Письма в ЖЭТФ, том 114, вып. 11, с. 742 – 748

Оптимизация параметров фотостимулированных резистивных переключений в пленках фталоцианинов

К. А. Дроздов[+1)], *И. В. Крылов*[+], *В. А. Василик*[+], *А. Д. Косов*[+], *Т. В. Дубинина*[+*], *М. В. Седова*[×], *Л. И. Рябова*[+]

[+]*МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[*]*Институт физиологически активных соединений РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[×]*Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, 125412 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 14 октября 2021 г.
После переработки 28 октября 2021 г.
Принята к публикации 29 октября 2021 г.

Показано, что процесс оптически индуцированного резистивного переключения в пленках на основе макрогетероциклических красителей коррелирует с пространственной локализацией молекулярных орбиталей (центр или периферия в координационном соединении). Индуцированное внешней подсветкой пространственное перераспределение зарядов может способствовать как формированию проводящего состояния, так и блокировать его образование. Переход от раствора к пленке для исследуемых образцов происходит без существенного искажения энергетического спектра молекул, что позволяет применить численные методы расчета орбиталей в изолированных молекулах для пленок. Прогнозирование реакции системы на внешнее воздействие существенно упрощает выбор материалов с желаемыми свойствами для практических приложений.

DOI: 10.31857/S123456782123004X

Введение. Фталоцианины представляют собой органические макроциклы, способные образовывать комплексные соединения почти со всеми металлами. Для фталоцианинов и их аналогов характерны интенсивное поглощение в видимой и ближней ИК-областях, высокая термическая и фотохимическая стабильность, простота структурных модификаций, дешевизна и относительная простота синтеза. Оптические и электрофизические свойства материалов на основе фталоцианинов коррелируют с геометрией их молекул, природой функциональных периферийных групп и центральных ионов металла [1]. Разработка подходов к синтезу позволяет значительно расширить области применения этих материалов для создания фотодетекторов [2, 3], солнечных элементов [4], резистивной памяти с произвольным доступом [5].

Одной из характерных особенностей пленок, изготовленных на основе фталоцианинов и их аналогов, является наличие обратимых резистивных переключений – перехода между состояниями с разной проводимостью. В этих структурах процесс резистивного переключения можно описать с помощью модели проводящих каналов [6–8]. В сильных электрических полях атомы из контакта инжектируются в органическую матрицу. При некоторых критических значениях напряженности электрического поля E_c эти атомы образуют устойчивую сеть тонких металлических каналов, пронизывающих всю структуру [9–11]. Характерный диаметр каналов зависит от формирующих канал атомов и, например, для серебра составляет несколько десятков нанометров [10, 11]. При некоторых критических значениях тока каналы разрушаются из-за теплового нагрева.

Для ряда структур может быть реализована серия состояний неустойчивого равновесия с промежуточным сопротивлением при напряженности электрического поля $E_m < E_c$. В этих метастабильных промежуточных состояниях каналы постоянно разбиваются на отдельные фрагменты и воссоздаются заново, не обязательно в идентичной конфигурации [11]. При этом форма и размеры фрагментов могут меняться под внешним воздействием [12]. Транспорт носителей заряда в метастабильном состоянии определяется не только структурой каналов, но и энергетическими барьерами, разделяющими фрагменты каналов [8, 13].

Поперечное сечение, плотность и взаимное перекрытие, фрагментированность металлических каналов определяют проводимость [8, 14], а также крити-

