

专题: 柔性电子

蛋白质基忆阻器研究进展*

史晨阳¹⁾ 闵光宗¹⁾ 刘向阳^{2)†}

1) (厦门大学材料学院, 软物质与生物仿生研究院, 厦门 361005)

2) (新加坡国立大学理学院, 新加坡 119077)

(2020年4月27日收到; 2020年7月23日收到修改稿)

忆阻器作为一种可实现高密度、多功能、低功耗、多级数据存储的新型电子元器件, 为电路结构设计、信息存储理论及突触仿生模拟等领域带来了重大变革. 在广泛的忆阻器种类中, 蛋白质基忆阻器由于具有结构可控降解、原料丰富低廉、生物兼容等优势, 在可植入计算、人机交互、人机结合等前沿信息技术领域有着其他材料基忆阻器无可比拟的天然优势, 因此被视为是构建下一代高科技信息电子产品最具潜力的候选者. 本文归纳了近期蛋白质基忆阻器的研究进展, 首先总结了部分蛋白质的研究进展, 包含被广泛研究的鸡蛋白及性能优越的人工重组蛋白等, 然后进一步介绍了蚕丝蛋白基忆阻器的研究历程, 详细介绍了功能化策略所带给蚕丝蛋白基介观忆阻器的性能提升, 并分析了功能化蚕丝蛋白结构与性能之间的构效关系. 最后对蛋白质基忆阻器性能进行了综合分析, 并展望了该生物电子器件的未来发展契机.

关键词: 介观功能化, 蛋白质, 忆阻器, 电子器件**PACS:** 87.85.jf, 73.40.Rw, 81.07.-b**DOI:** 10.7498/aps.69.20200617

1 引言

忆阻器(又称阻变存储器)是继电阻、电容、电感之后的第四类无源电子元件, 是一种很有前途的新型非线性电子元件. 忆阻器是“记忆”和“电阻”的缩写, 可以被认为是一个电阻内存, 具有结构简单、运行速度快、功耗低、适用于三维超高密度集成等优点, 可以同时进行数据存储和计算操作, 被认为是突破“冯·诺依曼模型”局限的关键高新技术, 可用于制造工艺极限所允许的最小尺寸之内纳米器件及相应超高密度存储电路^[1-9]. 因此关于忆阻器的研究也成为当下材料、信息、电子等领域的热门方向, 而如何开发高性能忆阻材料体系来满足忆阻器的使用条件和应用性能需求, 也成了科研工作者密切关注的科学问题. 经过近几年的研究, 有多

种材料相继被证实可构筑忆阻器件, 比如二元及多元氧化物、有机高分子聚合材料、硫族化合物等, 这些材料在未来的新型纳米材料电子阻变存储器件和量子计算机等领域内都具有广泛的应用前景^[10-18].

蛋白质材料经过数百万年的进化, 拥有近乎完美的结构和功能, 其中电子传递是最基本、最精细的生物过程之一. 蛋白质材料基忆阻器是一种真正的生物材料, 可制备仿生神经网络电子元器件, 在边缘计算、可植入计算, 以及实现直接人机交互、人机结合方面, 有着现有无机元器件无法比拟的应用前景. 因此, 开发高性能、长期稳定的蛋白质基忆阻器件, 以及构建具有存储逻辑运算功能的模块, 对以上目标的实现具有重大意义^[19]. 此外, 当下的信息时代, 手机、个人电脑、电视等消费型电子产品性能的显著提高, 导致了数据存储设备的需

* 国家自然科学基金(批准号: U1405226)、厦门市科技项目(批准号: 3502Z20183012)和广东省科技规划项目(批准号: 2018B030331001)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: phyliuxy@nus.edu.sg

求呈指数级增长^[20-23]. 但由于硅基消费电子产品的短寿命而造成大量的电子垃圾产生, 导致出现紧迫的生态问题. 根据联合国环境规划署公布的一份报告, 每年有超过 5000 万吨的电子垃圾被产生和丢弃, 此外, 这些电子垃圾通常含有各种不可降解的有毒成分, 不仅影响生活环境, 而且对人体健康有害^[20-22]. 因此这种巨大的数据存储设备需求和环境保护需求所带来的压力, 激发了绿色电子存储器件的发展. 研究指出灵活性、可拉伸性和生物相容性是作为该类器件材料的三个关键和基本特性^[7,24]. 在这方面, 蛋白质材料因其良好的生物相容性、可控生物降解性、显著的机械韧性等, 引起了人们的广泛关注, 被认为是当下发展高性能绿色柔性电子器件的理想材料^[25], 可作为电子器件中的关键材料, 有望替代传统无机半导体. 基于蛋白质材料在存储电子器件领域的应用愈发重要, 本文综述了目前蛋白质材料基阻变存储器的最新发展现状, 并展望了该类器件的发展前景.

2 蛋白质材料基忆阻器

随着电子器件领域的蓬勃发展以及人们对产品使用需求的提升, 在器件材料的选取上, 考虑到生物相容性, 绿色经济环保, 以及可植入可穿戴特性, 研究者们将目光越来越集中在天然材料上, 以蚕丝蛋白、鸡蛋白蛋白等为代表的蛋白质材料也成了电子器件领域广泛研究的对象^[25-27]. 众所周知, 蛋白质是一种由多种氨基酸结合形成肽链并弯曲折叠成具备一定空间结构的物质, 属于天然高分子材料, 具有可降解、可吸收、对环境友好等特性^[28].

从生物学适用性的角度来看, 蛋白质材料还具有生物相容性、可植入性和低成本生产的特点^[10]. 同时, 蛋白质材料由于其高度的灵活性、形状多样性和重量轻, 可以实现可折叠、可拉伸、可穿戴应用, 研究表明蛋白质材料中的氨基酸残基具有优异的离子结合能力, 因此在电场作用下, 有助于形成导电细丝路径, 使得多数蛋白质都能表现出典型的阻变切换现象^[29-31]. 经过近年来的深入研究, 蛋白质基阻变存储器得到了蓬勃发展, 加速了绿色电子器件的普及, 颠覆了传统电子设备的概念. 图 1 是蛋白质基阻变存储器的发展历程, 历经了对天然蛋白简单的测试, 到研究功能化组装对蛋白质基忆阻器的优化以及人工设计重组蛋白等领域的探索, 蛋白质基忆阻器一直走在新型电子器件的研究前沿, 展示出卓越的应用潜能, 推动了生物仿生、生物物理和软物质等领域的发展. 本文将对非蚕丝蛋白类蛋白基忆阻器和蚕丝蛋白类忆阻器两大部分进行综述报告, 同时根据其结构工程差异, 将蚕丝蛋白类忆阻器分为常规蚕丝蛋白类忆阻器和功能化蚕丝蛋白介观忆阻器两部分内容.

3 非蚕丝蛋白材料基忆阻器

蛋白质材料得益于其种类繁多、产量丰富、价格低廉及加工制备简单等优势也愈发引起电子器件领域的重视, 掀起研究热潮. 诸如鸡蛋白蛋白、丝胶蛋白、铁蛋白、S-layer 蛋白等, 都被证实具备典型的阻变切换特性, 可实现数据存储, 因此也都被视作潜在的新型电子材料而被深入研究^[32-35].

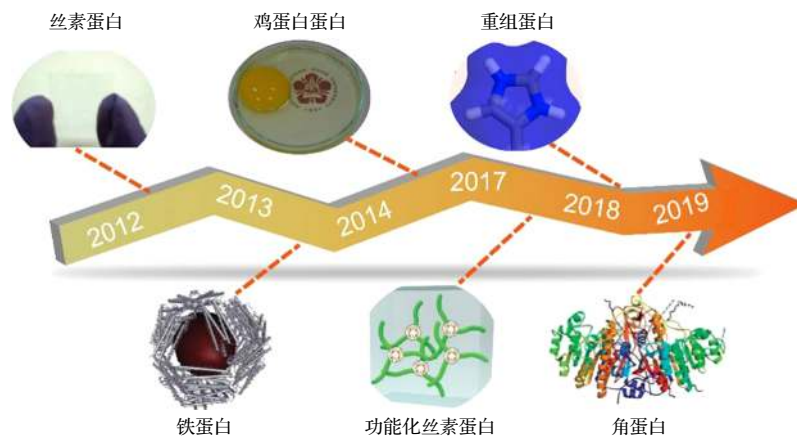


图 1 近年来蛋白质材料基忆阻器的发展历程

Fig. 1. The development of protein material-based memristor.

蜘蛛丝作为机械力学性能极其优异的天然生物材料而广为人知, 报告指出从中提取的蛛丝蛋白也被证实具备典型的阻变存储效应, 但其器件开关电压相对较高, 分别是打开电压为-4.8 V, 关闭电压为 4.2 V, 且开关比 (OFF/ON ratio) 数值较低, 约稳定在 6^[36]. 而作为蚕丝加工副产品的丝胶蛋白同样被证实具备优异的忆阻切换性能, 丝胶蛋白由 18 个氨基酸组成, 其中大部分具有强极性基团, 如羟基、羧基、氨基等, 在天然蚕丝纤维结构中包裹纤维内部的蚕丝蛋白, 是一种稳定、不易氧化的水溶性可生物降解材料^[33]. 其次, 丝胶能形成均匀致密的薄膜, 在自然状态下具有绝缘性能, 是阻变存储材料绝佳的潜在候选者^[33]. 如图 2(a) 所示, Chen 课题组^[33] 通过以丝胶蛋白作为阻变材料, 以银 (Ag) 作为上电极, 金 (Au) 作为下电极构建得到新型忆阻器, 其开关比可达 10⁶, 保持时长超过 10³ s (如图 2(b) 所示), 并证实在此基础上, 使用不同的限定电流可实现阻变存储器的多级存储. 阐述电子器件的忆阻效应源于电荷载流子的捕获/脱捕获, 此外, 该工作还成功地在柔性基质上对该丝胶蛋白基阻变存储器进行了多级阻变存储测试, 证

实这种基于环保生物材料的高性能柔性存储设备将在未来的数据存储中占有一席之地.

大多数天然蛋白质属于球状蛋白质, 通过许多弱化学键连接在一起, 在蛋白质材料加工成薄膜过程中, 即热烘烤过程中, 弱键断裂, 蛋白质分子的两个主要化学键 (肽键和二硫键) 交联, 其中二硫键的形成是不可逆的过程, 是热交联的固体蛋白膜生成的原因^[37]. 在球状蛋白质中, 鸡蛋白蛋白因其质量稳定, 提取简单被广泛用以构建蛋白质基忆阻器, 鸡蛋白蛋白由大约 10% 的蛋白质 (包括卵清蛋白、共白蛋白、卵形核、溶菌酶、球蛋白和卵形核蛋白) 和 90% 的水组成^[29]. 鸡蛋白蛋白可以直接从新鲜鸡蛋中高效提取 (图 3(a)), 无需额外的化学提纯或提取, 且未经处理的鸡蛋白蛋白具有很高的黏度, 这意味着它从蛋黄中分离出来后可以直接旋转到清洗过的导电基底上, 降低了器件制造成本和使用方法的复杂性. Chen 等^[27] 报道了具有 Al/鸡蛋白蛋白/ITO 结构的鸡蛋白蛋白基阻变存储器, 器件性能优异, 开关比达到 10³, 保持时间超过 10⁴ s, 证实金属离子在电场作用下的氧扩散和电化学反应是导电细丝形成和断裂的主要物理机

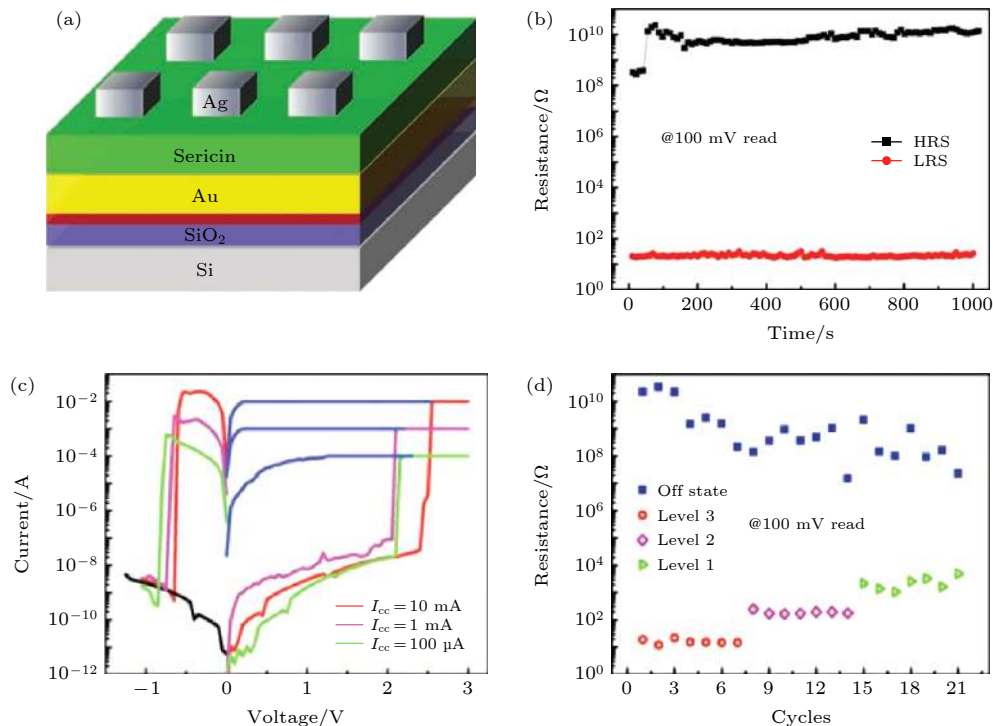


图 2 (a) 丝胶蛋白基忆阻器的器件结构示意图; (b) 器件的保持特性; (c) 不同限定电流下的 I - V 循环性能; (d) 不同限定电流下的高低阻态分布^[33]

Fig. 2. (a) Schema of sericin memristor; (b) the retention characteristics of the device; (c) typical I - V curves of the device under different compliance currents; (d) the resistance of the device with different compliance currents^[33].

