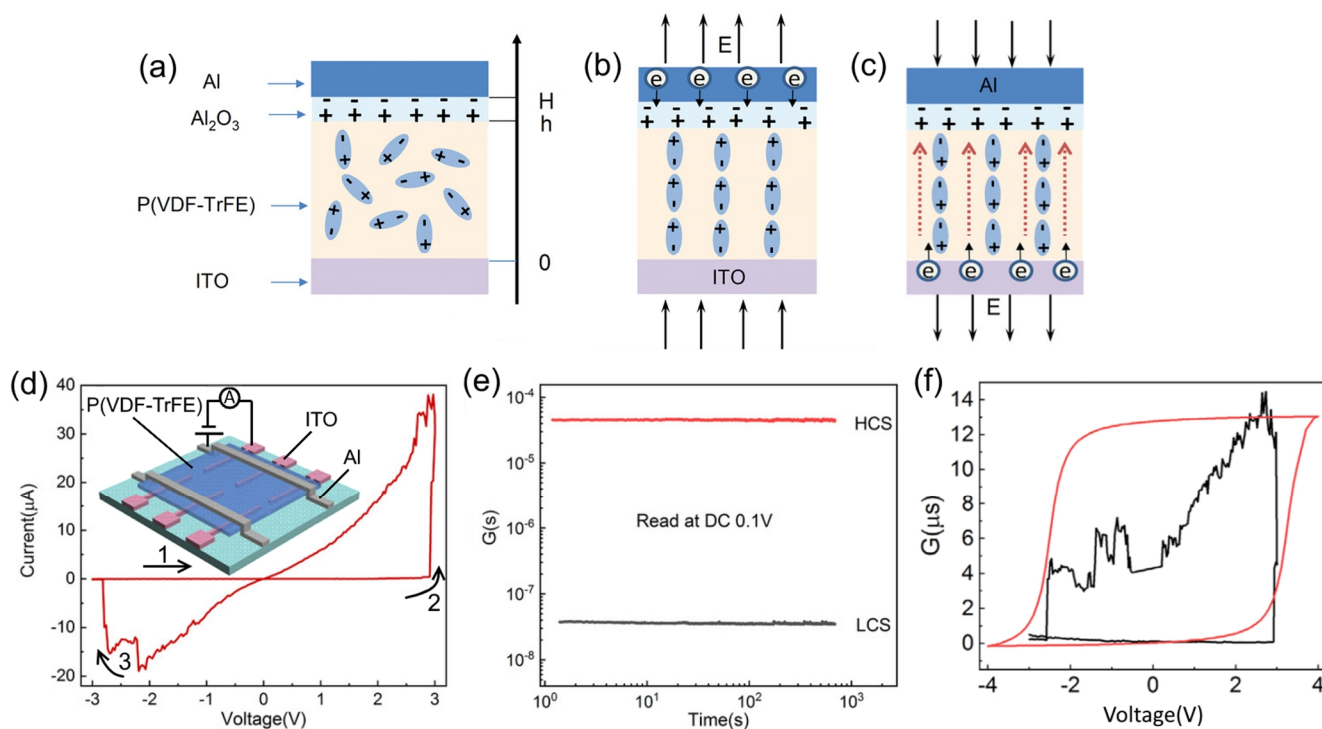


а, б и с – ВАХ мемристора при $I_{CC} 10^{-4}$, 10^{-3} и 10^{-1} А соответственно;

д, е и ф – распределения сопротивления HRS и LRS между устройствами (чтение при 0,1В) при $I_{CC} 10^{-4}$, 10^{-3} и 10^{-1} А соответственно; г – химическая структура молекул ТАРВ и ТРАК

Рисунок 1.23 – Двумерный полимерный мемристор на основе ТАРВ и ТРАК [103]

Для создания органических сегнетоэлектрических мемристоров наиболее часто используют поливинилиденфторид (PVDF) и его сополимеры [10,104–106]. Рассмотрим механизм резистивного переключения в мемристоре [107] на основе тонкой пленки поли(винилиденфторида-трифторэтилена) (P(VDF-TrFE)) толщиной 180 нм, нанесенной методом центрифугирования на нижний электрод на основе полупроводника n-типа оксида индия-олова (ITO). Верхний электрод из алюминия напыляли с использованием термического испарителя в вакууме. На рисунке 1.24 d представлена схема подключения мемристора для измерения ВАХ, а разница в проводимости отличается на три порядка при напряжении чтения 0,1 В (рисунок 1.24 d, e), что делает данный мемристор перспективным для применения в современной электронике.



- a – схема профиля мемристора при случайной поляризации диполей P(VDF-TrFE) до измерений;
- b – схема устройства в состоянии низкой проводимости;
- c – схема устройства в состоянии высокой проводимости;
- d – внешний вид мемристора со схемой подключения, результат измерения ВАХ;
- e – состояния проводимости при постоянном напряжении считывания 0,1 В;
- f – экспериментальная (черная линия) и рассчитанная (красная линия) зависимости изменения электропроводности от внешнего напряжения

Рисунок 1.24 – Мемристор Al/P(VDF-TrFE)/ITO [107]

Для этого мемристора (рисунок 1.24 а-с) механизм резистивного переключения обусловлен переключением сегнетоэлектрической поляризации диполей P(VDF-TrFE) в β -фазе, находящихся в аморфной матрице, под действием внешнего электрического поля. Инжектированные из ITO в P(VDF-TrFE) электроны взаимодействуют с положительным зарядом диполей, формируя проводящие каналы. Таким образом, проводимость указанных каналов пропорциональна средней поляризации пленки. Из термодинамической теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира для сегнетоэлектриков известно, что удельная свободная энергия для тонкой сегнетоэлектрической пленки может быть выражена как:

$$F_L = F_0 + \int_0^H dz \left\{ \frac{1}{2} A [T - T_{ph} \psi(z)] P^2 + \frac{1}{4} C P^4 + \frac{1}{2} K \left(\frac{dP}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} E_d P - EP \right\}, \quad (1.4)$$

где F_0 – свободная энергия в параэлектрической фазе, P – поляризация, T_{ph} – температура фазового перехода, E – внешнее электрическое поле, E_d – поле деполяризации, а параметры A , C , K не зависят от температуры и координаты. В то же время, поскольку указанный материал испытывает фазовый переход второго рода, они больше нуля. Величина $\psi(z)$ представляет собой плотность свободных носителей, неоднородно распределенных в слое Al_2O_3 , согласно граничным условиям:

$$\psi(z) = \begin{cases} 0, & 0 \leq z \leq h \\ \left(\frac{z-h}{\lambda} \right)^2, & h \leq z \leq H, \end{cases} \quad (1.5)$$

где h – толщина слоя P(VDF-TrFE), H – общая толщина слоёв P(VDF-TrFE) и Al_2O_3 , λ -параметр, описывающий за неоднородность интерфейса P(VDF-TrFE)/ Al_2O_3 . Значение поля деполяризации сегнетоэлектрика может быть выражено как:

$$E_d = -\frac{1}{\varepsilon_0} (P - \bar{P}), \quad (1.6)$$

а средняя поляризация \bar{P} есть

$$\bar{P} = \frac{1}{H} \int_0^H P(z) dz \quad (1.7)$$

Тогда, при условии $\delta F_L=0$, решение уравнения Эйлера будет иметь вид:

$$K \frac{d^2 P}{dz^2} = A[T - T_{ph}\psi(z)]P + CP^3 - E_d - E \quad (1.8)$$

с учетом граничных условий

$$\frac{dP}{dz} = 0 \text{ при } z = 0, z = H \quad (1.9)$$

Как видно из полученной экспериментальной зависимости электропроводности от внешнего напряжения (рисунок 1.24 f), экспериментальные данные подтверждают результаты, полученные в рамках указанной модели.

Но если сравнить схожую реализацию мемристора из работы [108], где слой PVDF (исходный полимер для сополимера P(VDF-TrFE)) находится между двумя металлическими электродами (Pt и Al), то у него отсутствует петля в отрицательной области (третья четверть) ВАХ. В итоге наличие классической ВАХ для мемристора на рисунке 1.24 d может быть обусловлено нижним полупроводниковым электродом n-типа.

Существуют весьма специфические органические мемристоры, в которых в качестве активного слоя используют биоматериалы: протеины, сахара, дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), растения, среди которых банановая кожура, мимоза стыдливая и прочее [93,109]. Данный подход открывает большой потенциал в создании мемристивных устройств на основе природных биоматериалов с биологически реалистичными функциями: приспособляемости к окружающей среде, биосовместимости, биоразлагаемости и т.д., что способствует развитию "зеленой" и "экологичной" электроники [93].

Хотя в некоторых биомемристивных устройствах были отмечены выдающиеся характеристики, такие как низкое напряжение переключения, высокая скорость переключения, высокая равномерность переключения и низкое энергопотребление, объединение всех этих превосходных характеристик в одном устройстве остается сложной задачей. Закономерным недостатком таких материалов является сложность воспроизводимости мемристивных свойств и быстрая деградация структуры, так как большинство из них являются чувствительными к влажности или температуре окружающей среды, а главное, что до сих пор не существует экспериментальных демонстраций по имплантации биомемристоров в биологические системы.

Таким образом, органические мемристоры интересны тем, что некоторые образцы имеют паритетные характеристики в сравнении с неорганическими и при этом в изготовлении являются более простыми и дешевыми, однако могут иметь некоторые недостатки, такие как чувствительность к влажности и неустойчивость электрофизических характеристик от влияния температур.

Стоит также отметить, что биосовместимость при использовании металлов или ИТО в качестве электродов является невозможной для органических мемристоров [93]. Еще одной проблемой некоторых органических мемристоров может являться водорастворимость, что создает сложности при использовании их внутри организма. Гидрофобная модификация мемристоров могла бы предложить эффективный способ повышения их устойчивости к воздействию воды внутри организма и к высокой влажности окружающей среды.

1.3 Электрофизические свойства полимеров полианилина и поли(винилиденфторида-трифторэтилена)

Нелинейная электропроводность композитов типа «полупроводниковый полимер – сегнетоэлектрический полимер», обусловленная изменением взаимной ориентации направления движения носителей заряда и ориентации

сегнетоэлектрической поляризации [110], была использована для создания ячеек энергонезависимой памяти с высокой плотностью записи [9], имитации синаптической пластичности нейронов [111].

Следует отметить, что, несмотря на применение полимерных композитов полианилин/поли(винилиденфторид-трифторэтилен) для создания диодов [112], полевых транзисторов и пьезоэлектрических генераторов [113], сведения о возможности использования их нелинейной электропроводности для реализации мемристоров ранее не были известны.

Полианилин представляет собой высокоупорядоченную структуру, состоящую из бензоидных и хиноидных мономерных звеньев, и имеет большое значение за счет своих свойств, таких как простота синтеза, низкая стоимость, стабильность и широкий диапазон проводимости при протонировании кислотами [114–116]. Данный полимер существует в нескольких окисленных формах: лейкоэмеральдин ($b=1$), эмеральдин ($b=0.5$) и пернигранилин ($b=0$) (рисунок 1.25).

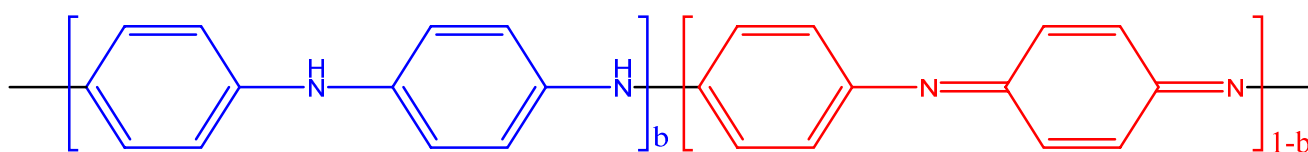


Рисунок 1.25 – Схематическое изображение мономерных звеньев PANI

При полном протонировании эмеральдинового основания (непроводящая форма) образуется эмеральдиновая соль (PANI-ES) (рисунок 1.26), что приводит к увеличению электропроводности примерно в 10^{10} , при этом количество электронов в системе остается неизменным [117,118]. Это связано с тем, что электронная плотность стремится перераспределиться, так как положительные заряды, локализованные на атомах азота, повышают общую энергию системы, в результате чего происходит “распаривание” неподеленной электронной пары атомов азота [119].

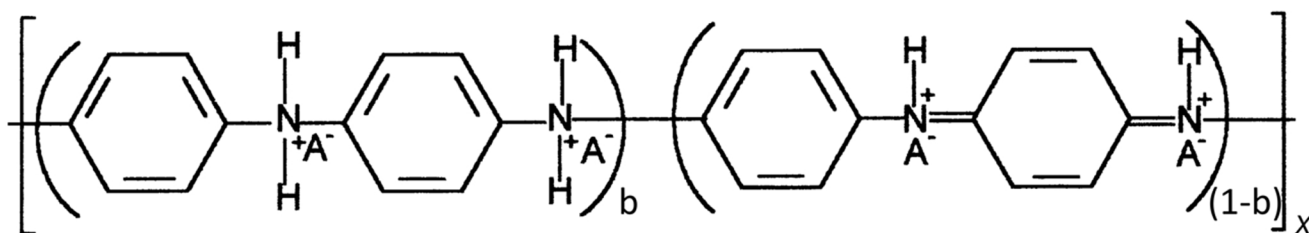
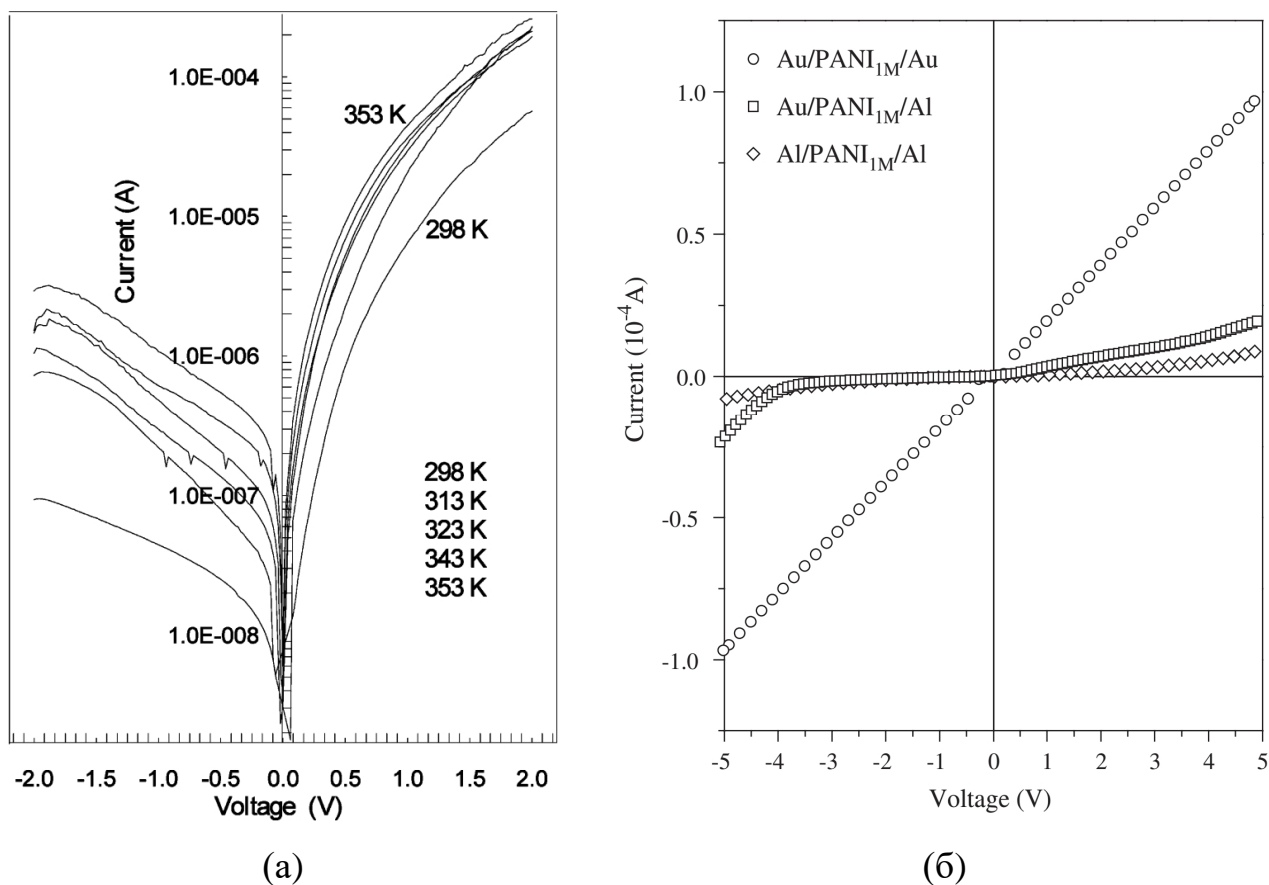


Рисунок 1.26 – Схематическое изображение PANI-ES

В зависимости от выбранного допанта (HCl, H₂SO₄, трифторметансульфокислота, камфора-10-сульфокислота и др.), выбранной методики получения эмеральдиновой соли и степени конечного протонирования её электропроводимость будет различной (от 10⁻² до 27 См/см) [120]. Такая соль обладает проводимостью p-типа [117,121].

Образование водородной связи между аминогруппой и кислотным остатком (A⁻) допанта увеличивает способность самой фенил-азотно-фенильной цепи передавать электроны. При этом механизм усиленного переноса в эмеральдин соли PANI наиболее вероятен за счет увеличения количества электронов π-связей в соединении фенил-амин [122].

В работе [121] при различных температурах измеряли вольт-амперные характеристики структуры на основе эмеральдин соли полианилина, помещенной между двумя металлическими электродами из золота (рисунок 1.27 а). Отсутствие симметрии ветвей в положительной и отрицательной области напряжений связано с нагревом одной из сторон электрода. Зависимость тока от напряжения не имеет петли гистерезиса, что говорит о невозможности изготовления мемристора только лишь на основе проводящей формы PANI (без использования дополнительных электролитов или материалов). Также в работе [123] было исследовано влияние изменения материалов электродов (Au и Al в различных комбинациях) для слоя PANI на ВАХ структуры (рисунок 1.27 б), полученные результаты повторно свидетельствуют об отсутствии петель гистерезиса и мемристивных свойств для таких структур.



а – структура Au/PANI/Au при различных температурах, толщина слоя PANI 500 мк [121]
 б – структуры Au/PANI/Au, Au/PANI/Al и Al/PANI/Al, толщина слоя PANI 40 мк [123]

Рисунок 1.27 – Вольт-амперные характеристики структур на основе PANI

При этом стоит отметить, что в структурах на основе полианилина с неорганическими полупроводниками в виде тонких пленок (Si p-типа и n-типа) [124,125] не наблюдаются мемристивные свойства, а только выпрямляющие свойства. При этом для структуры из работы [124] существует эффект деградации вольт-амперных характеристик от времени (контроль характеристик в течение 120 дней) после циклов измерения, вследствие подверженности дедопированию PANI при хранении на воздухе [126], что приводит к увеличению сопротивления структуры.

Для реализации мемристоров на основе PANI его допируют тяжелыми металлами (Fe, Mn и др.) [127,128], в результате чего мемристивные свойства полученных структур обусловлены ионной проводимостью примесей. PANI выступает в качестве слоя для образования проводящих ионных филаментов.

В настоящее время поливинилиденфторид (PVDF) и его сополимеры – один из наиболее широко используемых электроактивных полимеров, обладающих пьезо-, пиро- и сегнетоэлектрическими свойствами [129,130]. PVDF представляет собой полукристаллический полимер с мономерным звеном $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$. Такая кристаллическая структура может быть представлена несколькими кристаллическими элементарными ячейками (α -, β -, δ -, ϵ - и γ -фазы), имеющими разные конформации (рисунок 1.28): TGTG' (состоит из α - и δ -фаз), TTTGTTTG' (состоит из ϵ и γ -фаз), TTTT (состоит из β -фазы) [131,132]. На рисунке 1.28 красными, голубыми и синими сферами обозначены атомы F, C и H, соответственно, а зелеными стрелками указаны проекции направлений диполей.

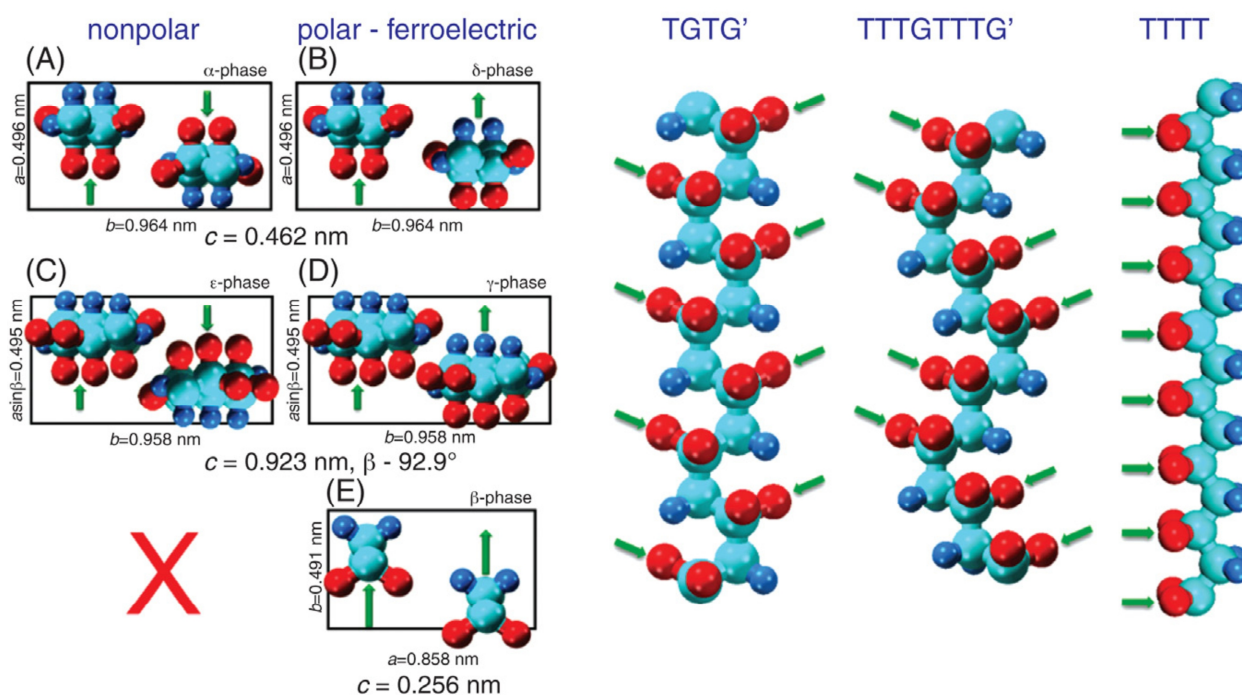


Рисунок 1.28 – Элементарные ячейки и конформации цепи различных кристаллов PVDF: (A) α -фаза, (B) δ -фаза, (C) ϵ -фаза, (D) γ -фаза и (E) β -фаза [132]

Наиболее электроактивной формой PVDF является сегнетоэлектрическая β -фаза полимера (рисунок 1.29), поскольку в β -фазе наблюдается наибольший дипольный момент P , обусловленный высокой электроотрицательностью атомов фтора [133]. Для стабилизации β -фазы в PVDF часто используют его сополимеры,

такие как поли(винилиденфторид-трифторэтилен) (P(VDF-TrFE)), поли(винилиденфторид-тетрафторэтилен) (P(VDF-TFE)), поли(винилиденфторид-хлортрифторэтилен) (P(VDF-CTFE)) [62,131,134].

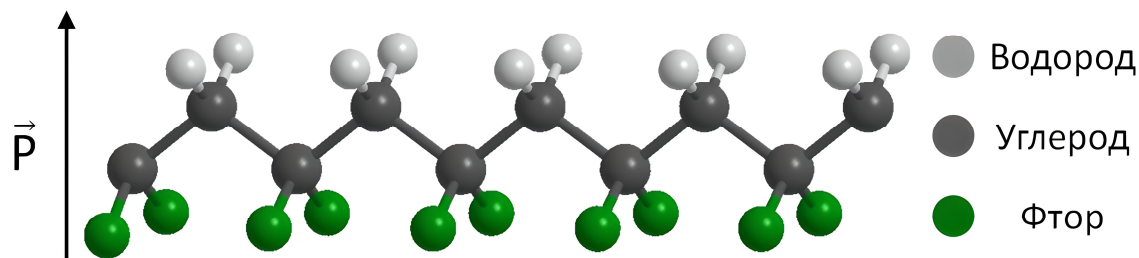


Рисунок 1.29 – Шарико-стержневая модель β -фазы PVDF

P(VDF-TrFE) (рисунок 1.30) является наиболее изученным сополимером PVDF, который формирует сегнетоэлектрическую кристаллическую β -фазу, поскольку фтор, содержащийся в мономерном звене TrFE, способствует стабилизации полной транс-конформации (all-trans conformation) (TTTT) молекулы полимера [131,135].

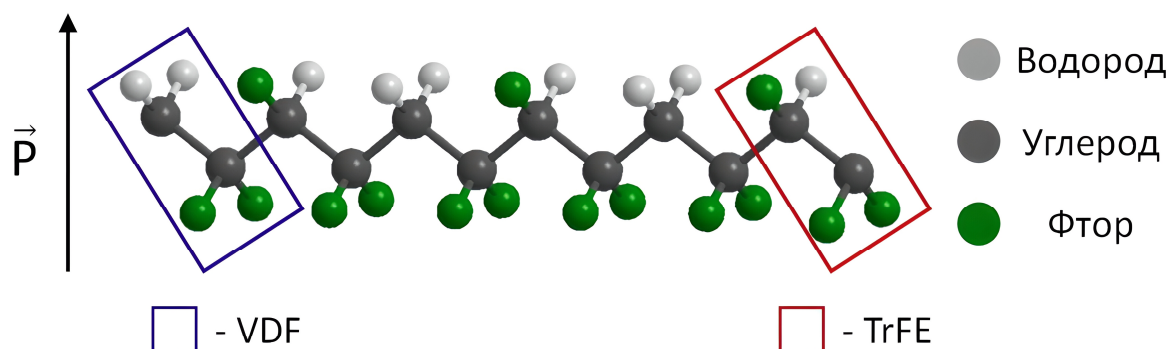


Рисунок 1.30 – Шарико-стержневая модель β -фазы P(VDF-TrFE)

PVDF и его сополимеры, в том числе P(VDF-TrFE), демонстрируют петли сегнетоэлектрического гистерезиса для отношения электрического смещения индукции от напряженности электрического поля (D-E), переключения

поляризации, а также характерные температурные зависимости диэлектрической проницаемости [136].

При этом полимер кристаллизуется в различные кристаллические формы в зависимости от молярного соотношения содержания VDF и TrFE, а также от условий кристаллизации [137,138]. Это соотношение напрямую влияет на изначальную концентрацию сегнетоэлектрической β -фазы в полимере, однако, в результате уменьшается средний дипольный момент цепей P(VDF-TrFE) по сравнению с β -фазой PVDF. При увеличении степени кристалличности (увеличение доли TrFE) поле деполяризации значительно уменьшается и, следовательно, в большей степени возникают петли гистерезиса D-E. Так сополимер P(VDF-TrFE) с молярным соотношением 65 % VDF и 35 % TrFE имеет кристалличность около 80 % [139] и, когда приложенное поле E мало (< 10 МВ/м), электрическое смещение D линейно зависит от E, но при увеличении E до значения, превышающего 50 МВ/м, гистерезис начинает быстро расти, пока не будет достигнуто значение 150 МВ/м, выше которого форма петли гистерезиса практически не меняется. Сополимер P(VDF-TrFE) с молярным соотношением 50/50 [140] также демонстрирует петли сегнетоэлектрического гистерезиса, но при более низком поле (E), поскольку они на 100% находятся в сегнетоэлектрической фазе уже при комнатной температуре. Поэтому поля для деполяризации P(VDF-TrFE) меньше, чем у PVDF в β -фазе (от 200 до 400 МВ/м).

Добавление TrFE в PVDF ведет к расширению расстояния между звеньями (0,426 нм для β -фазы PVDF и 0,442 нм для β -фазы P(VDF-TrFE) [141]) и к образованию модифицированных дефектами изоморфных кристаллов с собственными сегнетоэлектрическими доменами [132], что приводит к результирующему снижению температуры фазового перехода (рисунок 1.31) за счет ослабления межмолекулярного взаимодействия [142]. Поэтому увеличение процентной концентрации TrFE влечет к уменьшению температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, что уменьшает температурный диапазон стабильной работы P(VDF-TrFE).

Дипольная природа для сегнетоэлектрической β -фазы PVDF и сополимера P(VDF-TrFE) обусловлена наличием упаковки цепей PVDF в кристаллической решетке (диполь) [143], наличие которой подтверждается гистерезисным характером изменения интенсивности ряда полос поглощения в ИК-спектрах [144] и рентгеновским методом изменений распределений осей b (направление дипольного момента) решетки β -фазы после процесса поляризации. После поляризации интенсивность рефлексов (110) и (200) кристаллической β -фазы вдоль определенных направлений меняется более чем на 20%. В модели переключения поляризации [145] орторомбическая ячейка β -фазы при наличии искажений в 1% может перестраиваться в гексагональную. При этом цепи в конформации плоского зигзага могут занимать одно из шести равнозначных положений, упаковка такой цепи представлена на рисунке 1.32, где пунктирной линией указана граница между доменами [143].

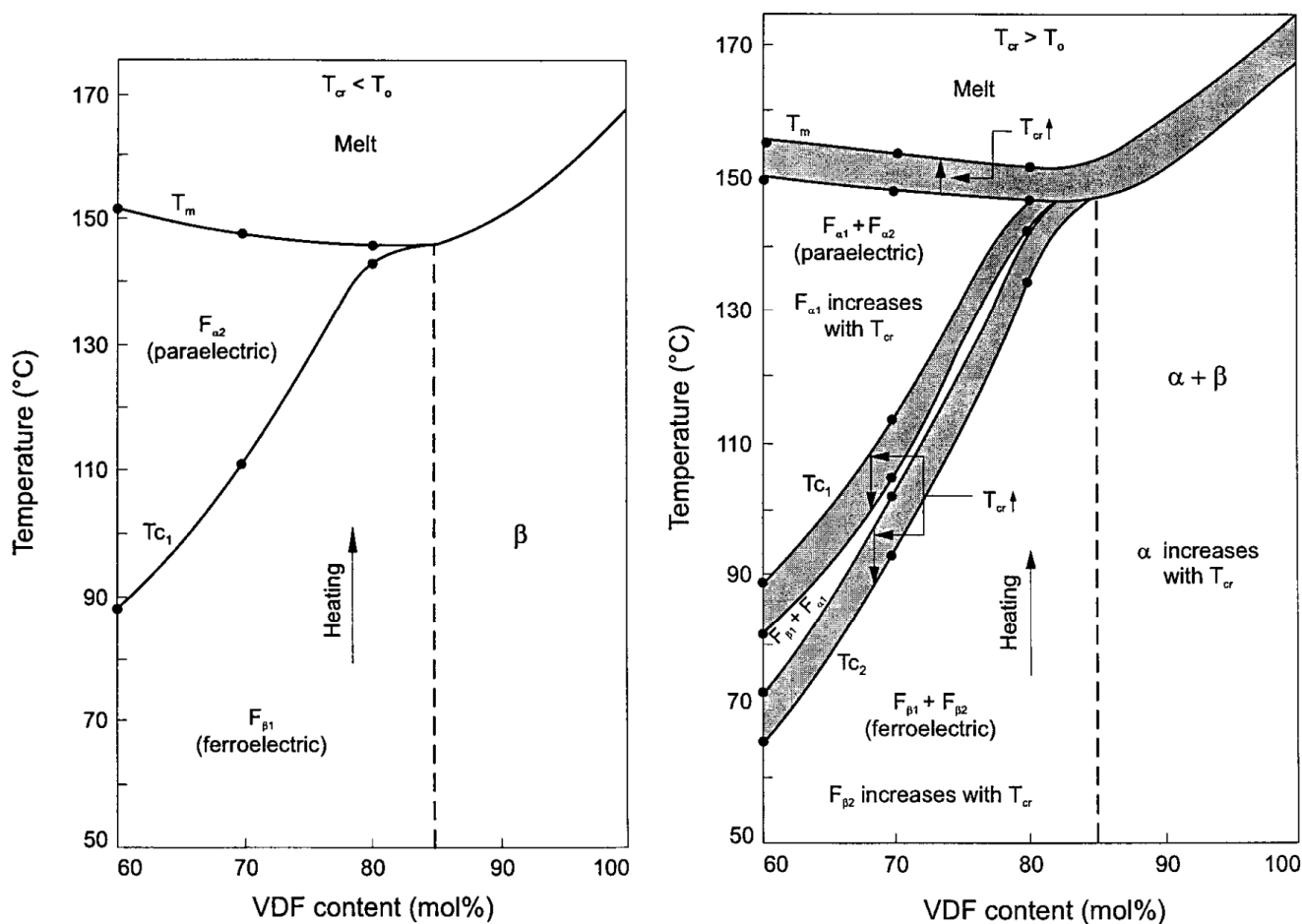


Рисунок 1.31 – Фазовая диаграмма для сополимеров P(VDF-TrFE) [142]

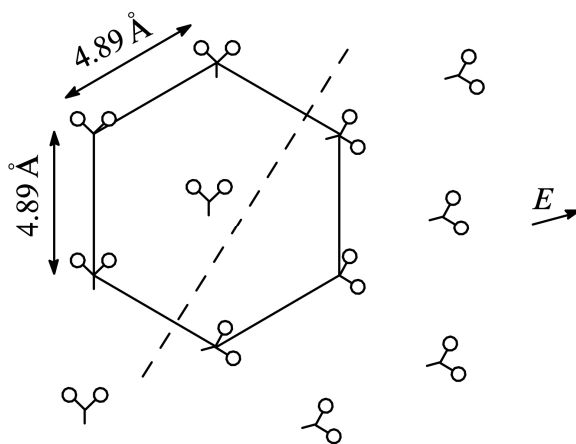


Рисунок 1.32 – Упаковка цепей PVDF и P(VDF-TrFE) в кристаллической решетке β -фазы с указанием границы между доменами пунктирной линией [143]

Также наряду с конформацией плоского зигзага в β -фазы P(VDF-TrFE) с полной транс-конформацией TTTT присутствуют участки цепей в смешанной конформации TT, TG, TG'. Они должны располагаться в аморфной фазе или в кристаллах параэлектрической фазы, которая может сосуществовать с сегнетоэлектрической фазой [143]. Такие участки в первую очередь должны иметь отклик на поле, так как времена релаксации τ для них меньше, чем τ_s (время переключения поляризации, соответствует максимуму производной $D(t)$ или точке переключения), при условии, что поля не экстремально высокие [143]. Если цепи располагаются в тонких пленках (одноосно-ориентированное состояние), то воздействие сильных полей может привести к переходу конформации TGTG' в TTTT.

При переключении поляризации в PVDF и его сополимерах может проявляться механизм зародышеобразования доменов за счет флуктуационных движений в аморфной матрице конформационных цепей (рисунок 1.33). Такое «спонтанное» зародышеобразование при кристаллизации приводит к тому, что одна и та же цепь может входить как в кристалл, так и в соседнюю неупорядоченную фазу, при этом данный механизм охватывает сразу некоторую перестраиваемую область.

