

激光辐射对供体-受体型聚合物忆阻器性能的影响

袁帅^{1,2}, 董瑞新^{1,2*}, 刘汝新^{1,2}, 闫循领^{1,2}

¹聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059;

²山东省光通信科学与技术重点实验室, 山东 聊城 252059

摘要 利用异靛蓝、丙烯二氧噻吩、噻吩单元组成的供体-受体类型半导体聚合物 IPDT 构建了有机电子器件 Al/IPDT/ITO, 该器件具有明显的忆阻特性, 开/关电压为 8 V/−7.5 V, 高低电阻比达到了 10^2 以上。研究了不同波长激光的照射对器件忆阻性能的影响, 结果表明: 波长为 632 nm、功率为 3 mW 的激光对忆阻性能的影响显著; 照射 60 s 后, 器件电流的走向发生了反转, 开/关电压降低到 −2.2 V/1.3 V, 高低电阻比提高到 10^4 , 电流降低了一个量级, 且电流-电压曲线的涨落减小, 有效降低了器件的功耗; 稳定性循环测试次数由未经激光照射时的 2000 提高到 3500, 提高了数据读取的准确性和稳定性。

关键词 材料; 供体-受体聚合物; 忆阻器; 激光调控

中图分类号 TN604

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0503001

Effect of Laser Irradiation on Performances of Donor-Acceptor-Type Copolymer Memristor

Yuan Shuai^{1,2}, Dong Ruixin^{1,2*}, Liu Ruxin^{1,2}, Yan Xunling^{1,2}

¹School of Physics Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China;

²Shandong Key Laboratory of Optical Communication Science and Technology, Liaocheng, Shandong 252059, China

Abstract Donor-acceptor-type semiconductor polymer IPDT composed of isoindigo, propylene dioxythiophene and thiophene unit was used to constructe an organic electronic device with a configuration of Al/IPDT/ITO. It was found that the device had obvious memory resistance characteristics with ON/OFF voltages of 8 V/−7.5 V and a high-low resistance ratio over 10^2 . The effect of laser irradiation under different wavelengths on the memory resistance performances of the device was studied. The results show that a laser with 632-nm wavelength and 3-mW power strongly affects the memory resistance performances. After irradiation for 60 s, the current trend of the device is reversed. The ON/OFF voltages are reduced to −2.2 V/1.3 V and the high-low resistance ratio is increased to 10^4 . The current is decreased by an order of magnitude, the fluctuation of the current-voltage curve is decreased, and the power consumption of the device is effectively reduced. The number of stability cycle tests is increased from 2000 before laser irradiation to 3500, which improves the accuracy and stability of data reading.

Key words materials; donor-acceptor-type polymer; memristor; laser control

OCIS codes 160.5470; 140.3460; 310.6870

1 引 言

随着大数据时代的到来, 忆阻器被认为是传统存储器的替代品之一^[1]。自 2008 年惠普实验室首次制作出忆阻器以来, 研究者在这一领域取得了很多成果。2013 年, Thomas^[2] 成功研制出基于 MeO_x 的由二极管和忆阻器串联组成的阻变存储器

(RRAM)测试芯片, 其存储量高达 32 GB, 厚度低至 24 nm, 具有很高的集成度。2017 年, He 等^[3] 基于 HfO_{2-x} 构建了二进制和多级模式的忆阻器, 该忆阻器具有高速切换、多级存储和良好的稳定性, 可以应用到逻辑计算和神经形态计算中。而且, 忆阻器具有非易失性, 在人工智能领域具有重要应用, 已成为人工神经突触的重要研究对象^[4]。

