物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

# 分子包埋纳米粒子薄膜阻变特性研究进展

李建昌　邵思佳

# Latest studies on resistance switching of molecular thin films embedded with nanoparticles

Li Jian-Chang　Shao Si-Jia

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 66, 017101 (2017)　DOI: 10.7498/aps.66.017101
在线阅读 View online: http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.017101
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I1

---

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

用于红外激光防护的高开关率 $VO_2$ 薄膜
Infrared laser protection of multi-wavelength with high optical switching efficiency $VO_2$ film
物理学报.2016, 65(5): 057102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057102

铁基超导体多轨道模型中的电子关联与轨道选择
Electron correlations and orbital selectivities in multiorbital models for iron-based superconductors
物理学报.2015, 64(21): 217102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217102

一维扩展离子 Hubbard 模型的相图研究
Phase diagram of the one-dimensional extended ionic Hubbard model
物理学报.2015, 64(10): 107101　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107101

硅基二氧化钒相变薄膜电学特性研究
Researches on the electrical properties of vanadium oxide thin films on Si substrates
物理学报.2015, 64(1): 017102　http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017102

在半导体-金属相变温度附近氧化钒薄膜光学性质的异常变动
Abnormal variation of optical properties of vanadium oxide thin film at semiconductor-metal transition
物理学报.2014, 63(10): 107104　http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107104

综 述

# 分子包埋纳米粒子薄膜阻变特性研究进展

李建昌† 邵思佳

(东北大学真空与流体工程技术研究中心, 沈阳 110819)

(2016 年 8 月 28 日收到; 2016 年 10 月 15 日收到修改稿)

有机分子包埋纳米粒子阻变薄膜是信息存储领域的研究热点之一, 本文从器件电极、介质层结构、纳米粒子种类、阻变机理和柔性弯折等方面, 综述了其近年来的研究进展. 电极/分子及分子/纳米粒子界面性质对器件阻变特性影响较大, 但影响规律及界面调控机理仍待探究; 分子结构与纳米粒子的种类、尺度及分布可改变膜内界面性质进而影响阻变特性; 器件阻变机理主要包括导电细丝、电荷俘获与释放和电荷转移三种, 其中导电细丝又分金属、氧空位和碳细丝. 分子包埋纳米粒子薄膜阻变研究现多停留在小规模和静态器件方面, 下一步应从连续卷绕制备、纳米粒子分布精确控制和耐弯扭特性等方面深入研究, 为实现大面积、低成本、高柔性阻变存储器奠定基础.

**关键词:** 阻变存储, 有机薄膜, 有机/无机界面, 柔性电子

**PACS:** 71.30.+h, 73.50.–h, 73.61.Ph, 78.30.Jw **DOI:** 10.7498/aps.66.017101

## 1 引 言

有机阻变薄膜及其器件具有可分子裁剪、耐弯折和尺度小等优点, 满足柔性阻变存储器的高柔韧度、均一阻变性和环境友好等要求. 19 世纪 60 年代, 英[1]、法[2]、美[3] 在导电有机薄膜方面有先导性研究, Simmons 和 Verderber[4] 在 $10^{-6}$ Torr 下蒸发制备一氧化硅薄膜, Au 和 Al 分别作上下电极, 观测到在“电形成 (forming)”过程后的记忆效应, 认为是部分金原子注入 SiO 层并在其中形成杂质能级所致, 据此构建了 SV 模型.

纯有机阻变薄膜的开关比和耐受性与无机薄膜相比存在明显差距, 而有机/无机杂化体系如分子包埋纳米粒子 (NPs) 阻变薄膜, 融合了有机与无机各自的优点, 通过控制配比和分布, 可提高功能薄膜物化特性, 如开关比和存储密度等. 制备有机阻变器件时, 金属上电极多为蒸发沉积, 可因金属原子的热扩散效应形成贯穿薄膜的导电细丝, 如在 $10^{-7}$ Torr 下蒸发 Al 到 PVK+$TiO_2$ NPs 薄膜表面, 发现 Al 原子的扩散形成导电细丝[5]. 有些电极沉积过程中会发生氧化, Cho 等[6] 通过改变 $O_2$ 等离子处理时间, 将 PI+PCBM 薄膜的 Al 上下电极做不同程度氧化, $Al_2O_3$ 阻隔层厚度的增加使器件开关比增加. 分子结构是影响薄膜阻变特性的因素之一, 如共轭 P3HT 的载流子迁移率高于 8HQ 分子, 其包埋 Au NPs 器件的关电流 $I_{off}$ 较 8HQ 包埋器件高, 反而导致开关比降低[7].

改变 NPs 材料、分布和浓度也会影响器件的开关性和阻变机理. 例如, Al/PVK/Au/PVK/Al[8] 比 Al/PVK/Ag/PVK/Al[9] 器件开关比高一倍, 原因是 NPs 功函数及其与 PVK 间的界面效应不同所致. Scott 等[10] 研究了 Al/$Alq_3$/Al/$Alq_3$/Al 器件, 发现中间 Al 层薄于 10 nm 时以不连续的 NPs 形态存在, 在分子层内产生杂质和陷阱能级, 进而因电荷俘获及空间电场效应而出现阻变现象. 将 PVK 和 $TiO_2$NPs 混合旋涂于 ITO 基底, 150 : 1 比

† 通信作者. E-mail: jcli@mail.neu.edu.cn

© 2017 中国物理学会 Chinese Physical Society 

例时其开关比高达$10^5$, 远大于1 : 1时的$10^1$, 认为随NPs浓度增加, 高阻态薄膜导电性增强使开关比降低[5]. 这些研究表明阻变层内的微小变化可致其开关特性发生较大改变, 如Ouyang 等[11]研究PS+Au-2NT NPs薄膜时发现Au和2NT间可发生场致电荷转移, 沿电场方向形成NPs的极化, 当用DT替换2NT并添加0.4 wt%的8HQ配体后[12], 开关比提高一个量级, 阈值电压从5 V降至2.7 V, 原因是电荷转移更易在8HQ和Au NPs间发生. 此外, 关于有机/无机阻变器件的机械特性研究亦有报道, 如Yun等[13]对Al/PS+CdSe-InP NPs/ITO阻变器件外弯20 mm后开关比下降, 原因是下电极裂纹和NPs/PS异质结界面变化所致. 宁波材料所[14]液相外延制备了金属有机骨架配合物HKUST-1柔性阻变器件, 在±70 °C范围内可承受2.8%弯曲应变.

本文从器件结构、薄膜微纳结构、NPs材料、开关机理和柔性弯折等方面对分子包埋NPs薄膜近年研究做了述评, 探讨了存在的问题与发展趋势, 以期为开发高性能、超薄柔性有机存储器件提供基础.

## 2 器件结构

据NPs所处位置, 分子包埋NPs器件可分为包埋、核壳和复合结构, 其中复合型又有缓冲层或三明治式结构. 如图1 (a), 包埋结构指NPs均布在上下电极间的有机分子膜层内. Moodely 等[15]在ITO基底上以2000 r/min旋涂30 s得到PMMA+0.5 wt% ZnO NPs膜层, 70 °C下退火2 h除去溶剂, 得到略有团聚的包埋薄膜. Yang等[16]用喷墨打印法制备了PVK+Ag NPs膜层, 方法是在Au电极上旋涂PVK基质, 110 °C下退火30 min, 球状Ag滴通过喷嘴渗入PVK, 薄膜110—150° 下退火15 min后电子束蒸发Au上电极. 研究发现, Ag NPs的直径约10 nm, 均布于PVK内, 150 °C退火样品有开关现象. 核壳结构是NPs通过化学键或其他作用力将有机分子团包覆起来的一种膜层结构(见图1 (b)). Son等[17]将胶状ZnO NPs与PMMA混合后旋涂在ITO上, 得到核壳结构薄膜; 与包埋结构相比, 核壳结构薄膜由于分散性和稳定性增强, 开关比有所提高[18]. 缓冲层结构是在介质层与电极间添加宽禁带半导体薄层, 减少反向载流子传输以改善器件的开关性. 如图1 (c)所示, 添加$Al_2O_3$作隧穿缓冲层后[19], 器件关电流变小, 开关比提高一个量级至$10^3$. Park等[20−22]用$Alq_3$和不同NPs制备了一系列三明治结构的薄膜器件, 发现该结构可防止NPs直接接触电极, 避免了短路或漏电导致关电流过大的问题(图1 (d)).

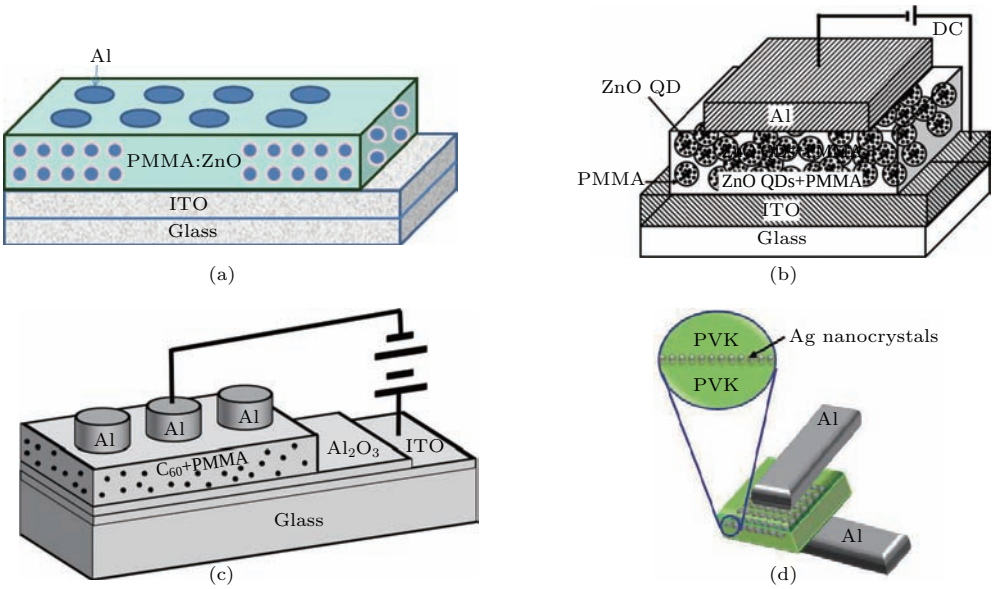


图1 分子包埋NPs薄膜器件结构示意图 (a) 包埋结构; (b) 核壳结构; (c) 缓冲层结构; (d) 三明治结构

Fig. 1. Schematic diagrams of molecular thin filmsembedded with NPs for devices named as: (a) Embedding; (b) core-shell; (c) buffer layer; (d) sandwich structures, respectively.

## 3 电极影响

不同电极功函数和表面物化特性各异, 对器件的影响不同. 通常, 上电极多为金属, 下电极可为金属、ITO或导电有机物等, 选择标准是应有较好的膜基附着力且不与介质层发生化学反应[23]. 全金属电极器件又分同电极和异电极两类. 通常上电极功函数较低, 下电极功函数与之相等或较高[24−26]. 电极与介质层间的势垒会影响载流子的注入与输运[27], 如Ouyang[12]在Al电极上旋涂PS+Au-2NT NPs薄膜, 研究了Al, Cu, Au和$MoO_3$上电极对薄膜开关性的影响. 发现器件均有双极阻变特性, 开电压$V_{th}$趋势为$V_{Al} > V_{Cu} > V_{Au} \approx V_{MoO_3}$, 近似与上电极金属功函数呈反比关系(功函数Au = 5.1 eV > Cu = 4.6 eV > Al = 4.1 eV). Au作上电极时, 因其与Au-2NT NPs功函数相同, 二者间无电荷转移. $MoO_3$价带和导带与NPs费米能级相差较大, 二者间也没有电荷转移, 故Al/PS+Au-2NT NPs/$MoO_3$/Al器件电学特性与Au上电极器件相似. 用Cu或Al等低功函数金属代替Au后, 功能层和两电极间可发生电荷转移, 故器件$V_{th}$较高.