1)e-mail: kadrozdov@gmail.com

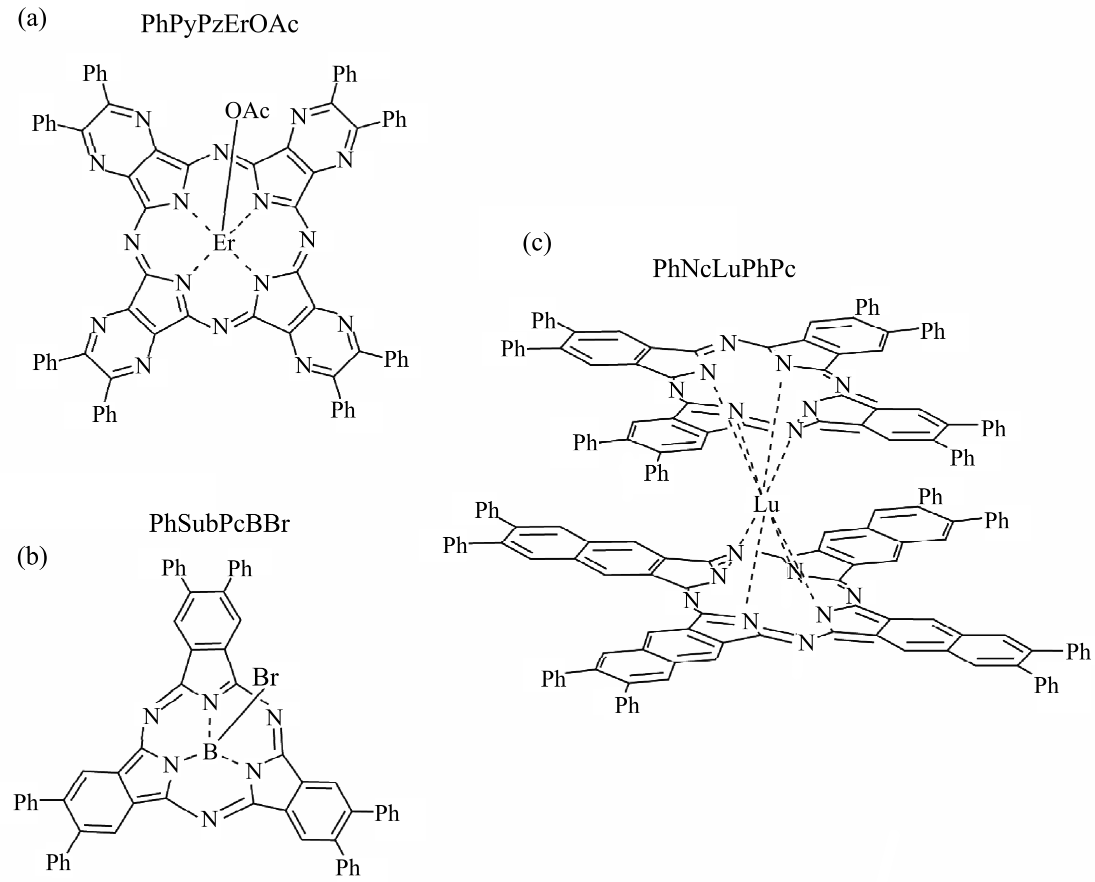

Рис. 1. Схематическая структура молекулы PhPyPzErOAc (a), PhSubPcBBr (b), PhNcLuPhPc (c). OAc = CH_3COO-

ческие значения E_m, E_c. В свою очередь, на конфигурацию сети каналов сильно влияют свойства органической матрицы и ряд внешних факторов, в том числе подсветка. В условиях внешней подсветки величина напряженности электрического поля, при котором происходит переход из непроводящего состояния, может как возрастать [15], так и уменьшаться [16].

В работе исследуется эффект воздействия внешнего излучения на резистивные переключения в пленках фталоцианинов и их аналогов. Установление закономерностей, позволяющих прогнозировать реакцию системы на внешнюю подсветку, являлось основной целью настоящей работы. Это позволит в значительной мере облегчить целенаправленный поиск материалов для конкретных практических приложений (например, для создания фотодетекторов).

Материалы и методы. Объекты настоящего исследования выбирались с учетом их структурных особенностей, а также фото- и термической стабильности пленок, сформированных из рассматриваемых молекул. В координационном соединении пиразинопорфиразина эрбия (PhPyPzErOAc) строение макроцикла пиразинопорфиразина практически плоское (рис. 1a). Молекула субфталоцианина бора (PhSubPcBBr) имеет структуру конической формы (рис. 1b). Координационное соединение лютеция (PhNcLuPhPc) относится к соединениям сэндвичевого типа, в которых центральный ион лантанида расположен между макроциклами фталоцианина (Pc) и нафталоцианина (Nc) (рис. 1c). Выбор структуры с различными макроциклами обусловлен большей устойчивостью к окислению по сравнению с симметричными аналогами [17].