收稿日期: 2018-12-26; 修回日期: 2019-01-20; 录用日期: 2019-02-18

基金项目: 国家自然科学基金 (61574071)、山东省泰山学者专项建设项目基金

* E-mail: dongruixin@lcu.edu.cn

忆阻器的性能可以通过多种措施(例如施加磁场、退火等)进行调控。施加磁场通过改变材料分子的极性和电子输运来调控器件的性能,退火则是通过改变材料晶格的大小来调控器件的性能。Li等^[5]采用多种外部手段对 BaTiO₃/FeMn/BaTiO₃ 忆阻器进行调控后发现:磁场抑制了忆阻效应;在 500 °C 退火后,样品的高低电阻比大于 1500;光照增强了忆阻效应,置位和复位电压随着照射强度的增加而降低,但开关电阻比却呈现出相反的趋势。Park 等^[6]对 ZnO 纳米棒忆阻器施加激光,通过改变激光照射角度使器件在忆阻器和电阻器之间进行可逆转换。Ungureanu 等^[7]对 Pd/Al₂O₃:SiO₂/Si 忆阻器进行激光照射,激活了 SiO₂/Si 层中的电子,电子在电压和激光的共同作用下进入 Al₂O₃ 层中,使器件具有非易失性存储能力。但是到目前为止,有关激光对有机聚合物忆阻器性能调控的研究还没有公开的报道。

有机聚合物具有力学性能良好、热稳定性高、成膜方法简单、成本低、适合大面积制作等特点,在发光二极管、场效应晶体管、太阳能电池和记忆电阻等方面有重要应用^[8-11]。异靛蓝(iso-indigo)是靛蓝的一种同分异构体,具有可再生、可持续利用的优点,其中的两个内酰胺环使其具有较低的最低未占据分子轨道(LUMO)能级和很强的吸收电子的能力^[12],可以作为电子受体。丙烯二氧噻吩和噻吩具有较高的最高占据分子轨道(HOMO)能级,可以作为供体。三者构成了供体-受体结构聚合物,具有很低的带隙(1.39 eV)^[13],利用该供体-受体聚合物可以提高电荷的诱捕和释放能力,有望制备出高开关电阻

比的有机忆阻器。同时,供体-受体类型的聚合物在太阳能电池方面的研究表明^[14],供体单元吸收光子后产生激子,激子在供受体界面发生电荷分离,从而产生自由电子,说明光照会改变聚合物内部自由电子的数量,从而影响器件的性能。由于聚合物对不同波段光的吸收不同,因此,不同波长的光对器件的影响不同。与自然光相比,激光具有更高的单色性,能量更集中,所以选择不同波长的激光照射就可以对器件性能进行调控。

在本文中,选用由异靛蓝、丙烯二氧噻吩和噻吩单元组成的“供体-受体”类型的半导体聚合物 IPDT 作为功能层,构建了 Al/IPDT/ITO 三明治薄膜结构的电子器件,发现其在 -10~10 V 的测试电压下具有明显的忆阻现象;在此基础上研究了激光照射对其性能的影响,结果发现经激光照射后其开/关电压明显下降,并且电流走向发生了反转,最后通过实验验证了电流反转的原因。

2 实验材料和器件构建

将异靛蓝作为电子受体材料,丙烯二氧噻吩和噻吩作为供体材料合成聚合物 IPDT,合成方法参考文献^[13],聚合物的分子结构如图 1(a)所示。图 1(b)给出了聚合物薄膜的紫外可见吸收谱,可以看出:聚合物在 384 nm 和 655 nm 处有两个明显的吸收峰;在 425~630 nm 范围,吸收系数随波长的增加而呈近似线性增加;在 640~710 nm 的波长范围内出现了一个较宽的吸收峰,且吸收系数最大;当波长大于 710 nm 时,吸收系数随波长的增加而快速下降。

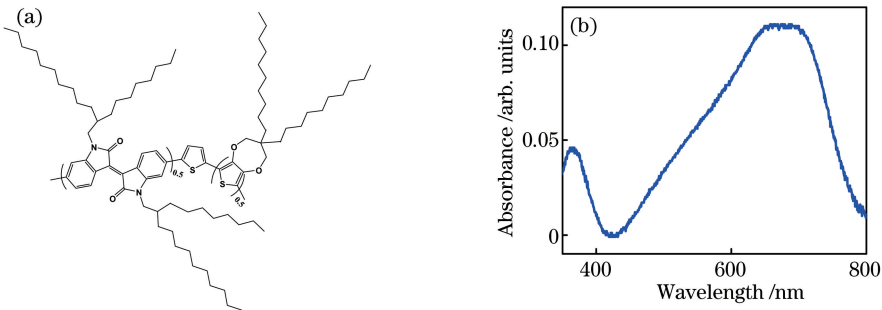


图 1 聚合物 IPDT 的分子结构示意图及其薄膜的紫外可见吸收谱。(a)分子结构示意图;(b)薄膜的紫外可见吸收谱

Fig. 1 Schematic of molecular structure of polymer IPDT and ultraviolet-visible absorption spectrum of polymer IPDT film.