金属电极蒸镀过程中除了对分子薄膜有烧蚀作用外, 还会向介质层内扩散, 从而形成导电细丝. Capitán等[28]将TCNQ沉积在Cu上并让Cu扩散, 得到针状和薄片状两相Cu-TCNQ薄膜, 两相禁带宽度差约0.2 eV, 实现了介质层从绝缘到半导体转变. Tondelier等[29]蒸发制备了Al/并五苯+Al NPs/Al器件, 发现在蒸镀时上电极Al以NPs形态扩散至有机层中形成包埋结构, 由内电场引发导电细丝形成使薄膜具有阻变特性, 开关比高达$10^9$. Ma等[30]在Cu/$Alq_3$/Cu器件电极与介质层间蒸镀$Al_2O_3$缓冲层, 其开关保持时间长达$10^7$ s, 开关机理为$Cu^+$的扩散和细丝化导致, $Al_2O_3$阻碍了$Cu^+$的扩散和细丝生成, 使开关比高至$10^7$. 温度可影响测试时电极金属离子的扩散, 如Kim等[31]发现测试温度由300 K升至470 K会降低Al/PI+0.5 wt% PCBM/Al器件的开关比和阈值电压, 认为这是由于升温使Al离子在有机层中移动加快造成的. 但EDS能谱发现薄膜中无Al存在, 故未形成金属导电细丝, 开关机理应为电荷俘获与释放.

开关机理为分子氧化还原时, 全金属电极器件对电极变化很敏感. Mukherjee和Pal[32]分别用Ag, Cr, Al和ITO作下电极, Al作上电极, 研究制备了DDQ器件, 发现开电流$I_{on}$与金属功函数有很大关系, 金属费米能级与DDQ的LUMO间势垒高度越低, $I_{on}$越大. 其中, Al/DDQ/Al比Ag/DDQ/Al器件$I_{on}$低五个数量级, 是因沉积DDQ时Al表层氧化成$Al_2O_3$阻隔电子传输所致. 而Ag作下电极时开关比较高, 是由于Ag和DDQ间发生电荷转移, 使有机分子能带变窄, 二者势垒降低所致. Ha等[33]研究了上电极分别为Al, Ti, Cr, Au和Ni的PEDOT:PSS/ITO膜电学特性, 发现随上电极功函数增大, 关电流增加且$V_{th}$降低. 作者认为这与PEDOT链的氧化还原反应有关, 加正偏压时, 若上电极功函数增加, 其向薄膜注入的电子减少, $PEDOT^+$的还原反应变难, 故形成的导电通道未全部消失, 关电流增加; 同时空穴注入增加, 氧化PEDOT链更易形成导电通道, 故$V_{th}$减小. 选用功函数较大的上电极如Pd和Pt时, 几乎不能向薄膜中注入电子, 故器件无明显开关性. Ha和Kim[34]还发现以ITO或Al作下电极时, 该薄膜分别有双极和单极阻变特性, 而Al同电极器件无开关性, 认为可能是生成$Al_2O_3$氧化层所致.

ITO导电好、耐酸碱腐蚀、附着性和热稳定性强, 常用于下电极, 其功函数为4.8 eV[15]. 如Cho等[5]用旋涂法研究了Al/PVK+$TiO_2$ NPs/ITO器件, 发现随NPs浓度增加, 开电流和开关比先增大后减小, 关电流与之相反, 开关比最高为$10^5$, 保持时间达$10^4$ s. Hong等[35]研究了Al/PPy+PVA/ITO器件, 研究表明PVA稳定剂可防止PPy颗粒团聚, PPy充当陷阱俘获电荷使器件具有开关性, 开关比超过100. Park等[36]研究了Al/PMMA+P3HT/ITO器件, 具有一写多读特性, 开关比达$10^4$, 保持时间超过十年. He等[37]以TiN作上电极, 研究$HfO_2$无机阻变薄膜后发现, 只有ITO作下电极时才出现自整流效应, 且$V_{th}$较低. 解释为ITO和$HfO_2$间形成的界面层导致了自整流效应, 加偏压后ITO中$Sn^{4+}$会迁移至$HfO_2$并发生氧化还原反应, 形成局部导电通道, 使细丝更易形成, 故$V_{th}$降低.

## 4 薄膜结构

Son 等[26]将 0.44 wt% 的 2—3 nm 球状 Au NPs 包埋于直径为 80—150 nm 的团状 PVK 中(图 2 (a)), 发现 NPs 存在于 PVK 胶体表面而非混杂其中, 密度约 $3.9\times10^{11}$ $cm^{-2}$, NPs 浓度增大会超出 Au-Au NPs 界面间的相互作用, 导致电荷聚集, 从而开关比下降. Shim 等[38]用该胶体包埋直径 3 nm 的 CIS/ZnS 核壳结构 NPs 也观察到类似现象. 核壳结构所选 NPs 尺度 2—10 nm, 可为被包埋物也可作包埋介质, Son 等[17]将 PMMA 包埋于胶状 5 nm 直径的 ZnO NPs 中, NPs 在 PMMA 表面团聚, 形成直径约 150 nm 的球状结构, Al 电极发射的电子遇到 NPs 后电场会增强, ITO 中空穴从 ZnO 的价带隧穿, NPs 浓度为 1.5wt% 时开关比最高约 $5\times10^4$(见图 2 (a) 插图).

Lin 等[39]用包覆有十二硫醇的直径 2—5 nm 的 Au NPs 与 PS 混合, 旋涂 50 nm 厚的薄膜, 发现 NPs 多分布在 PS 外侧, 有明显的层离现象(图 2 (b)), 两侧 NPs 作为陷阱俘获电荷. 为解决此问题, Lin 等[40]将 PCm 通过 S—Au 键固定在直径 3—5 nm 的 Au NPs 表面, 形成包裹结构(图 2 (b) 插图), NPs 表面包裹的聚合物链节与基体分子间相互缠绕, 从而使之较均匀地分散于基体中. 若 NPs 在有机介质中均匀分布且浓度适中, 不直接与电极接触, 则能得到较好的包埋效果.

Kim 等[41]在 PI 前驱体上蒸发沉积了 5 nm 厚的 Cu 膜, 在 $N_2$ 气氛围下 350 °C 固化 2 h, 如图 2 (c) 所示, 发现直径 4—5 nm 的 $Cu_2O$ NPs 以 3—4 nm 的间距分布在 PI 中, 密度约 $2.7\times10^{12}cm^{-2}$. Lee 等[42]蒸发制备了 ITO/$Alq_3$(50 nm)/$MoO_3$ (5 nm)/$Alq_3$(50 nm)/ Al 器件, 均匀分布在 $Alq_3$ 中的 $MoO_3$ NPs 粒径约 30 nm, 作为陷阱俘获与释放电荷, 从而产生电荷转移. 该研究[43]用转移法在 ITO 上制备了 PMMA/USG(30 层石墨烯)/PMMA 夹层薄膜, 用化学气相沉积法在 Ni/$SiO_2$/Si 上生长 USG 膜, 在其上旋涂溶于氯苯的 PMMA, 氢氟酸刻蚀后得到 PMMA/USG 层, 转移到 ITO 上并旋涂一层 PMMA, 沉积 150 nm 厚的 Al 上电极, 图 2 (d) 显示约 10 nm 厚的 USG 膜清晰地包埋在 PMMA 层中. USG 和 PMMA 界面处载流子被热激发从而产生电流, 电压略增后, 入射进 PMMA 的载流子明显增多. Park 等[21]蒸发制备 Al/$Alq_3$/Ni/$Alq_3$/Al 器件, Ni 层在蒸镀时表面被等离子体氧化成 NiO, 从而获得孤立分布在绝缘 NiO 中的面心立方 Ni 纳米晶, 图 2 (e) 中上层的 $Alq_3$, Ni 和底层 $Alq_3$ 分别厚 30, 10 和 35 nm, 纳米晶粒度约 9 nm, 间距 4—5 nm. 该研究组研究了 Al/PVK/Ag/PVK/Al 器件[9], PVK 用 2000 r/min 旋涂, Ag 以 0.01 nm/s 蒸发. 如图 2 (f), Ag 膜分别厚 3, 5 和 10 nm, 300 °C 下固化 2 h 后 Ag 团聚呈球形, 粒径分别为 10, 18.5 和 49.7 nm, 其中 5 nm 样品形成的 Ag 纳米晶分布最均匀. 将 Ag 层改为 Au 后[8], 分别在 200, 250 和 300 °C 下固化, 发现随固化温度升高, Au 膜截面由未固化时的连续状逐渐变成哑铃状, 直至缩聚断裂呈球状. 300 °C 固化样品 Au 纳米晶约 8 nm, 呈面心立方结构, 均匀分布在 PVK 层间(图 2 (f) 插图), 器件开关比较 Ag 夹层器件高一倍. Kim 等[44]在 ITO 上磁控溅射了 140 nm 厚的 ZnO 层, 然后蒸发 5 nm 的 In, 再旋涂 50 nm 厚聚酰胺酸(PAA), 室温下真空干燥 24 h, PAA 使 In 膜氧化成 $In^{3+}$. 样品 400 °C 固化 1 h, 如图 2 (g) 所示, ZnO 为棒状结构, 不规则 $In_2O_3$ 纳米晶粒径约 7 nm, 分布密度约 $6\times10^{11}$ $cm^{-2}$. 三明治结构中 NPs 层约 5 nm 厚, 可保证固化缩聚后得到 10 nm 以下粒径的 NPs.

Maenosono 等[18]研究了 Al/PMMA+ZnO NPs /ITO 器件, 用粒径约 9.2 nm 掺杂 5%Al 的 ZnO 纳米晶, 与溶于氯仿的 PMMA 混合, 在 ITO 上旋涂 75 nm 厚薄膜, 再通过掩膜蒸发沉积 3.5 $mm^2$ 的 Al 上电极, 如图 2 (h) 所示. 偏压扫描发现, 当所加偏压高于 3.2 V 时, 器件有光电发射, 且偏压降至 3 V 时, 仍有光发射现象, 但强度显著降低. 作者认为, 开关机理是 NPs 在阈值偏压下形成导电通路所致, 多产生于 NPs 分布较密集区. 这表明 NPs 在聚合物中的比例和分布对薄膜开关特性有至关重要的影响.

另外, Kim 等[35]选用粒径为 20, 60 和 100 nm 的 PPy NPs, 旋涂制备了 PVA 包埋薄膜, PVA 主链可防止 NPs 团聚并起空间稳定作用, 发现 NPs 粒径越小, 器件开关比越高, 而旋涂无机 NPs 易发生团聚. ITO 上旋涂 PMMA 包埋 0.5 wt% 的 ZnO NPs 薄膜[15], 扫描电镜观察表明 NPs 粒径 60 nm±10 nm, 在平整基质中分散均匀, 有些许团聚, 作为陷阱俘获与释放电荷, 而空穴被困于 ZnO NPs 价带. Tseng 等[45]用化学水浴法在 ITO 基底上垂直生长了尺寸为 150 nm × 1 μm 的 ZnO 纳米棒, 再在其上旋涂一层溶于甲苯的 PMMA 薄

膜, 蒸发 Al 上电极前, 用 $O_2$ 等离子体刻蚀的样品作对比, 发现未经刻蚀的样品中 PMMA 既填充了 ZnO 纳米棒之间的缝隙, 又作为绝缘层覆盖在纳米棒上, 而刻蚀后的 ZnO 纳米棒裸露在薄膜表面, 会与 Al 电极形成直接接触, 明显增强器件的输运特性从而开关比降低. Shi 等[46]将粒径约 50 nm 包覆有 $SiO_2$ 的 ZnO NPs 与 PVP 混合旋涂在 ITO 上, 原子力显微镜测试表明样品粗糙度约 1 nm, NPs 均散于聚合物基质, 有效避免了纯 ZnO NPs 的团聚问题, $SiO_2$ 可阻碍载流子输运, 增大了电荷陷阱密度和深度, 提高了开关特性. Ouyang 等[47]研究了 PS+8HQ+Au-DT NPs/Al 器件, 用导电原子力显微镜探针在水平和垂直方向分别施加 +10 V 和 −10 V 偏压后, 发现两方向电势不同, 认为是由于 8HQ 和 Au-DT NPs 间电荷转移产生的内建电场所致的薄膜极化.

