

PEN 薄膜阻抗转变规律研究^{*}

郭 峰 蒋益明 谢亨博 万星拱 胡敬平 李 劲[†]

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

(2004 年 5 月 31 日收到 2004 年 7 月 2 日收到修改稿)

采用真空蒸发的方法制备了 PEN 材料薄膜, 研究了不同外电路参数下薄膜的电双稳特性. 发现薄膜从高阻向低阻转变过程所需时间随电流非线性下降. 此期间薄膜阻抗也呈现非线性, 并对非线性规律作了数据拟合. 发现整个跃变过程中存在一种能量效应, 即当外加电压超过某一阈值时, 该跃迁所需的能量不变.

关键词: PEN 薄膜, 非线性阻抗, 电双稳

PACC: 7360R, 0650D

1. 引 言

自从 Potember 等人^[1,2]发现金属-有机络合物 $M\text{-TCNQ}$ ($M = \text{Ag}, \text{Cu}$) 具有电双稳特性以来, 由于这类材料在光电开关、超高密度信息存储等方面的潜在应用价值而被广泛研究^[3-8]. 随研究的深入, 不断发现其他新型电双稳材料, 如有机-有机体系 $\text{TTeC}_1\text{TTF-TCNQ}$ ^[9], MC-TCNQ 和 BBDN-TCNQ ^[10]; 单一有机材料 PAN ^[11], PAR ^[12] 和 GHA ^[13] 等. 这些材料中单一有机材料因品种繁多, 容易制备等特点而具有明显优势, 但其稳定性一直未得到很好解决. 由此我们尝试采用聚合物高分子材料进行研究, 在成膜特性、双稳特性和热稳定性等方面都得到了很好的结果, 如聚合物 PEN^[14] 薄膜. 由于在实际应用中需要了解薄膜的电特性, 以及双稳特性的控制机理来进行器件的制备和应用, 这就需要进行更深入的研究和分析.

本文采用真空蒸发的方法制备了聚合物 PEN 薄膜, 研究了不同外电路参数下薄膜的电双稳特性. 发现薄膜转变过程所需时间以及此期间薄膜阻抗呈现非线性特性, 并且在整个跃变过程中存在一种能量效应, 即当外加电压超过某一阈值时, 该跃变所需的能量基本不变.

2. 实 验

在真空度为 1×10^{-3} Pa 条件下, 采用热蒸发的方法在洁净的玻璃基板上制备 PEN 薄膜, 膜厚由石英晶体振荡仪监测, 一般控制在 100nm 左右, 所用镀膜机为北京仪器厂 DM-450A 型真空镀膜机.

为测试薄膜电双稳特性, 将样品做成一种 Al/PEN/Al 的三明治结构, 如图 1 所示. 上下 Al 电极厚度为 200nm, 形状由相应的掩膜控制, 中间为一层 PEN 薄膜, 上下电极重叠部分对应面积为 1mm^2 . 在薄膜两侧顶、底电极之间加上幅度为 10V、脉宽为 $1\mu\text{s}$ 的三角波或方波脉冲电压, 测量薄膜特性曲线, 测试用脉冲由 Hewlett-Packard 公司 HP33120A 型函数/任意波形发生器产生, $V-t$ 曲线由 HP54645A 型示波器测量.

测试电路如图 2 所示, 电路中串联的电阻为 $0-1.11\text{M}\Omega$ 连续可调, CH1 通道测量波形发生器的电压 V_1 , CH2 通道测量电阻上的电压 V_2 , 两者电压之差 ($V_1 - V_2$) 就是薄膜样品上的电压, 流过电阻 R_1 的电流 (V_2/R_1) 即为样品上电流 I . 由于示波器的内阻和样品未翻转前电阻都是 $\text{M}\Omega$ 数量级, 而实验中采用的 R_1 相对小很多, 所以不用 CH2 来测量薄膜的电压, 以免产生误差.

