

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20181030002

有机和杂化阻变材料与器件

陈威林^{1,2}, 高双¹, 伊晓辉¹, 尚杰¹, 刘钢¹, 李润伟¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院磁性材料与器件重点实验室, 浙江宁波 315201; 2. 中国科学院大学, 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 在大数据及物联网的时代背景下, 数字通信的爆炸性增长刺激了具有高速、高密度、非易失性特征的通用存储器的迅速发展, 也进一步展示了其优异的机械性能在可穿戴设备中的应用潜力。在下一代信息存储技术的众多候选者中, 阻变存储器具有功耗低、微缩性好、可大规模三维堆积、与 CMOS 工艺兼容等诸多优势, 可以满足高性能信息存储的关键要求。此外, 采用有机及杂化阻变材料作为存储介质构建器件, 通过分子设计及合成策略不仅可实现器件的轻量化和柔性集成, 还可以灵活地调控分子的电学特征以及器件的存储性能。在这篇综述中, 我们试图及时全面地回顾有机及杂化阻变材料与器件的最新进展, 特别关注它们在电学性能调控和柔性存储性能方面的设计原则, 同时对有机及杂化阻变材料与柔性存储器件的当前挑战及未来的发展前景进行了讨论。

关键词: 有机材料; 有机无机杂化材料; 阻变; 非易失性存储器; 柔性

中图分类号: TB34

文献标志码: A

Organic and Hybrid Resistive Switching Materials and Devices

CHEN Weilin^{1,2}, GAO Shuang¹, YI Xiaohui¹, SHANG Jie¹, LIU Gang¹, Li Runwei¹

(1. CAS Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, College of Materials Sciences and Opto-Electronic Technology, Beijing 100049, China)

Abstract: The explosive increase in digital communication of the Big Data and Internet of Thing era spurs the development of universal memory that can run at high speed with high density and nonvolatile storage capability, as well as demonstrate superior mechanical flexibility for wearable applications. Among various candidates for the next generation information storage technology,

收稿日期: 2018-10-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2017YFB0405604); 国家自然科学基金 (61704178, 61704108, 61674153, 51525103, 61504154, 11474295)

作者简介: 陈威林 (1992-), 男, 河南沈丘人, 硕士生, 主要研究方向: 二维材料的修饰及忆阻特性研究。E-mail: chenwl@nimte.ac.cn

通信联系人: 刘钢, E-mail: liug@nimte.ac.cn

resistive switching memories distinguish themselves with low power consumption, excellent down-scaling potential, large scale 3D stacking ability and CMOS-compatibility, fulfilling the key requirements for high performance data storage. Employing organic and hybrid switching media in addition allows light weight and flexible integration of molecules with tunable device performance via molecular design-cum-synthesis strategy. In this review, we try to present a timely and comprehensive review of the recent progress in organic and hybrid resistive switching materials and devices, with particular attention on their designing principle for electronic properties tuning and flexible memory performance. The current challenges posed on the development of organic and hybrid resistive switching material and flexible memory devices, together with their future perspectives, are also discussed.

Key words: organics; organic-inorganic hybrid materials; resistive switching; nonvolatile memory; flexible

大数据时代的到来见证了全球数字通信的爆炸性发展，数字通信在国防、空间应用、市场趋势分析、消费级电子产品等领域呈大规模指数式增长^[1]。“大数据+5G 通讯”引发了人们对高速、高密度、非易失性的新型“通用存储器”的强烈需求；另一方面，伴随着物联网科技的快速发展，存储器也应具有在人体皮肤复杂曲面上的自由接触能力及适应形变的机械柔性，从而应用于可穿戴甚至可植入型的个人保健及智能医疗器件领域^[2]。传统的硅基半导体器件在微缩过程中面临着数据保真度低、热失效以及超大规模应用的制造成本居高不下等难题，而且采用脆质电子元件构建的芯片系统也缺少对于柔性变形的自适应能力。因此，对于学术界和工业界来说，利用新材料并在全新机制上设计、构建新一代信息存储器件是满足未来微电子学发展的必要任务。

自 20 世纪 60 年代以来，晶体管尺寸的微缩一直遵循摩尔定律的预测。进入 21 世纪以后，又诞生了 4 种被“国际半导体技术发展路线图（ITRS）”认定为下一代信息存储科技有力候选者的新型存储器，即：磁随机存储器（MRAM）、相变随机存储器（PcRAM）、铁电随机存储器（FeRAM）和阻变随机存储器（RRAM）^[3]。尤其是具有电极/绝缘层/电极简单三明治结构的阻变存储器（如图 1(a)），由于其电极和存储介质选材的多样性和丰富的潜在转变机制，在柔性应用方面脱颖而出^[4-8]。通过绝缘介质的局部、界面或整体在组成、构象及带电状态等方面的改变，阻变存储器（RRAM）的伏安特性往往呈现一次写入多次读取特性（WORM，如图 1(b)）、单极性回滞（如图 1(c)）以及双极性回滞（如图 1(d)），从而可以利用器件电阻的双稳态变化实现二进制信息的编码和存储。区别于晶体管的三端结构，两端式器件具有缩小尺寸到 10 nm 以下的优异微型化潜力，其可通过二维交叉阵列和三维堆叠结构获得更高的存储密度。阻变存储器的阻值转变所需时间通常仅为几个纳秒，保证了信息的快速读写与擦除，加上亚皮焦耳量级的低能耗、超过万亿次循环的耐久度及超过十年的非易失性信息存储能力，阻变存储器被认为是下一代的“通用处理器”的潜在候选者。除去过去一段时间所广泛研究的双稳态电学性能以外，最近人们发现还可以对阻变存储器的电阻或电导状态进行连续调控以实现神经突触生理活动的模拟或存算一体操作，从而将其应用进一步拓展到忆阻器的领域^[9-12]（如图 1(e)）。这种更加广泛的阻变存储器概念被视为构建神经形态计算架构的“明日之星”，对于解决长期限制当代计算机运算性能的冯·诺依曼瓶问题具有重要的意义。

自从 20 世纪 60 年代在非晶氧化物中首次观测到阻变特性以来，经过全世界科学家的不懈努力，迄今已在众多有机、无机、有机-无机杂化材料中发现了阻变特性^[5,8]，其中无机阻变材料主要包括氧化物、氮化物、硒化物等。与金属氧化物、硫系化物、非晶硅和其

他无机物相比, 有机和杂化材料可通过基于分子设计和合成策略的原子工程精细调节其电子特性。此外, 质轻、可在多种基底上通过溶液法加工的低成本特性以及碳骨架的本征柔性赋予了有机材料在柔性电子方面的巨大应用潜力。迄今为止, 人们已经对有机和杂化信息存储材料和器件的设计、合成和应用进行了广泛的研究。在这篇综述中, 我们试图及时全面地回顾具有阻变特性的有机小分子、聚合物、生物物质、氧化石墨烯、金属有机骨架以及钙钛矿等有机和有机-无机杂化材料在制备工艺、阻变性能与机理研究等方面的最新进展, 这些材料在高性能的柔性存储及忆阻器方面的发展激起了众多材料学家和化学家的科研兴趣。

1 柔性阻变存储器的设计原则

对于可穿戴及可植入的电子设备来说, 形变条件下的机械柔性和电学稳定性是器件性能的基本需求。具有电极/绝缘层/电极三明治结构的阻变存储器(如图 1(a)), 其电极和绝缘层在经受弯曲、拉伸甚至扭转时, 应保持形貌完整和导电/转变特性稳定。虽然脆性导电金属氧化物如氧化铟锡(ITO)、氧化氟锡(FTO)、铝-锌氧化物(AZO)等被用作光电器件中的透明电极, 但更广泛使用的金属、碳材料(如碳纳米管和石墨烯薄膜)及一些导电聚合物如聚乙撑二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)通常表现出一定程度的机械柔性, 因此在本综述中未涉及关于柔性电极材料的详细讨论。在弯曲环境下, 考虑到在整个样品面外方向的应力传递, 阻变层应尽可能薄以保持应力在样品上的分布小且均匀, 并应与柔性基底如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)以及聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(Ecoflex)等具有相似的杨氏模量, 从而避免器件发生分层的隐患。除了具有结构柔韧性外, 分子尺度的本征柔韧性将是器件在拉伸和扭曲的情况下维持机械和电学性能稳定性的额外因素^[13]。如果将全部条件考虑在内的话, 有机和有机-无机杂化薄膜因具有可调节的电学性能、易于溶液法加工和优异的机械柔性和耐久性的特点, 被认为是未来分子级存储应用的首选材料。

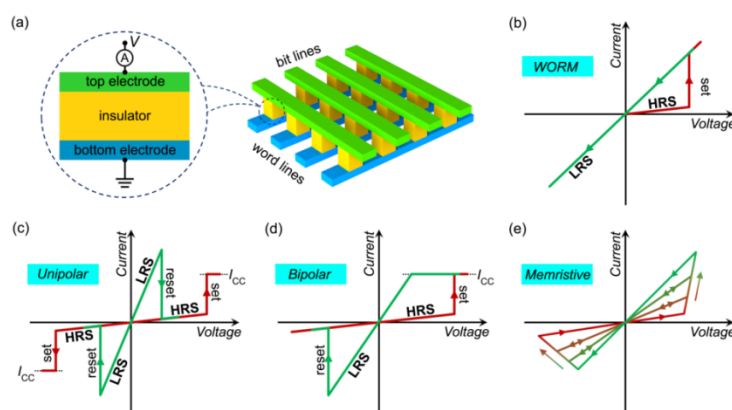


图1 非易失性阻变存储器的结构示意图和各种伏安特性 (I - V) 曲线, 其中 I_{cc} 表示在 Set 过程中为防止器件永久击穿而预先设置的限制电流

Fig.1 Schematic device structure and various current-voltage (I - V) characteristics of nonvolatile resistive switching memories, where I_{cc} denotes the compliance current during set process to prevent the device from permanent breakdown

单分子或分子团簇均能传导和转变电流。与传统的硅基器件以存储的电荷量来编码 0 和 1 不同, 有机和杂化阻变存储器采用全新的机理记录信息, 例如: 在外部电场作用下, 通过器件高、低阻态的差异来存储数据^[5]。由于电导率是载流子浓度和迁移率的乘积, 二者任一改变或同时改变均能导致器件电导率发生变化。在有机和杂化器件中, 科学家们已

经提出并证实了许多本征及非本征的阻变机理，主要分为这几个方面：热化学反应^[14-16]、离子迁移^[17-21]、电荷俘获与释放^[22-23]、电荷转移^[24-26]、电化学氧化还原反应^[11,27-29]和构象改变^[30-31]。其中，热化学反应主要受焦耳热的影响，而其他机理主要是由电场影响引起的。通过先进的原位光谱和显微分析^[17,21]、理论分子模拟^[25-26]等得到对每种机理中结构与性能关系的深层次理解，对于合理设计阻变材料和优化器件整体性能是十分重要的。

在设计合成可应用于柔性阻变存储器的有机、有机-无机杂化材料时，应该留意可能的转变机制并着重选择阻变层的官能团。在此之前，科学家的注意力主要集中在提高有机及杂化材料的电学性能方面，最近几年才开始努力使材料兼具良好的机械性能^[13]。在接下来的部分，我们将全面总结讨论小分子、聚合物、生物材料、氧化石墨烯、有机-无机杂化材料在柔性阻变器件方面的最新研究进展。

2 有机小分子阻变材料

由于具有成本低、质量轻、易于纯化和结构清晰的优点，有机小分子一直是过去 20 年里阻变存储器应用中的重要研究课题^[5,32]。最初的器件主要是由加州大学洛杉矶分校的 Yang 等^[33-34]通过热蒸发的手段构建的铝/小分子/金属纳米簇/小分子/铝等五层结构，所使用的商用半导体小分子包括 2-氨基-4,5-咪唑二甲腈 (AIDCN)、8-羟基喹啉铝 (Alq3)、*N,N'*-二(1-萘基)-*N,N'*-二苯基-联苯 (NPB) 以及并五苯等^[33-39]，而金属纳米簇主要包括 Al、Ag、Mg、Cr 和 Ni 等^[36,38]。当前，这类小分子器件已经展现出如开关比超过 10^4 、转变时间小于 10 ns、循环次数超过 10^6 、以及信息保存时间超过 10^5 s 等诸多优异的阻变性能^[34,36]，但由于金属纳米团簇的沉积过程难以控制，极大增加了器件制备的难度。另一方面，器件的阻变特性对于金属纳米团簇或作为电荷输运介质的有机小分子的类型并不敏感^[38]，这降低了阻变的可调性并因此限制了器件的应用范围。因此，人们更多地开始关注具有本征阻变性能的有机小分子，期望通过合理的分子设计调控器件性能，并通过理论模拟更好地理解阻变机制。

通常，有机小分子的本征阻变性能依赖于给体-受体结构的协同作用，具有给电子能力的给体基团包括三苯胺(TPA)、甲氧基、二乙氨基、噻吩等，而具有缺电子或吸电子特性的受体基团包括咪唑-[4,5-*b*]苯噻(BIP)、苯并[*c*][1,2,5]噻二唑、1, 8-邻苯二甲酰亚胺、1,3,4-噁二唑、硝基、磺等^[26,40-42]。在外部电场作用下，给体-受体体系将发生电荷转移，导通小分子薄膜中的导电沟道，从而将器件从高阻态切换到低阻态；在反向电场作用下，激发态可以是永久的或可逆的，分别对应于 WORM 和可重写的阻变行为。这种转变特性对于给体/受体基团的数量非常敏感。例如南洋理工大学的 Zhang 等^[40-42]报道了一系列具有不同 TPA/BIP 比率的阻变小分子：利用 1,4-双((三异丙基甲硅烷基)乙炔基)-2,3-二氨基吩嗪和 4-(二苯基氨基)苯甲醛通过一步缩聚反应合成的 TPA-BIP 分子，由于给体-受体基团发生单步电荷转移，因而显示典型的两级-双极型阻变特性(图 2(b))^[40]；作为对比，通过 1,4 双[(三异丙基甲硅烷基)乙炔基]-2,3-二氨基吩嗪和 4,4'-双(*N,N'*-二苯基氨基)苯偶酰缩合而成的具有两个给体基团的 2TPA-BIP 具有两步电荷转移的特性和明显的三级-双极型阻变行为(图 2(a)与 2(d))^[41]；然而，通过添加一个或多个受体基团，如利用 1,4 双[(三异丙基甲硅烷基)乙炔基]-2,3-二氨基吩嗪与 4,4'-二甲酰基三苯胺间的一步缩聚反应合成的 TPA-2BIP(图 2(c))，却未发现阻变特性发生明显变化^[42]。分子模拟表明这可能是由于两个相同的受体基团中只有一个具有活性所造成的。

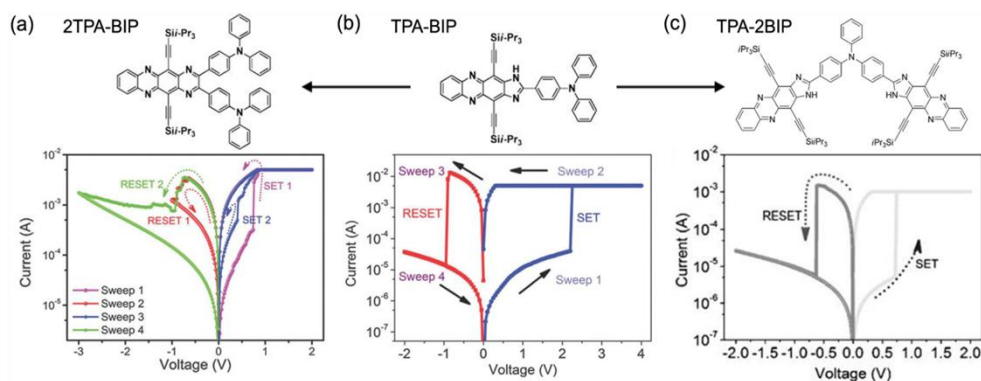


图2 (a) 2TPA-BIP^[41]; (b) TPA-BIP^[40]; (c) TPA-2BIP^[42]等有机小分子阻变材料的化学结构和 I - V 特性

Fig.2 Chemical structures and I - V characteristics of (a) 2TPA-BIP^[41]; (b) TPA-BIP^[40] and (c) TPA-2BIP^[42]