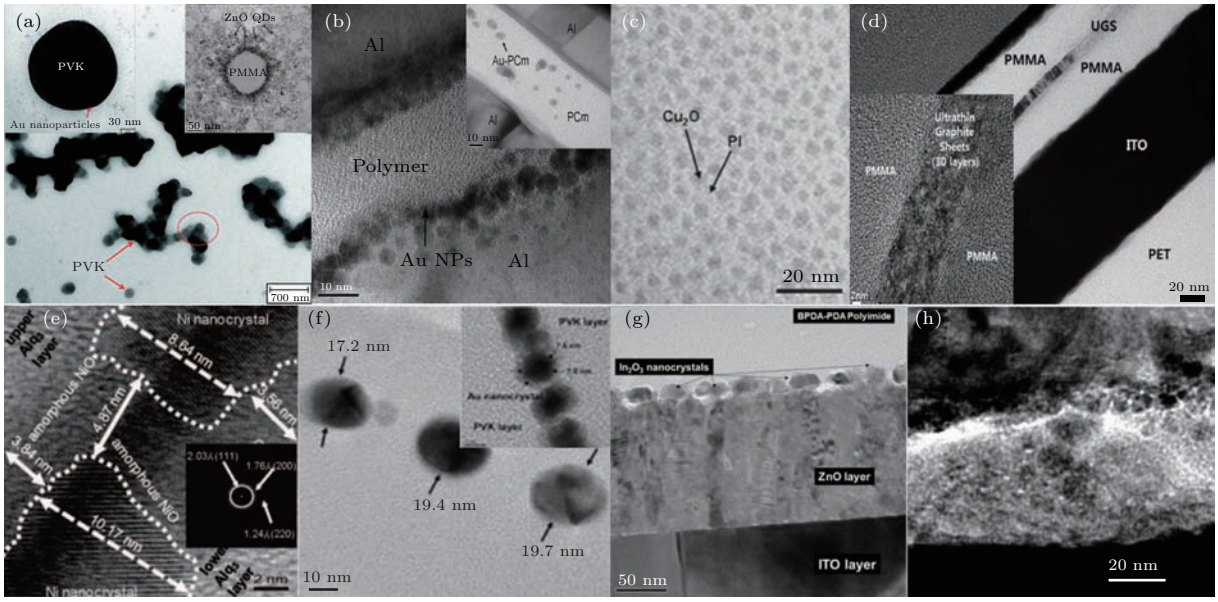


图 2 分子包埋 NPs 薄膜透射电镜图 (a) Al/PVK+Au NPs/ITO[26], 插图为 Al/PMMA+ZnO NPs/ITO 器件[17]; (b) Al/PS+Au NPs/Al[39], 插图为 Al/PCm+Au-Pcm NPs/Al 器件[40]; (c) Al/PI+$Cu_2O$ NPs/PI/Al[41]; (d) Al/PMMA/USG/PMMA/Al[43]; (e) Al/$Alq_3$/Ni NPs/$Alq_3$/Al[21]; (f) Al/PVK/Ag NPs/PVK/Al[9], 插图为 Al/PVK/Au NPs/PVK/Al 器件[8]; (g) Al/PI+$In_2O_3$/ZnO NPs/ITO[44]; (h) Al/PMMA+ZnO NPs/ITO[18] 器件

Fig. 2. TEM images of (a) Al/PVK+Au NPs /ITO[26]; the inset represents the Al/PMMA+ZnO NPs/ITO device[17]; (b) Al/PS+Au NPs/Al[39]; the inset represents the Al/PCm+Au-Pcm NPs/Al device[40]; (c) Al/PI+$Cu_2O$ NPs/PI/Al[41]; (d) Al/PMMA/USG/PMMA/Al[43]; (e) Al/$Alq_3$/Ni NPs/$Alq_3$/Al[21]; (f) Al/PVK/Ag NPs/PVK/Al[9]; the inset represents theAl/PVK/Au NPs/PVK/Al device[8]; (g) Al/PI+$In_2O_3$/ZnO NPs/ITO[44]; (h) Al/PMMA+ZnO NPs/ITO[18] devices; respectively.

## 5 分子介质的影响

常用分子包埋介质化学结构如图 3, 表 1 归纳了其最高占据态分子轨道 (HOMO) 和最低非占据态分子轨道 (LUMO) 及相关物化特性. MeH-PPV[48], PVK[49] 和 P3HT 等[7] 共轭聚合物导电能力强, 多用作空穴传输材料[5]. MeH-PPV 是在 PPV 中引入了增强溶解性的甲氧基和乙氧基功能团[49], 链节间没有强金属结合能[48]; 其主链由刚性较好的苯乙烯构成, 整个分子链可以伸展为大尺寸的链状结构, 支链较长, 柔性好, 可形成分子链间相互缠连的状态[50]. PVK 可作电致发光材料, 有传输空穴的刚性咔唑侧基, 空穴迁移率达 $10^{-5}$ $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$[51], 分子本身不导电但有光电导性质[52], 属脆性高分子材料[53]. P3HT 化学稳定性好、空穴迁移率高且光学带隙窄, 常作为电子给体材料用于有机场效应晶体管和有机太阳能电池等[36]; 其己基的方向整齐度越高, 光电性能越好[54].

PVP[46], PMMA[15], PS[12], PI[55] 和 PVAc[56] 均为高绝缘聚合物. PVP 中含极性较强的内酰胺基, 可溶于水和一般有机溶剂[57], 易形成氢键, 极易形成络合物[58]; 带隙 4.3 eV, 成膜后电阻率约 $6 \times 10^7$ Ω·cm[46]. PMMA 带隙较宽, 可见光透过率高达 92%, 主链由 C—C 构成, 柔性好, 但旋涂后分

子会缩成小尺度线团状[58]; 侧链上羰基对包埋的NPs有稳定作用, 易制得结构均匀的发泡材料[59]. PS成形性和刚性好, 化学结构稳定, 但主链上苯基侧基密集, 故主链的旋转会受阻, 使其韧性和弹性降低[60]. PI与PMMA和PVK相比, 机械性能好、热稳定性高且化学惰性强[61]. PVAc主链为饱和烷烃, 侧链的双键$\alpha$位处有供电子基团, 不可与双键发生共轭[62], 因羟基作用而亲水[63]. 此类有机高分子载流子迁移率低, 禁带较宽, 与NPs复合可控制陷阱深度[64,65].

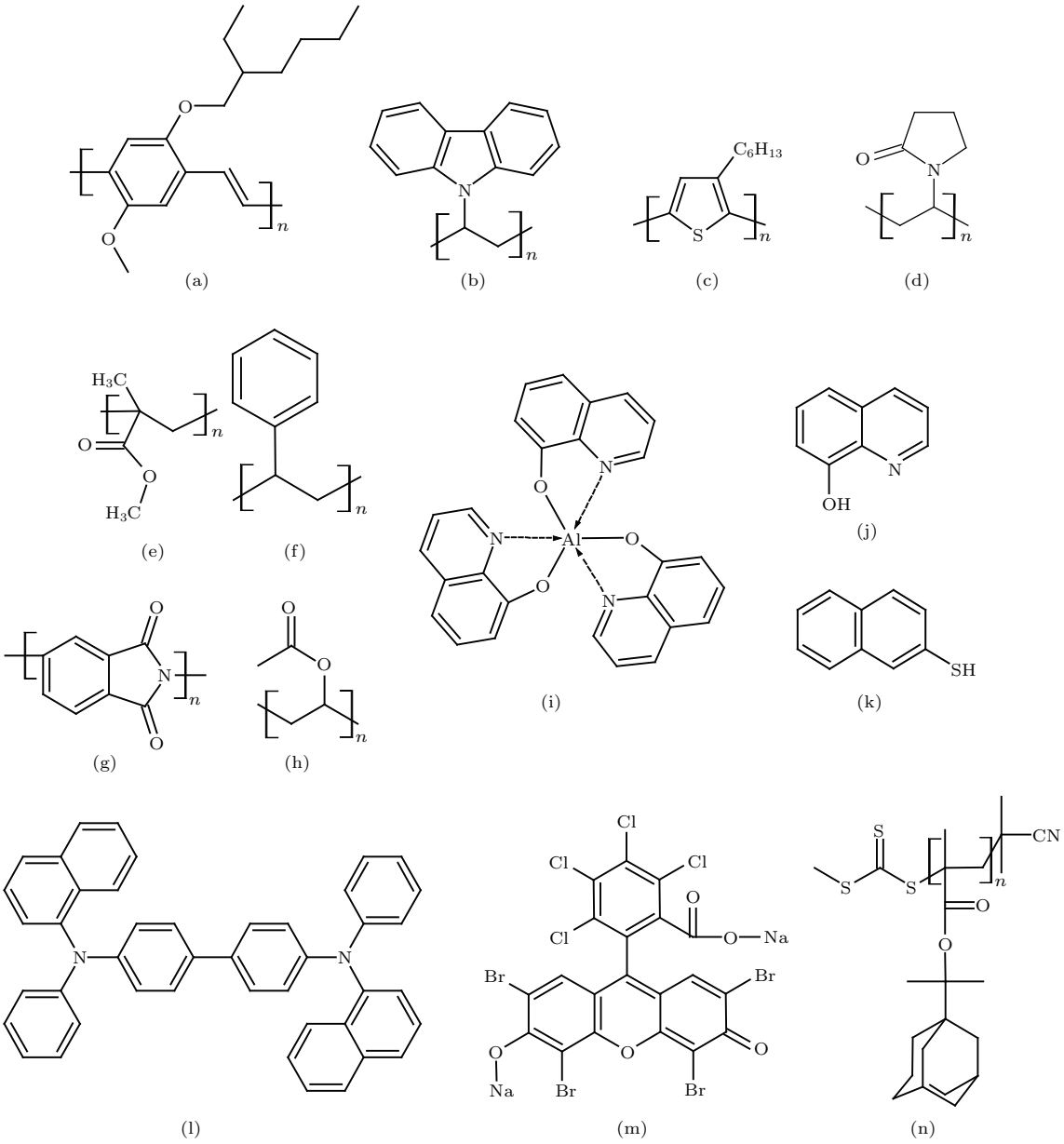


图3 本文所涉及的部分包埋介质分子结构 (a) MeH-PPV(poly(2 methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene])[71,47]; (b) PVK (poly(N-vinycarbazole))[72]; (c) P3HT (poly(3-hexylthiophene))[36]; (d) PVP (polyvinyl pyrrolidone)[46]; (e) PMMA (polymethylmethacrylate)[36]; (f) PS (polystyrene)[69]; (g) PI (polyimide); (h) PVAc (polyvinylacetate)[56]; (i) $Alq_3$ (Aluminum tris(8-hydroxy-quinoline))[73]; (j) 8HQ (8-hydroxyquinoline)[69]; (k) $\alpha$-NPD (N; N'-bis (1-naphthalene)-1; 1'biphenyl4-4"diamine)[70]

Fig. 3. Chemical structures of some organic molecules mentioned in this review: (a) MeH-PPV(poly(2 methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene])[71,47]; (b) PVK (poly(N-vinycarbazole))[72]; (c) P3HT (poly(3-hexylthiophene))[36]; (d) PVP (polyvinyl pyrrolidone)[46]; (e) PMMA (polymethylmethacrylate)[36]; (f) PS (polystyrene)[69]; (g) PI (polyimide); (h) PVAc (polyvinylacetate)[56]; (i) $Alq_3$ (Aluminum tris (8-hydroxy-quinoline))[73]; (j) 8HQ (8-hydroxyquinoline)[69]; (k) $\alpha$-NPD (N; N'-bis(1-naphthalene)-1; 1'biphenyl4-4"diamine)[70].

$Alq_3$为八面体络合物结构有机小分子, 三个8羟基喹啉基团以Al—N和Al—O键结合[66], 为共轭大π电子体系, 常用作电致发光器件的电子传输材料[67]; 其分子结构会在紫外线和水氧破坏下形成猝灭中心, 严重降低器件的性能[68]. Ouyang等[12]发现当Al/PMMA+8HQ+Au-DT NPs/Al器件中只有PMMA和Au-DT NPs, 而没有小分子8HQ时, 薄膜没有明显的阻变特性. 这是因为施加一定的外电场后, 处于8HQ HOMO中的电子获得了足够能量隧穿DT分子, 进入Au核中. 随后8HQ的HOMO被部分填充, 8HQ和Au分别带正电和负电, 形成内建电场, 由此出现开关特性[69]. α-NPD为常用小分子空穴传输层材料, 但Park等[70]研究α-NPD和$Alq_3$复合器件发现, α-NPD的引入使器件载流子迁移率下降, 说明α-NPD在该器件中表现为电子传输层.

包埋介质的分子结构和厚度会显著影响器件的开关性. Ouyang等[12]分别用PMMA和PS包埋Au-2NT NPs后发现二者开关比基本相同, 解释PMMA和PS均为绝缘材料, 对载流子输运影响无显著差别. Park等[22]热蒸发了$Al/Alq_3/Ni/Alq_3/Al$器件, 发现两层$Alq_3$各厚约25 nm时, 开关特性最好, 随其厚度的增加, 器件电开关的保持性和重复性降低. 介质层厚度会影响器件的$I_{off}$, 关状态SCLC和热发射机理均受膜厚影响. 该组[70]制备了α-NPD/$Alq_3$/Ni/$Alq_3$/α-NPD器件, 改变α-NPD和$Alq_3$厚度, 对比了有机分子结构及膜厚对器件电学特性的影响. 发现随α-NPD层厚度增大, 开关比和稳定性均降低, 纯α-NPD夹层结构和纯$Alq_3$夹层结构相比, $I_{off}$降低三个数量级左右, 说明α-NPD厚度起主导作用.

