

基于 1, 2 - 二氰基苯/聚合物复合材料的 高耐久性有机阻变存储器*

李伟¹⁾²⁾ 朱慧文¹⁾²⁾ 孙彤⁴⁾ 屈文山¹⁾²⁾ 李建刚¹⁾ 杨辉²⁾
高志翔^{1)†} 施薇^{3)‡} 魏斌¹⁾³⁾ 王华¹⁾⁵⁾

1) (山西大同大学固体物理研究所, 微结构电磁功能材料省市共建山西省重点实验室, 大同 037009)

2) (山西大同大学化学与化工学院, 大同 037009)

3) (上海大学机电工程与自动化学院, 新型显示技术及应用集成教育部重点实验室, 上海 200072)

4) (上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

5) (太原理工大学, 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

(2022 年 7 月 26 日收到; 2022 年 12 月 4 日收到修改稿)

本文报道了一种基于 1,2-二氰基苯 (O-DCB) 与聚 (3-己基噻吩) (P3HT) 复合薄膜的高耐久性有机阻变存储器 (ORMS). ORMS 表现出非易失型和双极性存储特性, 电流开关比 ($I_{\text{on/off}}$) 超过 10^4 , 耐久性高达 400 次, 保持时间为 10^5 s, V_{set} 和 V_{reset} 分别为 -6.9 V 和 2.6 V. 器件的阻变机理是陷阱电荷的俘获与去俘获, 即负偏压或正偏压诱导电荷陷阱的填充和抽离过程, 导致电荷传输方式的改变, 从而产生高低电阻间的切换. 器件的高耐久性一方面是由于 O-DCB 较小的分子尺寸和较好的溶解性形成了均匀分布且稳定的电荷陷阱, 另一方面是由于 O-DCB 较好的分子平面促进了其与 P3HT 共轭链的相互作用. 该研究为高耐久性 ORMS 的实现提供了一种有效途径, 加快了 ORMS 的商业化应用进程.

关键词: 有机阻变存储器, 聚合物/小分子复合薄膜, 分子平面性, 高耐久性

PACS: 85.35.-p, 68.55.am, 72.60.+g, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.72.20221507

1 引言

随着大数据时代的到来和人工智能、云计算、生物电子等技术的发展, 研发高密度、快速的数据存储设备迫在眉睫^[1]. 然而, 基于互补金属氧化物半导体 (CMOS) 工艺微电子制造技术的传统存储技术逐渐接近摩尔定律的极限, 缩小尺寸的技术复杂性和成本越来越高^[2,3]. 电阻式随机存取存储器

(resistive random access memory, RRAM), 特别是三明治结构的 RRAM, 由于具有结构简单、易于 3D 集成、材料选择范围广、高耐久性和低功耗等优点, 成为下一代信息存储技术的有力候选者, 受到学术界和产业界的广泛关注^[4-10]. 三明治结构的 RRAM 由上、下两个电极和夹在两电极之间的活性层构成, 两个电极和活性层在电刺激下发生相互作用从而在高阻态 (high resistance state, HRS) 和低阻态 (low resistance state, LRS) 之间切换,

* 山西省应用基础研究计划面上自然科学基金 (批准号: 201901D111316)、山西省高等学校科技创新项目 (批准号: 2020L0488)、大同市工业攻关项目 (批准号: 2019015)、山西省研究生教育创新项目 (批准号: 2022Y761) 和山西大同大学研究生教育创新项目 (批准号: 22CX02, 22CX16) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 03100012@sxdtdx.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: shiwei@shu.edu.cn

实现数据“0”和“1”的存储。

近年来,有机材料作为活性层的有机阻变存储器 (organic resistive switching memory, ORSM) 由于可溶液法大面积制备、可实现柔性、开关速度快、生物兼容,并且可通过简单的分子设计调节性能等优点被广泛研究^[11–16]. 特别是基于分子水平的给体-受体 (donor-acceptor, D-A) 本体异质结结构可以在电刺激下发生电荷转移相互作用,已被广泛应用于 ORSM 的活性层^[17–21]. D 型聚合物与 A 型小分子本体异质结结构一方面可以实现不同组分均匀混合,另一方面可以防止成膜过程的结晶,已广泛应用于 ORSM. 在众多 D 型聚合物中,聚(3-己基噻吩) (poly(3-hexylthiophene), P3HT) 具有高空穴迁移率、高化学稳定性、可批量化合成等优点^[22],已被广泛用作有机太阳能电池^[23,24]、光电探测器^[25]、有机薄膜晶体管^[26]和 ORSM 等领域^[19,27–32]. Chaudhary 等^[27]将 P3HT 与碳纳米管的复合薄膜作为活性层,制备了电流开关比 ($I_{\text{on/off}}$) 超过 10^2 , 耐久性为 50 次的 RRAM. Wang 等^[32]将 Au@air@TiO₂-h 与 P3HT 的复合薄膜作为活性层,制备了 $I_{\text{on/off}}$ 超过 10^4 , 耐久性为 100 次的 RRAM. Sim 等^[31]报道了 P3HT 与六氮杂苯并苯衍生物受体复合薄膜作为活性层的 ORSM, 器件实现了 10 的 $I_{\text{on/off}}$ 和 200 次的耐久性。

目前,基于 P3HT 的 RRAM/ORAM 已实现了较高的 $I_{\text{on/off}}$, 但其耐久性仍有提升的空间. 并且,与 P3HT 掺杂的材料往往是价格昂贵的石墨烯、碳纳米管等纳米材料或结构复杂的有机小分子. 1, 2-二氰基苯 (1, 2-dicyanobenzene, O-DCB) 由于具有结构简单、合成方法成熟、低成本 (市场价每克仅为约 1 元) 等优点,通常被用于合成酞菁颜料和染料、酞磺胺药物、二甲苯二异氰酸酯塑料、高热阻聚酰胺纤维以及脱硫催化剂等^[33,34]. 随着有机电子学的发展, O-DCB 也被用作室温超长磷光材料和热活化延迟荧光材料的受体基团^[35,36]. O-DCB 具有两个氰基,是一种强受体小分子,具有平面性好、化学稳定和电子迁移率高等优点,易溶于大多数有机溶剂,并且作为一种小尺寸分子易于均匀分散在 P3HT 基质中,具备实现高性能 ORSM 的潜力。

因此,本工作研究了低成本、小尺寸、高平面性的小分子 O-DCB 与 P3HT 混合作为活性层,ITO 和 Al 分别作为底电极和顶电极的三明治结

构 ORSM. ORSM 表现为非易失型和双极性存储特性,具有超过 10^4 的高 $I_{\text{on/off}}$ 、高达 400 次的耐久性、 10^5 s 的保持时间. 器件的阻变机理为负偏压和正偏压分别诱导的陷阱电荷的俘获与去俘获. 高耐久性主要得益于 O-DCB 在 P3HT 基质中的均匀分散以形成稳定的电荷陷阱,以及 O-DCB 优异的平面性增强了其与 P3HT 共轭链的相互作用。

2 实验部分

2.1 器件制备

P3HT ($M_w = 90000$, Luminescence Technology 公司) 和 O-DCB (纯度 $\geq 99\%$, 上海笛柏生物科技有限公司) 未经纯化直接使用,其分子结构如图 1(a) 所示. ORSM 的器件结构为 ITO/P3HT:O-DCB/Al, 如图 1(b) 所示. 器件制备步骤如下: 首先,按照比例称量 P3HT 和 O-DCB,以氯苯为溶剂,配制浓度为 10 mg/mL 的活性层溶液;其次,分别使用清洗剂、去离子水、丙酮、异丙醇对定制的线宽为 100 μm 的 ITO 导电玻璃 (表面电阻率 $\leq 10 \Omega/\text{sq}$, 辽宁亿科精密新能源科技有限公司) 进行超声清洗,并在使用前使用红外烤灯干燥并进行 UVO 处理;然后,使用旋涂法 (Spin 150 i, SPS) 在氮气为工作气的手套箱 ($< 0.1 \text{ ppm H}_2\text{O}$ 和 O_2) 内制备活性层 (1300 rad/min, 60 s), 然后在 55 $^\circ\text{C}$ 下退火 12 h;最后,使用真空热蒸镀法 (ZD-450, 沈阳科成真空技术有限公司) 在低于 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的