(a) Schematic of molecular structure; (b) ultraviolet-visible absorption spectrum

首先将 10 mg 聚合物 IPDT 溶解在 10 mL 三氯甲烷中制成 1 mg/mL 的溶液,磁力搅拌 24 h 后旋涂在清洗干净的氧化钢锡导电玻璃(ITO)上。

ITO 购自洛阳古洛玻璃有限公司,电极宽度为 0.5 mm,厚度为 220 nm。然后在真空度低于 5×10^{-4} Pa 的真空环境下,使用热蒸发蒸镀仪蒸镀金属

铝顶电极。铝顶电极的宽度为 1 mm, 与 ITO 电极呈交叉状排布, 最终形成长 1 mm、宽 0.5 mm 的器件, 结构如图 2(a) 所示。

图 2(b) 给出了 Al/IPDT/ITO 薄膜器件的扫描电子显微镜 (SEM) 剖面图, 聚合物薄膜的厚度约为 20 nm。图 2(c) 为聚合物 IPDT 薄膜的 3D 原子力

显微镜 (AFM) 图像, 可以看出: 薄膜致密均匀, 平均高度为 11 nm, 表面均方根 (RMS) 粗糙度仅为 3 nm。SEM 和 AFM 图像分别采用德国 ZEISS 公司 SIGMA 500/VP 型场发射扫描电镜和俄罗斯 NT-MDT 公司的 SOLVER-P47 型扫描探针显微镜得到。

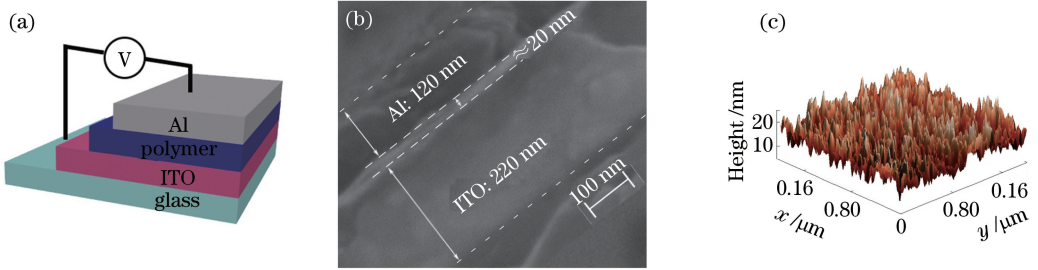


图 2 聚合物忆阻器结构。(a) Al/IPDT/ITO 器件的结构示意图;(b) 器件剖面的 SEM 图;(c) 聚合物 IPDT 薄膜的 AFM 图
Fig. 2 Structural diagram of polymer memristor. (a) Structural diagram of Al/IPDT/ITO device; (b) SEM image of cross-section of device; (c) AFM image of polymer IPDT film

3 实验结果

3.1 Al/IPDT/ITO 器件的忆阻特性

Al/IPDT/ITO 器件的电学特性采用 Keithley 2400 进行测试, 扫描电压设置为 $0 \rightarrow +V_{MAX} \rightarrow 0 \rightarrow -V_{MAX} \rightarrow 0$, 其中 V_{MAX} 为最大电压, 所有测试都是在室温大气环境中进行的。器件 Al/IPDT/ITO 的电流-电压 ($I-V$) 曲线如图 3 所示, 可以看出: 在 $-10 \sim 10$ V 测量范围内, 器件表现出了明显的忆阻行为, 且为双极开关特性; 在电压由 $0 \rightarrow V_{MAX}$ 的扫描过程中, 器件处于高阻态, 电流约为 10^{-8} A; 当扫描电压达到 8 V 时, 电流迅速增大, 器件由高阻态转变为低阻态, 该电压称为置位电压 V_{set} ; 当扫描电压达到 -7.5 V (V_{RESET}) 时, 电流快速降低, 器件由低阻态再次转换到高阻态; 在 5 V 和 -5 V 处的开关电阻