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10374015)、国家重点基础研究发展规划项目(批准号:2002CB613504)及上海市科学技术委员会专项基金(批准号:0259089)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jinli@fudan.edu.cn

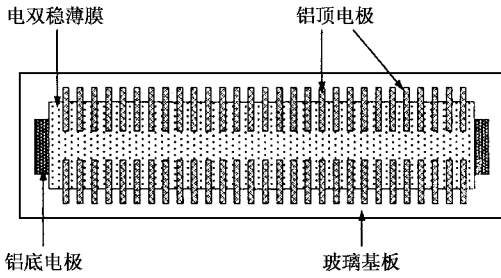


图 1 PEN 样品的三明治结构

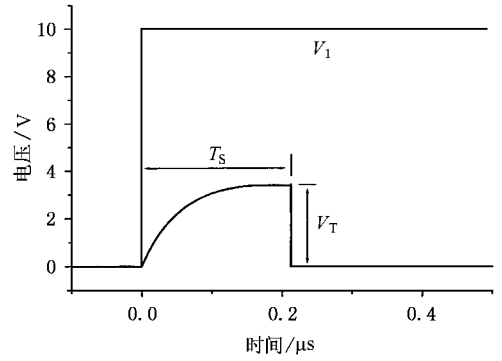


图 3 方波脉冲下阻态转变示意图

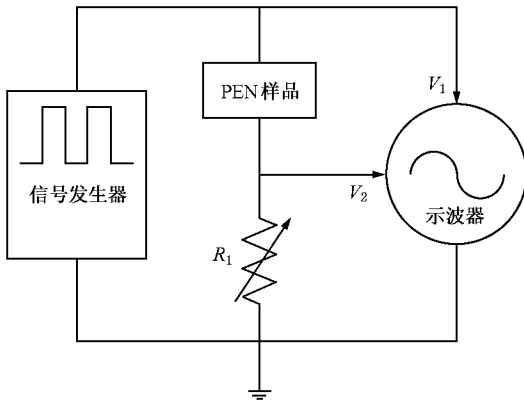


图 2 测试所用电路原理图

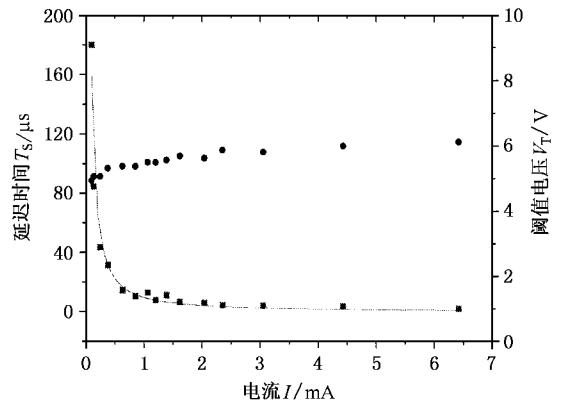


图 4 PEN 阈值电压(●) 延迟时间(■)随电流的变化及延迟时间的数据拟合

3. 结果与讨论

3.1. 阈值电压与延迟时间

在实用过程中,信号读写只能使用方波,所以本文用方波脉冲研究材料的电学性质.图 3 为得到薄膜的阻态转变示意图.薄膜上电压的建立有一个类似于电容充电的过程,当薄膜电压上升到转变电压后会保持一段时间,然后突然下降,即薄膜由高阻经历一个中间阻态后转变为低阻,这与三角波转变情况类似.把此时的转变电压记为 V_T ,延迟时间记为 T_S ,对方波下薄膜电阻转变规律进行了研究.

通过调节外串电阻值来改变电路电流,观察 PEN 中阈值电压和延迟时间随电流的变化,如图 4 所示.从图 4 不难看出,随电流的增大,阈值电压略有增加,而延迟时间却呈指数地下降.

图 4 也拟合了 PEN 的 T_S-I 曲线,得 $T_S = 9.50 \times I^{-1.22}$. Iwasa 等人^[9]也曾注意到 TTeC₁TTF-TCNQ 翻转时的延迟时间 τ 与电压的关系,他们拟合得到的关系式是 $\tau = C(V_0 - V_{th})^{-\alpha}$ ($\alpha = 1.2$).事实上, $V_0 - V_{th}$ 就是串联电阻的电压,与电路的电流成正

比,与本文的结果一致.

3.2. 非线性电阻

3.2.1. 斜波下阻抗变化

用频率为 1kHz 的三角形斜波,通过改变外串电阻值改变电路中的电流,观察 PEN 翻转过程中电压的变化,如图 5 所示.通过计算,得到 PEN 的阻抗随电流变化的 $R-I$ 曲线.图 6 对该曲线数据进行了拟合,得 $R = 8.30 \times I^{-0.85}$,与实验曲线符合很好.