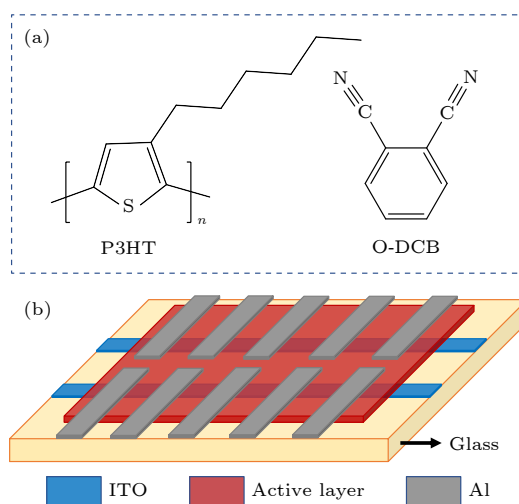


图 1 (a) P3HT 和 O-DCB 的分子结构; (b) ORSM 器件结构

Fig. 1. (a) Chemical structures of P3HT and O-DCB; (b) schematic diagram of the ORSM.

压力下制备 Al 电极, Al 电极的线宽同样为 100 μm , 蒸镀速率为 0.3 nm/s. 最终制备出 Al 和 ITO 的交叉处的活性区域为 100 μm ×100 μm 的 ORSM.

2.2 器件表征

使用数字源表 (Keithley 2450, Tektronix 公司) 在工作气为氮气的手套箱 ($< 0.1 \text{ ppm H}_2\text{O}$ 和 O_2) 中测量 ORSM 的电流-电压 (I - V) 特性、切换速度、耐久性、保持性和读脉冲稳定性. 通过计算 Sweep 1 与 Sweep 2 和 Sweep 3 与 Sweep 4 的电流比来得到器件的 $I_{\text{on/off}}$. 在所有测试中, 设置 -1 mA 和 2 mA 的限制电流防止器件击穿. 使用 Agilent Cary Eclipse 荧光分光光度计测试材料的荧光光谱. 使用 Bruker VERTEX 70 傅里叶变换红外光谱仪测试材料的红外吸收光谱. 使用 SPECORD 210 plus 紫外可见分光光度计测试材料的紫外可见吸收光谱. 使用 Zahner Zennium Pro 电化学工作站上测试器件的电化学阻抗谱 (EIS). 使用 Bruker Multimode 8 原子力显微镜 (AFM) 和 TESCAN MAIA3LMH 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对薄膜的形貌和结构进行表征, 并使用 Oxford X-Act X 射线能谱 (EDS) 对薄膜进行元素分析. 使用 Gaussian 09 的密度泛函理论 (DFT) 计算 O-DCB 的能级结构.

3 结果与讨论

3.1 材料与薄膜表征

首先对 P3HT, O-DCB, P3HT: O-DCB 的红外光谱进行了表征 (见支撑材料图 S1(a)—1(d)). P3HT 的红外吸收光谱上 3054 cm^{-1} 和 824 cm^{-1} 处分别为噻吩环上 C-H 键伸缩振动和面外弯曲振动的吸收峰, 2953 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} 为脂肪族 C-H 键伸缩振动的吸收峰, 1507 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} 为噻吩环上 $\text{C}=\text{C}$ 键伸缩振动的吸收峰, 1374 cm^{-1} 和 721 cm^{-1} 分别为甲基弯曲振动和面内摇摆振动的吸收峰. O-DCB 的红外吸收光谱上 1590 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} 为苯环骨架振动的吸收峰, 770 cm^{-1} 为邻取代苯的特征吸收峰, 2230 cm^{-1} 为 $\text{—CN}\equiv\text{N}$ 的特征吸收峰. P3HT 掺杂 O-DCB 的红外吸收光谱出现两种材料的特征吸收峰, 说明掺杂过程没有发生化学变化.

荧光光谱和紫外可见吸收光谱通常用于分析

分子间的电荷相互作用. 如图 2(a) 所示, O-DCB 的吸收峰为 286 nm 和 292 nm, 在 410 nm 监测波长下的激发峰为 352 nm 和 372 nm, 在 370 nm 激发波长下的发射峰为 408 nm 和 436 nm. 如图 2(b) 所示, P3HT 的吸收峰为 460 nm, 并且掺杂不同比例 O-DCB 后的吸收峰没有明显的变化, 说明 P3HT 和 O-DCB 之间没有明显的基态相互作用^[37]. 如图 2(c) 所示为 470 nm 激发波长下 P3HT 和 P3HT 掺杂不同比例 O-DCB 的荧光发射光谱, P3HT 在 580 nm 处有较强的荧光发射峰, 但掺杂 O-DCB 后发生了明显的荧光猝灭, 说明 P3HT 与 O-DCB 的激发单重态之间存在电荷转移相互作用^[38].

薄膜形貌是影响 ORSM 性能的关键因素, 如图 2(d)—(g) 所示分别为 P3HT、P3HT: O-DCB (质量分数为 15%)、P3HT: O-DCB (质量分数为 30%) 和 P3HT: O-DCB (质量分数为 45%) 薄膜的 AFM 形貌图, 对应的均方根粗糙度分别为 0.637 nm, 0.663 nm, 1.01 nm 和 4.18 nm. 以上结果说明掺杂质量分数 15% 和 30% O-DCB 后薄膜的粗糙度没有明显增加, 形成了均匀的 P3HT: O-DCB 复合薄膜, O-DCB 均匀分布在 P3HT 中. 较好的薄膜形貌归因于 O-DCB 较好的分子平面性、较小的分子尺寸以及较好的溶解性. 但掺杂质量分数为 45% O-DCB 的薄膜粗糙度明显增大, 并且可以观察到明显的裂纹, 不利于高性能 ORSM 的实现. 为了进一步研究两种分子在薄膜中的分布情况, 对 P3HT 和 O-DCB 的特征元素硫 (S) 和氮 (N) 进行了 EDS 分析^[39], EDS 图谱见支撑材料图 S2 所示. 首先研究了 P3HT 和 O-DCB 薄膜的特征元素分布 (图 S3(a) 和 3(b)), 发现 P3HT 中 S 元素和 O-DCB 中 N 元素均匀分布. 然后研究了 P3HT:15% O-DCB 和 P3HT:30% O-DCB 薄膜的 S 元素和 N 元素分布 (图 2(h)—(k)), 发现两种薄膜中 S 元素和 N 元素均匀分布, 进一步证明 P3HT 和 O-DCB 均匀混合, 没有明显的结晶和相分离. 对应的 SEM 图像如图 S3(c)—3(f) 所示.