表1 常用包埋介质分子物化特性

Table 1. Energy band and physical properties of organic molecules.

| 分子 | LUMO/eV | HOMO/eV | Band gap/eV | 常用溶剂 | 载流子迁移率 | 玻璃化温度 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| MeH-PPV | 3.2 | 5.4 | 2.2[74] | 二氯甲烷、甲苯 | $10^{-6}$ | 78 |
| | 3.0 | 5.3 | 2.3[75] | | | |
| | 2.8 | 4.9 | 2.1[76] | | | |
| PVK | 2.0 | 5.5 | 3.5[8] | 苯、甲苯、四氢呋喃 | $10^{-5}$ | 176 |
| | 2.2 | 5.8 | 3.6[77] | | | |
| | 2.5 | 6.03 | 3.53[78] | | | |
| P3HT | 3.0 | 5.1 | 2.1[7] | 氯仿 | $10^{-3}$ | 10[80] |
| | 3.6 | 5.4 | 1.89[79] | | | |
| PVP | 1.6 | 5.9 | 4.3 | 水、卤代烃、醇 | — | 160 |
| PMMA | 7.2 | 0.4 | 6.8[15] | 氯化烃、芳香族 | $< 10^{-12}$ | 105 |
| PI | — | — | 3.51 | 浓硫酸 | $10^{-13}$ | 250—385 |
| $Alq_3$ | 3.0 | 5.8 | 2.8[73] | — | $10^{-7}$[81] | 175 |
| 2NT | 1.5 | 5.9 | 4.4 | 乙醇、乙醚、氯仿、苯 | — | — |
| 8HQ[74] | 1.9 | 6.1 | 4.2 | 乙醇、二氯甲烷、四氢呋喃 | — | 150 |

除电极、分子结构、NPs粒径及分布、溶剂和薄膜制备方法外, 分子基体和NPs改性配体的不同对包埋薄膜阻变特性也有巨大影响, 开关比最高可差近7个数量级. 如图4, 强绝缘性分子基体薄膜开关比较小, 而给、受体分子包埋后开关比提高, 类似现象也存在于分子包埋ZnO NPs阻变薄膜[82,83,15,67]. Au NPs粒径在5 nm以下, 除$Au/Alq_3$+Au NPs/Al器件里Au NPs为蒸发制备外, 其余均包覆有2NT, PCm或DT配体并与基体分子复合旋涂. Ouyang等[11,12]用PS为基体, 引入给体小分子8HQ进行界面调控后, 开关比提高一个数量级, $V_{th}$明显减小. 作者认为PS+Au NPs薄膜开关机理是2NT分子中的电子与Au NPs间的电荷转移, 引入8HQ给体后电荷转移发生在8HQ与Au NPs间, 而8HQ给电子能力更强, 故器件开关比提高. Lai和Chen[24]认为PVK咔唑基团上的空穴跳跃传导产生了开关性. $Alq_3$为基体的器件开关机理为电荷的俘获与释放[84].

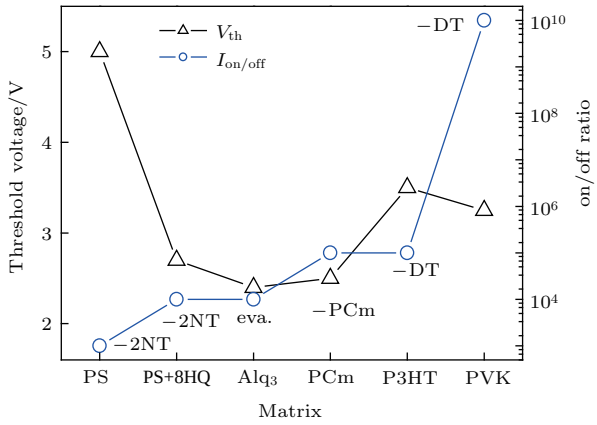


图 4 不同分子包埋 Au NPs 的 Al 或 Au/poly+Au NPs/Al 器件 $V_{th}$ 和开关比比较 (eva. 表示 Au 为蒸发制备)

Fig. 4. Comparison of the $V_{th}$ and on/off ratios for the Al or Au/poly+Au NPs/Al devices with different organic matrixes (eva. represents the evaporated Au NPs).

## 6 NPs 包埋对薄膜电学特性的影响

### 6.1 NPs 种类的影响

表 2 为 NPs 种类对 $Alq_3$/NPs/$Alq_3$ 三明治结构薄膜器件开关特性影响的比较, 器件均为热蒸发制备, 上电极为 Al, 分别以约 $10^{-2}$ 和 $10^{-1}$ nm/s 蒸发 NPs 和 $Alq_3$. 比较发现, 包埋 Au NPs 器件阈值电压较低, 开关比较高, 综合性能最优, 是因为 Au NPs 粒径小, 易于分散均匀[24], 其功函数大, 与空穴传输层复合能俘获更多电子所致[26]. 包埋 10 nm Al 时[85], 薄膜的开关比高达 $10^5$ 且阈值电压最小 (~1 V), 作者认为蒸发 Al 后其表面会形成厚约 2.0 nm 左右的氧化壳, 外电场足够大时, $Alq_3$ 的电子获得足够能量隧穿 $Al_2O_3$ 壳层后进入 Al 核并被俘获, 使器件转变为低阻态. 由于 $Al_2O_3$ 的势垒作用, Al 纳米核中的电子不能逸出, 移除外电场后, 整个器件仍保持开状态. Liu 等[84] 将 Au 包埋在 $Alq_3$ 中, 可重复开关高达 $10^{11}$ 次, 认为 Au 功函数与 $Alq_3$ 的 HOMO 之间相差 0.7 eV, 低偏压下电荷易被 Au NPs 俘获, 而 Au 制备时不易被氧化, 故施加反向电场被俘获电荷能顺利释放. 包埋 ZnO 时[67], 载流子理论上应克服 1.4 eV 势垒, 但由于 $Alq_3$ 的电子运输特性或 $Alq_3$ 的缺陷态, $Alq_3$/ZnO 间会形成较大界面偶极层, 使能量势垒降至 1.15 eV[20], 略低于 Al 与 $Alq_3$ 间势垒, 故开关比稍小. Ni 蒸发时 NPs 表面会也形成一层薄的氧化壳[21], 但该器件的阻变机理尚不明确. Park 等[70] 认为在有机层和 NPs 间引入活性层可提高开关次数, 选择功函数较深的金属 NPs 会增加保持时间.

表 2 不同 NPs 对以 Al 为上电极蒸发沉积在不同底电极上 $Alq_3$/NPs/$Alq_3$ 器件开关特性的影响

Table 2. Effects of NPs materials on switching performance of Al/$Alq_3$/NPs/$Alq_3$ devices grown on various substrates.

| 功能层 | NPs 粒径/nm | 膜厚/nm | 下电极 | 开关比 | 阈值电压/V | 开关次数 | 文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Alq_3$/Al/$Alq_3$ | 15 | 50/5/50 | ITO | $10^2$ | — | — | [85,86] |
| | 20 | 50/10/50 | | $10^5$ | 1.0 | $3.5\times10^3$ | |
| | 30 | 50/15/50 | | $10^2$ | — | — | |
| | 35 | 50/20/50 | | $10^2$ | — | — | |
| | 10 | 50/5/50 | Al | $10^3$ | 2.7 | — | [10] |
| $Alq_3$/ZnO/$Alq_3$ | 30—60 | 70/1.5/70 | ITO | $2\times10^4$ | 5.5 | $10^3$ | [67] |
| $Alq_3$/Au/$Alq_3$ | — | 50/2/50 | Au | $10^4$ | 2.4 | $10^{11}$ | [84] |
| $Alq_3$/Ni/$Alq_3$ | 9 | 25.5/10/24.5 | Al | $7.2\times10^3$ | 2.0 | $10^3$ | [22] |
| | | 36.5/10/35.5 | | $5.5\times10^3$ | 2.2 | 250 | |
| | — | 35/10/35 | Al | $5.8\times10^3$ | 1.9 | $5\times10^2$ | [70] |
| | NPs 间距 4—5 | 30/10/35 | Al | $10^3$ | 2.2 | $5\times10^2$ | [21] |
| $Alq_3$ /$MoO_3$/$Alq_3$ | 30 | 50/5/50 | ITO | $2\times10^2$ | 2.1 | 100 | [42] |

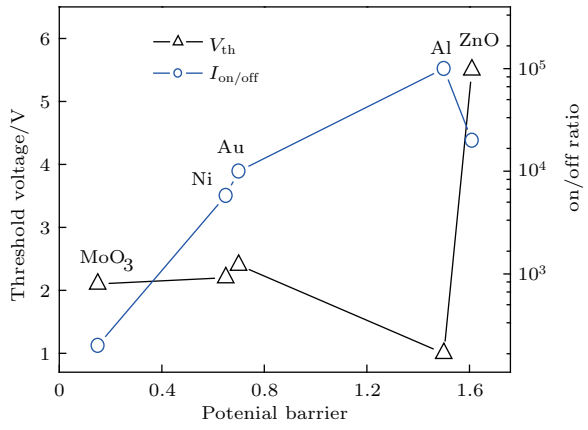


图 5 NPs/高分子界面载流子注入势垒对器件开关性的影响

Fig. 5. Effects of the carrier injection barrier of NPs/polymer interface on the switching performance.

图 5 为 $Alq_3$/NPs/$Alq_3$ 薄膜中, NPs/高分子间载流子注入势垒对器件开关特性的影响比较. NPs 功函数或价带由小到大分别为 ZnO (4.19 eV [15]), Al (4.3 eV), Au (5.1 eV), Ni (5.15 eV) 和 $MoO_3$ (5.65 eV [87]), $Alq_3$ 的 HOMO 为 5.8 eV, 理论上载流子注入势垒为二者差值. 分析发现, 随载流子注入势垒增加, 器件开关比提高, 可解释为纳米粒子与 $Alq_3$ 之间势垒越大, 高阻态输运电子需克服更大势垒才能被陷阱俘获, 表现为关电流降低, 从而开关比提高.

同一有机分子与不同金属氧化物 NPs 复合器件的电学特性不同, 如 PPV 复合 $TiO_2$ 或 ZnO NPs 薄膜, 只在负偏压正向扫描时才有 NDR(负微分电阻) 现象, 具有双极阻变开关效应, 而正、反向扫描 $Al_2O_3$, $CeO_2$, $ZrO_2$ 或 $Y_2O_3$ 与 PPV 复合薄膜均有 NDR 现象, 有单、双极两种开关类型, 电流密度比另两种薄膜低 1—2 个数量级 [88].

对 PVK 而言, 由表 3 和图 6 可见, 包埋不同 NPs 后开关性和阻变机理有所不同. Au、有机分子和 $C_{60}$ 及其衍生物由于易得电子, 可作为电子受体, 而 PVK 可作为电子给体, 多发生场致电荷转移效应, 为载流子提供通道 [89,90,72]. 比如, Gd@$C_{82}$ 比 $C_{60}$ 得电子能力强, 更易发生电荷转移, 故其包埋器件的开阈值电压 $V_{th}$ 较后者低 [90]. 若器件遵循电荷俘获与释放机理, 则界面势垒和杂质能级会影响开关性. 文献 [38] 中 Al/PVK+CIS/ZnS NPs/ITO 的开关比高于本组所测 GaIn/PVK+NiO NPs/ITO 器件 [91], 这是因为薄膜中形成了核壳结构, 从 ITO 阳极入射的空穴需隧穿 ZnS 层到达 CIS, 故关电流更低而 $V_{th}$ 更高. 包埋 $TiO_2$ NPs 时 [5], 由于导电细丝初始难以形成, 薄膜几乎处于绝缘态, 故关电流密度很小.

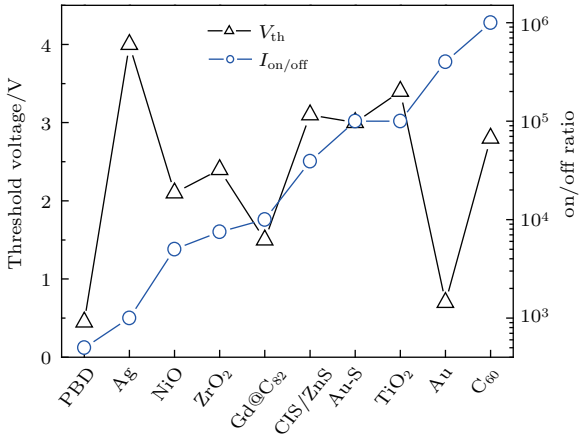


图 6 不同 NPs 对 PVK 包埋薄膜开关比和阈值电压的影响

Fig. 6. Effects of NPs materials on the ON/OFF ratios and threshold voltage of PVK composited films.