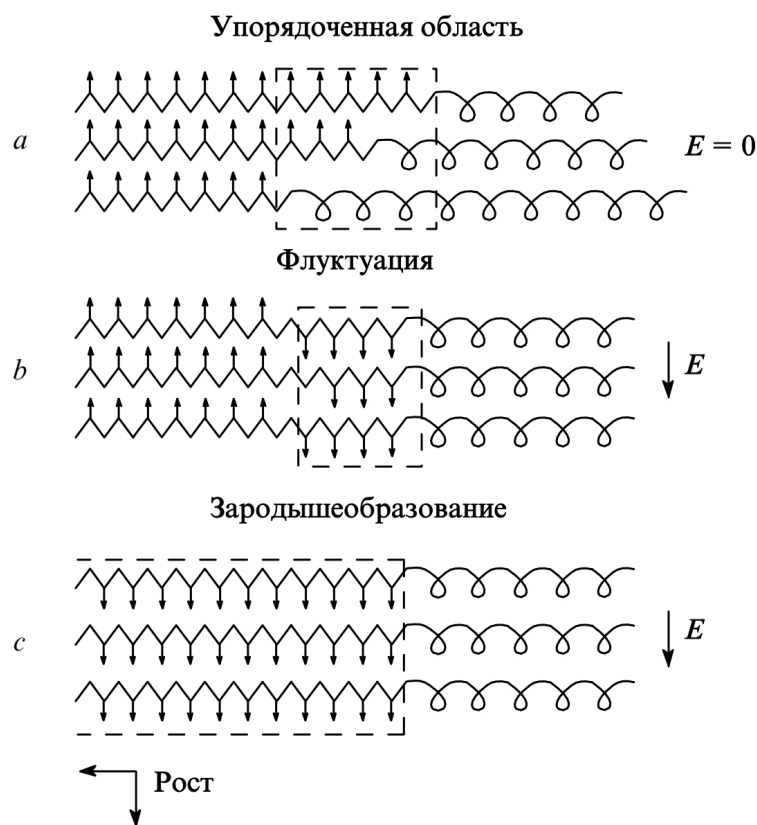


Рисунок 1.33 – Схема механизма флуктуационного движения (а), появления зародыша (b) и его роста (c) в процессах переключения для P(VDF-TrFE) [143]

Результатом такого механизма могут быть и другие разупорядоченные сегнетоэлектрические фазы, а именно конформации плоского зигзага (рисунок 1.34 а) и 60-градусных доменов (рисунок 1.34 б) [143], при этом они характеризуются определенным типом дальнего порядка. Такое явление получило название квазидоменов. Оно было доказано по наличию аномалий низкотемпературных процессов диэлектрической релаксации для сополимерных пленок PVDF и динамики цепей по временам спинрешеточной релаксации, полученных методом ядерного магнитного резонанса, в результате чего определены вклады в эти аномалии аморфной и кристаллической фаз. Природа формирования квазидоменов оказалась в том, что цепи аморфной фазы вблизи кристаллов сегнетоэлектрической β -фазы находятся под действием сильных локальных полей (для P(VDF-TrFE) состава 70/30 теоретическое поле порядка 4 ГВ/м). Столь высокие поля в области локализации цепей неупорядоченной фазы создают предпосылку для формирования квазидоменов.

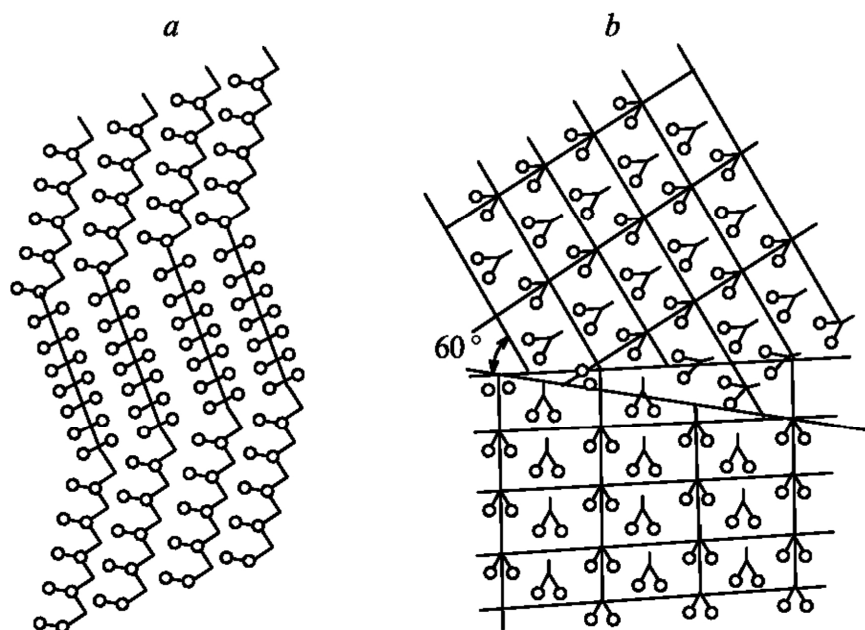


Рисунок 1.34 – Схематическое изображение разупорядоченной структуры сегнетоэлектрической фазы сополимеров P(VDF-TrFE) в модели изгибов цепей с конформацией плоского зигзага (а) и в модели 60-градусных доменов (b) [143]

Однако формирование квазидоменов в неупорядоченной фазе в этом случае возможно только при наличии в ней флуктуаций в виде кооперативной подвижности с высокими амплитудами, но из-за низкой температуры стеклования сополимеров PVDF при комнатной температуре в аморфной фазе такие движения действительно существуют, поэтому предпосылки для формирования в приграничных к кристаллам областях участков с промежуточной формой упорядоченности вполне могут реализоваться [143].

В работе [146] была предложена модель (рисунок 1.35 А) поляризации композита PVDF (справедлива и для других сополимеров PVDF), где учли особенность упаковки конформационных цепей в сегнетоэлектрический кристалл PVDF в форме β -, δ - или γ -фазы (ламели) и аморфный слой, в котором также присутствуют одиночные диполи. Направление цепочки в пластинчатом кристалле перпендикулярно дипольному моменту или внешнему электрическому полю, то есть расположено в горизонтальном направлении. Электроды находятся в непосредственном контакте с аморфными слоями. При приложении внешнего

электрического поля (E_0) при комнатной температуре в первую очередь поляризуются аморфные диполи. Однако из-за большой термической флуктуации выше T_g (температура стеклования) PVDF (от -35 до -40 °C) эта поляризация обычно мала. По мере увеличения внешнего поля выше коэрцитивного (E_0) диполи в сегнетоэлектрическом кристалле PVDF будут ориентироваться вдоль направления поля, создавая таким образом локальное поле деполяризации.

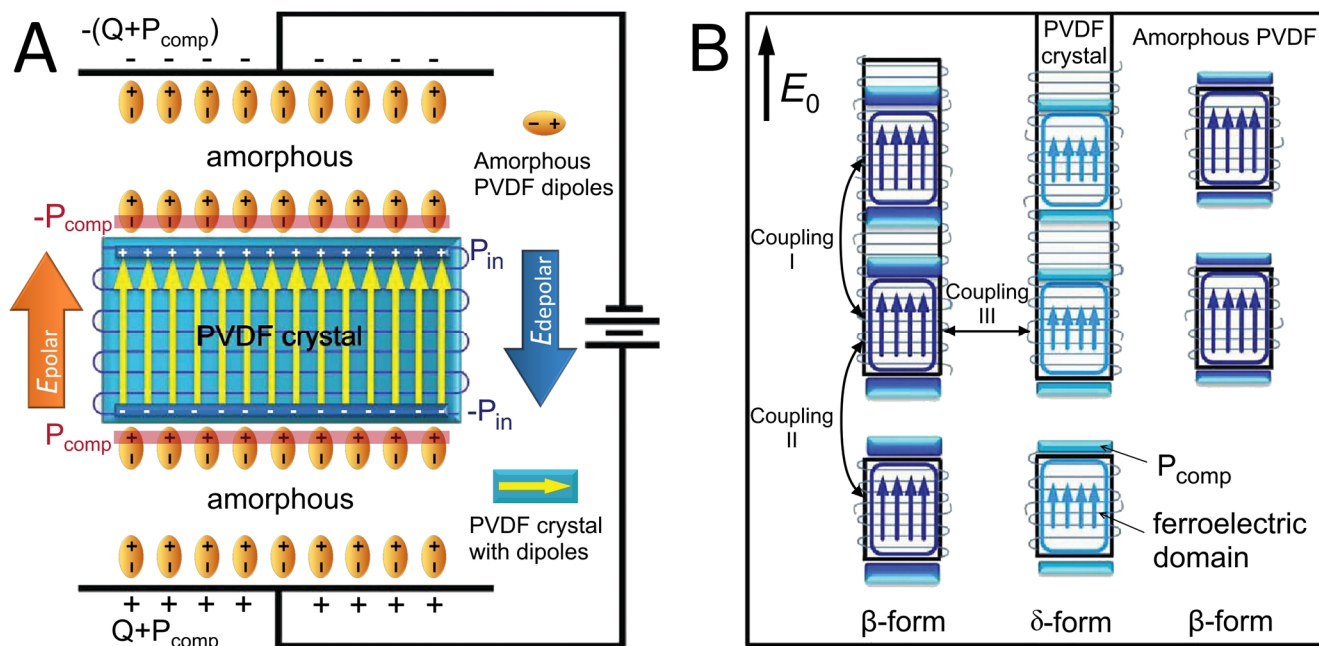


Рисунок 1.35 – Схематические изображения (А) электрически поляризованного сегнетоэлектрического кристалла PVDF, зажатого между двумя аморфными слоями, и (В) множества электрически поляризованных сегнетоэлектрических кристаллов PVDF в аморфной матрице, демонстрирующие различные взаимодействия связи между сегнетоэлектрическими доменами [146]

Когда большое количество сегнетоэлектрических кристаллов поляризуются внешним электрическим полем, связь сегнетоэлектрических доменов [146] реализуется посредством индуцированных поляризаций (то есть компенсационной поляризации P_{comp}) в среде (либо аморфного, либо кристаллического PVDF) между ними. Различные ситуации показаны на рисунке 1.35 В.

Во-первых, существует три типа сопряженных взаимодействий: I (внутри сегнетоэлектрического кристалла), II (между сегнетоэлектрическими кристаллами, но вдоль направления внешнего поля) и III (между сегнетоэлектрическими кристаллами, но перпендикулярно направлению внешнего поля). Для I типа сопряженного взаимодействия (связи) P_{comp} индуцируется соседними доменами внутри кристалла (то есть сегнетоэлектрический домен намного меньше, чем кристалл PVDF). Поскольку сопряженные взаимодействия анизотропны, связь типа III намного слабее, чем связь типов I и II. Для сегнетоэлектрических полимеров поляризуемость для кристаллического PVDF обычно выше, чем для аморфного, и, таким образом, связь типа I сильнее, чем связь типа II [146].

Во-вторых, дипольные моменты в кристаллах β -фазы больше, чем в δ -фазе, таким образом локальное электрическое поле выше вблизи β -доменов, и в результате P_{comp} , индуцированная β -доменами выше, чем индуцированная δ -доменами. Следовательно, связывающие взаимодействия (типы I + II) между β -доменами сильнее, чем между δ -доменами (левая и средняя части рисунка 1.35 В).

В-третьих, когда размер кристаллита очень мал и содержит одиночные сегнетоэлектрические домены (правая часть рисунка 1.35 В), сопряженное взаимодействие I типа исчезает, и P_{comp} становится слабее, чем кристаллит, который содержит несколько доменов в цепочке.

Стоит отметить тот факт, что кристаллическая и аморфная фаза различаются диэлектрической проницаемостью, так как аморфная (неупорядоченная) фаза при комнатной температуре находится в высокоэластическом состоянии, и её цепи совершают кооперативные движения с большими амплитудами [143]. Вследствие этого на границах сегнетоэлектрических кристаллов может возникать поле деполяризации E_d , направление которого противоположно направлению приложенного поля E . Однако во всех фазах сополимеров PVDF может присутствовать небольшая доля собственных носителей заряда (остатки катализатора, побочные продукты синтеза ионной природы и т.д.), и дополнительно при подключении внешнего электрического поля большой вклад вносят заряды, инжектированные из электродов, которые захватываются

глубокими ловушками, располагающимися по границам упорядоченных и аморфных областей. Если эти области находятся в высокоэластическом состоянии, то могут создаться необходимые условия для освобождения заряда и его перезахвата новой ловушкой. При этом носителям заряда выгоднее располагаться на полярных плоскостях кристаллитов, что должно приводить к частичной компенсации их поляризации. Это позволяет носителям заряда аккумулироваться на границах раздела фаз и разряжаться от нескольких часов до нескольких лет [141].

В таком случае локальные значения поляризации P_1 будут отличаться от макроскопического значения P [143], тогда действующее на кристалл поля E_1 , будет иметь вид:

$$E_1 = -\frac{n'(1-\alpha)P_0}{\varepsilon_a - (\varepsilon_a - \varepsilon_c)(1-\alpha)n'} \exp\left(-\frac{t\omega}{\tau}\right), \quad (1.10)$$

где n' – фактор деполяризации эллипсоидальных кристаллов с диэлектрической проницаемостью ε_c , погруженных в аморфную матрицу с диэлектрической проницаемостью ε_a , α – объемная доля этих кристаллов. Экспоненциальный член (кинетический фактор) включает характерное время релаксации пространственного заряда τ , которое связано с проводимостью аморфной фазы g уравнением:

$$\tau = \frac{\varepsilon_a - (\varepsilon_a - \varepsilon_c)(1-\alpha)n'}{g[1 - (1-\alpha)n']} \quad (1.11)$$

Тогда общее выражение для времени переключения поляризации:

$$\lg \tau_s = \lg \tau_0 + \frac{0,4343E_a}{E + A \exp\left(-\frac{t\omega}{\tau}\right) - E_1}, \quad (1.12)$$

где E_a и A — константы для данного полимера, E_1 — отражает коррекцию внешнего поля E за счет эффектов деполяризующего поля.

Выводы по первой главе и постановка задачи

Из выполненного анализа литературных данных следует, что:

1. Мемристоры как элементы, которые «запоминают» свое предыдущее состояние сопротивления в зависимости от прошедшего заряда, являются перспективными элементами компонентной базы современной электронной техники, например, для аналоговой схмотехнической реализации нейросетей и нейроинтерфейсов.

2. Органические мемристоры представляют особый интерес для исследователей с точки зрения простоты и дешевизны изготовления, а также потенциально более высокой биосовместимости с производительностью, сопоставимой с неорганическими аналогами.

3. Композиты «полупроводниковый полимер – сегнетоэлектрический полимер», обладающие нелинейной электропроводностью, являются перспективными материалами для реализации мемристоров. При этом особый интерес представляют композиты PANI/P(VDF-TrFE). На их основе реализованы диоды, полевые транзисторы и пьезоэлектрические генераторы, в то же время возможность реализации мемристоров на основе указанных структур практически не исследована.

Для достижения цели работы были определены следующие задачи:

1. Получить полимерные композиты PANI/P(VDF-TrFE) при различных условиях осаждения (температура, влажность, тип растворителя, допант полианилина) и исследовать влияние этих условий на структуру.

2. Исследовать электрофизические свойства композитов и установить, как их структура влияет на эти свойства и также чем обусловлены механизмы резистивного переключения мемристоров.

3. Установить причины деградации мемристивных свойств исследуемых композитов с ростом числа циклов резистивного переключения. Исследовать пути повышения стабильности полученных мемристивных композитов путем модификации их химического состава и структуры.

2 Методы получения и исследования полимерных композитов полианилин/поли(винилиденфторид-трифторэтилен)

2.1 Методики получения композитов на основе PANI и P(VDF-TrFE)

Для получения композитов в качестве исходных полимеров были использованы коммерчески доступный сополимер P(VDF-TrFE) 70/30 (Solvane300, Sigma-Aldrich) и эмеральдин соль полианилина (Sigma-Aldrich, $M_w > 15000$, размер частиц 3-100 мкм, площадь поверхности 5-20 м²/г, проводимость для прессованного порошка 2-4 См/см, допированный запатентованной органической сульфокислотой). В качестве связующего компонента для частиц полианилина был использован коммерчески доступный полистирол (PS) (Sigma-Aldrich, средний $M_w > 35\ 000$).

Первоначально для исследования мемристивных свойств полимерных композитов «полупроводниковый полимер – сегнетоэлектрический полимер» были изготовлены двухслойные композиты PANI-PS/P(VDF-TrFE) по методике, представленной на рисунке 2.1.

Для формирования первого слоя композита полимер P(VDF-TrFE) растворяли в ацетоне и перемешивали с помощью магнитной мешалки при температуре 30 °С, после чего по каплям осаждали на алюминиевую фольгу и упаривали при температуре -10 °С в течение 24 часов.

Испарение ацетона при низкой температуре проводилось для получения пленки P(VDF-TrFE) с высоким содержанием аморфной фазы, которая должна включать в себя отдельные кристаллические включения сегнетоэлектрика. Такая структура широко известна в пленках P(VDF-TrFE) [147]. При этом электрические напряжения, необходимые для переключения отдельных кристаллитов, значительно меньше, чем для пленок микро- и нанометровой толщины, что будет показано ниже.

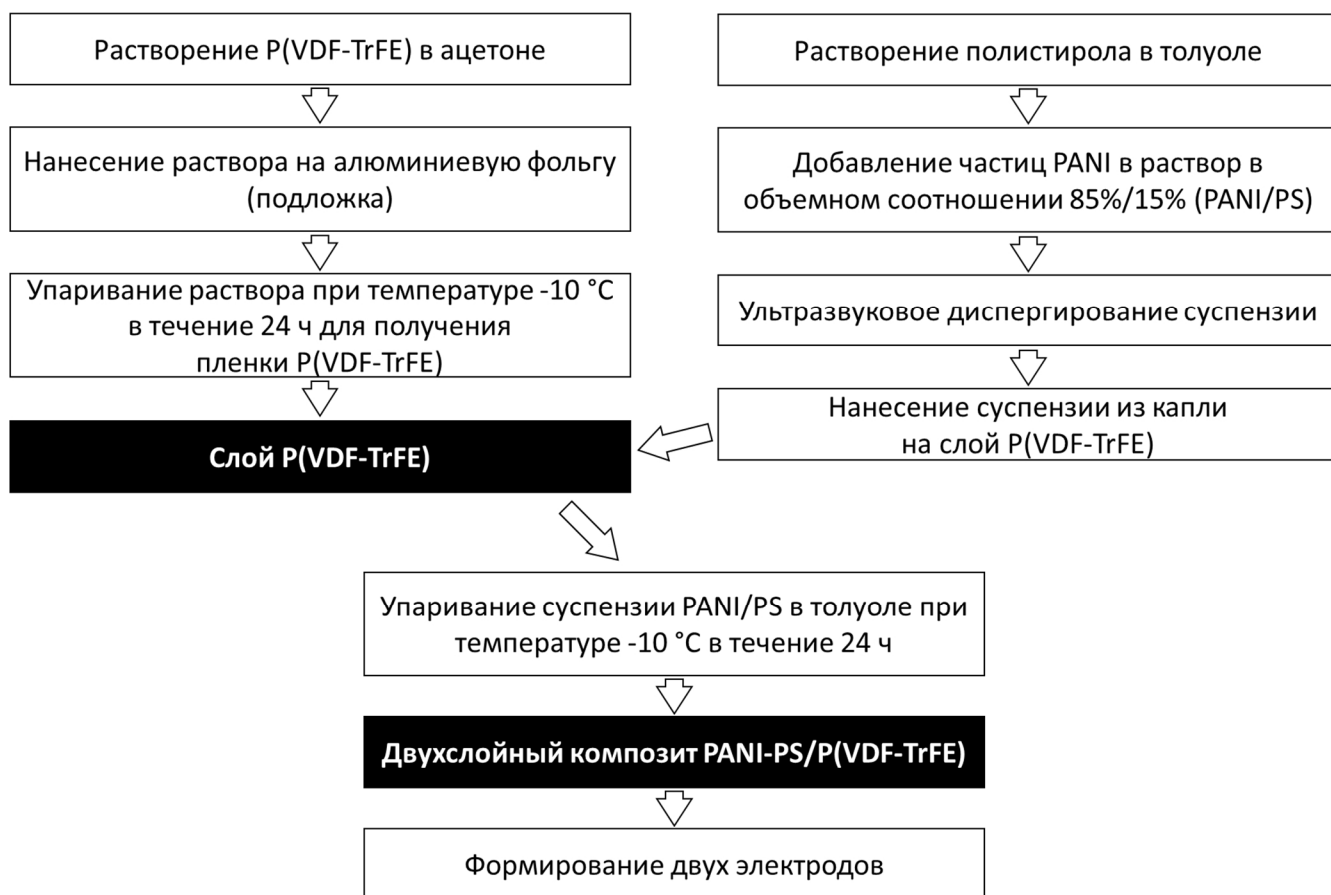


Рисунок 2.1 – Методика получения двухслойного композита PANI-PS/P(VDF-TrFE)

Для второго слоя композита полистирол был использован в качестве матрицы (связующего вещества) для эмеральдин соли полианилина [148] из-за того, что соли полианилина являются плохо растворимыми в большинстве органических растворителях без перехода в основание [149], а также для увеличения гибкости и механической прочности пленок. Полистирол растворяли в толуоле в концентрации 5%, после чего добавляли частицы эмеральдин соли полианилина в объемном соотношении 85%/15% (PANI/PS). Для достижения однородности полученную суспензию диспергировали ультразвуком (23,5 кГц, 300 Вт, 5 мин). Полученный раствор выливали на верхнюю пленку P(VDF-TrFE) и на 24 часа помещали в морозильную камеру (-10 °C) для замедления испарения толуола. Полученный двухслойный композит (рисунок 2.2) удалялся с подложки, а с обеих слоев композита с помощью токопроводящего серебряного клея были сформированы электроды.

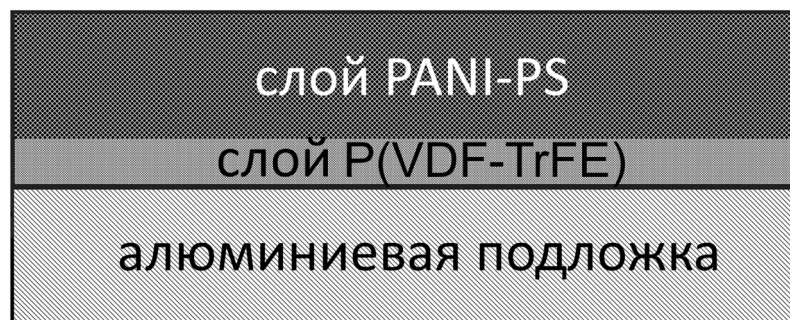


Рисунок 2.2 – Схематический вид двухслойного композита PANI-PS/P(VDF-TrFE)

Для детализированного исследования электрофизических свойств композитов PANI/P(VDF-TrFE) на микроуровне потребовалось изготовление образцов с высокой протяженностью раздела фаз композита. Для этого изготовили композит в виде матрицы P(VDF-TrFE), наполненный частицами PANI, образующими проводящую перколяционную структуру от проводящей подложки до поверхности. Полимер P(VDF-TrFE) растворяли в ацетоне в концентрации 5%, в полученный раствор добавляли частицы полианилина в форме эмеральдин соли в равном объемном соотношении, и полученную суспензию подвергали ультразвуковому диспергированию (23,5 кГц, 300 Вт, 5 мин) для однородного распределения частиц PANI. После чего по каплям наносили на алюминиевую подложку и сушили при температуре 70 °С в течение 10 минут. Поскольку объемная доля наполнителя выше порога просачивания для таких систем, обеспечиваемого равномерным диспергированием, в объеме матрицы P(VDF-TrFE) формировалась перколяционная проводящая сетка из частиц полианилина (рисунок 2.3).

Однако данная методика с использованием ацетона в качестве растворителя для P(VDF-TrFE) подходит для пленок толщиной порядка десятков микрон (около 30 мкм), при получении более тонких пленок будет наблюдаться появление микропор [150]. Поэтому в дальнейшем для формирования пленок P(VDF-TrFE) был использован более высококипящий апротонный растворитель – ацетонитрил (CH₃CN).

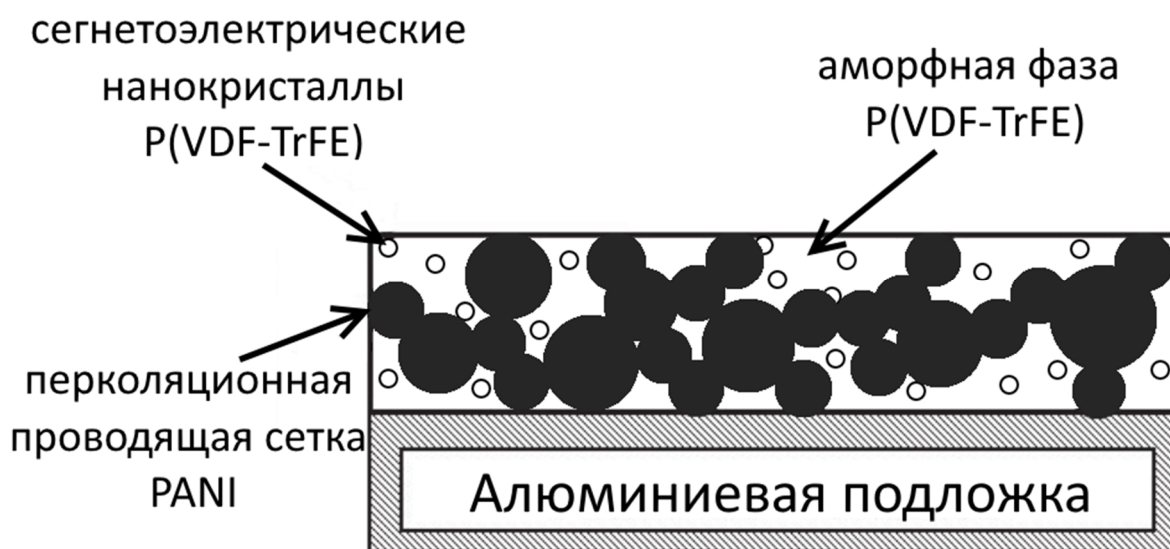


Рисунок 2.3 – Схематический вид композита с матрицей из полимера P(VDF-TrFE) для частиц PANI

Далее методика получения двухслойного мемристора PANI-PS/P(VDF-TrFE) была схожа последовательностью получения слоев с методикой на рисунке 2.1, но отличалась от нее следующим. В качестве проводящих подложек для осаждения образцов использовались покровные стекла с тонким слоем золота (20 нм), полученные методом магнетронного распыления на предварительно очищенные плазменным травлением стекла с помощью установки SPI 12157EQ-AX (SPI Supplies, США) в атмосфере воздуха при давлении 100 Па. P(VDF-TrFE), растворенный в ацетонитриле, из капли наносили на стеклянную подложку с напыленным слоем золота и производили упаривание ацетонитрила при температуре 16 °С в течение 2 часов. Гранулированный PS растворяли в толуоле при температуре 110 °С, после чего добавляли в раствор частицы PANI в объемном соотношении PANI/PS как 70%/30% и подвергали ультразвуковому диспергированию (23,5 кГц, 600 Вт, 2 мин.). Полученную суспензию осаждали из капли на пленку P(VDF-TrFE) и дожидались полного испарения толуола при температуре -10 °С в течение 24 часов. Схематический вид полученного двухслойного мемристора представлен на рисунке 2.4.

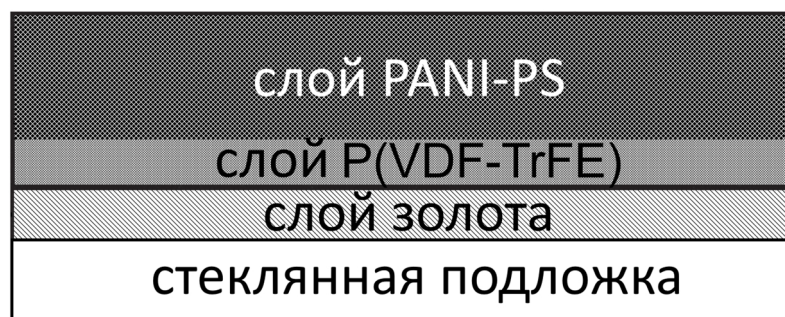


Рисунок 2.4 – Схематический вид двухслойного мемристора PANI-PS/P(VDF-TrFE) с P(VDF-TrFE) растворенным в ацетонитриле

В ходе исследований было установлено, что полученные таким образом композиты на основе коммерчески доступных полупроводникового PANI и сегнетоэлектрического P(VDF-TrFE) обладали общей тенденцией к ухудшению мемристивных свойств в ходе циклов резистивного переключения (под воздействием джоулева тепла) [148,151] и нахождения на открытом воздухе [126], как отмечалось ранее, в результате дедопирования PANI. Также наличие PS в качестве матрицы для частиц PANI вносило дополнительный вклад в межфазный разогрев слоя.

Поэтому для минимизации процесса дедопирования PANI была синтезирована солянокислая эмеральдин соль полианилина из анилина по стандартной методике химического окисления [120], представленной на рисунке 2.5.

Анилин массой 4,8 г (0,052 моль) при перемешивании добавляли в раствор 15 мл (0,48 моль) концентрированной соляной кислоты в 50 мл H_2O и охлаждали до 0 °С. К полученной смеси по каплям добавляли раствор 11,9 г (0,052 моль) $(NH_4)_2S_2O_8$ в 80 мл воды при постоянном перемешивании. Реакцию проводили в течение 5 часов при температуре 5 °С. Выпавший осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, промывали 0,1 М HCl, дистиллированной водой и метанолом. Полученную PANI-ES сушили в течение 12 часов при 60 °С.

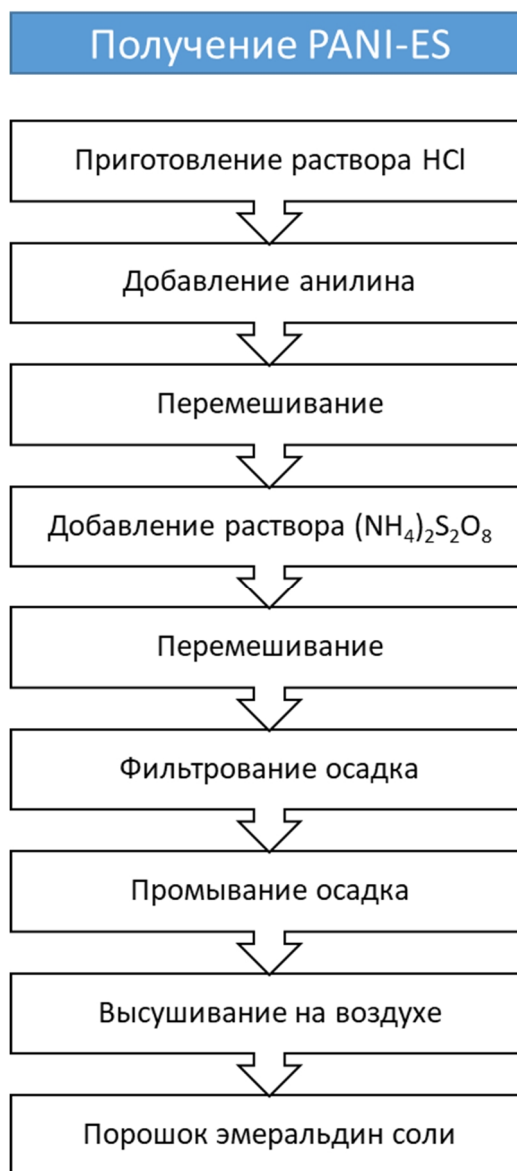


Рисунок 2.5 – Получение эмеральдин соли полианилина из анилина

Методика получения двухслойного композита была изменена: из нее был исключен полистирол, выступающий в качестве матрицы для частиц PANI, чтобы минимизировать его негативный вклад как диэлектрика. Методика получения двухслойного композита PANI/P(VDF-TrFE) представлена на рисунке 2.6. Изготовленная PANI-ES измельчалась в ступке и полученный порошок засыпался в пресс-форму (пресс-форма ПФ13) диаметром 13 мм и под давлением 20 МПа (пресс ПГР400) спрессовывался в таблетку, которая выступала в качестве первого слоя композита.

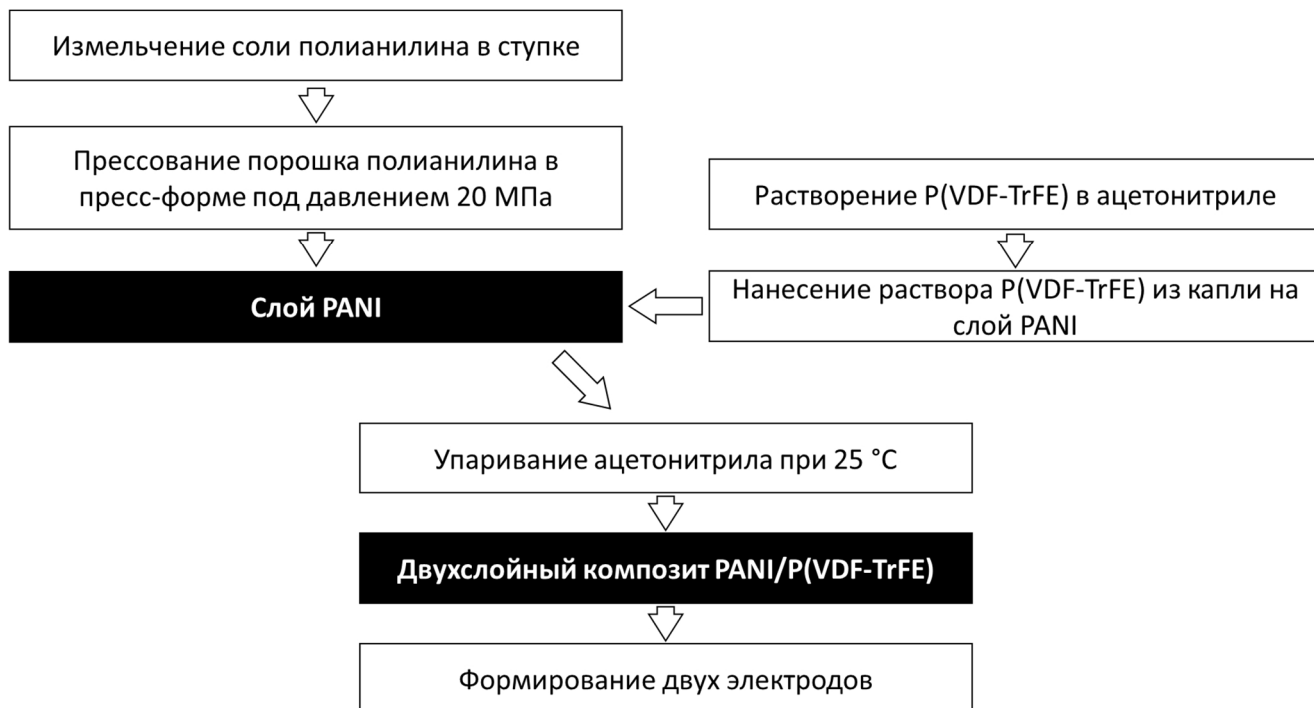


Рисунок 2.6 – Методика получения двухслойного композита PANI/P(VDF-TrFE)

Для формирования слоя сегнетоэлектрического полимера использовали осаждение из раствора P(VDF-TrFE) в ацетонитриле на слой солянокислого PANI-ES и сушили на воздухе при температуре 25 °С. С помощью токопроводящего клея на основе серебра были сформированы электроды с двух противоположных сторон исследуемого образца. Схематический вид полученного мемристора представлен на рисунке 2.7.

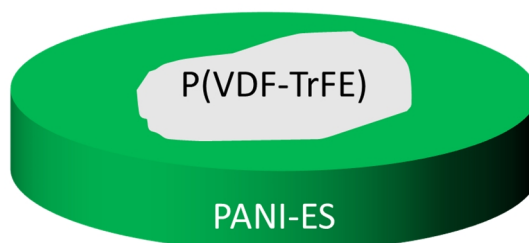


Рисунок 2.7 – Схематический вид двухслойного композита с P(VDF-TrFE) растворенным в ацетонитриле

Для повышения термической стабильности электропроводности эмеральдин соли PANI при циклах резистивного переключения всего двухслойного композита PANI/P(VDF-TrFE) была получена PANI-ES, допированная терефталевой кислотой [152]. Для этого сначала основную форму (PANI-EB) получали суспендированием PANI-ES (рисунок 2.8) в 100 мл 0,5 М раствора Na_2CO_3 в течение 3 часов, после чего фильтровали и сушили при температуре 105 °С. Получали 4,1 г (85,4 %) PANI-EB в виде твердого вещества синего цвета.