Приготовление растворов проводилось в соответствии с протоколами, описанными для PhPyPzErOAc [18], PhSubPcBBr [19] и PhNcLuPhPc [20]. Выбор конечного растворителя производился исходя из требований стабильности органических молекул, высокой растворимости и отсутствие

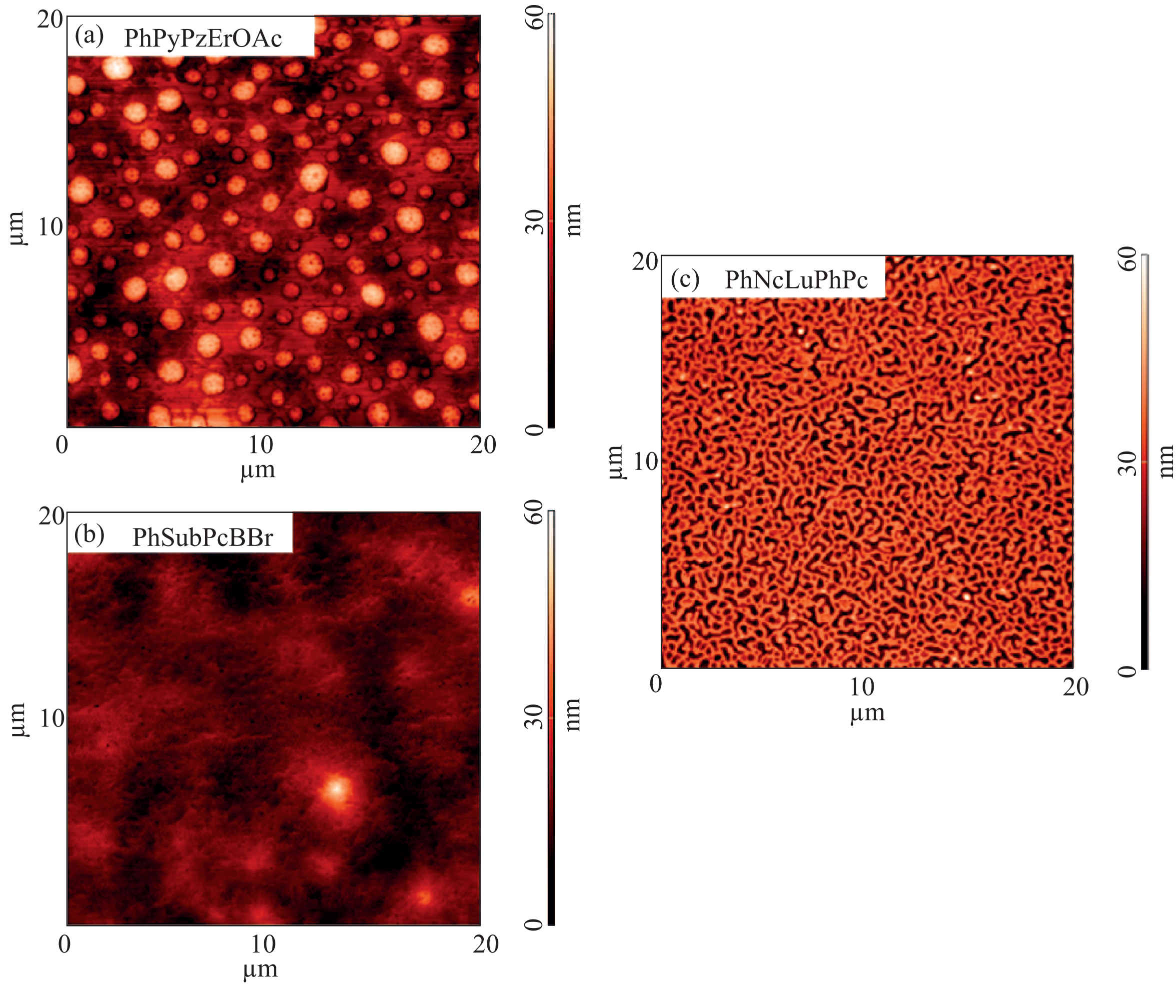

Рис. 2. (Цветной онлайн) Данные атомно-силовой микроскопии для пленок PhPyPzErOAc (a), PhSubPcBBr (b), PhNcLuPhPc (c). OAc = CH_3COO-

искажения энергетического спектра для молекул в растворе вследствие агрегации и сольватации. Для PhSubPcBBr и PhNcLuPhPc этим требованиям отвечает бензол [19, 20]. Для PhPyPzErOAc ввиду низкой растворимости в чистом бензоле использовалась комбинация бензол : пиридин (1 : 4, V : V).

Молярная доля вещества в растворе, приготовленном для нанесения на подложку, составила: 1.6×10^{-4} для PhPorphErOAc, 7.6×10^{-5} для PhNcLuPhPc и 2.4×10^{-4} для PhSubPcBBr.

