

УДК 544.72.023.26 + 539.264 + 544.6.076.326

## ОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМРИСТИВНЫЕ УСТРОЙСТВА ПЛАНАРНОЙ ИЛИ МИКРОВОЛОКНИСТОЙ АРХИТЕКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА<sup>1</sup>

Малахова Ю.Н.<sup>а,б</sup>, Коровин А.Н.<sup>а</sup>, Щербань В.В.<sup>б</sup>, Лапкин Д.А.<sup>а</sup>,  
Рогачев А.В.<sup>а</sup>, Якунин С.Н.<sup>а</sup>, Малахов С.Н.<sup>а</sup>, Чвалун С.Н.<sup>а,б</sup>, Ерохин В.В.<sup>а</sup>

*<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,  
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, Россия*

*<sup>б</sup>Московский технологический университет, институт тонких химических технологий,  
пр-т Вернадского, 86, Москва, Россия j.malakhova@mail.ru*

### Введение

Мемристивные устройства служат элементной базой для создания искусственных синапсов [1], простейших линейных перцептронов [2, 3] и, в перспективе, нейроморфных сетей, способных к обучению. Отличительная особенность мемристивных устройств – зависимость электрического сопротивления от приложенного напряжения и, соответственно, протекшего через них заряда, и способность «запоминать» сопротивление после отключения напряжения до последующего включения [4]. Аппаратная реализация мемристивного устройства с петлей гистерезиса на вольт-амперной характеристике возможна на основе полупроводниковых материалов [5], способных обратимо менять сопротивление вследствие миграции носителей заряда [6]. Органическое мемристивное устройство, созданное на основе полианилина и полиэтиленоксида, было впервые описано в работе [7]. Органические мемристивные устройства из полианилина, полиэтиленоксида, а также гибридных материалов на их основе, могут быть собраны по тонкопленочной планарной технологии [7–12], а также на основе покрытых полианилином волокнистых материалов [13, 14].

Для создания тонкопленочных мемристивных устройств на подложку с двумя электродами методом Ленгмюра-Шефера переносят пленки полианилина, наносят слой допированного ионами лития полиэтиленоксида и подключают хлорсеребряный электрод.

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты 16-33-80147 мол\_эв\_а и 15-29-01324 офи\_м) и Гранта Президента РФ (МК-5779.2015.3) с использованием оборудования ресурсных центров (ОМС, ОГМ, ЗЭМ) НИЦ «Курчатовский институт».

Функционирование устройств подобного типа обеспечивается одновременным протеканием электрохимических реакций в полианилине, на хлорсеребряном электроде, а также диффузией ионов в активном слое [8].

Недостатком планарной технологии получения мемристоров на основе ПАНИ является то, что она позволяет создавать лишь простые сети мемристоров. Переход от планарной к микроволокнистой (трехмерной) архитектуре перспективен для создания как единичных мемристивных устройств, так и стохастических нейронных сетей.

В работе было изучено структурообразование ленгмюровских пленок полианилина (различной молекулярной массы, природы растворителя и субфазы) для тонкопленочных мемристивных устройств, а также получен нетканый материал из смеси полианилин-полиэтиленоксид методом электроформования из раствора.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали полиэтиленоксид (**ПЭО**) с молекулярной массой 1 000 000 («Sigma-Aldirch»), полианилин в виде эмеральдинового основания с молекулярной массой 10 000 и 100 000 (**ПАНИ** 10k и 100k соответственно) («Sigma-Aldirch»), камфорсульфоновую кислоту (**КСК**) (99+%, «Acros Organics»), хлороформ (хч, «Компонент-реактив»).