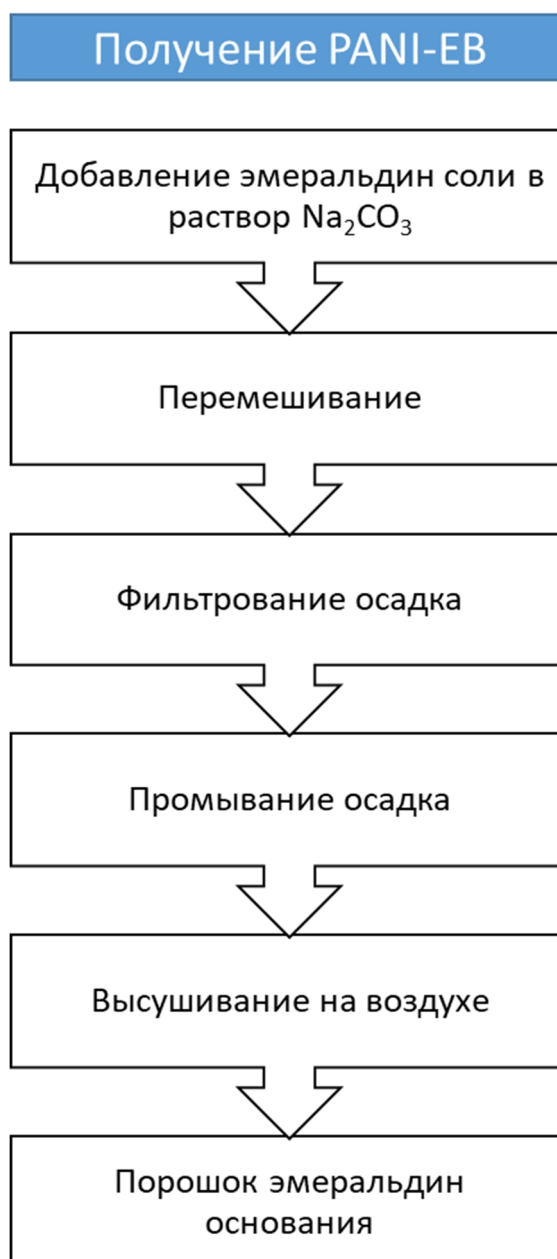


Рисунок 2.8 – Получение эмеральдин основания из эмеральдин соли

Уже полученную непроводящую форму PANI-EB для увеличения электропроводности и термостойкости при циклах эксплуатации (резистивных циклов переключения) можно допировать другими допантами [120], тогда для них в общем виде методика допирования (рисунок 2.9) будет следующей: полианилин массой 1 г (~ 0.01 моль мономерного звена) суспендируют в 20 мл H₂O. К полученной суспензии добавляют раствор 0,05 моль допирующего агента в 100 мл H₂O. Полученную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 24 часов, затем фильтруют и сушат.



Рисунок 2.9 – Общий вид методики допирования PANI-EB

В данной работе была получена эмеральдин соль полианилина с более высокой термической стабильностью электропроводности, что препятствовало деградации полимерного мемристора в ходе циклов резистивных переключений. Полианилин эмеральдин основание массой 1 г суспендировали в 50 мл H_2O . К полученной суспензии добавляли раствор 0,83 г терефталевой кислоты в 20 мл диметилсульфоксида. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 часов, затем выливали в воду, фильтровали, промывали небольшими порциями диметилсульфоксида и водой, после чего сушили на воздухе при комнатной температуре. Полученный порошок темно-зеленого цвета, представлял собой эмеральдин соль полианилина, допированную терефталевой кислотой (рисунок 2.10).

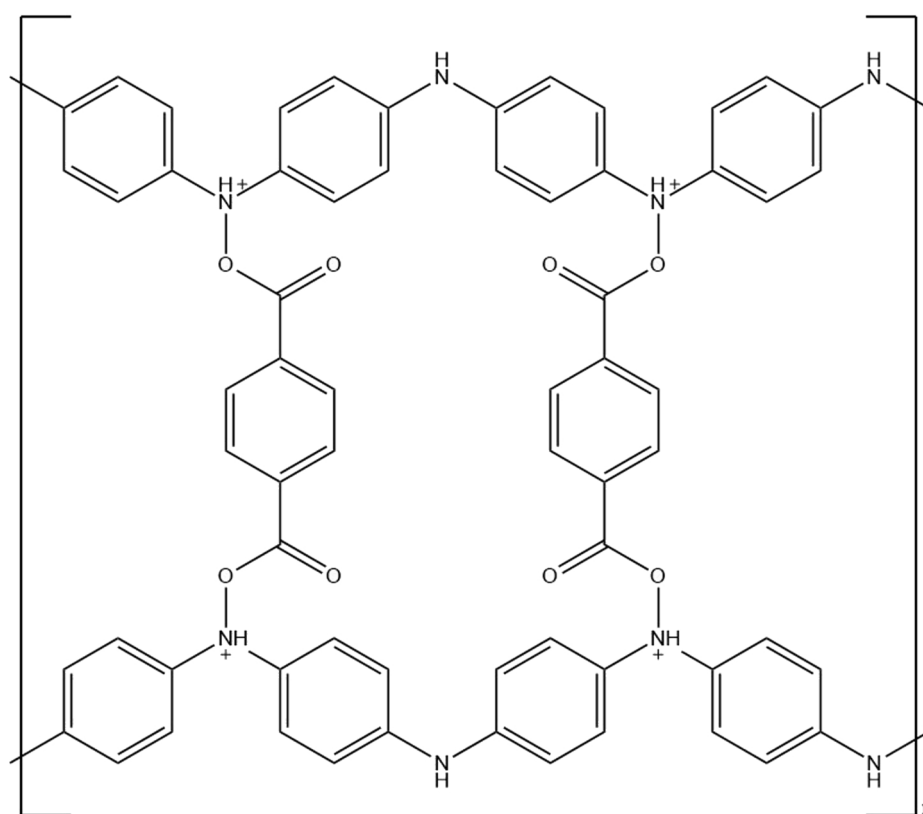


Рисунок 2.10 – Полианилин, допированный терефталевой кислотой

На основе полученного полианилина, допированного терефталевой кислотой, был изготовлен двухслойный композит PANI/P(VDF-TrFE) (рисунок 2.7) по методике, представленной на рисунке 2.6.

2.2 Методики экспериментального исследования полученных композитов

Исследования структуры и распределения элементного состава в полученных образцах были выполнены с использованием методов сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на микроскопе Tescan Vega 3 LM с термополевой эмиссией (ускоряющее напряжение 10 кэВ), а также на микроскопе Quanta 650 FEG с полевой эмиссией (ускоряющее напряжение 2 кэВ), оснащённом энергодисперсионным детектором микрорентгеноспектрального анализа EDAX XМП.

Фазовый состав полученных образцов также исследовался методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance ESO, оснащённого медным катодом (CuK α 1 излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) с шагом 0,02.

Для измерения вольт-амперных характеристик образец (с начальным сопротивлением M_1) включался в аналоговую цепь делителя напряжения (образец и эталонный резистор R_2), схема подключения представлена на рисунке 2.11. В качестве источника напряжения использовался Актаком APS 3505 (Актаком, Россия). В течение каждого измерительного цикла на делитель подавались напряжения смещения от 0 В до выбранного значения (от 5 В до 12 В) и обратно с шагом 0,5 В (время измерения между точками составляло 5 секунд), затем менялась полярность напряжения смещения, и процесс измерения повторялся. Диапазон напряжений и сопротивление эталонного резистора подбирались исходя из номинала сопротивления мемристора перед началом измерения ВАХ. Для регистрации сигнала падения напряжения на эталонном сопротивлении использовался осциллограф Agilent DSO X 2024A (Keysight Technologies, США).

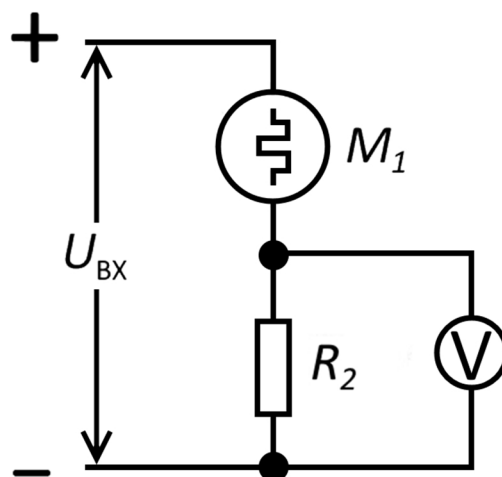


Рисунок 2.11 – Принципиальная электрическая схема делителя напряжения для измерения ВАХ

Для подтверждения влияния переключения сегнетоэлектрической поляризации образцов на их ВАХ были измерены токи переключения по методике Мерца (рисунок 2.12) [153].

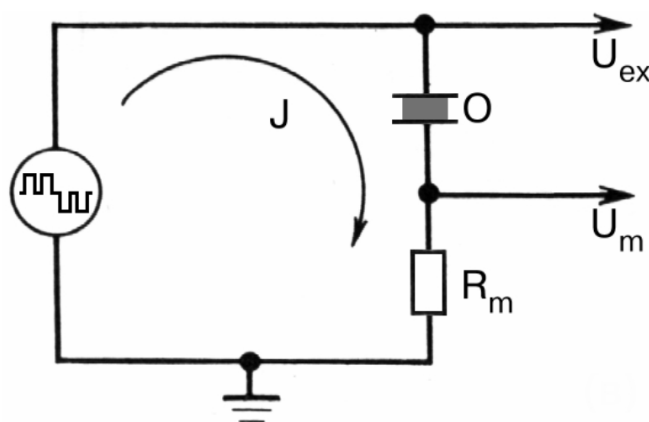


Рисунок 2.12 – Принципиальная электрическая схема измерения тока переключения поляризации по схеме Мерца [153]

Типичная форма подаваемых импульсов поля и получаемых токовых импульсов представлена на рисунке 2.13. Традиционными параметрами, извлекаемыми из формы токовых импульсов, являются время переключения t_s , максимальное значение тока j_{max} и соответствующее ему время максимума t_{max} . Измерения проводились при 5 В и частоте 1 Гц.

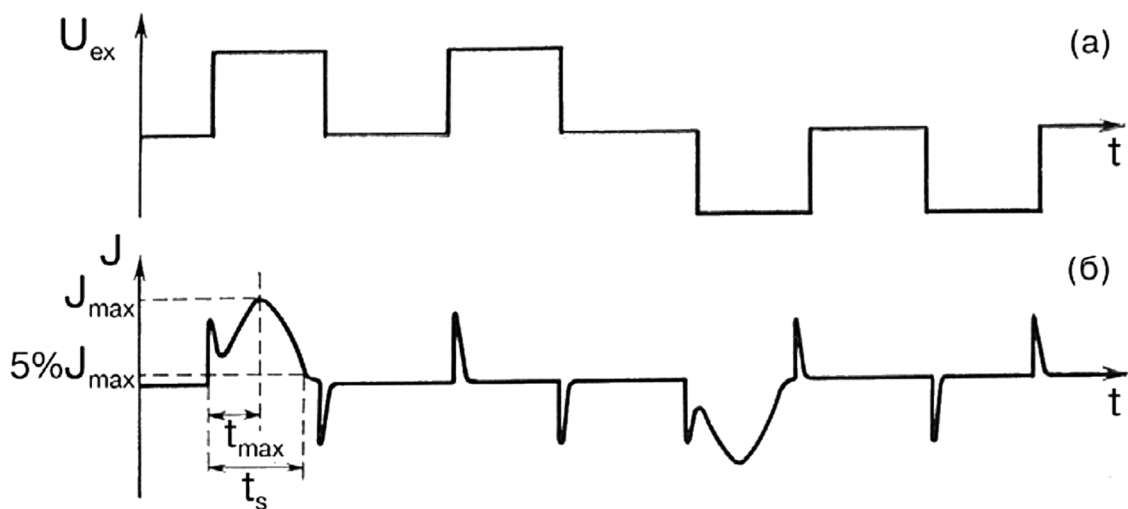


Рисунок 2.13 – Типичная форма (а) импульсов переключающего поля и (б) соответствующих им токовых импульсов, измеренных по схеме Мерца [153]

Известно, что их процесс переключения может быть описан в рамках модели Колмогорова-Аврами [154], в рамках которой существует 2 режима зарождения полярной фазы: α -модель, в рамках которой зародышеобразование происходит в течение всего процесса с вероятностью $\alpha(t)$ и β -модель, при которой растут зародыши, появившиеся лишь в самом начале процесса с некоторой плотностью β . Данная модель для анализа токов переключения сегнетоэлектриков была использована Ишибаши и Такаги, ими было показано, что:

$$j(s) = -2P_s A \frac{d\varphi(t)}{dt} \quad (2.1)$$

где P_s – поляризация насыщения, A – площадь электродов, $\varphi(t)$ – зависимость убывающей фазы. При этом в данном подходе размерность не ограничивалась целочисленными значениями, а постулировалась как совокупность синхронного протекания процессов с различной размерностью. Но поскольку достижение растущим доменом границы переключения приводит к прекращению его роста в этом направлении, то наблюдается ограниченность объема переключения. Поэтому для данных моделей переключения могут быть получены следующие аналитические выражения в случае постоянного поля для α -модели:

$$j(t) = 2P_S An \frac{t^n}{t_{0\alpha}^{n+1}} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{1}{(n+1)} \right] \frac{t}{t_m} \right\} \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{t_{0\alpha}} \right)^{n+1} \left(1 - \frac{t}{t_m} \right) \right] \quad (2.2)$$

и β -модели:

$$j(t) = 2P_S An \frac{t^{n-1}}{t_{0\alpha}^n} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{1}{n} \right] \frac{t}{t_m} \right\} \cdot \exp \left[- \left(\frac{t}{t_{0\beta}} \right)^n \left(1 - \frac{t}{t_m} \right) \right], \quad (2.3)$$

где $t_{0\alpha}$ и $t_{0\beta}$ – характерные времена соответствующих процессов, t_m – постоянная времени, учитывающая достижение растущими доменами края переключаемой области [155].

Математическая обработка экспериментальных результатов измерений токов переключения по схеме Мерца была выполнена с помощью функции `nlfit` пакета Matlab методом нелинейной регрессии Левенберга-Марквардта [156].

Для исследования длительной релаксации сопротивления образец M_1 подключался к аналоговому входу платы Arduino по схеме делителя напряжения (мемристор и эталонный резистор $R_2 = 10$ кОм). Для точного отслеживания изменений сопротивления образца использовались десятиразрядный аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и опорное напряжение 5 В (погрешность измерения АЦП не превышает 0,01 В). Каждый час система снимала 1000 измерений с аналогового входа и усредняла их. Полученные данные записывались в микросхему EEPROM серии AT24C256 с последующим выводом на компьютер через последовательный порт (рисунок 2.14).

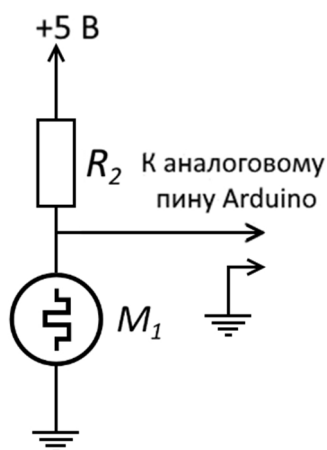


Рисунок 2.14 – Принципиальная электрическая схема делителя напряжения на базе платы Arduino

Для полученных композитов были изучены зависимости сопротивления от числа поданных импульсов [157]. На схему делителя напряжения (двухслойный композит и резистор номиналом 10 кОм) подавались импульсы с осциллятора ФитцХью-Нагумо напряжением 5 В и частотой 25 кГц. Измерение сопротивления для прямого и обратного подключения композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) производились следующим образом: измерялось начальное сопротивление до подачи импульсов; подавалось 200 импульсов одной полярности с осциллятора на композит с шагом 10 импульсов и после каждого шага измерялось сопротивление в обратном подключении, именно эти сопротивления и указаны с учетом подключения композита; подключали композит в обратной полярности и повторяли предыдущие пункты.

Локальные электрофизические свойства границ раздела фаз композита были исследованы комплексом методик атомно-силовой микроскопии, включая микроскопию сопротивления растекания, силовую микроскопию пьезоотклика и регистрацию вольт-амперных характеристик с локализацией порядка радиуса закругления зонда с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next (NT-MDT, Россия), с использованием проводящих кантиллеров серии DCP10 (зонд с алмазным покрытием, радиус закругления – 100 нм, с резонансной частотой 190-325 кГц и жесткостью 5,5-22,5 Н/м), а также FMG01/Pt (с платиновым покрытием зонда толщиной 20 нм, средним радиусом 35 нм, жесткостью 0,8-3,0 Н/м, и резонансной частотой от 35 до 90 кГц). Все измерения проводились при комнатных условиях. Для анализа сканов использовалось программное обеспечение Image Analysis 3.5. При этом для исследования вольт-амперных характеристик границ раздела фаз выполнялось предварительное сканирование в полуконтактном режиме, затем в режиме сопротивления растекания для визуализации раздела фаз между проводящим PANI и P(VDF-TrFE) при приложенном смещающем напряжении 1 В. Затем кантиллер (DCP10) направляли в заданную точку границы раздела фаз полимеров (рисунок 2.15) и регистрировали ВАХ в диапазоне внешних смещающих напряжений -10 до 10 В. Для каждой

кривой регистрировали 1000 экспериментальных точек измерения в течение 1 с. В каждой исследуемой точке было проведено несколько циклов измерений.

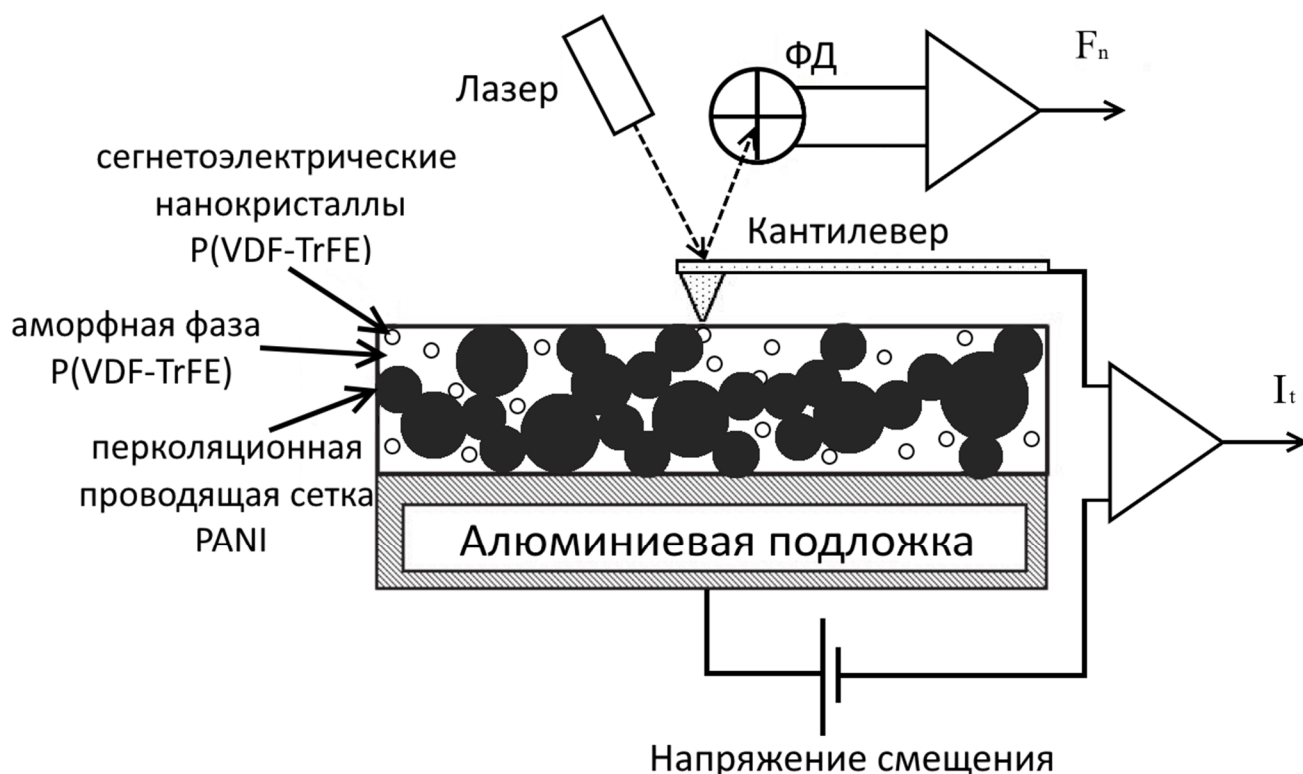


Рисунок 2.15 – Схематическое представление исследования фазовой границы P(VDF-TrFE)/PANI методом проводящей АСМ

В дальнейшем данная методика была использована и для регистрации ВАХ двуслойных структур PANI/P(VDF-TrFE) с поверхности слоя PANI-PS в диапазоне от -5 до 5 В (скорость записи 1 с, 1000 точек), схема измерения представлена на рисунке 2.16.

В то же время для визуализации предварительно поляризованного слоя P(VDF-TrFE) была использована методика силовой микроскопии пьезоотклика (PFM AC-tip, 1,00 В, 22 кГц), для этого образец закреплялся на двухсторонний электропроводящий углеродный скотч (DBL sided carbon tape, SPI) и фиксировался на металлическом держателе, как показано на рисунке 2.17.

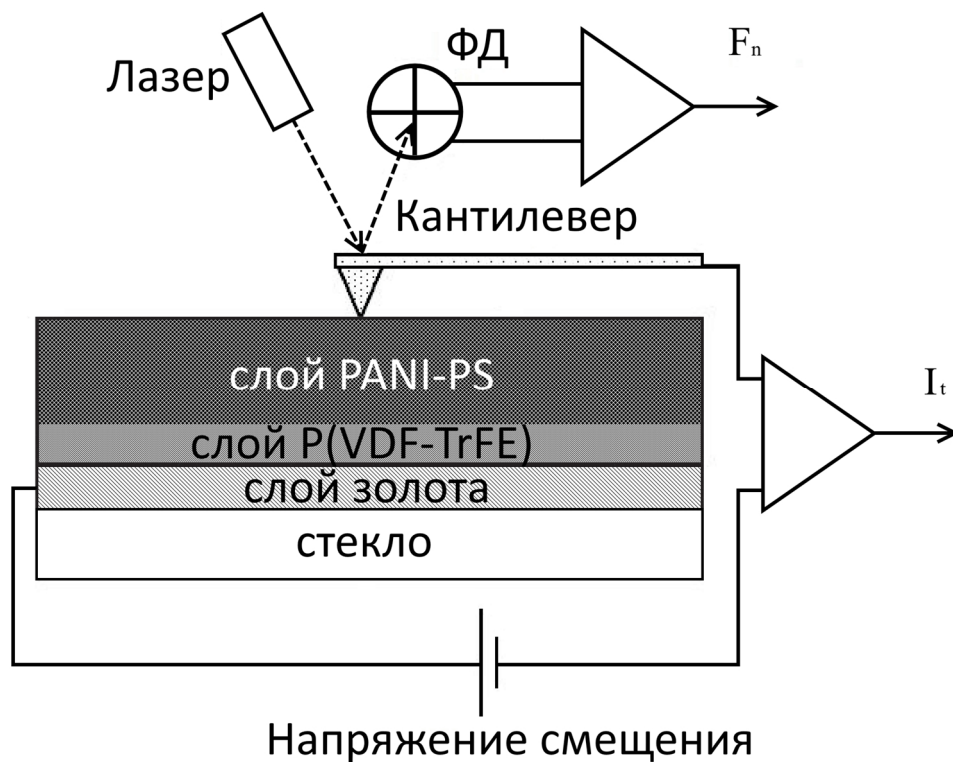


Рисунок 2.16 – Схематическое изображение АСМ-исследования слоя PANI-PS

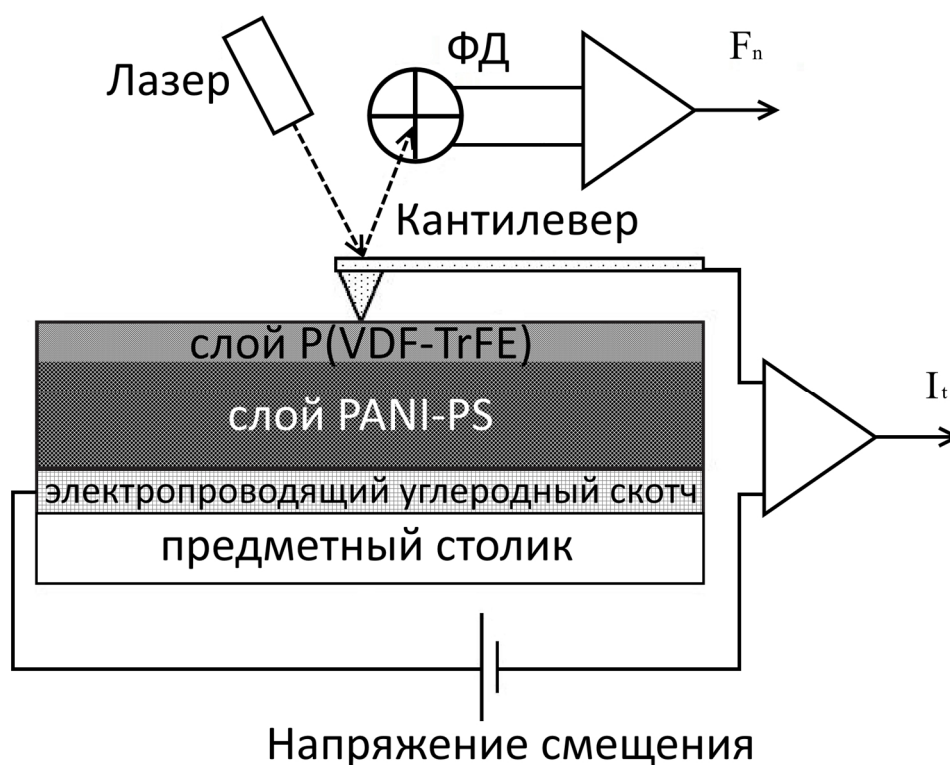


Рисунок 2.17 – Схематическое изображение АСМ-исследования
слоя P(VDF-TrFE)

Для визуализации поверхности слоя P(VDF-TrFE) были использованы платиновые кантилеверы FMG01/Pt. После предварительного сканирования полуконтактным методом осуществлялась поляризация выбранной области путем сканирования её в контактном режиме сопротивления растекания при смещающем напряжении 1 В. Далее измерения пьезоотклика проводились в контактном режиме, между зондом и образцом прикладывалось переменное смещающее напряжение, которое индуцировало локальные колебания структурных деформаций в образце за счет обратного пьезоэффекта (рисунок 2.18), при этом амплитуда и фаза периодических смещений зонда в вертикальном и горизонтальном (латеральном) направлениях регистрируется двумя разными синхронными детекторами. Величина деформации измерялась с помощью сигнала усилителя цепи отрицательной обратной связи. Поэтому метод PFM позволяет наряду с изображением рельефа получить распределения амплитуд нормальных и латеральных колебаний (амплитуда пьезоотклика), а также распределения фаз нормальных и латеральных колебаний (фаза пьезоотклика), что и позволяет судить о доменной структуре изучаемых образцов.

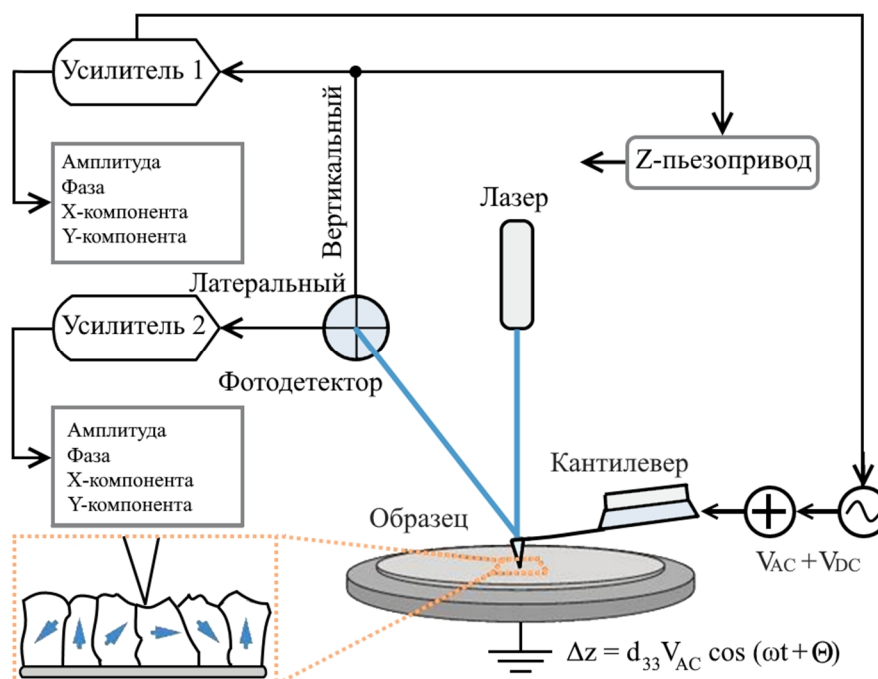


Рисунок 2.18 – Схема реализации методики силовой микроскопии пьезоотклика в сканирующем зондовом микроскопе Solver Next [158]

Выводы по второй главе

1. Представлены методики получения двухслойных полимерных композитов на основе полупроводникового полианилина и сегнетоэлектрического поли(винилиденфторида-трифторэтилена).
2. Представлена методика получения новой эмеральдин соли PANI, допированной терефталевой кислотой.
3. Изложены методы, использованные для исследования структуры и электрофизических свойств полученных композитов на макро- и микроуровне.

3 Структура и мемристивные свойства композитов PANI/P(VDF-TrFE)

3.1 Структура и электрофизические свойства двухслойных композитов на основе PANI и P(VDF-TrFE)

Структура полученных композитов была исследована методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа. Профиль полученного двухслойного композита с полистиролом в качестве матрицы для полианилина и слоем P(VDF-TrFE) на алюминиевой подложке представлен на рисунке 3.1 а. Соотношение толщин слоев PANI-PS (верхний слой) и P(VDF-TrFE) (нижний слой) равны 60:30 мкм. Кроме того, следует отметить, что слой PANI-PS имеет большую пористость. Существенная разница в электропроводности полимеров позволяет четко визуализировать границу раздела фаз композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) (рисунок 3.1 б).

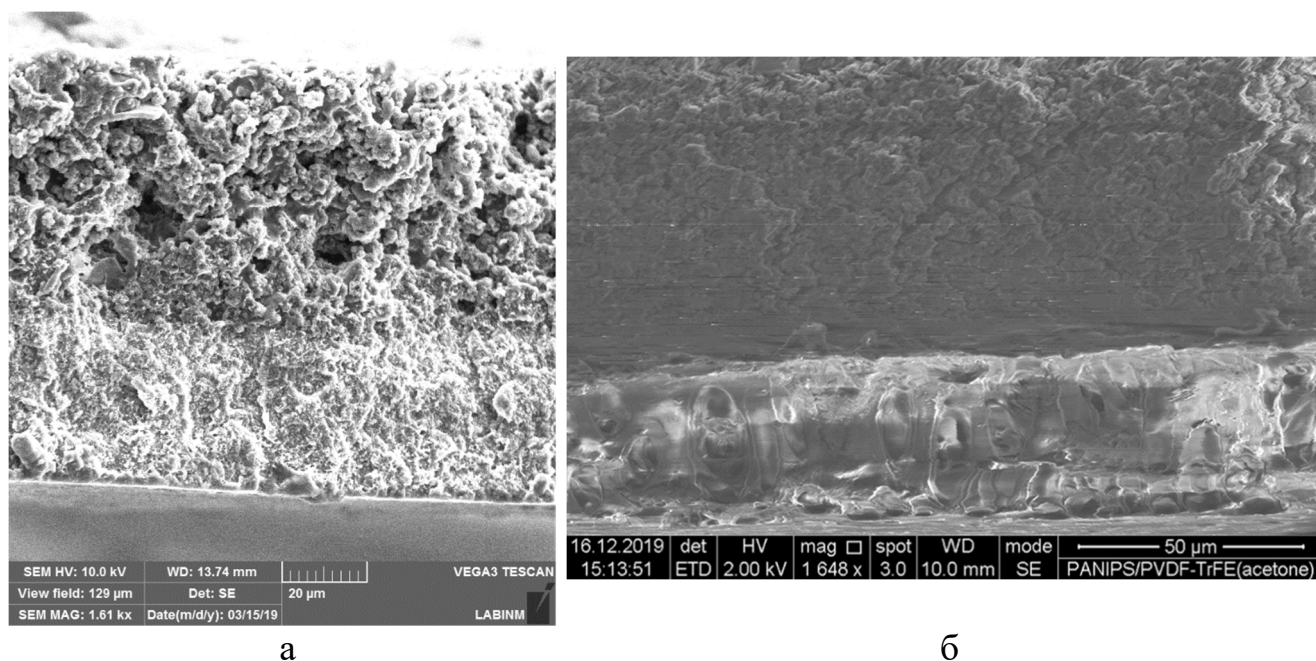
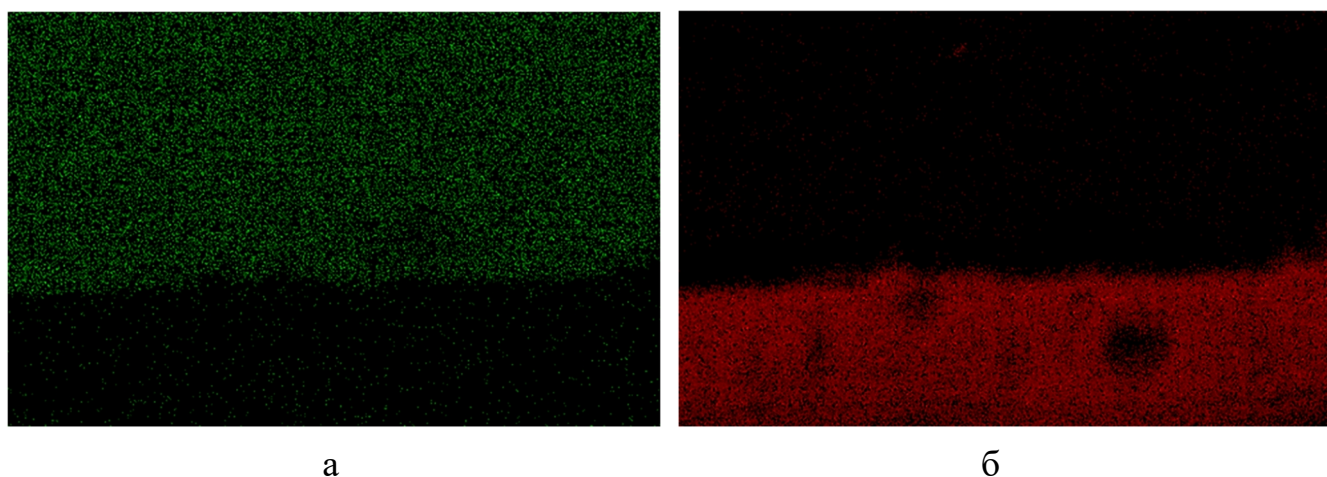


Рисунок 3.1 – Изображения межфазного профиля композита PANI-PS/P(VDF-TrFE), полученные на сканирующих электронных микроскопах Tescan Vega 3 LM (а) и Quanta 650 FEG (б)

Для профиля композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) (рисунок 3.1 б) до резистивного переключения была получена карта распределения химических элементов для серы и фтора, которая представлена на рисунке 3.2. Так как только слой P(VDF-TrFE) содержит атомы фтора, то именно по нему и определяли границу слоя, а слой PANI-PS определяли по наличию атомов серы, так как коммерчески используемый PANI был допирован запатентованной органической сульфокислотой.