3.2.2. 方波下的电压电流和非线性阻抗

方波下用两种方法分别测量了薄膜的电流电压特性.固定电阻改变电压和固定电压改变电阻.两种方法所得到的 $R-I$ 曲线基本重合,如图 7 所示,可见电路对测量结果基本没有影响,曲线反映的是薄膜本身的属性.同时,图 7 中对 PEN 非线性阻抗进行拟合,得到方波下阻抗 R 与电流 I 的幂指数关系: $R = 5.48 \times I^{-0.96}$,拟合曲线与实验数据符合良好.

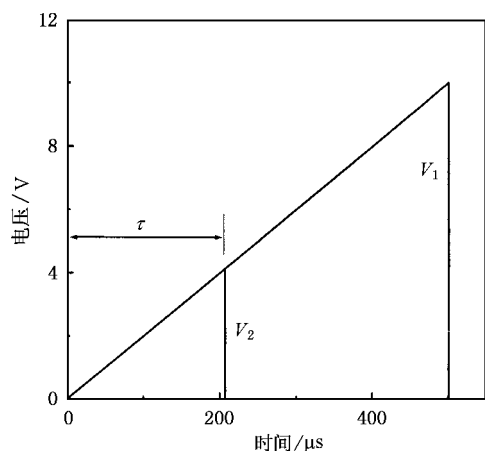


图 5 斜波脉冲下阻态转变示意图

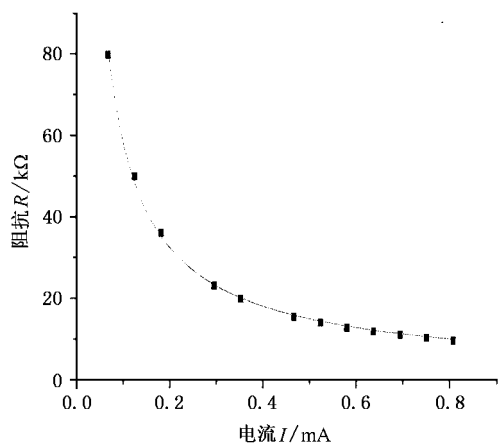


图 6 斜波下 PEN 的 R-I 曲线及拟合

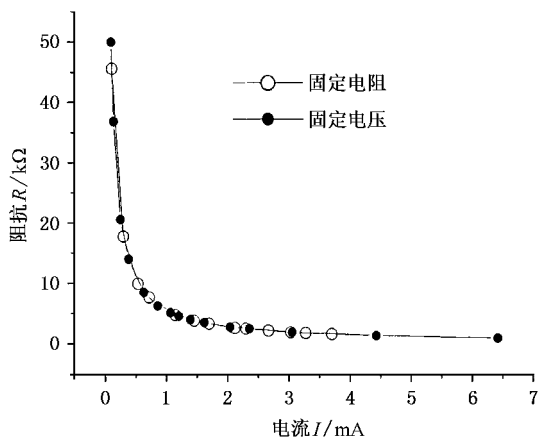


图 7 方波下 PEN 的 R-I 曲线及拟合

3.3. 能量效应

从图 4 PEN 阈值电压 V_T 、延迟时间 T_S 随电流

的变化来看,当电流 I 增大时, T_S 呈指数下降,而阈值电压 V_T 略有上升,这种此消彼长的现象使我们有兴趣研究翻转时消耗的总能量 $E_c = U_{th} I T_S$ 随电流的变化情况,并对数据进行了计算.

图 8 为 PEN 的能量随电流变化情况.结合图 4 可看出,虽然电路中电流改变,阈值电压也相应变化,但外加电压大于 5.5V 时,薄膜达到可以翻转所需的能量基本保持在 0.05—0.09 μJ ,随外加电流无大的波动,说明在适当的外加电压下,薄膜阻态转变时消耗的能量接近某一定值.

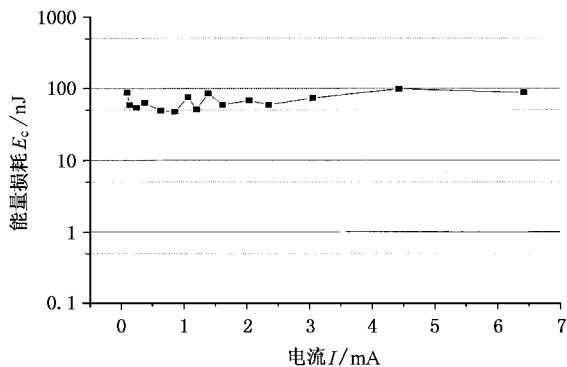


图 8 电流与能量损耗的关系

Wan 也提到过 AgTCNQ 的能量消耗与外加电压的关系^[15],当外加电压高于 4V 时,薄膜翻转所消耗的能量几乎为一个定值 0.01 μJ .