比分别可达 10^2 和 10^3 , 但其电流涨落较大, 且稳定性差, 器件的最大电流约 $190 \mu A$ 。在较低的测试范围内 ($-3 \sim 3$ V) 无法实现器件的开和关, $I-V$ 曲线的去程和回程几乎重合, 最大电流约为 $3 \mu A$, 忆阻现象不明显, 如图 3(a) 中的插图所示。室温下高电阻态 (HRS) 和低电阻态 (LRS) 的阻值随扫描周期的变化趋势如图 3(b) 所示, 器件出现稳定开关现象的扫描周期超过 2000。在 2200 次的循环中, HRS 的阻值 (读取电压为 2.5 V) 在 $0.1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5 \Omega$ 之间波动, 在前 1800 次循环中, HRS 的阻值缓慢增大, 超过 1800 次以后 HRS 阻值涨落明显增大; LRS 的阻值在 $5 \times 10^2 \sim 8 \times 10^2 \Omega$ 之间波动, 随着循环测试次数增加, LRS 阻值小幅度增大, 但是经过 2000 次循环后, Al/IPDT/ITO 器件基本维持在高阻态, 开关现象消失。

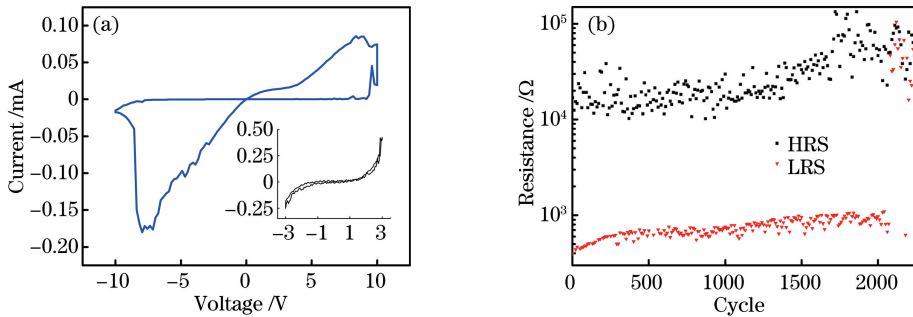


图 3 器件性能。(a) Al/IPDT/ITO 器件的 $I-V$ 曲线, 插图为 $-3 \sim 3$ V 范围内器件的 $I-V$ 曲线;(b) 器件的稳定性测试结果
Fig. 3 Device performances. (a) $I-V$ curve of Al/IPDT/ITO memristor, and inset indicating $I-V$ curve of device from -3 V to 3 V; (b) stability test results of device

3.2 激光对器件忆阻性能的影响

为了改进器件的性能,对器件进行了激光照射研究。根据聚合物 IPDT 的紫外吸收特性,选择了 4 种波长的激光器,分别为 405 nm 激光器(上海昊量光电设备有限公司的 MW-GX-405 型激光器)、514 nm 激光器(美国 Spectra-Physics 公司的 361c-10 型激光器)、632 nm 激光器(南京激光仪器厂的 HJ-1B 型氦氖激光器)、785 nm 激光器(上海昊量光电设备有限公司的 AUT-FCL-785-300T-MM 型激光器)。照射到样品上的光斑直径均为 2 mm,功率均为 3 mW。实验发现 785 nm 激光照射后几乎没有效果。

图 4 给出了器件在扫描电压为 3V 时,经

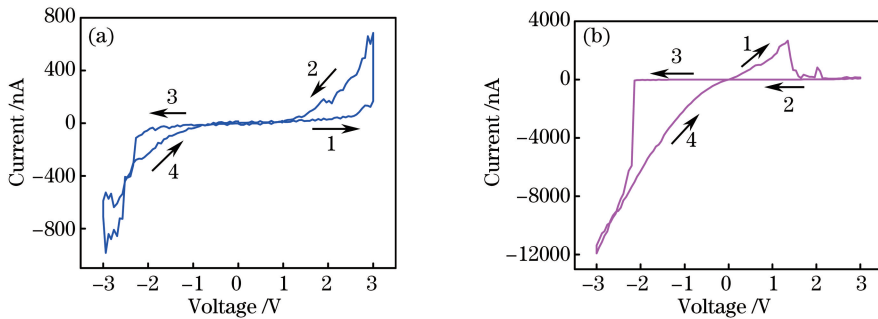


图 4 器件经 632 nm 激光照射不同时间后的 $I-V$ 曲线。(a) 20 s;(b) 60 s

Fig. 4 $I-V$ curves of device after 632 nm laser irradiation for different time. (a) 20 s; (b) 60 s