Формирование ленгмюровских монослоев проводили на ваннах Ленгмюра Minitrough Extended и Minitrough (KSV, Финляндия) с максимальной площадью межфазной поверхности  $558 \text{ см}^2$  и  $243 \text{ см}^2$  при сжатии между подвижными барьерами со скоростью  $7.5 \text{ см}^2 \text{ мин}^{-1}$ . В качестве субфазы использовали воду, очищенную и деминерализованную с помощью Milli-Q Integral Water Purification System (Millipore, США), с удельным сопротивлением  $18.2 \text{ МОм см}$  (при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и pH 5.5 или водный раствор соляной кислоты с pH 2.0. Субфазу термостатировали при 10, 20,  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве растворителя использовали N-метилпирролидон (**НМП**) или его смесь с толуолом в соотношении 9:1. Поверхностное давление измеряли по методу Вильгельми при помощи шероховатой платиновой пластинки с точностью до  $0.1 \text{ мН м}^{-1}$ . Точку

коллапса монослоя определяли по перегибу на изотермах поверхностного давления. Стабильность площади сжатого монослоя во времени была подтверждена при поддержании постоянного значения поверхностного давления, не превышающего значение при коллапсе.

Поверхностный потенциал измеряли по методу вибрирующего электрода при помощи датчика SPOT (KSV, Финляндия) с точностью до 1 мВ. Морфология поверхности пленки ПАНИ непосредственно на поверхности воды была визуализирована при помощи брюстеровского микроскопа BAM300 (KSV, Финляндия). Оптические микрофотографии, представленные в данной работе, геометрически скорректированы с учетом наблюдения под углом Брюстера  $53.1^\circ$  и соответствуют участку межфазной поверхности  $200 \times 200$  мкм<sup>2</sup>. Структурообразование ПАНИ непосредственно в ленгмюровских пленках на поверхности субфазы было определено методом рентгеновской дифракции под скользящим углом (GIXD) с использованием источника синхротронного излучения (станция «Ленгмюр», Курчатовский источник синхротронного излучения), энергия пучка составила 14 кэВ, угол падения  $0.05^\circ$ , что составляло 75% от критического угла падения на интерфейсе воздух/вода. Рассеяние зарегистрировано, как функция от угла рассеяния в плоскости  $Q_{xy}$ .

Поверхность кремниевых подложек перед переносом пленок очищали в нагретой до  $70^\circ\text{C}$  смеси воды с 30 %-ной перекисью водорода и аммиаком в соотношении 10:2:1 в течение 10 минут. Затем подложки промывали водой и оставляли в сосуде с водой в ультразвуковой ванне в течение 10 минут. Кремниевые подложки сушили в потоке газообразного азота для быстрого удаления воды с их поверхности. Поверхность стеклянных подложек с напыленными в вакууме титановыми электродами очищали безворсовой бумажной салфеткой, смоченной хлороформом. Каждый монослой переносили на кремниевые подложки методом Ленгмюра-Шефера и сушили в потоке газообразного азота для быстрого удаления воды с поверхности. Выполняли до 80 последовательных переносов на твердые подложки.

Поверхностная морфология на твердых подложках была исследована методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) в полуконтактном режиме с использованием микроскопа Multimode 8 (Veeco, США) с контроллером Nanoscope V. Толщину покрытия определяли по перепаду высот между поверхностью пленки и подложки после механического удаления части покрытия. В качестве зонда использовали кремниевые кантилеверы RTESP (Bruker, США) с номинальной силовой константой  $40 \text{ Н м}^{-1}$  и резонансной частотой 300 кГц. Измерения проводили на воздухе при комнатной температуре.

Раствор для электроформования из чистого ПЭО готовили, растворяя 100 мг полимера в 10 мл хлороформа в течение 24 часов при перемешивании на магнитной мешалке. Для приготовления смесевых формовочных растворов 100 мг ПАНИ и 129 мг КСК растворяли в 10 мл хлороформа в течение 24 часов при перемешивании на магнитной мешалке. Далее растворы последовательно фильтровали через фильтры ПС-3 и ПС-4 для удаления не растворившихся частиц. К отфильтрованным растворам добавляли 100 мг ПЭО, после чего перемешивали на магнитной мешалке еще 24 часа.