为了进一步提高基于给体-受体体系的小分子存储器的存储密度, 苏州大学的 Lu 教授提出了采用多种受体基团的共同作用来实现多级阻变行为的思路^[26,43-47]。例如, 利用 p,p' -二羧基二苯基砜的一个三步反应合成的 (p,p' -双 (2-芳基-1,3,4-恶二唑-5-基)) 二苯砜 (OZA-SO) 具有两种受体基团 (即 3,4-恶二唑与砜), 该分子显示出三态 WORM 阻变特性 (如图 3a)^[43]; 更引人注意是, 在具有三种受体基团的 NONIBTDT 中, 已经成功地观察到四态 WORM 阻变特性 (如图 3(b)); NONIBTDT 是利用噻吩、苯并[c][1,2,5]噻二唑 (BTD)、1,8-na 邻苯二甲酰亚胺 (NI) 和硝基 (NO) 合成的, 这其中只有噻吩是给体, 其他三种成分均为受体^[26]。基于理论模拟, 这些现象归因于具有不同吸电子能力的受体基团对于电子的顺序俘获。例如, NONIBTDT 的四级阻变特性是由于噻吩中的电子被 BTD、NI、NO 相继俘获的结果 (如图 3(c))^[26]。与通常的双稳态伏安特性相比, 三态和四态阻变特性可以指数式增加器件的存储能力, 从 2^n 到 3^n 和 4^n , 这对处于信息爆炸的大数据时代是十分重要的。

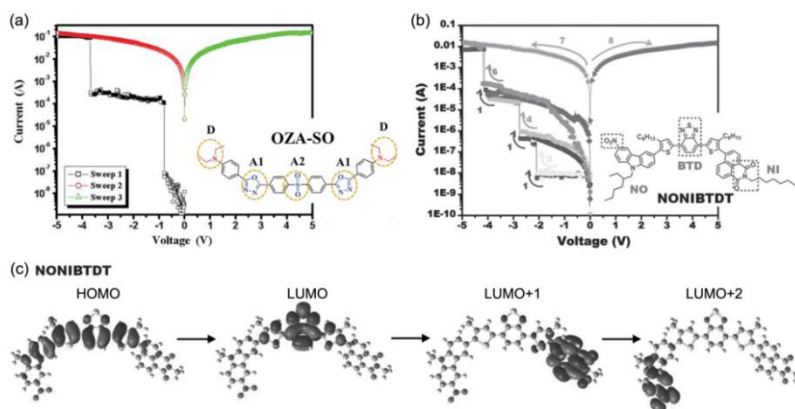


图3 (a) OZA-SO^[43]、(b) NONIBTDT^[26]的化学结构及 I - V 特性; (c) NONIBTDT 的 HOMO 及 LUMO 能级^[26]

Fig.3 Chemical structures and I - V characteristics of (a) OZA-SO^[43] and (b) NONIBTDT^[26]; (c) HOMO and LUMO levels of NONIBTDT^[26]

除了改变给体/受体基团的数量和类型外, 还可以通过单原子取代^[48]、端基取代^[47]、分子平面性和长度设计^[45,49]、烷基链长度调整^[50]、供受体间的接枝修饰^[51-52]等方法对有机小分子的阻变特性进行有效调节。另一方面, 分子平面性^[45]、分子长度^[49]或烷基链长度^[50]的增加通常可以导致小分子更加有序、紧凑地堆叠, 这有利于相邻分子间载流子的运输, 从而有助于降低工作电压或将器件性能从无阻变特性或双稳态 WORM 升级到三态 WORM 特性。类似的, 也可以通过改变给受体间连接基团的类型促进形成更加有序分子

堆积和结晶取向,从而改变分子的阻变特性^[52]。此外,人们发现供体和受体之间的连接基团的变化也能够改变整个分子链的电子云密度分布,从而改变分子的阻变特性,如从易失性转变到非易失性^[51]。

最近, Lu 等^[50]进一步探索了小分子阻变存储器的柔性应用潜力,他们在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 上采用热蒸发沉积了 Al/BAzoAN/Al 结构器件,如图 4(a)所示。他们详细测试了该器件在不同弯曲半径下的阻变特性 (如图 4(b)), 在最小弯曲半径为 6.5 mm 时,器件经过 500 次弯曲循环后性能仍然可以保持稳定 (如图 4(c)); 然而,进一步将弯曲半径减小到 5.6 mm 时,由于 BAzoAN 膜中产生裂缝而使器件失效。在弯曲半径为 6.5 mm 的极限弯曲条件下,在 -1 V 的读取电压下,器件的三种阻态保持不变并可保持高达 3 h 以上 (如图 4(d)), 这些结果证明了小分子存储器在柔性应用上的巨大潜力。

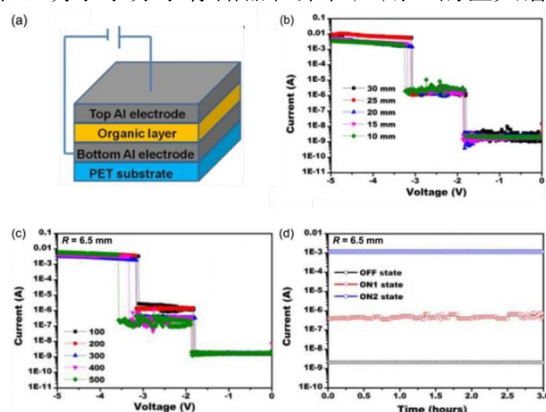


图4 基于 BAzoAN 小分子的阻变器件性能测试: (a) 器件结构示意图; (b) 弯曲性能; (c) 弯曲耐久性; (d) 保持特性^[50]

Fig.4 (a) Schematic illustration of the device; (b) bending performance; (c) bending endurance and (d) retention property of the BAzoAN memory device^[50]

尽管科学家已经设计并合成了数十种用于阻变器件甚至柔性存储器件的有机小分子,但值得一提的是目前所报道的小分子通常呈现 WORM 型的阻变特性。尽管通过分子设计实现了稳定的两态、三态甚至四态电阻转变行为,但由于其阻变行为不可重写的缺点,导致器件的应用范围非常有限。因此,需要开发具有本征可重写阻变特性的有机小分子材料。新加坡国立大学的 Venkatesan 等^[53]在最近的研究中取得了新的突破。他们利用 NH_4PF_6 对钌系化合物的高氯酸盐进行双重分解反应制备了一系列具有三个双齿配体的 $[\text{Ru}(\text{L})_3](\text{PF}_6)_2$ 化合物 ($\text{L} = 2$ (苯基偶氮) 吡啶, 每个双齿配体一个偶氮 ($\text{N}=\text{N}$) 官能团) (如图 5(a)), 器件结构如图 5(b)所示,并在其中观察到了极限耐久度超过 10^{12} 的可重写双极型阻变特性 (如图 5(c)), 开关比超过 10^5 , 保持时间超过 10^4 s (如图 5(d)与 5(f))。原位拉曼光谱、紫外-可见光谱以及电化学谱图和量子化学计算等分析表明器件的开关状态由配体分子的氧化还原状态决定,而对离子的存在使得体系的 $I-V$ 特性呈现明显的回滞现象。由于配体的选择多种多样而 Ru 中心离子也可有其他过渡金属所取代,因此此类基于金属配体有机小分子的阻变材料具有广阔的应用前景。另一方面,这一类小分子薄膜往往通过复杂的真空热蒸发沉积而成且沉积过程中小分子容易结晶,阻碍了其直接应用于柔性存储器,需要在未来的工作中深入考虑。

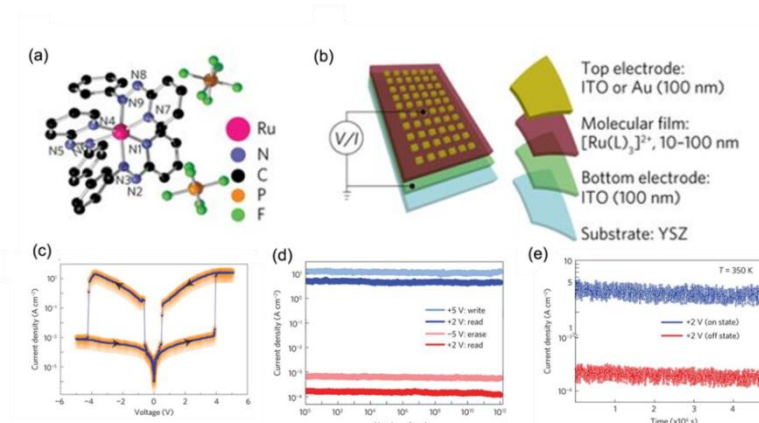


图5 mer-[Ru(L)₃](PF₆)₂ 材料的 (a) 分子结构; (b) 器件结构示意图; (c) *I-V* 特性; (d) 循环耐久性; (e) 保持特性^[53]

Fig.5 (a) Molecule structure; (b) Schematic illustration of the device and (c) *I-V* characteristic; (d) switching endurance; (e) retention property of mer-[Ru(L)₃](PF₆)₂^[53]

3 聚合物阻变材料

与小分子相比, 聚合物具有更高的本征柔韧性和易于溶液加工的特性, 因而在阻变存储器的应用中具有更多的优势。尤其是后者可在空气环境中通过蘸笔法、刮片法、滴涂、喷涂、旋涂、辊涂、喷墨打印等低成本溶液加工方法沉积成膜, 极大地降低了制造成本^[4,6,7]。迄今为止, 科学家们已经在单组分电活性聚合物、聚合物共混物、聚合物-小分子混合物、聚合物-纳米颗粒或聚合物-无机化合物混合物等材料中观测到阻变存储特性。

3.1 单组分聚合物

能够在单个高分子链内呈现阻变特性并具有良好的化学、机械和形貌特性的聚合物材料是柔性存储器件的有力候选者。过去的十五年里人们一直致力于设计合成具有单一组分的聚合物存储材料, 相关工作也在一些综述中得到了全面的总结^[4-7,54]。在本节中, 我们将仅回顾过去 5-6 年的最新进展。由于具有电荷转移特性的给体-受体型聚合物是实现有机阻变存储器的有效途径, 因此本文将重点介绍这一部分内容。迄今为止, 人们已经报道了大量具有阻变特性的电荷给体-受体型共轭和非共轭聚合物。其中, 给体和受体基团有些是连接在聚合物主链上, 有些悬挂在大分子链的末端, 有些则作为聚合物的侧链基团^[25,55-63]。通过调节聚合物分子中给体-受体基团推拉电子能力的强弱、负载率及空间位置, 可实现从易失性到非易失性的多种阻变特性。

聚氮杂萘 (PAM) 材料是一类主链中含有亚胺基团 (C=N) 的共轭聚 (希夫碱) 材料, 通常具有优异的热稳定性、力学性能、金属螯合能力和分子掺杂调控的电学性质。Pan 等^[25]成功合成了两种含有三苯胺 (TPA)、噁二唑 (OXD) 和 3,3'-二硝基二苯砜 (NPS) 基团的 D-A 型 PAM 衍生物 (如图 6(a))。当夹在两个铂电极之间时, 以三苯胺作为电子给体、噁二唑作为受体的 PAM-1 器件展现出可重写的双极性阻变特性 (如图 6(b)), 而以噁二唑为给体、3,3'-二硝基二苯砜为受体的 PAM-2 仅表现出 WORM 阻变特性 (如图 6(c))。理论模拟表明, PAM-1 中 OXD 受体基团适度的吸电子能力使得电子在 TPA-OXD 间的转移作用是可逆的, 因此在 PAM-1 中观测到可重写的存储特性; 而由于 PAM-2 中的 NPS 受体基团具有较强的吸电子能力, 因此 OXD-NPS 间的电子转移是不可逆的, 导致器件表现出 WORM 特性 (如图 6(d))。另一方面, 超支化聚合物通常具有独特的三维结构、良好的溶解性、低熔点和低黏稠度、优越的理化特性。Zhang 等^[56]合成了含有三苯胺基团的超支化 PAM (PAM-3, 如图 6(e)) 并将其作为 Ta/PAM-3/Pt 阻变存储器的功能层, 如图 6(f)所示, 超支化 PAM 器件具有高度均匀的高低阻态分布, 这与直线型 PAM 不稳定的阻变特性

是截然不同的（如图 6(g)）。为了进一步提高有机阻变器件的热稳定性，Zhang 等^[56]使用氯化铁作为氧化剂，将三苯胺分子直接氧化聚合成聚（三苯胺）（PTPA），器件结构如图 6(h)所示。由于三苯胺基团中 N 原子的未成对电子容易被移走而形成一个稳定的阳离子导电通道，因此器件表现出优异的非易失性双稳态电阻转变特性，保持时间超过 8×10^3 s，开关比为 5×10^8 ，工作温度范围宽至 30~390 K。

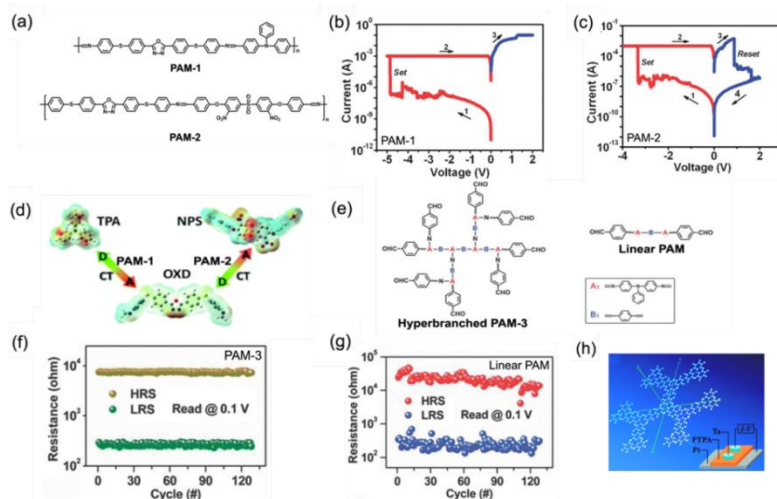


图6 PAM-1 与 PAM-2 (a) 的化学结构；(b, c) I - V 特性；(d) 电荷转移机制^[25]；超支化 PAM-3 及线型 PAM 的(e)化学结构；(f, g) 循环特性；(h) PTPA 器件的结构示意图^[56]

Fig.6 (a) Chemical structures; (b,c) I - V characteristics and (d) Charge transfer directions of PAM-1, PAM-2^[25]; (e) Chemical structures and (f,g) switching endurance of hyperbranched PAM-3 and linear PAM^[85]; (h) schematic illustration of the PTPA device^[56]

电荷给体-受体结构单元除了在共轭主链中以外，还可置于聚合物主链或侧基的末端。例如，台湾大学的 Chen 等^[55]在聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）基板上，制备了一种包含单层给体-受体共轭聚合物的柔性双极性阻变存储器（如图 7(a)）。其中，作为活性层存储材料的 PFT-PI 以主链中的芴和噻吩作为给体、侧链中的菲并[9,10-d]-咪唑作为受体。测试结果显示，Al/PFT-PI/Al/PEN 器件在平坦状态和曲率半径达 5mm 的弯曲状态下，均展现出稳定的双极性阻变特性，信息保存时间超过 10^4 s，开关比达 10^4 （如图 7(b)、7(c)）。此外，金属络合物也可添加到共轭聚合物的侧链中用于阻变存储器的应用。南京邮电大学的 Huang 等^[57,58]合成了一系列具有不同主链而侧基中含有 Pt (II) 配合物或 Ir (II) 配合物的共轭聚合物，器件结构如图 7(d)所示。由于金属络合物具有的优异电子亲和力和氧化还原可逆性，所制备的器件均表现出较高的开关比和优异的时间保持特性。此外，通过改变聚合物主链的化学结构也可调节器件的工作电压及开关比^[59]。例如，人们通过 Sonogashira 偶联反应设计合成了主链中含有三苯胺、咔唑或噻吩基团（PFcFE1-PFcFE4）、侧链中含有二茂铁基团的 4 种新型共轭聚合物（如图 7(e)）。以此 4 种聚合物作为阻变层制备 Al/polymer/ITO 三明治结构器件时，PFcFE1、PFcFE2、PFcFE3 均表现出可重写的双稳定特性，但 3 种材料具有不同的阈值电压和开关比。相对应地，在 PFcFE4 中仅观测到 WORM 特性。

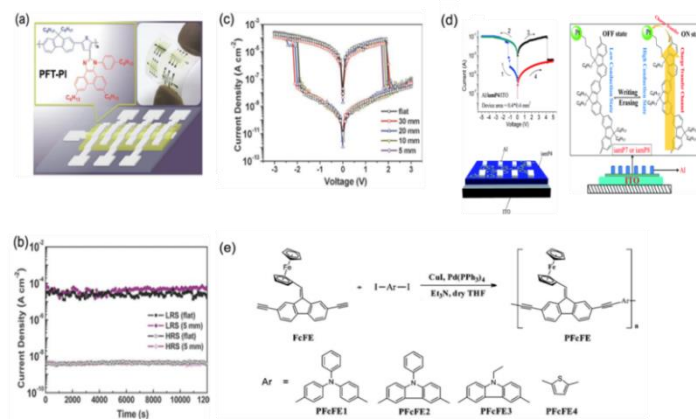


图7 PFT-PI 的 (a) 化学结构; (b) PFT-PI 的保持特性和 (c) I - V 特性^[55]; (d) 器件结构、机理示意图^[57,58]; (e) PFCFE1-PFCFE4 的合成过程^[59]