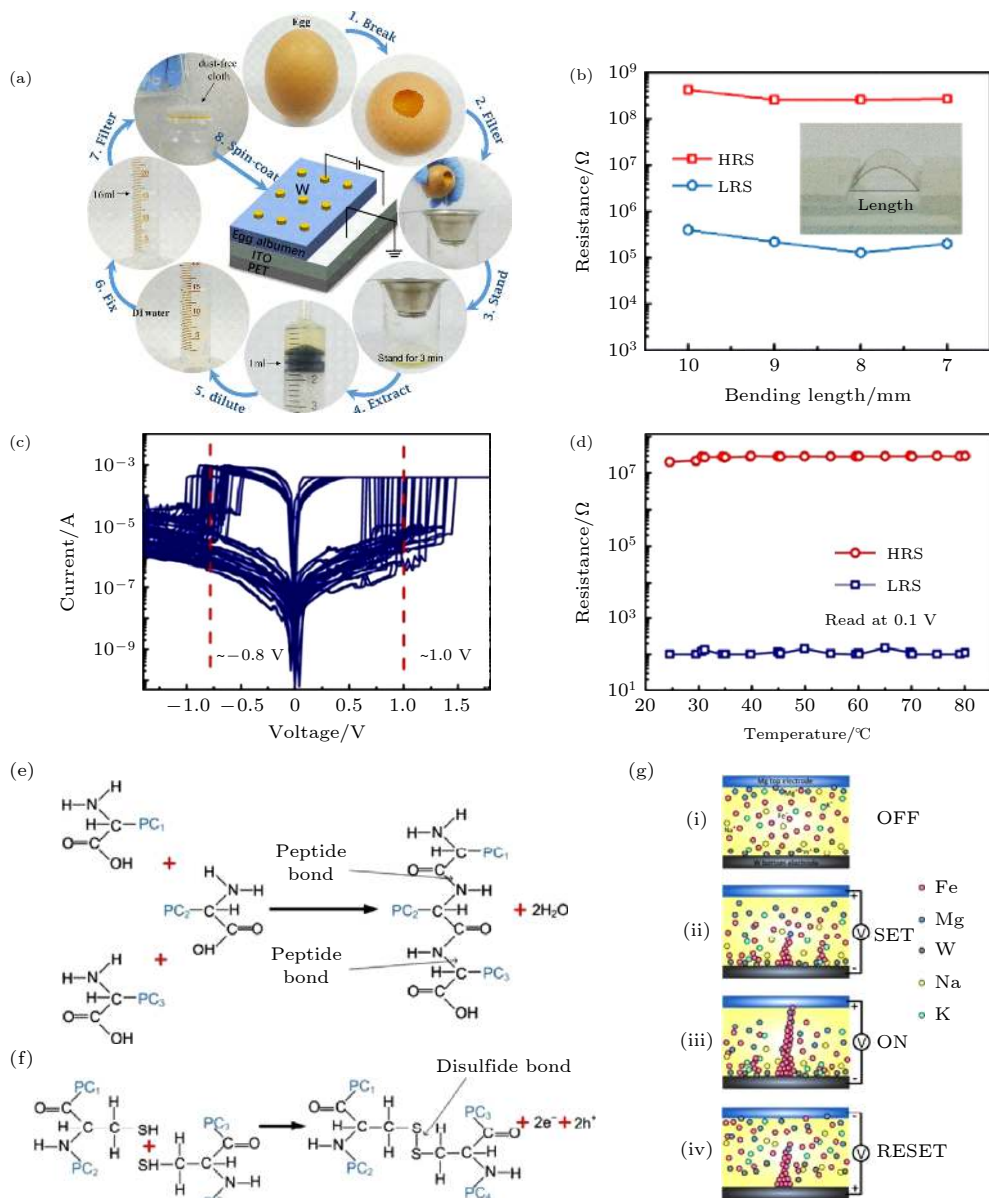


图 3 鸡蛋蛋白基忆阻器 (a) W/鸡蛋蛋白/ITO/PET 忆阻器的制造工艺和原理图; (b) 器件高低阻态与弯曲长度的关系; (c) 来自同一阵列的 3 个不同忆阻器单元的 $I-V$ 曲线的叠加; (d) 正向偏压下忆阻器在不同温度下的高低阻态值分布; 具有不同蛋白质链的氨基酸之间的 (e) 肽键和 (f) 二硫键合成的一般方案; (g) 蛋白质基忆阻器的四个切换过程的示意图: (i) 忆阻器的初始状态, 其中金属 Mg 和金属 W 分别作为顶部和底部电极, 彩色球体代表不同的离子; (ii) 当施加正电压后, 顶部电极上的离子沿着电场移动, 并在蛋白层的强电场区域中局部聚集; (iii) 同时从底部电极注入的电子还原金属离子 (例如 Fe^{3+} 和 Mg^{2+}) 形成金属元素. 在特定的电压下, 形成导电细丝以连接顶部和底部电极, 然后开启设备低阻态 (LRS); (iv) 当施加关闭电压时, 导电细丝由于金属元素被来自顶部电极的注入电子氧化而在顶部电极附近断裂, 器件逐渐返回到高阻态 (HRS)^[29,32].

Fig. 3. Schema of egg albumen memristor: (a) Proposed fabrication process and schematic of a W/egg albumen/ITO/PET memristor; (b) extracted device HRS and LRS versus bending length; (c) superposition of $I-V$ curves for 3 different memristor cells from the same cross-bar array measured 15 times each; (d) the HRS and LRS resistances of a memristor cell under different temperature with positive bias; general of scheme of peptide bonds (e) and disulfide bonds (f) synthesis between amino acids with different protein chains; (g) schematic drawings of the four switching processes for an albumen-based memristor: (i) Initial state of a memristor with Mg and W as the top and bottom electrode, respectively. The colorful spheres represent different ions; (ii) when a positive voltage is applied to the top electrode, ions move along the electric field, and accumulate locally in strong field regions in the albumen layer; (iii) meanwhile injected electrons from the bottom electrode reduce metallic ions such as Fe^{3+} and Mg^{2+} to metal elements. At a specific voltage, the filaments are formed to connect the top and bottom electrodes electrically, and the device is turned on, i.e. the LRS; (iv) when applying a reset voltage, the conductive filaments are broken due to the oxidation of the metal elements by the injected electrons from the top electrode, the filaments are ruptured near the top electrode and the device gradually returns to the HRS^[29,32].

制, 而鸡蛋白蛋白中蕴含的铁离子是两个电极之间最适合电子转移的介质. Yan 课题组^[32]以钨(W)金属作为上电极, 柔性导电玻璃(ITO-PET)作为底电极, 构建出新型鸡蛋白蛋白材料基忆阻器(图 3(a)), 该器件在机械弯曲条件下工作正常, 性能无明显下降(图 3(b)), 展示出良好的柔性阻变存储性能. Zhu 课题组^[75]以 Ag 作为上电极, ITO 作为下电极, 构建出的新型鸡蛋白蛋白基忆阻器, 具备较快的器件擦写速度(75 ns), 同时其开关电压也较低, 分别保持在 0.6 V/-0.7 V. 众所周知, 有机类和生物材料类忆阻器通常面临开关电压阈值分散宽泛的缺陷, 而浙江大学 He 团队^[29]通过以镁(Mg)金属作为上电极, W 金属作为下电极, 以鸡蛋白蛋白作为存储材料构建出开关电压分布较为狭窄的蛋白质基忆阻器, 其开启电压为 (1.0 ± 0.4) V, 关闭电压为 (-0.8 ± 0.25) V(图 3(c)), 虽然该器件的开关电压范围仍有波动, 但要比 Chen 等使用鸡蛋白蛋白甚至其他蛋白所报道的范围窄得多. 蛋白质基忆阻器的打开电压和关闭电压的分散是由于如图 3(g) 所示导电丝的随机生长破裂造成的, 作者认为该器件性能得到优化提升的部分原因是使用稀释的鸡蛋白蛋白溶液沉积的蛋白膜具有良好的均匀性, 一定程度上使得导电丝生长破裂更均匀. 有趣的是, 该鸡蛋白蛋白基忆阻器还表现出对温度的依赖性很小, 即不同温度下器件具有稳定的高低阻值. 这是由于负责阻变行为的导电细丝由各种金属离子和元素组成, 并且细丝的传导是欧姆传导(可能不是连续路径)和跳跃传导的混合物. 金属的传导率具有负温度系数, 而跳跃传导具有正温度系数. 如该文中所观察到的, 两种传导综合的影响导致无温度依赖性或温度依赖性较弱的特性(图 3(g)), 除此之外, He 课题组^[29]还研究了使用不同电极材料(包括 Mg, WAl 和 Ag)的鸡蛋白蛋白基忆阻器件的性能, 结果显示都具有良好的电阻开关性能, 从而验证了该鸡蛋白蛋白阻变存储器的阻变开关行为是由蛋白膜本身决定的.

在其他工作中, 人们发现金属蛋白亦具备优异的开关存储性能. 如铁蛋白, 铁蛋白是细胞内主要的铁储存蛋白, 是由 24 个多肽亚基组成的球形空壳, 蛋白质外壳的内径和外径分别约为 6 nm 和 12 nm, 具有储存和释放铁的能力, 在体内保持适当的水平以维持某些生理功能^[38]. 值得注意的是, 铁离子可以在电场作用下从外壳中释放出来, 这可

能是观测到的电阻开关效应的原因^[39]. 如图 4(a) 所示, Meng 课题组^[39]将铁蛋白整合到通过化学方法而非物理方法生成的精确纳米间隙中, 从而实现阻变存储行为. 同时铁蛋白的蛋白笼具有独特的高负载能力, 可通过调节铁含量来调控记忆器件的性能(图 4(b)), 这一过程可归因于无机铁络合核结构在高浓度铁作用下具有较高的氧化还原活性, 铁的负载量越大, 其记忆性能越好, 铁的高负载导致更多的铁从铁蛋白核心释放, 导致铁(II)离子被运输到蛋白笼外. 随后 Zhang 课题组^[34]利用马脾脏的铁蛋白, 在 Si/SiO₂ 基底上构建出 Pt/铁蛋白/Pt 三明治型忆阻器件(如图 4(c) 所示), 其中蛋白质薄膜厚度达到 250 nm, 器件的开启电压是 1.3 V, 关闭电压为 -0.4 V. 作者^[34]用导电原子力显微镜(C-AFM)对铁蛋白基忆阻器件的进行了局部导电研究, 结果表明了铁蛋白基器件中的阻变特性是由导电细丝传导机制引起的, 由于电极所采用的是化学惰性的铂电极, 因此, 他们提出铁离子是铁蛋白基器件中所生成导电细丝的来源. 即当外加电压作用于铁蛋白基器件时, 铁离子可以通过电化学反应还原为亚铁离子, 因为它们比铁质区域更容易漂移, 导电性更好, 导电丝的断裂是由于亚铁离子在反向氧化成铁离子引起的. 在其他针对铁蛋白基忆阻器件的研究中, Ko 课题组^[40]曾报告多层纳米蛋白质颗粒可用于非易失性存储设备, 利用导电原子力显微镜(C-AFM)表征也证实了局部导电丝通路的形成(如图 4(e) 所示), 阐明铁蛋白纳米颗粒膜中的可逆电阻变化可能是由 Fe³⁺/Fe²⁺氧化还原对的电荷俘获/释放所致. 该研究表明, 可以将一个约 12 nm 大小的铁蛋白纳米颗粒用作纳米级存储设备, 此外, 逐层组装的蛋白质多层设备可以通过分子水平操作扩展到具有可调存储性能的生物启发电子产品.