3.2 电学特性

首先测试了不同器件的 I - V 特性. 在测试过程中, Al 接工作电极, ITO 接地, 扫描步长和扫描速率分别设置为 0.05 V 和 0.5 V/s, 扫描方式为 $0 \rightarrow 8 \text{ V} \rightarrow 0 \rightarrow 8 \text{ V} \rightarrow 0$, 分别对应于 Sweep 1 ($0 \rightarrow -8 \text{ V}$), Sweep 2 ($-8 \text{ V} \rightarrow 0$), Sweep 3 ($0 \rightarrow 8 \text{ V}$) 和

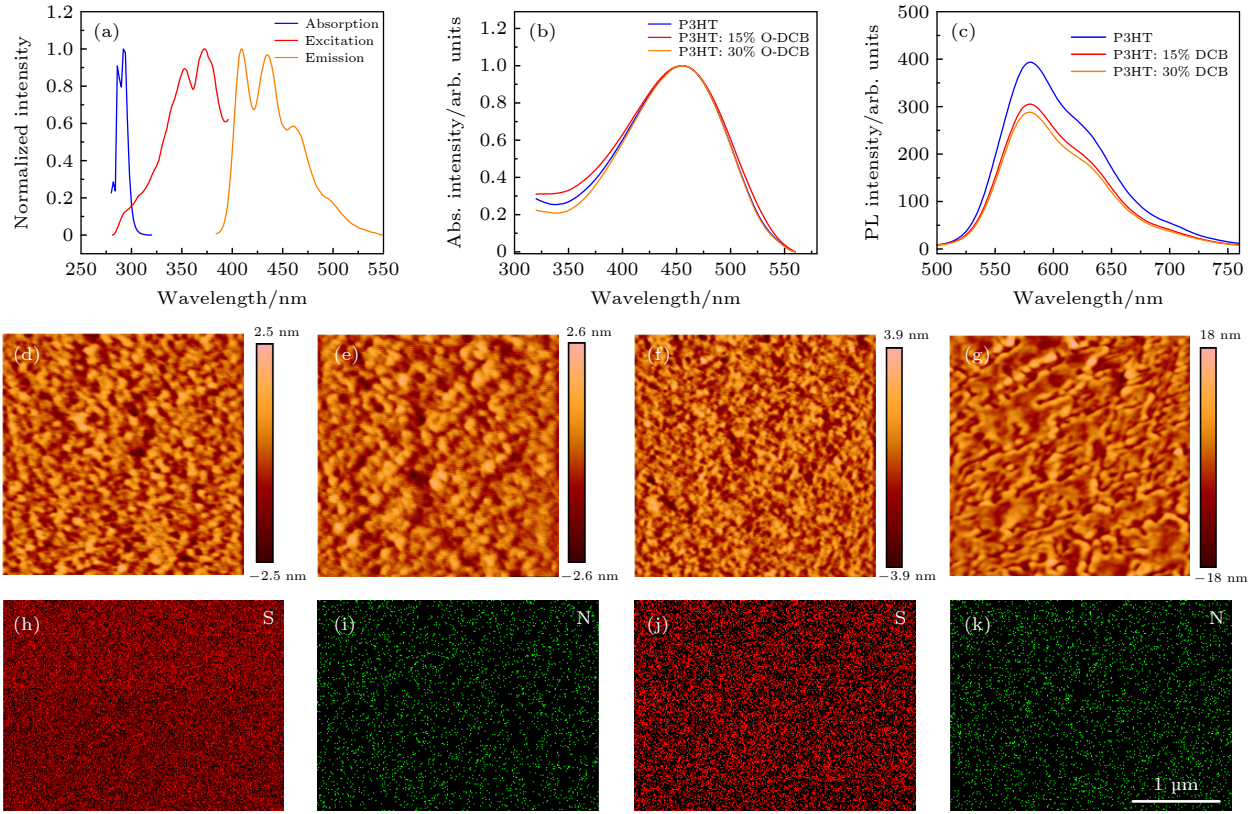


图 2 (a) O-DCB 的吸收光谱、激发光谱和发射光谱; P3HT, P3HT: 15% O-DCB 和 P3HT: 30% O-DCB 的 (b) 吸收光谱和 (c) 荧光光谱; P3HT, P3HT: 15% O-DCB, P3HT: 30% O-DCB 和 P3HT: 45% O-DCB 薄膜的 AFM 形貌图; P3HT: 15% O-DCB 和 P3HT: 30% O-DCB 薄膜 S 和 N 元素的分布图

Fig. 2. (a) Absorption, excitation and emission spectra of O-DCB; (b) normalized UV-vis absorption spectra and (c) PL spectra of P3HT, P3HT: 15% O-DCB and P3HT: 30% O-DCB. AFM images of (d) P3HT, (e) P3HT: 15% O-DCB, (f) P3HT: 30% O-DCB, and (g) P3HT: 45% O-DCB films. Distribution maps of S and N elements of (h)(i) P3HT: 15% O-DCB and (j)(k) P3HT: 30% O-DCB films.

Sweep 4(8 V→0). 图 3(a) 和图 S4(a) 所示为纯 P3HT 器件的 I - V 曲线, 没有明显的阻变特性. 图 3(b) 和 S4(b) 所示为 P3HT:15% O-DCB 器件 (D1) 的 I - V 曲线, 呈现出典型的双极性阻变效应. 在 Sweep 1 期间, 随着电压的增大电流逐渐增大, 在 -6.9 V 出现明显的电流突增 (图 S4(b) 中可以看出更明显的电流突增), 器件由 HRS 切换到 LRS. 该过程称为“SET”, 该电压称为“ V_{set} ”. 在 Sweep 2 期间, 器件保持在 LRS. 在 Sweep 3 期间, 电流在 2.6 V 时出现突降, 器件由 LRS 切换至 HRS. 该过程称为“RESET”, 该电压称为“ V_{reset} ”. 在 Sweep 4 期间, 器件保持在 HRS. 可以看出, D1 展现出可逆和可重复的阻变行为, 为典型的 Flash 存储特性. 图 3(e) 所示为 D1 的 $I_{\text{on/off}}$ - V 特性, 电压越趋近于 0, $I_{\text{on/off}}$ 越大. 选择 -1 V 作为器件的读取电压 (V_{read}), 因为 V_{read} 应该在 V_{set} 和 V_{reset} 之间. 过大的 V_{read} 会增大设备的功耗, 而较小的

V_{read} 产生的电流较小, 容易受到电磁波的干扰. 在 -1 V 的读取电压下器件的 $I_{\text{on/off}}$ 为 1.5×10^4 . P3HT: 30% O-DCB 器件 (D2) 的 I - V 特性如图 3(c) 和 S4(c) 所示, 表现出与 D1 类似的 Flash 存储特性, 对应的 V_{set} 和 V_{reset} 分别为 -6.2 V 和 2.8 V. 图 3(f) 为 D2 的 $I_{\text{on/off}}$ - V 特性, 其 $I_{\text{on/off}}$ 明显比 D1 小, V_{read} 为 -1 V 下的 $I_{\text{on/off}}$ 仅为 1.0×10^3 . P3HT: 45% O-DCB 器件的 I - V 特性如图 3(d) 和图 S4(d) 所示, 由于活性层薄膜形貌的严重破坏和小分子受体 O-DCB 的过量, 没有明显的阻变特性. 为了探究扫描方式对器件 I - V 特性的影响, 测试了 D1 和 D2 在扫描方式为 0→8 V→0→-8 V→0 时的 I - V 特性 (图 S5 和备注 S1), 结果表明 D1 和 D2 的“SET”和“RESET”过程分别发生在负偏压和正偏压, 与电压扫描方式无关.