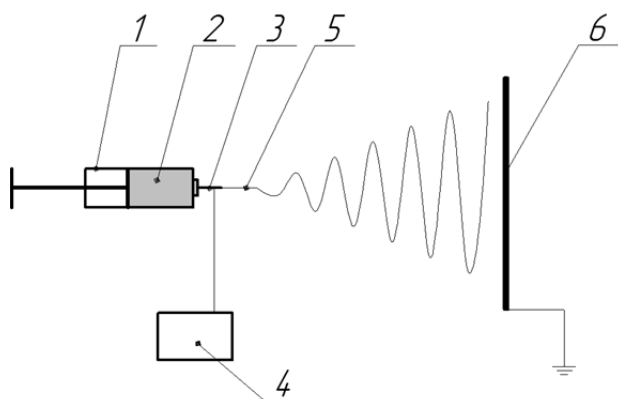


Рис. 1 – Схема установки, использованной для получения нетканых материалов: 1 – подающее устройство, 2 – раствор полимера, 3 – капилляр с тонким отверстием, 4 – источник высокого напряжения, 5 – первичная струя, 6 – приемное устройство.

Формование нетканых материалов проводили на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. . Расстояние между капилляром и приемным устройством составляло 30 см, прикладываемое напряжение – 18 кВ, скорость подачи раствора – 5 мл/ч.

Микрофотографии нетканого материала получали с использованием

растрового электронного микроскопа FEI Versa 3D. Обработку изображений и определение диаметров волокон проводили в программе ImageJ 1.49v.

ИК-спектры получали на спектрометре Thermo Scientific Nicolet iS5 с использованием НПВО-приставки iD5 ATR. Съемку проводили в области 550-4000  $\text{см}^{-1}$ .

### Результаты и их обсуждение

Технология создания тонкопленочных планарных мемристивных устройств в данной работе была аналогична изложенной в работах [7–12]. Особое внимание было уделено характеристике тонких пленок ПАНИ на жидкой субфазе и твердых подложках. Ленгмюровские пленки ПАНИ были сформированы на поверхности субфазы различной природы, причем если на поверхности воды ПАНИ находился в форме непроводящего эмеральдинового основания, то при нанесении на поверхность водного раствора соляной кислоты происходило мгновенное протонирование ПАНИ и его переход в проводящую форму эмеральдиновой соли.

Типичные изотермы поверхностного давления ( $\pi$ - $A$ ) и поверхностного потенциала ( $\Delta U$ - $A$ ) для сжатия ленгмюровских пленок ПАНИ 10к, сформированных после растекания раствора в НМП по поверхности субфазы различной природы, показаны на рис. 2 (а). Форма  $\pi$ - $A$  изотермы и значения  $\pi$  в точке перегиба (коллапса ленгмюровского слоя) согласуются с литературными данными [15, 16]. На  $\Delta U$ - $A$  изотермах наблюдается резкий скачок в узком диапазоне площадей до начала увеличения  $\pi$ , монотонный рост в области сжатия поверхностного слоя и выход на плато в точке коллапса.

Структурообразование ПАНИ 10к в ленгмюровских слоях, сформированных после растекания раствора в НМП непосредственно при сжатии на поверхности жидкости, было изучено методом GIXD (рис. 2 (б)). Дифрактограмма, полученная для слоя на поверхности воды, сопоставима с данными [17] по форме и положению рефлексов. Кристаллографическая решетка эмеральдинового основания частично соответствует ЕВ-II, наблюдаемой для порошка ПАНИ [18]. На дифрактограмме ленгмюровского слоя ПАНИ, сформированного на субфазе с рН 2.0, удалось выделить рефлексы, соответствующие межплос-

костным расстояниям 9.96, 6.10, 4.30 и 3.45 Å, характерные для кристаллографической решетки ES-I эмеральдиновой соли [18].