在蛋白质基忆阻器的研究热潮下, 除了以上这些常见的蛋白质被证实可以实现阻变存储性能以外, 还有诸如微生物中所提取的蛋白以及人工重组蛋白质也被深入研究其相应的阻变存储性能^[31,35,41]. S-layer(surface layer)是由单分子蛋白质或糖蛋白重复排列形成的二维生物膜结构, 源自细菌和古菌细胞壁的最外层, 常见于嗜酸乳杆菌, 鸡胆单胞菌, 乳杆菌, 酪蛋白, 布氏乳杆菌, 保加利亚乳杆菌, 开菲尔乳杆菌和短乳杆菌等^[42-44]. S-layer 蛋白的分子量在 40 至 200 kDa 之间, 在亚纳米水平上具有

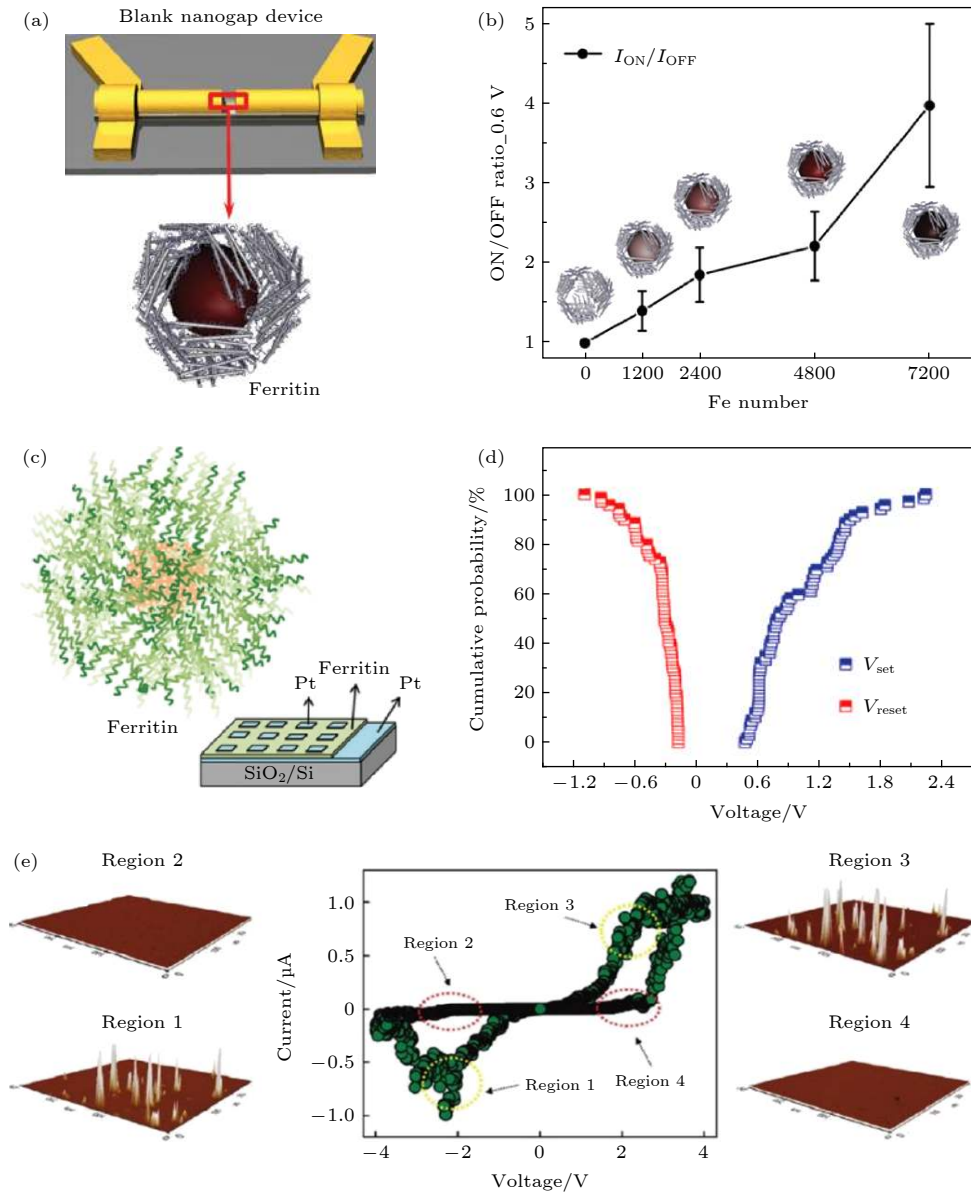


图4 铁蛋白基忆阻器 (a) 一种单根纳米棒器件的器件结构示意图, 该器件的铁蛋白纳米笼放置在光刻产生的约 12 nm 的间隙里; (b) 基于铁蛋白的纳米忆阻器件的开关比与铁负荷载量的关系 (蛋白质纳米核的颜色强度表示铁原子的密度大小); (c) 铁蛋白基忆阻器的原理图及铁蛋白结构示意图, 铁蛋白由肽单元 (绿色) 外壳和水合氧化铁 (橙色) 组成的矿物核心组成; (d) 非易失性存储器的开关电压分布; (e) (PAH/铁蛋白)₃ 多层器件的 $I-V$ 曲线和导电原子力显微镜 (C-AFM) 图像 从各个区域测量多层器件的 C-AFM 图像, 证实了导电丝状路径的形成. 分别是正电压扫描期间 (ON (区域 3) 和 OFF 状态 (区域 4) 以及反向扫描下的 (ON (区域 1) 和 OFF (区域 2) 状态). 通过 C-AFM 表征, 将电化学惰性的 Pt 尖端代替 Ag 电极用作顶部电极. 在 “SET” 过程 (即从 OFF 切换到 ON 状态) 和 “RESET” (即从高电流 (ON) 切换) 之后, 观察到随机分布路径的形成和破裂^[34,39,40]

Fig. 4. Ferritin based memristor: (a) Illustration of the fabrication of a single nanorod device with ferritin nanocage spanning OWL-generated about 12 nm gap; (b) ON/OFF ratio of ferritin-based memristive nanodevices with different Fe loading (the color intensity of the protein nanocage core indicates the density of Fe atom); (c) schematic diagram of ferritin, the spherical shell consists of peptide subunits (green) and the mineral core consisting of hydrous iron oxide (orange), lower right panel is the schematic illustration of the Pt/ferritin/Pt memristor on the SiO₂/Si substrate; (d) switching voltage distributions of the non-volatile memory; (e) $I-V$ curve and CS-AFM images of (PAH/ferritin)₃ multilayers in the ON (Region 3) and OFF state (Region 4) during positive voltage sweep, and the ON (Region 1) and OFF (Region 2) state during negative voltage sweep, respectively. CS-AFM images of multilayer devices were measured from the respective regions in the $I-V$ curve of a (PAH/ferritin)₃ multilayer device. The formation of conductive filamentary paths was confirmed by CS-AFM characterizations. In this case, an electrochemically inert Pt tip was used as a top electrode instead of the Ag electrode. The formation and rupture of the randomly distributed paths were observed after “SET” processes (i.e., switching from low-current (OFF) to high-current (ON) state) and “RESET” (i.e., switching from high-current (ON) to low-current (OFF) state)^[34,39,40].

高度多孔且形状不一的晶格结构(约 10 nm 厚的蛋白网状结构)、可在体外重新结晶及与外源蛋白融合,因此成为生物纳米技术和仿生学模式应用的良好候选材料^[44–46]. 如图 5(a) 所示, Moudgil 等^[35]于 2018 年首次提出了一种由 S-layer 蛋白构成的柔性阻变存储器 (Al/S-layer 蛋白/ITO/PET), 该器件能够双稳态切换到低阻状态 (LRS) 和高阻状态 (HRS), 具有高稳定性和较长的保留时间 ($> 4 \times 10^3$ s), 可实现 500 次循环测试 (图 5(b)), 并且该设备可承受超过 100 次弯曲的阻变性能测试, 符

合生物可穿戴电子设备的预期适用性. 作者认为 S-layer 蛋白质基阻变存储器的传导机制基于电荷载流子的俘获/去俘获以及通过被俘获的电荷载流子路径生长. 另一种常从人体唾液和蛋清中提取的溶菌酶也被证实具备优异阻变性能, 以其作为阻变材料所构建的忆阻器展示出 100 ns 的器件擦写速度, 且在溶菌酶材料层之间插入绝缘聚电解质 (PEs) 可显著提高了器件的存储性能, 开关比从最初的 10^2 提高至 10^6 ^[47]. 基于考虑具有遗传工程性质的重组蛋白 (例如包含 hexa-His-tag) 是否能够

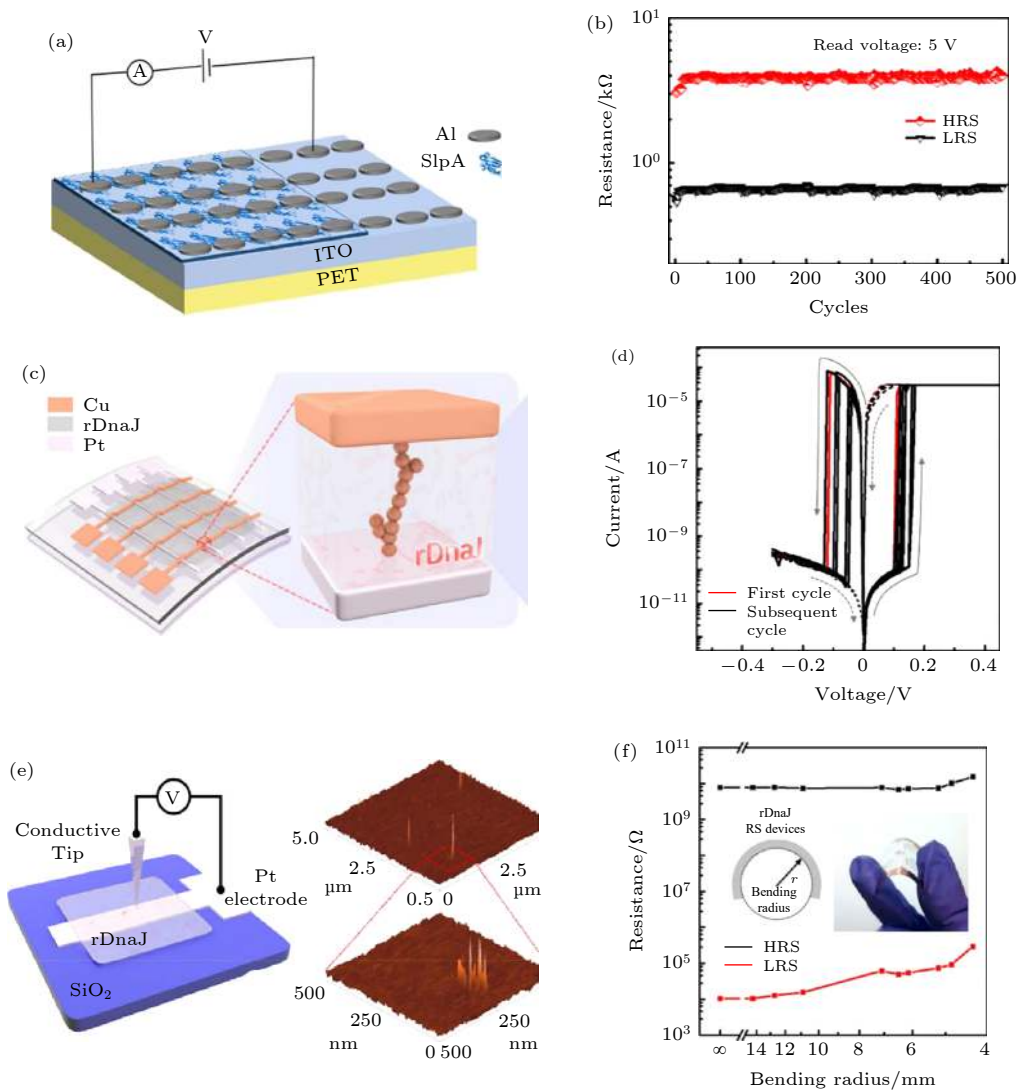


图 5 (a) S-layer 蛋白基忆阻器的器件结构示意图; (b) 器件的循环稳定性; (c) 重组蛋白 rDnaJ 基忆阻器的器件结构示意图; (d) 器件 I - V 循环曲线; (e) 用于观察导电细丝的导电原子力显微镜测试原理图及相应的电流映射图像; (f) 重组蛋白基忆阻器的柔性性能, 在不同弯曲曲率下的阻值分布^[35,41]

Fig. 5. (a) Schema of S-layer protein memristor; (b) endurance characteristics; (c) schematic diagrams of the fabricated rDnaJ device arrays; (d) I - V characteristics of the rDnaJ based memristor; (e) schematic diagram of the CAFM used to observe the conductive filaments. CAFM current mapping image of a conductive filament in the rDnaJ-device after removing the top Cu electrode. The inset shows an enlarged CAFM image of the indicated area; (f) resistance as a function of bending radius for the rDnaJ device fabricated on the flexible PET substrate^[35,41].