表 3 不同 NPs 对 PVK 包埋薄膜开关特性的影响

Table 3. Effects of NPs materials on switching performances of PVK composited films.

| NPs 类型 | 膜厚 | NPs 粒径/nm | 溶剂 | 上/下电极 | 关电流/A | 器件面积/$mm^2$ | 开关比 | 阈值电压 | 开关机理 | 文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PBD* | 120 | | 氯苯 | Al/ITO | $10^{-5}$ | 0.0314 | $5\times10^2$ | 0.45 | 场致电荷转移 | [89] |
| Gd@$C_{82}$** | 50 | | 甲苯 | Al/ITO | $10^{-7}$ | 0.64 | $10^4$ | 1.5 | | [90] |
| $C_{60}$ | | | 甲苯四氢呋喃 | Al/ITO | $10^{-8}$ | 0.16 | $10^6$ | 2.8 | | [72] |
| Au-硫醇 | 130 | 1.5—6.5 | 甲苯 | Al/TAN | $10^{-10}$ | 0.04 | $10^5$ | 3 | | [92] |
| Ag | 100 | | 羧酸 | Ag/Au | $10^{-10}$ | — | $10^3$ | 4 | 电荷俘获与释放 | [16] |
| Au | 100 | 2—3 | 甲苯 | Al/ITO | $10^{-9}$ | 0.14 | $4\times10^5$ | 0.7 | | [26] |
| CIS/ZnS | | 3 | 甲苯 | Al/ITO | $10^{-8}$ | 0.07 | $3.9\times10^4$ | 3.1 | | [38] |
| $ZrO_2$ | | 10 | 氯仿 | GaIn/ITO | $10^{-6}$ | — | $7.5\times10^3$ | 2.4 | | [91] |
| NiO | | 27 | 氯仿 | GaIn/ITO | $10^{-6}$ | — | $5\times10^3$ | 2.1 | | |
| $TiO_2$ | 60 | 20—40 | 二氯甲烷 | Al/ITO | $10^{-11}$ | — | $10^5$ | 3.4 | 细丝 | [5] |

*: 2-(4-tert-butylphenyl)-5-(4-biphenylyl)-1, 3, 4-oxadiazole; **: 金属富勒烯纤维

### 6.2 NPs浓度和粒径的影响

从表4可见, NPs制备方式对器件开关比影响不大, 但其浓度和粒径变化会改变NPs在聚合物膜层中的分布, 进而影响开关特性. Son等[17]制备了核壳结构的PMMA包埋ZnO NPs薄膜器件, 发现NPs浓度为1.5 wt%时, 开关比最大, 阈值电压较小且重复性好. Tseng等[45]沉积了ZnO纳米棒层和PMMA层, 发现开关特性差的原因可能是水浴沉积NPs会使薄膜内部缺陷增加; 经$O_2$等离子体处理后, ZnO纳米棒会直接与上电极接触, 使关电流增大. Ramana等[15]和Son等[93]所用NPs制备方法和粒径相同, 前者旋涂0.5 wt%的ZnO NPs和PMMA混合物, 发现NPs发生团聚; 后者使用1 wt%的NPs进行实验, 故该NPs更有可能发生团聚, 导致开关比降低$10^2$左右. 用PVP分别包埋0 wt%, 4 wt%, 6 wt%, 8 wt%和10 wt%的ZnO NPs, 薄膜开关比先增大后减小, 原因是较高浓度时相邻NPs间允许电荷通过, 导致高阻态电流升高[82,5]. 同样, Dao等[18]发现ITO/PMMA+ZnO NPs/Al器件中NPs : PMMA = $10^{-5}$至0.2时才有开关性. Ouyang等[12]认为Al/PS+Au-2NT NPs/Au器件中NPs浓度与开电压$V_{th}$的关系: 随NPs浓度升高, $V_{th}$增大, 当薄膜中NPs浓度达到饱和时, 薄膜中全部为Au-2NT, 开关状态转变由Al电极和功能层之间的电荷俘获导致. Son等[94]和Dao等[18]分别用二甲基甲酰胺还原和溶剂热分解法制备了粒径10 nm以下的ZnO NPs, 均以1.25 wt%浓度的NPs包埋于PMMA中, 所得开关比约$10^4$. NPs直径只影响低阻态电流, Das等[95]测试Hg/CdSe NPs/Hg器件$I$-$V$特性后发现粒径从3.5—8.7 nm增大, 带隙变窄, 与电极间的势垒差减小, 故关电流降低, 开关比增大.

表4 不同ZnO NPs浓度对Al/PMMA+ZnO NPs/ITO器件开关特性的影响

Table 4. Effects of ZnO NPs concentrations on switching performances for Al/PMMA+ZnO NPs/ITO devices.

| 包埋浓度 | 粒径/nm | 制备方法 | 溶剂 | 开关比 | $V_{th}$/V | 文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1.5 wt% | 5 | 二甲基甲酰胺还原 | — | $5\times10^4$ | 1.25 | [17] |
| 2.5 wt% | 5(团聚) | — | — | $10^2$ | 2 | |
| 1.25 wt% | 5 | 二甲基甲酰胺还原 | — | $4\times10^4$ | 1.25 | [94] |
| 1.25 wt% | 9.2±1.4 | 溶剂热分解 | 氯仿 | $10^4$ | 3.2 | [18] |
| 1.0 wt% | 60±10 | — | 2-乙氧基乙醇 | 40 | 4 | [93] |
| 0.5 wt% | 60±10 | — | 甲苯 | $10^3$ | 0.5 | [20] |
| — | 150 × 1000 | 籽晶辅助 + 化学水浴 | 甲苯 | 4(表面改性)<br>10 | 2<br>2 | [45] |

### 6.3 薄膜结构和厚度的影响

Ouyang等[12]探究了Al/PS+Au-NT NPs/Au器件中功能层厚度对阻变阈值电压的影响, 发现在20—160 nm内, 阈值电压随膜厚增加呈线性升高, 认为是Al上电极和功能层间存在的电荷转移所致, 而膜层内电荷输运影响不大. 通常认为, 若夹层结构中NPs层沉积厚度小于10 nm时, 则呈粒状不连续分布, 因为聚合物和金属或金属氧化物的热膨胀系数不同, 热蒸发时其界面会产生较大的应力, 表面能增加, 此时平整的原子膜会发生团聚至粒状纳米晶, 以使总表面能降至最低[8]. Kao等[67]制备了Al/$Alq_3$/ZnO NPs/$Alq_3$/ITO器件, 其NPs用高纯ZnO粉末蒸发沉积1.5 nm膜厚所得, 粒径30—60 nm. 原子力显微镜观测显示NPs在$Alq_3$层中存在团聚, 5.5 V的$V_{th}$远高于同类器件, 与Al/$Alq_3$/ITO器件$V_{th}$相似[42]. Reddy等[85,86]也研究了Al/$Alq_3$/Al/$Alq_3$/ITO器件, 发现随Al夹层由0增至20 nm厚, 开关比先增大后减小, 在10 nm处最大约$10^5$; 作者认为, 蒸发沉积的Al粒子外包裹有一层约1.5—2.0 nm厚的$Al_2O_3$绝缘壳, 当所沉积的Al膜厚度小于4 nm时, 大部分Al被氧化, 难以形成Al/$Al_2O_3$核壳结构俘获电荷, 故开关比较小; 当Al膜厚大于10 nm时, 会形成连续的Al膜, 用于俘获电荷的NPs减少, 开关比同样降低.

Kao 等[67]研究了 ZnO 在有机薄膜中的位置对薄膜开关比的影响. 实验时, 保证两层 $Alq_3$ 总厚 140 nm 不变, 发现当 ZnO NPs 靠近 ITO/$Alq_3$ 界面时, 开关比高达 $10^4$ 且阈值电压较低; 反之, 开关比急剧降低, 阈值电压明显上升. 原因可能是蒸发制备的 Al 电极扩散进有机层, 形成额外的电荷俘获. 当 ZnO NPs 靠近 Al 电极时, ZnO NPs 附近分散的 Al 原子会影响电荷运输, 促进 ZnO NPs 和 Al 电极之间导通, 故开关现象不明显. 显然, 为使有机-金属-有机器件具有良好的开关性, 中间层应有岛状结构, 而不是连续的金属层, 应保证 NPs 尽量远离金属电极, 减弱二者间电导率.

添加阻隔层可提高薄膜开关性, 如 Kim 等[19]制备了 Al/PMMA+$C_{60}$ NPs/$Al_2O_3$/ITO 器件, 用宽禁带的 $Al_2O_3$ 作为阻隔层, 发现因插入阻挡层后漏电流降低, 比无 $Al_2O_3$ 器件 $I_{off}$ 小, 开关比提高一个量级.

### 6.4 NPs 表面改性的影响

NPs 要起到载流子俘获与释放作用, 制备时若表面存在大量缺陷, 会导致漏电流增大, 可对 NPs 表面改性以减少表面缺陷, 降低载流子损失, 改善器件存储特性. Xie 等[96]用光催化还原 $Ag^+$ 制备了 Ag 改性的 ZnO NPs, Ag 作为空穴俘获中心均匀地散于 ZnO NPs 表面, 当 Ag 浓度为 0.2% 时, 薄膜光催化活性和光稳定性均有明显提高. Shi 等[46]共沉淀制备了 $SiO_2$ 修饰的 ZnO NPs, 旋涂包埋于 PVP 膜中, 薄膜粗糙度约 1 nm, 优于未改性的薄膜, 且改性后开关比由 20 增大到 $10^2$, 保持时间由 700 s 增加到 $10^4$ s, 说明 NPs 改性可提高 NPs 分散性、显著减少载流子损失并建立屏障抑制其释放. Chen 等[97]将 ZnO 纳米棒包覆并生长在 15 nm 球状 Au NPs 表面, 与 PVP 混合后旋涂成膜, 开关比 $4\times10^3$ 左右, $V_{th}$ 约 2 V. 作者认为 ZnO 纳米棒可增大被包覆纳米材料的比表面积俘获更多载流子, 防止 Au NPs 团聚使漏电流更低, 从而增强器件的存储特性.

## 7 阻变机理

### 7.1 导电细丝

有机阻变薄膜的导电细丝机理, 又可细分为金属、氧空位和碳细丝等, 均有关电流随开电流增加而增加的特性[98]. 电极蒸镀过程中金属原子扩散及包埋金属 NPs 可能导致金属细丝的形成[99], 氧空位细丝多因存在金属氧化物纳米粒子所致[5], 二者区别在于氧空位细丝生成后薄膜表面无形貌变化, 而金属细丝使薄膜表面凸起, 且局部只形成一条主细丝[100]. 碳细丝占主导机理的多发生于纯有机薄膜, 如 Al/PHEMA(聚甲基丙烯酸甲酯)/ITO 器件可用金属和碳细丝解释其开关机理, 金属细丝是在高电场下离子化的电极金属原子注入形成, 碳细丝的形成与断裂则与局部高温下聚合物的热解扩散有关[101].

薄膜阻变意味着器件上下电极间形成了导电通道, 可通过改变器件尺度、采用光敏摄像机、光束感生电阻或显微镜等进行研究[18]. 如旋涂的 PVK+$TiO_2$ NPs 薄膜中, $TiO_2$ NPs 及 PVK 薄膜缺陷会导致 Al 电极细丝形成后呈欧姆态输运[5]; 继续偏压扫描时焦耳热效应会使细丝原子重组, 进而断裂, 器件返回高阻态. Cölle 等[102]用增强型红外感光摄像机观测 Al/blue polyspirofluorene(螺二芴)/BaAl 器件的热成像, 发现低阻态时器件内有系列热斑出现, 而高阻态热斑逐个消失, 且过程可逆, 认为阻变机理是薄膜界面处 Al 电极氧化层内 Al 细丝的形成与断裂. Maenosono 等[18]通过高分辨透射显微镜观测 Al/PMMA+ZnO NPs/ITO 器件, 发现阻变机理是外加电场使 ZnO NPs 在上下电极间聚集形成导电通道所致. 而 Lin 等[99]对 Al/PCm+Au-PCm NPs/Al 器件进行光束感生电阻测试, 发现器件多次开关状态下导电通道存在随机改变现象, 认为开关机理与 Au NPs 陷阱能级的填充有关.