Пленки изготавливались капельным методом из растворов в сэндвич-геометрии. Активный компонент наносился на стеклянную подложку с ITO контактами, прозрачными в видимой области спектра. Для каждой пленки рассматривалась область площадью 2 мм^2 в центральной части пленки. Толщина пленок в рассматриваемой области была определена с помощью интерферометра Zygo NewView 7300 и составила 1.27, 1.02 и 1.38 мкм для PhPyPzErOAc, PhSubPcBBr и PhNcLuPhPc соотвественно. Значения были определены с точностью до 0.08 мкм. Состояние поверхности пленки контролировалось с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 2). Для всей рассматриваемой области 2 мм^2 не наблюдалось качественных отличий состояния поверхности. Оценка амплитуды перепада высот на поверхности для всех пленок составляла 60 нм, что отвечает погрешности определения толщины пленок (80 нм). Наблюдаемый рельеф поверхности был много меньше толщины пленки (~ 1000 нм).

Однородность по толщине и состоянию поверхности пленки в выбранной области 2 мм^2 также была подтверждена данными оптической спектроскопии с помощью спектрометра Bruker Vertex 70v. Поглощение пленки на единицу площади поверхности при варьировании апертуры падающего светового пучка от

0.5 до 1.5 мм изменялось не более чем на 4 % для спектрального диапазона 550–1200 нм.

Верхний контакт к пленке формировался серебряной пастой "Контактол". Площадь верхнего контакта составляла 0.4 мм^2, толщина ~ 100 мкм. Для различных образцов площадь верхнего контакта различалась менее, чем на 3 %. Все образцы были изготовлены при температуре 300 K в атмосферных условиях.

Из данных дифракции, микроскопии и оптической спектроскопии следует, что механизмы проводимости в рассматриваемых пленках PhPyPzErOAc, PhSubPcBBr и PhNcLuPhPc в направлении, перпендикулярном плоскости поверхности, крайне слабо зависили от рельефа поверхности.

Спектры поглощения растворов (молярная доля вещества в растворе составляла 1.0×10^{-5}) регистрировались на спектрофотометре JASCO V-770 с использованием кварцевых кювет (1×1 см) и спектрометре Avantes AvaSpec-2048. Спектры поглощения для пленок – на спектрометре Avantes AvaSpec-2048 и ФЭУ R5108 с монохроматором MDR-206. Данные по проводимости были получены с помощью субфемтоамперметра Kietley 6430.

Результаты и обсуждение. В статье мы представляем результаты анализа фотостимулированного резистивного переключения в пленках фталоцианинов и их аналогов с учетом численного моделирования локализации плотности молекулярных орбиталей. Для того чтобы определить возможность применения расчетных моделей локализации орбиталей в изолированных молекулах для молекул в пленках, необходимо убедиться в отсутствии структурной деформации и формирования агрегатов J и H типа в последних [21, 22]. Для органических пленок было установлено [23], что основное влияние агрегации на энергетический спектр приходится на низшие вакантные молекулярные орбитали, в то время как высшие занятые молекулярные орбитали практически не затрагиваются. Таким образом, сравнение положения локальных максимумов поглощения для растворов и пленок с данными численного моделирования, а также сопоставление формы пиков оптического поглощения для растворов и пленок позволяет оценить степень применимости к молекулам в пленках методов численных расчетов для изолированных молекул.