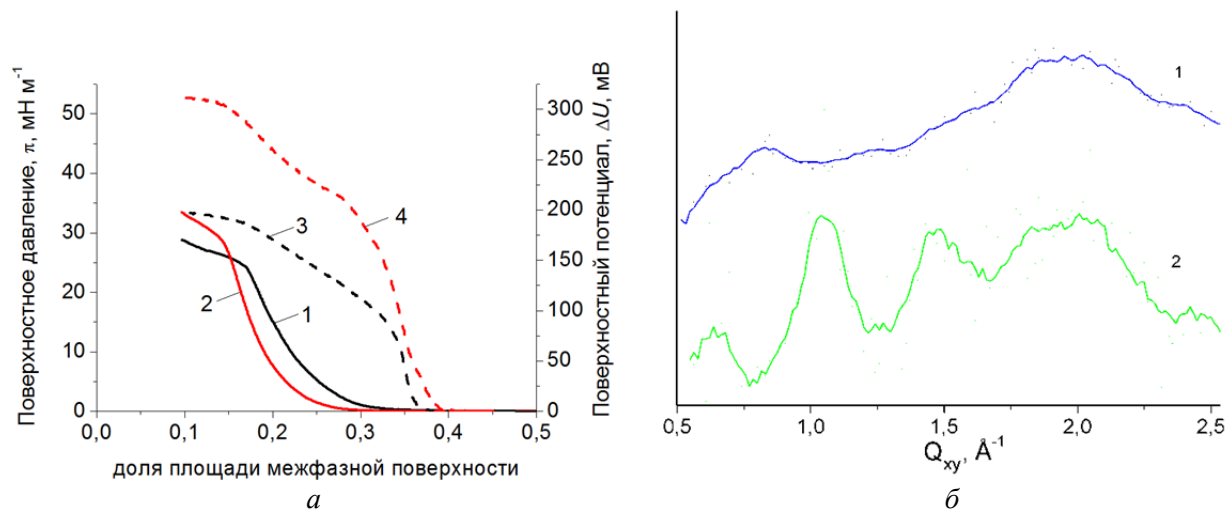


Рис. 2 –  $\pi$ - $A$  (1, 2) и  $\Delta U$ - $A$  (3, 4) изотермы сжатия ленгмюровских слоев ПАНИ 10к, сформированных после растекания раствора в НМП на поверхности воды с рН 5.5 (1, 3) или водного раствора соляной кислоты с рН 2.0 (2, 4).  $T = 20$  °С (а); GIXD-рентгенограммы ленгмюровских слоев ПАНИ 10к, сформированных после растекания раствора в НМП на поверхности воды с рН 5.5 (1) или водного раствора соляной кислоты с рН 2.0 (2) при  $\pi = 10$  мН м<sup>-1</sup>.  $T = 20$  °С (б).

Увеличение молекулярной массы незначительно влияет на стабильность ленгмюровских слоев перед коллапсом (рис. 2 (а) и 3 (а), кривые 1) и приводит к повышению максимального значения  $\Delta U$  с 195 мВ до 310 мВ (рис. 2 (а) и 3 (а), кривые 3 и 4). Формирование ленгмюровских слоев ПАНИ 100к после растекания из раствора в смеси НМП с толуолом также не отражается на их стабильности, но сопровождается понижением максимального значения  $\Delta U$  до 245 мВ (рис. 3 (а), кривые 2 и 5). При формировании аналогичного ленгмюровского слоя на водном растворе соляной кислоты наблюдалось увеличение максимального значения  $\Delta U$  до 405 мВ.

При визуализации морфологии поверхности ленгмюровского слоя ПАНИ 100к непосредственно на поверхности водного раствора соляной кислоты было обнаружено слияние островков конденсированного слоя (рис. 3 (б)) в гомогенную сплошную пленку (рис. 3 (в)) при увеличении  $\pi$ . Выраженная гетерогенная картина при  $\pi = 0$  мН м<sup>-1</sup> однозначно свидетельствует о формировании твердой конденсированной фазы в момент нанесения раствора на границу раздела жидкость-воздух.

Таким образом, коллапс ленгмюровских слоев ПАНИ происходит в интервале  $\pi$  от 24 до 33 мН м<sup>-1</sup> в зависимости от молекулярной массы, природы растворителя и субфазы. Значительное увеличение максимального значения  $\Delta U$  происходит при изменении pH субфазы.

Пленки ПАНИ 10к и 100к были перенесены с поверхности субфазы различной природы методом Ленгмюра-Шефера (ЛШ) на кремниевые и стеклянные подложки. Толщины ЛШ-пленок по перепаду высот поверхности пленки и подложки и их топография были определены методом СЗМ. При варьировании  $\pi$  ленгмюровского слоя в момент переноса от 5 до 25 мН м<sup>-1</sup> не было выявлено влияния на толщину ЛШ-пленки.