LRS 与 HRS 之间的切换速度是 ORSM 的关键性能指标. 如图 3(g) 为 D1 切换速度测试结果,

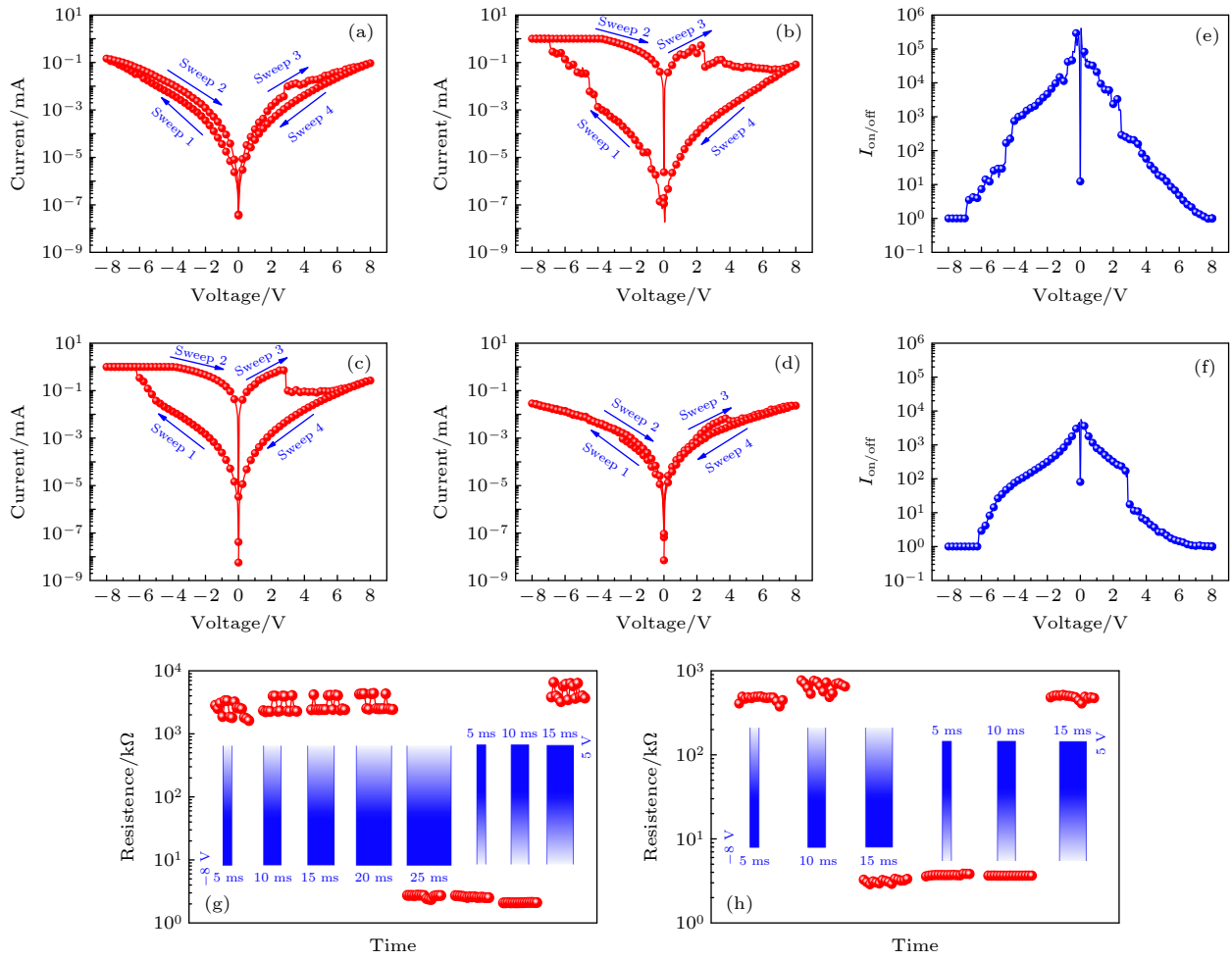


图 3 (a) P3HT, (b) P3HT: 15% O-DCB, (c) P3HT: 30% O-DCB, (d) P3HT: 45% O-DCB 器件的 I - V 特性; (e) P3HT: 15% O-DCB 和 (f) P3HT: 30% O-DCB 器件的 $I_{\text{on/off}}$ - V 特性; (g) P3HT: 15% O-DCB 和 (h) P3HT: 30% O-DCB 器件的切换速度测试

Fig. 3. I - V characterizations of devices with (a) P3HT, (b) P3HT:15% O-DCB, (c) P3HT:30% O-DCB, and (d) P3HT:45% O-DCB. $I_{\text{on/off}}$ - V characterizations of devices with (e) P3HT:15% O-DCB and (f) P3HT:30% O-DCB. Switching speed test of devices with (g) P3HT:15% O-DCB and (h) P3HT:30% O-DCB.

对处于 HRS 的 D1 施加脉冲电压和脉冲宽度分别为 -8 V 和 20 ms 的电刺激, D1 无法由 HRS 切换到 LRS, 但当脉冲宽度增加到 25 ms 时, D1 成功切换到 LRS, 证明 D1 由 HRS 切换到 LRS 所用时间在 20—25 ms 之间. 同时, 对处于 LRS 的 D1 施加脉冲电压和脉冲宽度分别为 5 V 和 10 ms 的电刺激, D1 无法由 LRS 切换到 HRS, 但当脉冲宽度增到 15 ms 时, 器件成功切换到 HRS, 证明 D1 由 LRS 切换到 HRS 所用时间在 10—15 ms 之间. 如图 3(c) 所示为 D2 的切换速度测试结果, 由 HRS 切换到 LRS 和 LRS 切换到 HRS 所用时间均在 10—15 ms 之间, 其切换速度优于 D1.

为了研究器件的可靠性和稳定性, 测试了 D1 和 D2 的耐久性、保持性和读脉冲稳定性. D1 和 D2 在经过 400 次写-读-擦-读循环后仍然保持较好

的可读性, 但 D1 在约 50 次循环后 $I_{\text{on/off}}$ 呈现出轻微的下陷趋势, 如图 4(a) 和 (d) 所示. 在超过 400 次的写-读-擦-读循环后 D1 和 D2 的 $I_{\text{on/off}}$ 发生衰减, 导致 HRS 和 LRS 无法区分, 证明器件已失效, 如图 S6 所示. D1 和 D2 在 HRS 和 LRS 的保持时间达到 10^5 s (图 4(b) 和 (e)), 并且两个器件在 10^5 次读脉冲期间保持稳定 (图 4(c) 和 (f)). 所有器件的性能总结在表 1 中. 表 S1 汇总了相关文献报道的基于 P3HT 活性层的 ORSM 器件性能, 本文器件在耐久性方面具有较大的优势.

3.3 阻变机理

为了研究器件的阻变机理, 首先对 D1 和 D2 的 I - V 曲线进行线性拟合. 图 5(a) 所示为 D1 的线性拟合结果. 对于 Sweep 1 和 Sweep 4, 拟合分为