比天然蛋白在阻变存储器件中作为开关层产生更强的性能, 韩国 SKKU 高级纳米技术研究所的 Jang 课题组 [44] 通过利用热变性蛋白质 (hexa-His 标记的重组分子伴侣蛋白 DnaJ(rDnaJ)) 作为 Cu/rDnaJ/Pt 器件的阻变层来制造高性能的阻变存储器件 (图 5(c)). 如图 5(d) 所示, 这种新颖的重组蛋白基阻变存储器展示出极低的器件打开电压 (约 0.12 V) 和复位电压 (约 -0.08 V), 以及较高的开关比 ($> 10^6$) 和较长的性能保留时间 ($> 10^6$ s). 通过导电原子力显微镜研究其阻变行为, 证实在金属电极之间的热变性 rDnaJ 蛋白质层可通过调整蛋白质中氨基酸残基的金属螯合性能来控制铜导电细丝的形成/断裂, 获取高性能的非易失性阻变存储性能 (图 5(e)). 此外, 在柔性基底上, 该器件依然保持优异的阻变存储性能 (图 5(f)), 说明该蛋白质可实现柔性阻变存储器的构建, 这也证实重组类蛋白在记忆存储电子领域具有很大的研究价值 [41], 该研究开辟了一种新的方法, 即利用具有工程性质的重组蛋白作为强大的构建块, 以适应下一

代生物相容性、灵活性、高性能和低功耗电子产品的要求.

蛋白质材料因其溶液可加工性、生物相容性和生物可再吸收性等优点, 已成为生物可降解和瞬态电子器件的重要组成部分. 早于 2017 年 Ko 课题组 [48] 和 Singh 课题组 [49] 分别证实了角蛋白可用于构建有机薄膜晶体管, 并展示出优异的电学性能. 直到 2019 年 Lin 等 [50] 发现角蛋白亦可构建为三明治型阻变存储器 (如图 6(a) 所示), 同样展现出优异的阻变存储性能. 角蛋白是一种含硫元素的纤维结构类蛋白, 广泛存在于羊毛、毛发、羽毛、指甲和爬行动物的皮肤中, 是包含一系列非共价相互作用 (静电力、疏水性、氢键) 的结构蛋白, 具有强健的物理特性, 作为一种新型的功能材料, 近年来在生物学、医学、材料科学等领域得到了广泛的应用 [51–54]. 与其他动物来源相比, 人发角蛋白具有明显的优势, 其来源丰富、价格低廉, 在酸性或碱性条件下, 通过还原剂的调和很容易获得可溶性再生人发角蛋白 [55]. Lin 等 [50] 发现该人

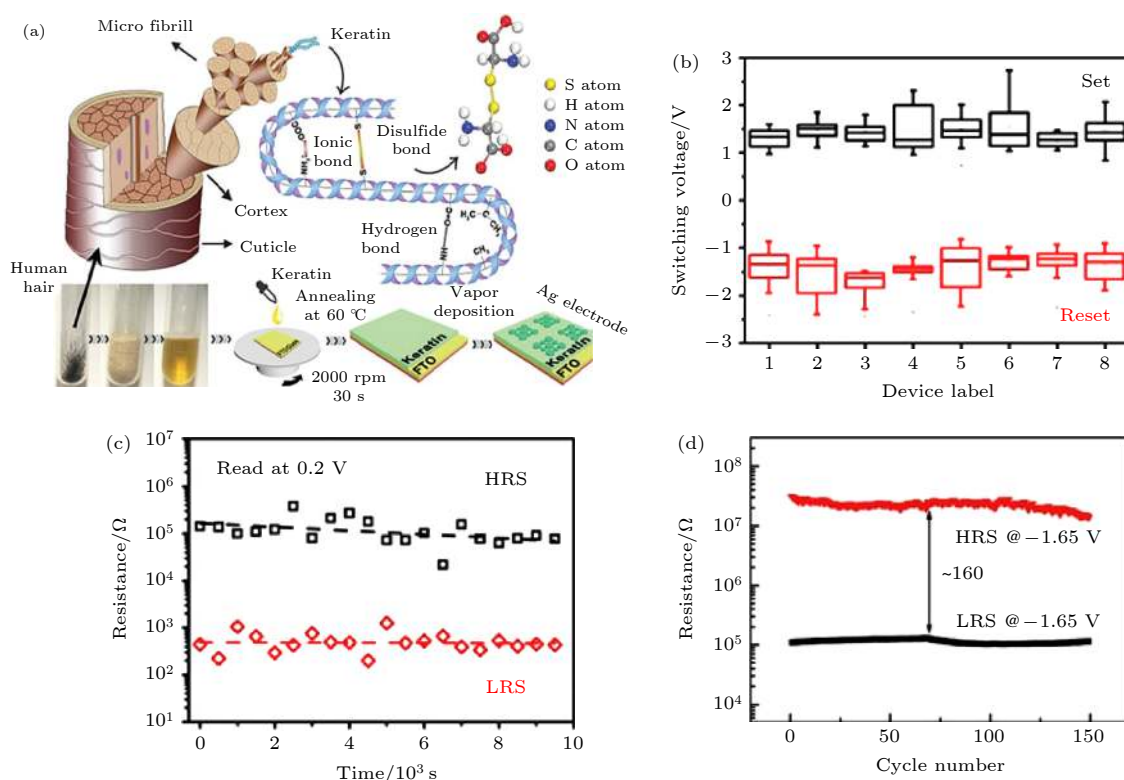


图 6 (a) 人发角蛋白结构及相应忆阻器的器件结构示意图; (b) 器件的开关电压分布; (c) 器件的保持特性; (d) 器件可稳定循环 150 次 [50,55]

Fig. 6. (a) Schematic diagrams of keratin from human hair, and the fabrication process of Ag/keratin/FTO memory devices; (b) set and reset voltage distributions collected from eight different devices; (c) the retention characteristics of the device; (d) distribution of the HRS and LRS over 150 consecutive cycles [50,55].

发角蛋白薄膜作为阻变存储器的绝缘阻变层,具有良好的电学性能、高透过率和物理瞬态特性. 这种角蛋白基非易失性存储器件表现出稳定重复的开关性能、集中分布的开关电压(约 ± 1.5 V) (图 6(b)), 开关比超过 10^3 , 保持特性达 10^4 s (图 6(c)). 此外, 角蛋白薄膜可以在去离子水中 30 min 内实现溶解, 呈现出记忆器件潜在的生物降解性和物理瞬态特性^[50]. Guo 等^[55] 也采用人发角蛋白作为阻变存储材料构建出新型忆阻器, 数据显示该角蛋白基忆阻器可在历经 150 次循环后仍保持稳定的开关比 (图 6(d)), 且更换导电基底仍保持良好的开关性能, 证实角蛋白作为一种可再生的自然资源, 可以应用于忆阻开关器件中, 缓解产能过剩问题, 这将指导研究人员合理利用废弃资源, 为发展绿色电子器件的提供了一个很好的范例.

4 蚕丝蛋白材料基忆阻器

4.1 常规蚕丝蛋白材料基忆阻器

在蛋白质基阻变材料的研究热潮下, 蚕丝蛋白因其良好的物理化学特性, 优异的生物兼容性, 突出的柔韧力学性能等而被视为“明星材料”, 得以深入研究. 蚕丝蛋白是一种从蚕丝中提取的高分子纤维蛋白, 由 18 种氨基酸组成, 其中甘氨酸、丝氨酸、丙氨酸占比数量约 80% 以上^[28]. 再生蚕丝蛋白是一种典型的介观多级结构材料, Liu 课题组^[56–60] 研究表明蚕丝蛋白是一种通过“渔网状”的拓扑结构形成的纳米微晶网络, 即通过分子内 β -折叠结构有序排列形成的 β -微晶, 由无定形链连接起来形成纳米短纤结构, 而这种独特的介观网络结构, 也使得蚕丝蛋白可以通过物理或化学交联后处理, 功能化组装等方式快速高效实现性能的额外附加和提升, 说明蚕丝蛋白是一种具备极大应用改造潜能的工程性蛋白质材料. 在忆阻器的研究领域中, 近年来被广泛研究的蚕丝蛋白展示了其作为存储介质材料的巨大应用潜能. 2012 年 Hota 课题组^[61] 通过将蚕丝蛋白薄膜作为存储介质, 以常规的三明治型器件结构构建蛋白质基忆阻器 (图 7(a)), 首次证实了蚕丝蛋白材料具备典型的双极记忆开关特性, 并利用扫描隧道显微镜探测纳米尺度的局部传导行为, 通过循环伏安法的测量阐明蚕丝蛋白膜中载流子捕获或逃逸的物理模型, 证实其开关机制源自离子效应下的导电丝切换. 随后该课题继续发

文称通过低频噪声 (LFN) 研究表明, 蚕丝蛋白基忆阻器中的电流波动是由于导电路径附近所存在陷阱而引起的, 首次证实在适当的偏压下, 蚕丝蛋白酰胺 I 区域主要响应材料中的电导率的变化, 即在不同的偏压下, 蚕丝蛋白的酰胺 I 区表现出多级电导率特性, 从而引发了蚕丝蛋白基器件的记忆电阻开关效应^[62].

新加坡南洋理工大学 Chen 课题组^[63] 以 Au 作为底电极, Ag 作为上电极, 也成功构建得到蚕丝蛋白基忆阻器 (图 8(a)), 其开关比可达 10^7 , 保持特性时长约 4500 s (如图 8(c) 所示), 同时其器件打开和关闭的阈值电压分别分布在 1.3–3.4 V 和 -0.5–1.3 V, 证实蚕丝蛋白是可以作为非易失性随机存储器的候选电子材料. 随后该课题组^[64] 继续围绕蚕丝蛋白基忆阻器进行器件优化, 如将常见的硅 (Si) 或氧化铟锡导电玻璃 (ITO) 等硬质导电基底底更换为柔性轻质的蚕丝蛋白膜, 实现了 Ag/蚕丝蛋白/Au/蚕丝蛋白的柔性蛋白质基忆阻器构建, 可获得比重仅 0.4 mg/cm² 的不易察觉的忆阻器件, 比传统硅基底轻 320 倍, 比办公用纸轻 20 倍, 可由一根头发维持 (图 8(d)), 同时其开关比为 10^5 , 保持特性时长约 10^4 s (图 8(f)). 除此之外, 该课题组^[65] 继续通过对蚕丝蛋白的物理暂态电阻性开关存储器件的开发, 证实基于蚕丝蛋白的暂态生物兼容电子系统集成技术具有很大的潜力, 即将金属 Mg 作为上下导电电极, 构建出架构为 Mg/蚕丝蛋白/Mg/Au/蚕丝蛋白型的忆阻器件 (图 8(g)), 其开关比为 10^2 , 保持特性时长约 10^4 s, 该工作的亮点在于该器件可以完全溶解在去离子水 (DI) 或磷酸盐缓冲盐水 (PBS, pH 值为 7.4) 中 (图 8(h)), 证明所提出的基于蚕丝蛋白的暂态存储器件在安全数据存储系统、生物相容性和可植入电子器件方面具有巨大的应用潜力. 此外, 近期 Lee 课题组^[66] 利用紫外光刻技术制备出蚕丝蛋白基忆阻器阵列 (图 8(j)), 其器件开启电压约在 3 V, 并且在弯曲半径为 1.3 mm 的圆柱体上弯曲时性能保持不变 (图 8(k)). 综合这部分的研究说明蚕丝蛋白在制备过程中具有良好的生物相容性和可降解性, 演示的透明性和轻量级特性是可穿戴和可植入系统的电子元件所需要的, 将这种灵活、透明、轻便和可生物降解的忆阻器集成到可穿戴和可植入的生物/医疗设备中, 将在较小的占用空间内提供通用的内存模式.