### 7.2 电荷的俘获与释放

Simmons 和 Verderber[4]提出了 MIM 结器件 *I-V* 曲线的 SV 模型, 认为介质层中存在电荷传输的杂质能级和深陷阱能级, 器件初始为开状态, NDR 区偏压下, 电荷被陷阱俘获形成与偏压方向相反的空间电场, 以亚稳态形式存在于陷阱中, 电压降低会释放. Scott 等[10]发现 Al/$Alq_3$/Au NPs/$Alq_3$/Al 器件的电学特性基本符合 SV 模型, 不同之处在于深陷阱能级的 Au NPs 中杂质能级导致了电荷的输运与俘获.

陷阱可存在于电极与介质层界面及被包埋物中. Au/PMSSQ/Au NPs/PMSSQ(聚甲

基硅倍半氧烷)/Si器件[103]低电压区载流子输运符合SCLC机理, 即Si和PMSSQ间的界面陷阱形成了受体杂质能级, 入射电子被俘获在二者界面和包埋的Au NPs中. 电压越过$V_{\rm th}$时, Au NPs陷阱中的电荷大量释放, 导电性骤增. Chen和Ma[104]将NPB (N, N-dinaphthalene-1-yl-N, N-diphenyl-benzidine)和染料分子DCJTB (4-Dicyanomethylene-2-t-butyl-6-1, 1, 7, 7-tetramethyljulolidyl-9-enyl-4 H-pyran)共蒸发至ITO上, 蒸镀Ag上电极, 发现存储特性是由Ag原子扩散进有机薄膜形成浅层界面陷阱所致, 证实了增加陷阱深度可提高开关特性. 染料分子也可作为陷阱俘获电荷, 禁带宽度越窄, 其与包埋介质间的陷阱越深, 电荷越易被俘获. Paul等[105]用拉曼光谱证实了Al/PVP+$C_{60}$/ITO器件中陷阱的存在, 发现高阻态到低阻态时$C_{60}$峰蓝移, 而恢复关状态后该峰回到原位, 认为是开过程中$C_{60}$分子俘获电荷所致. 作者用$SiO_2$/Si为基底, 对比测试包埋膜与单独PVP膜的$C$-$V$特性, 发现前者$V_{\rm th}$约1.3 V而后者无开关性, 进一步表明开关机理为电子隧穿PVP层被$C_{60}$俘获所致.

Son等[26]研究了Al/PVK+Au NPs/ITO器件中电荷的俘获与释放. Au NPs的功函数低于PVK的HOMO能级, 可视作陷阱. 由于器件电子注入势垒较高约3.2 eV, 故电子流动性弱. 据SV模型, Au NPs会导致PVK带隙中出现电子杂质能级. 随偏压增大, 关状态载流子分别符合热激发、SCLC和TCLC特征, SCLC和TCLC过程分别为两个新形成的HOMO能级处空穴的俘获所致. 增至$V_{\rm th}$时, 从ITO注入的空穴先后进入修正的HOMO能级, 并沿偏压方向FN隧穿至邻近的Au NPs中, 低阻态形成. 施加一定负偏压, 被俘获的空穴反向释放到PVK中并由FN隧穿传输至ITO, 内电场消失.

包埋介质多用宽禁带聚合物作为电荷阻滞层, 除Au, Ag和Al等金属NPs外, 金属氧化物、有机小分子和$C_{60}$等均可用作为俘获电荷的陷阱. Moodely等[15]研究了Al/PMMA+ZnO NPs/ITO器件, 发现开关机理与SV机理不同, 施加正偏压后隧穿至ZnO NPs陷阱的电子使NPs和PMMA分别带正电和负电, 形成与所加电场方向相同的内空间电场. Hong等[35]于ITO上旋涂PVA和p型PPy NPs混合溶液后蒸镀Al上电极, 结果表明NPs尺寸越小, 单位体积的数量越多, 则俘获的电荷越多, PPy NPs俘获电荷可引发基质的掺杂态, 形成低阻态. Kim等[19]在Al/PMMA+$C_{60}$ NPs/ITO器件的下电极和功能层间增加$Al_2O_3$阻隔层, 正偏压下电子可经FN隧穿至$C_{60}$的陷阱中, 至陷阱填满则由高阻态转为低阻态, 内电场的增加使得器件导电性增强. 施加反向偏压至关电压$V_{\rm off}$后, 由于被俘获的电子释放到PMMA和$Al_2O_3$间异质结界面处, 使其导电特性急剧下降. Sleiman等[106]讨论了PMMA包埋单壁碳纳米管(CNTs)薄膜的阻变, 根据金属细丝模型, 低阻态时局部导电通道应允许电荷顺利传输, 但薄膜中半导体型CNTs数量较多, 很难形成贯穿整个薄膜的Al电极细丝, 作者认为开关机理应为电荷的俘获与释放, CNTs作为陷阱可俘获热发射穿过PMMA势垒的电子.

陷阱分为深陷阱和浅陷阱, 由于初始低偏压下费米能级低于陷阱中心能级, 故浅陷阱此时不会俘获电荷; 当所加偏压高于$V_{\rm th}$时, 费米能级高于陷阱中心能级, 深浅陷阱均被占据, 入射载流子成为自由载流子, 实现低阻态转变. Kim等[107]基于SCLC模型研究了Al/PMMA+$SnO_2$ NPs/ITO器件中陷阱密度和分布对$I$-$V$特性的影响, 提出修正后高斯分布的SCLC模型, 有

$$h(E)=\frac{H_a}{\sqrt{2\pi}\sigma_E}\exp\left[-\frac{(E-E_{\rm t})^2}{2\sigma_{\rm t}^2}\right], \quad (1)$$

其中, $h(E)$为陷阱分布, $H_{\rm a}$为总陷阱密度, $E_{\rm t}$为陷阱深度, $\sigma_{\rm t}$为陷阱变化. 该模型与实验结果符合度高于单级陷阱分布理论. 随浅陷阱数量增多, 低阻态电流减小, 高阻态电流不变; 深陷阱数量增多, 则导致高阻态电流和$V_{\rm th}$减小, 低阻态电流不变.

Hauff等[108]用SCLC模型拟合了Au/MDMO-PPV/ITO器件的$J$-$V$测试结果, 发现在高阻态小偏压区符合双重高斯态密度分布, 即

$$g(E)=\frac{N-N_{\rm t}}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left[-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right]+\frac{N_{\rm t}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\rm t}}\exp\left[-\frac{(E-E_{\rm t})^2}{2\sigma_{\rm t}^2}\right], \quad (2)$$

其中, $g(E)$为总态密度分布, $N$为总态密度, $\sigma$为HOMO的带宽, $N_{\rm t}$为深陷阱数量, $E_{\rm t}$为平均陷阱能, $\sigma_{\rm t}$为陷阱分布的能带. 这是因为禁带的深陷阱使陷阱分布模型成为两个高斯峰值的叠加, 导致$J$-$V$发生变化.

### 7.3 电荷转移

薄膜中存在给、受体材料时, 器件开关机理多为不受温度影响的场致电荷转移. Ouyang[109] 在Al/PS+8HQ+Au-DT NPs/Al器件研究中提出了电荷转移的概念, 认为8HQ和Au NPs分别作为电子受体和给体. 电压增大到一定阈值后, 电荷会从8HQ转移至Au NPs, DT可阻止电荷反向流动, 使器件保持开状态; 施加一定反向偏压, 电荷反向转移直至器件回到高阻态. PVK包埋PBD薄膜[89]在施加外电场时, PVK和PBD间场致电荷转移使二者分别带正电和负电, 载流子注入引起反向空间电场, 抵消一部分外电场从而阻止电荷进一步注入, 此时器件为高阻态. 当偏压增至$V_{\rm th}$时, PVK中电子获得足够能量越过PVK和PBD间势垒, 进入PBD的LUMO轨道, 载流子密度和迁移率增大使器件导电性增强, 从高阻态转为低阻态. 而Song等[92]认为产生的内电场会导致PVK的HOMO上移、LUMO下移, 使禁带宽度变窄, 从而使包埋基质导电性增强.

电荷转移也可发生在电极与NPs间或分子内部. 对Al/PS+Au-2NT NPs/Au器件施加正偏压, 下电极Al和邻近NPs分别带正电和负电, 二者间存在内建电场. 而Au电极与Au-2NT NPs间无电荷转移, Al与NPs接触导致了非对称电学特性[110]. Liu等[111]认为ITO/PVK-GO(氧化石墨烯)/Al器件中, 偏压达到$V_{\rm th}$时, 电子以分子内电荷转移的形式从PVK的HOMO进入GO的LUMO轨道, 还原GO成为石墨烯, 石墨烯中的电子游离又可增强这一过程. 石墨烯浓度达4%时, 即可形成有效导电通路, 使器件开关性发生转变.

## 8 机械耐弯曲性

对薄膜进行弯折实验, 通过测试电学特性变化即可评估其机械性能. 为防止器件耐弯折性受外因干扰, 电极一般选用有良好延展性的Al, Cu或Au等[112,113], 并保证上下电极的交叉阵列结构简单[114]. 柔性器件的基底多用高分子聚合物, 因其有绝缘性高、柔韧好和抗张强度大等特点[115], 与金属箔片相比膜基附着性更好[116], 符合柔性电子发展的要求. 为满足较高制备或使用温度, 基底热膨胀系数必须小; 而为满足器件耐化学及热稳定等要求, 材料应有较高水氧阻隔性; 另外, 基底的机械性能和耐溶剂性也须符合柔性光电子器件的要求, 如OLED基底对可见光的透过率需大于90%. 常见聚合物基底相关材料性能如表5, PEN (聚萘二甲酸乙二醇酯, polyethylene naphthalate)和PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯, polyethylene terephalate)透水率低, 耐大多数溶剂[117]. PET成本低, 但耐冲击强度差[118]. 二者高分子链的结构相似, PEN中萘环取代了PET的苯环, 提高了刚性, 其热稳定性和耐变形性高于PET[119]. 其他可用基底材料有, PES (聚砜醚, polyethersulfone), PI (聚酰亚胺, polyimide), PC (聚碳酸酯, polycarbonate)和PEI (聚醚酰亚胺, polyether imide)等.

表5 高分子柔性基底性能

Table 5. Thermal, mechanical and optical properties of flexiblepolymer substrates.

| 基底 | 玻璃化温度/°C | 弯曲强度/MPa | 拉伸模量/MPa | 耐溶剂性 | 透水率/% | 透光率/% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PET | 68 | 200 | 44 | 多数 | 0.35 | 88.2 |
| PEN | 120 | 93 | 588 | 耐酸碱性好 | 0.1 | 85.0 |
| PES | 225 | 111 | 2600 | 不耐极性溶剂 | 0.54 | 88.0 |
| PI | 250—385 | 170 | 3000 | 不耐极性溶剂 | 2.1 | 91.7 |

弯折包括内弯和外弯, 内弯是将薄膜侧朝内进行弯折, 薄膜承受压应力, 会形成锯齿形裂纹; 外弯与之相反, 裂纹间相互独立、平行并会扩展至整个薄膜[120], 同一薄膜在相同半径下内、外弯承受的应变不同. Jung等[121]对PET基底上的石墨烯薄膜进行3 mm弯曲半径下的内、外弯实验, 发现内弯和外弯后薄膜电阻分别增加8%和60%, 认为同一弯折半径下外弯产生的应变比内弯大, 拉应力更易产生裂纹, 故外弯时石墨烯晶界会生成更多裂纹使薄膜破损. 而Tseng等[122]认为对PES基底上的ZnO+Al薄膜内弯会产生较大应变, 这可能因膜基杨氏模量不同所致. Chung等[112]和Onlaor等[123]

实验发现, 内、外弯对器件开关比影响很小.