Активный слой мемристивных устройств переносили при  $\pi = 10$  мН м<sup>-1</sup>, морфология поверхности ЛШ-пленки ПАНИ 10к показана на рис. 3 (г). Толщина ЛШ-пленки ПАНИ 10к линейно растет с увеличением числа переносов и составляет, например, 150 нм для 40 слоев. Средняя толщина одного слоя ПАНИ в ЛШ-пленках составляет 3.7 и 2.5 нм при переносе ленгмюровских слоев ПАНИ, сформированных на поверхности воды из растворов в НМП и его смеси с толуолом соответственно. Для ЛШ-пленок ПАНИ, перенесенных с поверхности водного раствора соляной кислоты, характерно увеличение средней толщины одного слоя до 5 нм.

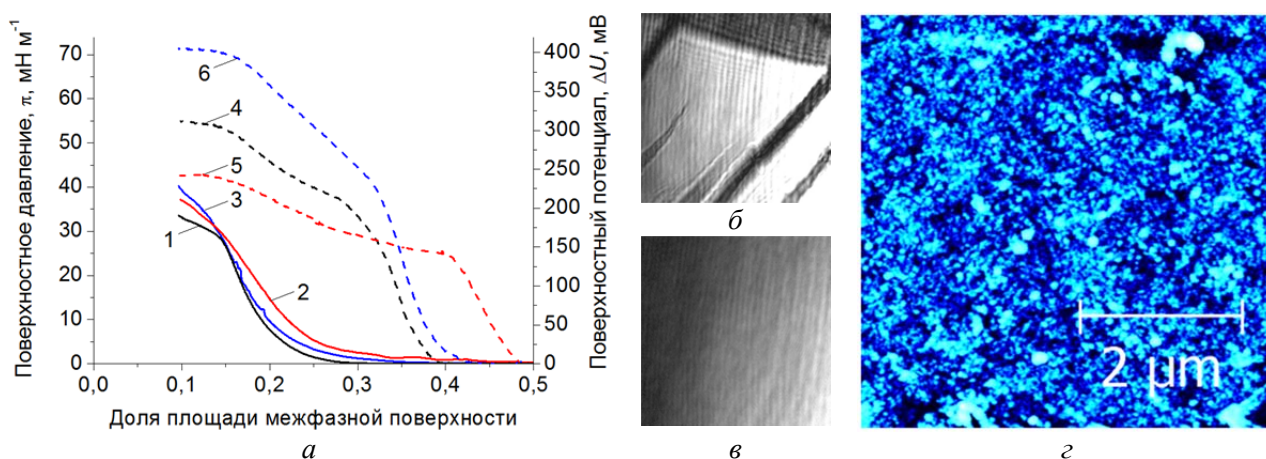


Рис. 3 –  $\pi$ -А (1–3) и  $\Delta U$ -А (4–6) изотермы сжатия ленгмюровских слоев ПАНИ 100к, сформированных после растекания раствора в НМП (1, 4) или смеси НМП с толуолом (2, 3, 5, 6) на поверхности воды с pH 5.5 (1, 2, 4, 5) или водного раствора соляной кислоты с pH 2.0 (3, 6). T = 20 °C (а); микрофотографии под углом Брюстера ленгмюровских слоев ПАНИ 100к, сформированных после растекания раствора в НМП при  $\pi = 0$  мН м<sup>-1</sup> (б),  $\pi = 10$  мН м<sup>-1</sup> (в); СЗМ-топография пленки 40 слоев ПАНИ 10к на поверхности кремниевой подложки (г).

Планарные тонкопленочные мемристоры, собранные на основе вышеописанных ЛШ-пленок, демонстрировали нелинейную вольт-амперную характеристику, времена переключения между проводящим и непроводящим состояниями порядка 100 секунд и отношение максимального и минимального сопротивлений более 50.