以上实验和计算结果有助于认识薄膜电双稳特性的本质规律.目前,对有机薄膜阻态转变机理的认识主要存在三种观点:1)在电极之间形成导电通道;2)电荷转移理论;3)分子或晶体结构发生变化.如果形成导电通道,就很难得到稳定的转变特性,而对于聚合物 PEN 薄膜,同样也很难用类似于 M-TCNQ 的电荷转移模型来解释.我们认为, PEN 薄膜阻态的转变是一种源于能量的体效应,其导电状态改变是由分子结构变化^[16]引起的.有机分子中常具有 π 键共轭结构,在外电场作用下,薄膜分子在电场作用下从随机的无序排列转换为 π 电子轨道重合最大的方向,这样电子的公有化程度得到提高,因此电导发生显著变化.当外加场强超过某一阈值时,所需的能量基本不随外界条件而变化,材料翻转时所消耗的能量基本上是个定值.关于双稳态转变的控制参数,文献^[15]中主要有两种观点,即电流控制观点与电压控制观点.本文的结果表明, PEN 电双稳态间的转变不是一个纯粹的电流或电压控制过程.

4. 结 论

通过改变外电路参数从而改变 PEN 聚合物材料薄膜的外加电场,研究了不同参数下薄膜的电双稳特性.发现薄膜从高阻向低阻转变过程所需时间随电流

非线性下降.此期间薄膜阻抗也呈现非线性,对非线性规律数据拟合的结果为 $T_S = 9.50 \times I^{-1.22}$ 和 $R = 5.48 \times I^{-0.96}$.通过拟合和进一步数据计算发现整个跃变过程中存在一种能量效应,即当外加电压超过某一阈值时,该跃变所需的能量接近某一定值.

- [1] Potember R S *et al* 1979 *Appl. Phys. Lett.* **34** 405
 [2] Potember R S *et al* 1982 *Appl. Phys. Lett.* **41** 548
 [3] Potember R S *et al* 1982 *Synth. Met.* **4** 371
 [4] Sato C J *et al* 1990 *Appl. Phys.* **68** 6536
 [5] Yamaguchi S *et al* 1991 *J. Vac. Sci. Technol. B* **9** 1129
 [6] Hua Z Y *et al* 1992 *Vacuum* **43** 1019
 [7] Sun S Q *et al* 1997 *Thin Solid Films* **301** 192
 [8] Long Y Z *et al* 2003 *Chin. Phys.* **12** 433
 [9] Iwasa Y *et al* 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 2111
 [10] Xu W *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2241
 [11] Chen G R *et al* 1999 *Vacuum Sci. Technol. (China)* **19** 403(in Chinese) [陈国荣等 1999 真空科学与技术 **19** 403]
 [12] Hua Z Y *et al* 2000 *Chin. J. Scient. Instr.* **21** 557(in Chinese) [华中一等 2000 仪器仪表学报 **21** 557]
 [13] Hua Z Y *et al* 2001 *Appl. Surf. Sci.* **447** 169
 [14] Jiang Y M *et al* 2004 *J. Functional Mater. Devices* **10** 347(in Chinese) [蒋益明等 2004 功能材料与器件学报 **10** 347]
 [15] Wan X G *et al* 2001 *Phys. Stat. Sol. (a)* **181** 13
 [16] Joachim C *et al* 1990 *J. Mol. Electron.* **6** 37

Study on impedance transition of PEN thin film^{*}

Guo Feng Jiang Yi-Ming Xie Heng-Bo Wan Xing-Gong Hu Jing-Ping Li Jin

(Department of Materials Science , Fudan University , Shanghai 200433 , China)

(Received 31 May 2004 ; revised manuscript received 2 July 2004)

Abstract

PEN films were prepared by vacuum deposition. Their electrical bistable properties were studied under conditions of various circuit parameters. A decrease of time needed for impedance transition with increasing circuit current was observed. The film impedance showed a nonlinear characteristics and then data fitting was done for the nonlinearity. Furthermore, an energy effect was found during the transition, i. e. when the applied voltage exceeds a threshold, the energy consumption keeps invariable.

Keywords : PEN thin film , nonlinear impedance , bistable

PACC : 7360R , 0650D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10374015), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613504), and the Foundation of Science and Technology Commission of Shanghai, China (Grant No. 0259089).