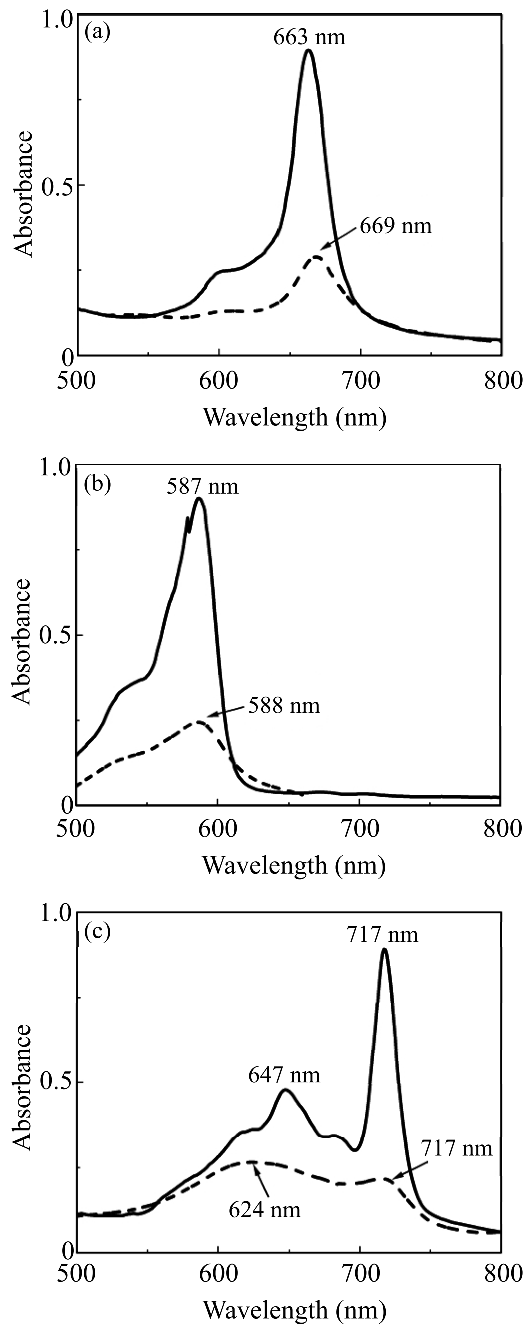

Рис. 3. Спектр поглощения PhPyPzErOAc (a), PhSubPcBBr (b), PhNcLuPhPc (c) для растворов (сплошная линия) и пленок (пунктирная линия)

Оптическое поглощение для растворов в области 500–800 нм демонстрирует наличие одного пика для PhPyPzErOAc на 663 нм (рис. 3a, сплошная линия) и для PhSubPcBBr на 587 нм (сплошная линия на рис. 3b). Спектры поглощения для PhNcLuPhPc демонстрируют наличие пика на 717 нм и широкой полосы поглощения с набором локальных максимумов в диапазоне 550–700 нм (сплошная линия на рис. 3c). Полученные значения положений локальных максимумов оптического поглощения для растворов отвечают численным расчетам для изолированных молекул [24–26].

В более ранней работе Т. Дубининой [20] было показано, что поглощение PhNcLuPhPc на длинах волн 550–700 нм характеризуется набором локальных максимумов, некоторые из которых наблюдаются только в координационных соединениях с двумя макроциклами фталоцианина (PhPcLuPhPc) или с двумя макроциклами нафталоцианина (PhNcLuPhNc). Также известно [27], что для сэндвичевых структур, помимо электронного состояния, локализованного на одном макроцикле, возможно дополнительное электронное состояние с более низкой энергией, делокализованное по обоим макроциклам. В соответствии с вышеизложенным, поглощение на длинах волн 550–700 и 717 нм соответствует электронным состояниям, локализованным на единичном макроцикле (Pc или Nc) и делокализованным по всей молекуле соответственно.

Поскольку переход от растворов (сплошные линии на рис. 3) к тонким пленкам (штриховые линии на рис. 3) для всех координационных соединений не сопровождается значительным сдвигом положения пиков поглощения, энергетический спектр органических молекул в пленках соответствует их энергетическому спектру в растворе. Небольшой сдвиг поглощения PhNcLuPhPc в диапазоне 550–700 нм может быть связан с образованием агрегатов H-типа для некоторой (малой) части молекул [21]. Значительное изменение относительной интенсивности поглощения PhNcLuPhPc в диапазоне 550–700 нм и на 717 нм (рис. 3c) при переходе от раствора к пленке можно объяснить разрушением делокализованного электронного состояния в молекуле. Причиной этого может быть нарушение симметрии молекулы либо из-за асинхронного смещения макроциклов Pc и Nc, либо их вращения относительно друг друга [1].