а) распределение серы, б) распределение фтора

Рисунок 3.2 – Карты распределения химических элементов композита PANI-PS/P(VDF-TrFE), полученные методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа

На рисунке 3.3 представлена дифрактограмма полученного композита PANI-PS/P(VDF-TrFE). Соотношение аморфной и кристаллической фаз в полученных образцах составляло 65:35. Пик $19,4^\circ$ соответствует перекрытию рефлексов (110) и (200) и может быть отнесен к сегнетоэлектрической β -фазе P(VDF-TrFE), а слабый пик на $34,2^\circ$ – рефлексу (001) [147,159,160]. В то же время широкий аморфный ореол указывает на существование P(VDF-TrFE) в аморфной фазе. Пики $24,6^\circ$, $26,3^\circ$, $40,1^\circ$ и $43,4^\circ$ соответствуют (005), (111) (200) и (222) рефлексам PANI в псевдоромбической кристаллической фазе [161]. Для оценки

размеров сегнетоэлектрических нанокристаллов P(VDF-TrFE) в β -фазе (около 60 нм) была использована формула Дебая – Шеррера [162]:

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.1)$$

где k – постоянная, равная 0,94, λ – длина волны рентгеновского излучения, B – ширина рефлекса на его полувысоте, θ – угол дифракции.

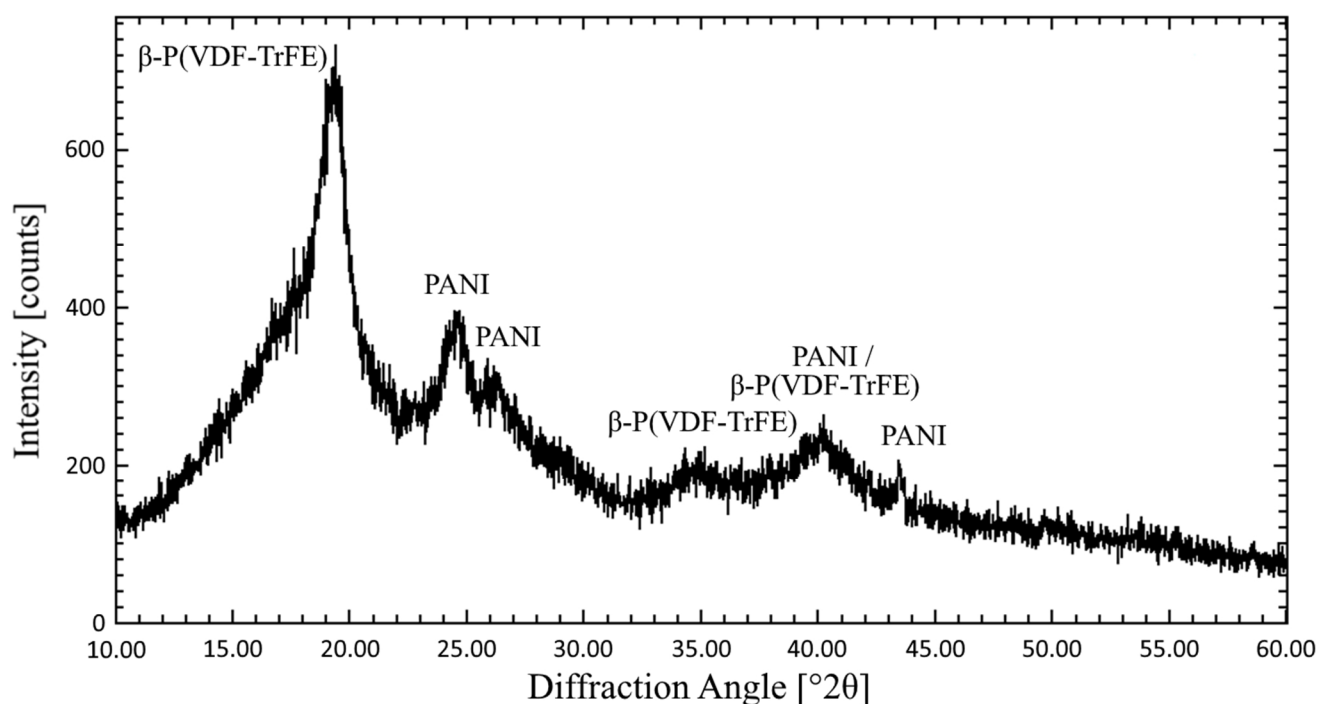


Рисунок 3.3 – Рентгеновская дифрактограмма композита PANI-PS/P(VDF-TrFE)

ИК-Фурье спектроскопия полученного композита (рисунок 3.4) демонстрирует наличие пиков 844 см^{-1} , 1076 см^{-1} , 1285 см^{-1} и 1403 см^{-1} , которые подтверждают сегнетоэлектрическую кристаллическую β -фазу P(VDF-TrFE) [136,163,164]. Несмотря на то, что P(VDF-TrFE), как известно, кристаллизуется только в той же β -фазе PVDF, его основные полосы характеризуются значительным уширением на полувысоте пиков (около $20\text{-}40 \text{ см}^{-1}$) [164], что может свидетельствовать о том, что в поляризации P(VDF-TrFE) участвуют кристаллические домены, имеющие разный размер и

степень «идеальности». Полосы при 1124 см^{-1} и 1345 см^{-1} являются характерными для сополимера P(VDF-TrFE) [164]. Пики 882 см^{-1} , 1178 см^{-1} и 1403 см^{-1} соответствуют α - и β -фазе, при этом эти три полосы вносят вклад ИК-поглощение от аморфной фазы (то есть слабоупакованных цепей с неупорядоченными конформациями) и ИК-поглощение от дефектных цепей, принадлежащих кристаллическим доменам или лежащим на поверхности ламелям [164].

Наблюдаемые пики 1009 см^{-1} и 1034 см^{-1} характеризуют проводящую форму эмеральдиновой соли PANI [128,161,165], что свидетельствует о частичном протонировании эмеральдина и подтверждает полупроводниковый тип его электропроводности.

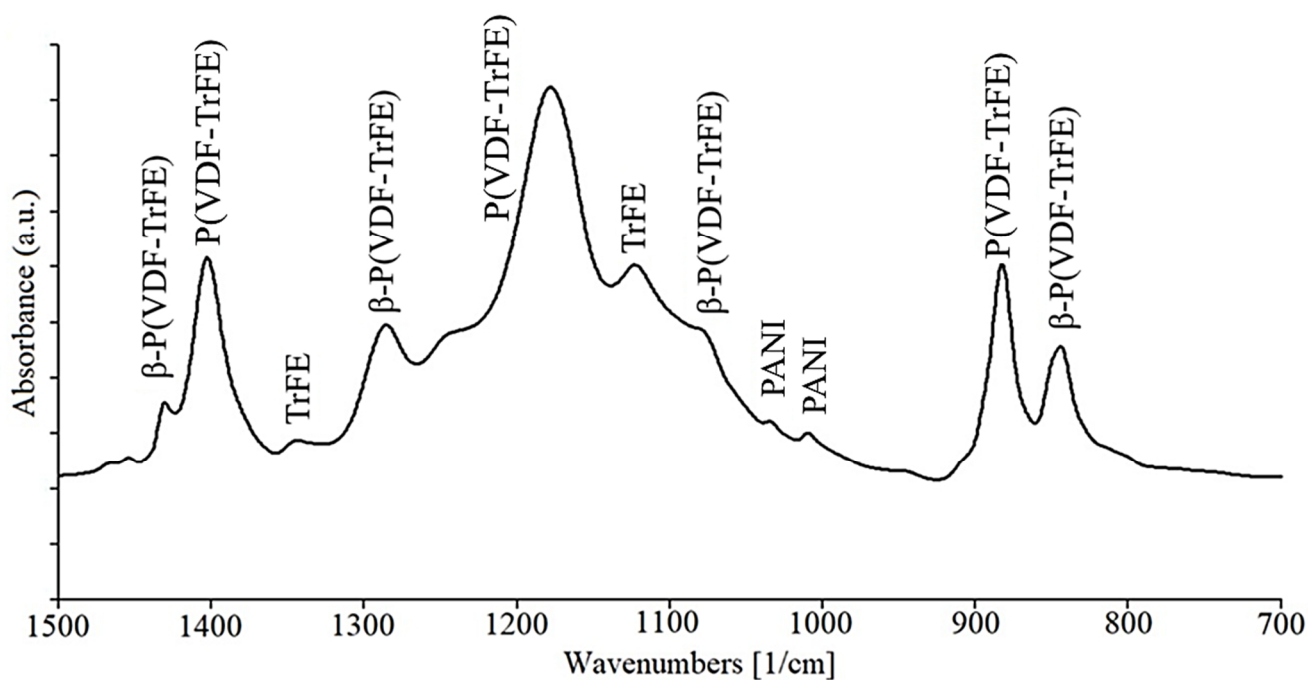


Рисунок 3.4 – ИК-Фурье спектр композита PANI-PS/P(VDF-TrFE)

Также были сопоставлены ИК-Фурье спектры композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) (черная линия) с порошком PANI-ES (синяя линия) и пленкой P(VDF-TrFE) (красная линия), которые также подтверждают измеренные пики с данными, описанными в работах других авторов, результаты измерения представлены на рисунке 3.5.

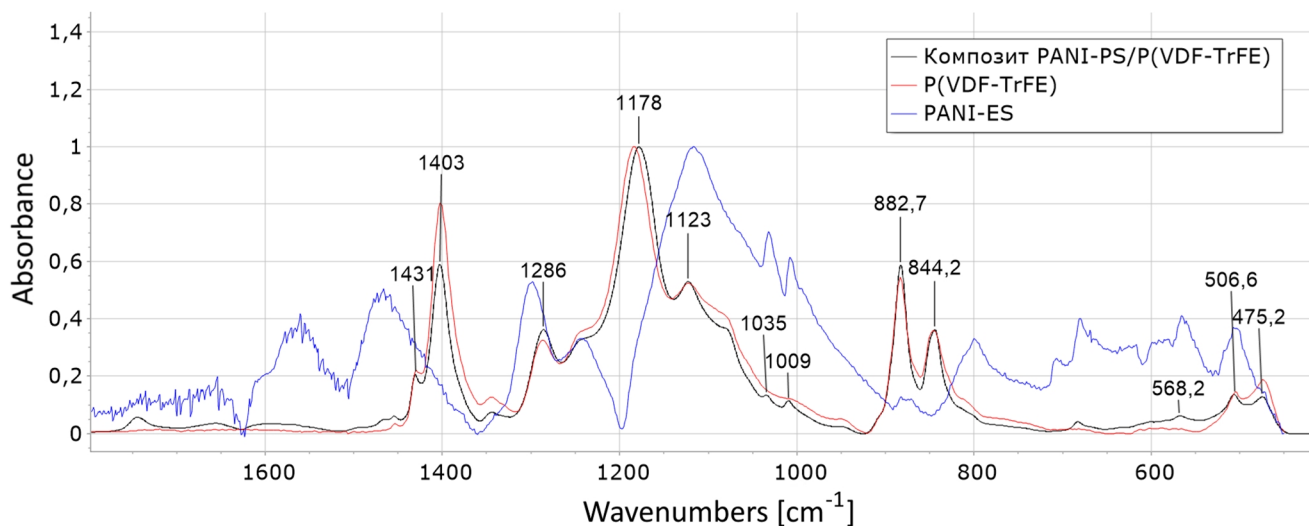


Рисунок 3.5 – ИК-Фурье спектр композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) и его полимеров по отдельности

Вольт-амперная характеристика полученной двухслойной структуры представлена на рисунке 3.6. В области положительного напряжения смещения (плюс к PANI-PS, минус к P(VDF-TrFE)) наблюдаемые кривые аналогичны нанокompозиту PANI/P(VDF-TrFE) [112], которые могут быть объяснены инжекцией носителей заряда (дырок) из полупроводниковой области. Однако наблюдаемый гистерезис не может быть обусловлен только инжектированными носителями заряда, поскольку время их жизни в композите много меньше времени проведения эксперимента (около 120 секунд), а именно перехода от максимального положительного напряжения к нулю. Наблюдаемый в этом случае гистерезис вольт-амперной характеристики в первой четверти может быть обусловлен захватом ловушками инжектированных носителей с электрода, расположенными на границе раздела слоев полупроводник-диэлектрик (PANI-PS и PANI/P(VDF-TrFE)), как и в случае, рассмотренном в [166], и последующим механизмом захвата и опустошения ловушек.

Стоит рассмотреть наличие петли гистерезиса на ВАХ в третьей четверти, наблюдаемой на рисунке 3.6, связанной с переключением поляризации для области отрицательных напряжений смещения (плюс к P(VDF-TrFE), минус к PANI-PS). Следует отметить, что такой вид полученной зависимости может быть связан с возможным влиянием сегнетоэлектрической поляризации P(VDF-TrFE).

А частичная поляризация слоя P(VDF-TrFE) после измерения ВАХ в прямом подключении приводит к накоплению дырок вдоль всей границы раздела слоев композита. В работе [9] утверждается, что туннелирование является основным механизмом переноса зарядов через подобный барьер с P(VDF-TrFE), который аналогично создается в данном композите на границе слоев PANI-PS и P(VDF-TrFE).

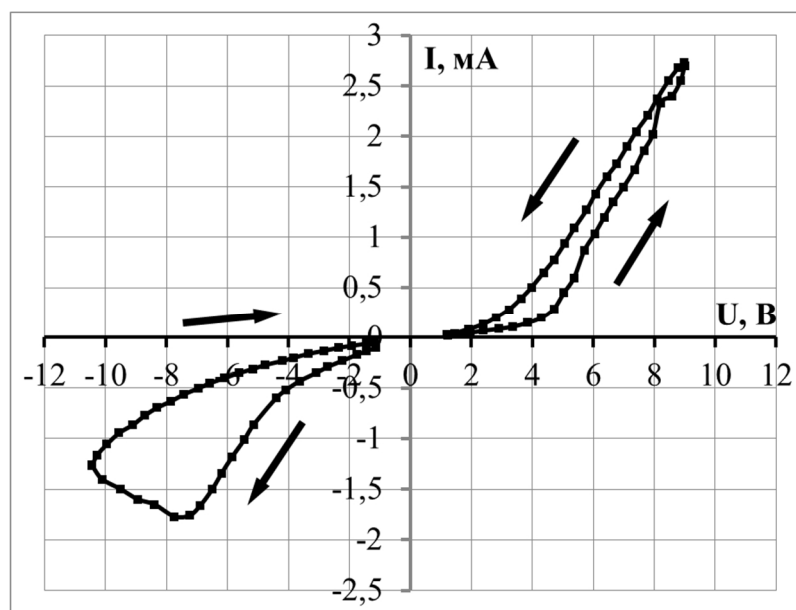


Рисунок 3.6 – Вольт-амперная характеристика композита PANI-PS/P(VDF-TrFE)

В то же время фазовая граница PANI/P(VDF-TrFE) имеет резкую границу электронных состояний [112]. Таким образом, приложение обратного напряжения смещения к такому переходу может привести к переключению поляризации, что подтверждается участком с отрицательным дифференциальным сопротивлением в третьей четверти ВАХ. Соответственно, в зависимости от направления приложенного напряжения, этот эффект будет увеличивать или уменьшать энергию потенциального барьера, расположенного на границе раздела слоев композита. Однако в этом случае при положительном подключении переключение поляризации возможно только в отдельных микрообластях P(VDF-TrFE) и/или аморфных диполей. Эта возможность подтверждается анализом дифрактограмм исследуемых образцов (рисунок 3.3), согласно которым слой P(VDF-TrFE)

представляет собой аморфную матрицу, заполненную кристаллическими включениями в сегнетоэлектрической β -фазе (около 60 нм). Таким образом, величину приложенного поля, переключающего поляризацию нанокристаллов, можно оценить величиной около 200 ± 20 МВ/м, что близко к данным, полученным для наноточек сополимера P(VDF-TrFE) в работе [167]. Таким образом, прикладываемых напряжений достаточно для переключения поляризации в этих микрообластях.

Следует отметить, что наблюдаемое поведение гистерезиса не может быть связано с эффектом Максвелла-Вагнера (по крайней мере, вплоть до полной деградации этого композиционного материала) из-за асимметричности веток петель ВАХ, что обусловлено различными характерами процессов, отвечающих за гистерезис в 1-ой и 3-ей четвертях: инъекцией и захватом/освобождением носителей с ловушек (при положительном напряжении) и переключением поляризации нанокристаллов P(VDF-TrFE) (при отрицательном напряжении).

Данные предположения подтверждает наблюдаемое для полученных композитов явление долговременной релаксации сопротивления (рисунок 3.7). Полученные данные свидетельствуют о том, что сопротивление образца после цикла измерения ВАХ не возвращается к исходному значению в течение 24 часов. Для образца с начальным сопротивлением 16 кОм после измерения его ВАХ сопротивление составило 32 кОм (рисунок 3.7). Время релаксации сопротивления к исходному состоянию составляет около 100 часов. Внешние напряжения смещения, прикладываемые в течение циклов измерения ВАХ, приводят к перераспределению носителей заряда на ловушках и их последующему опустошению, как на границе слоя композита PANI-PS/P(VDF-TrFE), так и на сегнетоэлектрических кристаллах P(VDF-TrFE), находящихся в β -фазе, а также к постепенной поляризации слоя P(VDF-TrFE).

Таким образом, мемристивные свойства исследуемой структуры возникают как за счет процессов переключения поляризации, так и за счет инъекция носителей заряда с электродов и с последующим захватом и высвобождением носителей заряда ловушками, локализованными вблизи границы фаз полимеров.

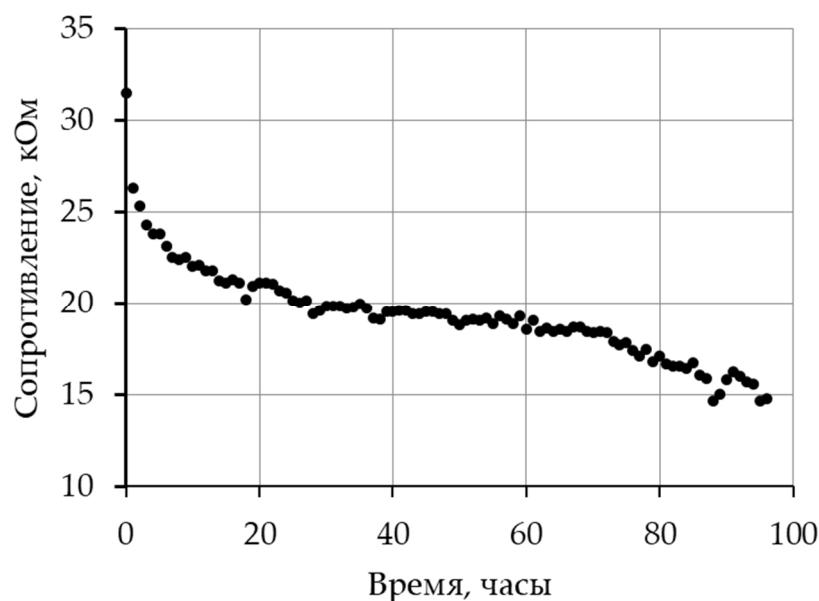


Рисунок 3.7 – Релаксация сопротивления двухслойного композита PANI-PS/P(VDF-TrFE)

Одним из подтверждений влияния переключения сегнетоэлектрической поляризации P(VDF-TrFE) на мемристивность композита является измерение зависимости E от P по схеме Сойлера-Гауэра, но так как в исследуемом композите помимо сегнетоэлектрических наноразмерных включений в аморфной матрице также присутствует слой полупроводникового полимера, то будут наблюдаться высокие токи утечки через образец, тогда целесообразнее использовать измерения по схеме Мерца. Тогда скачки тока от чередующихся импульсов пар положительных и отрицательных импульсов покажут переполаризацию слоя P(VDF-TrFE). Для данного измерения использовали композит без использования полистирола в качестве матрицы для PANI, который был допирован терефталевой кислотой. Номинал резистора был выбран во много раз меньше сопротивления композита, чтобы на образец падала бóльшая часть напряжения. Подаваемый сигнал на резистор и композит PANI/P(VDF-TrFE) в обратном подключении (плюс к P(VDF-TrFE), минус к PANI) представлен на рисунке 3.8 а. Поэтому результаты токовых импульсов переключения для положительного напряжения соответствуют области построения ВАХ в третьей четверти, а для отрицательного – в первой четверти.

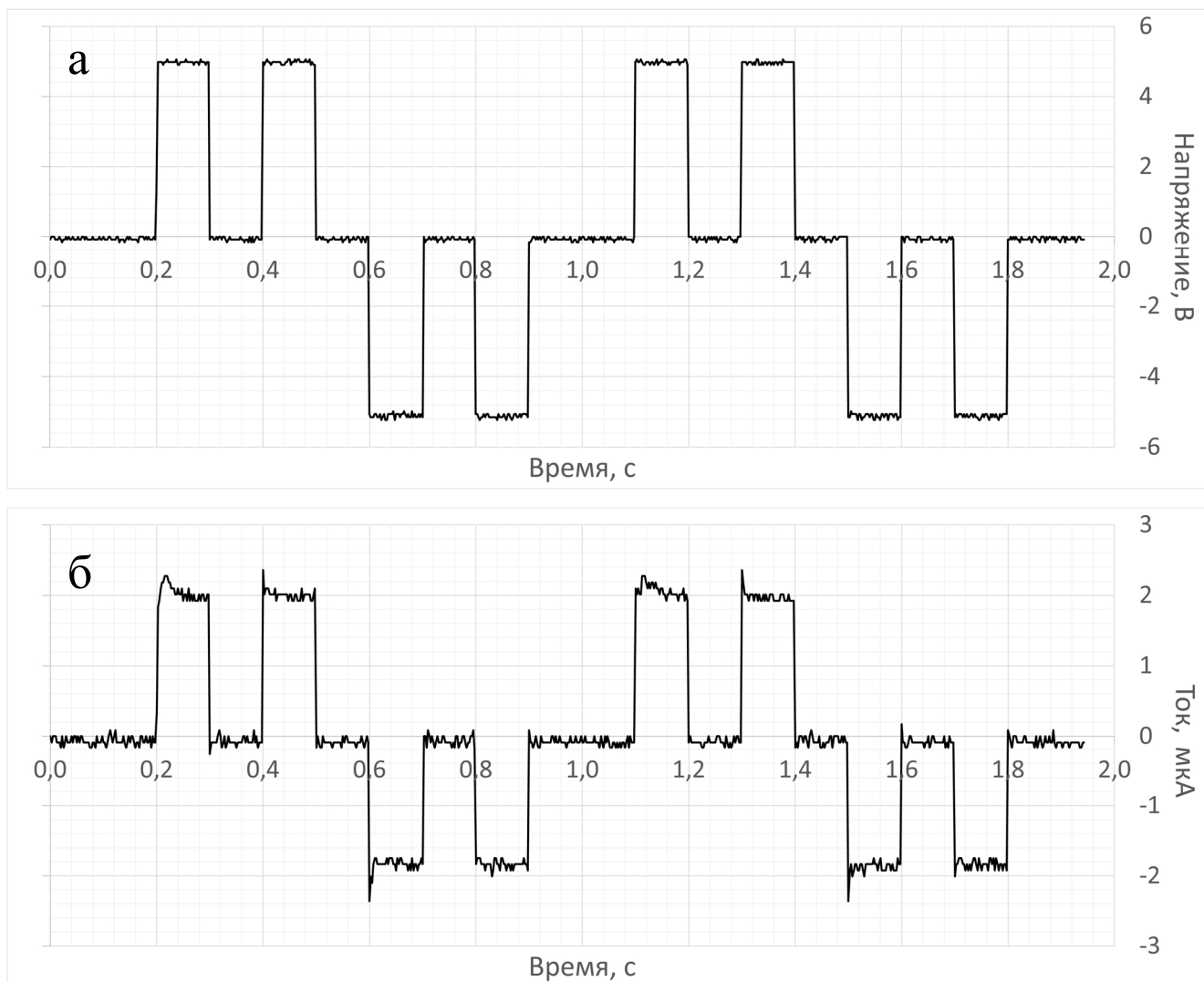


Рисунок 3.8 – Форма импульсов переключения поля (а) и токовые импульсы переключения сегнетоэлектрической поляризации композита PANI/P(VDF-TrFE) (б)

Как видно из рисунка 3.8 б, первые из переключающих импульсов приводят к возникновению тока, обусловленного переключением поляризации сегнетоэлектрических нанокристаллов P(VDF-TrFE) в β -фазе, в то время как повторный импульс данной полярности не вызывает возникновения подобного тока. Следует особенно подчеркнуть тот факт, что характерные токи переключения наблюдаются только для импульсов одной полярности (положительной), поскольку импульсы обратной полярности не создают описанной выше возможности для переключения всего сегнетоэлектрического слоя: на границе

раздела полимеров в данном случае не может возникнуть обедненный носителями слой, что не позволяет внешнему полю, прикладываемому на слой полимера P(VDF-TrFE), достичь требуемого значения для переключения сегнетоэлектрических кристаллов. Однако для первых переключающих импульсов для обратной полярности наблюдается схожий с характерными токами переключения пик, а для повторного импульса отсутствует пик, что может свидетельствовать о частичной поляризации отдельных сегнетоэлектрических кристаллов P(VDF-TrFE) в β -фазе и/или аморфной составляющей [146]. Также в работе [168] для P(VDF-TrFE) было экспериментально подтверждено участие аморфных компонентов в переключении поляризации полимера, которое проявлялось в виде двойного локального гистерезиса поляризации пьезоотклика с коэрцитивными напряжениями около $\pm 2,5$ В и $\pm 4,0$ В. Учитывая особенности структуры двухслойного композита PANI/P(VDF-TrFE) можно предположить, что пики тока первых переключающих импульсов для обратной полярности свидетельствуют о большем вкладе аморфных диполей в процесс реполяризации слоя P(VDF-TrFE), что указывает на её вклад в петлю гистерезиса в первой четверти ВАХ композита.

Математическая обработка результатов измерений токов переключения для импульсов положительной полярности по методу Мерца, выполненная методом нелинейной регрессии Левенберга-Марквардта с помощью функции `nlinfit` пакета Matlab (рисунок 3.9). Она позволяет оценить степень n в приведенных ранее уравнениях (2.2 и 2.3) для переключения величиной 0,92, что близко к 1. Таким образом, в исследуемых композитах имеет место β -модель, при которой зародыши полярной фазы P(VDF-TrFE) появляются лишь в самом начале процесса с некоторой плотностью β .

Хотя классическую модель Колмогорова-Аврами-Ишибаши обычно рассматривают для неорганических материалов, однако результаты полученные в работе [169] и в данной работе позволяют заключить, что она также может быть использована для описания переключения сегнетоэлектрических доменов сополимеров PVDF, которое может быть связано с вращением длинных

молекулярных цепей и/или за счет образования перегибов и их одиночного распространения вдоль сегментов цепи [169].

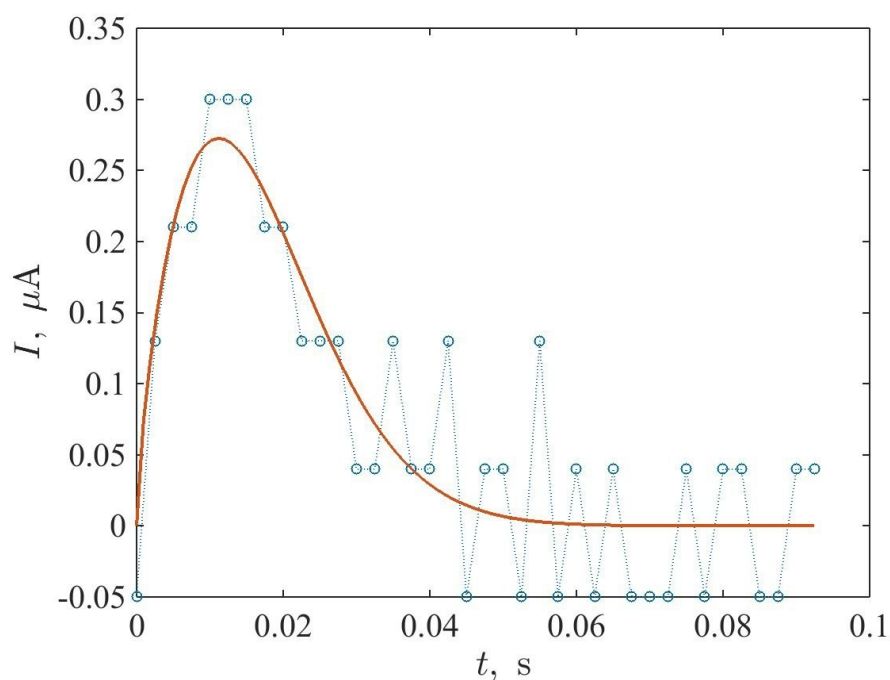


Рисунок 3.9 – Результат математической обработки экспериментальных значений токов переключения, измеренных по схеме Мерца

В пользу предположения влияния переключения сегнетоэлектрической поляризации P(VDF-TrFE) на мемристивность композита также говорит отличие средних сопротивлений данных образцов в зависимости от полярности импульсов (рисунок 3.10), где 1-2 и 5-6 импульсы соответствуют обратному подключению композита и обладают меньшим сопротивлением, чем 3-4 и 7-8 импульсы, соответствующие прямому подключению, что доказывает двухполюсность двухслойного полимерного композита. Стоит отметить, что на данный композит было подано более 500 таких циклов (или более 2000 импульсов амплитудой 5 В), при этом в начале и конце измерения графики значения токовых импульсов сохраняли свою форму.

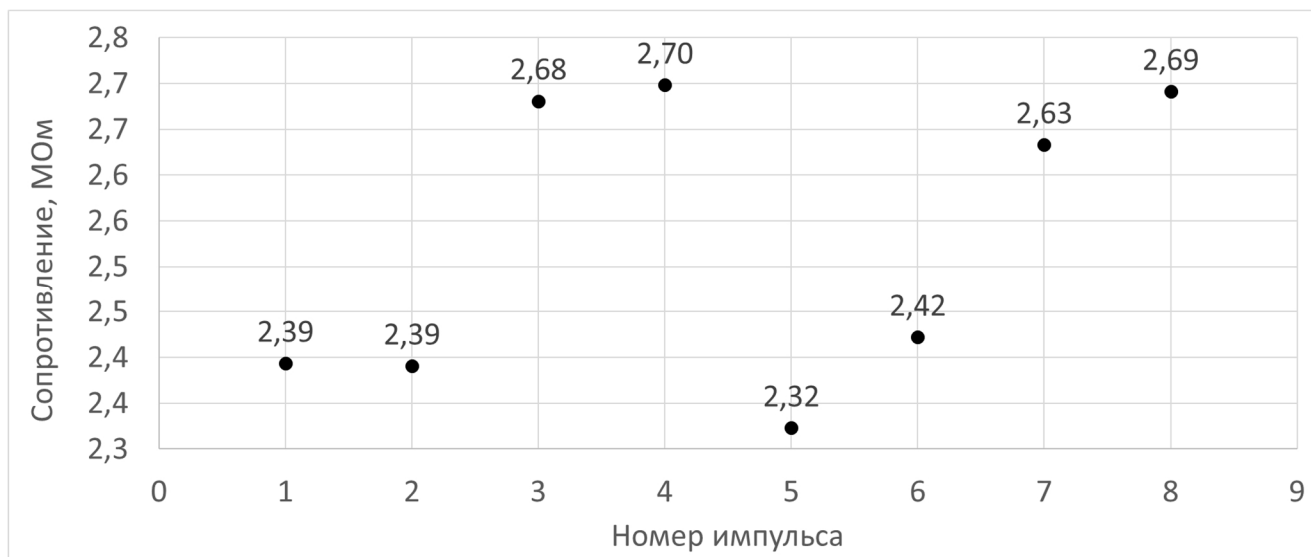


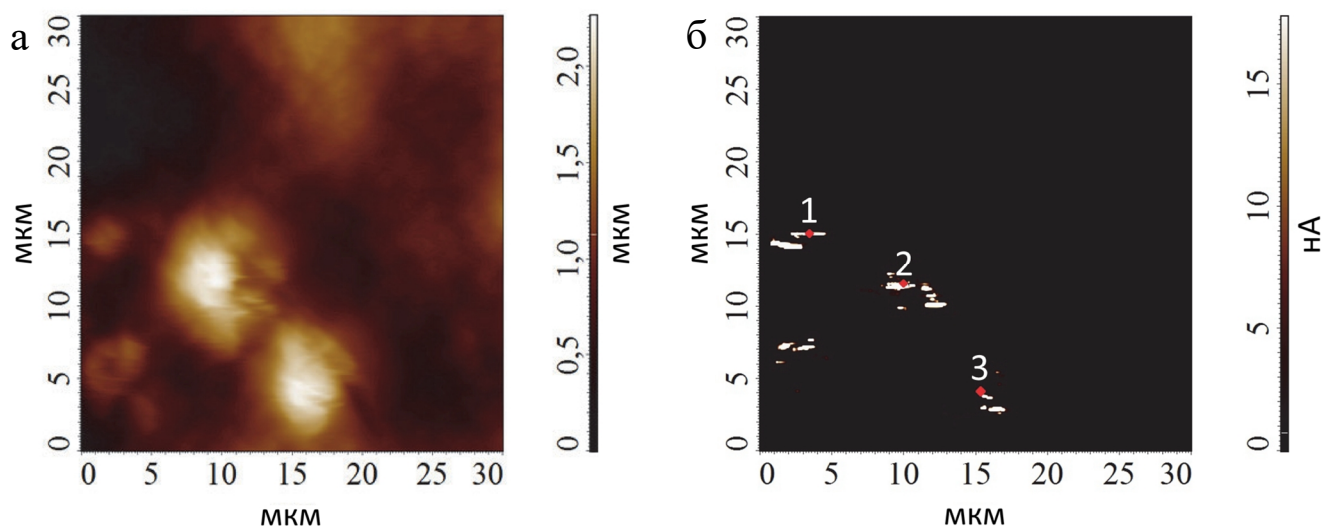
Рисунок 3.10 – Значения сопротивлений композита PANI/P(VDF-TrFE) от числа импульсов для различной полярности подключения

Эта же особенность отличий сопротивлений для различной полярности подключения для других вариантов изготовления композитов и их локальные электрофизические свойства будут показаны в дальнейшем для других вариантов измерения этих величин.

Таким образом, следует заключить, что полученный двухслойный композит формирует гетеропереход, аналогичный p-n-переходу [112]. Полученные петли гистерезиса ВАХ композита, для первой четверти в бóльшей степени обусловлены как механизмами захвата и высвобождения носителей заряда ловушками в слое PANI и на границе раздела фаз полимеров, так и частичной поляризацией аморфных диполей; для третьей четверти в бóльшей степени переключением сегнетоэлектрической поляризации слоя P(VDF-TrFE) за счет переключения отдельных наноразмерных сегнетоэлектрических кристаллов (диполей) в β -фазе, находящихся в аморфной матрице полимера, что приводит к формированию участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением.

3.2 Локальные электрофизические свойства двухслойных композитов на основе PANI и P(VDF-TrFE)

Методами сканирующей зондовой микроскопии были исследованы локальные процессы транспорта носителей заряда через границу раздела PANI/P(VDF-TrFE) с наноразмерным пространственным разрешением (рисунок 3.11). Методом микроскопии сопротивления растекания были установлены фазовые границы PANI и P(VDF-TrFE) для композита в виде включений полианилина в слой P(VDF-TrFE), представляющего из себя перколяционную сетку (рисунок 3.11 б). Полученная ВАХ в области контакта зонда с перколяционной сеткой частиц полианилина демонстрирует типичную для полупроводниковых полимеров зависимость (рисунок 3.12 а), где красная линия – регистрация сигнала при прямом ходе, а синяя линия – обратном ходе. Максимальные наблюдаемые значения для этой точки контакта превышают 15 нА. При этом неоднородность сигнала демонстрирует существенные различия электропроводности отдельных его участков.



а – рельеф поверхности, б – распределение тока растекания

Рисунок 3.11 – Атомно-силовая микроскопия поверхности композита PANI/P(VDF-TrFE) [170]

Так в работе [171] для нанопроволоки PANI, погруженной в электролит, измеряется ВАХ в трех точках, для которой наблюдается гистерезис, связанный с изменениями в структуре PANI в результате реакций окисления и кулоновского отталкивания. Однако в этой же работе без использования третьего электрода для измерений ВАХ отсутствуют петли гистерезиса вольт-амперных характеристик и наблюдается деградация кривых ВАХ с ростом числа цикла, что подтверждает отсутствие мемристивных свойств у структур на основе только эмеральдин соли полианилина.