静态弯折是将薄膜以一定半径固定在夹持装置上一段时间, 复原后或在原位测试弯折后的电学特性, 弯折半径是影响薄膜开关性的重要参数. Son 等[124] 发现, PMMA 包埋石墨烯后会在基质中形成导电细丝, 外界条件 (压力或温度) 可引起细丝减弱或断裂, 他们用湿法刻蚀转印 PMMA/石墨烯/PMMA 膜, 弯折半径 10 mm 时开关比由 $4.4\times10^6$ 变至 $1\times10^7$. 该组[43] 用同样方法制备了厚约 127 μm 的 Al/PMMA/USG/PMMA/ITO 器件, 10 mm 外弯半径下保持 6 h 后, 开关比由 $1\times10^5$ 提高到 $5\times10^6$. 弯折后高阻态高电压区 $\log(I)$-$\log(V)$ 斜率增大, 说明机械弯折导致 PMMA 能级中的陷阱密度增大, 呈指数分布. PMMA:PCBM 复合薄膜在 10 mm 弯折半径下, $V_{\rm th}$ 降低且开关比提高 1 个数量级[125], 弯折时关电流不稳定, 是因膜内部物理应力所致, 重复循环 $10^5$ 次后开关性消失. 而包埋无机 NPs 后的弯折, 器件开关比多为降低. Yun 等[13] 对 Al/PS+CdSe-InP/ITO 器件分别进行 20 和 10 mm 半径的弯折, 开关比降低 $10^2$, 可重复性也下降 1—2 个数量级. ZnSe/Al/$Alq_3$ 薄膜弯折后也有类似现象, 开关比由平整时的 $2.7\times10^4$ 略微降为弯曲后的 $1.9\times10^4$[123]. 而 Tseng 等[122] 发现弯折半径对 Au/Parylene-C/Au NPs/Parylene-C/ITO 器件的电阻影响较小.

静态弯折对柔性薄膜载流子迁移率有较大影响. Yan 等[126] 对旋涂于 PET 上的 PMMA/P3HT 有机晶体管施加 0.5% 至 1.0% 的应变, 载流子迁移率缓慢下降, 但弯折后非原位测试时迁移率与初始相同. 用不同半径钢制圆柱体对 $\mu$c-Si/$SiN_x$/PEN 晶体管进行弯折, 发现随应变增大, 开电流线性增加, $R=5$ mm 时开电流增长 28%; $R=15$ mm 时, 随保持时间增长, $V_{\rm th}$ 先急剧变化后稳定; $R=1.5$ mm 时, 漏电流略有增加, $R$ 继续减小, $I_{\rm on}$ 与 $I_{\rm gs}$ 也减小[127]. 同一半径下弯折, 有机薄膜器件电学特性表现普遍优于无机器件. 薄膜电学特性对静态弯折的反应敏感的薄膜可用作压力传感器[127], 在此不做详述.

动态弯折所致疲劳会影响器件的电学特性. Fan 等[128] 对 Ca/Al/P3HT: PCBM/PEDOT: PSS/PEDOT: PSS/PET 器件进行 100 次弯折实验, 发现下电极经甲醇处理的器件导电性下降较 MSA 处理的慢, $J_{\rm sc}$ 和 $FF$ 损失较少. 弯折后上电极会短路, 可能是 Ca 被氧化. 对 PEDOT: PSS/PMMA/P3HT/PET 有机晶体管弯折 500 次后, 其迁移率略有下降, 进而影响导电性[126]. Mahajam 等[129] 用喷墨法制备了包埋 Ag 纳米线的 PET 基底, 发现半径 $R=12$ mm 弯折 1000 次时电阻略微下降, $R=6$ mm 时电阻增大 1.5 倍, 扫描电镜观察可见微裂纹. 目前, 虽然研究人员对柔性阻变薄膜单向变形行为进行了一定的探索, 但未充分开展动态弯折下的阻变、形变与失效机理研究, 下一步可探究 NPs 尺寸和分布、阻变机理和电极对器件耐机械特性的影响.

## 9 结论与展望

综上, 有机分子包埋 NPs 阻变薄膜及器件已取得了许多进展. 电极/介质层以及分子/NPs 界面是影响器件存储特性的关键因素之一, 包括电极与有机层间界面势垒、金属电极蒸发时在薄膜中扩散形成导电细丝、电极与薄膜的附着性及发生氧化还原反应等. 分子包埋 NPs 膜层结构主要有包埋、核壳和复合三类. 薄膜厚度会改变高阻态载流子传输, 进而影响开关特性, 高绝缘有机层开关比和 $V_{\rm th}$ 均高于导电性好的分子层. 在介质层内添加有机小分子配体后, 配体和 NPs 间可产生内电场, 进而影响甚至改变开关机理. 被包埋的 NPs 可为金属、金属氧化物或有机小分子. Au NPs 具有尺寸小、化学性质稳定和功函数较大的特点; 而氧化物如 ZnO NPs 也有较优的综合性能, 可与有机分子形成较深的界面势垒, 提高开关比. 除尺度外, NPs 分布及浓度对薄膜阻变特性影响也很大. 原位蒸镀制备 NPs 时, 如层厚过小时, 会产生聚集的纳米晶, 使之分布不连续; 而蒸镀过厚则会造成 NPs 对载流子的输运作用大于对其的俘获效应, 使开关特性变差. 分子薄膜 NPs 薄膜开关机理主要包括, 导电细丝、电荷俘获与释放和电荷转移等三大类. 为实现大面积柔性阻变存储介质的应用, 在器件制备和观测方面需解决以下问题: 1) 大气下旋涂制备的薄膜, 无法实现大面积涂覆、膜基附着力低、易受污染且膜厚不均匀; 2) 介质层对温度、湿度、电场和应力等较敏感, 制备和测试中应避免这些因素引入的误差; 3) NPs 在有机层中分布不均的问题, 很大程度上降低了薄膜的存储特性和器件的可靠性; 4) 缺少直接观测器件阻变机理的手段, 特别是有关器件电极/介质层

界面、分子/NPs 界面; 5) 对 NPs 包埋阻变薄膜动态耐机械特性研究甚少, 特别是探究内外弯折及扭转对其阻变的时效性、重复性和开关机理的影响.

## 参考文献


[1] Dearnaley G, Morgan D V, Stoneham A M 1970 *J. Non-Crystalline Solids* **4** 612

[2] Segui Y, Ai B, Carchano H 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 140

[3] Henisch H K, Meyers J A 1974 *Appl. Phys. Lett.* **24** 589

[4] Simmons J G, Verderber R R 1967 *Proc. Roy. Soc. A* **301** 77

[5] Cho B, Kim T W, Choe M, Wang G, Song S, Lee T 2009 *Organic Electron.* **104** 73

[6] Cho B G, Song S H, Ji Y S, Lee T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 063305

[7] Prakash A, Ouyang J, Lin J L, Yang Y 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 054309

[8] Lee J D, Seung H M, Kwon K C, Park J G 2011 *Curr. Appl. Phys.* **11** e25

[9] Lee J D, Seung H M, Kwon K C, Park J G 2010 *IEEE Conference on Network Infrastructure & Digital Content* Chongqing, September 17–19, 2010 p409

[10] Bozano L D, Kean B W, Deline V R, Salem J R, Scott J C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 607

[11] Ouyang J, Chu C W, Sieves D, Yang Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 123507

[12] Ouyang J 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 7243

[13] Yun D Y, Song W S, Kim T W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **5** 103305

[14] Pan L, Ji Z, Yi X, Zhu X, Chen X, Shang J 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 2677

[15] Ramana C V V, Moodely M K, Kannan V, Maity A, Jayaramudu J, Clarke W 2012 *Sensors & Actuators B: Chemical* **161** 684

[16] Yang Y S, Koo J B, You I K 2012 *J. Korean Phys. Soc.* **60** 1504

[17] Son D I, Chan H Y, Kim W T, Jung J H, Kim T W 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 132103

[18] Dao T T, Tran T V, Higashimine K, Okada H, Mott D, Maenosono S, Murata H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 233303

[19] Ko S H, Chan H Y, Kim T W 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** G93

[20] Chen S, Song R, Wang J, Zhao Z, Jie Z, Zhao Y, Quan B, Huang W, Liu S 2008 *J. Lumin.* **128** 1143

[21] Park J G, Nam W S, Seo S H, Kim Y G, Oh Y H, Lee G S, Paik U G 2009 *Nano Lett.* **9** 1713

[22] Nam W S, Seo S H, Park J G 2011 *Electrochem. Solid State Lett.* **14** H277

[23] Qu X P, Ding A L, Luo W G, Qiu P S, Chen X T 1996 *J. Inorg. Mater.* **11** 499(in Chinese) [屈新萍, 丁爱丽, 罗维根, 仇萍苏, 陈先同 1996 无机材料学报 **11** 499]

[24] Lai P Y, Chen J S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 153305

[25] Lee J D, Seung H M, Han B I, Lee G S, Park J G 2011 *Mrs Online Proceeding Library* **1071** F09

[26] Son D I, Park D H, Kim J B, Choi J W, Kim T W, Angadi B, Yi Y, Choi W K 2010 *J. Phys. Chem. C* **115** 2341

[27] Yu J G, Suo F, Li W Z, Lin H, Li L, Jiang Y D 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 1821

[28] Capitán M J, Álvarez J, Navío C, Miranda R 2016 *J. Phys. Condens. Matter* **28** 185002

[29] Tondelier D, Lmimouni K, Vuillaume D, Fery C, Haas G 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5763

[30] Ma L, Xu Q, Yang Y 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4908

[31] Kim Y, Yoo D, Jang J, Song Y, Jeong H, Cho K, Hwang W T, Lee W, Kim T W, Lee T 2016 *Organic Electron.* **33** 48

[32] Mukherjee B, Pal A J 2006 *Organic Electron.* **7** 249

[33] Ha H J, Lee J M, Kim M, Kim O 2008 *Adv. Sci. Technol.* **54** 470

[34] Ha H J, Kim O 2010 *IEEE* **31** 368

[35] Hong J Y, Jeon S O, Jang J, Song K, Kim S H 2013 *Organic Electron.* **14** 979

[36] Park K K, Jung J H, Kim T W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 193301

[37] He P, Ye C, Deng T F, Wu J J, Zhang J C, Wang H 2016 *Chin. J. Rare Metals* **40** 236 (in Chinese) [何品, 叶葱, 邓腾飞, 吴加吉, 张骏驰, 王浩 2016 稀有金属 **40** 236]

[38] Shim J H, Jung J H, Min H L, Kim T W, Son D I, Han A N, Kim S W 2011 *Organic Electron.* **12** 1566

[39] Lin H T, Pei Z, Chan Y J 2007 *IEEE Electron Dev. Lett.* **28** 569

[40] Lin H T, Pei Z, Chen J R, Hwang G W, Fan J F, Chan Y J 2007 *IEEE Electron Dev. Lett.* **28** 951

[41] Jung J H, Kim J H, Kim T W, Song M S, Kim Y H, Jin S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 122110

[42] Yook K S, Jeon S O, Joo C W, Lee J Y, Kim S H, Jang J 2009 *Organic Electron.* **10** 48

[43] Son D I, Kim T W, Shim J H, Jung J H, Lee D U, Lee J M, Park W I, Choi W K 2010 *Nano Lett.* **10** 2441

[44] Dong U L, Kim E K, Cho W J, Kim Y H 2011 *Appl. Phys. A* **102** 933

[45] Tseng Z L, Kao P C, Shih M F, Huang H H, Wang J Y, Chu S Y 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 212103

[46] Shi Q, Xu J, Wu Y, Wang Y, Wang X, Hong Y, Jiang L, Li L 2014 *Phys. Lett. A* **378** 3544

[47] Ouyang J, Chu C W, Szmanda C R, Ma L P, Yang Y 2005 *Nature Mater.* **3** 918

[48] Joo W J, Choi T L, Lee J, Lee S K, Jung M S, Kim N, Kim J M 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 23812

[49] Kondo T, Sang M L, Malicki M, Domercq B, Marder S R, Kippelen B 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 1112

[50] Xie X Y 2015 *M. S. Dissertation* (Beijing: Beijing Jiaotong University) (in Chinese) [谢小漪 2015 硕士学位论文 (北京: 北京交通大学)]

[51] Zhao Y X 2007 *M. S. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [赵昳昕 2007 硕士学位论文 (长春: 吉林大学)]

[52] Chi J Y 2014 *M. S. Dissertation* (Kaifeng: Henan University) (in Chinese) [赤建玉 2014 硕士学位论文 (开封: 河南大学)]

[53] Dong W 2008 *M. S. Dissertation* (Harbin: Harbin University of Science and Technology) (in Chinese) [董伟 2008 硕士学位论文 (哈尔滨: 哈尔滨理工大学)]

[54] Wu Z W, Liu Y, Wei S J, Huang X, Zhang D Y, Zhou M, Chen L W, Ma C Q, Wang H 2013 *Acta Phys. Chim. Sin.* **8** 1735

[55] Jung J H, Jin J Y, Lee I, Kim T W, Roh H G, Kim Y H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 112107

[56] Salaoru I, Paul S 2009 *Philosoph. Trans. Roy. Soc. A: Math. Phys. Engineer. Sci.* **367** 4227