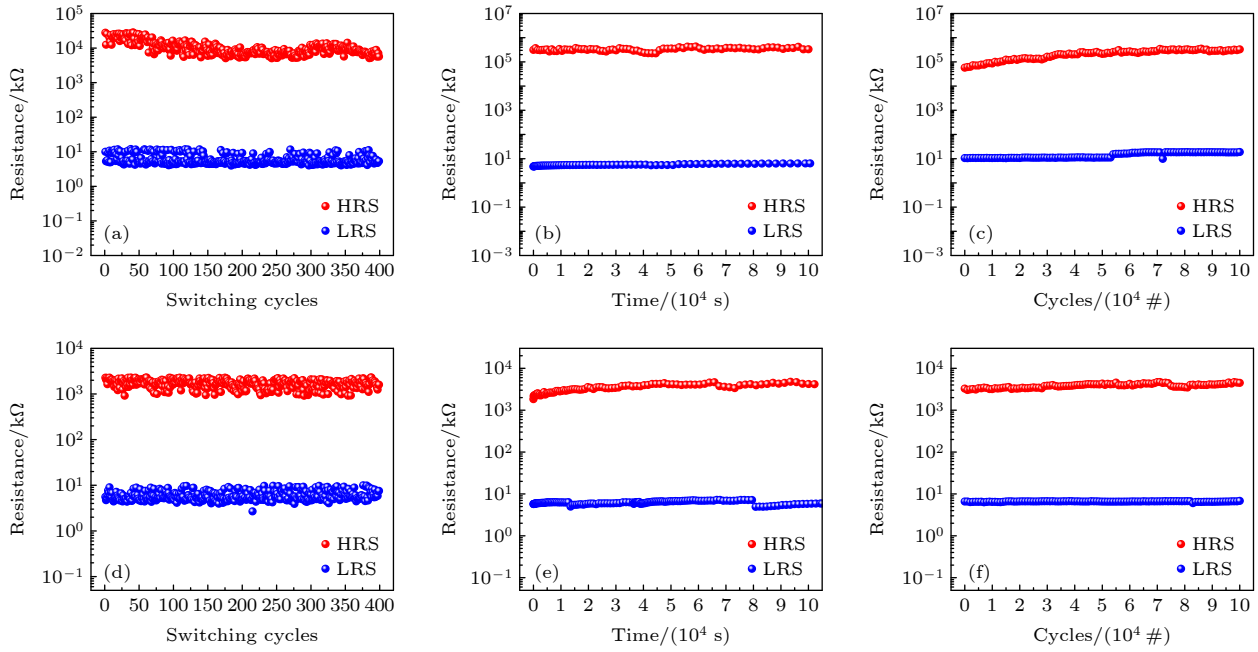


图 4 (a)—(c) D1 和 (d)—(f) D2 的 (a)(d) 耐久性、(b)(e) 保持性和 (c)(f) 脉冲周期、宽度、电压为 4 μ s、4 μ s 和 -1 V 时的读脉冲稳定性测试

Fig. 4. (a)(d) Endurance cycles test, (b)(e) retention time test, and (c)(f) reading pulse test with the pulse period and width of 4 μ s and 4 μ s and the voltage of -1 V of (a)—(c) D1 and (d)—(f) D2.

表 1 D1 和 D2 的器件参数汇总
Table 1. Summary of device parameters for D1 and D2.

器件	V_{set}/V	$V_{\text{reset}}/\text{V}$	$I_{\text{on/off}}$	耐久性	保持性/s	存储类型
D1	-6.9	2.6	1.5×10^4	400	10^5	Flash
D2	-6.2	2.8	1.0×10^3	400	10^5	Flash

三段, 斜率分别 ≈ 1 、 ≈ 3 和 > 3 , 分别对应于欧姆导通机制 (斜率 ≈ 1)、陷阱电荷限制电流 (trap-charge limited current, TCLC) 机制 (斜率 > 2)^[32]. 对于 Sweep 2 和 Sweep 3, 拟合斜率 ≈ 1 , 对应于欧姆导通机制. 图 5(b) 所示为 D2 的线性拟合结果. 对于 Sweep 1 和 Sweep 4, 拟合分为 4 段, 斜率分别 ≈ 1 , ≈ 2 , ≈ 3 , > 3 , 分别对应欧姆导通机制、空间电荷限制电流 (space-charge limited current, SCLC) 机制 (斜率 ≈ 2)^[40] 和 TCLC 机制. 对于 Sweep 2 和 Sweep 3, 拟合斜率 ≈ 1 , 对应于欧姆导通机制. 以上结果说明活性层薄膜中存在大量的电荷陷阱, 证明器件的阻变机理可能是陷阱电荷的俘获与去俘获^[20]. 此处, 器件 D2 的 HRS 拟合增加为 4 段, 是为了增加拟合的准确度, 并不会造成阻变机理的差异.

为了进一步验证器件的阻变机理, 在 1 V 的交流电压下测试了 D1, D2 和 P3HT 器件的 EIS, 并使用 Randles 等效电路 (图 5(c)—(g) 的插图) 进

行拟合, 其中 R , R' 和 C 分别代表电荷转移电阻、连接线的电阻和器件的电容^[41]. 如图 5(c) 所示为纯 P3HT 器件的 Nyquist 图, 对应的电荷转移电阻为 36.5 M Ω , 属于典型的半导体特性^[42]. 如图 5(d) 和 (e) 所示, D1 和 D2 在 LRS 的电荷转移电阻分别为 130 k Ω 和 81.6 k Ω , 更小的电荷转移电阻代表更好的导电性. 如图 5(f) 和 (g) 所示, D1 和 D2 在 HRS 的电荷转移电阻分别为 33.1 G Ω 和 128 M Ω , 较高的电荷转移电阻是由于电荷陷阱导致载流子传输受限^[43]. 以上结果证明 D1 和 D2 存在陷阱电荷的俘获与去俘获过程. 另外 D1 在 HRS 的电荷转移电阻要明显高于 D2, 可能与 D1 较低的 HRS 电流有关.

图 5(h) 所示为 D1, D2 和 P3HT 器件阻抗虚部 (Z'') 与频率关系图, 用来表征器件的载流子弛豫过程^[44,45]. 随着频率的增大, Z'' 先增大, 后减小. P3HT 器件的 Z'' 峰值出现在 155 Hz. D1 和 D2 在 LRS 的 Z'' 峰值分别出现在 69 kHz 和