器件的 HRS 和 LRS 阻值随扫描周期的变化趋势如图 5(a)所示,器件出现稳定开关现象的次数由激光照射前的 2000 次提高到 3500 次,耐久性提高了 75%,意味着器件具有更高的寿命。图 5(b)展示了前 50 次测试中器件 HRS 和 LRS 阻值的变化(读

632 nm 激光照射 20 s 和 60 s 的 $I-V$ 曲线,可以看出器件性能的变化规律如下:照射 20 s 后,在 $-3 \sim 3$ V 范围内出现忆阻现象;与图 3 对比后发现, $I-V$ 曲线正向电压区域的电流走向未发生变化,高低电阻比增加,但负压区域电流的走向发生反转,器件由双极性开关特性转变为单极性。照射 60 s 后,器件的忆阻现象更加明显,正向电流的走向发生了反转,电阻的变化趋势为低 \rightarrow 高 \rightarrow 高 \rightarrow 低,开/关电压降为 -2.2 V/ 1.3 V,1 V 处的开关电阻比提高到 10^4 ,比未加激光时提高了两个量级(如表 1 所示);最大电流为 $12 \mu\text{A}$,比未加激光时下降了一个量级,高阻态的电流仅为纳安量级。

取电压为 1 V),其中 HRS 的阻值由 $10^{10} \Omega$ 下降到 $10^7 \Omega$,50 次之后随着测试次数的增加阻值有所增大;LRS 的阻值在前 50 次测试中由 $10^5 \Omega$ 上升到 $10^6 \Omega$,之后随着测试次数增加有所增大;器件的开关电阻比由开始时的 10^4 下降到 10。

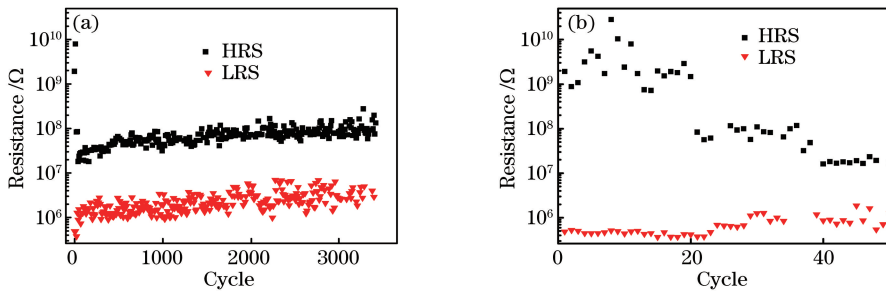


图 5 器件稳定性测试结果。(a) 632 nm 激光照射 60 s 后;(b) 前 50 次循环测试中 HRS 和 LRS 电阻的变化

Fig. 5 Stability test results of device. (a) After 632 nm laser irradiation for 60 s; (b) resistance changes of HRS and LRS in test for first 50 cycles

表 1 经 632 nm 激光照射后器件性能的变化

Table 1 Performance change of device after 632 nm laser irradiation

Irradiation time /s	ON/OFF	Max ON/OFF ratio (read on 1 V)	Stability test	Resistance variation trend
	voltage /V			
0	8/-7.5	100	2000	High \rightarrow low \rightarrow low \rightarrow high(bipolar)
20	3/-3	20	-	High \rightarrow low \rightarrow high \rightarrow low(unbipolar)
60	-2.2/1.3	10^4	3500	Low \rightarrow high \rightarrow high \rightarrow low(bipolar)

由于 514 nm 和 405 nm 波长的激光在聚合物的吸收谷区,所以使用二者照射 60 s 后,器件的忆阻性能没有出现明显变化,而当分别照射 290 min 和 875 min 后,器件才出现稳定的忆阻现象,如图 6 所示。对应的开电压分别为 -1.5, -1.7 V, 对应的关电压分别为 1.2, 0.8 V。三个波长的激光照射后,器件出现稳定忆阻现象的 $I-V$ 曲线的走向均变为低→高→高→低,开/关电压的变化如表 2 所示。