[57] Xu G Q 2012 *M. S. Dissertation* (Harbin: Heilongjiang University) (in Chinese) [徐国强 2012 硕士学位论文 (哈尔滨: 黑龙江大学)]

[58] Manzoor K, Vadera S R, Kumar N, Kutty T R N 2004 *Solid State Commun.* **129** 469

[59] Xiong Y L 2012 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Wuhan University of technology) (in Chinese) [熊远禄 2012 博士学位论文 (武汉: 武汉理工大学)]

[60] Ma X D 2013 *M. S. Dissertation* (Ningxia: Ningxia University) (in Chinese) [马晓东 2013 硕士学位论文 (宁夏: 宁夏大学)]

[61] Tian G, Wu D, Shi L, Qi S, Wu Z 2012 *Rsc Adv.* **2** 9846

[62] Chen F 2008 *M. S. Dissertation* (Suzhou: Suzhou University) (in Chinese) [陈芬 2008 硕士学位论文 (苏州: 苏州大学)]

[63] Cui H W, Du G B 2008 *Chem. Adh.* **30** 48

[64] Ling H F, Han Y, Yi M D, Yang T Fan, Qu L, Xie L H, Huang W 2015 *Chin. Sci. Bull.* **60** 2404

[65] Wu C, Li F, Guo T 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 183105

[66] Li H R, Zhang F J, Zheng D S 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 44 (in Chinese) [李海蓉, 张福甲, 郑代顺 2003 发光学报 **24** 44]

[67] Kao P C, Liu C C, Li T Y 2015 *Organic Electron.* **21** 203

[68] Li W L 2015 *M. S. Dissertation* (Taiyuan: Taiyuan University of Technology) (in Chinese) [李菀丽 2015 硕士学位论文 (太原: 太原理工大学)]

[69] Ouyang J, Chu C W, Tseng J H, Prakash A, Yang Y 2005 *Proc. IEEE* **93** 1287

[70] Nam W S, Seo S H, Park K H, Hong S H, Lee G S, Park J G 2010 *Curr. Appl. Phys.* **10** e37

[71] Senthilkumar V, Kim Y S 2015 *Trans. Electr. Election. Mater.* **16** 290

[72] Ling Q D, Lim S L, Song Y, Zhu C X, Chan D S, Kang E T, Neoh K G 2007 *Langmuir* **23** 312

[73] Bozano L D, Kean B W, Beinhoff M, Carter K R, Rice P M, Scott J C 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1933

[74] Zhao L C, Wu L L, Liu W K, Zhang H Q 2010 *The 8th National Symposium on Electronic Process in Organic Solids* Xi'an, China June 14–17, 2010 p307

[75] Zhao S L, Kan P Z, Xu Z, Kong C, Wang D W, Yan Y, Wang Y S 2010 *Organic Electron.* **11** 789

[76] Li F, Son D I, Cha H M, Seo S M, Kim B J, Kim H J, Jung J H, Kim T W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 222109

[77] Lai P Y, Chen J S 2009 *Organic Electron.* **10** 1590

[78] Han Y, Wu G, Chen H, Wang M 2008 *J. Appl. Polymer Sci.* **109** 882

[79] Hao Y Z, Cai C L 2006 *J. Funct. Mater.* **37** 22(in Chinese) [郝彦忠, 蔡春立 2006 功能材料 **37** 22]

[80] Liu M H 2013 *M. S. Dissertation* (Shanghai: Tongji University) (in Chinese) [刘满华 2013 硕士学位论文 (上海: 同济大学)]

[81] Hu Y S 2013 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: University of Chinese Academy of Science) (in Chinese) [胡永生 2013 博士学位论文 (长春: 中国科学院大学)]

[82] Onlaor K, Thiwawong T, Tunhoo B 2014 *Organic Electron.* **15** 1254

[83] Ramana C V, Moodley M K, Kannan V, Maity A 2013 *Solid-State Electron.* **81** 45

[84] Liu X, Ji Z, Shang L, Wang H, Chen Y, Han M, Lu C, Liu M, Chen J 2011 *IEEE Electron Dev. Lett.* **32** 1140

[85] Reddy V S, Karak S, Dhar A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 173304

[86] Reddy V S, Karak S, Ray S K, Dhar A 2009 *Organic Electron.* **65** 138

[87] Bao Q Y, Yang J P, Li Y Q, Tang J X 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 063303

[88] Verbakel F, Meskers S C J, Leeuw D M D, Janssen R A J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 5254

[89] Sun Y, Li L, Wen D, Bai X 2015 *Organic Electron.* **25** 283

[90] Yue D, Cui R, Ruan X, Huang H, Guo X, Wang Z, Gao X, Yang S, Dong J, Yi F, Sun B 2014 *Organic Electron.* **15** 3482

[91] Gong X 2014 *M. D. Dissertation* (Shenyang: Northeastern University) (in Chinese) [宫兴 2014 硕士学位论文 (沈阳: 东北大学)]

[92] Song Y, Ling Q D, Lim S L, Teo E Y H, Tan Y P, Li L, Kang E T, Chan D S H, Zhu C 2007 *IEEE Electron Dev. Lett.* **28** 107

[93] Son D I, Park D H, Choi W K, Cho S H, Kim W T, Kim T W 2009 *Nanotechnology* **20** 112

[94] Son D I, You C H, Jung J H, Kim T W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 013304

[95] Das B C, Batabyal S K, Pal A J 2007 *Adv. Mater.* **19** 4172

[96] Xie W, Li Y, Sun W, Huang J, Xie H, Zhao X 2010 *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **216** 149

[97] Lin C W, Pan T S, Chen M C, Yang Y J, Tai Y, Chen Y F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 023303

[98] Lai Y S, Tu C H, Kwong D L, Chen J S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 122101

[99] Lin H T, Lin C Y, Pei Z, Chen J R, Chan Y J, Yeh Y H, Wu C C 2011 *Organic Electron.* **12** 1632

[100] Li C F, Fu X H, Li L R, Zhao H C 2014 *Micronanoelectr. Technol.* **51** 24 (in Chinese) [李丛飞, 傅兴华, 李良荣, 赵海臣 2014 材料与结构 **51** 24]

[101] Chen Y C, Su Y K, Huang C Y, Yu H C, Cheng C Y, Chang T H 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 054204

[102] Cölle M, Büchel M, Leeuw D M D 2006 *Organic Electron.* **7** 305

[103] Ooi P C, Aw K C, Razak K A, Makhsin S R, Gao W 2012 *Microelectr. Engineer.* **98** 74

[104] Chen J, Ma D 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 034512

[105] Paul S, Kanwal A, Chhowalla M 2005 *Nanotechnology* **17** 145

[106] Sleiman A, Mabrook M F, Nejm R R, Ayesh A, Ghaferi A, Petty M C, Zeze D A 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 24509
[107] Chan H Y, Jung J H, Jin K K, Kim T W 2011 *Curr. Appl. Phys.* **11** e40
[108] Bohnenbuck B, Hauff E V, Parisi J, Deibel C, Dyakonov V 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 024506
[109] Ouyang J 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 7243
[110] Ouyang J 2013 *Organic Electron.* **14** 1458
[111] Liu G, Zhuang X, Chen Y, Zhang B, Zhu J, Zhu C X, Neoh K G, Kang E T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 253301
[112] Chung I, Cho K, Yun J, Kim S 2012 *Microelectr. Engineer.* **97** 122
[113] Wang Z Q, Xu H Y, Li X H, Zhang X T, Liu Y X, Liu Y C 2011 *IEEE Electron Dev. Lett.* **32** 1442
[114] Kim S, Moon H, Gupta D, Yoo S, Choi Y K 2009 *IEEE Transa. Electron Dev.* **56** 696
[115] Xu W, Lu T J 2008 *Adv. Mech.* **38** 137
[116] Suo Z, Ma E Y, Gleskova H, Wagner S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1177
[117] Mohammed D W, Waddingham R, Flewitt A J, Sierros K A, Bowen J, Kukureka S N 2015 *Thin Solid Films* **594** 197
[118] Gao W, Zhou B, Liu Y, Ma X, Liu Y, Wang Z, Zhu Y 2011 *Polymer Int.* **62** 432
[119] Douillard A, Hardy L, Stevenson I, Boiteux G, Seytre G, Kazmierczak T, Galeski A 2003 *J. Appl. Polymer Sci.* **89** 2224
[120] Choi H R, Eswaran S K, Lee S M, Cho Y S 2015 *Acs Appl. Mater. Interfaces* **7** 17569
[121] Yong U J, Oh S I, Choa S H, Kim H K, Kang S J 2013 *Curr. Appl. Phys.* **13** 1331
[122] Tseng Z L, Tsai Y C, Wu S, Juang Y D, Chu S Y 2013 *Ecs J. Solid State Sci. Technol.* **2** 16
[123] Onlaor K, Tunhoo B, Thiwawong T, Nukeaw J 2013 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* **112** 495
[124] Son D I, Kim T W, Shim J H, Jung J H, Lee D U, Lee J M, Park W I, Choi W K 2010 *Nano Lett.* **10** 2441
[125] Song S, Cho B, Kim T, Ji Y, Jo M, Wang G, Choe M, Kahng Y H, Hwang H, Lee T 2010 *Adv. Mater.* **22** 5048
[126] Yan Y, Huang L B, Zhou Y, Han S T, Zhou L, Zhuang J, Xu Z X, Roy V A L 2015 *Sci. Reports* **5** 15770
[127] Dong H, Kervran Y, Coulon N, Sagazan O D, Jacques E, Brahim T M 2015 *IEEE Trans. Electron Dev.* **62** 3278
[128] Fan X, Wang J, Wang H, Liu X, Wang H, Liu X, Wang H 2015 *Acs Appl. Mater. Interfaces* **7** 16287
[129] Mahajan A, Hyun W J, Walker S B, Lewis J A, Francis L F, Frisbie C D 2015 *Acs Appl. Mater. Interfaces* **7** 1841

REVIEW

# Latest studies on resistance switching of molecular thin films embedded with nanoparticles

Li Jian-Chang† Shao Si-Jia

(*Vacuum and Fluid Engineering Research Center, Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

( Received 28 August 2016; revised manuscript received 15 October 2016 )

**Abstract**

Resistive switching of molecular film incorporated with nanoparticles (NPs) has become a hot topic in the information storage industry, which is systematically reviewed from the aspects of electrodes, film structure, NPs, switching mechanism and mechanical properties. There are three sorts of structures i.e., layered, core-shell and complexed films, in which the film thickness affects the device charge transport and switching performance to a large extent. Usually, higher on/off ratio and lower threshold voltage can be expected for device with less-conductive active layers than that with more conductive ones. As a key factor, the interfaces of electrode/organic and molecule/NPs may largely affect the switching performance. It is shown that the type, size and distribution of NPs and molecular structure govern the interfacial behaviors, which in turn influences the switching mechanisms including filament formation/ rupture, charge trapping/ detrapping or charge transfer. For the case of filament theory, it may be ascribed to metallic, oxygen vacant or carbon-rich model. The as-embedded NPs can be classified as metal, metal oxide and/or carbon-like materials such as Au, Ag, Al, ZnO, $TiO_2$, or graphene etc. The Au NPs show distinguishing features of little diameter, high chemical stability and large work function. On the other hand, the metal oxide NPs may form deep interfacial barrier with the target molecules and thus improve the switching characteristics. Small molecular-weight organics are also studied as embedding materials complexed with polymers as to strengthen the switching properties, and charge transfer is believed to be responsible for such an enhancement. Except for concentration and diameter of the NPs, their distribution in the active layer critically influences the memory behavior. The NPs can be made onto the molecular layer in-situ by vacuum thermal evaporation of different metals or sputtering deposition of various metal oxides. In such cases, the thickness of the deposition layer is a key parameter to obtain good switching performance. Although great progress has been made for static devices in small-scale, it is crucial to develop roll-to-roll manufacturing, precise NPs' distribution and dynamic mechanical properties in order to fabricate large-scale, low-cost and flexible memory devices. It still needs hard work on understanding the switching mechanism and engineering the interfacial properties of molecule/electrode and molecule/NPs, especially under bending conditions. New techniques should be developed to fabricate organic memory films embedded with NPs so as to avoid the problems of pinhole, effects of solvent and dust normally existing in traditional spin-coating films.

**Keywords:** resistive switching, organic thin films, organic/inorganic interface, flexible electronics

**PACS:** 71.30.+h, 73.50.–h, 73.61.Ph, 78.30.Jw **DOI:** 10.7498/aps.66.017101

† Corresponding author. E-mail: jcli@mail.neu.edu.cn