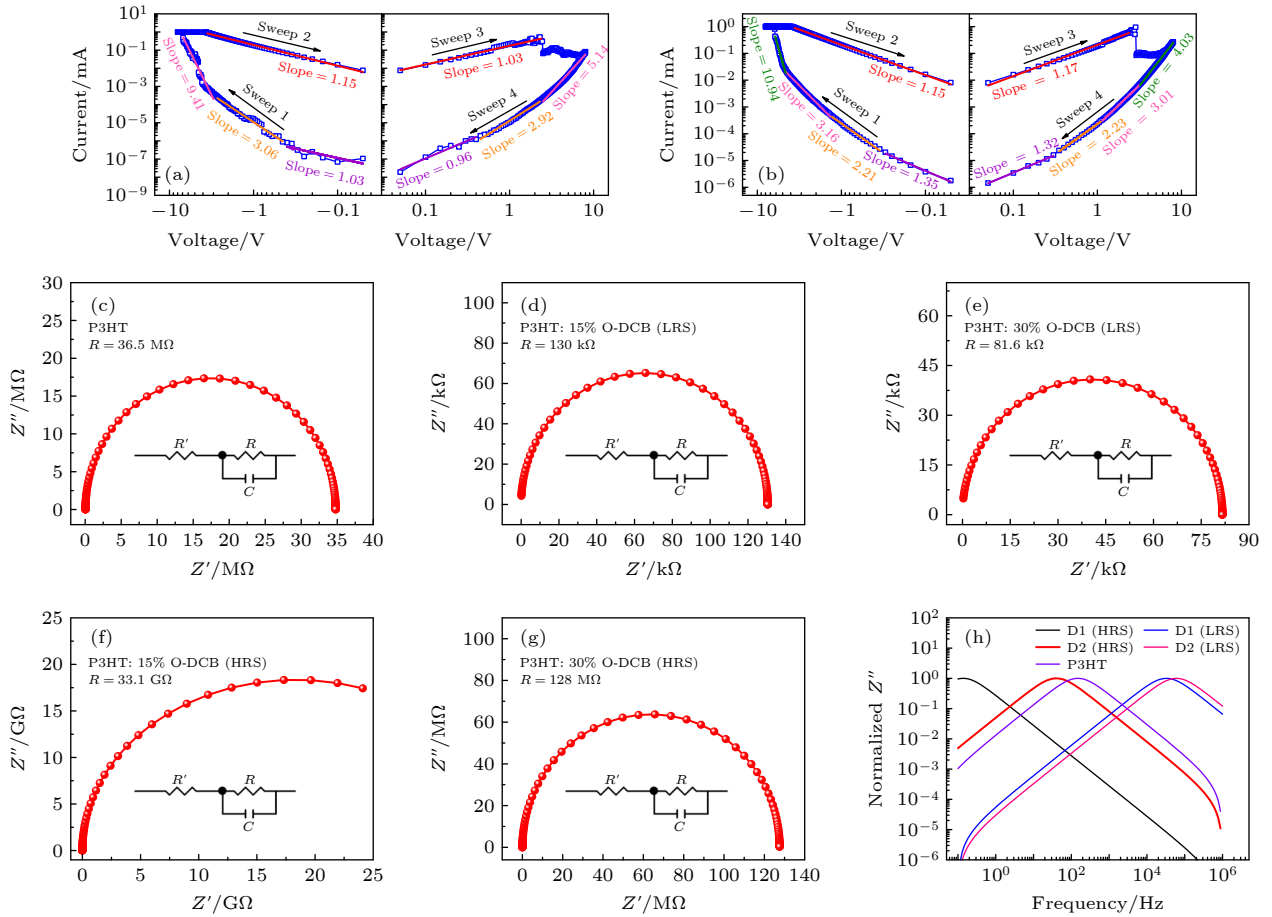


图 5 (a) D1 和 (b) D2 的 I - V 曲线的线性拟合结果; (c) P3HT 器件以及 (d)(f) D1 和 (e)(g) D2 分别在 (d)(e) LRS 和 (f)(g) HRS 的 Nyquist 图; (h) 阻抗的虚部与频率关系图

Fig. 5. Linear fitting of the I - V curves of (a) D1 and (b) D2. Nyquist plots of (c) P3HT based device, (d)(f) D1 and (e)(g) D2 in (d)(e) LRS and (f)(g) HRS; (h) plots of the imaginary part of the impedance vs. frequency of devices in LRS.

29 kHz 的高频段, 说明其电荷弛豫时间短. 相反, D1 和 D2 在 HRS 的 Z'' 峰值分别出现在 39 Hz 和 0.13 Hz 的低频段, 说明其电荷弛豫时间较长, 并且 D1 在 HRS 比 D2 的电荷弛豫时间更长, 与 D1 更大的 HRS 电荷转移电阻相对应.

基于上述分析, 提出了器件的陷阱电荷转移机制^[43,46]. 首先计算得到 O-DCB 的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级和最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级分别为 -7.2 eV 和 -3.3 eV, 如图 S7 所示. 由于 Al 的功函数 (-4.3 eV) 和 P3HT 的 LUMO 能级 (-3.1 eV) 之间的能级差远高于 ITO 的功函数 (-4.8 eV) 和 P3HT 的 HOMO 能级 (-5.0 eV) 之间的能级差, 即从 ITO 注入的空穴作为器件的多数载流子, 陷阱的相关能量围绕 HOMO 能级, 如图 6(a) 所示. 在掺杂过程中, O-DCB 随机被 P3HT 基质包围, 因此 O-DCB

的陷阱能级随机分布在 P3HT 基质中. 向器件施加负偏压时, 注入 ITO 的空穴会获得足够的热动能跃迁到活性层中 P3HT 的 HOMO 能级上, 并被 P3HT 本身的电荷陷阱和 O-DCB 产生的电荷陷阱俘获. 由于库仑阻塞效应和散射效应, 一些空穴可以跃迁到相邻的电荷陷阱, 此时器件处于 HRS, 如图 6(b) 所示. 当负偏压增大到 V_{set} 时, 所有的电荷陷阱都被填满, 缩短了 P3HT 的 HOMO 能级与陷阱能级的距离, 此时从 ITO 注入的空穴可以在活性层中自由传输, 器件由 HRS 切换至 LRS, 如图 6(c) 所示. 由于空穴被电荷陷阱深深俘获, 即使关闭偏压空穴也被深深俘获, 因此器件表现出非易失型存储特性. 向 Al 电极施加正偏压时, 被电荷陷阱俘获的空穴被逐渐抽离 (图 6(d)), 当正偏压达到 V_{reset} 时大部分俘获的空穴被抽离 (图 6(e)), 器件由 LRS 切换为 HRS. 器件可以 HRS 与 LRS 之间反复切换, 因此表现为 Flash 存储特性. 扫描

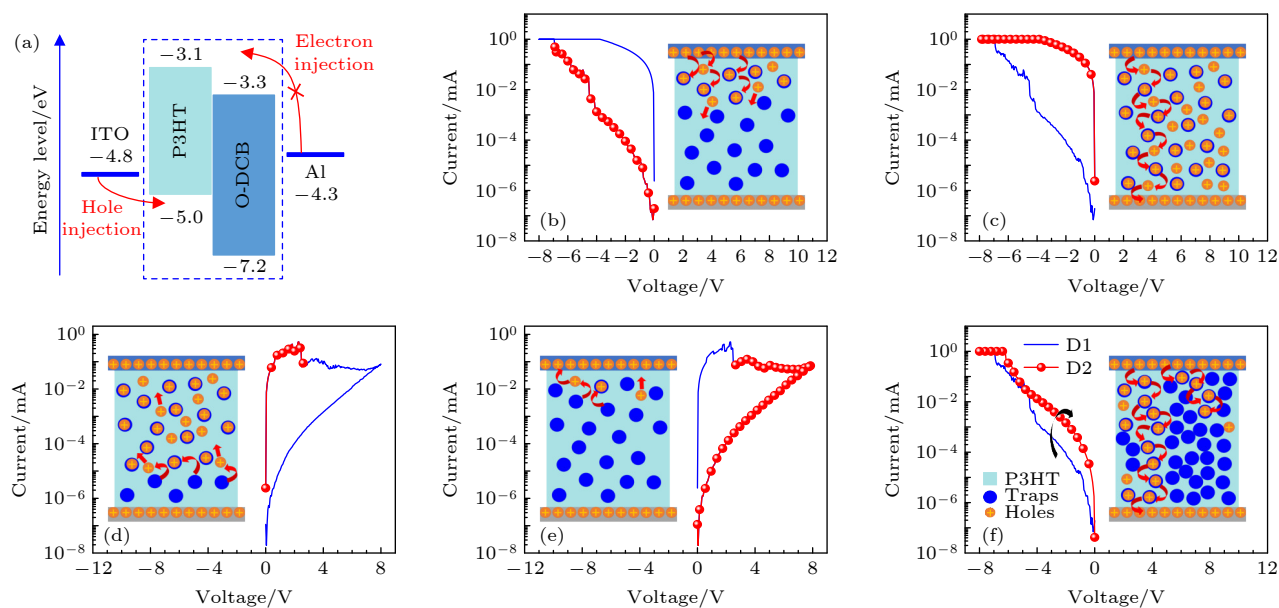


图6 (a) ORSM的能级结构图; (b)–(f)器件的阻变机理示意图 (b) 陷阱电荷俘获阶段; (c) 陷阱填满阶段; (d) 陷阱电荷去俘获阶段; (e) 空陷阱阶段; (f) 电流泄露

Fig. 6. (a) Energy diagram of the ORSM; (b)–(f) Schematic illustration of the switching mechanism: Charge transfer processes of (b) trap filling, (c) fully filling trap, (d) trap pumping, (e) vacant trap, and (f) current leakage.