Для композита, представленного на рисунке 3.11, также можно оценить проводимость контакта зонда с перколяционной сеткой частиц полианилина по формуле:

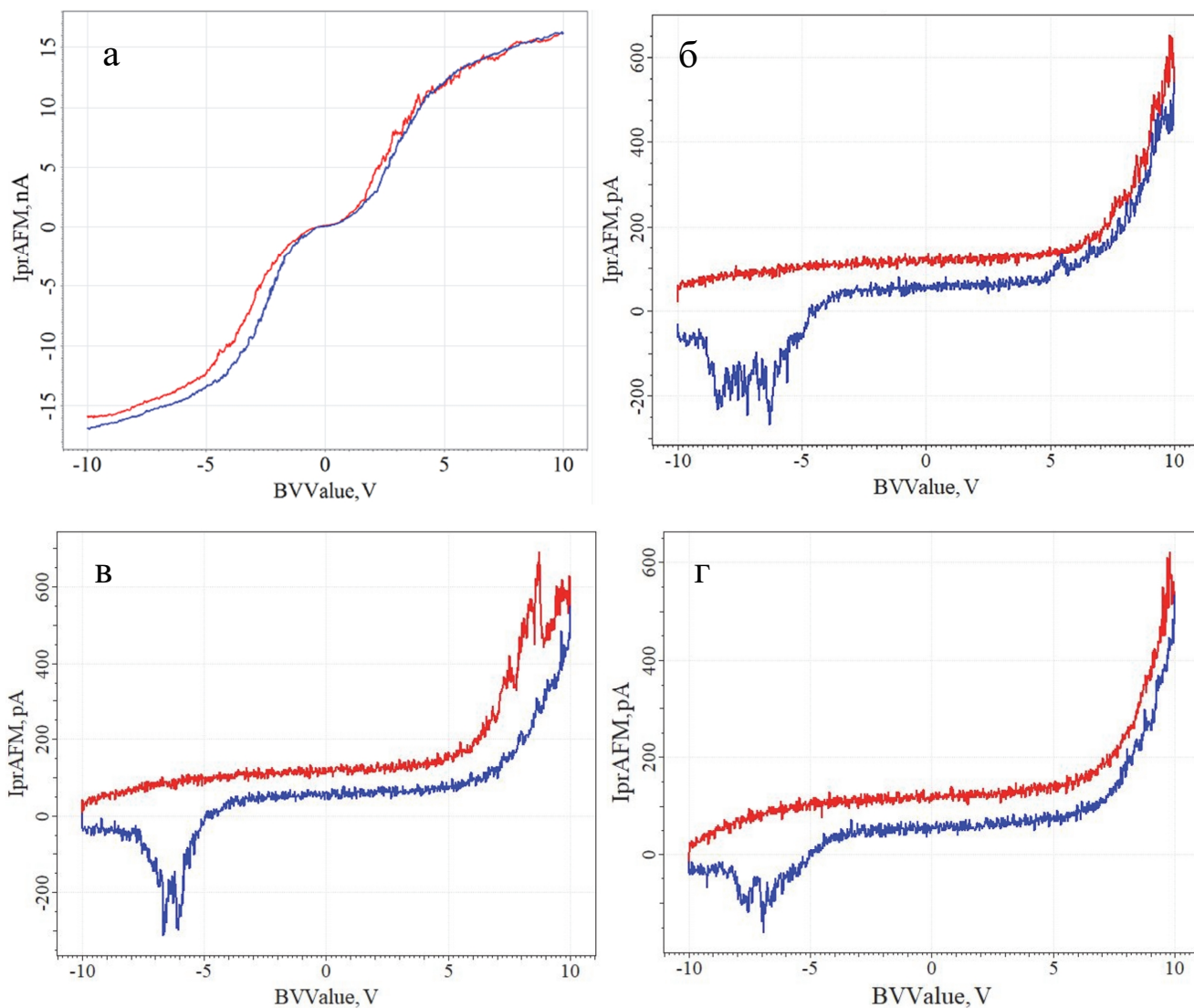
$$\sigma = d/(A_C R), \quad (3.2)$$

где σ – проводимость; d – толщина пленки, A_C – площадь контакта кантилевера с поверхностью (A_C вычисляется как πr^2 в предположении, что радиус контакта равен 100 нм), R – сопротивление образца, оцениваемое по обратному наклону от линейного наклона кривой ВАХ. Проводимость перколяционной сетки PANI в полученном нанокompозите можно оценить величиной порядка 10^{-4} См/см, что соответствует значениям, полученным аналогичным методом для пленок частично легированного PANI [172]. Однако относительно неоднородности легированных частиц эта величина может существенно различаться в разных областях.

Однако ВАХ (рисунок 3.12 б), полученная для точки 3 (рисунок 3.11 б), которая является фазовой границей между P(VDF-TrFE) и PANI, принципиально отличается. Ток через фазовую границу при положительном напряжении аналогичен открытому p-n-переходу [173]:

$$I = I_0 \left(\exp^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (3.3)$$

где I_0 – обратный ток, связанный с коэффициентом диффузии и длиной свободного пробега носителей (в нашем случае дырок полианилина). Следует заметить, что обратный ток очень сильно зависит от температуры.



а – в точке 1, б – в точке 3 для второго цикла измерения,
 в – в точке 2 для первого цикла измерения, г – в точке 2 для второго цикла измерения

Рисунок 3.12 – ВАХ в точках распределения тока растекания для композита PANI/P(VDF-TrFE), представленного на рисунке 3.11 б [170]

Однако, на полученных обратных ветках ВАХ, ранее напряжения пробоя, наблюдается участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением N-типа, для которого $\frac{dV}{dI} < 0$. Данный участок ВАХ (синяя линия – обратный ход)

в диапазоне от -5 В до -9 В с отрицательным дифференциальным сопротивлением, содержащий множество отдельных пиков, можно объяснить следующим образом. При отрицательном напряжении носители заряда накапливаются на фазовой границе из-за резкой границы раздела электронных состояний [112], а как было установлено ранее в [148], слой P(VDF-TrFE), полученный данным методом, представляет собой аморфную матрицу, содержащую нанокристаллические включения в сегнетоэлектрической β -фазе, средний размер которых составляет около 60 нм, то это приводит к возникновению внутреннего электрического поля, достаточного для переключения сегнетоэлектрической поляризации в отдельных нанокристаллах P(VDF-TrFE), расположенных вблизи фазовой границы P(VDF-TrFE)/PANI.

В то же время известно, что наноразмерные структуры P(VDF-TrFE) вблизи границы раздела демонстрируют явные отклонения от кинетики объемного переключения, которые возникают в результате процессов, связанных с локальной инжекцией и захватом заряда [174]. В частности, этим можно объяснить наличие небольших пиков тока в области положительных напряжений смещения (рисунок 3.12 б). Следует отметить, что данный рисунок демонстрирует результаты для второго цикла измерений.

В результате первого цикла измерений (рисунок 3.12 в) был выявлен гистерезис ВАХ в области положительных напряжений смещения для точки 2 (рисунок 3.11 б). Он был вызван процессами инжекции носителей заряда в ловушки, расположенные на границах фаз, и их освобождения [166]. Поскольку, как было показано ранее в работе [148], их релаксация может быть длительной (около 100 часов), петля гистерезиса уменьшается в процессе повторных циклов измерений (рисунок 3.12 г).

Однако область с отрицательным дифференциальным сопротивлением сохраняется и при повторных циклах измерения. Таким образом, её существование не может быть объяснено ловушками носителей. На полученной кривой (рисунок 3.12 г) в указанной области наблюдаются 2 пика тока, соответствующие напряжениям смещения -6,9 В и -7,6 В.

Полученные значения коэрцитивного напряжения и среднего размера кристаллитов свидетельствуют о том, что величину поля переключения можно оценить как 130 ± 20 МВ/м. Как видно из рисунка 3.12 (в, г), интенсивность пиков тока в этой области уменьшается при повторных циклах измерений. Этот процесс может быть вызван фазовыми переходами из β -фазы сегнетоэлектрического кристалла в аморфную под действием джоулева тепла, выделяемого при протекании тока через фазовую границу. Высказанная гипотеза подтверждается также рентгеновскими дифрактограммами, рассмотренными до и после циклов переключения [148]. Полученные результаты подтверждают ранее сформулированные представления о влиянии сегнетоэлектрической поляризации на мемристивные свойства, наблюдаемые в исследуемых структурах [148].

На рисунке 3.13 представлены изображения профиля двухслойного композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) на двухстороннем электропроводящем углеродном скотче. Соотношение толщин слоев P(VDF-TrFE) (верхний слой) и PANI-PS (нижний слой) равно 5:60 мкм. В данном случае получить тонкую и однородную пленку P(VDF-TrFE) удалось за счет растворения полимера в апротонном растворителе – ацетонитриле.

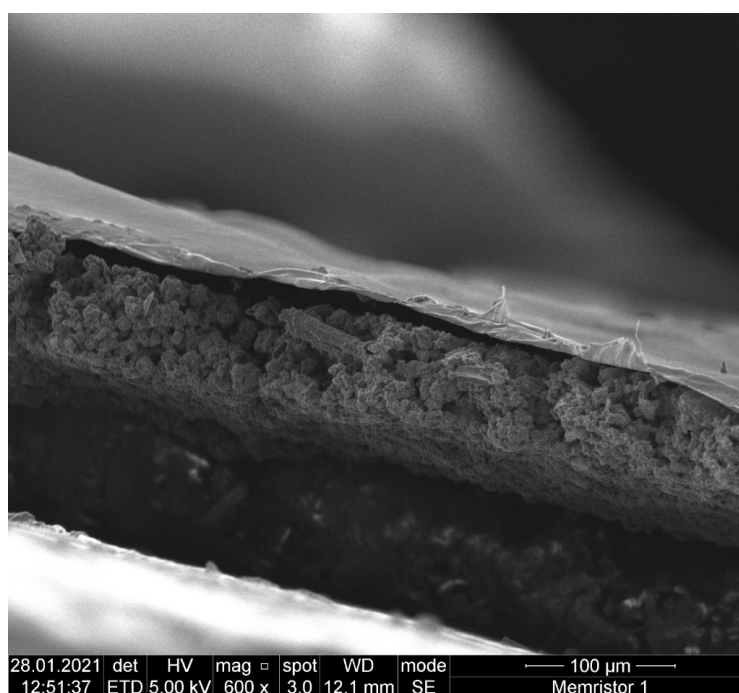


Рисунок 3.13 – Изображение профиля композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) [175]

Для данного композита были измерены локальные ВАХ методами сканирующей зондовой микроскопии. Результаты сканирования слоя PANI-PS и измерения локальных ВАХ в точке 1 (рисунок 3.14 а) показаны на рисунке 3.14.

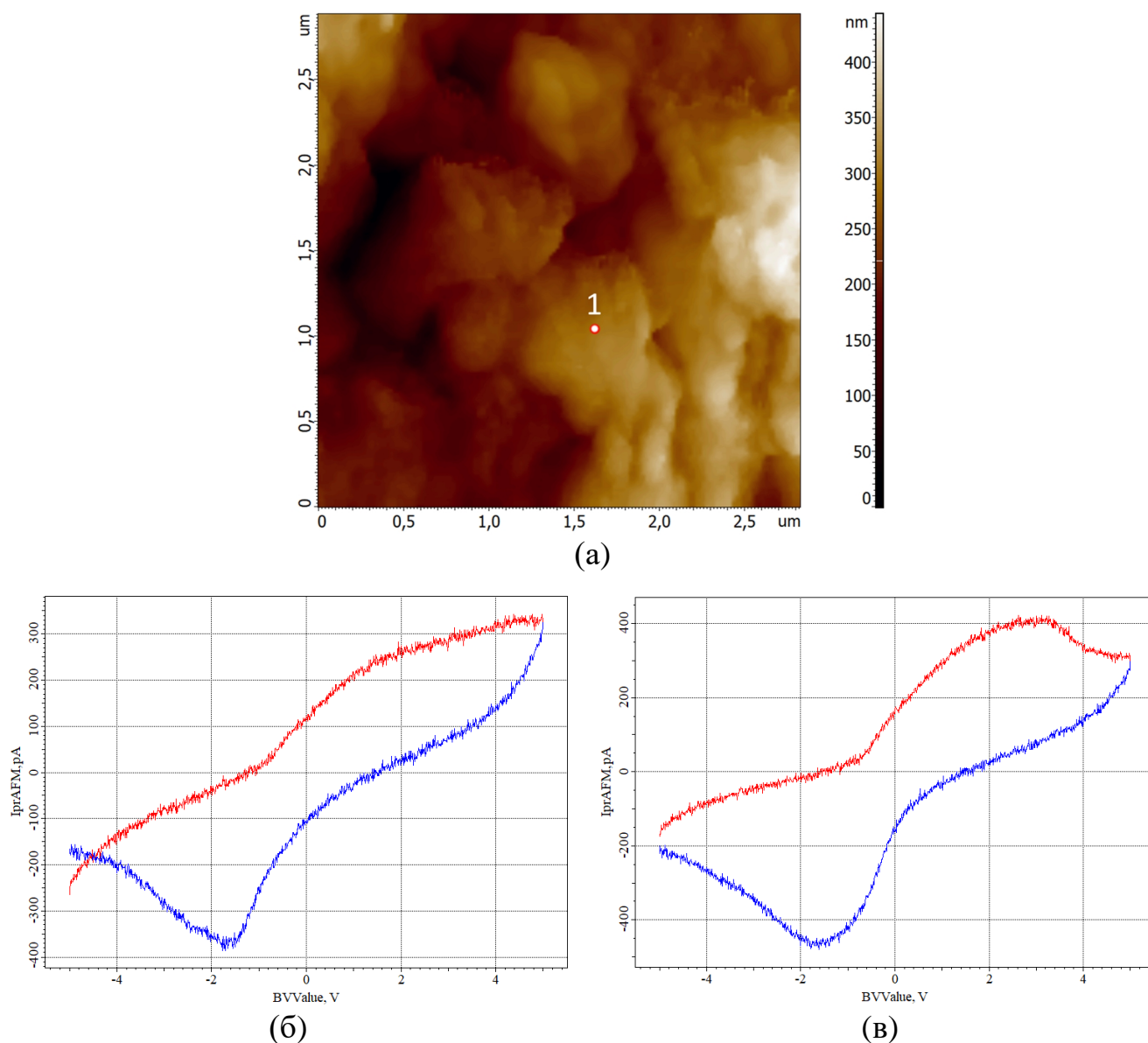


Рисунок 3.14 – Поверхность слоя PANI-PS (а), ВАХ для первого (б) и третьего (в) циклов измерения в одной и той же точке (красная линия – прямой ход, синяя линия - обратный ход) [175]

Измеренные для первого и третьего цикла ВАХ (рисунок 3.14 б, в) представляют собой петли гистерезиса, подтверждающие мемристивные свойства исследуемого композита. Их формы обусловлены ранее показанным [170] влиянием сегнетоэлектрической поляризации отдельных наноразмерных

включений в аморфной матрице слоя. Насыщение петли с увеличением числа циклов измерений может быть связано с захватом носителей заряда ловушками, локализованными на границах раздела полимеров [148].

Поскольку слой P(VDF-TrFE) представляет собой аморфную матрицу, содержащую нанокристаллические включения в сегнетоэлектрической β -фазе со средним размером 60 нм, а площадь контакта можно оценить по радиусу кантилевера 100 нм, и сопротивление слоя PANI-PS значительно ниже, чем сопротивление слоя P(VDF-TrFE), то приложенное напряжение может вызвать поляризацию отдельных диполей P(VDF-TrFE) в локальной области.

В работе [169] были исследованы процессы зарождения доменов в пленке P(VDF-TrFE) от времени поляризации постоянными импульсными напряжениями (-18 ± 2 В для ориентации доменов вверх и $+14 \pm 2$ В для ориентации доменов вниз), в дальнейшем визуализированные PFM методом (напряжением 1 В и частотой 6,37 кГц). При соответствующих полях активировались переключаемые центры поляризованных доменов и происходил рост доменных стенок, увеличение размеров (диаметр круглых доменов в среднем от 250 нм до 600 нм) этих областей имело прямую корреляцию от длительности и величины импульса. Процесс поляризации (полями 100 МВ/м) областей пленки P(VDF-TrFE) в работе [176] позволил получить овальные домены чередующейся полярности с размерами 200x600 нм на одной сканируемой области (визуализированы PFM методом при напряжении 20 В и частотой 1 кГц). Однако неполяризованные предварительно области свежеприготовленной пленки показывают случайное направление поляризации при измерении пьезоотклика, которое связанное с кристаллической структурой полимера, которая в микроскопическом масштабе уже имеет пьезоэлектрическую активность.

Для сегнетоэлектрического слоя композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) скорость сканирования в режиме сопротивления растекания была 3,56 мс/точку (сканируемый участок 5x5 мкм с разрешением 256x256 точек, что соответствует шагу перемещения кантилевера около 19,5 нм в секунду), с учетом среднего радиуса кантилевера 35 нм можно говорить о том, что при перемещении

кантилевера происходит частичное приложение поля к предыдущему и последующему поляризуемому участку. После поляризации с помощью пьезоэлектрической силовой микроскопии (напряжением 1 В и частотой 22 кГц) была визуализирована регулярная поляризованная структура слоя P(VDF-TrFE) (рисунок 3.15). Амплитуда (рисунок 3.15 б) и фаза (рисунок 3.15 в) пьезоотклика слоя P(VDF-TrFE) исследуемого композита показывает распределения амплитуд и фаз нормальных колебаний кантилевера.

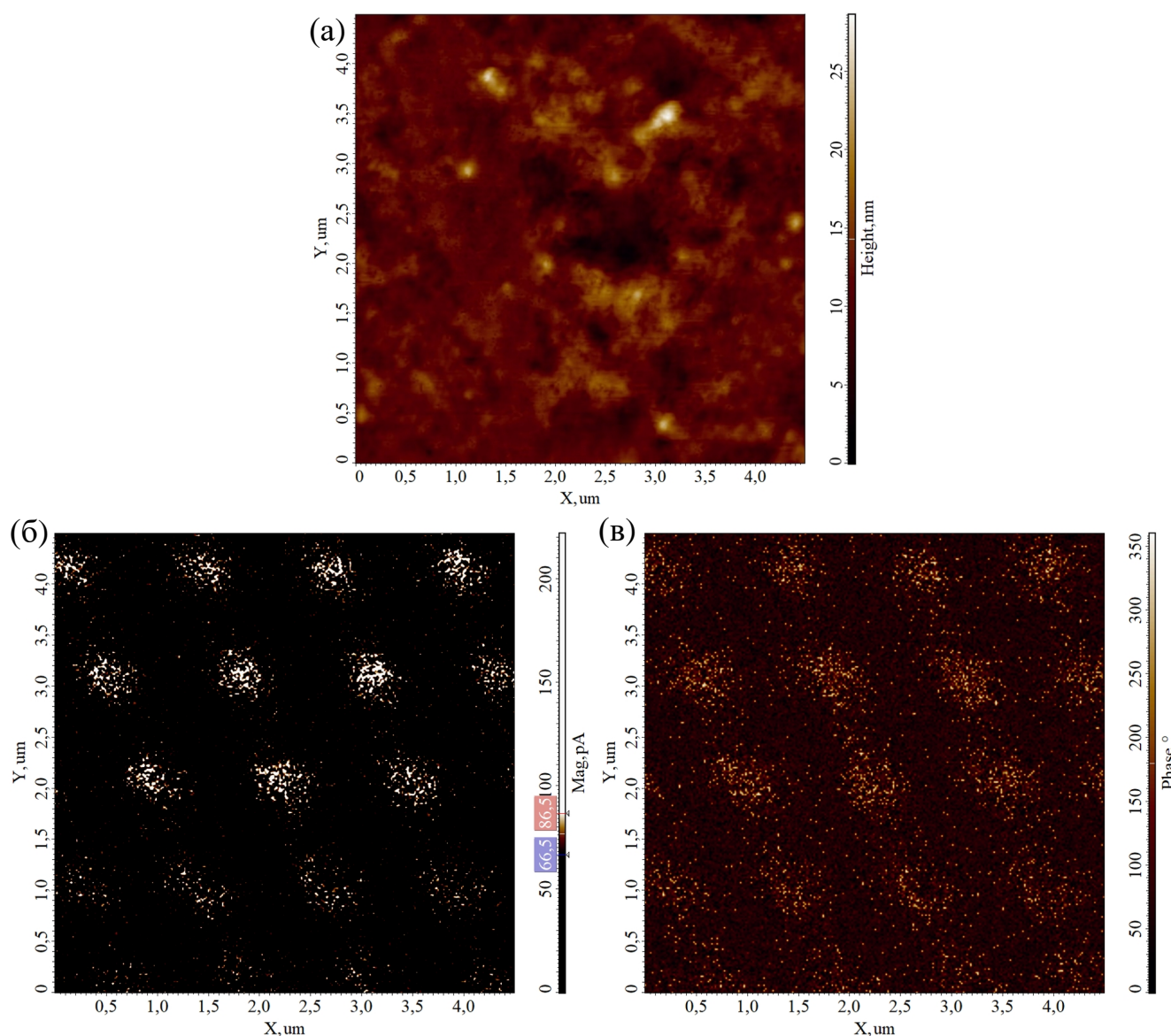


Рисунок 3.15 – Рельеф поверхности (а), амплитуда (б) и фаза (в) пьезоотклика слоя P(VDF-TrFE) исследуемого композита [175]

Наблюдаемые размеры поляризованных доменов около 600 нм не имеют четких доменных стенок, так как эти области граничат с аморфной фазой. С учетом средних размеров (около 200-600 нм) целенаправленных поляризованных участков пленок в работах [169,176] можно предположить, что после хаотично поляризованной области сканирования постоянным напряжением в данной работе [175] наблюдается существование собственного дальнего порядка поляризации для пленок P(VDF-TrFE).

С интервалом в 12 дней для этого же композита в другой области были измерены рельеф поверхности, амплитуда и фаза пьезоотклика (рисунок 3.16). Для этого участка тоже наблюдалась схожая регулярная поляризованная структура слоя P(VDF-TrFE), что может говорить о процессе зародышеобразования доменов вокруг дефектов и структурных нарушений [143,169], которыми могут выступать границы сегнетоэлектрической и аморфной фазы при учете существования различных вариантов конформаций полимерных цепей с последующим формированием квазидоменов [143].

Прежде чем перейти к механизму резистивного переключения для рассматриваемого композита, необходимо рассмотреть процесс переноса заряда в PANI-ES. Как упоминалось ранее, в процессе легирования (допирования) из двусвязанных иминных атомов N протонируется неподеленная пара электронов и тем самым создает вакансии в π -электронном облаке, а на их местах образуются катион-радикалы (p-тип), которые называются поляронами (со спином) и биполяронами (без спинов) [177]. Согласно магнитной теории PANI-ES проявляет парамагнитные характеристики из-за полисемихинонового катион-радикала – одной резонансной формы, состоящей из двух отдельных поляронов, поэтому она не имеет биполяронов, так как не проявляет свойства диамагнетизма. Допирование вызывает значительную перестройку геометрии полимера, а именно изменение длин связей и ароматические кольца также поворачиваются в более плоскую конфигурацию, тем самым увеличивая перекрытие волновых функций, делая электронное состояние более делокализованным [177].

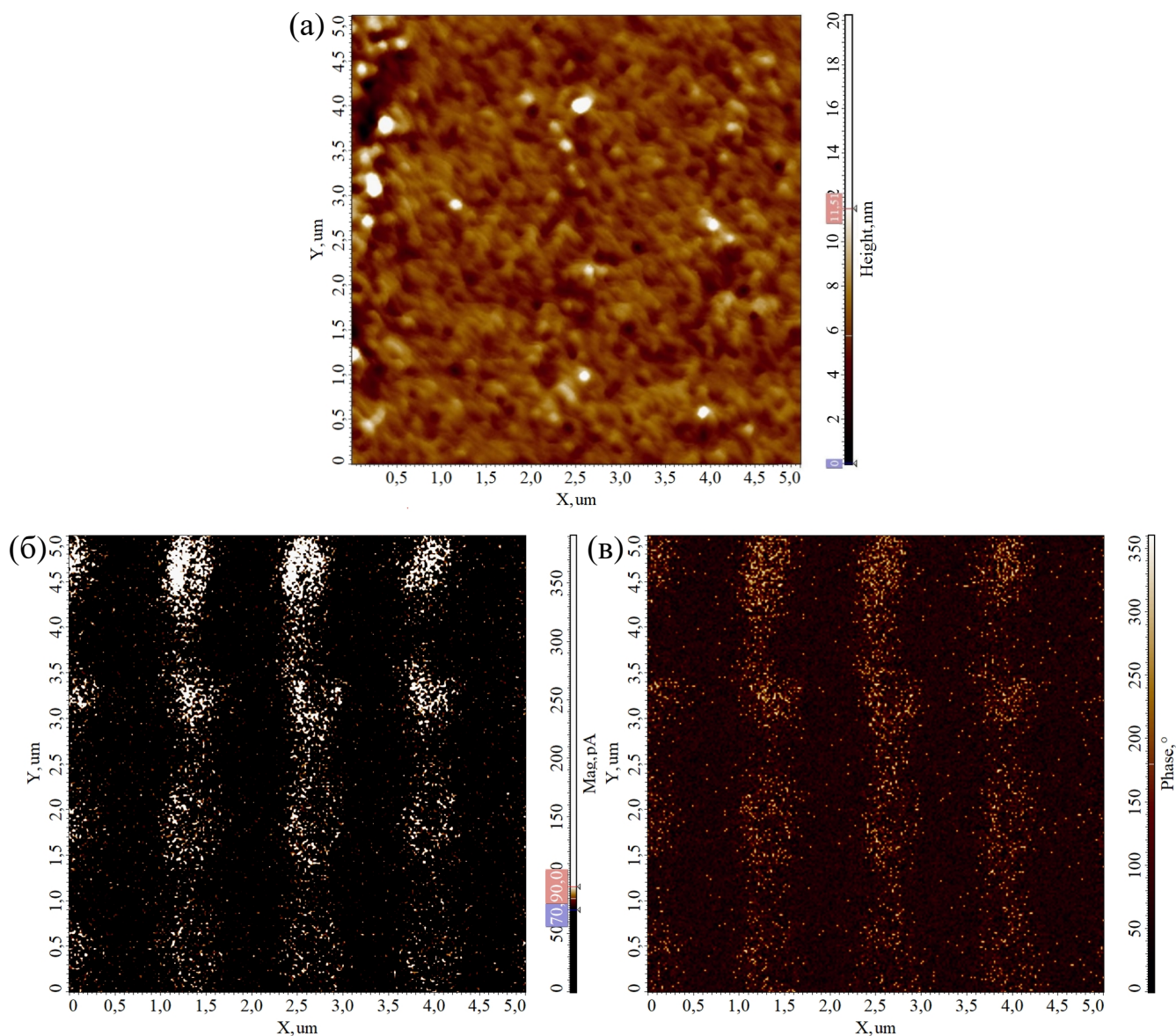
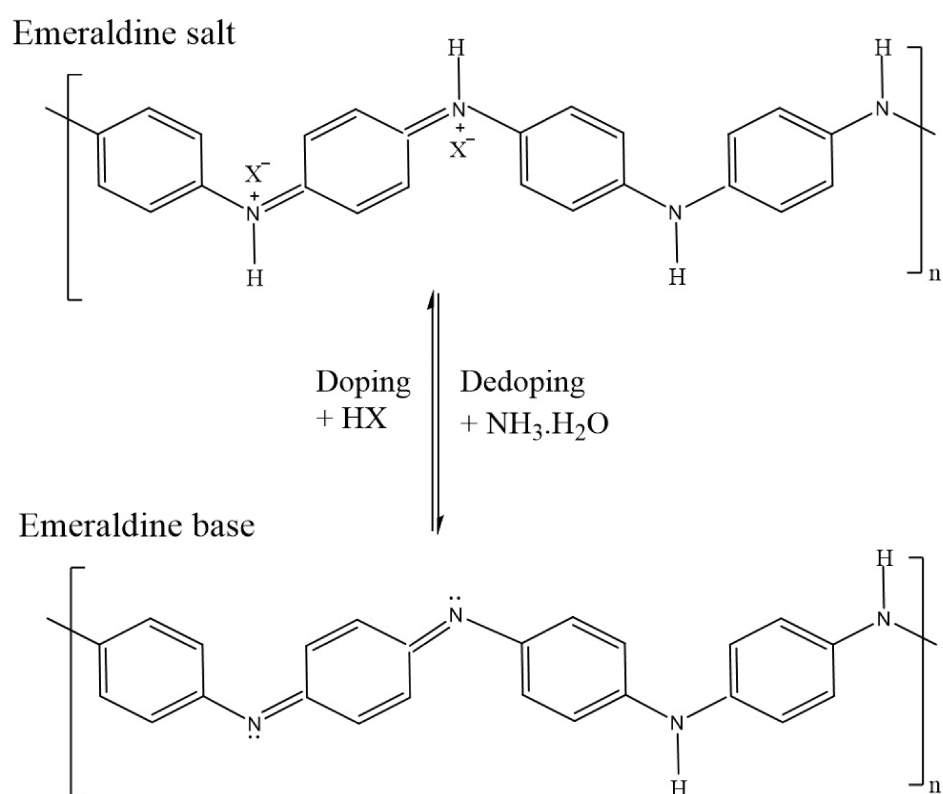


Рисунок 3.16 – Рельеф поверхности (а), амплитуда (б) и фаза (в) пьезоотклика слоя P(VDF-TrFE) исследуемого композита

Другим важным аспектом допирования является его обратимость, называемая дедопированием или электрической нейтрализацией легированного полимера, при котором, например, легированный полимер р-типа вступает в реакцию с некоторыми основаниями и восстанавливает свое изолирующее состояние (PANI-EB). Допирующий агент диффундирует в полимерную матрицу и нейтрализует заряд системы посредством реакции переноса заряда. Этот процесс может включать химические реакции между легирующим агентом или/и легирующей примесью, приводящие к нейтрализации путем переноса заряда. Этот

процесс полностью обратим, поскольку допирование и дедопирование можно выполнять повторно, подвергая PANI воздействию кислоты и основания соответственно, как показано на рисунке 3.17. Однако данная реализация мемристора исключает наличие воздействия жидких электролитов в виде кислот. Но в результате воздействия внешнего электрического поля, прикладываемого к композиту, может произойти частичное дедопирование PANI-ES до непроводящего PANI-EB в локализованных областях слоя, так как в атмосфере содержатся водные пары, а вода является дедопирующим агентом. Помимо прочего к дедопантам относятся также щелочные металлы Li, K, Na, а также аммиак и гидразин [177].



На рисунке 3.17 – Механизм допирования и дедопирования PANI [177]

При увеличении напряжений в PANI-ES заряды с ловушек освобождаются постепенно. Так поляроны, находящиеся в неглубоких ловушках, высвобождаются при меньших напряжениях, чем дырки [178]. В этой же работе доказывается преобладание дырочного типа проводимости для различных PANI-ES, полученных

допированием разными кислотами. Также большое значение на перенос заряда в полупроводниках оказывает влияние энергия высвобождения и захвата носителей заряда ловушками (поверхностные, средние, глубокие). Тогда становится очевидным, что поверхностно захваченным носителям требуется меньше времени, чтобы освободиться и стать подвижными, чем носителям в более глубоких ловушках [178,179].

На основании всего вышесказанного и удобства понимания механизма резистивного переключения можно рассматривать в качестве основных носителей заряда дырки. Таким образом, для исследуемых композитов наблюдаемое резистивное переключение может быть осуществлено следующим образом (рисунок 3.18).

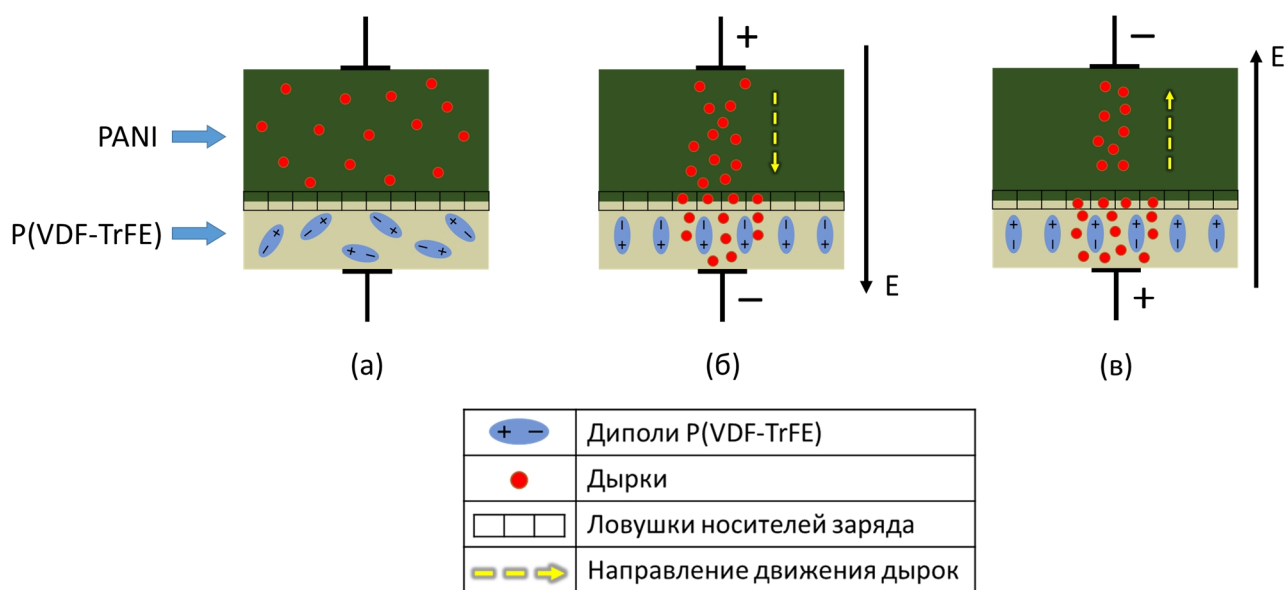


Рисунок 3.18 – Модель резистивного переключения композита PANI/P(VDF-TrFE): (а) при отсутствии напряжения, (б) при прямом подключении, (в) при обратном подключении

До измерения ВАХ (отсутствие внешнего электрического поля) дырки хаотично располагаются во всем объеме проводящего слоя PANI. В слое P(VDF-TrFE) отсутствуют собственные носители заряда, поэтому на фазовой

границе раздела слоев образуется потенциальный барьер, препятствующий прохождению дырок в этот слой из PANI. Сегнетоэлектрические нанокристаллы P(VDF-TrFE), находящиеся в β -фазе, располагаются хаотично в виде диполей по всему объему аморфного слоя P(VDF-TrFE) (рисунок 3.18 а). При этом на границе аморфной и кристаллической фазы полимера P(VDF-TrFE) существуют небольшое количество собственных носителей заряда, находящихся в ловушках.

При прямом подключении мемристора (плюс к PANI, минус к P(VDF-TrFE), рисунок 3.18 б) инжектируемые дырки и дырки слоя PANI из локальных ловушек, расположенных между частицами PANI (или границе раздела фаз PANI-PS), устремляются по полю к отрицательному источнику напряжения к межфазной границе полимеров, где происходит их захват другими ловушками. Небольшое количество дырок при повторном опустошении могут перейти на ловушки нанокристаллических диполей P(VDF-TrFE) в сегнетоэлектрической β -фазе, этот переход может быть осуществлен за счет туннелирования как отмечалось ранее. При этом петля гистерезиса в первой четверти обусловлена также разным напряжением опустошения ловушек для поляронов и дырок. Основной поток носителей заряда (дырок) инжектируемый с положительного электрода не может преодолеть слой P(VDF-TrFE) (выступает диэлектриком), пока не будет приложено достаточное смещающее напряжение для переориентации нанокристаллических диполей P(VDF-TrFE) в сегнетоэлектрической β -фазе и в аморфной фазе по полю (также за счет локального поля, создаваемого дырками на границе слоев). В результате переключения диполей P(VDF-TrFE) происходит резкое изменение сопротивления структуры от высокоомного (HRS) до низкоомного (LRS) и ток начинает увеличиваться пропорционально приложенному напряжению.