Fig.7 Chemical structure; (b) retention property and (c) I - V characteristic of PFT-PI^[55]; (d) schematics of the memory device^[57,58]; (e) Synthesis procedures of PFCFE1-PFCFE4^[59]

与具有刚性骨架的共轭聚合物相比,非共轭聚合物通常具有环境稳定性和机械柔韧性的优点。在非共轭聚合物中采用 D-A 型结构,也能得到可拉伸的阻变存储器。例如,Chen 等^[62] 开发了一系列含有给电子结构的聚[2,7-(9,9-二己基芴)](PF)棒和吸电子结构的聚(pendentisindigo)(Piso)线圈的棒-线型二嵌段共聚物 PF₁₄-b-Piso_n (如图 8(a))。当 $n = 10$ 时,共聚物在 40% 的拉伸应变下表现出易失性阈值转变行为 (如图 8(b)); 作为对比,当 $n = 60$ 时,在相同的拉伸应变下,共聚物显示出开关比高达 10^5 的 WORM 阻变特性 (如图 8(c))。最近,该课题组报道了一种新型的碳水化合物-嵌段-聚异戊二烯 (MH-b-PI_n, 图 8(d)) 聚合物阻变材料,利用低聚糖上羟基的捕获电子特性及聚酰亚胺优异的可拉伸性,以这种材料为介质制备的器件即使在 100% 应变下也能表现出易失性电阻转变特性^[63]。通过增加柔性聚酰亚胺组分的含量可以有效地改善所制备的 MH-b-PI_n 薄膜的柔韧性, MH-b-PI_{12.6k} 薄膜在 100% 的应变下也未观测到明显的裂纹。因此,在 PDMS 基板上所制备的 Al/MH-b-PI_{12.6k}/CNTs 存储器具有高度的可拉伸性,在 0~100% 应变、 V_{set} 为 -2V 时,表现出达 10^6 的开关比 (如图 8(e))。

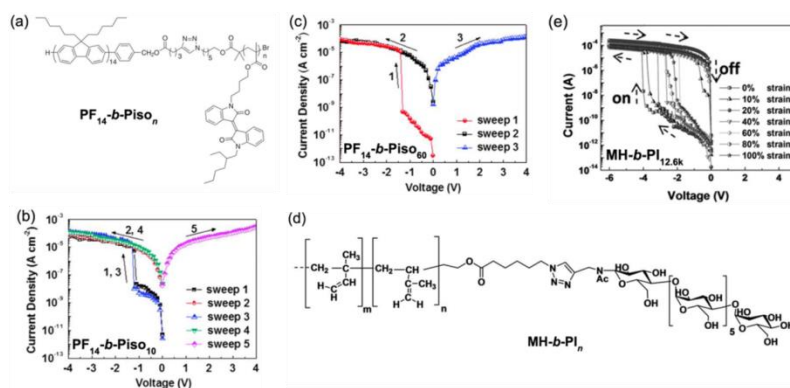


图8 (a) PF₁₄-b-Piso_n 的化学结构式; (b) PF₁₄-b-Piso₁₀ 的 I - V 特性; (c) PF₁₄-b-Piso₆₀ 在 40% 的拉伸应变并经历 200 次拉伸/恢复循环后的 I - V 特性^[62]; (d) MH-b-PI_n 的化学结构式; (e) 在 0~100% 的拉伸应变时 MH-b-PI_{12.6k} 的 I - V 特性^[63]

Fig.8 (a) Chemical structure of PF₁₄-b-Piso_n; I - V characteristics of (b) PF₁₄-b-Piso₁₀ and (c) PF₁₄-b-Piso₆₀ under 40% tensile strain after 200 stretch/release cycles^[62]; (d) Chemical structure of MH-b-PI_n; (e) I - V characteristic of MH-b-PI_{12.6k} under 0~100% tensile strain^[63]

除了设计含有 D-A 结构的电活性聚合物外, 采用单组分的绝缘层作为信息存储介质、通过形成局域导电细丝诱导阻变效应是另一种构建阻变存储器的可靠方法。其中, 可以通过聚合物的局部热裂解产生富碳导电细丝^[14-16]。例如, Lee 等^[16]最近在以 PET 为基底、以化学气相沉积 (iCVD) 工艺沉积制备的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (pEGDMA) 为电阻转变层的 Cu/pEGDMA/ITO 器件中, 通过透射电子显微镜 (TEM) 直接在 pEGDMA 中观测到了富碳导电细丝 (如图 9(a)); 利用形成富碳导电细丝的机制, Cu/pEGDMA/ITO 器件显示出稳定的双极型阻变特性, 其工作电压低至接近 ± 1 V, 开关比大于 10^2 。即使弯曲半径达 4 mm (如图 9(b)) 或浸没水中达 27 h 后 (如图 9(c)), 该器件的开关比也未降低, 这证明了它在即将到来的物联网时代的巨大应用潜力。

另一种类型的导电细丝是通过具有电化学生活性的 Ag 和 Cu 等电极的原子或离子在电场作用下扩散形成的^[17-19]。例如, Cho 等^[17]在 Ag/WPF-BT-FEO/p-Si 阻变存储器中使用 TEM 直接观察到 Ag 细丝。随后, Gao 等^[18-19]证实了有机阻变存储器中存在的各种导电细丝生长模式, 并提出了阳离子迁移调控的导电细丝生长模型。最近, Choi 等^[64]报道了一种在 PES 基底上制备的基于 Cu 导电细丝工作机制的 Cu/聚(1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基环三硅氧烷) (pV3D3)/Al 柔性阻变存储器 (如图 9(d))。由于 pV3D3 也可通过 iCVD 工艺沉积, 并具有优异的化学稳定性, 这也允许使用传统的光刻技术在微尺度下制造 Cu/pV3D3/Al 器件。在 8×8 阵列中, 尺寸为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 的存储单元变现出稳定的单极型电阻转变行为, V_{set} 为 2.6 V, V_{reset} 为 0.5 V, 开关比超过 10^7 (如图 9(e))。在双向弯曲半径达 3.8 mm 时, 该器件仍然保持性能稳定 (如图 9(f)); 进一步缩小弯曲半径达 3 mm 时, 器件失效。研究表明, 失效是由于底电极 Al 中产生裂纹而非中间层失效造成。在极限弯曲半径为 3.8 mm 时, 经 10^3 次双向弯曲循环后器件未出现失效 (如图 9(f)), 表明基于金属细丝机制的 pV3D3 存储器在材料在柔性应用中具有巨大的潜力。另外, 人们在有机阻变存储器的导电细丝中也发现了高度可重复的量子电导现象^[65-66], 这为开发多级非易失性阻变存储器提供了新思路。

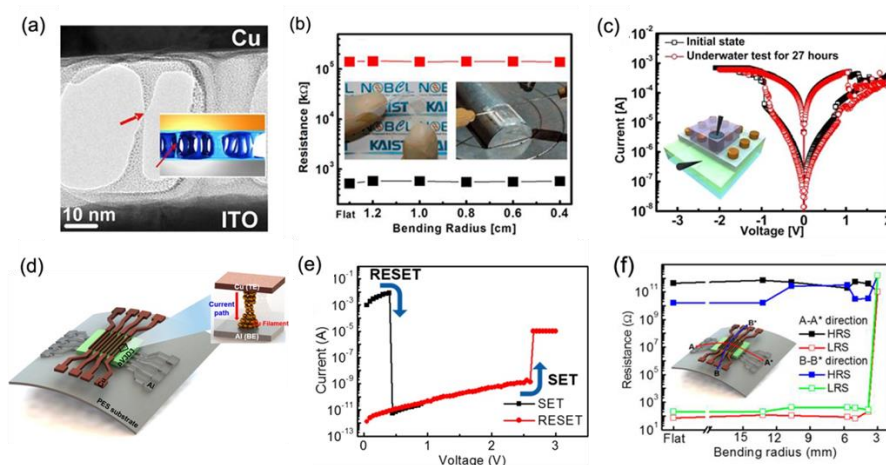


图9 Cu/pEGDMA/ITO 存储器 (a) 富碳导电细丝; (b) 弯曲性能; (c) 耐水性^[16]; Cu/pV3D3/Al 存储器 (d) 存储器结构示意图; (e) 平坦状态下的 I - V 特性; (f) 弯曲性能^[64]

Fig.9 (a) carbon filament; (b) bending performance; and (c) water-resistant property of the Cu/pEGDMA/ITO memory device^[16]; (d) schematic illustration; (e) I - V characteristic in flat state; and (f) bending performance of the Cu/pV3D3/Al memory device^[64]

3.2 高分子混合物或高分子与有机小分子共混物

部分或全部组分为具有电活性的共混高聚物或高分子与有机小分子的共混物也可作为阻变存储器的活性层^[5-6]。聚合物复合材料可兼具两种组分的优点, 因此具有增强的物理性质, 包括电学特性、可加工性和机械柔韧性等。聚合物复合材料的一个代表是聚(3,4-乙烯

-二氧噻吩): 聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT: PSS), 向 PEDOT 中加入 PSS 酸性组分不仅可以通过质子掺杂改善共轭聚合物 PEDOT 的导电性, 而且还使 PEDOT 具有水溶性。人们对于基于 PEDOT:PSS 的阻变存储器的应用研究付出了巨大的努力, 并确认了两种在 PEDOT: PSS 混合物中发生阻变行为转变机理, 即: PEDOT: PSS 的氧化还原反应和 PSS 组分的重构^[67-69]。例如, 普林斯顿大学的 Forrester 等^[67]率先报道了在不锈钢衬底和 Si p-i-n 二极管上制备的由导电 PEDOT: PSS 组成的熔丝型记忆单元。在外部电场作用下, PEDOT⁺到 PEDOT⁰ 还原反应使器件从低阻态转变到高阻态, 从而表现出 WORM 特性。作为对比, Alshareef 等^[69]报道了一种基于 PET 基底的柔性透明的全 PEDOT:PSS 阻变存储器, 它是由未经处理的 PEDOT: PSS 薄膜 (电导率: 1~3 S/cm) 作为活性层、高导电的 PEDOT:PSS (m-PEDOT, 电导率>900 S/cm) 作为上下电极组成的三明治结构 (如图 10(a)与 10(b))。通过向 PEDOT: PSS 中添加质量分数为 4% 的二甲基亚砜 (DMSO), DMSO 使得过量的 PSS 相分离成富含 PSS 的区域, 而 PEDOT 晶粒合并在一起形成导电纤维的 m-PEDOT 互连网络。当施加足够高的电场时, 在高电流密度下电极-聚合物界面的绝缘 PSS 链发生聚集, 从而使器件不可逆地从初始 ON 状态转变到 OFF 状态, 开关比>10³ (如图 10(c))。在 3 个月之后该器件仍然呈现类似的转变特性 (如图 10(d)), 这表明全 PEDOT: PSS 存储器具有较高的稳定性。进一步比较该器件在 3 个月前后的开关比和保持特性显示, 二者均产生小范围的波动, 3 个月后的器件性能略有下降 (如图 10(e)、10(f))。

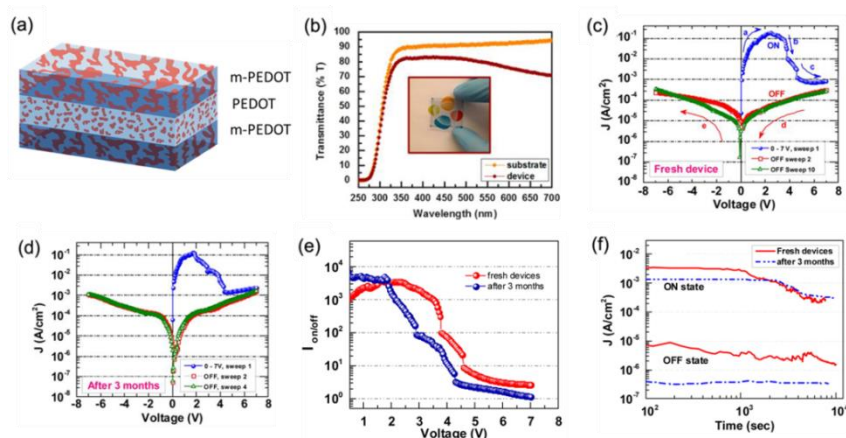


图10 全 PEDOT:PSS 存储器的 (a) 结构示意图; (b) 透明度; (c) 初始状态的 I - V 特性; (d) 3 月后器件的存储特性; (e) 开关比; (f) 保持特性^[69]

Fig.10 (a)Schematic structure and (b) transparent property of the all-PEDOT:PSS memory device; I - V characteristics of the device (c) in fresh state and (d) after storage for 3 months; (e) comparison of the ON/OFF ratio for fresh and stored devices; (f) retention test measurement for fresh and stored devices^[69]

具有良好半导体特性的分子, 如有机染料^[70-71]、多环芳香族化合物^[72]、吡啶衍生物^[52,73], 等, 也可作为聚合物的客体添加剂通过给-受体间的电荷转移产生阻变特性。例如, Chen 等^[72]报道了两种基于聚[4,4'-二氨基-4"-甲基三苯胺-六氟异亚丙基-二吡啶] (PI (AMTPA)) 与多环芳香族化合物 (即六苯并苯和 N,N-双[4-(2-辛基十二烷氧基) 苯基]-3,4,9,10-吡喃甲酸乙酯二酰亚胺 (PDI-DO)) 的共混存储材料 (如图 11(a))。他们在四氢呋喃或氯仿中充分溶解并混合 PI(AMTPA) 和六苯并苯或 PDI-DO, 然后通过旋涂制备混合薄膜。分子能级的计算结果表明, PI(AMTPA) 与六苯并苯或 PDI-DO 存在电荷转移的可行性 (如图 11(b))。因此, 随着六苯并苯或 PDI-DO 负载比的增加, 阻变特性由易失性变化到非易失性可重写, 再变化到 WORM 特性 (如图 11(c))。与此同时, 杂环芳香族化合物 PDI-DO 不仅具有紧密

的 π - π 相互作用, 作为电子受体也具有非常高的电子亲和力, 因此在 PI(AMTPA): PDI-DO 共混物中, PDI-DO 在较低的负载比时也能使器件表现出非易失性可重写及 WORM 特性。此外, PI(AMTPA): PDI-DO(3%) 的非易失性阻变特性在弯曲半径为 5 mm 时也能保持稳定 (如图 11(d)), 在未来的柔性电子器件中具有很大的应用潜力。

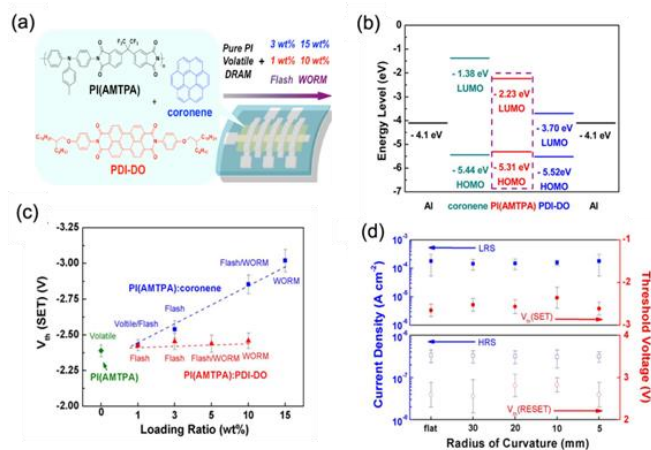


图11 (a) PI(AMTPA)阻变存储器的器件结构及所使用材料的化学结构; (b) 存储器能级图; (c) 阻变特性的波动; (d) 基于 PI(AMTPA): PDI-DO(3%)存储器的弯曲特性^[72]

Fig. 11 (a) Structure and involved molecules of the memory devices based on PI(AMTPA) blends; (b) Energy level and (c) switching behavior variation of the memory devices; (d) Bending performance of the device with PI(AMTPA):PDI-DO(3%)^[72]

除了作为电荷俘获中心外, 人们也证实了小分子可通过质子掺杂调控共轭聚合物的导电性。在这方面, Hu 等^[74]设计了一种新型的对甲苯磺酸掺杂的聚希夫碱阻变复合物(PA-TsOH, 如图 12(a))。当 PA-TsOH 三明治式地夹在 Pt 上下电极之间后, 该复合材料表现出高度均匀的双极性阻变特性, 开关比为 600, 自整流比为 10~100 (如图 12(b))。在超过 1 200 次循环后, 转变电压和开关比的变化率均小于 5%。此外, 在 reset 过程中通过逐步变化 reset 电压实现 TsOH 对 PA 的连续可控掺杂和去掺杂, 可以有效调节该复合材料的能带结构和导电性, 从而使之表现出高度稳定的多级信息存储特性 (如图 12(c)、12(d))。这些结果表明, 聚合物的电场可控掺杂是调节阻变效应的有效方法, 这也为获得高性能的非易失性有机阻变存储器提供了一条新思路。