方式为 $0 \rightarrow 8 \text{ V} \rightarrow 0 \rightarrow -8 \text{ V} \rightarrow 0$ 时器件的陷阱电荷转移机制说明陷阱电荷的俘获与去俘获只与施加偏压的方向有关 (备注 S2), 进一步验证了上述陷阱电荷俘获与去俘获机理. O-DCB 比例的增大会引起电荷陷阱数量的增加, 缩短相邻陷阱之间的距离, 使得相邻陷阱俘获电荷之间的跃迁相对更容易, 产生电流泄露 (图 6(f)), 因此增大了器件的 HRS 电流 [47–49].

本体异质结中各组分的相互兼容和均匀混合可以避免由相分离导致的电荷传输受限 [23,50]. 一方面, O-DCB 在氯苯中的高溶解度和小分子尺寸使其在 P3HT 基质中均匀分布, 形成均匀且稳定的电荷陷阱, 优异的复合薄膜形貌和复合薄膜中各组分特征元素的均匀分布可以作为证明. 另一方面, O-DCB 较好的分子平面性可以促进与 P3HT 共轭链的相互作用 [51]. 因此, O-DCB 与 P3HT 之间长期稳定的电荷转移可以保证, 器件具有较高的耐久性. 由于 P3HT 本身在成膜过程中会产生一定的电荷陷阱, 纯 P3HT 器件表现出一定的阻变现象. 但是, 由于 P3HT 的高空穴迁移率和低陷阱俘获能, 纯 P3HT 器件中被 P3HT 本身产生陷阱俘获的电荷在偏压降低或移除后不能够稳定在陷阱中, 因此没有明显的阻变行为.

4 结 论

制备了基于 O-DCB 与 P3HT 复合薄膜的高耐久性 ORSM. 器件表现出超过 10^4 的 $I_{\text{on/off}}$, 高达 400 次的耐久性, 10^5 s 的保持时间, 以及分别为 -6.9 V 和 2.6 V 的 V_{set} 和 V_{reset} . 基于 I - V 曲线线性拟合和 EIS 表征结果, 提出了基于空穴为多子的陷阱电荷俘获与去俘获电阻转换机制. 具有小分子尺寸和高溶解性的 O-DCB 可以在 P3HT 基质中形成均匀、稳定的电荷陷阱, 并且优异分子平面性可以提高 O-DCB 与 P3HT 共轭链的相互作用, 有利于形成稳定的电荷相互作用, 从而获得高耐久性的 ORSM. 本论文可以为高耐久性 ORSM 的制备提供一定的理论参考.

魏斌感谢安徽秀朗新材料科技有限公司的经费支持.

参考文献

- [1] Zhang Z, Wang Z, Shi T, Bi C, Rao F, Cai Y, Liu Q, Wu H, Zhou P 2020 *InfoMat* **2** 261
- [2] Service R F 2018 *Science* **361** 321
- [3] Debenedictis E P 2019 *Computer* **52** 114
- [4] Zahoor F, Azni Zulkifli T Z, Khanday F A 2020 *Nanoscale Res. Lett.* **15** 90
- [5] Wong H S P, Lee H Y, Yu S, Chen Y S, Wu Y, Chen P S,

- Lee B, Chen F T, Tsai M J 2012 *Proc. IEEE* **100** 1951
- [6] Sangwan V K, Lee H S, Bergeron H, Balla I, Beck M E, Chen K S, Hersam M C 2018 *Nature* **554** 500
- [7] Gismatuln A A, Orlov O M, Gritsenko V A, Kruchinin V N, Mizginov D S, Krasnikov G Y 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 203502
- [8] Younis A, Lin C H, Guan X, Shahrokhi S, Huang C Y, Wang Y, He T, Singh S, Hu L, Retamal J R D, He J H, Wu T 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005000
- [9] Zhu J X, Zhang X M, Wang R, Liu Q 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 148503 (in Chinese) [朱佳雪, 张续猛, 王睿, 刘琦 2022 物理学报 **71** 148503]
- [10] Gu Y N, Liang Y, Wang G Y, Xia C Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 110501 (in Chinese) [古亚娜, 梁燕, 王光义, 夏晨阳 2022 物理学报 **71** 110501]
- [11] Paul F, Paul S 2022 *Small* **18** 2106442
- [12] Lee J H, Park S P, Park K, Kim H J 2019 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1907437
- [13] Gao S, Yi X, Shang J, Liu G, Li R W 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 1531
- [14] Lu Y, Chen W L, Gao S, Li R W 2020 *Mat. Rep.* **34** 1146 (in Chinese) [卢颖, 陈威林, 高双, 李润伟 2020 材料导报 **34** 1146]
- [15] Chen W L, Gao S, Yi X H, Shang J, Liu G, Li R W 2019 *J. Funct. Polym.* **32** 434 (in Chinese) [陈威林, 高双, 伊晓辉, 尚杰, 刘钢, 李润伟 2019 功能高分子学报 **32** 434]
- [16] Lian H, Cheng X Z, Hao H T, Han J B, Lau M T, Li Z K, Zhou Z, Dong Q C, Wong W Y 2022 *Chem. Soc. Rev.* **51** 1926
- [17] Sun Y M 2017 *Ph. D. Dissertation* (Haerbin: Heilongjiang University) (in Chinese) [孙艳梅 2017 博士学位论文 (哈尔滨: 黑龙江大学)]
- [18] Zhu Z Q 2021 *M.S. Thesis* (Changzhou: Changzhou University) (in Chinese) [朱志强 2021 硕士学位论文 (常州: 常州大学)]
- [19] Hou J, Zhang B, Li D, Fu Y, Liu G, Chen Y 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 14664
- [20] Narasimhan Arunagirinathan R, Gopikrishna P, Das D, Iyer P K 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 600
- [21] Sun Y, Li L, Wen D, Bai X 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 19520
- [22] Po R, Bernardi A, Calabrese A, Carbonera C, Corso G, Pellegrino A 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 925
- [23] Li Y, Zhang Y, Wu B, Pang S, Yuan X, Duan C, Huang F, Cao Y 2022 *Solar RRL* 2200073
- [24] Xian K, Liu Y, Liu J, Yu J, Xing Y, Peng Z, Zhou K, Gao M, Zhao W, Lu G, Zhang J, Hou J, Geng Y, Ye L 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 3418
- [25] Liu M, Fan Q, Yang K, Zhao Z, Zhao X, Zhou Z, Zhang J, Lin F, Jen A K Y, Zhang F 2022 *Sci. China Chem.* **65** 1642
- [26] Song J, Guo T, Huang C, Liu M, Cui H, Huang W, Wang Y, Li T 2022 *Chem. Eng. J.* **446**
- [27] Chaudhary D, Munjal S, Khare N, Vankar V D 2018 *Carbon* **130** 553
- [28] Jin Z, Liu G, Wang J 2013 *AIP Adv.* **3** 052113
- [29] Liang J, Su Y, Lin Q, Zhou H, Zhang S, Pei Y, Hu R 2014 *Semicond. Sci. Technol.* **29** 115029
- [30] Sherazi S S H, Rehman M M, Ur Rehman H M M, Kim W Y, Siddiqui G U, Karimov K S 2020 *Semicond. Sci. Technol.* **35** 125012
- [31] Sim R, Ming W, Setiawan Y, Lee P S 2012 *J. Phys. Chem. C* **117** 677
- [32] Wang P, Liu Q, Zhang C Y, Jiang J, Wang L H, Chen D Y, Xu Q F, Lu J M 2015 *Nanoscale* **7** 19579
- [33] Cong L Q, Li W X, Ma Y, Qu X P, Xing Y 2020 *Dyestuffs and Coloration* **57** 24 (in Chinese) [丛麟权, 李文晓, 马瑛, 曲旭坡, 邢颖 2020 染料与染色 **57** 24]
- [34] Wang S 1983 *Liaoning Chem. Ind.* 56 (in Chinese) (in Chinese) [王述 1983 辽宁化工 **56**]
- [35] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C 2012 *Nature* **492** 234
- [36] Yuan J, Wang Y, Li L, Wang S, Tang X, Wang H, Li M, Zheng C, Chen R 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 10129
- [37] Zhang L, Li Y, Shi J, Shi G, Cao S 2013 *Mater. Chem. Phys.* **142** 626
- [38] Wu J Y, Lai T H, Fang M J, Chen J Y, Kuo M Y, Chiu Y H, Hsieh P Y, Tsao C W, Chang H E, Chang Y P, Wang C Y, Chen C Y, Sone M, Wu W W, Chang T F M, Hsu Y J 2022 *ACS Appl. Nano Mater.* **5** 8404
- [39] Khan M U, Hassan G, Raza M A, Bae J, Kobayashi N P 2019 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **30** 4607
- [40] Rose A 1955 *Phys. Rev.* **97** 1538
- [41] Cölle M, Büchel M, De Leeuw D M 2006 *Org. Electron.* **7** 305
- [42] Jiang X L, Zhao Y G, Chen Y S, Li D, Luo Y X, Zhao D Y, Sun Z, Sun J R, Zhao H W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 253507
- [43] Pan S, Zhu Z, Yu H, Lan W, Wei B, Guo K 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 5643
- [44] Yamazaki Y, Yamashita K, Tani Y, Aoyama T, Ogawa T 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14423
- [45] Barsukov Y, Macdonald J 2005 *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* (New Jersey: Wiley-Interscience) pp1–528
- [46] Zhou G, Yao Y, Lu Z, Yang X, Han J, Wang G, Rao X, Li P, Liu Q, Song Q 2017 *Nanotechnology* **28** 425202
- [47] Lai Y C, Ohshimizu K, Lee W Y, Hsu J C, Higashihara T, Ueda M, Chen W C 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 14502
- [48] Chen J C, Liu C L, Sun Y S, Tung S H, Chen W C 2012 *Soft Matter* **8** 526
- [49] Lian S L, Liu C L, Chen W C 2011 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 4504
- [50] Zhou P C, Zhang W D, Gu J L, Chen H M, Hu T D, Pu H Y, Lan W X, Wei B 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 198801 (in Chinese) [周朋超, 张卫东, 顾嘉陆, 陈卉敏, 胡腾达, 蒲华燕, 兰伟霞, 魏斌 2020 物理学报 **69** 198801]
- [51] Meyer E A, Castellano R K, Diederich F 2003 *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **42** 1210