При обратном подключении мемристора (плюс к P(VDF-TrFE), минус к PANI, рисунок 3.18 в) образуется обедненная носителями область в слое PANI (на границе слоев полимеров), что приводит к росту напряженности электрического поля. Наличие небольшого тока также обусловлено опустошением ловушек. Отрицательный дипольный момент, созданный нанокристаллами P(VDF-TrFE), препятствует прохождению дырок к межфазной границе слоев мемристора.

Постепенное увеличение величины внешнего поля приводит к переориентации диполей, а когда оно превосходит значения коэрцитивного поля для отдельных сегнетоэлектрических нанокристаллов P(VDF-TrFE) и аморфных диполей, расположенных в аморфной матрице, в результате происходит переключение их поляризации [107,146], что и вызывает наличие гистерезиса в обратной ветви ВАХ. После ориентации диполей происходит перенос дырок в слое PANI к отрицательному полюсу в образовавшемся канале проводимости.

Таким образом, полученные данные о локальной электропроводности исследуемых композитов подтверждают существование у них мемристивных свойств, обусловленных как влиянием процессов захвата/высвобождения носителей зарядов ловушками на границе раздела фаз полимеров с частицами PANI, так и переключением поляризации отдельных наноразмерных сегнетоэлектрических включений в слое P(VDF-TrFE).

Выводы по третьей главе

1. Методами электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа показано, что полученные двухслойные композиты PANI-PS/P(VDF-TrFE) обладают четкой границей фаз между слоями.

2. Рентгеновский фазовый анализ подтверждает, что слой P(VDF-TrFE) представляет собой аморфную матрицу, наполненную сегнетоэлектрическими нанокристаллами β -фазе размерами около 60 нм.

3. Вольт-амперная характеристика полученного двухслойного композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) обладает петлей гистерезиса характерной для мемристора, обусловленной процессом переключения поляризации в сегнетоэлектрическом слое и процессом захвата/высвобождения носителей заряда ловушками, локализованными вблизи границы раздела фаз полимеров.

4. Механизм переключения сегнетоэлектрической поляризации в слое P(VDF-TrFE) подтвержден с помощью измерения токов переключения в виде

биполярных импульсов прямоугольной формы по методике Мерца для композита PANI/P(VDF-TrFE).

5. Переключение поляризации отдельных наноразмерных кристаллитов P(VDF-TrFE) при протекании токов через границу раздела фаз полимеров подтверждается экспериментальным наблюдением участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением в области обратных токов локальных ВАХ, измеренных с помощью метода атомно-силовой микроскопии сопротивления растекания.

6. С помощью пьезоэлектрической силовой микроскопии у предварительно поляризованных сканируемых участков слоя P(VDF-TrFE) была обнаружена регулярная поляризованная структура (домены), имеющая дальний порядок.

7. На основе полученных данных была предложена модель резистивного переключения исследуемых композитов, которая обусловлена как влиянием процессов изменения электропроводности PANI (захвата и опустошения ловушек на границах полимеров), так и переключением поляризации слоя P(VDF-TrFE).

4 Дegrаdация мемривных свойств исследуемых композитов и пути увеличения их стабильности

4.1 Дegrаdация мемривных свойств композитов на основе PANI и P(VDF-TrFE)

С ростом числа циклов резистивного переключения у композитов на основе PANI-PS/P(VDF-TrFE) с использованием полистирола в качестве матрицы для частиц PANI наблюдался эффект дegrадации мемривных свойств (рисунок 4.1), в частности, уменьшение площади петель гистерезиса и падение значений HRS и LRS.

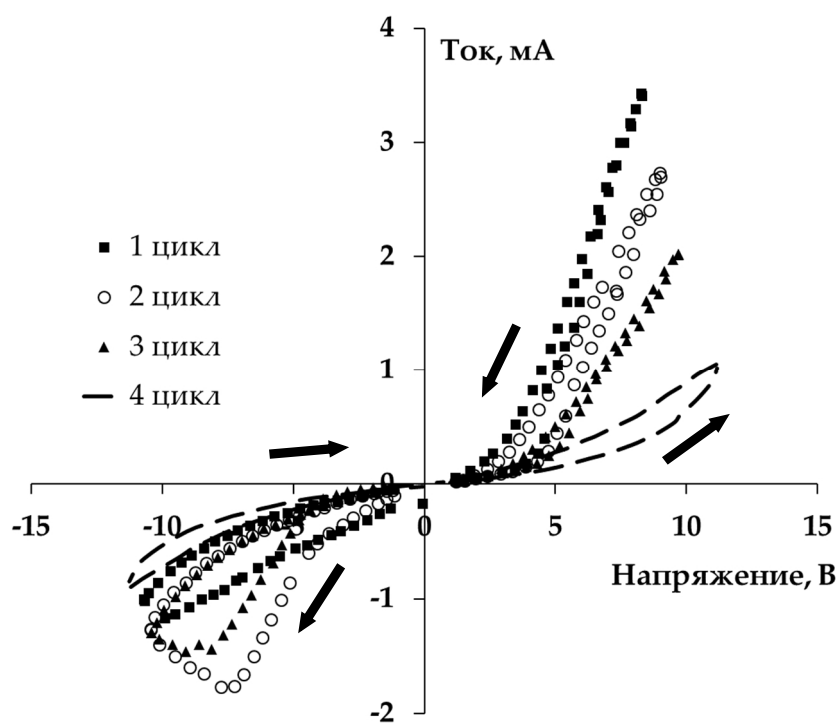
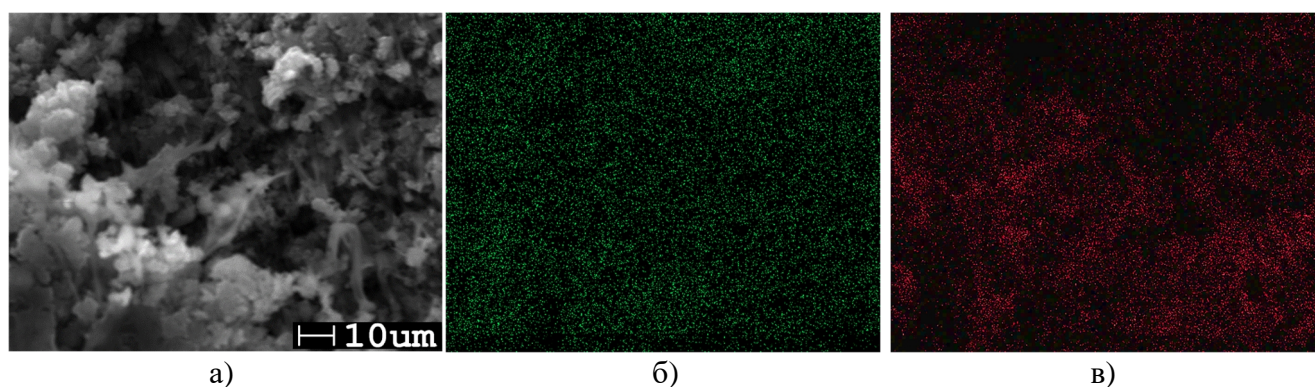


Рисунок 4.1 – ВАХ композита PANI-PS/P(VDF-TrFE), полученные для последовательных циклов резистивного переключения

Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа получены изображения границы раздела фаз композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) после 4 циклов резистивного переключения и

карты распределения химических элементов для серы (характеризующей распределение слоя полианилина, поскольку для его протонирования, как указано производителем, была использована запатентованная органическая сульфокислота) и фтора, входящего в состав P(VDF-TrFE), представлены на рисунке 4.2.



а) изображение границы раздела фаз полимеров, б) распределение серы, в) распределение фтора

Рисунок 4.2 – Изображения композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) и карты распределения химических элементов для серы и фтора, полученные после 4-х циклов резистивного переключения

Как видно из рисунка 4.2, произошла взаимная диффузия слоев, вызванная действием джоулева тепла, выделяющегося на границе раздела фаз полимеров при протекании тока под действием внешнего напряжения. Поскольку основными носителями заряда в PANI являются дырки, при приложении к нему положительного смещающего напряжения возникает ток большой интенсивности (более 3 мА), который вызывает разогрев межфазной границы полимеров. При отрицательном смещающем напряжении, приложенном к PANI, на границе раздела фаз PANI и P(VDF-TrFE) образуется обедненная носителями область. Это приводит к росту напряженности электрического поля в данной области и также к разогреву межфазной границы слоев PANI-PS и P(VDF-TrFE). Когда величина данного поля превосходит значения коэрцитивного поля для нанокристаллов

P(VDF-TrFE), находящихся в сегнетоэлектрической β -фазе, происходит переключение их поляризации, что и вызывает наличие гистерезиса в обратной ветви ВАХ. В то же время поскольку слой P(VDF-TrFE) обладает значительно более высоким сопротивлением, чем слой PANI-PS, то разогрев при протекании тока происходит преимущественно в нем. Нагрев P(VDF-TrFE) при температурах выше 100 °С, как показано в [180], приводит к формированию стержневидных кристаллов с длиной от 5 до 15 мкм, которые наблюдаются после циклов переключения на границе раздела фаз полимеров (рисунок 4.2 а).

При этом стоит отметить, что сформированные с помощью токопроводящего клея на основе серебра контакты не оказывали существенного влияния на резистивные переключения, поскольку по результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в этой области (область диффузии слоев композита) наличие серебра установлено не было (рисунок 4.3).

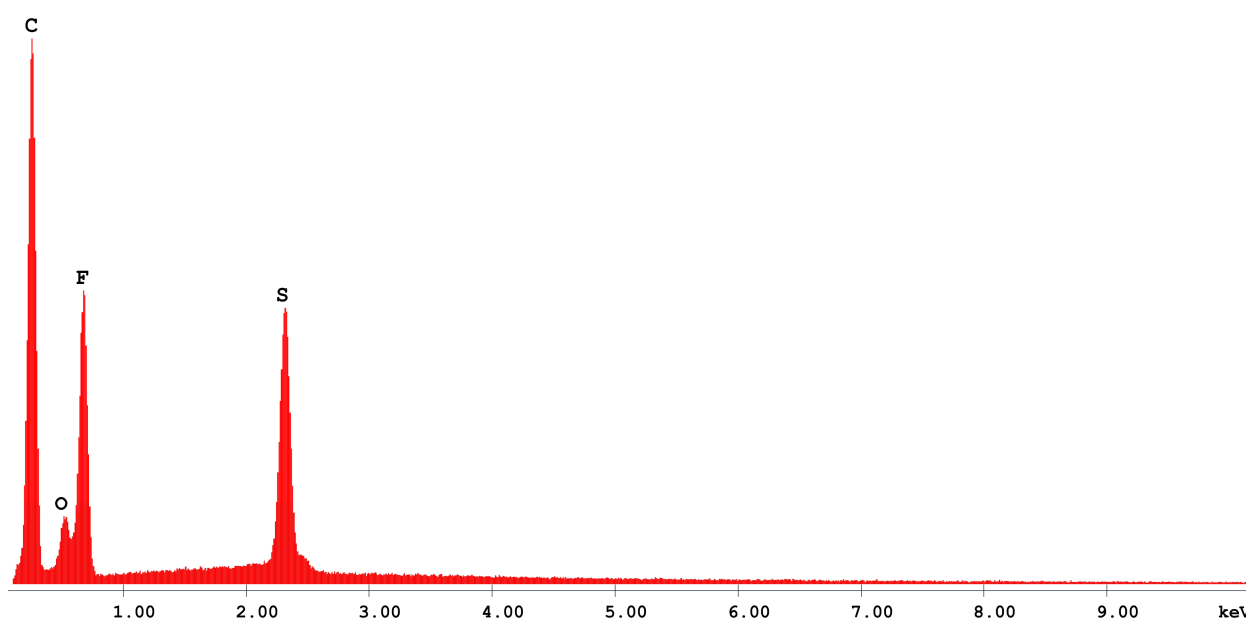


Рисунок 4.3 – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия межфазного композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) после 4-х циклов резистивного переключения

Указанные изменения также подтверждаются данными рентгеновского фазового анализа (рисунок 4.4). Формирование аморфного галло вблизи пика 19,4°, соответствующего перекрытию рефлексов (110) и (002) β -фазы P(VDF-TrFE) [113], обусловлено количественным ростом содержания аморфной фазы [176]. Наряду с

этим наблюдается значительный рост интенсивности пиков 34.2° и 43.4° , характеризующих рефлексы (130) и (210) соответственно, что обусловлено количественным ростом содержания параэлектрической α -фазы [181]. Таким образом, нагрев на границе раздела фаз полимеров вызывает фазовые переходы P(VDF-TrFE) из сегнетоэлектрической β -фазы в параэлектрическую α -фазу (PVDF) и аморфную фазу [182,183]. При этом пик $44,1^\circ$ остался неизменным и соответствует рефлексу (222) PANI [161].

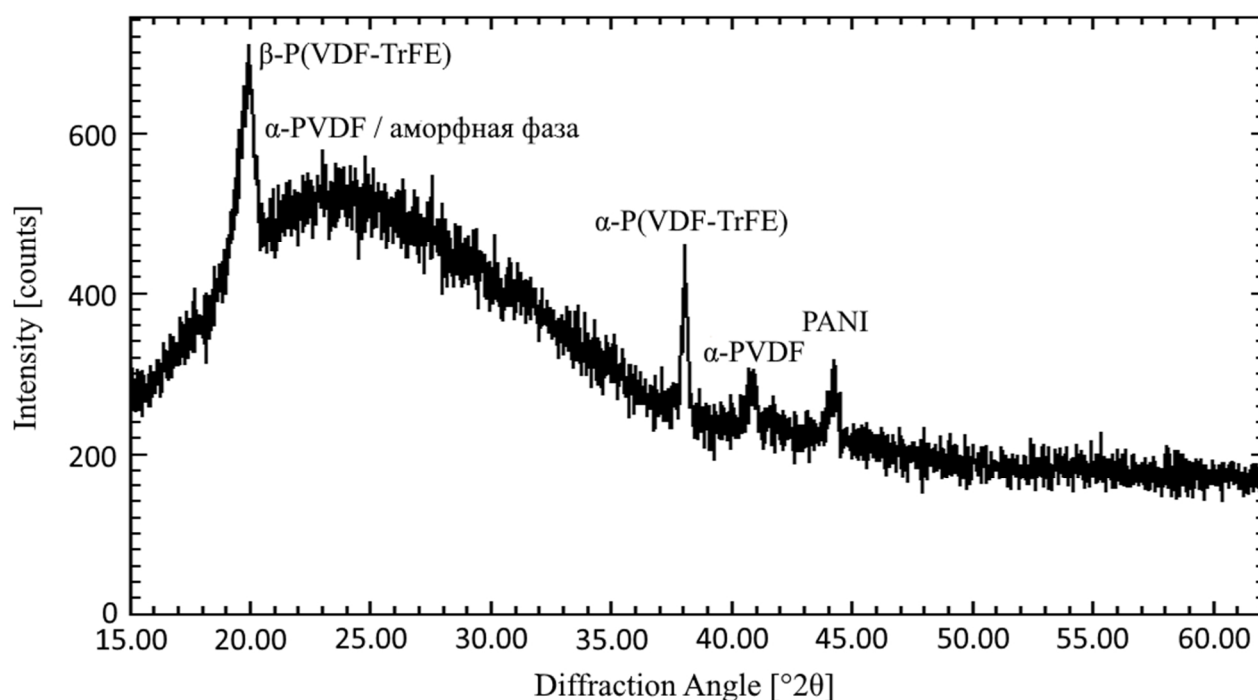


Рисунок 4.4 – Рентгеновская дифрактограмма композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) после 4-х циклов резистивного переключения

В результате вместо плоской границы раздела для полимеров формируется структура, в которой проводящие включения PANI оказываются разделены диэлектрическими стержнями P(VDF-TrFE). Изменения в структуре приводят к изменению механизма транспорта носителей заряда. В данном случае преобладающим становится инжекция носителей заряда с электродов на ловушки, описанная, например, в [184], обуславливающая наличие небольшой петли гистерезиса, симметричной по отношению к полярностям приложенного напряжения.

Дополнительным фактором, приводящим к деградации ВАХ мемристора, является дедопирование проводящего PANI-ES в диэлектрическое состояние PANI-EB из-за воздействия влажной среды при циклах измерения [126]. Этот факт также подтверждается в работе [178], в которой после погружения пленок PANI-ES в воду (депротонирование) их спектры импеданса на низких частотах практически исчезли, что демонстрирует исчезновение в образце поляронов, то есть переход проводящей соли PANI к непроводящему основанию PANI. Именно поэтому, предположительно, подбор допирующей кислоты с меньшими значениям константы диссоциации для PANI позволит снизить воздействие паров воды из окружающей среды на дедопирование соли при измерительных циклах ВАХ [120].

Таким образом, для уменьшения влияния джоулева тепла на структуру в ходе циклов резистивного переключения требуется уменьшить сопротивление на границе раздела фаз полимеров. Для этого были рассмотрены следующие возможности:

- 1) исключить из композита полистирол, который используется в качестве матрицы для формирования слоя PANI;
- 2) допирование PANI-EB кислотами с меньшими значениям константы диссоциации для получения более термически стабильной PANI-ES при измерении циклов ВАХ;
- 3) уменьшение толщины слоя P(VDF-TrFE) и сохранение однородности его структуры.

4.2 Пути повышения стабильности мемристивных свойств композитов на основе PANI и P(VDF-TrFE)

Для получения фазоинверсионным методом более тонких пленок P(VDF-TrFE) порядка единиц микрон с аморфным слоем необходим подбор оптимальных условий: апротонного растворителя, температуры и относительной влажности воздуха.

При использовании ацетона (температура кипения 56,1 °С) в качестве растворителя P(VDF-TrFE) можно получить пленки с однородной структурой толщиной около 30 мкм (рисунок 4.5) при внешних условиях упаривания растворителя (-10 °С и 60 % влажности воздуха). Однако при получении более тонких пленок P(VDF-TrFE) с использованием ацетона структура пленки становится пористой и имеет сотовый рисунок (рисунок 4.6). Размерами пор можно управлять за счет варьирования внешних условий при испарении растворителя.

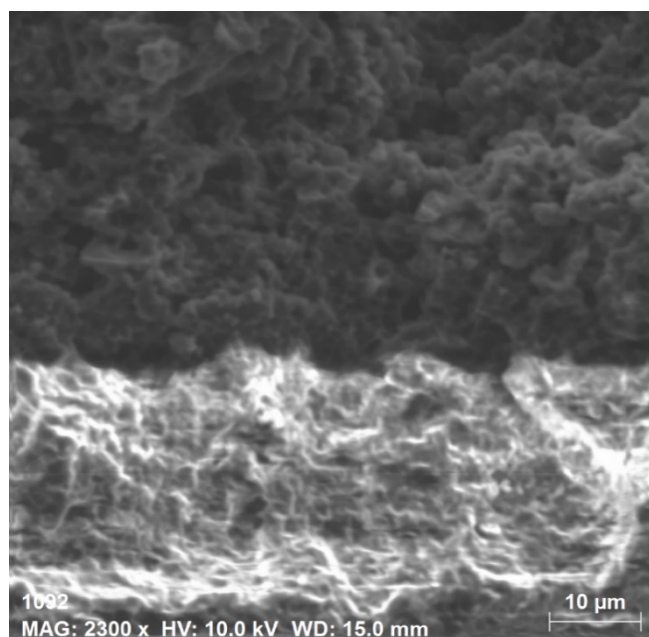


Рисунок 4.5 – Изображения межфазного профиля композита PANI-PS/P(VDF-TrFE)

Пористые пленки были получены из 1 % раствора P(VDF-TrFE) в ацетоне на подложке из покровного стекла с напыленным слоем золота толщиной 20 нм и упариванием при температуре 34 °С и 27 % влажности воздуха до полного испарения растворителя. При этом стоит отметить, что разница температуры кипения воды более чем на 40 °С выше, чем у ацетона, это и позволяет получить пористую структуру пленки фазоинверсионным методом. Общий механизм получения пористых пленок обусловлен самосборкой капель нерастворителя (воды) на поверхности раствора (растворитель и полимер) и последовательного испарения растворителя и капель воды.

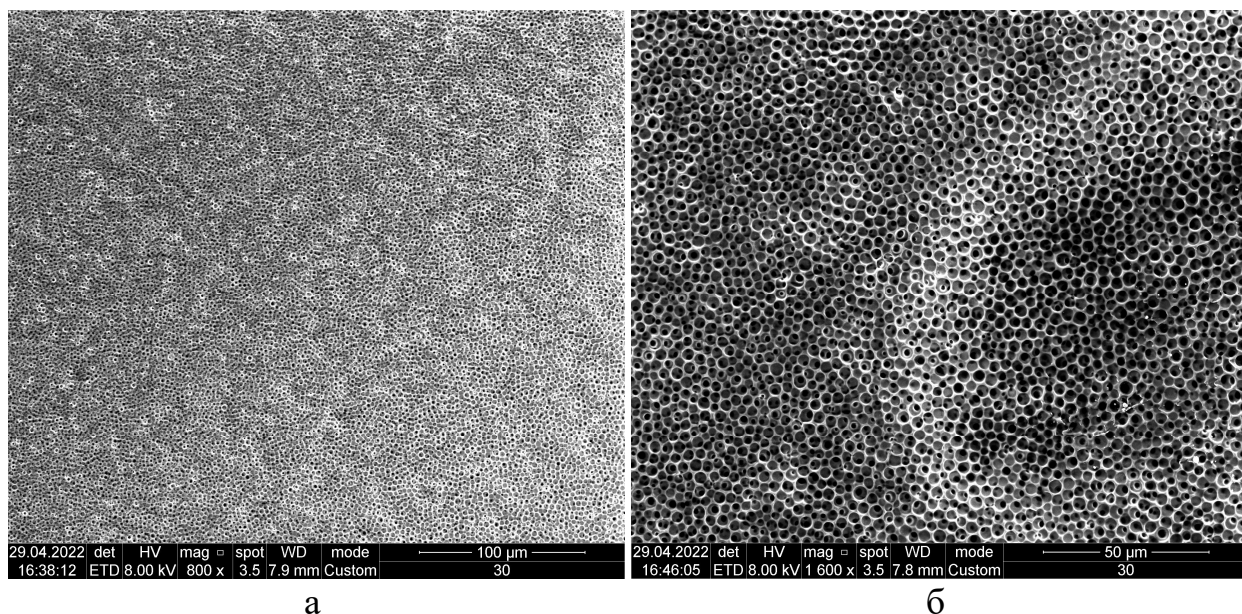


Рисунок 4.6 – Изображение поверхности пленок P(VDF-TrFE) при различном увеличении, полученные после испарения ацетона при 34 °С и 27 % влажности воздуха: а) 800х, б) 1600х [150]

При смене растворителя на более высокотемпературный диметилформамид (ДМФА) пленки PVDF, полученные в работе [185], имели отдельные комплексы рыхло связанных глобулярных частиц при схожих параметрах внешних условий (температуре 20 °С и 25 % влажности воздуха) испарения растворителя, что и для пленок на рисунке 4.6. Это говорит о том, что морфологию пленки в большей мере определяет растворитель и скорость его испарения. Связано это с тем, что температура кипения данного растворителя (153 °С) на 53 °С больше, чем у воды, поэтому при испарении раствора полимера в первую очередь будет испаряться абсорбированная вода и только потом растворитель.

Исходя из вышесказанного оптимальным растворителем для получения тонких однородных пленок будет тот, у которого температура кипения будет отличаться не более чем на 30 – 40 °С [186] от температуры нерастворителя (воды). В качестве такого растворителя был выбран ацетонитрил (температура кипения 81,6 °С; а у 83,7 % азеотропных смесей с водой – 76,5 °С), который после испарения не образует ни гранулярной, ни пористой структуры, а получают однородные прозрачные пленки P(VDF-TrFE), так как разница между температурами кипения

растворителя и воды не более 25 °С. На рисунке 4.7 представлено изображение поверхности пленок P(VDF-TrFE), полученных после испарения ацетонитрила при тех же условиях, что и пленки на рисунке 4.6.

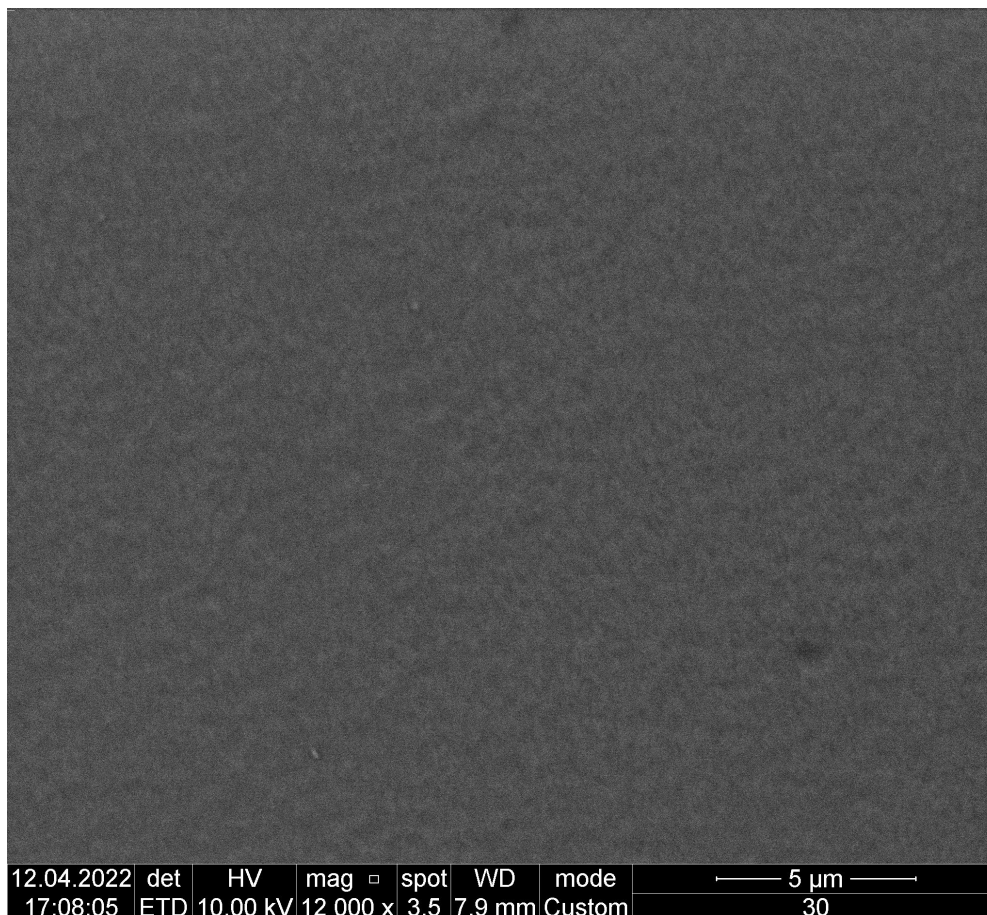


Рисунок 4.7 – Изображение поверхности пленки P(VDF-TrFE), полученной после испарения ацетонитрила при температуре 34 °С и 27% влажности воздуха [150]

Изготовленные двухслойные композиты PANI-PS/P(VDF-TrFE) с использованием в качестве растворителя ацетонитрила для P(VDF-TrFE) имели следующего вида ВАХ (рисунок 4.8), которая является типичной для «классического» мемристора, и обладает большей площадью петли гистерезиса, чем для композита PANI-PS/P(VDF-TrFE) с использованием в качестве растворителя ацетона (рисунок 3.6) в одинаковом диапазоне напряжений (от -5 В до 2,5 В).

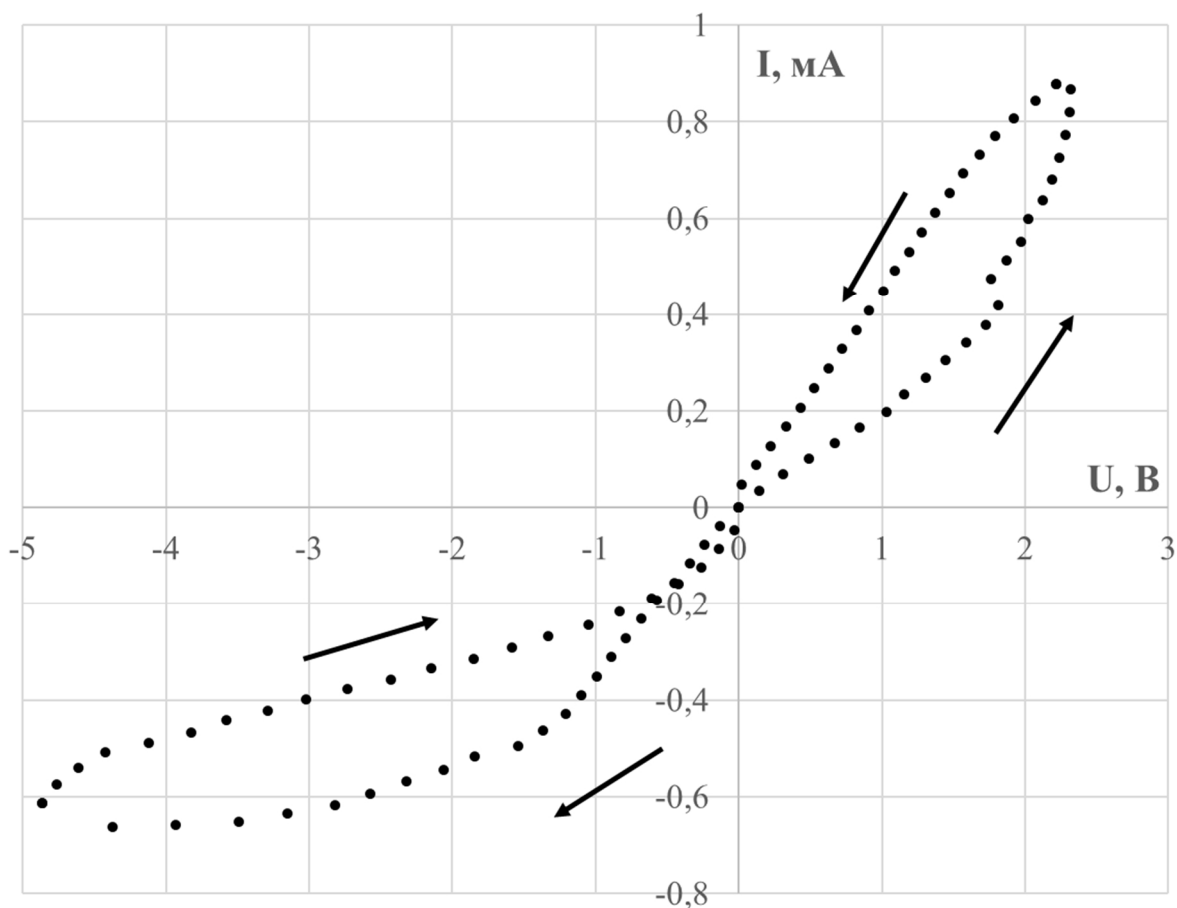


Рисунок 4.8 – Вольт-амперная характеристика композита PANI-PS/P(VDF-TrFE)

Для изучения возможности использования полученных композитов PANI-PS/P(VDF-TrFE) в качестве элементов резистивной памяти, в том числе в цепях осцилляторов, были получены зависимости их сопротивления от числа импульсов с осциллятора ФитцХью-Нагумо (частота импульсов 25 кГц, амплитуда 1 В), которые представлены на рисунке 4.9. Регистрация изменения сопротивления образца выполнялась по схеме, представленной в работе [157]. Типичная зависимость схожа по характеру с временной зависимостью, полученной для релаксации сопротивления после измерительного цикла. После экспоненциального спада, наблюдаемого при подаче первых 50 импульсов (падение сопротивления образца со 125 до 112 кОм), наблюдалась близкая к линейной зависимость падения сопротивления структуры от числа циклов (за следующие 1550 импульсов сопротивление падает на 7 кОм и составляет 105 кОм).

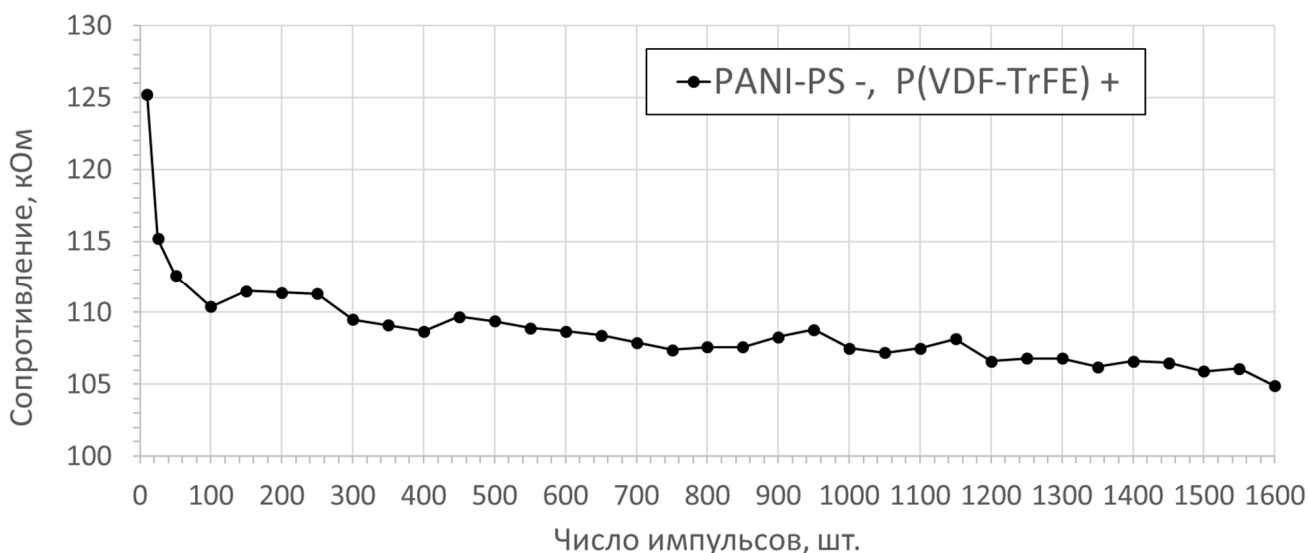


Рисунок 4.9 – Зависимость сопротивления образца нанокompозита PANI-PS/P(VDF-TrFE) от числа импульсов с осциллятора ФитцХью-Нагумо

Поскольку исследуемая структура является двухполюсной (PANI – положительным, так как является полупроводником p-типа, а P(VDF-TrFE) – отрицательным – диэлектрик или же как аналог полупроводника n-типа) [112], то сопротивление данного двухслойного композита зависит от полярности приложенного напряжения. При прямом включении (плюс к PANI-PS) величина сопротивления полученных структур значительно меньше, чем при обратном (плюс к P(VDF-TrFE)). При этом данное соотношение сопротивлений при прямом и обратном включениях сохраняется при подаче импульсов с осциллятора ФитцХью-Нагумо для более чем 200 поданных импульсов (рисунок 4.10). Сопротивление в прямом подключении после подачи импульсов находится в диапазоне от 39,2 кОм до 47,5 кОм, в обратном – от 49,1 кОм до 61,0 кОм. Следует отметить, что, поскольку сопротивление слоя P(VDF-TrFE) значительно превышает сопротивление слоя PANI-PS, общее сопротивление образцов зависит в первую очередь от толщины и структуры (соотношения кристаллической фазы и аморфной) слоя сегнетоэлектрического полимера. А в процессе получения тонких пленок P(VDF-TrFE) их структура в значительной степени определяется типом используемого растворителя [150,185] и внешними условиями среды.