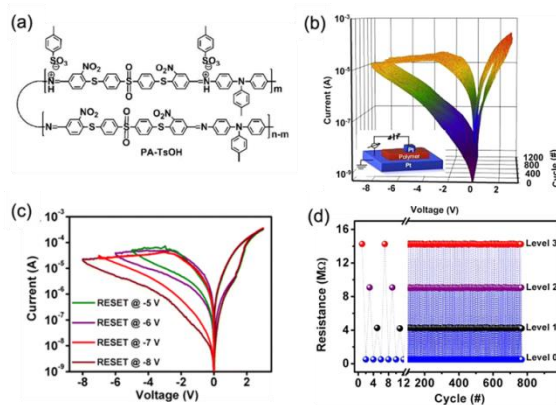


图12 Pt/PA-TsOH/Pt 存储器的 (a) PA-TsOH 的化学结构; (b) I - V 特性; (c)、(d) 多级

阻变特性^[74]Fig. 12 (a) Chemical structure of PA-TsOH; (b) *I-V* characteristic; (c) and (d) multilevel switching behavior of the Pt/PA-TsOH/Pt memory device^[74]

如前一小节中所述, 在单组分聚合物体系中聚合物的氧化还原可使器件表现出阻变特性^[27,75]。电场诱导产生的带正电组分通常会与空气中的氧气发生中和反应, 从而降低器件表的稳定性。为了克服这种缺点, 人们利用聚合物与氧化还原活性分子的混合物构建双层氧化还原体系从而为氧化还原提供对离子。例如, McCreery 等^[76]报道了一种以聚(3,3'-二十二烷基噻吩)(PQT)和“乙基紫精二高氯酸盐+聚环氧乙烷”(EV(ClO₄)₂+PEO)作为功能层、具有“埋藏式”结构的三端氧化还原存储器(如图 13(a))。在 PQT 的氧化过程中, EV(ClO₄)₂+PEO 可提供氧化还原反应的对离子及可动离子, 以此来平衡导电电极化子所携带的正电荷。受此项工作的启发, Liu 等^[11]随后通过 Suzuki 偶联聚合反应制备了含有三苯胺基团的 BTPA-F 聚合物材料, 并开发了一种简单的两端式 EV(ClO₄)₂/BTPA-F 双层氧化还原存储器(如图 13(b))。他们在该器件中观测到典型的历史相关的忆阻特性, 并成功模拟了一系列包括尖峰速率依赖塑性和尖峰时间依赖可塑性(SRDP 和 STDP)、短期记忆

(STM)到长期记忆(LTM)的转变(如图 13(c))甚至学习-遗忘-再学习过程等神经突触的生理行为(如图 13(d))。最近, 他们在塑料 PET 基板上进一步构建了基于含三苯胺基团的聚酰亚胺(TPA-PI)的 EV(ClO₄)₂/TPA-PI 柔性双层忆阻器(图 13(e))^[77], 该器件的仍表现出突触增强特性及鲜明的时间依赖的忆阻特性(图 13(f)与图 13(g))。这些结果证实了利用有机阻变存储器实现存算一体化的可行性, 为解决长期存在的冯·诺依曼瓶颈问题及搭建高效神经网络计算机提供了一条富有前景的新途径。

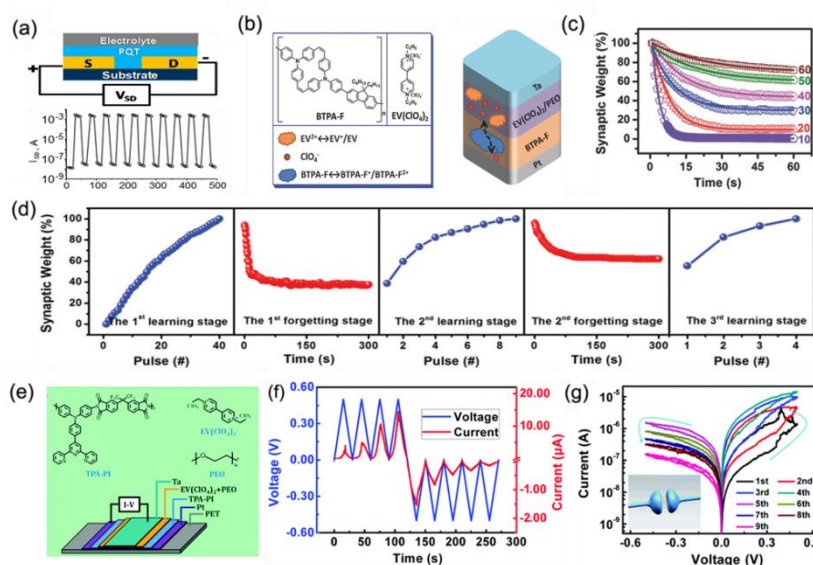


图13 (a) 基于 PQT 与 EV(ClO₄)₂+PEO 功能层的结构示意图及保持特性^[76]; (b) BTPA-F 与 EV(ClO₄)₂ 的化学结构及 Ta/EV(ClO₄)₂/BTPA-F/Pt 忆阻器及神经突触示意图; (c) 不同次数脉冲信号后的保持特性; (d) 学习-遗忘-再学习过程^[11]; (e) 柔性 Ta/EV(ClO₄)₂/TPA-PI 忆阻器示意图; (f) 突触增强特性和 (g) 时间依赖的忆阻特性^[77]

Fig. 13 (a) Schematic structure of the transistor with PQT and EV(ClO₄)₂+PEO functional layers and retention property ^[76]; (b) chemical structures of BTPA-F, EV(ClO₄)₂ and schematic illustration of the Ta/EV(ClO₄)₂/BTPA-F/Pt memristor; (c) retention performance after being subjected to different numbers of identical voltage pulse stimulations and (d) demonstration of the “learning-forgetting-relearning” process^[11]; (e) schematic illustration of the flexible Ta/EV(ClO₄)₂/BTPA-F memristor; (f) applied voltage and measured current plotted against time, illustrating the variation trend in current during consecutive voltage sweeps and (g) the current-voltage characteristics of the Ta/EV(ClO₄)₂/TPA-PI/Pt device showing distinctive history-dependent memristive behaviour. Inset: Diagram of a biological synapse

synapse^[77]

3.3 聚合物-纳米颗粒和聚合物-无机化合物混合物

除了与客体组分相互作用外, 聚合物材料也可在阻变存储器中用作纳米颗粒和无机化合物的惰性基质。这始于 Yang 等^[24] 于 2004 年开展的研究, 旨在开发一种单层、可溶液加工、可重写的两端型存储器件。他们将 1-十二烷硫醇保护的金纳米颗粒 (Au-DTNPs) 和 8-羟基喹啉 (8HQ) 一起与绝缘聚苯乙烯在 1,2-二氯苯溶液中混合, 通过旋涂法制备了含有 0.4% (质量分数, 余同) Au-DTNP, 0.4% 8HQ 和 1.2% PS 混合薄膜, 并夹在两个 Al 电极之间组成 Al/Au-DT + 8HQ + PS/Al 的三明治结构。基于 Au-DTNPs 与 8HQ 之间电荷转移机制, 所制备的器件表现出稳定的双极型阻变特性, V_{set} 为 2.7V, V_{reset} 为 -1.8V, 开关比大于 10^3 。受此项工作的启发, 人们在聚合物-无机复合阻变材料和阻变存储器中方面开展的大量的研究工作, 并根据所包含的无机材料组分的尺寸将所有工作分为以下三类:

第 1 类为由零维 (0D) 纳米颗粒或量子点与聚合物材料一起构成的聚合物-无机复合材料。从 Au 纳米颗粒开始, 人们研究了大量可作为电荷俘获中心的金属和半导体纳米颗粒, 包括 Ag^[22]、富勒烯及其衍生物^[78-81]、Cu₂O^[82]、TiO₂^[83]、ZnO^[84,85] 以及 CdS^[86] 等。当这些纳米颗粒掺入到聚苯乙烯^[81]、聚(乙烯醇)(PVA)^[87]、聚乙烯吡咯烷酮^[78] (PVP)、聚(乙烯-共-乙酸乙烯酯)(PEVA)^[88] 和聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)^[22] 等绝缘聚合物基质中后, 它们可以俘获从电极注入的载流子, 从而使复合材料体系表现出阻变特性。例如, Kim 等^[22] 利用 PMMA 作为绝缘基质、Ag 纳米颗粒作为俘获中心, 在 Al/PMMA-Ag/ITO 器件中观察到明显可靠的双极型阻变特性, 开关比大于 10^3 , 循环耐久性大于 10^4 。人们也经常使用著名的富勒烯衍生物 6-苯基-C₆₁ 丁酸甲酯 (PCBM) 作为俘获中心来制备柔性阻变存储器。最近, 鉴于 PCBM 优异的电荷俘获特性, Ji 等^[81] 以 P3HT 作为二极管的活性层、PS 与 PCBM 的混合物作为阻变存储器的活性层, 在 PEN 基板上成功演示了利用紫外光图案化制备的垂直堆叠的 64 位二极管-存储器 (1D-1R) 阵列 (如图 14(a))。这些器件在平坦、弯曲、扭曲甚至卷曲状态下, 均表现出稳定的单极型阻变特性, 开关比达 10^3 (如图 14(b)、14(c)、14(d)), 耐久度超过 100 次循环 (如图 14(e))。与此同时, 这些器件在 6.28% 的极限应变下, 器件仍能正常工作, 开关比为 10^3 , 因此是柔性阻变存储器的重要候选者。

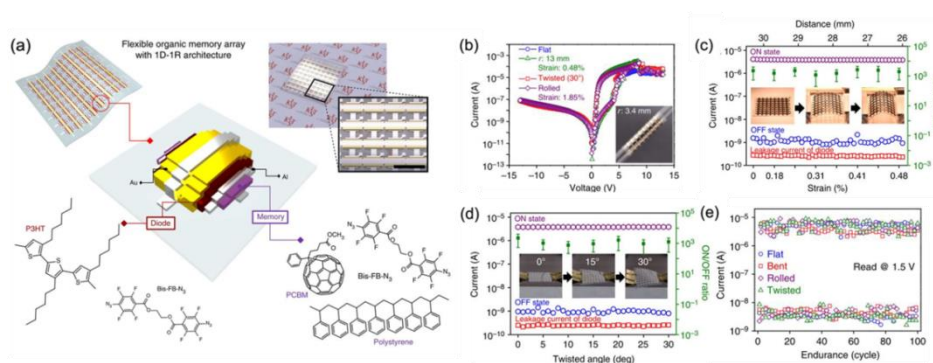


图14 PS:PCBM 存储器与 P3HT 二极管的 (a) 结构示意图; (b)、(c)、(d) 形变情况下的阻变特性以及 (e) 循环耐久性^[81]

Fig. 14 (a) Structure; (b), (c) and (d) flexible performance; (e) switching endurance of the PS:PCBM memory device with P3HT diode^[81]

除了纳米颗粒外, 石墨烯^[89]、黑磷 (BP)^[90]、MoSe₂、WS₂ 和 NbSe₂^[91] 等层状材料的量子点 (QD) 同样可以作为电荷俘获中心, 在相应的阻变器件中表现出优异的存储性能。其中一项代表性工作是 Han 等^[90] 通过超声辅助液相剥离的方法制备出平均尺寸为 2.7 nm 的高质量黑磷量子点, 并将其作为电荷俘获中心应用于 PET 为基底的 Al/PMMA/BP QDs/PMMA/Al 器件中 (如图 15(a)), 器件能带图如图 15(b)所示。该器件开关比高达 10^7 ,

循环耐久性超过 100 次 (如图 15(c))；在 15 mm 的弯曲半径下弯折 500 次，其开关比也未有明显的下降 (如图 15(d))。

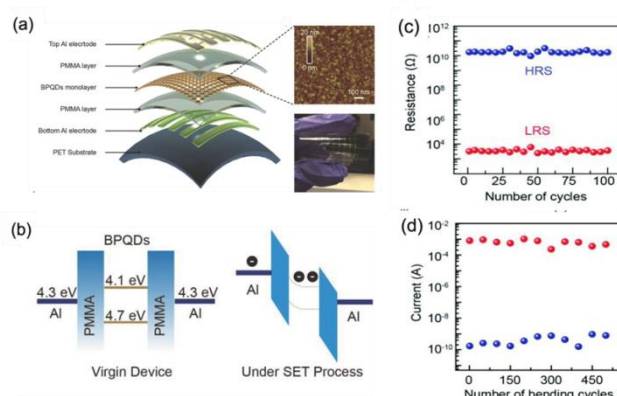


图15 Al/PMMA/BPQDs/PMMA/Al 存储器的 (a) 结构示意图; (b) 能带图; (c) 循环耐久性; (d) 弯曲半径为 15 mm 时器件的循环耐久性^[90]

Fig. 15 (a) Schematic structure; (b) schematic band diagram of the virgin device and the device under the writing operation and (c) switching endurance of the Al/PMMA/BPQDs/PMMA/Al memory device; (j) bending endurance of the device at 15 mm radius^[90]

第 2 类聚合物-无机复合材料是由一维 (1D) 的无机纳米管或纳米线所组成的^[92-94]。最具代表性的是具有优异的载流子迁移率、机械柔性、溶液加工兼容性甚至可调的电学性能的碳纳米管材料。2009 年, Liu 等^[92] 报道了一项在 PVK 基质中的碳纳米管掺杂含量对阻变特性影响的研究。向 PVK 绝缘介质添加 0.2% 的 CNT, 仅能略微增加 Al/PVK-CNT/ITO 器件 (如图 16(a)) 的电导率 (如图 16(b))。这是因为 CNT 之间的间距较大, 不利于载流子在 CNT 之间的跃迁。当 CNT 掺杂量增加至 1% 之后, 该器件表现出显著的 WORM 阻变特性, 开关比超过 10^4 (如图 16(c))。此外, 当 CNT 掺杂量增加至 2% 时, 器件表现出稳定的双极型阻变特性, 开关比超过 10^3 (图 16(d))。在这些条件下, 足够大的 CNT 掺杂含量可确保捕获的载流子在 CNT 间跃迁, 因此使器件从 OFF 状态切换到 ON 状态。在反向偏压下, CNT 掺杂量 1% 的器件中所施加的电场与 PVK 中空间电荷层产生的内建电场方向相反, 这阻止了被捕获的电子的中和或分离, 即产生 WORM 的电阻转变特性。与之相反的是, CNT 掺杂量为 2% 的器件, 一些 CNT 可以与电极接触, 从而消除了 PVK 中聚合物/电极界面附近的的空间电荷层。因此, CNT 中的所捕获电子能够在反向偏压下被中和或分离, 从而使器件转变回初始的低阻态, 即表现出可重写的双极型电阻转变特性。然而, 如果 CNT 掺杂量太大, 如达到 3% 时, 由于 CNT 的紧密堆叠而在膜中形成连续的 π -共轭网络, 从而使器件仅表现出低阻态的金属导电行为 (如图 16(e))。此外, 研究表明对 CNT 进行化学掺杂也是调节聚合物-CNT 阻变存储器阻变特性的有效途径^[93]。

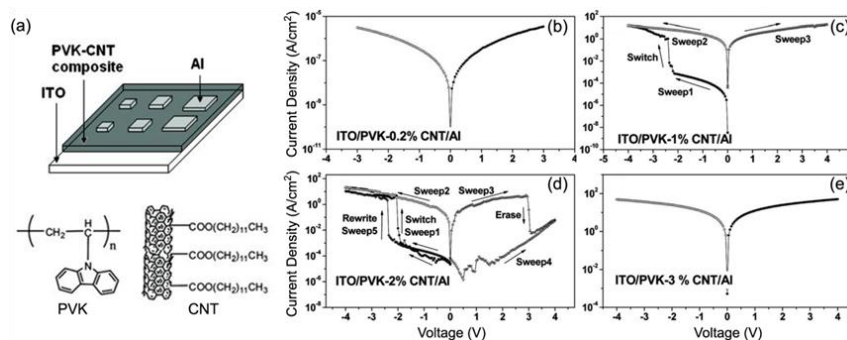


图16 (a) Al/PVK-CNT/ITO 存储器的结构示意图及不同 (b) 0.2%; (c) 1%; (d) 2%; (e) 3% CNT 组分时器件的 I - V 特性^[92]

Fig. 16 (a) Schematic structure of the Al/PVK-CNT/ITO memory device and its I - V characteristics with (b) 0.2%; (c) 1%; (d) 2%; and (e) 3% CNT^[92]