可见,器件用不同波长的激光照射后,其忆阻性能的改变明显不同。从图 1(b) 所示的薄膜的紫外-

可见光吸收谱中可以看出,632 nm 接近吸收峰位置,吸收系数最大,该波长的激光照射器件后会导致分子产生共振效应,从而对分子构象产生影响,因此仅需要较短的时间即可使器件的阻态发生转变。虽然 514 nm 和 405 nm 波长激光的光子能量较高,但与分子的能级相差较大,不会发生共振效应,导致薄膜的光吸收系数较小,因此使器件的阻态发生变化需要较长时间的照射。785 nm 激光的光子能量较小,达不到分子跃迁的要求,采用该激光照射产生的可能仅仅是热效应,所以器件的忆阻现象无变化。

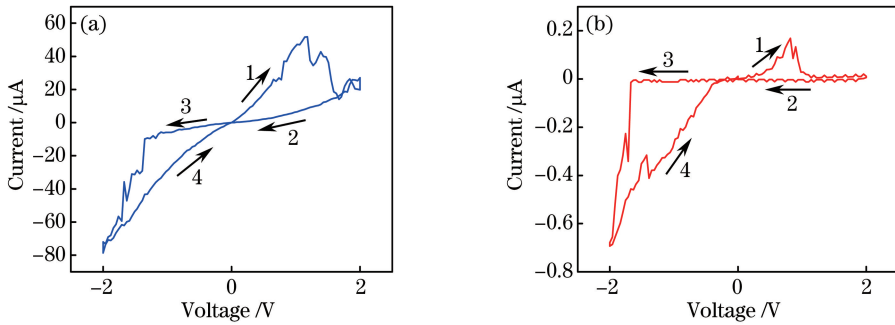


图 6 不同波长激光调制后器件的 $I-V$ 曲线。(a) 405 nm; (b) 514 nm

Fig. 6 $I-V$ curves of device after modulation by laser with different wavelengths. (a) 405 nm; (b) 514 nm

表 2 经不同波长激光照射后器件开/关电压的变化

Table 2 Change of ON/OFF voltages of device after laser irradiation under different wavelengths

Wavelength /nm	ON/OFF voltage /V	Laser irradiation time /min
Without laser	8/-7.5	-
405	-1.7/0.8	785
514	-1.5/1.2	290
632	-2.2/1.3	1

4 激光对器件忆阻性能影响的机理分析

供体供电子的能力越强,光学禁带越低。供体能够提高聚合物的 HOMO 能,受体可以降低 LUMO 能,供体-受体型结构可以有效降低聚合物分子的带

隙^[15],聚合物 IPDT 的带隙为 1.39 eV。波长为 405, 514, 632 nm 的激光光子能量为 1.5~3 eV,均大于聚合物 IPDT 的带隙,所以当激光照射器件时,聚合物内 HOMO 上的电子能够激发到 LUMO 上,进而形成自由电子。当对器件施加电压时,这些自由电子在电场作用下到达阳极,此时器件的导电形式为自由电子导电,表现为相对较低的阻态。

为了进一步证实激光照射前后器件电流走向由高→低→低→高变为低→高→高→低的现象,图 7 给出了激光照射前后聚合物薄膜的 AFM 隧穿模式图像。从图 7(a) 可以看出:未经激光照射时,聚合物图像的大部分区域是暗区,仅有很少一部分有亮点,说明聚合物材料的导电性较差,证实了器件处于初始状态时内部自由电子的数量极少。整个区域内

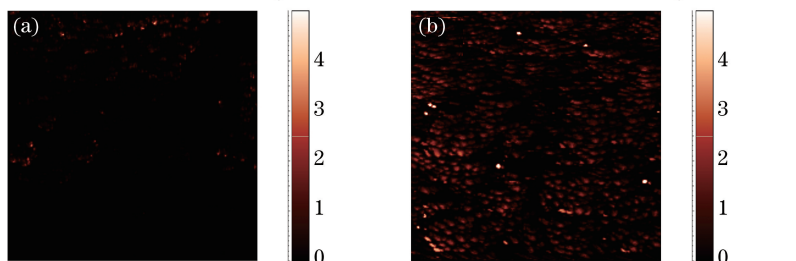


图 7 聚合物 IPDT 的 AFM 隧穿模式图像。(a) 未加激光; (b) 632 nm 激光照射 1 min 后

Fig. 7 AFM images of polymer IPDT in tunneling mode. (a) Without laser; (b) after 632 nm laser irradiation for 1 min