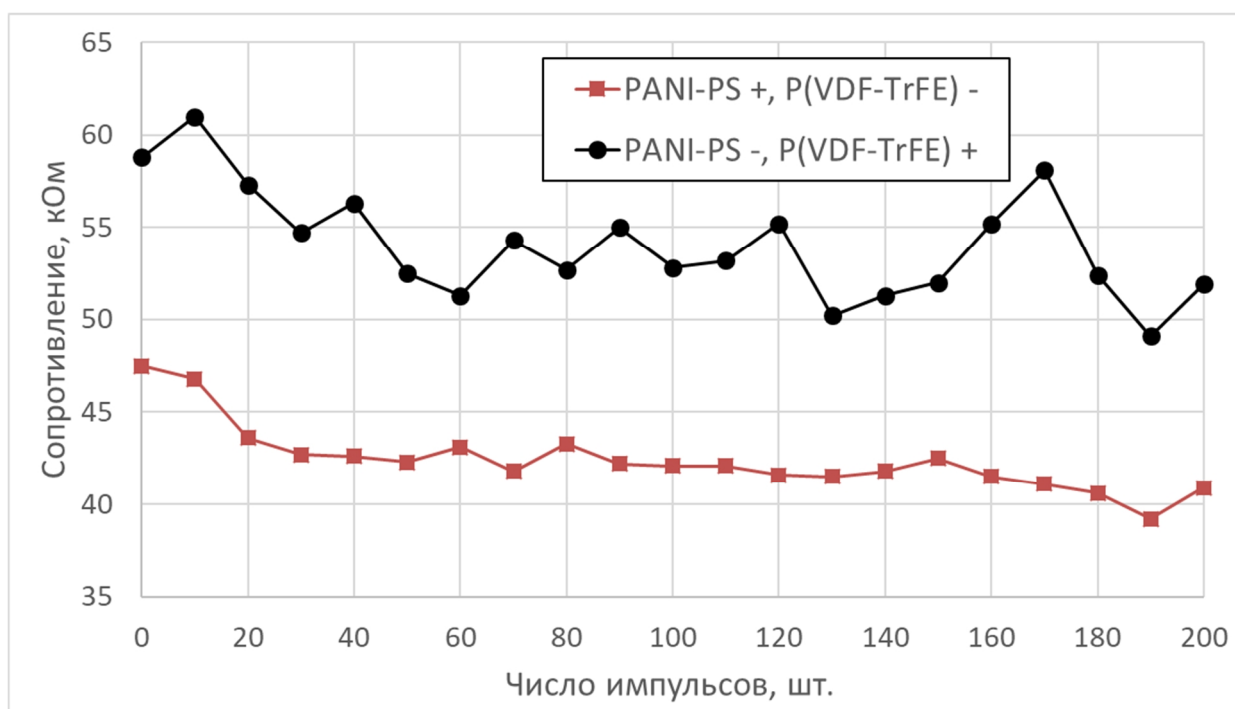


Рисунок 4.10 – Зависимости сопротивления образца нанокompозита PANI-PS/P(VDF-TrFE) от числа импульсов с осциллятора ФитцХью-Нагумо для различной полярности подключения

Для такого двухслойного мемристора, в котором для частиц PANI в качестве связующей матрицы используется полистирол, а слой P(VDF-TrFE) был получен в результате упаривания ацетонитрила, также наблюдалась незначительная деградация резистивных свойств в ходе циклов резистивных переключений (рисунок 4.10). Это может также быть вызвано локальными деградациями на границе раздела полимеров (PANI и P(VDF-TrFE), PANI и PS) под действием джоулева тепла, так как именно там наблюдаются границы полупроводника и диэлектриков.

С целью повышения стабильности мемристивных свойств двухслойных композитов из слоя PANI-PS был исключен полистирол за счет перехода к прессованию частиц PANI и использования его в качестве подложки для слоя P(VDF-TrFE). Также с учетом фактора дедопирования PANI при хранении на воздухе (влажной среде) и ускорения дедопирования под действием высоких температур (джоулева тепла при прохождении электрического тока) были

синтезированы частицы эмеральдин соли PANI из анилина, допированные соляной кислотой. На основе данных частиц методом прессования был изготовлен слой PANI (около 0,5 мм), на котором была получена пленка P(VDF-TrFE) из раствора полимера в ацетонитриле (около 5 мкм). При измерении ВАХ использовалась схема делителя напряжения, где для прямой ветки ВАХ плюс подключался к PANI, а минус – к P(VDF-TrFE), а для обратной – изменяли полярность подключения. Так было проведено четыре цикла измерения с интервалами между ними в 24 часа (рисунок 4.11 а).

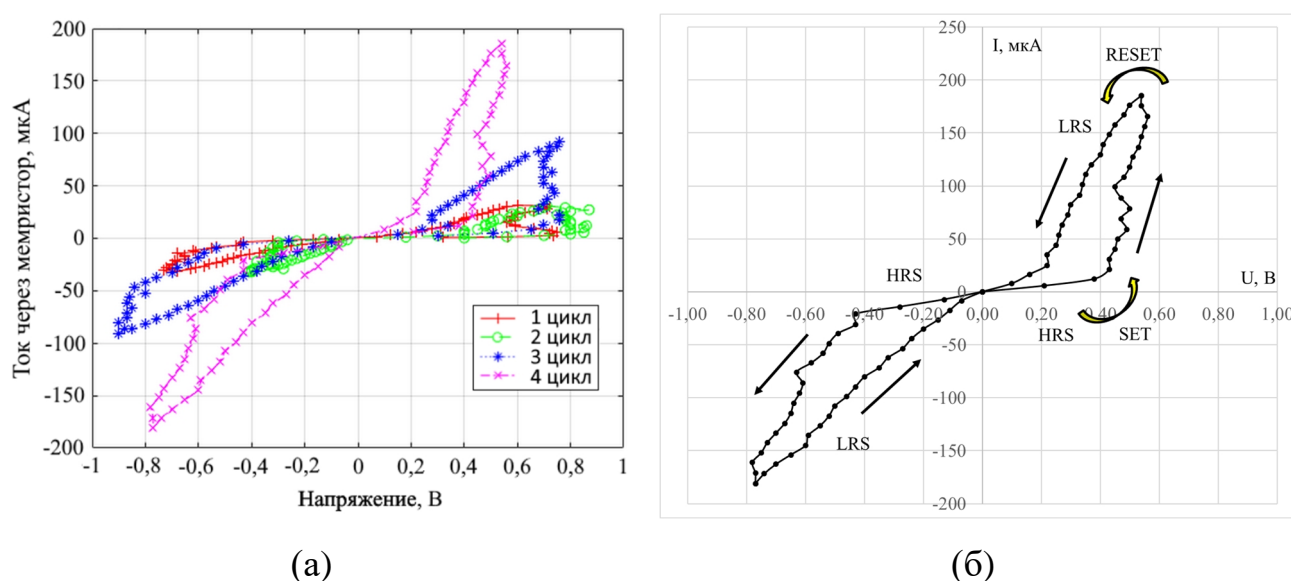


Рисунок 4.11 – ВАХ мемристора для 4-х последовательных циклов резистивного переключения (а), ВАХ 4-го цикла резистивного переключения мемристора (б) [187]

Для этих циклов измерения ВАХ наблюдалось увеличение площади петель гистерезиса. В диапазоне от 0 В до 0,43 В данный мемристор (рисунок 4.11 б) демонстрировал состояние высокого сопротивления (HRS, соответствующее состоянию OFF) и наблюдалось постепенное увеличение тока при увеличении напряжения. Резкое снижение сопротивления от HRS до низкоомного состояния (LRS, соответствующее состоянию ON) происходило при напряжении около 0,5 В.

Увеличение площади петель гистерезиса вольт-амперных характеристик свидетельствует о росте соотношения протекающих через мемристор токов I_{on}/I_{off} (180/20 мкА) при низких управляющих напряжениях, что может быть обусловлено ростом содержания сегнетоэлектрической β -фазы в слое P(VDF-TrFE) под действием внешнего электрического поля [188].

Стоит обратить внимание на изменение направления петли ВАХ (типа кривой гистерезиса) в третьей четверти и уменьшение управляющего напряжения. Данный эффект может быть связан в первую очередь с отсутствием полистирола в качестве матрицы для частиц PANI, так как ранее в слое PANI-PS создавались дополнительные границы раздела фаз, которые выступали источниками ловушек носителей заряда. Поэтому при обратном подключении мемристора данные ловушки высвобождались и обеспечивали бóльшие значения тока при ходе от 0 В к отрицательным значениям, чем при обратном (от отрицательного к 0 В). Также данные значения напряжения в бóльшей степени обеспечивали переключения нанокристаллических диполей P(VDF-TrFE) в сегнетоэлектрической β -фазе, но в результате приложения напряжения более 10 В (рисунок 4.1) происходила деградация мемристивных свойств уже со второго цикла под действием джоулева тепла. Для данного композита гистерезис ВАХ (рисунок 4.11) в первой и третьей четверти обуславливается переключением поляризации слоя P(VDF-TrFE), которая может быть преимущественно связана с поляризацией аморфной составляющей и/или отдельных сегнетоэлектрических диполей полимера при данных напряжениях (от -0,8 В до + 0,6 В), так как не наблюдается участок с обратным дифференциальным сопротивлением в третьей четверти и изменился ход петли, то это может говорить лишь о частичной поляризации сегнетоэлектрического слоя.

С целью увеличения термостабильности композитов был впервые синтезирована соль полианилина, допированная терефталевой кислотой, на основе которого был также изготовлен двухслойный композит PANI-P(VDF-TrFE) [152]. Толщина слоев для данного композита находилась в тех же пределах, что и для предыдущего композита на основе синтезированной PANI-ES, допированной

соляной кислотой. Измерения 4-х циклов ВАХ (интервалами между ними в 24 часа) данного мемристора представлены на рисунке 4.12.

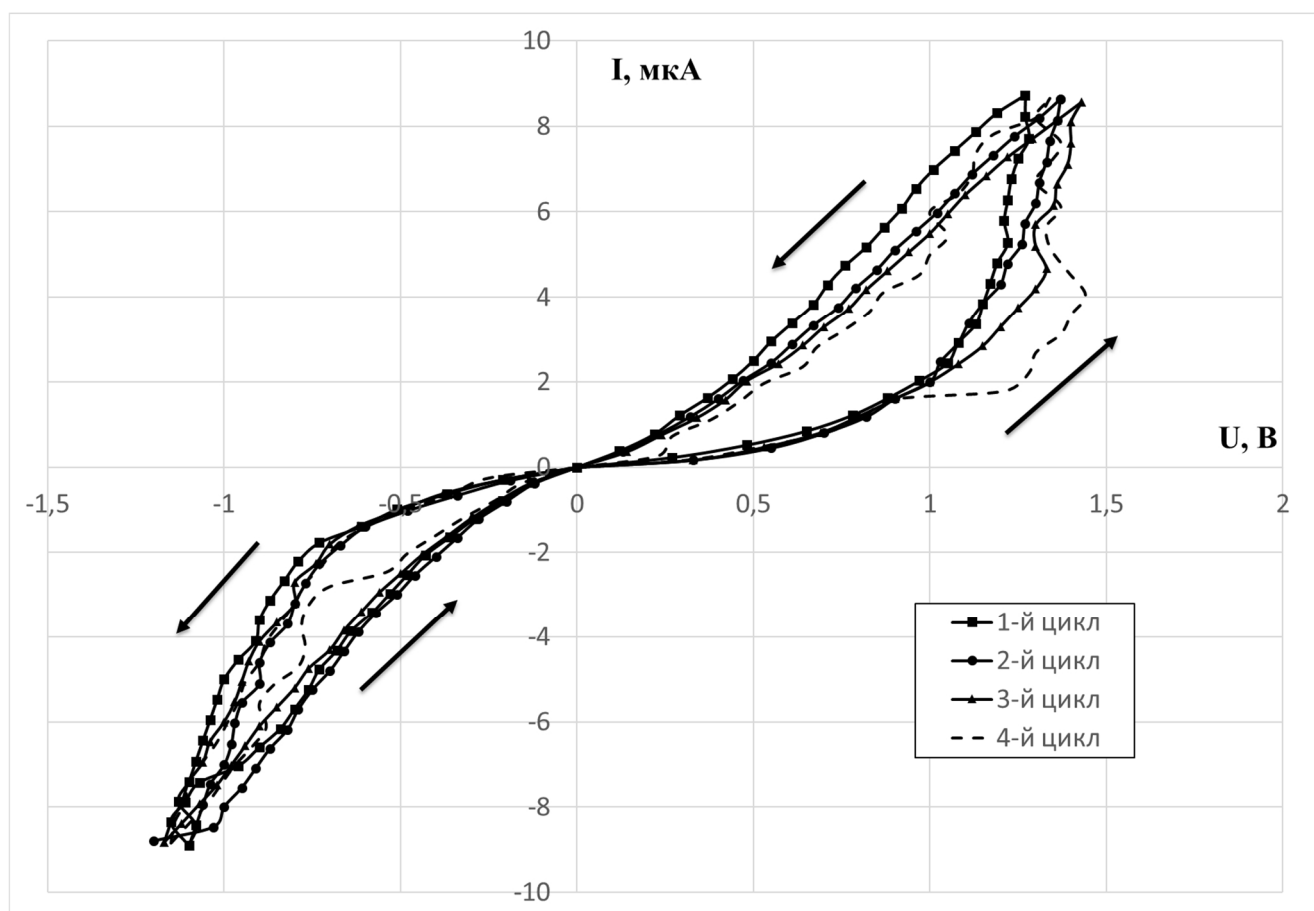


Рисунок 4.12 – ВАХ мемристора для 4-х последовательных циклов резистивного переключения

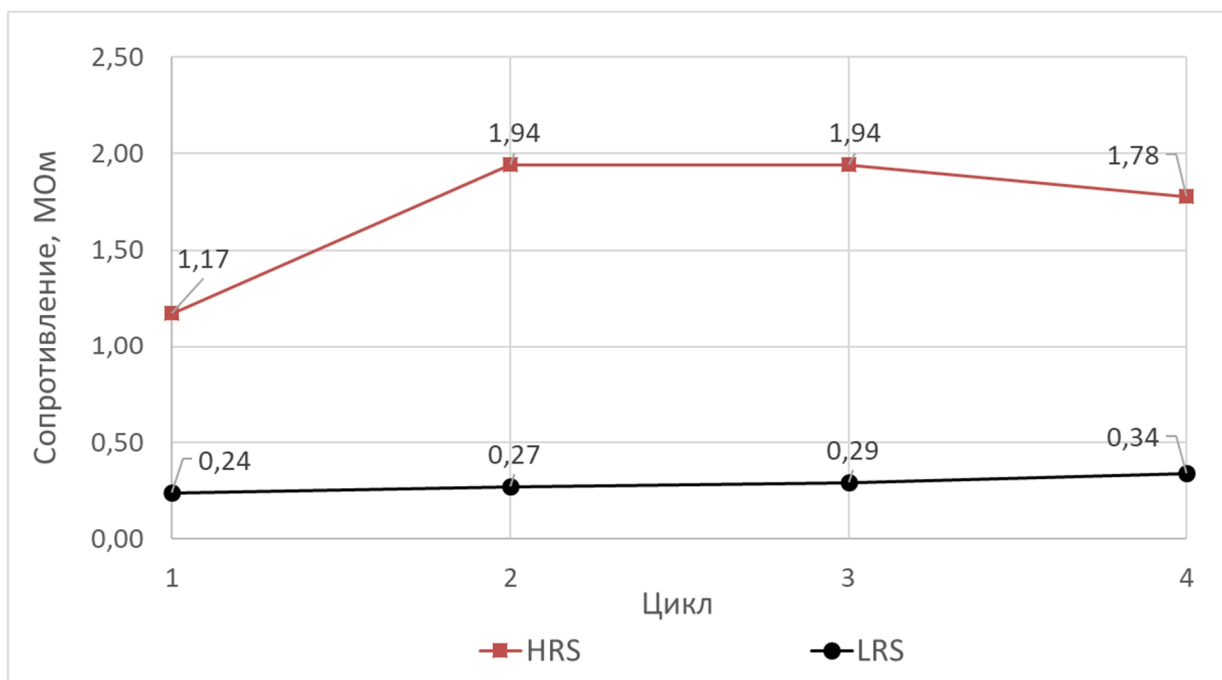
При приложении на электроды смещающего внешнего напряжения в структуре возникает движение носителей заряда из слоя полупроводникового полимера в слой сегнетоэлектрического полимера вдоль вертикальной оси (рисунок 3.18). В то же время идет накопление носителей заряда на границе раздела между слоями полупроводникового и сегнетоэлектрического полимеров, что обусловлено высокой концентрацией ловушек носителей заряда в данной области. Захват носителей заряда ловушками снижает концентрацию носителей заряда, участвующих в транспорте, что обеспечивает гистерезис вольт-амперной характеристики в области положительных смещающих напряжений (рисунок 4.12).

Поскольку сопротивление слоя сегнетоэлектрического полимера P(VDF-TrFE) значительно выше, чем сопротивление слоя полупроводникового полимера PANI, падение напряжения в рассматриваемой структуре происходит преимущественно на сегнетоэлектрическом слое. В области отрицательных смещающих напряжений при превышении величины коэрцитивного поля между границей раздела данных полимеров и нижним электродом (рисунок 3.18) происходит переключение сегнетоэлектрической поляризации слоя P(VDF-TrFE). Переключение сегнетоэлектрической поляризации обуславливает гистерезис вольт-амперной характеристики структуры в области отрицательных смещающих напряжений (рисунок 4.12). При этом использование PANI, допированного терефталевой кислотой, обеспечивает термостабильность при циклах резистивного переключения, а также снижает эффект дедопирования эмеральдин соли до основания по сравнению с покупным PANI. Получение тонкой пленки сегнетоэлектрического слоя P(VDF-TrFE) ведет к повышению устойчивости к деградации свойств под действием выделяющегося джоулева тепла.

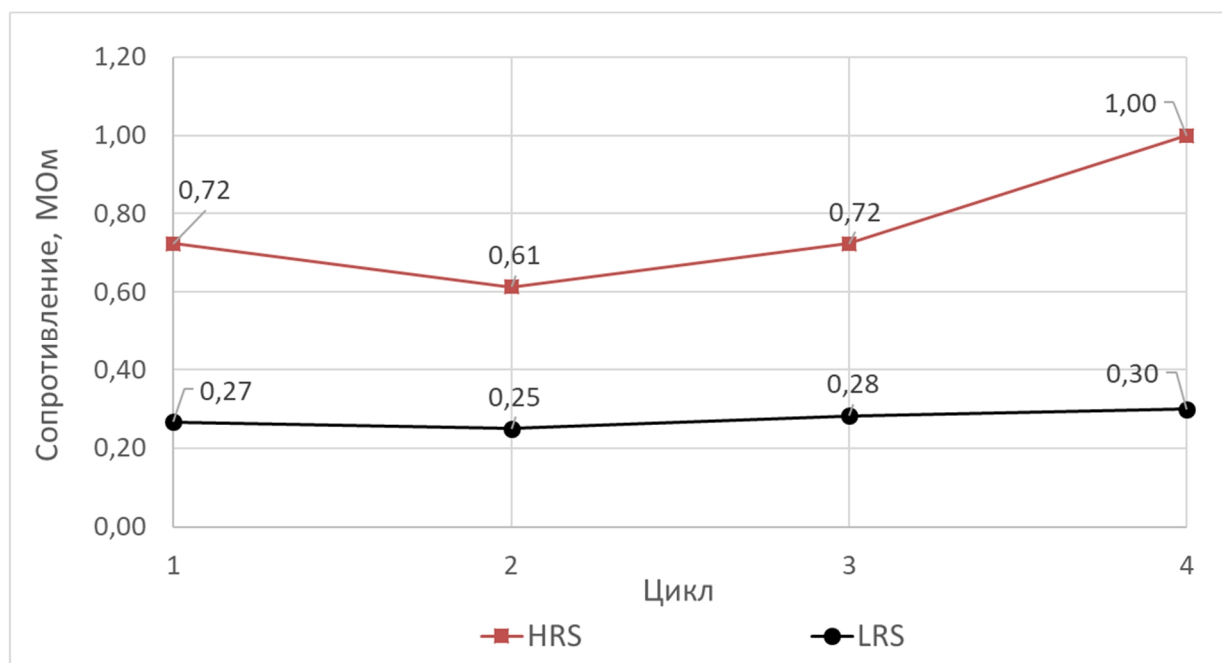
Для данных ВАХ (рисунок 4.12) были рассчитаны значения сопротивления HRS и LRS (рисунок 4.13) для напряжения около 0,3 В на композите. Так для прямого подключения (плюс к PANI, минус к P(VDF-TrFE), рисунок 4.13 а) значения для HRS для первого цикла меньше (1,17 МОм), чем для двух следующих (1,94 МОм), однако на четвертом цикле происходит деградация ВАХ и уменьшается стабильность значений сопротивлений. Значения LRS незначительно увеличиваются с каждым циклом от 0,24 МОм до 0,34 МОм. Значения HRS и LRS в среднем отличаются в 6 раз для ВАХ в первой четверти.

Для обратного подключения (плюс к P(VDF-TrFE), минус к PANI, рисунок 4.13 б) значения LRS незначительно изменяются и находятся в диапазоне от 0,25 МОм до 0,30 МОм, в то время как HRS в первых трех циклах имеет значения от 0,61 МОм до 0,72 МОм, а на четвертом цикле происходит увеличение сопротивления до 1 МОм, но при этом форма и площадь петли в третьей четверти начинает уменьшаться, что так же связано с деградацией мемристивных свойств под действием выделяющегося джоулева тепла. Также для третьей четверти

значения HRS и LRS в среднем отличаются в 2,8 раза, что меньше, чем для прямого подключения.



(а)



(б)

Рисунок 4.13 – Значения HRS и LRS для подключения положительного полюса к PANI (а) и для подключения положительного полюса к P(VDF-TrFE) (б)

В зависимости от полярности подключения мемристора значения сопротивлений будут отличаться, как и для измерения сопротивлений от числа импульсов с осциллятора ФитцХью-Нагумо. Так как композит PANI-P(VDF-TrFE) является двухполюсным, тогда значения HRS на рисунке 4.13 для прямого и обратного подключения будут являться сопротивлением мемристора (рисунок 4.14) и в среднем будут отличаться в 2,3 раза. Однако в данном случае для прямого подключения значения сопротивлений выше, чем для обратного, что может быть связано с толщиной слоя PANI, которая отличается примерно в 8-10 раз от композитов на основе частиц PANI в матрице полистирола. Так как PANI является полупроводником, то и его сопротивление соответственно увеличивается и в конечном итоге превосходит значение сопротивления слоя P(VDF-TrFE) той же толщины (около 5 мкм), что и для предыдущих композитов.

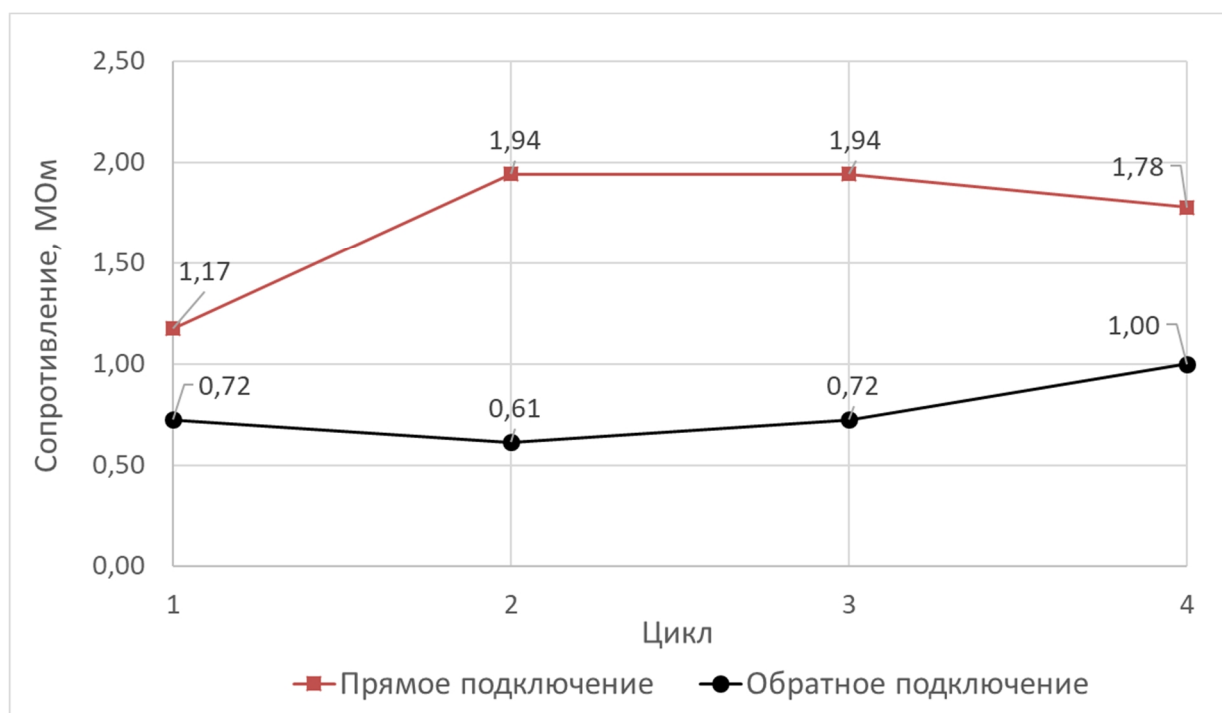


Рисунок 4.14 – Значения сопротивлений мемристора для различной полярности подключения

Для такого же двухслойного композита PANI-P(VDF-TrFE) дополнительно были измерены ВАХ следующим образом: была измерена ВАХ мемристора через

делитель напряжения с резистором номиналом 1 МОм в диапазоне напряжений от -5 В до 5 В, после чего было подано более 1000 циклов резистивного переключения на делитель напряжения в том же диапазоне напряжений частотой 1 Гц, спустя 24 часа была измерена ВАХ, в итоге на рисунке 4.15 представлены результаты измеренных ВАХ для 1-ого и 1001-ого цикла.

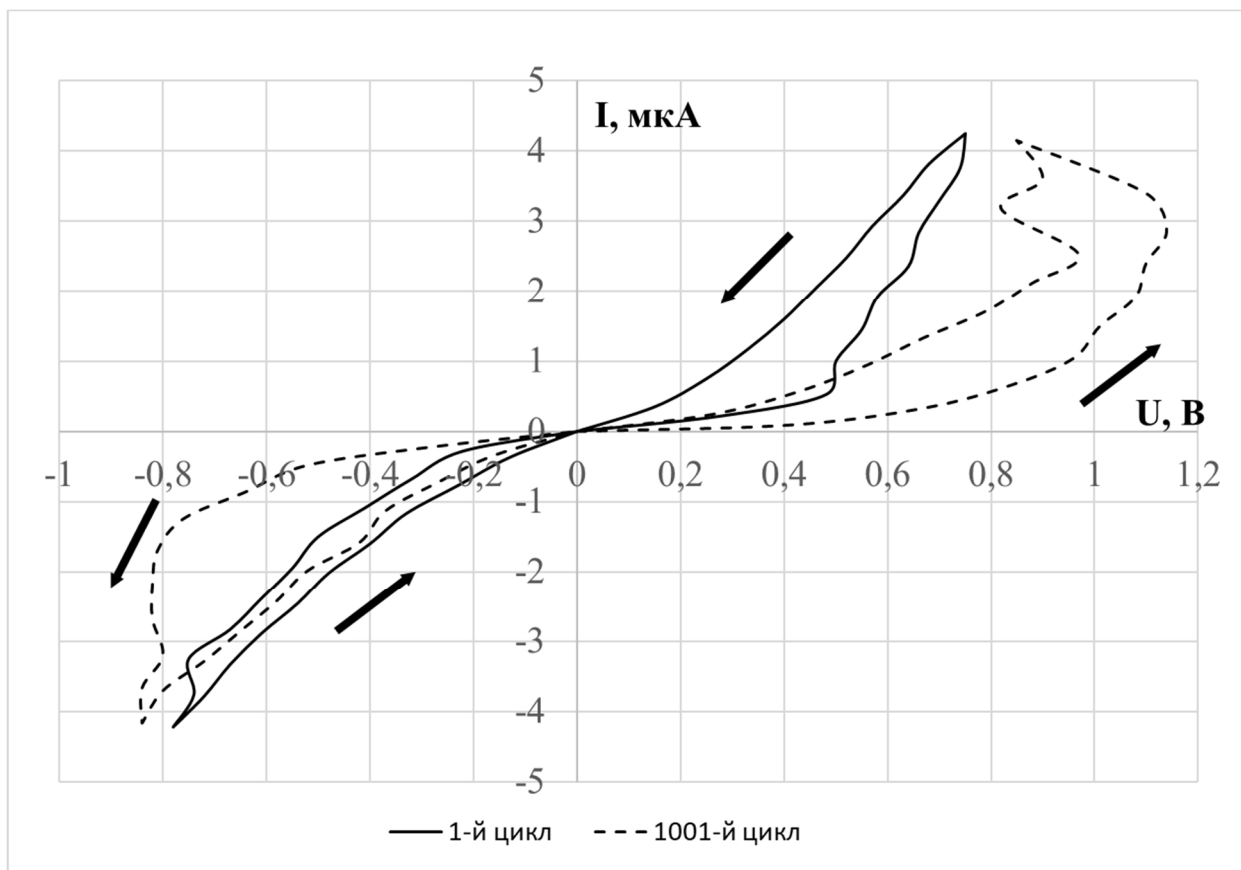


Рисунок 4.15 – ВАХ мемристора для 1-ого и 1001-ого цикла резистивного переключения

Для этого композита также были высчитаны значения сопротивлений (рисунок 4.16). Так начальное отношение HRS к LRS было 1,27 МОм к 0,79 МОм (для напряжения 0,5 В, поданного на делитель напряжения), а после 1000 поданных циклов резистивного переключения значения сопротивлений для прямого и обратного подключения увеличились до 4,56 МОм и 1,27 МОм, что может быть связано с разогревом слоя P(VDF-TrFE) под действием джоулева тепла при подаче отрицательных напряжений на границе полимеров. С точки зрения разницы между

HRS и LRS (для 1001-ого цикла), отношение этих сопротивлений увеличилось и отличается в 3,6 раза, по сравнению с начальным – в 1,6 раза.

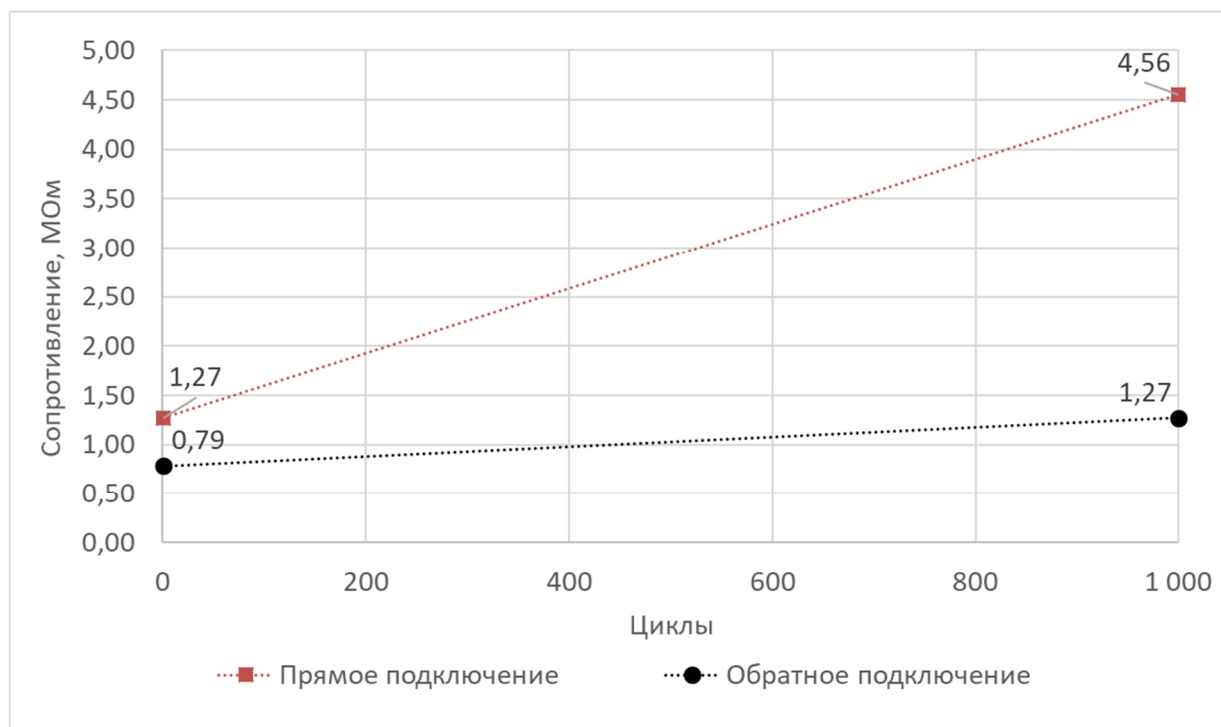


Рисунок 4.16 – Значения сопротивлений мемристора для различной полярности подключения

Выводы по четвертой главе

1. Обнаружено, что деградация мемристивных свойств в ходе резистивных циклов переключения исследуемых композитов обусловлена фазовым переходом P(VDF-TrFE) из сегнетоэлектрической в параэлектрическую и аморфную фазы в ходе циклов его резистивного переключения.

2. Дополнительным фактором, приводящим к деградации ВАХ мемристора, является дедопирование эмеральдин соли PANI и перехода её в непроводящее основание под воздействием влажности воздуха.

3. Выявлено, что использование апротонного растворителя ацетонитрила с температурой кипения, отличающейся от температуры кипения воды не более чем

на 30 – 40 °С, приводит к формированию более тонких (около 5 мкм) однородных пленок P(VDF-TrFE) по сравнению с ацетоном и диметилформамидом.

4. Использование ацетонитрила в качестве растворителя P(VDF-TrFE) приводит к получению композитов с более стабильными ВАХ, которые выдерживают порядка 200 циклов резистивного переключения без существенной потери сопротивления.

5. Использование PANI, допированного терефталевой кислотой, приводит к более высокой стабильности электропроводности и препятствует деградации полимерного композита в ходе циклов резистивных переключений.

Полученные данные о свойствах композитов на основе полимеров PANI и P(VDF-TrFE) свидетельствуют о наличии мемристивных свойств, что дает возможность в будущем использовать их в схемотехнике в качестве мемристивных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертации были получены следующие основные результаты:

1. Разработан новый тип органических мемристоров – двухслойные полимерные композиты на основе полианилина и поли(винилиденфторида-трифторэтилена).

2. Установлено, что гистерезис ВАХ полученных композитов обусловлен процессом переключения поляризации в сегнетоэлектрическом слое P(VDF-TrFE) и процессом захвата/высвобождения носителей заряда ловушками, локализованными вблизи границы раздела фаз полимеров.

3. Методами атомно-силовой микроскопии продемонстрировано, что гистерезис ВАХ полученного композита в виде включений PANI в слой P(VDF-TrFE) обусловлен переключением поляризации в отдельных нанокристаллах P(VDF-TrFE) размерами около 60 нм (согласно данным рентгеновского фазового анализа), расположенных внутри аморфной матрицы вблизи границы раздела фаз композита.

4. Механизм переключения сегнетоэлектрической поляризации в слое P(VDF-TrFE) подтвержден с помощью измерения токов переключения в виде биполярных импульсов прямоугольной формы по методике Мерца для композита PANI/P(VDF-TrFE).

5. Методом пьезоэлектрической силовой микроскопии у предварительно поляризованных постоянным напряжением сканируемых участков слоя P(VDF-TrFE) была обнаружена регулярная поляризованная структура (домены), имеющая дальний порядок.

6. Установлено, что причиной деградации мемристивных свойств композитов является изменение структуры слоя P(VDF-TrFE), проявляющееся в фазовом переходе из сегнетоэлектрической β -фазы в аморфную и параэлектрическую α -фазу, сопровождающимся ростом стержневидных кристаллов длиной несколько мкм и толщиной около 100 нм на границе раздела фаз, что обусловлено выделением джоулева тепла на границе раздела фаз

полимеров при резистивном переключении, а также частичное дедопирование PANI-ES в диэлектрическое состояние PANI-EB из-за воздействия влажной среды при циклах измерения.