第3类具有阻变特性的聚合物-无机复合材料是由聚合物-二维无机纳米片(如石墨烯与 MoS_2)所构成的^[95-97]。类金属石墨烯和半导体 MoS_2 纳米片都可以作为聚合物基质中的电荷俘获中心。2012年,Shang等^[95]报道了一种以PVK为基质、石墨烯纳米片作为电子俘获中心的阻变存储器,当石墨烯纳米片质量分数分别为2%和4%时,器件分别表现出WORM和双极型阻变特性。与类金属石墨烯相比,半导体材料 MoS_2 由于其具有适当的量子限制效应和可利用的能带结构,因此更适合作为电子捕获中心。为了证明这一点,济州大学的Choi等^[96]利用 MoS_2 纳米片掺杂的PVA作为活性层、Ag作为上下电极,在PET基板上制备了Ag/PVA- MoS_2 /Ag存储器(如图17(a))。选择PVA是由于其枝化结构非常适合于涂覆2D材料以形成均匀的薄膜。同时,PVA也具有廉价、无毒无害、生物兼容、环境友好的特性,并可利用电流体动力学雾化成膜。在平坦状态下,器件展现出双极型阻变特性, V_{set} 为2.5V, V_{reset} 为-2.6V,开关比超过 10^2 (如图17(b)),循环次数超过1000次,信息保存时间超过 10^5 s。即使在5mm的弯曲半径下弯折1500次,ON和OFF状态都不受影响(如图17(c))。器件的极限弯曲半径约2mm,进一步减少弯曲半径会使Ag电极中形成明显的裂缝而出现开路。根据S原子的排列不同,室温下单层 MoS_2 具有两种晶相,即稳定的半导体型2H相(三角棱柱 D_{3h})和亚稳金属1T相(八面体 O_h)。将2H- MoS_2 纳米片分散在乙醇溶液中,然后在220℃下特氟隆衬里的不锈钢高压釜中保持8h,可以获得具有小范围1T相的2H- MoS_2 纳米片,即1T@2H- MoS_2 纳米片。在此基础上,人们利用1T@2H- MoS_2 纳米片中大量的S空位和更高的电荷俘获能力,使双极型的Al/PVA-2H- MoS_2 /ITO器件转变为WORM型的Al/PVA-1T@2H- MoS_2 /ITO器件(如图17(d)和17(e))^[98]。

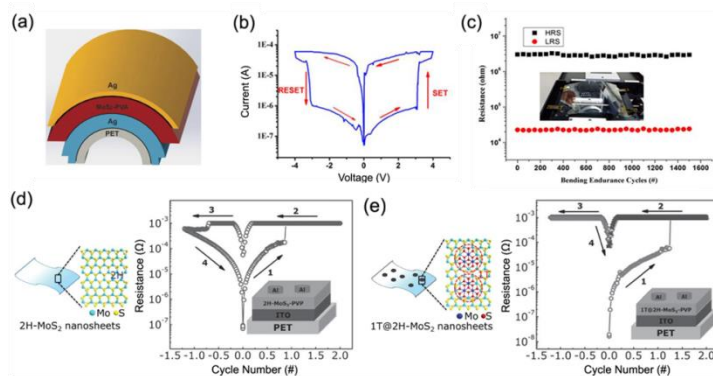


图17 Ag/PVA- MoS_2 /Ag 存储器的 (a) 结构示意图; (b) I - V 特性; (c) 弯曲半径为 5mm 时的耐久性^[96]; Al/PVK- MoS_2 /ITO 存储器的 I - V 特性 (d) 2H- MoS_2 纳米片; (e) 1T@2H- MoS_2 纳米片^[98]

Fig. 17 (a) Schematic structure; (b) I - V characteristic; (c) bending endurance at 5 mm radius of the Ag/PVA- MoS_2 /Ag memory device^[96]; I - V characteristic of the Al/PVK- MoS_2 /ITO memory device with (d) 2H- MoS_2 and (e) 1T@2H- MoS_2 nanosheets^[98]

虽然将聚合物与聚合物、有机小分子、纳米颗粒、无机化合物混合的方法提供了一条简单有效的调节阻变存储器电学性能和存储性能的途径,但应指出客体分子在聚合物中的分散并不总是均匀的,此时所引起的相分离或离子聚集对于器件的性能都是不利的^[95]。因此,应该特别注意控制活性层的组成和微观结构。此外,对掺杂剂进行化学改性是提高聚

合物与不同化学性质、几何尺寸的掺杂剂的兼容性的有效途径^[74]。

4 生物质阻变材料

生物质材料是可从活体（或曾经生存的活体中）中提取的材料。很显然，这些材料一般具有可再生、环保和生物相容性等无可比拟的优势，同时兼具柔性、廉价、轻质、易于加工的特点。因此，全世界都在关注基于生物材料的低成本、柔性和可植入电子器件的开发^[99]。其中，所涉及到的大多数生物质材料可归结为多糖和蛋白质两类。

多糖是由单糖通过糖苷键结合起来的长链碳水化合物，主要包含纤维素、壳聚糖及淀粉等几种。近年来，人们利用多糖在非易失性阻变存储器中取得了重大进步^[100-104]。例如，纤维素纳米纤维是地球上最丰富的生物质材料，并且还具有诸如高拉伸强度（2~6 GPa）和低热膨胀系数（ $10^{-6}/\text{K}$ ）之类的突出性质。Yanagida 等^[100]将 Ag 修饰的纤维素纳米纤维（Ag-CNP）滴涂到 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)基板上制备了 Ag-CNP 薄膜以及三明治结构的 Ag/Ag-CNP/Pt 阻变器件（如图 18(a)）。在顶部 Ag 电极上施加约 4.7 V 的外部电压可将器件激活，此后该器件表现出双极型阻变特性，工作电压小于 0.5 V，开关比大于 10^6 ，高低阻态均可保持超过 10^5 s（如图 18(b)和 18(c)），该现象可归因于 Ag 导电细丝可逆的形成与断裂。类似地，Lee 等^[102]报道了一种基于壳聚糖的阻变存储器。他们将来源于蟹壳的壳聚糖溶解在乙酸乙酯溶液中并添加 Ag⁺（ $w=5\%$ 的 AgNO₃）进行掺杂，而后利用滴涂法制备 Ag 掺杂的壳聚糖 Ag-doped chitosan 薄膜。基于 Ag 导电细丝机制，具有 Ag/Ag-doped chitosan/Pt 的三明治结构（如图 18(d)）也呈现双极型阻变特性（如图 18(e)），开关比大于 10^4 、保存时间超过 10^4 s（如图 18(f)）。

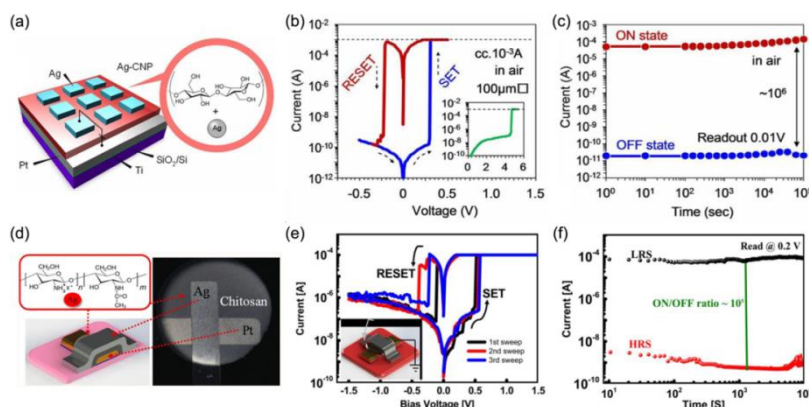


图18 Ag/Ag-CNP/Pt 器件的：(a) 结构示意图，(b) I - V 特性以及 (c) 保持特性^[100]；

Ag/Ag-doped chitosan/Pt 器件的：(d) 结构示意图，(e) I - V 特性和 (f) 保持特性^[102]

Fig. 18 (a)Schematic structures, (b) I - V characteristics and (c) retention properties of the Ag/Ag-CNP/Pt^[100]; (d)Schematic structures, (e) I - V characteristics and (f) retention properties of the Ag/Ag-doped chitosan/Pt memory devices^[102]

蛋白质是由一个或多个长链氨基酸基团组成的另一类大分子生物质材料。以铁蛋白为例，它是细胞内主要的铁储存蛋白，具有近似球形的壳（直径约 12nm）和含水氧化铁（Fe（III）O·OH）的活性矿物核。在 2001 年，南洋理工的 Chen 等^[105]利用线上光刻技术在 Au 纳米间隙中接入了一束铁蛋白（ferritin）（如图 19(a)），并首次在蛋白质材料中观察到双极型阻变特性（如图 19(b)）。其中，所使用的铁蛋白是从马的脾脏中获得的，并通过 Au-S 键和酰胺键与 3-巯基丙酸（MPA）共价接枝到 Au 电极上。研究表明，矿物核的电化学反应过程在观察到的电阻转变行为中发挥了重要作用。在连续的 V_{set} 和 V_{reset} 扫描下，铁原子在+3 价与+2 价间的可逆氧化还原转变改变了铁蛋白的能量结构和电导率，从而导致器件在 ON 和 OFF 状态之间的电阻转变。通常，增加铁蛋白中 Fe 原子的含量可提高器件开关比，而减少金属

氧化物含量可使器件记忆失效（例如使用脱铁铁蛋白替代铁蛋白）。

除铁蛋白外，家蚕分泌的蚕丝蛋白（fibroin）也经常用于制作阻变存储器^[106-109]。例如，Chen 等^[106]通过旋涂蚕丝蛋白的水溶液，获得了 120 nm 厚的蚕丝薄膜和具有 Ag/fibroin/Au 结构的阻变存储器（图 19(c)）。有趣的是，该器件在 10 μ A 的低限流下表现出易失性的阈值转变，而在 100 μ A 的高限流下表现出非易失性双极型阻变特性，两种性质都能在相应的限流下稳定存在。该性质可解释为：在较低的限流下，较少的 Ag⁺和纳米团簇迁移而形成较细的导电细丝，并由于底部界面处银离子之间的排斥而自发地断裂，从而导致易失性的阈值转变（图 19(d)）这种易失性的阈值转变特性使得该器件具有选择器的潜在应用，可解决在高密度的交叉存储器阵列中存在的串扰现象。与此相反，高限流确保了足够多的 Ag⁺发生迁移，从而形成了较粗的导电细丝。这种导电细丝十分稳定，只能通过加载反向电压才能使其断裂，使器件表现出相应地非易失性双极型阻变特性（图 19(e)）。

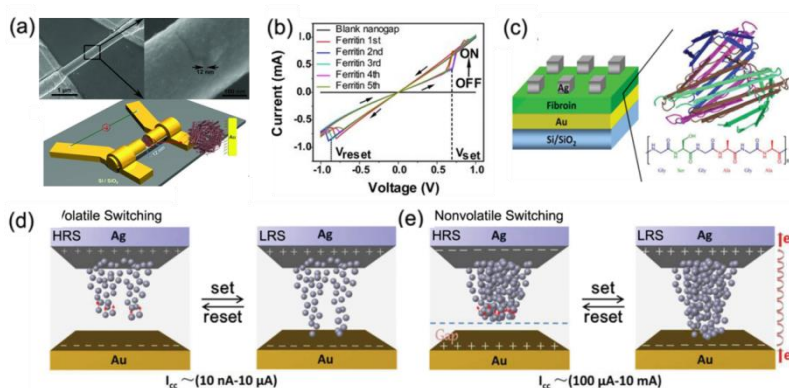


图19 Au/ferritin/Au 存储器的 (a) 结构示意图; (b) I - V 特性^[105]; Ag/fibroin/Au 存储器的 (c) 结构示意图; (d)、(e) 转变机理^[106]

Fig. 19 (a) Schematic structure; (b) I - V characteristic of the Au/ ferritin/Au memory device^[105]; (c) schematic structure, (d)and(e)switching mechanism of the Ag/fibroin/Au memory device^[106]

由于大多数生物材料具有本征的可变形性，因此在柔性阻变存储器应用方面具有巨大的潜力。为了证明这一点，Yanagida 等^[100]在铝箔基底上制造了基于纤维素的柔性阻变存储器。由于铝箔即使在弯曲状态下也具有较高的电导率，因此可被用作底电极使用。所制备的 Ag/Ag-CNP/Al 器件表现出双极型阻变特性（如图 20(a)），在极限弯曲半径达 350 μ m（如图 20(b)）或在 2.5 mm 的弯曲半径下连续弯折 10^3 次（如图 20(c)），仍具有超过 10^6 的开关比；Chen 等^[108]在自制的厚度约 10 μ m 的蚕丝基底上制作了基于蚕丝蛋白的 Ag/fibroin/Au 结构的柔性阻变存储器。在弯曲半径达 800 μ m 时，器件表现出稳定的双极型阻变特性，开关比超过 10^6 ，保存时间超过 10^4 s（如图 20(d)~20(f)）。利用蚕丝蛋白所制备的存储器质量仅为 0.4 mg/cm²，比传统的硅基器件轻 320 倍，甚至仅用一根头发就能支撑（如图 20(d)中内嵌图）。

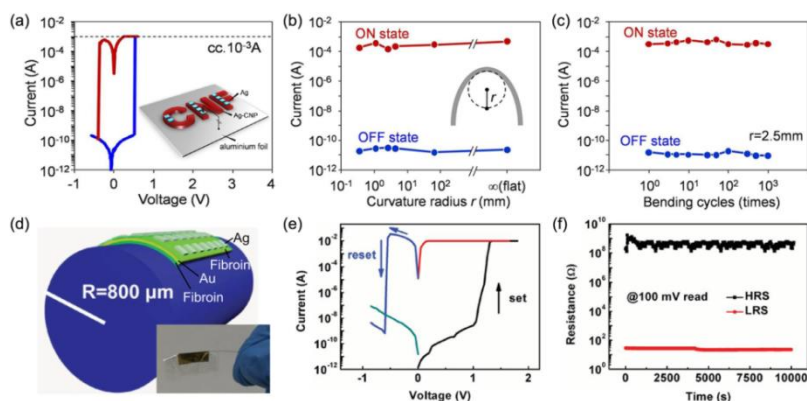


图20 Ag/Ag-CNP/Al 存储器的 (a) I - V 特性; (b) 弯曲特性以及 (c) 弯曲耐久性^[100]; 基于蚕丝基底的 Ag/fibroin/Au 存储器在 800 μm 弯曲半径时的 (d) 结构示意图; (e) I - V 特性以及 (f) 保持特性^[108]

Fig. 20 (a-c) I - V characteristic, bending performance, and bending endurance of the Ag/Ag-CNP/Al foil memory device^[100]; (d-f) Schematic structure, I - V characteristic, and retention property of the Ag/fibroin/Au memory device on fibroin substrate under bending with 800 μm radius^[108]

此外, 由于生物质材料往往具有可降解的能力, 在被丢弃后并不会破坏生态系统, 因而非常适合制造物理瞬态的阻变存储器, 因此在全世界严重的电子垃圾背景下吸引了越来越多的关注。物理瞬态电子器件的主要特征是在完成规定任务后, 可以根据需要部分或全部地消失, 这也使得此类器件有望应用于信息安全、植入式生物医学诊断和医疗等方面。为了开发物理瞬态存储器, Chen 等^[107] 在自制的蚕丝蛋白基底上建造了 Mg/fibroin/Mg/Au 结构的阻变存储器 (如图 21(a))。Mg 电极具有生物相容性及可溶于水的特性, 而 15 nm 的 Au 薄层主要用于增强底部 Mg 电极对蚕丝蛋白基质的黏附。该器件表现出双极型阻变特性 (如图 21(b)), 并可浸在水中 2 h 后逐渐溶解 (如图 21(c)), 该器件的制备过程如图 25(d)所示。人们在自制的纳米纤维素纸基上也制备出基于葡萄糖的 Ag/nanocellulose/ITO 可降解阻变存储器 (如图 21(e)和 21(f))^[101]。该器件表埋入土壤后, 在温湿度分别为 $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$ 和 $(92 \pm 3)\%$ 的情况下可在 26 d 内完全降解 (如图 21(g))。

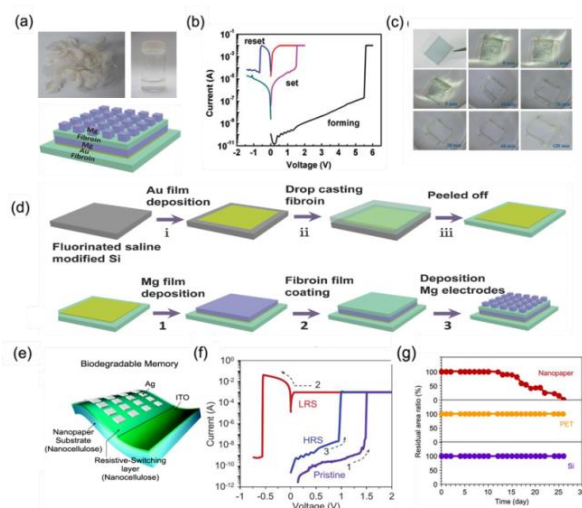


图21 基于蚕丝的物理瞬态存储器的 (a) 结构示意图; (b) I - V 特性; (c) 在水中的可溶解性; (d) 制备过程^[107]; 基于纤维素可生物降解存储器的 (e) 结构示意图; (f) I - V 特性; (g) 在土壤中的可降解性^[101]