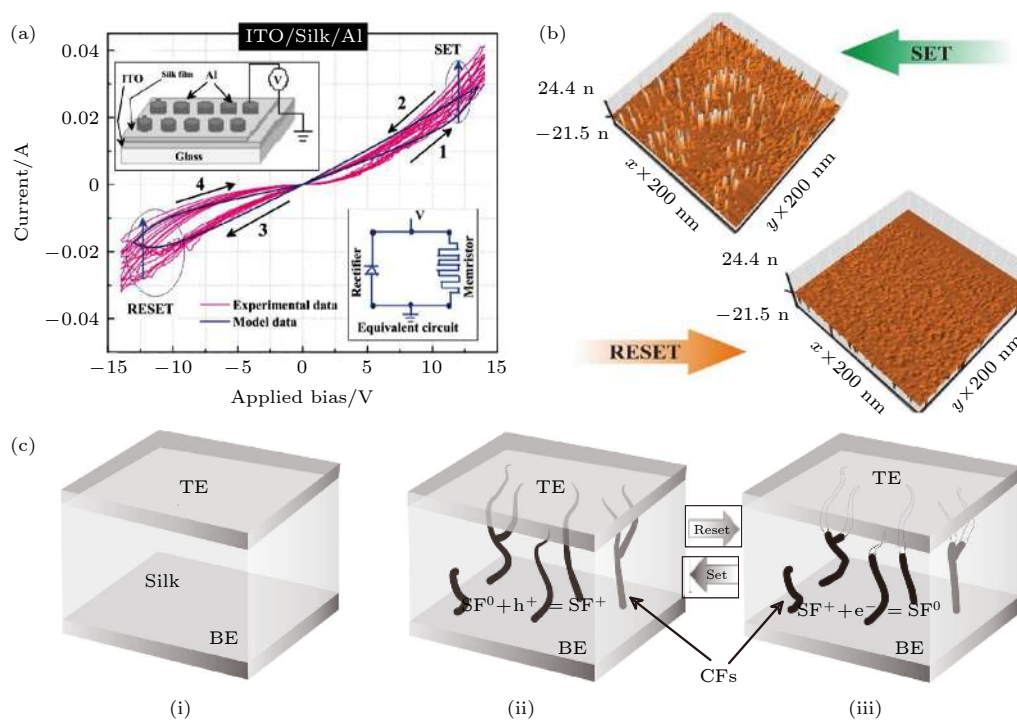


图 7 Hota 课题组^[61]所构建的蚕丝蛋白材料基忆阻器 (a) 蚕丝蛋白基忆阻器的 $I-V$ 特性, 其中插图的上图展示的是装配好的忆阻器器件的原理图, 下图显示的是其等效电路模型, 该电路由与忆阻器并联的整流器组成; (b) 蚕丝蛋白基忆阻器在 SET 和 RESET 条件下的纳米级电导率映射, 扫描隧道显微镜图像显示在 SET 条件下, 高密度的导电斑点或导电丝形成, 而在 RESET 条件下, 导电斑点或导电丝消失; (c) 用以解释蚕丝蛋白基忆阻器开关机制的物理模型: (i) 原始设备条件, 即在施加任何偏压之前, (ii) 在正偏压下达达到 SET 条件时, 在 SET 状态, 当发生局部氧化 (SF^+) 且密度达到临界值时, 发生软击穿 (soft breakdown) 以形成渗滤路径, (iii) 通过负偏置实现复位条件. 由于导电 SF^+ 路径断裂, 该设备返回到新的 HRS

Fig. 7. Silk fibroin-based memristors prepared by Hota's research group^[61]: (a) The $I-V$ characteristics of silk fibroin-based memristors. The corresponding schematic of fabricated memristor device is shown in upper inset. The equivalent circuit model consists of a rectifier in parallel with a memristor is shown in lower inset. (b) Nanoscale conductivity mapping of silk fibroin based memristors under SET and RESET conditions. The STM image shows a higher density of conducting spots or conducting filaments formation during SET condition while those disappear during RESET condition. (c) Proposed physical to explain the switching mechanism of silk fibroin based memristors: (i) Original device conditions, before any bias is applied. (ii) Forming/SET condition is achieved with positive bias. During SET condition local oxidation (SF^+) takes place and a soft breakdown event occurs when the density of SF^+ reaches a critical value such that a percolation path is formed. (iii) A reset condition is achieved by negative bias. As the conductive SF^+ path breaks, the device returns to its fresh-like HRS.

4.2 功能化蚕丝蛋白介观忆阻器

从上述报告中可以看出, 近年来蚕丝蛋白常被用作电子器件的底物和封装层, 经过简单的器件构筑, 可应用于电子器件的阻变层, 并表现出典型的电阻开关效应. 但上述的报告多是简单的利用了蚕丝蛋白涂膜性能好, 绿色环保性及生物相容性好等本征特点, 并未拓展优化蚕丝蛋白介观结构下所蕴含的器件潜能^[24]. 常规的蚕丝蛋白基忆阻器以及其他类别的蛋白质基忆阻器往往面临蛋白质材料在器件领域的本征缺点, 即在偏压电场下, 蛋白质材料结构不稳定常常导致器件能耗高, 循环稳定性差, 擦写速度慢, 数据保持时间短等, 这些缺点也是整个有机材料类忆阻器领域所面临的棘手问题^[11].

考虑到蛋白质类忆阻器在实现生物兼容可植入, 柔性贴合可穿戴, 价格低廉易获取及环保可持续发展等方面具备其他类材料所不能及的巨大潜能, 因此如何在不影响蛋白质原有性能上, 实现提升蛋白质基忆阻器性能也成为近年来的热点探索方向.

蚕丝蛋白材料是具有介观结构的软物质材料, 其宏观性能取决于介观结构, 而非纳米尺度或原子尺度, 所以优化介观结构, 实现介观结构可控成为提升蚕丝蛋白材料性能的必要策略^[67]; 而基于这种特殊的介观网络多级结构, 通过引入功能性组分, 如纳米金属簇、导电聚合物、多肽分子等, 可在不影响其原有性能的情况下, 赋予蚕丝蛋白材料额外的性能, 其中一些导电组分的引入可创造出全新的蚕丝介观电子功能材料, 实现蚕丝蛋白材料电子

性能的革新^[24,68]. Liu 课题组^[24]将纳米尺度大小的贵金属粒子簇,“镶嵌”在蚕丝介观网络结构中,形成了无数的介观电势阱.这使得带电粒子能快速、有效地在蚕丝蛋白网络中“跳跃”.也基于此材料,他们首次构建出了高性能、高稳定性、低能耗的新

型功能化蚕丝蛋白基忆阻器及人工神经突触,并成功开发高性能全天然生物神经网络计算电子器件.与同类有机生物元器件相比,其速度是有机生物材料的上百倍,耗电只是最好的同类有机生物电子器件的1/10,开关比达到 10^3 ,重复性、稳定性远

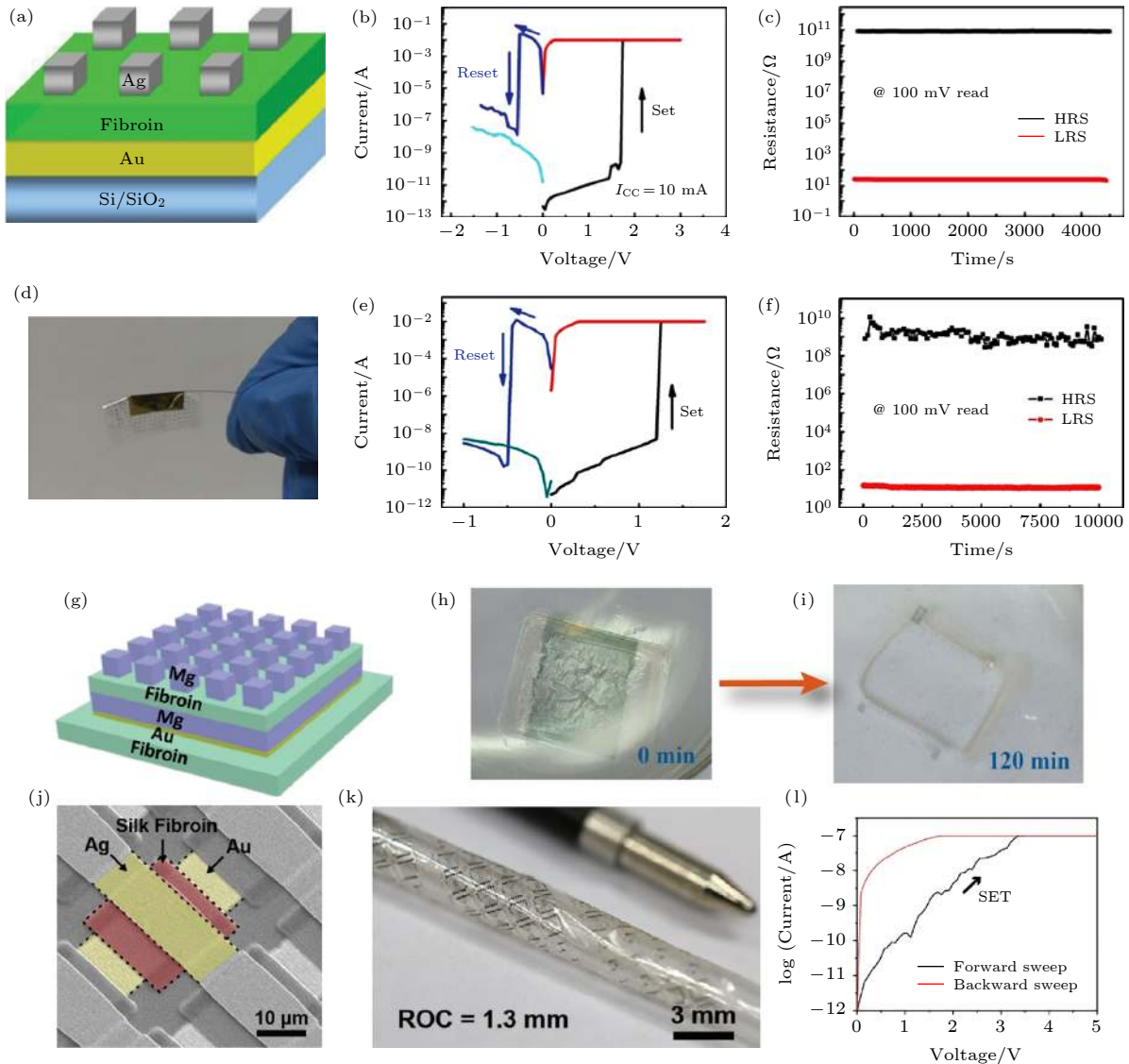


图 8 蚕丝蛋白材料基忆阻器 (a) 蚕丝蛋白基忆阻器的器件结构示意图; (b) 该蚕丝蛋白基忆阻器的 $I-V$ 特性曲线; (c) 器件相应的保持特性; (d) 可由一根头发维持的 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 大小的忆阻器照片展示; (e) 该轻质蚕丝蛋白基忆阻器的 $I-V$ 特性曲线; (f) 器件相应的保持特性; (g) 瞬态蚕丝蛋白基忆阻器的器件结构示意图, 由于 Mg 具有良好的生物相容性, 可溶于水和生理环境, 因此选择 Mg 作为电极; (h), (i) 室温下, 存储设备在 DI 水中溶解的时间序列; (j) 单个蚕丝蛋白基存储单元在 12×12 阵列单元中的扫描电镜图像, 单个蚕丝蛋白图案夹在底部和顶部电极之间; (k) 制成的忆阻器阵列在 1.3 mm 的曲率半径的圆柱体上滚动图示; (l) 蚕丝蛋白薄膜阵列的 $I-V$ 特性^[63-66]

Fig. 8. The silk fibroin based memristor: (a) Model of silk fibroin based memristor; (b) $I-V$ characteristic curve of the silk fibroin based memristor; (c) the corresponding retention characteristics of the device; (d) the photograph display of a $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ memristor that can be sustained by a human hair; (e) $I-V$ characteristic curve of the light silk fibroin-based memristor; (f) the corresponding retention characteristics of the device; (g) schematic of the transient resistive switching memory device, Mg has good biocompatibility and is soluble in water and physiological environment; (h), (i) time sequence of dissolution of the memory devices in DI water at room temperature; (j) scanning electron microscope image of a single silk fibroin-based memory cell in a 12×12 array cell, a single silk fibroin pattern is sandwiched between the bottom and top electrodes; (k) the fabricated memristor array is scrolled on a cylinder with a radius of curvature of 1.3 mm ; (l) $I-V$ characteristics of silk fibroin arrays^[63-66].