High endurance organic resistive switching memory based on 1, 2-dicyanobenzene and polymer composites*

Li Wei¹⁾²⁾ Zhu Hui-Wen¹⁾²⁾ Sun Tong⁴⁾ Qu Wen-Shan¹⁾²⁾ Li Jian-Gang¹⁾
Yang Hui²⁾ Gao Zhi-Xiang^{1)†} Shi Wei^{3)‡} Wei Bin¹⁾³⁾ Wang Hua¹⁾⁵⁾

1) (*Shanxi Province Key Laboratory of Microstructure Functional Materials Institute of Solid State Physics, Shanxi Datong University, Datong 037009, China*)

2) (*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037009, China*)

3) (*Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, School of Mechatronic Engineering and Automation, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

4) (*School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

5) (*Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

(Received 26 July 2022; revised manuscript received 4 December 2022)

Abstract

As the emerging data storage technology, organic resistive switching memory (ORMS) possesses numerous superiorities as the substitution for or the complementation of the traditional Si-based semiconductor memory. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) has been widely used as a polymer donor component of ORSMs due to its advantages of high mobility and high chemical stability. Up to now, ORSM based on P3HT has achieved high on/off current ratio ($I_{\text{on/off}}$), but the endurance still needs to be improved. Herein, high endurance ORSMs based on 1,2-dicyanobenzene (O-DCB) and P3HT composite are fabricated by spin coating and thermally evaporating, and exhibit non-volatile and bipolar memory characteristics. The ORSMs based on P3HT:15 wt.% O-DCB and P3HT:30 wt.% O-DCB exhibit the values of $I_{\text{on/off}}$ exceeding 10^4 and 10^3 respectively, and both of them exert excellent endurance of 400 times, retention time of more than 10^5 s. The mechanism of the switching is explored by linear fitting of I - V curve and electrochemical impedance spectrum. The results indicate that the filling and vacant process of the charge traps induced by O-DCB and the inherent traps in P3HT bulk lead to a resistive switching effect. The negative or positive bias triggers off trapping and detrapping process, which leads the conductive way of charges to change, resulting in the resistive switching effect. The excellent endurance of ORSM is attributed to the uniform distribution of O-DCB in P3HT bulk because of the small molecular size and high solubility of O-DCB, resulting in well-distributed and stable charge traps. On the other hand, the out-bound planarity of O-DCB molecular promotes the close interaction with the conjugated chains of P3HT. This study enlightens an effective strategy to carry out high-endurance ORSM and facilitates their electronic applications in future.

Keywords: organic resistive switching memory, polymer/molecule composite film, molecular planarity, high endurance

PACS: 85.35.-p, 68.55.am, 72.60.+g, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.72.20221507

* Project supported by the Applied Basic Research Project of Shanxi Province (Grant No. 201901D111316), the Science and technology innovation project of Shanxi Colleges and Universities (Grant No. 2020L0488), the Datong City Key Industry Research Project (Grant No. 2019015), the Graduate Education Innovation Project of Shanxi Province (Grant No. 2022Y761), and the Graduate Education Innovation Project of Shanxi Datong University (Grant Nos. 22CX02, 22CX16).

† Corresponding author. E-mail: 03100012@sxdtdx.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: shiwei@shu.edu.cn



基于1, 2 - 二氰基苯/聚合物复合材料的高耐久性有机阻变存储器

李伟 朱慧文 孙彤 屈文山 李建刚 杨辉 高志翔 施薇 魏斌 王华

High endurance organic resistive switching memory based on 1, 2-dicyanobenzene and polymer composites

Li Wei Zhu Hui-Wen Sun Tong Qu Wen-Shan Li Jian-Gang Yang Hui Gao Zhi-Xiang Shi Wei Wei Bin Wang Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 048501 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221507

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221507>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高储能密度铁电聚合物纳米复合材料研究进展

Research progress of ferroelectric polymer nanocomposites with high energy storage density

物理学报. 2020, 69(21): 217706 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201209>

过渡金属元素X(X=Mn,Fe,Co,Ni)掺杂对ZnO基阻变存储器性能的影响

Effect of transition metal element X (X=Mn, Fe, Co, and Ni) doping on performance of ZnO resistive memory

物理学报. 2018, 67(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172459>

基于Au/TiO₂/FTO结构忆阻器的开关特性与机理研究

Resistive switching characteristics and resistive switching mechanism of Au/TiO₂/FTO memristor

物理学报. 2018, 67(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180425>

氧分压对Ni/HfO_x/TiN阻变存储单元阻变特性的影响

Influences of different oxygen partial pressures on switching properties of Ni/HfO_x/TiN resistive switching devices

物理学报. 2018, 67(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172194>

尺寸调控SnO₂量子点的阻变性能及调控机理

Size-controlled resistive switching performance and regulation mechanism of SnO₂ QDs

物理学报. 2021, 70(19): 197301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210608>

ReSe₂/WSe₂记忆晶体管的光电调控和阻变特性

Photoelectric modulation and resistive switching characteristic of ReSe₂/WSe₂ memtransistor

物理学报. 2022, 71(21): 217302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221154>