Для получения мемристивных устройств трехмерной архитектуры были приготовлены волокнистые материалы из смеси ПЭО-ПАНИ и чистого ПЭО методом электроформования. На рисунке приведены микрофотографии полученных волокон и гистограммы их распределения по диаметру. Как видно из микрофотографий, волокна в нетканом материале, сформованном из раствора чистого ПЭО, имеют гладкую поверхность и некруглую форму. Добавление ПАНИ в раствор приводит к формированию более круглых волокон, хотя и не лишенных некоторого количества каплеобразных утолщений. При этом распределение волокон по диаметру сужается при формировании из растворов смесей ПЭО-ПАНИ.

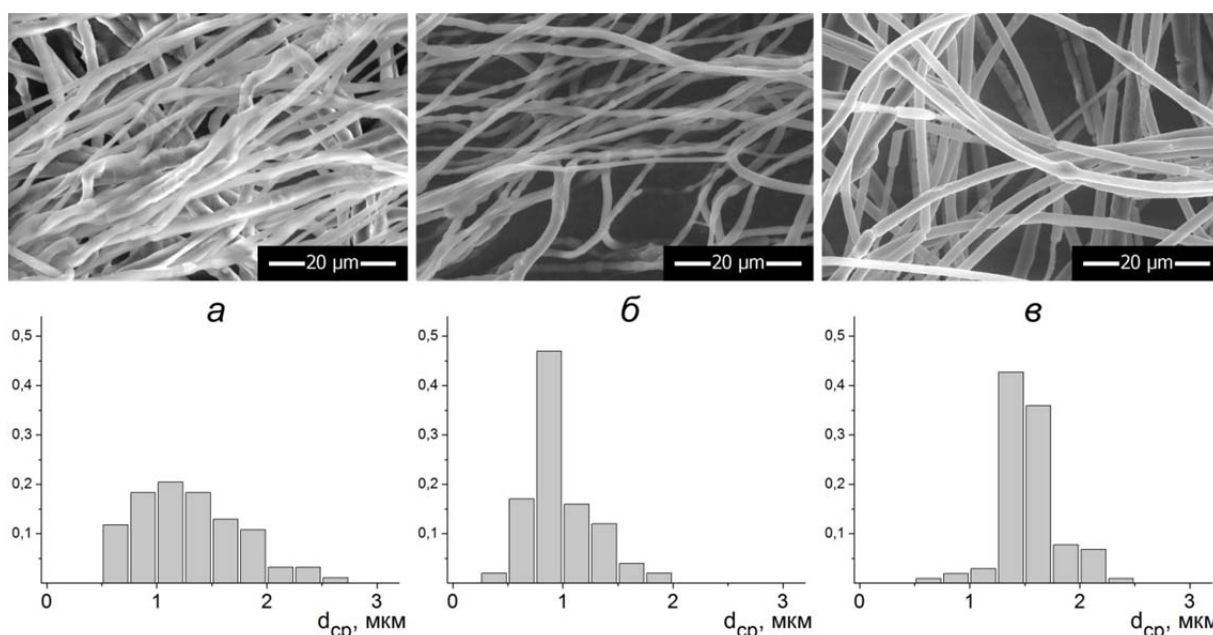


Рис. 4. Микрофотографии и гистограммы распределения волокон по диаметру для материалов из ПЭО (а), ПЭО + ПАНИ 10к (б) и ПЭО + ПАНИ 100к (в).

Средний диаметр волокон при формировании из чистого ПЭО составил 1.3 мкм, добавление ПАНИ 10к позволило получить волокна с диаметром менее 1 мкм. В то же время, введение ПАНИ 100к привело к увеличению среднего диаметра волокон до 1.5 мкм.