远超越同类有机生物电子器件,可应用于人工智能等复杂网络计算^[24]。《科技日报》曾以“纳米黄金粒子出手蚕丝变身超快蛋白质基忆阻器”为题,对该工作进行了详细报道。如图9所示,Liu课题组^[24]通过金属纳米簇对蚕丝蛋白材料实现介观功能化,将金属纳米簇引入到蚕丝蛋白基体材料中,利用模板成核过程,作为纳米种子的功能物质可引发蚕丝蛋白纳米纤维网络的重构,形成稳定的新功能化介观蛋白质材料,并将该功能化蚕丝蛋白材料作为阻变介质层构建出新型功能化蚕丝蛋白基忆阻器,利用功能物质金属纳米簇所赋予的额外电学响应,实现阻变性能的优化。作者通过调控金属纳米簇的加入量,发现当金属纳米簇加入量达到一定值后,蚕丝蛋白薄膜表面将出现由金属纳米簇富集而导致的纳米环形貌,如图9(b)所示,且该纳米环区域在电场检测下呈现较低电势,如同电子势阱(图9(c))。通过经典密度泛函理论-Poisson-Nernst-Planck模拟,证实蚕丝蛋白材料经过金属纳米簇功能化组装后,电场下在靠近电极表面的银离子密度峰值更大。这种行为完全改变了材料的电子性能,说明电子势阱的出现将显著影响蚕丝蛋白材料的导电行为和电学性能。在设备电极上施加电压后,电子势阱会显著降低金属离子迁移(或扩散)的势垒,并加速带电粒子(即金属离子)的传输,该特性可在电场下实现对材料电阻性能的优化调控,具体表现为介观功能化忆阻器具有更优异的可靠性。

2017年Liu课题组^[68]曾率先报道将金纳米簇作为功能物质介观掺杂到蚕丝蛋白材料中,制备得到全新的金纳米簇-蚕丝蛋白介观功能材料,并将其作为阻变材料构筑出新型介观蛋白质基忆阻器(图10(a)),实现了性能的显著提升。具体表现在其器件打开电压集中在0.4 V,关闭电压集中在-0.2 V,与此前所报告的常规蚕丝蛋白材料基忆阻器相比,实现了开关电压的大幅度降低,同时证实相比常规蚕丝蛋白基忆阻器,金纳米簇的掺杂也使得器件循环稳定性得到显著提升,从未掺杂的蚕丝蛋白基器件所表现的凌乱分布的50次*I-V*循环,到功能掺杂后介观器件可实现100次规整稳定的*I-V*循环,这说明金纳米簇在蚕丝蛋白材料中的引入,实现了对蛋白质材料电学性能的优化调控^[68]。通过开尔文表面电势原子力显微镜(KPFM)测试,Liu课题组^[68]证实性能得到优化的原因在于金纳米簇的引入改变了蛋白质基体材料的电势分布,如图10(d)(e)

所示,金纳米簇的引入,在蚕丝蛋白薄膜表面形成低电势区域,因此在外加偏压电场下,金纳米簇可在蚕丝蛋白介观材料中充当导电路径的“桥梁”作用,当上电极释放Ag⁺离子进入蚕丝蛋白忆阻介质层,所功能化引入的金纳米簇周围低电场的存在,会吸引并引导Ag⁺离子在介质层的迁移和还原,即实现了对导电路径的生长调控,使得在电场下导电路径均匀稳定生长,这种规则有序生长的导电路径也实现对器件阻态切换的控制,最终器件性能得到优化,开关电压的显著降低也证实了该策略的有效性。此外,该工作还通过使用木瓜蛋白酶溶液实现了对蚕丝蛋白基忆阻器的可控降解,证实该蚕丝蛋白介观忆阻器在绿色环保、体内植入等应用领域具备一定可行性和潜在优势^[68]。

继续从介观功能化组装角度出发,Liu课题组^[24]采用牛血清蛋白(BSA)作为载体,原位合成银纳米簇,并以其作为功能物质掺杂到蚕丝蛋白材料中,通过促进蚕丝蛋白分子结晶进程,形成稳定的功能化结构,实现蚕丝蛋白材料的介观功能化,并将其作为阻变材料层,构筑出新型蚕丝蛋白基介观忆阻器。其开关电阻在历经100个*I-V*周期循环后仅在很小的范围内波动(图11(c)),而未功能化的蚕丝蛋白基忆阻器仅完成不稳定的50个周期循环(图11(b))。此外,从图11(d)可以看出,未功能化的蚕丝蛋白器件阻态分布很不均一,而功能化后忆阻器的低阻状态(LRS)和高阻状态(HRS)的统计分布更集中于两个固定值,且开关比达到 10^3 ,也远高于未功能化器件。此外,相比未功能化器件,功能化后的蚕丝蛋白基介观忆阻器具有超低的开关电压(开启电压和关闭电压分别在0.30和-0.18 V左右波动),从而大大降低了功耗^[24]。另外,该文还证实银纳米簇的功能化掺杂密度直接影响器件的电学性能,在掺杂浓度达到30%时,器件显示出最佳电学性能(图11(f))。总之相比于未功能化的蚕丝蛋白基忆阻器,功能化后的蛋白质基介观忆阻器在开关比及能耗等性能方面都得到明显改善^[24]。更为显著的性能提升是器件的擦写速度,在蛋白质基乃至有机忆阻器领域,擦写速度慢一直是限制该领域深入发展的制约条件。通过介观功能化组装,该功能化蚕丝蛋白基介观忆阻器件的存储数据擦写速度可达10 ns(图11(g),(h)),这是目前所报道的蛋白质基忆阻器领域最快擦写速度^[24],甚至可以与无机类材料相媲美,这对于实现可植入高

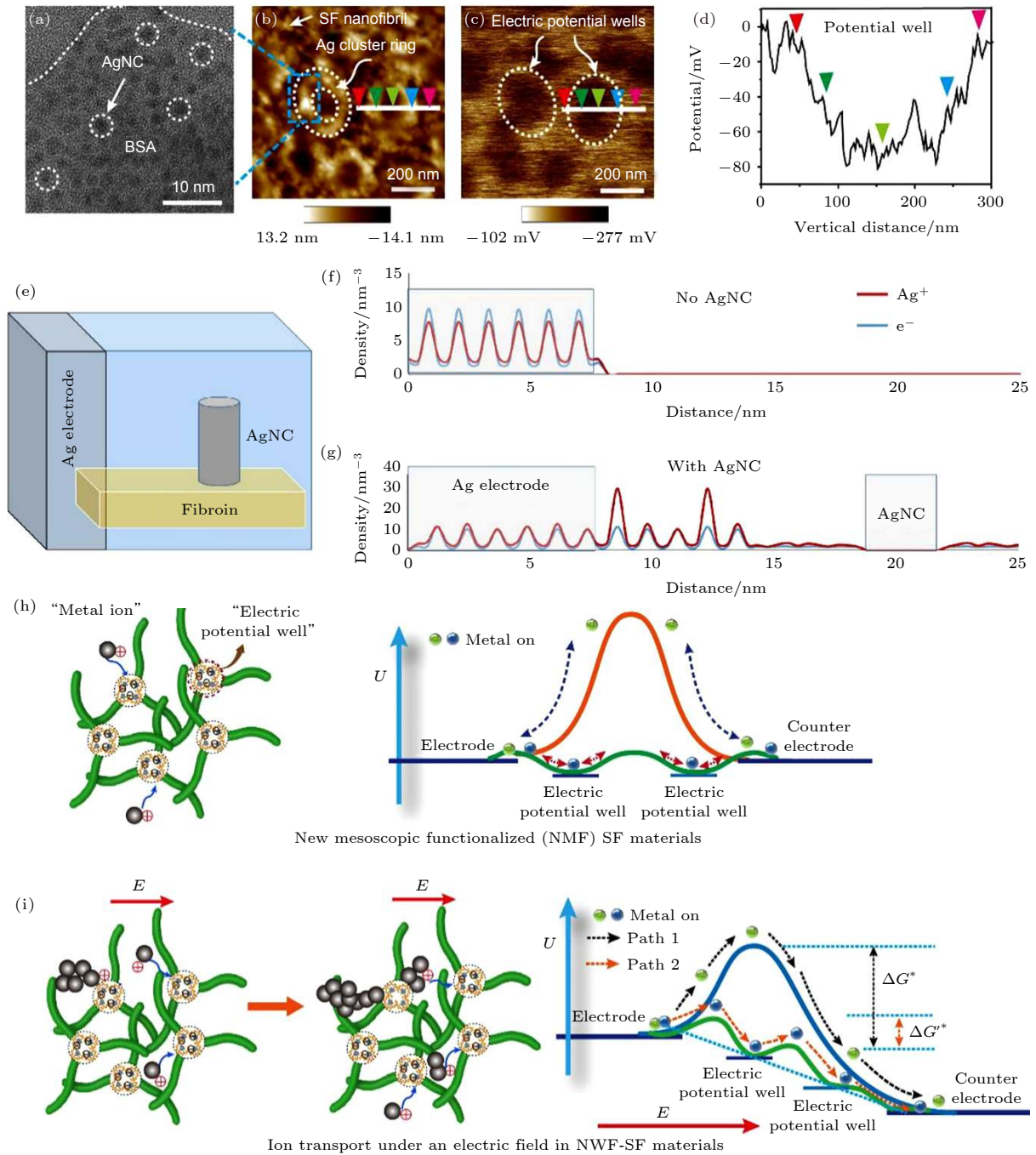


图9 介观材料中的电子传递 (a) AgNCs @ BSA的TEM图像, 显示银纳米簇尺寸为3—4 nm; 银纳米簇功能化的蚕丝蛋白材料的原子力显微镜图像 (b) 和表面电势图像 (c), 电子阱 (纳米环区域) 的尺寸为200 nm, 并且由于表面上电子的积累, 电势要低得多 (施加的电压为500 mV, 尖端与样品之间的间隙为100 nm); (d) 相应的电势; (e) Poisson-Nernst-Planck模拟; (f) 无AgNC和 (g) 有AgNC时的稳态Ag离子和电子密度分布; (h) 新型介观功能化蚕丝蛋白材料结构模型 (左侧) 与金属离子迁移势垒 (右侧); (i) 在电场作用下新型介观功能化蚕丝蛋白材料的离子传输路径 (左图) 和相应的离子传输路径图示 (右侧). 分别是克服金属离子迁移高势垒 (ΔG^*) (路径1, 蓝色曲线) 和低势垒 ($\Delta G'^*$) (路径2, 绿色曲线) 的两条路径^[24]

Fig. 9. Scheme of electron transport in mesoscopic materials: (a) TEM image of AgNCs@BSA showing a core size of 3–4 nm. AFM topographic image (b) and KPFM image (c) of a AgNC (white circles)-functionalized SF film, the electronic wells (b) are 200 nm in size and (c) have a much lower electric potential due to the accumulation of electrons at the surface, the nano seeds (AgNCs) is 30% (the applied voltage is 500 mV, and the gap between the tip and the sample is 100 nm); (d) the corresponding electric potential; (e) the simulation of Poisson-Nernst-Planck; steady state Ag ion and electron density distributions without (f) and with (g) AgNC; (h) scheme of new mesoscopic functionalized SF materials (left side) and the barrier of metal ion migration (right side); (i) scheme of ion transport under an electric field in new mesoscopic functionalized SF materials (left side) and the corresponding schema of different ion transport paths (right side). Two paths to overcome a high potential barrier of metal ion migration (ΔG^*) (path 1, blue curve) and a lower potential barrier ($\Delta G'^*$) (path 2, green curve)^[24].