Из сопоставления экспериментальных спектров оптического поглощения для растворов и пленок и литературных данных численного моделирования для изолированных молекул [24–26] следует, что для всех исследованных структур не наблюдается структурной деформации и существенного формирования агрегатов. Это позволяет применить для пленок данные численного расчета по пространственной локализации орбиталей, полученные для единичных молекул.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) для каждой пленки были получены с использованием нагрузочного резистора R_n, включенного последовательно с образцом. Варьирование величины R_n позволяло изменить соотношение тока и напряжения, приложенного к образцу, и привести образец в проводящее, метастабильное, непроводящее состояние или в состояние с возможностью резистивного переключения [14]. Для всех пленок ВАХ не зависит от полярности приложенного напряжения. ВАХ, отвечающие состояниям одного типа (проводящее, метастабильное или непроводящее), не имеют качественных отличий в различных образцах. Типичный вид зависимостей $I(E)$ для проводящего ($R_n = 1$ Ом) и метастабильных ($R_n = 1.66$ МОм) состояний приведен на рис. 4. В проводящем состоянии ВАХ линейны. Для метастабильного состояния наблюдается набор кривых, между которыми образец может переключаться случайным образом. Различные кривые для метастабильного состояния отвечают различной степени фрагментированности каналов.

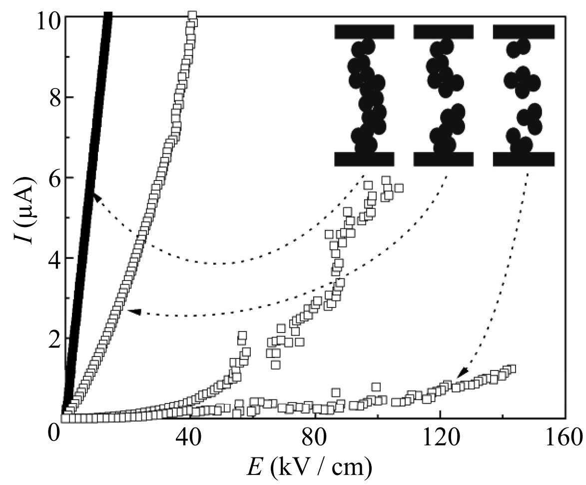

Рис. 4. Типичные вольт-амперные кривые для пленки PhNcLuPhPc для проводящего (закрытые символы) и метастабильного (открытые символы) состояний. На вставке схематично показана степень фрагментированности проводящих каналов

Для каждой пленки были определены значения сопротивлений. Для проводящего состояния значение сопротивления получено исходя из аппроксимации линейной ВАХ методом наименьших квадратов. Для совокупности метастабильных состояний проведена оценка диапазона дифференциальных сопротивлений для значений напряженности поля $10 < E < 150$ кВ/см. Полученные с учетом геометрии контактов значения удельных сопротивлений пленок приведены в табл. 1.

Следует отметить, что для пленки PhPyPzErOAc при сопротивлениях нагрузки R_n от 1 Ом до 1.66 МОм обнаружено только проводящее состояние. Обратимый переход в непроводящее состояние наблюдался при пропускании через образец тока

Таблица 1. Значения удельного сопротивления для пленок

	Непроводящее состояние	Метастабильное состояние	Проводящее состояние
PhPyPzErOAc	>1000 ГОм $\cdot$ см	–	156 ± 2 Ом $\cdot$ см
PhSubPcBBr	>1000 ГОм $\cdot$ см	3.9–51 МОм $\cdot$ см	321 ± 3 кОм $\cdot$ см
PhNcLuPhPc	>1000 ГОм $\cdot$ см	20–820 МОм $\cdot$ см	5.45 ± 0.02 МОм $\cdot$ см

> 0.1 А. Подобное поведение структуры отвечает системе с разветвленной и взаимно перекрывающейся сетью каналов [14], в которой проводящее состояние крайне устойчиво к возникновению единичных разрывов каналов.

Для пленок, переведенных в состояние с возможностью резистивного переключения, исследовано влияние внешней подсветки. Состояния системы анализировались при непрерывной подсветке после выхода системы на квазистационарное состояние. В качестве источника излучения использовалась галогенная лампа мощностью 50 Вт. Интенсивность излучения лампы в спектральном интервале 500–800 нм была скорректирована до постоянной величины с помощью переменного внешнего источника питания. Подсветка на длинах волн вдали от собственного поглощения пленок не оказывала сколь-либо значительного влияния на вид ВАХ и критические значения E_m, E_c. Подсветка на длинах волн, соответствующих собственному поглощению пленок (пунктирные линии на рис. 2), не меняла качественный вид ВАХ для проводящего и метастабильного состояния, но оказывала существенное влияние на величины критических значений E_m, E_c (табл. 2). Наблюдаемые погрешности для величин E_m, E_c для цикла 1000 переключений составляют 5 %. Деградации параметров с течением времени не наблюдалось. При уменьшении интенсивности подсветки в 2, 4, 8 раз характер изменения (уменьшение или увеличение) величин E_m, E_c не претерпевал изменений.