ИК-спектры исходного ПЭО, а также нетканых материалов представлены на рисунке. На спектрах как чистого ПЭО, так и материалов на его основе наблюдаются все характерные для данного полимера полосы [19]:

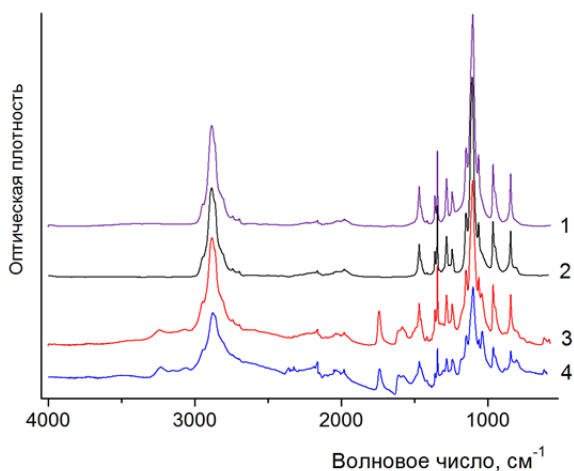


Рис. 5 – ИК-спектры исходного ПЭО (1); нетканого материала, сформованного из раствора ПЭО (2); нетканого материала, сформованного из раствора ПЭО + ПАНИ 10к (3); нетканого материала, сформованного из раствора ПЭО + ПАНИ 100к (4).

(1147, 1100 и 1061  $\text{cm}^{-1}$ ).

Кроме этого, спектры волокон, полученных из смесей ПЭО с ПАНИ/КСК, содержат полосы, характерные для ПАНИ (1607  $\text{cm}^{-1}$  и 1574  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие деформационным колебаниям хиноидных и бензоидных колец ПАНИ соответственно, а также полосы при 1378  $\text{cm}^{-1}$  и 1304  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям C=N) и КСК (1741  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания C=O группы и 1040  $\text{cm}^{-1}$  – симметричные колебания сульфогруппы).

Проводимость волокнистых материалов, полученных из смесей ПЭО с ПАНИ 10к/КСК, составляла  $10^{-3}$  См  $\text{cm}^{-1}$ , что указывает на возможность создания мемристивных устройств на их основе.

### Заключение

В работе рассмотрены различные подходы к созданию двухмерной и трехмерной архитектуры мемристивных устройств на основе ПАНИ и ПЭО. Показана возможность формирования и переноса стабильных ленгмюровских слоев ПАНИ для планарных мемристивных устройств. Получен нетканый материал для создания трехмерных нейроморфных сетей.

**Литература**

1. Jo S.H. et al. // Nano letters. – 2010. – V. 10. – P. 1297-1301.
2. Prezioso M. et al. // Nature. – 2015. – V. 521. – P. 61-64.
3. Demin V.A. et al. // Organic Electronics. – 2015. – V. 25. – P. 16-20.
4. Evans-Pughe C. // Engineering & Technology. – 2010. – V. 5. – P. 30-33.
5. Ouyang J. // Nano reviews. – 2010. – V. 1.
6. Strukov D.B. et al. // Nature. – 2008. – V. 453. – P. 80-83.
7. Erokhin V., Berzina T., Fontana M. P. // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97.– P. 064501.
8. Demin V.A. et al. // Journal Applied Physics. – 2014. – V. 116. –P. 064507.
9. Erokhin V. et al. // Colloids and Surfaces A. – 2008. – V. 321. – P. 218-221.
10. Berzina T. et al. // Materials Science and Engineering: C. – 2010. – V. 30. – P. 407-411.
11. Berzina T. S. et al // Russian Microelectronics. – 2013. – V. 42. – P. 27-32.
12. Gorshkov K., Berzina T. // BioNanoScience. – 2011. – V. 1. – P. 198-201.
13. Erokhin V. et al. // Nano-Net. – Springer Berlin Heidelberg. – 2009. – P. 210-221.
14. Erokhin V. et al. // Nano Communication Networks. – 2010. – V. 1.– P. 108-117.
15. Ram M.K., Sundaresan N.S., Malhotra B.D. // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 11580-11582.
16. Dhanabalan A. et al. // Langmuir. – 1997. – V. 13. – P. 4395-4400.
17. Cristofolini L. et al. // Langmuir. – 2009. – V. 25. – P. 12429–12434.
18. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Volume 3, Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties / Ed. by Nalva H.S. Chichester : John Wiley&Sons, 1997. – 876 p.
19. Bailey F.E., Koleske J.V. Poly(ethylene oxide). Academic Press, 1976. – 173 p.