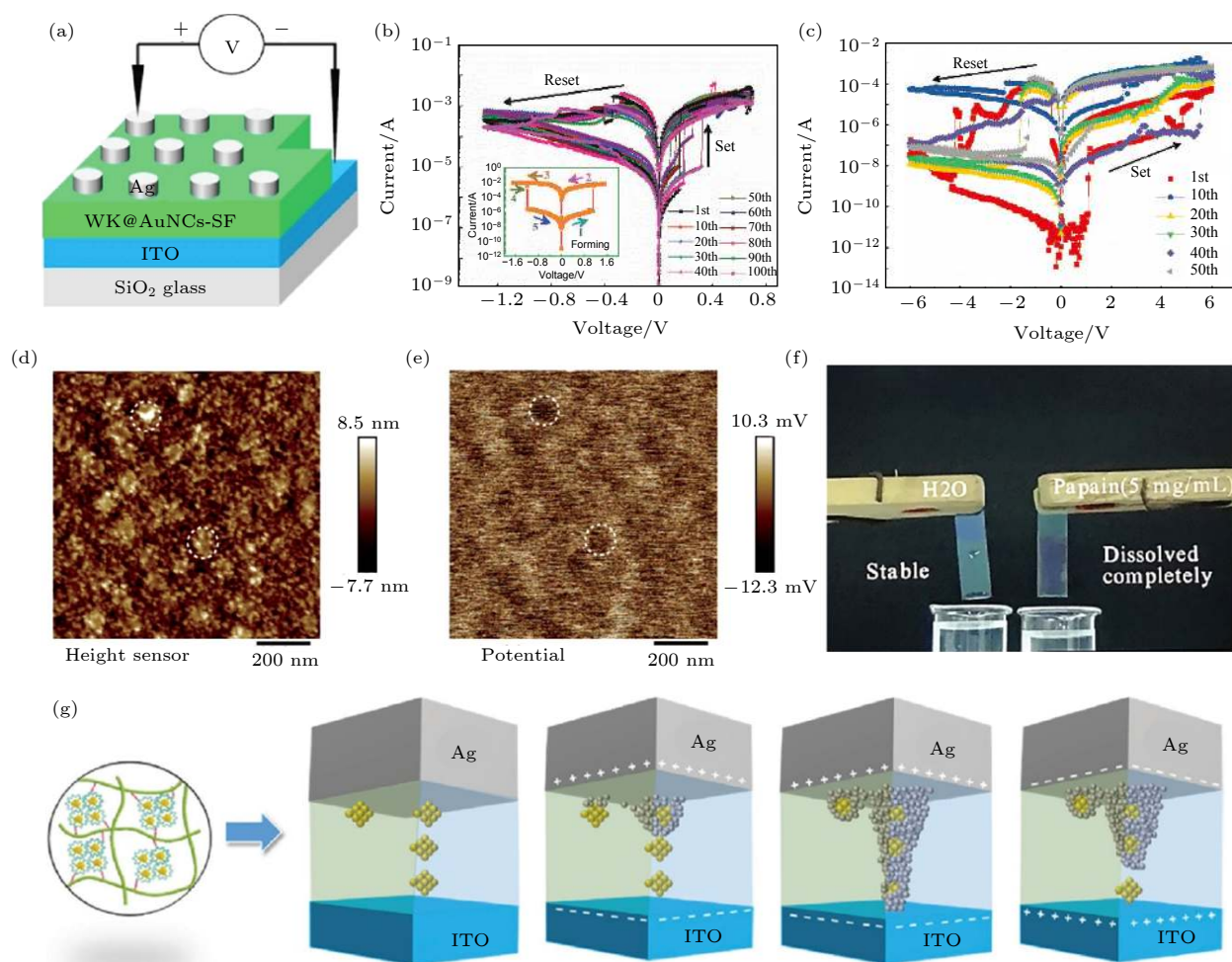


图 10 Liu 课题组^[68]利用介观功能化策略所构建的 Au 掺杂蚕丝蛋白基介观忆阻器 (a) 功能化蚕丝蛋白基忆阻器的器件结构示意图; (b) 功能化蚕丝蛋白基忆阻器的 $I-V$ 特性曲线, 可实现 100 次稳定循环; (c) 未功能化蚕丝蛋白基忆阻器的 $I-V$ 特性曲线; (d), (e) Au 功能化掺杂后蚕丝蛋白薄膜的表面电势原子力扫描照片, 可以看出 Au 纳米簇的引入, 使得蚕丝蛋白薄膜表面出现低电势区域; (f) 器件降解图示, 使用木瓜蛋白酶, 可以实现蚕丝蛋白基忆阻器件的可控降解; (g) 功能化蚕丝蛋白基忆阻器的导电丝生长路径解析, Au 纳米簇的功能组装到蚕丝蛋白的介观网络中, 引导导电丝的生长, 使得导电丝生长变的有序可控

Fig. 10. Mesoscopic functionalization strategies were used to construct Au-doped silk fibroin-based memristors by Liu's group^[68]: (a) Schema of meso-functionalized silk memristor; (b) the 100 times $I-V$ curve of Ag/WK@AuNCs-silk fibroin/ITO, measured by applying voltage to the top Ag electrode while keeping the ITO bottom electrode grounded; (c) the $I-V$ curve of the Ag/neat-silk fibroin/ITO device; (d), (e) the electric potential images of a silk fibroin film functionalized by WK@AuNCs (dot line circles), a much lower electric potential due to the accumulation of electrons at the surfaces (the applied voltage: 500 mV, and the gap between the tip and the sample: 100 nm); (f) the WK@AuNCs-silk fibroin memristor was dissolved completely by the papain solution while the one in water was stable; (g) schema of the conduction mechanism of the Ag/WK@AuNCs-silk fibroin/ITO device. Ag ions move from the Ag electrode through the silk fibroin film toward the ITO electrode with the assistance of the AuNCs. Ag ions bridged by the AuNCs are reduced in the ITO electrode.

密度运算及人机信息交互具有重大参考意义; 同时相比其他有机类材料忆阻器, 功能化后的蚕丝蛋白类介观忆阻器在开启电压和关闭电压性能方面也是遥遥领先, 这些性能的飞跃提升也说明了介观功能化策略对于改善蛋白质类材料阻变特性的有效性^[24].

该课题组深入讨论了银纳米簇功能化掺杂蚕丝蛋白膜之后器件开关性能显著提升的原因. 当施

加外加电场后, Ag 元素将从上电极扩散到底电极, 而功能化蛋白质材料中所产生的势阱吸引并促进了 Ag^+ 迁移, 这些低电势阱将显著降低 Ag^+ 迁移和生长的势垒, 促进 Ag 导电细丝沿外加电场方向生长, 这种效应将显著降低器件开启电压, 并加快器件高阻态和低阻态之间的切换速度. 此外, 由于银纳米簇分布在蚕丝蛋白材料结构内, Ag^+ 迁移和导电路径的生长方向是以连接上下电极和蚕丝蛋白

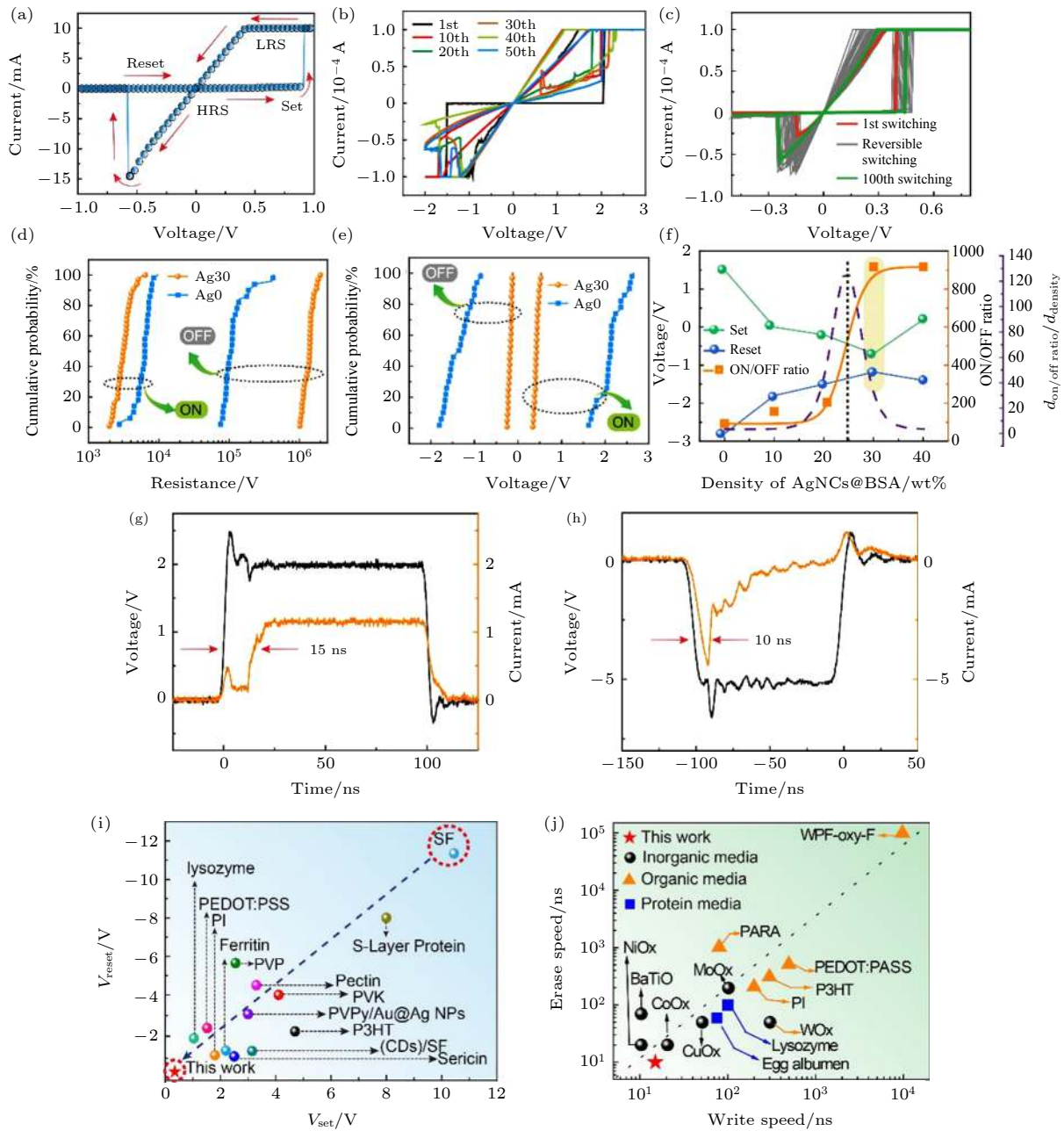


图 11 介观掺杂蚕丝蛋白基忆阻器电学性能 (a) 基于蚕丝蛋白材料的存储设备的典型 I - V 特性, 电阻通过“开启”过程从 HRS 切换到 LRS; (b) 未功能化和 (c) 功能化蚕丝蛋白基忆阻器的 I - V 曲线; (d) 未功能化 (蓝色) 和功能化 (黄色) 器件的阻态分布; (e) 未功能化 (蓝色) 和功能化 (黄色) 器件的开启和关闭电压的分布. (f) 开关电压和开关比的分布与银纳米簇掺杂量的关系; (g), (h) 介观功能化器件擦写速度; (i) 不同有机存储介质的工作电压比较, 与未功能化蚕丝蛋白忆阻器相比, 介观功能化的蚕丝蛋白基忆阻器的开启/关闭电压降低了约 40 倍 (从 12.0 V 到 0.3 V); (j) 比较不同类别存储介质的写入/擦除速度, 与其他报道的蛋白质基忆阻器相比, 介观功能化的蚕丝蛋白基忆阻器的写入/擦除速度提高了约 10 倍 (从 100 ns 到 10 ns)^[24]

Fig. 11. Electronic characteristics of meso-devices: (a) Typical current-voltage (I - V) characteristics of silk fibroin-based memory devices, the resistance switches from the HRS to LRS through a “set” process, and the state can be reversed via a “reset” step; I - V curves of (b) Ag0 and (c) Ag30; (d) distribution of the resistance of neat silk fibroin (blue) and functionalized silk fibroin (yellow) devices at the HRS and LRS; (e) distribution of the set and reset voltages in neat silk fibroin (blue) and functionalized silk fibroin (yellow) devices; (f) the distributions of V_{set} , V_{reset} , and OFF/ON ratio as a function of the amount of Ag used to functionalize the switching layer; switching speed of the functionalized silk fibroin memristor, the write/erase speeds are (g) 15 ns and (h) 10 ns, respectively; (i) comparison of operating voltages for different organic storage media. The set/reset voltage of the meso-functionalized silk fibroin memristor is reduced about 40 times (from 12 to 0.3 V) compared with the neat silk fibroin memristor; (j) comparison of write/erase speeds for different categories of storage media. The write/erase speed of the meso-functionalized silk fibroin memristor is improved about 10 times (from 100 to 10 ns) compared with other reported protein memristors^[24].