Fig. 21 (a) Schematic structure; (b) I - V characteristic; (c) dissolution property in water and (d) schematic diagram of the fabrication procedures for the resistive switching devices of the fibroin-based physically transient memory device^[107]; (e) schematic structure; (f) I - V characteristic; and (g) biodegradability property in soil of the cellulose-based biodegradable memory device^[101]

5 氧化石墨烯阻变材料

除了零维富勒烯和一维碳纳米管外, 石墨烯是另一种具有 sp^2 构型的单层蜂窝状结构碳同位素, 不仅在电子学、光电子学及自旋电子器件中得到广泛的应用, 其二维特性也使石墨烯成为柔性应用的理想材料。通常, 可通过对石墨的大规模电化学剥离以氧化石墨烯 (GO) 的形式得到石墨烯材料。氧化石墨烯面内含有大量的羟基、环氧基等含氧官能团, 同时边缘

上存在少量的羧基, 羰基等^[110]。目前, 已经证实人们可通过改变氧的含量来简单高效地调控氧化石墨烯的电学特性^[111]。此外, 由于极性含氧官能团的存在, 可通过滴涂、旋涂、LB膜沉积、真空过滤等溶液加工的方法制备均匀的氧化石墨烯薄膜。

2009年, He等^[101]通过真空过滤制备了厚度约为30 nm的GO薄膜, 并首次展示了基于氧化石墨烯的Cu/GO/Pt三明治结构的阻变存储器。当在顶电极Cu上施加外部偏压后, 器件表现出双极型阻变特性, V_{set} 为0.8 V、 V_{reset} 为-0.75 V、开关比约为20、保持时间超过 10^4 s (如图22(a)~22(c))。GO器件不需要通过形成导电细丝来激活, 这就有利于在实际应用中降低能耗、简化电路结构。在经过连续100次开关循环或 10^4 s操作后, 阻变的关键参数均在可接受的范围内波动。在set过程中, 还可通过调整限流值的大小实现多级转变^[112] (如图22(d))。与温度相关的电学测试表明, 在低阻态时器件表现出金属导电特性 (如电阻随温度增加), 而该器件在300 K时的电阻温度系数 α 为 $1.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 接近于高纯度Cu纳米线的电阻温度系数。因此, 在该GO器件中观测到的阻变特性可通过顶电极经扩散形成Cu导电细丝来解释。

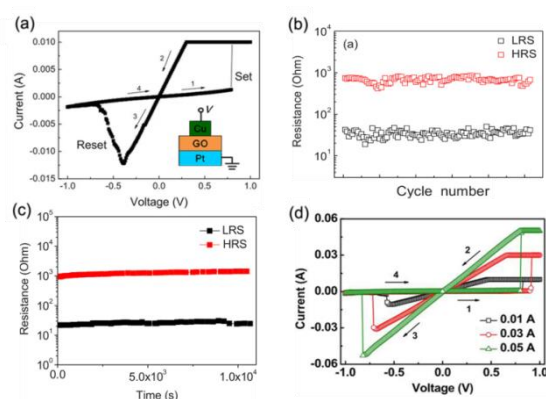


图22 Cu/GO/Pt存储器的 (a) 双稳定特性、(b) 开关比、(c) 保持特性^[101]; (d) 多级阻变特性^[112]

Fig. 22 (a) Bistable; (b) comparison of the ON/OFF ratio; (c) retention property^[101] of Cu/GO/Pt device; (d) multi-level resistive switching behaviors of the Cu/GO/Pt memory device^[112]

为了开发低成本、大面积、低能耗的柔性非易失性存储器, Jeong等^[113]在塑料PES基板上通过简单、大面积的旋涂工艺沉积厚度约为15 nm的GO膜并制备出Al/GO/Al阻变存储器, 当器件处于平坦状态时, 对顶部Al电极施加偏压, 器件表现出双极型阻变特性, V_{set} 为-3 V、 V_{reset} 为2 V、开关比超过 10^2 (如图23(a))。在器件弯曲 10^3 次 (如图23(b))或弯曲半径达8 mm时, 开关比没有明显的降低。在高分辨球差校正透射电镜观测下, 发现阻变特性可归因于在电场诱导下顶部界面层和GO层之间可逆氧交换 (如图23(c)), 这种交换作用改变了在载流子注入过程中界面处 AlO_x 层的厚度和绝缘层的高度。

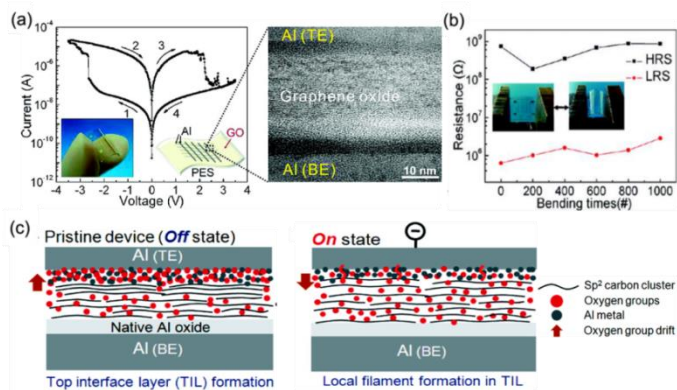


图23 Al/GO/Al 存储器的 (a) 结构示意图及 I - V 特性; (b) 弯曲特性及 (c) 转变机理^[113]
Fig. 23 (a) Schematic structure and I - V characteristic; (b) bending performance; and (c) switching mechanism of the Al/GO/Al memory device^[113]

鉴于 GO 在平面边缘含有许多羰基和羧基, 利用聚合物对其进行共价接枝是增强其溶液分散性、可加工性以及调节其阻变特性的可行方法。为了证明这一点, 新加坡国立大学的 Kang 等^[114-119] 通过接枝方法合成了一系列 GO-聚合物纳米复合材料 (如图 24(a))。他们采用的电活性聚合物包括 PVK、聚苯胺(PANI)、聚噻吩(PTh)以及三苯胺基聚甲亚胺(TPAPAM)等。正如所料, GO-聚合物纳米复合材料的分散性得到了高度改善, 因而可通过旋涂工艺制备 GO-聚合物活性层。所制备的 Al/GO-聚合物/ITO 三明治结构器件显示出良好的存储特性。在理论模拟的辅助下, Kang 等将所观察到的阻变特性归因于在电场诱导下聚合物给体和 GO 受体之间的可逆电荷转移作用 (如图 24(b))。

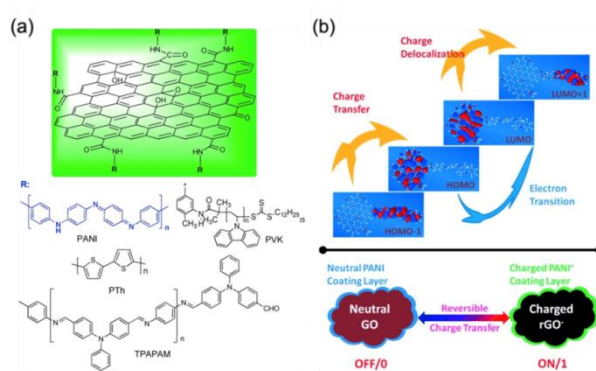


图24 (a) GO-PANI、GO-PVK、GO-TPAPAM 及 GO-PTh 纳米复合材料的化学结构^[118];
(b) GO-聚合物纳米复合材料的存储特性及转变机制^[114,118]
Fig. 24 (a) Chemical structures of GO-PANI, GO-PVK, GO-TPAPAM and GO-PTh nanocomposites^[118]; (b) Memory behavior and switching mechanism of the GO-polymer nanocomposites^[114,118]

6 有机-无机杂化阻变材料

迄今为止, 尽管人们在柔性有机材料上付出了巨大的努力, 但鉴于其对于大气中的水汽、氧气耐受性差的原因, 器件的稳定性和可靠性大打折扣, 严重阻碍了有机电子材料的直接应用。另一方面, 无机材料的电学特性虽已十分清晰, 但其缺乏对大应变或变形的适应能力。因此, 如何获得可兼顾电学稳定性和机械稳定性的阻变存储器似乎是材料科学家和电气工程师所面临的巨大技术难题。利用诸如金属有机骨架材料 (MOFs)^[120] 和有机-无机杂化钙钛矿 (简称钙钛矿)^[121] 等兼具有机材料、无机材料优点的有机-无机杂化材料作为存储介质构建器件是解决该难题的潜在途径。鉴于此, 最近人们对于具有阻变能力的 MOF 材料和钙钛矿材料给予了很多关注, 希望可以获得具有优异机电性能的非易失性存储器。

6.1 可发生阻变的金属-有机骨架材料

金属有机骨架材料 (MOFs) 是一类具有由金属阳离子 (或阳离子团簇) 和柔性多态有机配体组成的超分子结构的独特的杂化多孔晶体材料。利用成熟丰富的配位合成化学手段, 可使 MOF 材料在物化性质和三维重复性上展现出巨大的多样性^[120,122]。利用金属节点和有机链接单元的协同作用及吸附的客体分子和 MOF 框架之间沿一维、二维或三维纳米孔洞的主客体相互作用, 也可有效调节 MOFs 材料的电学和磁学特性。柔性有机链段的存在、有机配体与金属原子间适中的配位键强度以及 MOFs 材料标志性的纳米孔隙, 使得这种有机-无机杂化材料在柔性电子和自旋电子器件应用上具有巨大潜力。

凭借本征的高孔隙率, MOFs 可作为一种新型的存储器材料来连接化学信息和电学特性间的间隙。作为概念性的尝试, Chen 等^[123]构建了 Ag/ZIF-8/Si 三明治结构的 MOF 基阻变存储器 (如图 25(a))。在大气环境中, 通过对顶部 Ag 电极施加电压, 器件表现出非易失性阻变特性, 开关比超过 10^6 (如图 25(b)所示)。该阻变特性可解释为经电迁移在绝缘层中形成的 Ag 纳米颗粒及电子在纳米颗粒间的跃迁; 当施加反向电场时, 细丝发生断裂、器件转变回高阻态。有趣的是, 将该器件置于饱和甲醇蒸汽环境中后, 其高阻态电阻急剧下降, 使开关比降至约 10^4 , 如图 25(b)中的虚线所示, 进一步实验证明, 该器件在不同的醇蒸汽中表现出不同的 I - V 特性 (如图 25(d)), 这证明 MOFs 基阻变存储器在实现化学介导的多级、多元响应的信息存储中具有巨大的潜力。分子动力学模拟显示, 在 ZIF-8 薄膜器件中观测到的阻变特性归因于吸附在 MOF 晶体上的客体分子有序的堆积模式和分子间所形成的巨大的氢键系统 (如图 25(c))。

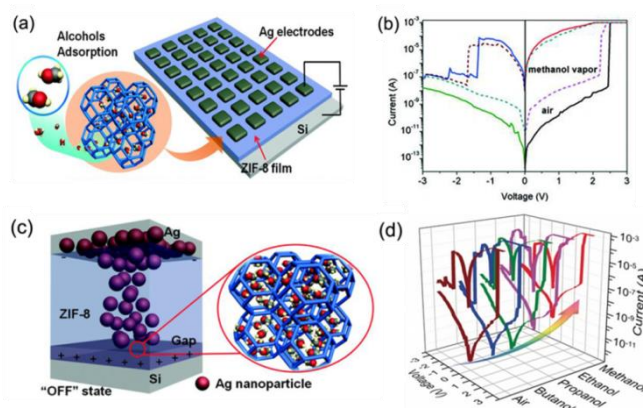


图25 (a) Ag/ZIF-8/Si 存储器的结构示意图; (b) 器件在空气中及饱和甲醇蒸气中的 I - V 特性; (c) 酒精影响的 HRS 转变示意图; (d) 器件在不同种类饱和醇蒸气下的 I - V 特性^[123]

Fig. 25 (a) Schematic structure of the Ag/ZIF-8/Si memory device; (b) I - V characteristics of the device in air and saturated methanol vapor; (c) Schematic mechanism of the alcohol-mediated HRS resistance; (d) Typical I - V curves of ZIF-8-based memory devices in air and different saturated alcohol vapors^[123]

6.2 有机-无机杂化钙钛矿

有机-无机杂化钙钛矿 MAPbX_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 由角共享的 PbX_6 八面体的扩展框架组成, 其中 CH_3NH_3^+ 占据中心 A 位置并被 12 个相邻的卤素离子包围 (如图 26(a))^[124]。此类材料具有较强的光吸收能力、带隙可调、双极型电荷转移、较长的载流子扩散长度等优点, 因此适用于如太阳能电池、发光二极管和薄膜晶体管等在内的多种应用^[121]。最近, 一些人开始开展了利用钙钛矿作为介质构建非易失性阻变存储器的研究。

2015 年, 世宗大学 Choi 等^[125]报道了第一款基于 MAPbX_3 的 $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{FTO}$ 三明治式结构阻变存储器 (如图 26(b)), 该器件展现出双极型阻变特性 (如图 26(c)), 开关比大于 10^3 、保持时间超过 10^4 s。随后, 鉴于 MAPbX_3 易于溶液加工、低温下 (100°C) 高结晶度等特性, Lee 等^[126]在 PET 基底上构建了三明治结构的 $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ITO}$ 存储器, 以探索 MAPbX_3 在柔性阻变存储器中的应用潜力。在平坦状态下对顶部 Au 电极施加偏压, 该器件展现出双极型阻变特性, 操作电压小于 1V、开关比大于 10, 如图 33(d)黑线所示。当该器件处于弯曲半径为 15 mm 的拉伸或压缩测试时 (如图 26(d)中的蓝线和红线), 其高低阻态均能承受超过 100 次的连续测试, 性能未发生明显改变 (如图 26(e))。这些结果表明, 基于 MAPbX_3 的阻变存储器具有良好的电气可靠性和机械稳定性, 因此非常适合未来柔性电子设备的应用。基于完备的导电性能分析和 MAPbX_3 中碘离子容易迁移的特性, 作者提出所观测到的阻变性能是由可逆的碘空位导电细丝的形成和断裂所导致的

(如图 26(f))。该阻变机制与观测到的低操作电压相一致, 并且 Zhu 等^[21]最近也通过能量色散 X 射线光谱 (EDX) 确认了该机理。此外, 通过在钙钛矿前体溶液中有意识添加氢碘酸有效降低 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜的晶粒尺寸和表面粗糙度, 使得 $\text{Ag}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Pt}$ 存储器的弯曲半径进一步降低到 5 mm^[127]。

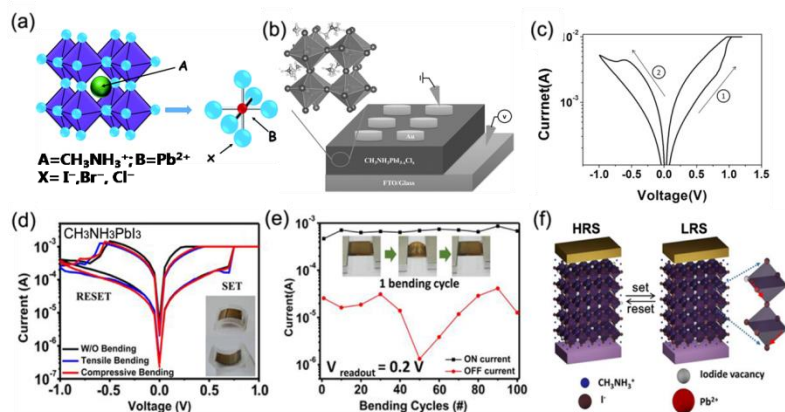


图26 (a) MAPbX_3 的化学结构^[124]; $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{FTO}$ 存储器的 (b) 结构示意图及 (c) I - V 特性^[125]; $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ITO}$ 存储器 (d) 在不同弯曲半径下的 I - V 特性; (e) 弯曲半径为 15mm 时的弯曲耐久性以及 (f) 转变机制^[126]

Fig. 26 (a) Chemical structure of MAPbX_3 ^[124]; (b,c) schematic structure and I - V characteristic of the $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x/\text{FTO}$ memory device^[125]; (d-f) I - V characteristics under various bending conditions, bending endurance at 15 mm radius, and switching mechanism of the $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{ITO}$ memory device^[126]