Таблица 2. Эволюция критических значений напряженности поля E_m, E_c в условиях постоянной внешней подсветки

	Длина волны подсветки	E_m, кВ/см	E_c, кВ/см
PhSubPcBBr	без подсветки	0.097	245
PhSubPcBBr	588 нм	20	1892
PhNcLuPhPc	без подсветки	7.3	341
PhNcLuPhPc	624 нм	0.072	>1500
PhNcLuPhPc	717 нм	36	1420

Подсветка пленок PhSubPcBBr на длине волны 588 нм и пленок PhNcLuPhPc на 717 нм приводит к увеличению как E_m, так и E_c. Подсветка пленки PhNcLuPhPc на длине волны 624 нм приводит к уменьшению E_m и увеличению E_c. Такое поведение можно объяснить, если учесть зарядовое состояние невозбужденных молекул и пространственную локализацию фотовозбужденных носителей заряда. Для молекул PhSubPcBBr и PhNcLuPhPc в невозбужденном состоянии центр молекулы заряжен положительно (атом B, Lu находится в степени 3+), периферия – отрицательно [1]. Плотность молекулярных орбиталей, соответствующая поглощению для PhSubPcBBr [24] на 588 нм и PhNcLuPhPc [25] на 717 нм, сосредоточена в центральной части молекул. Плотность молекулярных орбиталей, соответствующая поглощению PhNcLuPhPc [25] на 624 нм, частично локализована на периферийных частях молекулы.

Таким образом, различная внешняя подсветка может привести к различной пространственной локализации фотовозбужденных носителей заряда, что может изменить расположение ионов металлов, формирующих проводящий канал. Сегрегация ионов металлов в областях пространства на удалении от органических молекул облегчает образование фрагментов каналов, но ограничивает область, в которой каналы могут существовать. Последнее приводит к уменьшению эффективной плотности каналов на единицу объема и снижает предельные токи, при которых происходит разрушение проводящего состояния из-за теплового нагрева. Значения E_m уменьшаются, E_c увеличиваются. Сегрегация ионов металлов вблизи органических молекул снижает эффективную подвижность ионов в пленке и затрудняет образование каналов. Значения E_m и E_c увеличиваются.

Для пленок PhSubPcBBr и PhNcLuPhPc наблюдалось оптически индуцированное резистивное переключение при освещении на длинах волн 588 и 717 нм соответственно. Перед переключением каждая пленка находилась в темновых условиях в поле постоянной напряженности $E_1 = 2E_m$ или $E_2 = 2E_c$. При подсветке наблюдалось резистивное переключение от метастабильного к непроводящему (для E_1) и от проводящего к метастабильному (для E_2) с характерными временами менее 1 мс.

Заключение. Было показано, что оптическое стимулирование резистивных переключений в пленках эффективно работает в спектральном диапазоне, отвечающем собственному поглощению молекул, формирующих пленку. Подтверждено, что, используя базы данных по численному расчету молекулярной плотности орбиталей для изолированных молекул, можно предсказать поведение метастабильного состояния в пленках в условиях внешней подсветки. В явном виде установлен характер связи реакции системы с локализацией орбиталей в молекулах.

Индуцированное внешней подсветкой перераспределение зарядов на молекулярных орбиталях может способствовать как формированию проводящих каналов, так и блокировать их образование. При локализации на периферии молекулы неравновесных отрицательных зарядов (PhNcLuPhPc, подсветка на 624 нм) переход пленки из непроводящего в метастабильное состояние облегчен и может происходить при меньшей (на порядки) величине напряженности E_m. При локализации на периферийной части молекулы неравновесных положительных зарядов (PhSubPcBBr и PhNcLuPhPc, подсветка на 588 и 771 нм соответственно) переход пленки из непроводящего состояния в метастабильное затруднен и может происходить при большей (на порядки) величине напряженности E_m.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта # 20-32-70118.

Характеризация пленок выполнена при финансовой поддержке гранта Президента в рамках научного проекта МК-1056.2020.3.