的最大电流在 2 nA 左右,平均电流仅为 0.015 nA。图 7(b)为经过 632 nm 激光照射 1 min 后聚合物的 AFM 图像,图像中的大部分区域呈现出了良好的导电性。整个区域内的最大电流接近 5 nA,比未经激光照射时提高了一倍多,平均电流变为 0.31 nA,比未经激光照射时提高了 20 倍,说明激光照射激发了聚合物材料内部的电子,使其成为自由电子,进而使器件的初始状态由高阻态变为低阻态。

5 结 论

利用聚合物 IPDT 构建了 Al/IPDT/ITO 三明治结构的有机电子器件,其具有较明显的双极开关特性,开/关电压为 8 V/−7.5 V,高低电阻比高于 10^2 。波长为 632 nm 的激光照射 20 s 后,器件由双极性开关特性变为单极性开关特性;照射 60 s 后,电流走向发生反转,电阻变化趋势由照射前的高→低→高→高变为低→高→高→低,并且忆阻特性得到明显改善,高低电阻比提高到 10^4 ,开/关电压降低至−2.2 V/1.3 V 以下,最大电流下降一个量级,有效降低了器件的功耗。器件出现稳定忆阻现象的循环测量次数由未经激光照射时的 2000 提高到 3500,提高了数据读取的准确性。该研究为有机忆阻器件性能的调控提供了一条新途径。

参 考 文 献

[1] Hnatek E R. Semiconductor memories: a review[J]. *Microprocessors*, 1976, 1(2): 85-98.

[2] Thomas A. Memristor-based neural networks [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46(9): 093001.

[3] He W F, Sun H J, Zhou Y X, *et al.* Customized binary and multi-level HfO_{2-x} -based memristors tuned by oxidation conditions[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 10070.

[4] Jo S H, Chang T, Ebong I, *et al.* Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(4): 1297-1301.

[5] Li H W, Wu S X, Hu P, *et al.* Light and magnetic field double modulation on the resistive switching behavior in $\text{BaTiO}_3/\text{FeMn}/\text{BaTiO}_3$ trilayer films[J]. *Physics Letters A*, 2017, 381(25/26): 2127-2130.

[6] Park J, Lee S, Lee J, *et al.* A light incident angle switchable ZnO nanorod memristor: reversible switching behavior between two non-volatile memory devices [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(44): 6423-6429.

[7] Ungureanu M, Zazpe R, Golmar F, *et al.* A light-controlled resistive switching memory[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(18): 2496-2500.

[8] Falco A, Zaidi A M, Lugli P, *et al.* Spray deposition of polyethylenimine thin films for the fabrication of fully-sprayed organic photodiodes [J]. *Organic Electronics*, 2015, 23: 186-192.

[9] Torsi L, Magliulo M, Manoli K, *et al.* Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(22): 8612-8628.

[10] Zhou H X, Yang L Q, Stuart A C, *et al.* Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7% efficiency[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 123(13): 3051-3054.

[11] Shi Y, Yu G H. Designing hierarchically nanostructured conductive polymer gels for electrochemical energy storage and conversion [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(8): 2466-2477.

[12] Stalder R, Mei J G, Graham K R, *et al.* Isoindigo, a versatile electron-deficient unit for high-performance organic electronics [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(1): 664-678.

[13] Xie H H, Wang M, Kong L Q, *et al.* The optimization of donor-to-acceptor feed ratios with the aim of obtaining black-to-transmissive switching polymers based on isoindigo as the electron-deficient moiety [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2017, 7(20): 11840-11851.

[14] Li N, Perea J D, Kassar T, *et al.* Abnormal strong burn-in degradation of highly efficient polymer solar cells caused by spinodal donor-acceptor demixing [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14541.

[15] Zhang D, Wang M, Liu X L, *et al.* Synthesis and characterization of donor-acceptor type conducting polymers containing benzotriazole acceptor and benzodithiophene donor or s-indacenodithiophene donor [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2016, 6(96): 94014-94023.