为了制造可实际应用的高密度、大面积 MAPbX_3 存储器, Lee 等^[128]研究了 CMOS 工艺兼容的 MAPbX_3 薄膜气相沉积制备工艺, 并利用具有 250 nm 尺寸孔洞的硅基晶片进行了初步验证。他们利用在 SiO_2 上预设的孔洞将 PbI_2 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 相继沉积到镀 Pt 硅片上获得了 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 阻变层, 进而制备了 $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Pt}$ 结构的阻变器件 (如图 27(a))。实验发现, 当薄膜颜色从黄色变至棕色时, 表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层已完全形成。当对顶电极 Au 施加外部电压时, 所制备的纳米级 $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Pt}$ 存储器表现出双极型阻变特性, V_{set} 为 1V、 V_{reset} 为 -1V、开关比超过 10^3 (如图 27(b))。经过连续 500 次阻变循环, 器件的开关比也未下降; 保持时间超过 10^5 s, 甚至在快速脉冲操作中也是如此 (如图 27(c)~27(e))。此外, 利用气相沉积将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 层集成到线宽为 300 μm 的 16×16 交叉阵列中时, 也能观测到清晰的阻变特性。

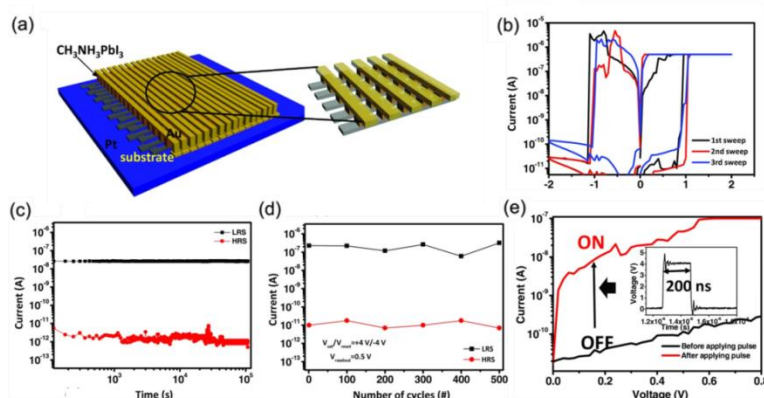


图27 (a) Au/CH₃NH₃PbI₃/Pt 存储器的结构示意图; (b) *I*-*V* 特性; (c) 保持特性; (d) 循环耐久性; (e) 脉冲操作特性^[128]

Fig. 27 (a) Schematic structure; (b) *I*-*V* characteristic; (c) retention property; (d) switching endurance; and (e) pulse operations of the Au/CH₃NH₃PbI₃/Pt memory device^[128]

鉴于有机-无机钙钛矿材料的优异光响应特性, 人们对开发基于 MAPbX₃ 的光电子存储器也做出了很多的努力^[129-130]。理论上这种材料可以将光传感、数据存储和数据处理功能集成到单个器件中, 因此将有更广泛的应用范围。鉴于此, Chai^[129]等设计了一种垂直结构的 Au/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/FTO 存储器, 发现在光照下它的写入电压可以大大降低 (如图 28(a)和 28(b))。他们将此现象归因于当空穴注入 CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x / Au 界面的空穴捕获中心时, 光辅助效应发挥了作用。通过限定光与电压脉冲合适的强度和作用时间, 以此作为光学和电学逻辑输入 “1” 和 “0”, 并将器件的高阻态和低阻态定义为输出逻辑 “0” 输出逻辑 “1”, 成功实现了非易失性 AND 和 OR 逻辑电路 (如图 28(c)和 28(d))。Zhu^[130]等人在 Ag/CH₃NH₃PbI₃/Ag 器件中也观察到光学调制的易失性阻变行为 (如图 28e-28f)。他们发现随着光照强度的增加, 在进行正向电压扫描时, 器件难以转变到低阻态; 然而在负向扫描时, 器件恢复到高阻态却更加容易。该现象归因于光照对于电场诱导产生的碘空位具有抑制效应, 而对随后的碘空位消失具有易化效应。利用这种特性, 可以用于模拟生物突触中的光遗传学过程, 这表明基于 MAPbX₃ 的光电子存储器在构建神经网络计算机方面也具有巨大的潜力。

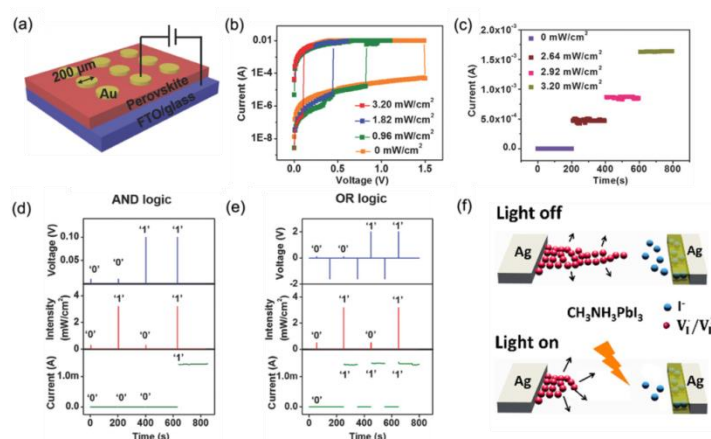


图28 垂直式 Au/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/FTO 光电存储器的 (a) 结构示意图; (b) *I*-*V* 特性; (c) 光照强度诱导的多级阻态以及 (d、e) 非易失性逻辑应用^[129]; (f)

Ag/CH₃NH₃PbI₃/Ag 光电存储器的光调节突触特性^[130]

Fig.28 (a) Schematic structure; (b) *I*-*V* characteristic; (c) light intensity controlled multiple resistance states and (d,e) nonvolatile logic applications of the vertical Au/CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x/FTO optoelectronic memory device^[129]; (f) schematic mechanism of light-tunable synaptic behaviors of the planar Ag/CH₃NH₃PbI₃/Ag optoelectronic memory device^[130]

7 结论和展望

通过丰富的合成机制及阻变特性, 有机材料在阻变存储器的应用中具有巨大的潜力。然而, 与无机材料相比, 有机材料的稳定性易受环境中的湿度与氧气的影响, 持续的电场作用也会使有机器件快速疲劳, 因此在实际应用之前, 有机材料任重道远。有机-无机杂化材料可能改变现状, 并且人们已经证明金属有机框架材料和钙钛矿材料在机械变形下仍能展现出稳定的阻变特性^[127]。这些杂化材料的单层或少层二维产物可进一步降低样品厚度对应力转

移的影响,从而显著的改善器件的机械柔韧性和可变形性。在分子设计中,通过可变的配位键角,将材料本征的可拉伸性甚至可扭曲性与可调的电子结构相结合,有机-无机杂化材料将是柔性存储器的优秀候选材料。

在过去的半个世纪中,基于有机和杂化材料的新兴电子器件和光电器件得到了迅速的发展,极大地改善了全世界人民的日常生活。相比之下,有机和杂化存储器并未得到足够的重视,到目前为止也未形成一套完整的学术体系来设计、预测和解释相关实验现象。尽管如此,在即将到来的人工智能时代,这种现状仍然赋予了化学家、材料学家及电气工程师无限的可能。

参考文献:

- [1] PHILIP CHEN C L, ZHANG C Y. Data-intensive applications, challenges, techniques and technologies: A survey on Big Data[J]. *Information Sciences*, 2014,275 314-347.
- [2] GHONEIM M, HUSSAIN M. Review on Physically Flexible Nonvolatile Memory for Internet of Everything Electronics[J]. *Electronics*, 2015,4 (3): 424-479.
- [3] CHANG T C, CHANG K C, TSAI T M, *et al.* Resistance random access memory[J]. *Materials Today*, 2016,19 (5): 254-264.
- [4] LING Q D, LIAW D J, ZHU C, *et al.* Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008,33 (10): 917-978.
- [5] CHO B, SONG S, JI Y, *et al.* Organic Resistive Memory Devices: Performance Enhancement, Integration, and Advanced Architectures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011,21 (15): 2806-2829.
- [6] LIN W P, LIU S J, GONG T, *et al.* Polymer-Based Resistive Memory Materials and Devices[J]. *Advanced Materials*, 2014,26 (4): 570-606.
- [7] CHEN Y, LIU G, WANG C, *et al.* Polymer memristor for information storage and neuromorphic applications[J]. *Materials Horizons*, 2014,1 (5): 489.
- [8] PAN F, GAO S, CHEN C, *et al.* Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance[J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2014,83 1-59.
- [9] STRUKOV D B, SNIDER G S, STEWART D R, *et al.* The missing memristor found[J]. *Nature*, 2008,453 80.
- [10] JO S H, CHANG T, EBONG I, *et al.* Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems[J]. *Nano Lett*, 2010,10 (4): 1297-1301.
- [11] LIU G, WANG C, ZHANG W, *et al.* Organic Biomimicking Memristor for Information Storage and Processing Applications[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016,2 (2): 1500298.
- [12] BORGHETTI J, SNIDER G S, KUEKES P J, *et al.* 'Memristive' switches enable 'stateful' logic operations via material implication[J]. *Nature*, 2010,464 (7290): 873-876.
- [13] WANG S, XU J, WANG W, *et al.* Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array[J]. *Nature*, 2018,555 (7694): 83-88.
- [14] PENDER L F, FLEMING R J. Memory switching in glow discharge polymerized thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1975,46 (8): 3426-3431.
- [15] SEGUI Y, AI B, CARCHANO H. Switching in polystyrene films: Transition from on to off state[J]. *Journal of Applied Physics*, 1976,47 (1): 140-143.

-
- [16] BYUNG HYUN L H B, HYEJEONG S, DONG L. Direct Observation of a Carbon Filament in Water-Resistant Organic Memory[J]. *Acs Nano*, 2015, 9 (9): 7306-7313.
- [17] CHO B, YUN J M, SONG S, *et al.* Direct Observation of Ag Filamentary Paths in Organic Resistive Memory Devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21 (20): 3976-3981.
- [18] GAO S, SONG C, CHEN C, *et al.* Dynamic Processes of Resistive Switching in Metallic Filament-Based Organic Memory Devices[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (33): 17955-17959.
- [19] GAO S, SONG C, CHEN C, *et al.* Formation process of conducting filament in planar organic resistive memory[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102 (14): 141606.
- [20] KRISHNAN K, TSURUOKA T, MANNEQUIN C, *et al.* Mechanism for Conducting Filament Growth in Self-Assembled Polymer Thin Films for Redox-Based Atomic Switches[J]. *Adv Mater*, 2016, 28 (4): 640-648.
- [21] ZHU X, LEE J, LU W D. Iodine Vacancy Redistribution in Organic-Inorganic Halide Perovskite Films and Resistive Switching Effects[J]. *Adv Mater*, 2017, 29 (29):
- [22] KIM W T, JUNG J H, KIM T W, *et al.* Current bistability and carrier transport mechanisms of organic bistable devices based on hybrid Ag nanoparticle-polymethyl methacrylate polymer nanocomposites[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96 (25): 253301.
- [23] ZHANG P, XU B, GAO C, *et al.* Facile Synthesis of Co₉Se₈ Quantum Dots as Charge Traps for Flexible Organic Resistive Switching Memory Device[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8 (44): 30336-30343.
- [24] OUYANG J, CHU C W, SZMANDA C R, *et al.* Programmable polymer thin film and non-volatile memory device[J]. *Nature materials*, 2004, 3 (12): 918-922.
- [25] PAN L, HU B, ZHU X, *et al.* Role of oxadiazole moiety in different D-A polyazothines and related resistive switching properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1 (30): 4556.
- [26] ZHANG Q, HE J, ZHUANG H, *et al.* Rational Design of Small Molecules to Implement Organic Quaternary Memory Devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26 (1): 146-154.
- [27] TAE LIM C K H L, WON JAE J, SANGKYUN L, *et al.* Synthesis and Nonvolatile Memory Behavior of Redox-Active Conjugated Polymer-Containing Ferrocene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 9842-9843.
- [28] ZHANG W, WANG C, LIU G, *et al.* Thermally-stable resistive switching with a large ON/OFF ratio achieved in poly(triphenylamine)[J]. *Chemical communications*, 2014, 50 (80): 11856-11858.
- [29] ZHANG C, SHANG J, XUE W, *et al.* Convertible resistive switching characteristics between memory switching and threshold switching in a single ferritin-based memristor[J]. *Chemical communications*, 2016, 52 (26): 4828-4831.
- [30] XIE L H, LING Q D, HOU X Y, *et al.* An Effective Friedel-Crafts Postfunctionalization of Poly(N-vinylcarbazole) to Tune Carrier Transportation of Supramolecular Organic Semiconductors Based on π -Stacked Polymers for Nonvolatile Flash Memory Cell[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 130 2120-2121.
- [31] LIU S J, WANG P, ZHAO Q, *et al.* Single polymer-based ternary electronic memory material and device[J]. *Adv Mater*, 2012, 24 (21): 2901-2905.
- [32] SCOTT J C, BOZANO L D. Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (11): 1452-1463.
- [33] MA L, PYO S, OUYANG J, *et al.* Nonvolatile electrical bistability of organic/metal-

- p nanocluster/organic system[J].
- Applied Physics Letters*
- , 2003,82 (9): 1419-1421.
- [34] MA L P, LIU J, YANG Y. Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2002,80 (16): 2997-2999.
- [35] BOZANO L D, KEAN B W, DELINE V R, *et al.* Mechanism for bistability in organic memory elements[J]. *Applied Physics Letters*, 2004,84 (4): 607-609.
- [36] JEA GUN P, WOO-SIK N, SUNG HO S. Multilevel Nonvolatile Small-Molecule Memory Cell Embedded with Ni Nanocrystals Surrounded by a NiO Tunneling Barrier[J]. *nano Letters*, 2009,9 (4): 1713-1719.
- [37] TONDELIER D, LMIMOUNI K, VUILLAUME D, *et al.* Metal/organic/metal bistable memory devices[J]. *Applied Physics Letters*, 2004,85 (23): 5763-5765.
- [38] LUSIA D,BOZANO B W K, MATTHIAS BEINHOFF. Organic Materials and Thin Film Structures for Cross-Point Memory Cells Based on Trapping in Metallic Nanoparticles [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005,15 1933-1939.
- [39] YANG Y, OUYANG J, MA L, *et al.* Electrical Switching and Bistability in Organic/Polymeric Thin Films and Memory Devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006,16 (8): 1001-1014.
- [40] WANG C, WANG J, LI P Z, *et al.* Synthesis, characterization, and non-volatile memory device application of an N-substituted heteroacene[J]. *Chemistry, an Asian journal*, 2014,9 (3): 779-783.
- [41] WANG C Y,HU B L,WANG J X, *et al.* Rewritable Multilevel Memory Performance of a Tetraazatetracene Donor–Acceptor Derivative with Good Endurance[J]. *Chemistry, an Asian journal*, 2015,10 116-119.
- [42] WANG C, YAMASHITA M, HU B L, *et al.* Synthesis, Characterization, and Memory Performance of Two Phenazine/Triphenylamine-Based Organic Small Molecules through Donor-Acceptor Design[J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2015,4 (7): 646-651.
- [43] GU Q F, HE J H, CHEN D Y, *et al.* Multilevel conductance switching of a memory device induced by enhanced intermolecular charge transfer[J]. *Adv Mater*, 2015,27 (39): 5968-5973.
- [44] LI H, XU Q F, LI N J, *et al.* A Small-Molecule-Based Ternary Data-Storage Device[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010,132 5542-5543.
- [45] MIAO S F, LI H, XU Q F, *et al.* Tailoring of molecular planarity to reduce charge injection barrier for high-performance small-molecule-based ternary memory device with low threshold voltage[J]. *Adv Mater*, 2012,24 (46): 6210-6215.
- [46] GU P Y, GAO J, LU C J, *et al.* Synthesis of tetranitro-oxacalix[4]arene with oligoheteroacene groups and its nonvolatile ternary memory performance[J]. *Mater. Horiz.*, 2014,1 (4): 446-451.
- [47] LIU Z, HE J, LI H, *et al.* Organic Multilevel Memory Devices of Long-Term Environmental Stability via Incorporation of Fluorine[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016,2 (5): 1500474.
- [48] CHENG X F, SHI E B, HOU X, *et al.* Upgrading Electroresistive Memory from Binary to Ternary Through Single-Atom Substitution in the Molecular Design[J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2017,12 (1): 45-51.
- [49] MIAO S F, LI H, XU Q F, *et al.* Molecular length adjustment for organic azo-based nonvolatile ternary memory devices[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012,22 (32): 16582.
- [50] ZHANG Q J, HE J H, ZHUANG H, *et al.* Ternary Flexible Electro-resistive Memory Device based on Small Molecules[J]. *Chemistry, an Asian journal*, 2016,11 (10): 1624-1630.
- [51] WANG G, MIAO S F, ZHANG Q J, *et al.* Effect of a pi-spacer between a donor and an acceptor on small molecule-based data-storage device performance[J]. *Chemical communications*, 2013,49 (82): 9470-9472.