1. H. Nalwa, *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*, Academic Press, San Diego (2001).
2. C. Wang, X. Chen, F. Chen, and J. Shao, Org. Electron. **66**, 183 (2019).
3. S.P. Palto, V.V. Lazarev, A.R. Geivandov, and S.G. Yudin, JETP **133**, 183 (2021).
4. Y. Matsuo, K.Ogumi, I. Jeon, H. Wang, and T. Nakagawa, RSC Adv. **10**, 32678 (2020).
5. B. Das, M. Samanta, P. Sarkar, U.K. Ghorai, A. Mallik, and K.K. Chattopadhyay, Adv. Electron. Mater. **7**, 2001079 (2021).
6. U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, and A. Lacaita, IEEE Trans. Electron Devices. **56**, 193 (2009).
7. Q. Meng, X. He, Q. Mao, Y. Weng, J. Yang, D. Yan, and H. Zhao, Appl. Phys. Lett. **106**, 173302 (2015).
8. D. Ielmini, Semicond. Sci. Technol. **31**, 063002 (2016).
9. Ch. Pearson, L. Bowen, M.-W. Lee, A.L. Fisher, K.E. Linton, M.R. Bryce, and M.C. Petty, Appl. Phys. Lett. **102**, 213301 (2013).
10. Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, and W. Lu, Nat. Commun. **3**, 732 (2012).
11. M.-J. Song, K.-H. Kwon, and J.-G. Park, Sci. Rep. **7**, 3065 (2017).
12. J.-Y. Chen, Ch.-L. Hsin, Ch.-W. Huang, Ch.-H. Chiu, Y.-T. Huang, S.-J. Lin, W.-W. Wu, and L.-J. Chen, Nano Lett. **13**, 3671 (2013).
13. K.A. Drozdov, I.V. Krylov, V.A. Vasilik, A.D. Kosov, T.V. Dubinina, L.I. Ryabova, and D.R. Khokhlov, Semiconductors **55**, 296 (2021).
14. M.S. Kotova, K.A. Drozdov, T.V. Dubinina, E.A. Kuzmina, L.G. Tomilova, R.B. Vasiliev, A.O. Dudnik, L.I. Ryabova, and D.R. Khokhlov, Sci. Rep. **8**, 9080 (2018).
15. F. Zhou, Z. Zhou, J. Chen, T.H. Choy, J. Wang, N. Zhang, Z. Lin, Sh. Yu, J. Kang, H-S Ph. Wong, and Y. Chai, Nat. Nanotechnol. **14**, 776 (2019).
16. Y. Zhou, K.S. Yew, D.S. Ang, T. Kawashima, M.K. Bera, H.Z. Zhang, and G. Bersuker, Appl. Phys. Lett. **107**, 072107 (2015).
17. M. Bouvet and J. Simon, Chem. Phys. Lett. **172**, 299 (1990).
18. A.D. Kosov, T.V. Dubinina, N.E. Borisova, A.V. Ivanov, K.A. Drozdov, S.A. Trashin, K. De Wael, M.S. Kotova, and L.G. Tomilova, New J. Chem. **43**, 3153 (2019).
19. T.V. Dubinina, M.M. Osipova, A.V. Zasedatelev, V.I. Krasovskii, N.E. Borisova, S.A. Trashin, L.G. Tomilova, and N.S. Zefirov, Dyes Pigm. **128**, 141 (2016).
20. T.V. Dubinina, A.D. Kosov, E.F. Petrusevich, S.S. Maklakov, N.E. Borisova, L.G. Tomilova, and N.S. Zefirov, Dalton Trans. **44**, 7973 (2015).
21. M. Kasha, H. Rawls, and M. El-Bayoumi, Pure Appl. Chem. **11**, 371 (1965).
22. T. Nyokong, *Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines. Functional Phthalocyanine Molecular Materials. Structure and Bonding*, **135**, 45 Springer, Berlin, Heidelberg (2010).
23. M. Más-Montoya and R. Janssen, Adv. Funct. Mater. **27**, 1605779 (2017).
24. N. Kobayashi, T. Ishizaki, K. Ishii, and H. Konami, J. Am. Chem. Soc. **121**, 9096 (1999).
25. K. Katoh, S. Yamashita, N. Yasuda, Y. Kitagawa, B.K. Breedlove, Y. Nakazawa, and M. Yamashita, Angew. Chem. Int. Ed. **57**, 9262 (2018).
26. V. Novakova, M.P. Donzello, C. Ercolani, P. Zimcik, and P.A. Stuzhin, Coord. Chem. Rev. **361**, 1 (2018).
27. N. Ishikawa, O. Ohno, and Y. Kaizu, Chem. Phys. Lett. **180**, 51 (1991).