7. Продемонстрированы способы повышения устойчивости композита на основе исследованных материалов к циклам резистивного переключения, заключающиеся в использовании допирующей кислоты с меньшим значением константы диссоциации для PANI (терефталевой кислоты), а для формирования более тонких однородных пленок P(VDF-TrFE) – апротонных растворителей с более высокой температурой кипения, чем у ацетона, например, ацетонитрила.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Yuan L. et al. Organic memory and memristors: from mechanisms, materials to devices //Advanced Electronic Materials. – 2021. – Т. 7. – №. 11. – С. 2100432.
2. Valov I., Kozicki M. Organic memristors come of age //Nature materials. – 2017. – Т. 16. – №. 12. – С. 1170-1172.
3. Wang H. et al. Resistive switching memory devices based on proteins //Advanced Materials. – 2015. – Т. 27. – №. 46. – С. 7670-7676.
4. Demin V. A. et al. Electrochemical model of the polyaniline based organic memristive device //Journal of Applied Physics. – 2014. – Т. 116. – №. 6. – С. 064507.
5. Demin V. A. et al. Hardware elementary perceptron based on polyaniline memristive devices //Organic Electronics. – 2015. – Т. 25. – С. 16-20.
6. Cifarelli A., Berzina T., Erokhin V. Bio-organic memristive device: polyaniline–Physarum polycephalum interface //physica status solidi (c). – 2015. – Т. 12. – №. 1-2. – С. 218-221.
7. Chua L. Memristor-the missing circuit element //IEEE Transactions on circuit theory. – 1971. – Т. 18. – №. 5. – С. 507-519.
8. Lapkin D. A. et al. Organic memristive device based on polyaniline film prepared by spin coating //BioNanoScience. – 2015. – Т. 5. – С. 181-184.
9. Ghittorelli M. et al. Quantum tunnelling and charge accumulation in organic ferroelectric memory diodes //Nature communications. – 2017. – Т. 8. – №. 1. – С. 15741.
10. Kim K. L. et al. Epitaxial growth of thin ferroelectric polymer films on graphene layer for fully transparent and flexible nonvolatile memory //Nano letters. – 2016. – Т. 16. – №. 1. – С. 334-340.
11. Strukov D. B. et al. The missing memristor found //nature. – 2008. – Т. 453. – №. 7191. – С. 80-83.
12. Vongehr S., Meng X. The missing memristor has not been found //Scientific reports. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 11657.

13. Chandra S. On the discovery of a polarity-dependent memory switch and/or memristor (memory resistor) //IETE Technical Review. – 2010. – T. 27. – №. 2. – C. 179-180.
14. Vongehr S. Missing the memristor //Advanced Science Letters. – 2012. – T. 17. – №. 1. – C. 285-290.
15. Simmons J. G., Verderber R. R. New thin-film resistive memory //Radio and Electronic Engineer. – 1967. – T. 34. – №. 2. – C. 81-89.
16. Prakash S., Asokan S., Ghare D. B. Easily reversible memory switching in Ge-As-Te glasses //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1996. – T. 29. – №. 7. – C. 2004.
17. Kever T. et al. On the origin of bistable resistive switching in metal organic charge transfer complex memory cells //Applied physics letters. – 2007. – T. 91. – №. 8. – C. 083506.
18. Karthäuser S. et al. Resistive switching of rose bengal devices: A molecular effect? //Journal of applied physics. – 2006. – T. 100. – №. 9. – C. 094504.
19. Liu C. Y. et al. Bistable resistive switching of a sputter-deposited Cr-doped SrZrO₃ memory film //IEEE electron device letters. – 2005. – T. 26. – №. 6. – C. 351-353.
20. Guan W. et al. Nonvolatile resistive switching memory utilizing gold nanocrystals embedded in zirconium oxide //Applied Physics Letters. – 2007. – T. 91. – №. 6. – C. 062111.
21. Hong S. H. et al. Bipolar resistive switching in a single layer memory device based on a conjugated copolymer //Applied Physics Letters. – 2007. – T. 91. – №. 9. – C. 093517.
22. Lee H. et al. Switching behavior of indium selenide-based phase-change memory cell //IEEE transactions on magnetics. – 2005. – T. 41. – №. 2. – C. 1034-1036.
23. Verbakel F., Meskers S. C. J., Janssen R. A. J. Electronic memory effects in a sexithiophene– poly (ethylene oxide) block copolymer doped with NaCl. combined diode and resistive switching behavior //Chemistry of materials. – 2006. – T. 18. – №. 11. – C. 2707-2712.

24. Yoshida C. et al. High speed resistive switching in Pt/TiO₂/TiN film for nonvolatile memory application //Applied Physics Letters. – 2007. – T. 91. – №. 22. – C. 223510.
25. Dong R. et al. Reproducible hysteresis and resistive switching in metal-Cu x O-metal heterostructures //Applied physics letters. – 2007. – T. 90. – №. 4. – C. 042107.
26. Choi B. J. et al. Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition //Journal of applied physics. – 2005. – T. 98. – №. 3. – C. 033715.
27. Choi D. et al. Reversible resistive switching of SrTiO_x thin films for nonvolatile memory applications //Applied physics letters. – 2006. – T. 88. – №. 8. – C. 082904.
28. Argall F. Switching phenomena in titanium oxide thin films //Solid-State Electronics. – 1968. – T. 11. – №. 5. – C. 535-541.
29. Demin V. A., Erokhin V. V. Hidden symmetry shows what a memristor is //International Journal of Unconventional Computing. – 2016. – T. 12. – №. 5-6. – C. 433-438.
30. Wei Z. et al. Highly reliable TaO_x ReRAM and direct evidence of redox reaction mechanism //2008 IEEE International Electron Devices Meeting. – IEEE, 2008. – C. 1-4.
31. Liu Q. et al. Improvement of Resistive Switching Properties in ZrO₂-Based ReRAM With Implanted Ti Ions //IEEE Electron Device Letters. – 2009. – T. 30. – №. 12. – C. 1335-1337.
32. Calderoni A., Sills S., Ramaswamy N. Performance comparison of O-based and Cu-based ReRAM for high-density applications //2014 IEEE 6th International Memory Workshop (IMW). – IEEE, 2014. – C. 1-4.
33. Gale E. et al. The effect of changing electrode metal on solution-processed flexible titanium dioxide memristors //Materials Chemistry and Physics. – 2015. – T. 162. – C. 20-30.
34. Guo J. et al. Reconfigurable resistive switching devices based on individual tungsten trioxide nanowires //Aip Advances. – 2013. – T. 3. – №. 4. – C. 042137.

35. Al-Shedivat M. et al. Memristors empower spiking neurons with stochasticity //IEEE journal on Emerging and selected topics in circuits and systems. – 2015. – T. 5. – №. 2. – C. 242-253.
36. Sun H. et al. BiFeO₃-based flexible ferroelectric memristors for neuromorphic pattern recognition //ACS Applied Electronic Materials. – 2020. – T. 2. – №. 4. – C. 1081-1089.
37. Yuan G. et al. An ultra-efficient memristor-based dnn framework with structured weight pruning and quantization using admm //2019 IEEE/ACM International Symposium on Low Power Electronics and Design (ISLPED). – IEEE, 2019. – C. 1-6.
38. Avilov V. I. et al. Formation of a memristor matrix based on titanium oxide and investigation by probe-nanotechnology methods //Semiconductors. – 2014. – T. 48. – C. 1757-1762.
39. Yao P. et al. Fully hardware-implemented memristor convolutional neural network //Nature. – 2020. – T. 577. – №. 7792. – C. 641-646.
40. Li C. et al. Efficient and self-adaptive in-situ learning in multilayer memristor neural networks //Nature communications. – 2018. – T. 9. – №. 1. – C. 2385.
41. Lin P. et al. Three-dimensional memristor circuits as complex neural networks //Nature Electronics. – 2020. – T. 3. – №. 4. – C. 225-232.
42. Duan S. et al. Memristor-based cellular nonlinear/neural network: design, analysis, and applications //IEEE transactions on neural networks and learning systems. – 2014. – T. 26. – №. 6. – C. 1202-1213.
43. Lanza M. et al. Recommended methods to study resistive switching devices //Advanced Electronic Materials. – 2019. – T. 5. – №. 1. – C. 1800143.
44. Waser R. et al. Introduction to nanoionic elements for information technology //Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications. – 2016. – C. 1-30.
45. Waser R., Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories //Nanoscience and technology: A collection of reviews from nature journals. – 2010. – C. 158-165.

46. Linn E. et al. Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories //Nature materials. – 2010. – Т. 9. – №. 5. – С. 403-406.
47. Nardi F. et al. Complementary switching in oxide-based bipolar resistive-switching random memory //IEEE transactions on electron devices. – 2012. – Т. 60. – №. 1. – С. 70-77.
48. Mohanty S. P. Memristor: from basics to deployment //IEEE Potentials. – 2013. – Т. 32. – №. 3. – С. 34-39.
49. Hickmott T. W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films //Journal of Applied Physics. – 1962. – Т. 33. – №. 9. – С. 2669-2682.
50. Dearnaley G., Stoneham A. M., Morgan D. V. Electrical phenomena in amorphous oxide films //Reports on Progress in Physics. – 1970. – Т. 33. – №. 3. – С. 1129.
51. Aoki Y. et al. Bulk mixed ion electron conduction in amorphous gallium oxide causes memristive behaviour //Nature communications. – 2014. – Т. 5. – №. 1. – С. 3473.
52. Kim S., Choi S. H., Lu W. Comprehensive physical model of dynamic resistive switching in an oxide memristor //ACS nano. – 2014. – Т. 8. – №. 3. – С. 2369-2376.
53. Younis A., Chu D., Li S. Oxygen level: the dominant of resistive switching characteristics in cerium oxide thin films //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2012. – Т. 45. – №. 35. – С. 355101.
54. Valov I. et al. Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects //Nanotechnology. – 2011. – Т. 22. – №. 25. – С. 254003.
55. Белов А. И. и др. Резистивное переключение в мемристивных структурах Au/SiO_x/TiN/Ti с различными геометрическими параметрами и стехиометрией диэлектрической пленки //Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42. – №. 10. – С. 17-24.
56. Jung P. Y. et al. Enhanced switching properties in TaO_x memristors using diffusion limiting layer for synaptic learning //IEEE Journal of the Electron Devices Society. – 2020. – Т. 8. – С. 110-115.

57. Prezioso M. et al. Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors //Nature. – 2015. – T. 521. – №. 7550. – C. 61-64.
58. Yan Z. B., Liu J. M. Coexistence of high performance resistance and capacitance memory based on multilayered metal-oxide structures //Scientific reports. – 2013. – T. 3. – №. 1. – C. 1-7.
59. Yan X. et al. Artificial electronic synapse characteristics of a Ta/Ta₂O_{5-x}/Al₂O₃/InGaZnO₄ memristor device on flexible stainless steel substrate //Applied Physics Letters. – 2018. – T. 113. – №. 1. – C. 013503.
60. Yang Y., Choi S. H., Lu W. Oxide heterostructure resistive memory //Nano letters. – 2013. – T. 13. – №. 6. – C. 2908-2915.
61. Zhang K. et al. Electrical control of memristance and magnetoresistance in oxide magnetic tunnel junctions //Nanoscale. – 2015. – T. 7. – №. 14. – C. 6334-6339.
62. Liu X. et al. Parallel memristive filaments model applicable to bipolar and filamentary resistive switching //Applied Physics Letters. – 2011. – T. 99. – №. 11. – C. 113518.
63. Valov I. et al. Nanobatteries in redox-based resistive switches require extension of memristor theory //Nature communications. – 2013. – T. 4. – №. 1. – C. 1-9.
64. Qingjiang L. et al. Memory impedance in TiO₂ based metal-insulator-metal devices //Scientific reports. – 2014. – T. 4. – №. 1. – C. 1-6.
65. Sun B. et al. A unified capacitive-coupled memristive model for the nonpinched current–voltage hysteresis loop //Nano letters. – 2019. – T. 19. – №. 9. – C. 6461-6465.
66. Salahuddin S., Datta S. Use of negative capacitance to provide voltage amplification for low power nanoscale devices //Nano letters. – 2008. – T. 8. – №. 2. – C. 405-410.
67. Khan A. I. et al. Negative capacitance in a ferroelectric capacitor //Nature materials. – 2015. – T. 14. – №. 2. – C. 182-186.
68. Hou Y. F. et al. Negative capacitance in BaTiO₃/BiFeO₃ bilayer capacitors //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – T. 8. – №. 34. – C. 22354-22360.

69. Kim Y. J. et al. Frustration of negative capacitance in Al₂O₃/BaTiO₃ bilayer structure //Scientific Reports. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 19039.
70. Yadav A. K. et al. Spatially resolved steady-state negative capacitance //Nature. – 2019. – T. 565. – №. 7740. – C. 468-471.
71. Hoffmann M., Slesazek S., Mikolajick T. Progress and future prospects of negative capacitance electronics: A materials perspective //APL Materials. – 2021. – T. 9. – №. 2. – C. 020902.
72. Garcia V., Bibes M. Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing //Nature communications. – 2014. – T. 5. – №. 1. – C. 4289.
73. Niu X. et al. Ferroelectric polymers for neuromorphic computing //Applied Physics Reviews. – 2022. – T. 9. – №. 2. – C. 021309.
74. Chanthbouala A. et al. A ferroelectric memristor //Nature materials. – 2012. – T. 11. – №. 10. – C. 860-864.
75. Zenkevich A. et al. Electronic band alignment and electron transport in Cr/BaTiO₃/Pt ferroelectric tunnel junctions //Applied Physics Letters. – 2013. – T. 102. – №. 6. – C. 062907.
76. Samardzic N. et al. Performance analysis of resistive switching devices based on BaTiO₃ thin films //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – T. 108. – №. 1. – C. 012046.
77. Yamada H. et al. Giant electroresistance of super-tetragonal BiFeO₃-based ferroelectric tunnel junctions //ACS nano. – 2013. – T. 7. – №. 6. – C. 5385-5390.
78. Liu L. et al. Designing High-Performance Storage in HfO₂/BiFeO₃ Memristor for Artificial Synapse Applications //Advanced Electronic Materials. – 2020. – T. 6. – №. 2. – C. 1901012.
79. Pantel D. et al. Room-temperature ferroelectric resistive switching in ultrathin Pb (Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ films //ACS nano. – 2011. – T. 5. – №. 7. – C. 6032-6038.
80. Pantel D. et al. Tunnel electroresistance in junctions with ultrathin ferroelectric Pb (Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ barriers //Applied Physics Letters. – 2012. – T. 100. – №. 23. – C. 232902.

81. Gabel M., Gu Y. Understanding microscopic operating mechanisms of a van der Waals planar ferroelectric memristor //Advanced Functional Materials. – 2021. – T. 31. – №. 9. – C. 2009999.
82. Yu T. et al. Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂-based ferroelectric memristor with multi-level storage potential and artificial synaptic plasticity //Science China Materials. – 2020. – T. 64. – №. 3. – C. 727-738.
83. Hyuk Park M. et al. Evolution of phases and ferroelectric properties of thin Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ films according to the thickness and annealing temperature //Applied Physics Letters. – 2013. – T. 102. – №. 24. – C. 242905.
84. Samardzic N. et al. Conduction mechanisms in multiferroic multilayer BaTiO₃/NiFe₂O₄/BaTiO₃ memristors //Journal of Electronic Materials. – 2017. – T. 46. – C. 5492-5496.
85. Tsymbal E. Y., Gruverman A. Beyond the barrier //Nature materials. – 2013. – T. 12. – №. 7. – C. 602-604.
86. Wang Z. et al. A physics-based compact model of ferroelectric tunnel junction for memory and logic design //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – T. 47. – №. 4. – C. 045001.
87. Wen Z. et al. Ferroelectric-field-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions //Nature materials. – 2013. – T. 12. – №. 7. – C. 617-621.
88. Yan Z. B. et al. Self-electroforming and high-performance complementary memristor based on ferroelectric tunnel junctions //Applied Physics Letters. – 2016. – T. 109. – №. 5. – C. 053506.
89. Kim D. J. et al. Ferroelectric tunnel memristor //Nano letters. – 2012. – T. 12. – №. 11. – C. 5697-5702.
90. Pantel D. et al. Reversible electrical switching of spin polarization in multiferroic tunnel junctions //Nature materials. – 2012. – T. 11. – №. 4. – C. 289-293.
91. Yin Y. W. et al. Enhanced tunnelling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface //Nature materials. – 2013. – T. 12. – №. 5. – C. 397-402.

92. van De Burgt Y. et al. Organic electronics for neuromorphic computing //Nature Electronics. – 2018. – Т. 1. – №. 7. – С. 386-397.
93. Xu J. et al. Memristors with Biomaterials for Biorealistic Neuromorphic Applications //Small Science. – 2022. – Т. 2. – №. 10. – С. 2200028.
94. Pasquarelli R. M., Ginley D. S., O'Hayre R. Solution processing of transparent conductors: from flask to film //Chemical Society Reviews. – 2011. – Т. 40. – №. 11. – С. 5406-5441.
95. Ali S. et al. Memristor Fabrication Through Printing Technologies: A Review //IEEE Access. – 2021. – Т. 9. – С. 95970-95985.
96. Berzina T. et al. Electrochemical control of the conductivity in an organic memristor: a time-resolved X-ray fluorescence study of ionic drift as a function of the applied voltage //ACS Applied materials & interfaces. – 2009. – Т. 1. – №. 10. – С. 2115-2118.
97. Erokhin V., Fontana M. P. Electrochemically controlled polymeric device: a memristor (and more) found two years ago //arXiv preprint arXiv:0807.0333. – 2008.
98. Лапки́н Д. А. и др. Органический мемристивный элемент на основе одиночного волокна полианилин/полиамид-6 //Письма в Журнал технической физики. – 2017. – Т. 43. – №. 24. – С. 24-30.
99. Ерохин В. В. Органические мемристорные приборы и нейроморфные системы: дис. ... докт. ф.-м. н. М.: НИЦ «Курчатовский институт». – 2018.
100. Прудников Н. В. и др. Сравнение политиофеновых мемристорных устройств, изготовленных послойным и центрифужным нанесением //Российские нанотехнологии. – 2020. – Т. 14. – №. 7-8. – С. 71-76.
101. Bandyopadhyay A., Pal A. J. Multilevel conductivity and conductance switching in supramolecular structures of an organic molecule //Applied physics letters. – 2004. – Т. 84. – №. 6. – С. 999-1001.
102. Lei Y. et al. Memristive learning and memory functions in polyvinyl alcohol polymer memristors //AIP Advances. – 2014. – Т. 4. – №. 7. – С. 077105.

103. Song Y. et al. A two-dimensional polymer memristor based on conformational changes with tunable resistive switching behaviours //Journal of Materials Chemistry C. – 2022. – T. 10. – №. 7. – C. 2631-2638.
104. Lu P. P. et al. Nonvolatile memory and artificial synapse based on the Cu/P (VDF-TrFE)/Ni organic memristor //ACS applied materials & interfaces. – 2020. – T. 12. – №. 4. – C. 4673-4677.
105. Majumdar S. et al. Energy-efficient organic ferroelectric tunnel junction memristors for neuromorphic computing //Advanced Electronic Materials. – 2019. – T. 5. – №. 3. – C. 1800795.
106. Majumdar S. et al. Electrode Dependence of Tunneling Electroresistance and Switching Stability in Organic Ferroelectric P (VDF-TrFE)-Based Tunnel Junctions //Advanced Functional Materials. – 2018. – T. 28. – №. 15. – C. 1703273.
107. Qin X. et al. Resistance switching and conduction mechanism on ferroelectric copolymer thin film device //Micro & Nano Letters. – 2021. – T. 16. – №. 9. – C. 463-468.
108. Xu X. et al. A bioinspired artificial injury response system based on a robust polymer memristor to mimic a sense of pain, sign of injury, and healing //Advanced Science. – 2022. – T. 9. – №. 15. – C. 2200629.
109. Sun B. et al. Non-zero-crossing current-voltage hysteresis behavior in memristive system //Materials Today Advances. – 2020. – T. 6. – C. 100056.
110. Fabiano S. et al. Ferroelectric polarization induces electronic nonlinearity in ion-doped conducting polymers //Science Advances. – 2017. – T. 3. – №. 6. – C. e1700345.
111. Kim E. J., Kim K. A., Yoon S. M. Investigation of the ferroelectric switching behavior of P (VDF-TrFE)-PMMA blended films for synaptic device applications //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2016. – T. 49. – №. 7. – C. 075105.
112. Xu B. et al. Heterojunction diode fabrication from polyaniline and a ferroelectric polymer //Applied physics letters. – 2002. – T. 81. – №. 22. – C. 4281-4283.

113. Dhakras D. et al. A high performance all-organic flexural piezo-FET and nanogenerator via nanoscale soft-interface strain modulation //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Т. 16. – №. 41. – С. 22874-22881.
114. Gilhotra C., Chander M., Sanjay. A review: Conducting polyaniline polymer //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – Т. 2142. – №. 1. – С. 150008.
115. Gawri I. et al. Synthesis and characterization of polyaniline as emeraldine salt //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – Т. 1728. – №. 1. – С. 020287.
116. Bhadra J., Alkareem A., Al-Thani N. A review of advances in the preparation and application of polyaniline based thermoset blends and composites //Journal of Polymer Research. – 2020. – Т. 27. – С. 1-20.
117. MacDiarmid A. G. “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers (Nobel lecture) //Angewandte Chemie International Edition. – 2001. – Т. 40. – №. 14. – С. 2581-2590.
118. Llorens E. et al. Nanomembranes and nanofibers from biodegradable conducting polymers //Polymers. – 2013. – Т. 5. – №. 3. – С. 1115-1157.
119. Боева Ж. А., Сергеев В. Г. Полианилин: синтез, свойства и применение //Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2014. – Т. 56. – №. 1. – С. 153-153.
120. Colak N., Sökmen B. Doping of chemically synthesized polyaniline //Designed monomers and polymers. – 2000. – Т. 3. – №. 2. – С. 181-189.
121. Yakuphanoglu F., Şenkal B. F. Electronic and thermoelectric properties of polyaniline organic semiconductor and electrical characterization of Al/PANI MIS diode //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Т. 111. – №. 4. – С. 1840-1846.
122. Foreman J. P., Monkman A. P. Theoretical investigations into the structural and electronic influences on the hydrogen bonding in doped polyaniline //The Journal of Physical Chemistry A. – 2003. – Т. 107. – №. 38. – С. 7604-7610.
123. Bianchi R. F. et al. Electrical studies on the doping dependence and electrode effect of metal–PANI–metal structures //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005. – Т. 38. – №. 9. – С. 1437.

124. Sağlam M. et al. The effects of the ageing on the characteristic parameters of polyaniline/p-type Si/Al structure //Applied surface science. – 2004. – T. 230. – №. 1-4. – C. 404-410.
125. Zaidan K. M. et al. Synthesis and characterization of (Pani/n-si) solar cell //Energy procedia. – 2011. – T. 6. – C. 85-91.
126. ALOthman Z. A. et al. Electrical conductivity and thermal stability studies on polyaniline Sn (IV) tungstomolybdate nanocomposite cation exchange material: application as Pb (II) ion-selective membrane electrode //Int. J. Electrochem. Sci. – 2015. – T. 10. – №. 3. – C. 2663-2684.
127. Chiolerio A. et al. Bridging electrochemical and electron devices: fast resistive switching based on polyaniline from one pot synthesis using FeCl₃ as oxidant and co-doping agent //Synthetic Metals. – 2017. – T. 229. – C. 72-81.
128. Patil K. T. et al. Bipolar resistive switching and non-volatile memory properties of MnO₂-polyaniline (PANI) nanocomposite //Materialia. – 2021. – T. 15. – C. 101026.
129. Altomare A., Bozorg M., Loos K. PVDF-based multiferroic //Fascinating Fluoropolymers and Their Applications. – Elsevier, 2020. – C. 45-81.
130. Kochervinskii V. V. The properties and applications of fluorine-containing polymer films with piezo-and pyro-activity //Russian Chemical Reviews. – 1994. – T. 63. – №. 4. – C. 367.
131. Martins P., Lopes A. C., Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications //Progress in polymer science. – 2014. – T. 39. – №. 4. – C. 683-706.
132. Wongwirat T., Manuspiya H., Zhu L. Electroactive fluoropolymers and polyamides //Fascinating Fluoropolymers and Their Applications. – Elsevier, 2020. – C. 83-114.
133. Salimi A., Yousefi A. A. FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films //Polym. Test. – 2003. – T. 22. – №. 6. – C. 699-704.

134. Xia W. et al. Dependence of dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties on crystalline properties of p (VDF-co-TrFE) copolymers //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2012. – Т. 50. – №. 18. – С. 1271-1276.
135. Fukada E. History and recent progress in piezoelectric polymers //IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2000. – Т. 47. – №. 6. – С. 1277-1290.
136. Mandal D. Ultra-thin films of a ferroelectric copolymer: P (VDF-TrFE) : дис. – BTU Cottbus-Senftenberg, 2008.
137. Tashiro K. et al. Structural study on ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers (III) dependence of transitional behavior on VDF molar content //Ferroelectrics. – 1984. – Т. 57. – №. 1. – С. 297-326.
138. Lando J. B., Doll W. W. The polymorphism of poly (vinylidene fluoride). I. The effect of head-to-head structure //Journal of Macromolecular Science, Part B: physics. – 1968. – Т. 2. – №. 2. – С. 205-218.
139. Furukawa T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers //Phase Transitions: A Multinational Journal. – 1989. – Т. 18. – №. 3-4. – С. 143-211.
140. Su R. et al. Ferroelectric behavior in the high temperature paraelectric phase in a poly (vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) random copolymer //Polymer. – 2012. – Т. 53. – №. 3. – С. 728-739.
141. Zhu L. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics //The journal of physical chemistry letters. – 2014. – Т. 5. – №. 21. – С. 3677-3687.
142. Gregorio Jr R., Botta M. M. Effect of crystallization temperature on the phase transitions of P (VDF/TrFE) copolymers //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1998. – Т. 36. – №. 3. – С. 403-414.
143. Кочервинский В. В. Сегнетоэлектрические свойства полимеров на основе винилиденфторида //Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – №. 10. – С. 904-943.
144. Кочервинский В. В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе //Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – №. 10. – С. 936-987.

145. Kepler R. G., Anderson R. A. Ferroelectricity in polyvinylidene fluoride //Journal of Applied Physics. – 1978. – Т. 49. – №. 3. – С. 1232-1235.
146. Zhu L., Wang Q. Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics //Macromolecules. – 2012. – Т. 45. – №. 7. – С. 2937-2954.
147. Legrand J. F. Structure and ferroelectric properties of P (VDF-TrFE) copolymers //Ferroelectrics. – 1989. – Т. 91. – №. 1. – С. 303-317.
148. Budaev A. V., Belenkov R. N., Emelianov N. A. Memristive Properties of PANI-Polystyrene/PVDF-TrFE Interface //Condensed Matter. – 2019. – Т. 4. – №. 2. – С. 56.
149. Genies E. M. et al. Polyaniline: A historical survey //Synthetic metals. – 1990. – Т. 36. – №. 2. – С. 139-182.
150. Будаев А. В. и др. Получение микропористых пленок поли(винилиденфторид-трифторэтилен) //Пластические массы. – 2022. – №. 7-8. – С. 30-32.
151. Будаев А. В. и др. Деградация мемристивных свойств интерфейса PANI-полистирол/PVDF-TrFE в ходе циклов резистивного переключения //Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2019. – Т. 9. – №. 4. – С. 63-75.
152. Патент № 2786791 С1 Российская Федерация, МПК H01L 41/22. Способ формирования полимерного мемристора на основе двухслойной структуры полупроводниковый полимер-сегнетоэлектрический полимер: № 2022111469: заявл. 27.04.2022: опубл. 26.12.2022 / А. В. Будаев, Н. А. Емельянов, Т. Н. Кудрявцева, В. Э. Мельниченко ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Курский государственный университет". – EDN TOFRJS.
153. Шур В. Я., Румянцев Е. Л. Исследование кинетики субмикронных и нано-доменных структур в сегнетоэлектрических монокристаллах при внешних воздействиях //УрГУ им. АМ Горького, Екатеринбург. – 2007. – Т. 48.
154. Ушаков Андрей Дмитриевич Исследование эволюции доменной структуры при переключении поляризации кристаллов семейства многоосного

релаксорного сегнетоэлектрика магнониобата-титаната свинца/ Диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук Екатеринбург 2021

155. Shur V., Romyantsev E., Makarov S. Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics //Journal of applied physics. – 1998. – Т. 84. – №. 1. – С. 445-451.

156. Официальный сайт Mathworks [Электронный ресурс] // URL: <https://www.mathworks.com/help/stats/nlinfit.html> (дата обращения: 27.01.2023).

157. Пученков К. И. Осциллятор ФитцХью-Нагумо на базе нанокompозитного полимер-сегнетоэлектрического мемристора: выпуск. квал. раб. бакал.: 11.03.04 / К. И. Пученков. – Курск., 2020. – 106 с.

158. Официальный сайт NT-MDT Spectrum Instruments [Электронный ресурс] // URL: <https://www.ntmdt-si.ru/resources/applications/piezoresponse-force-microscopy-in-its-applications> (дата обращения: 27.01.2023).

159. Li Z. et al. Ferro-and piezo-electric properties of a poly (vinyl fluoride) film with high ferro-to para-electric phase transition temperature //RSC advances. – 2015. – Т. 5. – №. 99. – С. 80950-80955.

160. Guo D., Setter N. Impact of confinement-induced cooperative molecular orientation change on the ferroelectric size effect in ultrathin P (VDF-TrFE) films //Macromolecules. – 2013. – Т. 46. – №. 5. – С. 1883-1889.

161. Butoi B. et al. Morphological and structural analysis of polyaniline and poly (o-anisidine) layers generated in a DC glow discharge plasma by using an oblique angle electrode deposition configuration //Polymers. – 2017. – Т. 9. – №. 12. – С. 732.

162. Shehzad M., Wang Y. Structural tailing and pyroelectric energy harvesting of P (VDF-TrFE) and P (VDF-TrFE-CTFE) ferroelectric polymer blends //ACS omega. – 2020. – Т. 5. – №. 23. – С. 13712-13718.

163. Reynolds N. M. et al. Spectroscopic analysis of the electric field induced structural changes in vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers //Macromolecules. – 1989. – Т. 22. – №. 3. – С. 1092-1100.

164. Arrigoni A. et al. P (VDF-TrFE) nanofibers: structure of the ferroelectric and paraelectric phases through IR and Raman spectroscopies //RSC advances. – 2020. – Т. 10. – №. 62. – С. 37779-37796.
165. Park C. S. et al. Synthesis and characterization of nanofibrous polyaniline thin film prepared by novel atmospheric pressure plasma polymerization technique //Materials. – 2016. – Т. 9. – №. 1. – С. 39.
166. Biswas B., Chowdhury A., Mallik B. Tuning of electrical conductivity and hysteresis effect in poly (methyl methacrylate)–carbon nanotube composite films //RSC advances. – 2013. – Т. 3. – №. 10. – С. 3325-3332.
167. Ahn Y., Son J. Y. Size effect on polarization switching kinetics of P (VDF-TrFE) copolymer nanodots //Organic Electronics. – 2017. – Т. 41. – С. 205-208.
168. Wu Y. et al. Two-step polarization switching in ferroelectric polymers //Physical review letters. – 2015. – Т. 115. – №. 26. – С. 267601.
169. Hu W. J. et al. Universal ferroelectric switching dynamics of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer films //Scientific reports. – 2014. – Т. 4. – №. 1. – С. 1-8.
170. Budaev A. V. et al. Current-voltage characteristics of phase boundaries PVDF-TrFE (70/30)/PANI nanocomposite //IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2020. – Т. 27. – №. 5. – С. 1395-1399.
171. Lee S. Y. et al. Electronic transport characteristics of electrolyte-gated conducting polyaniline nanowire field-effect transistors //Applied physics letters. – 2009. – Т. 95. – №. 1. – С. 013113.
172. Wu C. G., Chang S. S. Nanoscale Measurements of Conducting Domains and Current– Voltage Characteristics of Chemically Deposited Polyaniline Films //The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Т. 109. – №. 2. – С. 825-832.
173. Глазачев А. В., Петрович В. П. Физические основы электроники. Конспект лекций. – 2009.
174. Putzeys T., Wübberhorst M. Local polarization switching kinetics in thin-film P(VDF-TrFE) (76:24) studied by time-resolved LMM //IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2018. – Т. 25. – №. 3. – С. 835-839.

175. Budaev A. V. et al. Atomic Force Microscopy of the Local Electrical Properties of Bilayer Polyaniline-Polystyrene/P (VDF-TrFE) Composite //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. – T. 899. – C. 506-511.
176. Güthner P., Dransfeld K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy //Applied Physics Letters. – 1992. – T. 61. – №. 9. – C. 1137-1139.
177. Khalid M., Honorato A. M. B., Varela H. Polyaniline: synthesis methods, doping and conduction mechanism //Polyaniline—From Synthesis to Practical Applications. – 2018.
178. Toušek J. et al. Mobility of holes and polarons in polyaniline films assessed by frequency-dependent impedance and charge extraction by linearly increasing voltage //Synthetic Metals. – 2017. – T. 234. – C. 161-165.
179. Hanfland R. et al. The physical meaning of charge extraction by linearly increasing voltage transients from organic solar cells //Applied Physics Letters. – 2013. – T. 103. – №. 6. – C. 063904.
180. Mahdi R. I., Gan W. C., Abd. Majid W. H. Hot plate annealing at a low temperature of a thin ferroelectric P (VDF-TrFE) film with an improved crystalline structure for sensors and actuators //Sensors. – 2014. – T. 14. – №. 10. – C. 19115-19127.
181. Fernandez M. V., Suzuki A., Chiba A. Study of annealing effects on the structure of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers using WAXS and SAXS //Macromolecules. – 1987. – T. 20. – №. 8. – C. 1806-1811.
182. Islam A. et al. Strengthening of β polymorph in PVDF/FLG and PVDF/GO nanocomposites //Materials Research Express. – 2019. – T. 7. – №. 1. – C. 015017.
183. An N. et al. Preparation and electroactive properties of a PVDF/nano-TiO₂ composite film //Applied Surface Science. – 2011. – T. 257. – №. 9. – C. 3831-3835.
184. Emelianov N. A. et al. The temperature dependence of tunneling current-voltage characteristics in polianiline-polystyrene-barium titanate nanocomposite //2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). – IEEE, 2018. – C. 1609-1612.

185. Li M. et al. Controlling the microstructure of poly(vinylidene-fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics //Journal of Materials Chemistry C. – 2013. – Т. 1. – №. 46. – С. 7695-7702.

186. Свитцов А. А. Введение в мембранную технологию// Учебное пособие. – РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2006. – 170 с.

187. Мемристор на основе полимерного композита полианилин/поливинилиденфторид-трифторэтилен / А. В. Будаев, В. Э. Мельниченко, А. В. Сумароков, Н. А. Емельянов // Физика сегнетоэластиков: материалы 10(15) Международного семинара, Воронеж, 18–21 сентября 2022 года. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет, 2022. – С. 116-117.

188. Tansel T. Effect of electric field assisted crystallisation of PVDF-TrFE and their functional properties //Sensors and Actuators A: Physical. – 2021. – Т. 332. – С. 113059.

Благодарности

Выражаю благодарность своему научному руководителю Емельянову Никите Александровичу за ценные советы и помощь при работе над диссертацией.

Благодарю соавторов, коллег и сотрудников научно-исследовательских лабораторий Курского государственного университета, результаты совместных исследований с которыми вошли в настоящую диссертацию.

В заключение хотелось выразить персональную благодарность за помощь и поддержку на всех этапах работы следующим людям: Мельниченко В.Э., Беленькову Р.Н., Сычеву А.В., Уколову Д.Н., Довидович Е.Д., Будаевой И.В., Постникову Е.Б.