- [52] ZHANG Q J, WANG G, LI H, *et al.* Improved Molecular Stacking and Data-Storage Performance of Pyridine- and Pyrimidine-Substituted Small Molecules[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018,28 (20): 1800568.
- [53] GOSWAMI S, MATULA A J, RATH S P, *et al.* Robust resistive memory devices using solution-processable metal-coordinated azo aromatics[J]. *Nature materials*, 2017,16 (12): 1216-1224.
- [54] LIU C L, CHEN W C. Donor-acceptor polymers for advanced memory device applications[J]. *Polymer Chemistry*, 2011,2 (10): 2169.
- [55] WU H C, YU A D, LEE W Y, *et al.* A poly(fluorene-thiophene) donor with a tethered phenanthro[9,10-d]imidazole acceptor for flexible nonvolatile flash resistive memory devices[J]. *Chemical communications*, 2012,48 (73): 9135-9137.
- [56] ZHANG W, WANG C, LIU G, *et al.* Structural effect on the resistive switching behavior of triphenylamine-based poly(azomethine)s[J]. *Chemical communications*, 2014,50 (78): 11496-11499.
- [57] LIU S J, LIN W P, YI M D, *et al.* Conjugated polymers with cationic iridium(iii) complexes in the side-chain for flash memory devices utilizing switchable through-space charge transfer[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012,22 (43): 22964.
- [58] WANG P, LIU S J, LIN Z H, *et al.* Design and synthesis of conjugated polymers containing Pt(ii) complexes in the side-chain and their application in polymer memory devices[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012,22 (19): 9576.
- [59] XIANG J, WANG T K, ZHAO Q, *et al.* Ferrocene-containing poly(fluorenylethynylene)s for nonvolatile resistive memory devices[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016,4 (5): 921-928.
- [60] YU A D, KUROSAWA T, LAI Y C, *et al.* Flexible polymer memory devices derived from triphenylamine-pyrene containing donor-acceptor polyimides[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012,22 (38): 20754.
- [61] WANG K L, LIU G, CHEN P H, *et al.* Structural effect on controllable resistive memory switching in donor-acceptor polymer systems[J]. *Organic Electronics*, 2014,15 (1): 322-336.
- [62] WANG J T, SAITO K, WU H C, *et al.* High-performance stretchable resistive memories using donor-acceptor block copolymers with fluorene rods and pendent isoindigo coils[J]. *NPG Asia Materials*, 2016,8 (8): e298-e298.
- [63] HUNG C C, CHIU Y C, WU H C, *et al.* Conception of Stretchable Resistive Memory Devices Based on Nanostructure-Controlled Carbohydrate-block-Polyisoprene Block Copolymers[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017,27 (13): 1606161.
- [64] JANG B C, SEONG H, KIM S K, *et al.* Flexible Nonvolatile Polymer Memory Array on Plastic Substrate via Initiated Chemical Vapor Deposition[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016,8 (20): 12951-12958.
- [65] GAO S, ZENG F, CHEN C, *et al.* Conductance quantization in a Ag filament-based polymer resistive memory[J]. *Nanotechnology*, 2013,24 (33): 335201.
- [66] KRISHNAN K, MURUGANATHAN M, TSURUOKA T, *et al.* Highly Reproducible and Regulated Conductance Quantization in a Polymer-Based Atomic Switch[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017,27 (10): 1605104.
- [67] SVEN MOLLER C P, WARREN J, CARL T, *et al.* Apolymer/semiconductor write-once read-many-times memory[J]. *Nature*, 2003,426 (166):
- [68] XU X, REGISTER R A, FORREST S R. Mechanisms for current-induced conductivity changes in a conducting polymer[J]. *Applied Physics Letters*, 2006,89 (14): 142109.

- [69] BHANSALI U S, KHAN M A, CHA D, *et al.* Metal-Free, Single-Polymer Device Exhibits Resistive Memory Effect[J]. *Acs Nano*, 2013,7, 10518–10524.
- [70] LIU J, GU P, ZHOU F, *et al.* Preparation of TCPP: block copolymer composites and study of their memory behavior by tuning the loading ratio of TCPP in the polymer matrix[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013,1 (25): 3947.
- [71] BANDYOPADHYAY A, PAL A J. Tuning of Organic Reversible Switching via Self-assembled Supramolecular Structures [J]. *Advanced Materials*, 2003,15,1949-1952.
- [72] YU A D, KUROSAWA T, CHOU Y H, *et al.* Tunable electrical memory characteristics using polyimide:polycyclic aromatic compound blends on flexible substrates[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2013,5 (11): 4921-4929.
- [73] CHI H Y, HSU H W, TUNG S H, *et al.* Nonvolatile organic field-effect transistors memory devices using supramolecular block copolymer/functional small molecule nanocomposite electret[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2015,7 (10): 5663-5673.
- [74] HU B L, ZHU X J, CHEN X X, *et al.* A multilevel memory based on proton-doped polyazomethine with an excellent uniformity in resistive switching[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012,134 (42): 17408-17411.
- [75] XIA X, YU H J, WANG L, *et al.* Preparation of redox- and photo-responsive ferrocene- and azobenzene-based polymer films and their properties[J]. *European Polymer Journal*, 2018,100 103-110.
- [76] KUMAR R, PILLAI R G, PEKAS N, *et al.* Spatially resolved Raman spectroelectrochemistry of solid-state polythiophene/viologen memory devices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012,134 (36): 14869-14876.
- [77] ZHANG C C, TAI Y T, SHANG J, *et al.* Synaptic plasticity and learning behaviours in flexible artificial synapse based on polymer/viologen system[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016,4 (15): 3217-3223.
- [78] PAUL S, KANWAL A, CHHOWALLA M. Memory effect in thin films of insulating polymer and C₆₀ nanocomposites[J]. *Nanotechnology*, 2006,17 (1): 145-151.
- [79] JI Y, LEE S, CHO B, *et al.* Flexible Organic Memory Devices with Multilayer Graphene Electrodes[J]. *Acs Nano*, 2011,5 5995-6000.
- [80] JO H, KO J, LIM J A, *et al.* Organic nonvolatile resistive switching memory based on molecularly entrapped fullerene derivative within a diblock copolymer nanostructure[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2013,34 (4): 355-361.
- [81] JI Y, ZEIGLER D F, LEE D S, *et al.* Flexible and twistable non-volatile memory cell array with all-organic one diode-one resistor architecture[J]. *Nature communications*, 2013,4 2707.
- [82] JUNG J H, KIM J H, KIM T W, *et al.* Nonvolatile organic bistable devices fabricated utilizing Cu₂O nanocrystals embedded in a polyimide layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2006,89 (12): 122110.
- [83] CHO B, KIM T W, CHOE M, *et al.* Unipolar nonvolatile memory devices with composites of poly(9-vinylcarbazole) and titanium dioxide nanoparticles[J]. *Organic Electronics*, 2009,10 (3): 473-477.
- [84] ONLAOR K, THIWAWONG T, TUNHOO B. Electrical switching and conduction mechanisms of nonvolatile write-once-read-many-times memory devices with ZnO nanoparticles embedded in polyvinylpyrrolidone[J]. *Organic Electronics*, 2014,15 (6): 1254-1262.
- [85] SUN Y, WEN D, BAI X. Nonvolatile ternary resistive switching memory devices based on the

- polymer composites containing zinc oxide nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018,20 (8): 5771-5779.
- [86] DAS B C, PAL A J. Core Shell Hybrid Nanoparticles with Functionalized Quantum Dots and Ionic Dyes: Growth, Monolayer Formation, and Electrical Bistability[J]. *ACS Nano*, 2008,2 (9): 1930-1938.
- [87] MENG L, LAN M, GUO L, *et al.* Nonvolatile memory devices based on carbon nano-dot doped poly(vinyl alcohol) composites with low operation voltage and high ON/OFF ratio[J]. *RSC Advances*, 2015,5 (34): 26886-26890.
- [88] ONLAOR K, THIWAONG T, TUNHOO B. Bi-stable switching behaviors of ITO/EVA:ZnO NPs/ITO transparent memory devices fabricated using a thermal roll lamination technique[J]. *Organic Electronics*, 2016,31 19-24.
- [89] KIM D H, KIM W K, WOO S J, *et al.* Highly-reproducible nonvolatile memristive devices based on polyvinylpyrrolidone: Graphene quantum-dot nanocomposites[J]. *Organic Electronics*, 2017,51 156-161.
- [90] HAN S T, HU L, WANG X, *et al.* Black Phosphorus Quantum Dots with Tunable Memory Properties and Multilevel Resistive Switching Characteristics[J]. *Adv Sci (Weinh)*, 2017,4 (8): 1600435.
- [91] ZHANG X, LAI Z, LIU Z, *et al.* A facile and universal top-down method for preparation of monodisperse transition-metal dichalcogenide nanodots[J]. *Angewandte Chemie*, 2015,54 (18): 5425-5428.
- [92] LIU G, LING Q D, TEO E Y H, *et al.* Electrical Conductance Tuning and Bistable Switching in Poly(N-vinylcarbazole)-Carbon Nanotube Composite Films[J]. *ACS Nano*, 2009,3 1929-1937.
- [93] HWANG S K, LEE J M, KIM S, *et al.* Flexible multilevel resistive memory with controlled charge trap B- and N-doped carbon nanotubes[J]. *Nano Lett*, 2012,12 (5): 2217-2221.
- [94] HWANG S K, CHOI J R, BAE I, *et al.* High-temperature operating non-volatile memory of printable single-wall carbon nanotubes self-assembled with a conjugate block copolymer[J]. *Small*, 2013,9 (6): 831-837.
- [95] ZHANG Q, PAN J, YI X, *et al.* Nonvolatile memory devices based on electrical conductance tuning in poly(N-vinylcarbazole)-graphene composites[J]. *Organic Electronics*, 2012,13 (8): 1289-1295.
- [96] REHMAN M M, SIDDIQUI G U, GUL J Z, *et al.* Resistive Switching in All-Printed, Flexible and Hybrid MoS₂-PVA Nanocomposite based Memristive Device Fabricated by Reverse Offset[J]. *Scientific reports*, 2016,6 36195.
- [97] SIDDIQUI G U, REHMAN M M, YANG Y J, *et al.* A two-dimensional hexagonal boron nitride/polymer nanocomposite for flexible resistive switching devices[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017,5 (4): 862-871.
- [98] ZHANG P, GAO C, XU B, *et al.* Structural Phase Transition Effect on Resistive Switching Behavior of MoS₂-Polyvinylpyrrolidone Nanocomposites Films for Flexible Memory Devices[J]. *Small*, 2016,12 (15): 2077-2084.
- [99] MÜHL S, BEYER B. Bio-Organic Electronics—Overview and Prospects for the Future[J]. *Electronics*, 2014,3 (3): 444-461.
- [100] NAGASHIMA K, KOGA H, CELANO U, *et al.* Cellulose nanofiber paper as an ultra flexible nonvolatile memory[J]. *Scientific reports*, 2014,4 5532.
- [101] CELANO U, NAGASHIMA K, KOGA H, *et al.* All-nanocellulose nonvolatile resistive

- memory[J]. *NPG Asia Materials*, 2016,8 (9): e310-e310.
- [102] HOSSEINI N R, LEE J S. Resistive Switching Memory Based on Bioinspired Natural Solid Polymer Electrolytes[J]. *Acs Nano*, 2015,9 419-426.
- [103] HOSSEINI N R, LEE J S. Biocompatible and Flexible Chitosan-Based Resistive Switching Memory with Magnesium Electrodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015,25 (35): 5586-5592.
- [104] HOSSEINI N R, LEE J S. Controlling the Resistive Switching Behavior in Starch-Based Flexible Biomemristors[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016,8 (11): 7326-7332.
- [105] MENG F, JIANG L, ZHENG K H, *et al.* Protein-based memristive nanodevices[J]. *Small*, 2011,7 (21): 3016-3020.
- [106] WANG H, DU Y, LI Y T, *et al.* Configurable Resistive Switching between Memory and Threshold Characteristics for Protein-Based Devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015,25 (25): 3825-3831.
- [107] WANG H, ZHU B W, MA X H, *et al.* Physically Transient Resistive Switching Memory Based on Silk Protein[J]. *Small*, 2016,12 (20): 2715-2719.
- [108] WANG H, ZHU B W, WANG H, *et al.* Ultra-Lightweight Resistive Switching Memory Devices Based on Silk Fibroin[J]. *Small*, 2016,12 (25): 3360-3365.
- [109] XING Y, SHI C Y, ZHAO J H, *et al.* Mesoscopic-Functionalization of Silk Fibroin with Gold Nanoclusters Mediated by Keratin and Bioinspired Silk Synapse[J]. *Small*, 2017,13 (40): 4000-4007.
- [110] CHEN D, FENG H B, LI J H. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications[J]. *Chemical reviews*, 2012,112 (11): 6027-6053.
- [111] MORIMOTO N, KUBO T, NISHINA Y. Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications[J]. *Scientific reports*, 2016,6 21715.
- [112] ZHUGE F, HU B L, HE C L, *et al.* Mechanism of nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films[J]. *Carbon*, 2011,49 (12): 3796-3802.
- [113] JEONG H Y, KIM J Y, KIM J W, *et al.* Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications[J]. *Nano Lett*, 2010,10 (11): 4381-4386.
- [114] LIU G, ZHUANG X D, CHEN Y, *et al.* Bistable electrical switching and electronic memory effect in a solution-processable graphene oxide-donor polymer complex[J]. *Applied Physics Letters*, 2009,95 (25): 253301.
- [115] ZHUANG X D, CHEN Y, LIU G, *et al.* Conjugated-polymer-functionalized graphene oxide: synthesis and nonvolatile rewritable memory effect[J]. *Adv Mater*, 2010,22 (15): 1731-1735.
- [116] ZHANG B, LIU Y L, CHEN Y, *et al.* Nonvolatile rewritable memory effects in graphene oxide functionalized by conjugated polymer containing fluorene and carbazole units[J]. *Chemistry*, 2011,17 (37): 10304-10311.
- [117] ZHANG B, CHEN Y, REN Y J, *et al.* In situ synthesis and nonvolatile rewritable-memory effect of polyaniline-functionalized graphene oxide[J]. *Chemistry*, 2013,19 (20): 6265-6273.
- [118] LIU G, CHEN Y, LI R W, *et al.* Resistance-Switchable Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites for Molecular Electronics[J]. *ChemElectroChem*, 2014,1 (3): 514-519.
- [119] CHEN Y, ZHANG B, LIU G, *et al.* Graphene and its derivatives: switching ON and OFF[J]. *Chem Soc Rev*, 2012,41 (13): 4688-4707.
- [120] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013,341 (6149): 1230444.
- [121] ZHAO Y, ZHU K. Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and

- electronic applications[J]. Chem Soc Rev, 2016,45 (3): 655-689.
- [122] CHUI S S Y, LO S M F, CHARMANT J P H, *et al.* A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. Science, 1999,283 1148-1150.
- [123] LIU Y Q, WANG H, SHI W X, *et al.* Alcohol-Mediated Resistance-Switching Behavior in Metal-Organic Framework-Based Electronic Devices[J]. Angewandte Chemie, 2016,55 (31): 8884-8888.
- [124] WU Y X, LI J, XU J, *et al.* Organic-inorganic hybrid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite materials as channels in thin-film field-effect transistors[J]. RSC Advances, 2016,6 (20): 16243-16249.
- [125] YOO E J, LYU M, YUN J H, *et al.* Resistive Switching Behavior in Organic-Inorganic Hybrid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskite for Resistive Random Access Memory Devices[J]. Adv Mater, 2015,27 (40): 6170-6175.
- [126] GU C, LEE J S. Flexible Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Memory[J]. Acs Nano, 2016,10 (5): 5413-5418.
- [127] CHOI J, LE Q V, HONG K, *et al.* Enhanced Endurance Organolead Halide Perovskite Resistive Switching Memories Operable under an Extremely Low Bending Radius[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017,9 (36): 30764-30771.
- [128] HWANG B, LEE J S. A Strategy to Design High-Density Nanoscale Devices utilizing Vapor Deposition of Metal Halide Perovskite Materials[J]. Adv Mater, 2017,29 (29): 1701048.
- [129] ZHOU F, LIU Y, SHEN X, *et al.* Low-Voltage, Optoelectronic $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Memory with Integrated Sensing and Logic Operations[J]. Advanced Functional Materials, 2018,28 (15): 1800080.
- [130] ZHU X, LU W D. Optogenetics-Inspired Tunable Synaptic Functions in Memristors[J]. ACS Nano, 2018,12 (2): 1242-1249.