材料中所固定的银纳米簇间的最短路径. 即在功能化蚕丝蛋白膜中导电细丝的生长路径是被固定的, 而纯蚕丝蛋白薄膜中的导电路径在一定程度上是随机的 (如图 12(a)—(f)), 这也造成经过多次循环, 器件阻态性能衰减严重 (图 12(g)). 而功能化后的蚕丝蛋白材料则能在超过 10^6 个循环周期后依然保持稳定的阻变性能 (图 13(c)). 与此同时, 该研究还表明纳米簇的功能化可以促进蚕丝蛋白材料网络结构的形成, 增强了结构韧性, 这可能会显著提高器件开关比和耐久性^[24].

除了功能化掺杂金属纳米簇之外, 还可以选择掺杂其他具有光响应的功能物质, 比如碳点等. 生物相容性碳点因其体积小、光学性能好、制备成本低等优点, 已成为光电子领域的一种极具发展前景的材料^[69]. 2018 年深圳大学 Han 课题组^[70] 通过将碳纳米点掺杂到蚕丝蛋白基质中, 获得具备紫外光响应的蛋白质基忆阻器, 成功构建了以蛋白质为基础的光可调谐生物忆阻器. 图 14(a) 是该器件结构的横截面扫描电镜图像, 将尺寸均匀的碳点 (图 14(b)) 掺杂到蚕丝蛋白薄膜中, 原子力扫描图像显示其表面

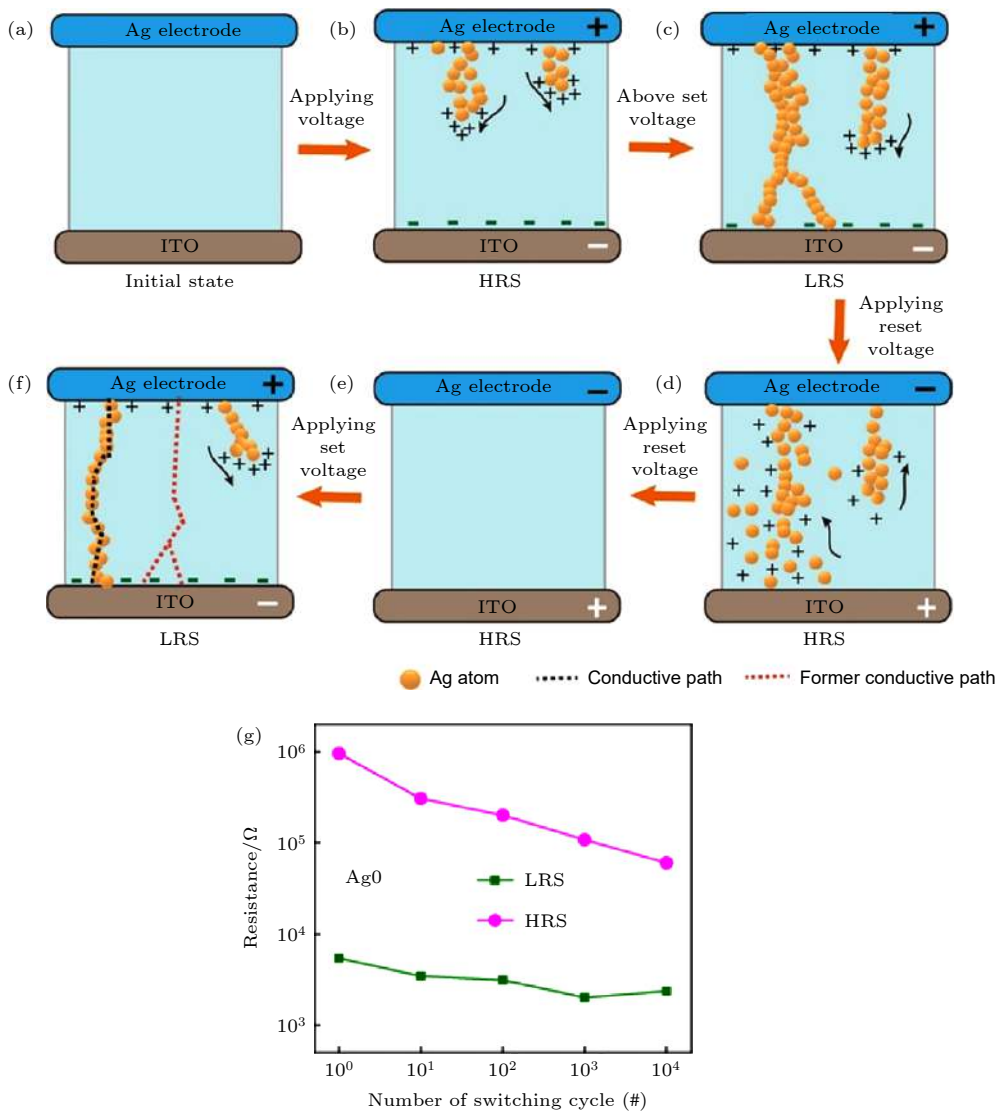


图 12 纯蚕丝蛋白基忆阻器阻变机制示意图 (a) 初始状态; (b) 对应正扫描时的高阻态; (c) 低阻态下的导电细丝; (d) 当施加关闭电压时, 器件切换到高阻态, 对应于导电丝的断裂; (e) 对应的反向扫描时的高阻态; (f) 电场作用下, 后续反复扫描所形成的随机导电丝; (g) 纯蚕丝蛋白基忆阻器的耐久周期^[24]

Fig. 12. Schematic structure diagrams illustrating resistances switching mechanism in the pure SF memristor: (a) Initial state; (b) HRS state during corresponding positive sweeps; (c) LRS state, conductive filaments are formed in LRS state during corresponding set sweeps; (d) the device switches to HRS when applied reset voltage corresponds to rupture of the conductive filaments; (e) HRS state during corresponding negative sweeps; (f) the random conductive filaments formed in subsequent repeated sweeps under an electric field; (g) endurance cycles of neat SF memristor^[24].

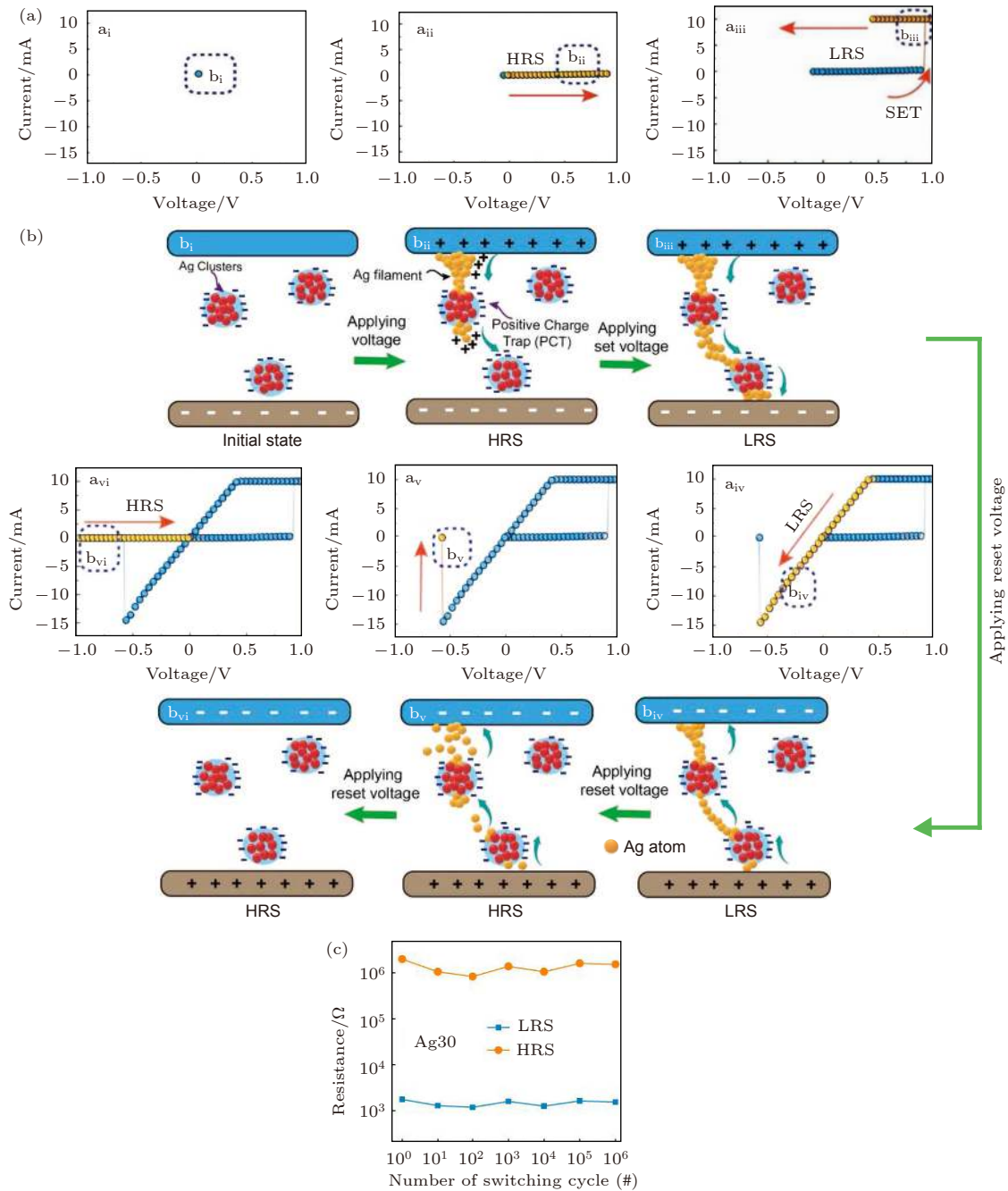


图 13 介观功能化器件开关机制的原理示意图 (a) 电阻状态变化过程中所对应的 $I-V$ 测试图; (b) 电阻状态变化过程中所对应的导电细丝生长动力学示意图, 图中红色的银团簇代表阻变材料中的介观功能化区域; 当外部电场极化时, 这些团簇可以作为正电荷势阱, 其中 (i) 初始状态, (ii) 对应正扫描时的高阻状态, (iii) 在低阻状态下形成导电丝, (iv) 当开始施加的反向电压时, 导电细丝溶解, 器件保持为低阻态, (v) 当施加的反向电压达到关闭电压时, 器件切换到高阻态, 关闭电压对应于导电细丝的断裂, (vi) 对应的反向扫描时的高阻态. 在随后的电场描中依然形成有序的导电细丝; (c) 介观功能化蚕丝蛋白基忆阻器的耐久周期^[24]

Fig. 13. Schematic structure diagrams illustrating the resistance switching mechanism in AgNC meso-functionalized devices. (a) Current-voltage diagrams representing the resistance state during step-by-step changes in the electric field. (b) Schematic of filament growth dynamics corresponding to the resistance state. The red Ag clusters in the schematic represent mesoscopic functionalization in the memristive material; these clusters can act as a positive charge trap when polarized by an external electric field. The arrows indicate the switching direction: (i) Initial state; (ii) HRS state during corresponding positive sweeps; (iii) LRS state, conductive filaments are formed in the LRS state during corresponding set sweeps; (iv) the device remains in the LRS when the applied reverse voltage corresponds to the dissolution of the conductive filaments; (v) the device switches to the HRS when the applied reverse voltage reaches the reset voltage, which corresponds to the rupture of the conductive filaments; (vi) HRS state during corresponding negative sweeps. Well-organized conductive filaments are formed in subsequent repeated sweeps under an electric field. (c) Endurance cycles of Meso-functionalized silk fibroin memristor^[24].

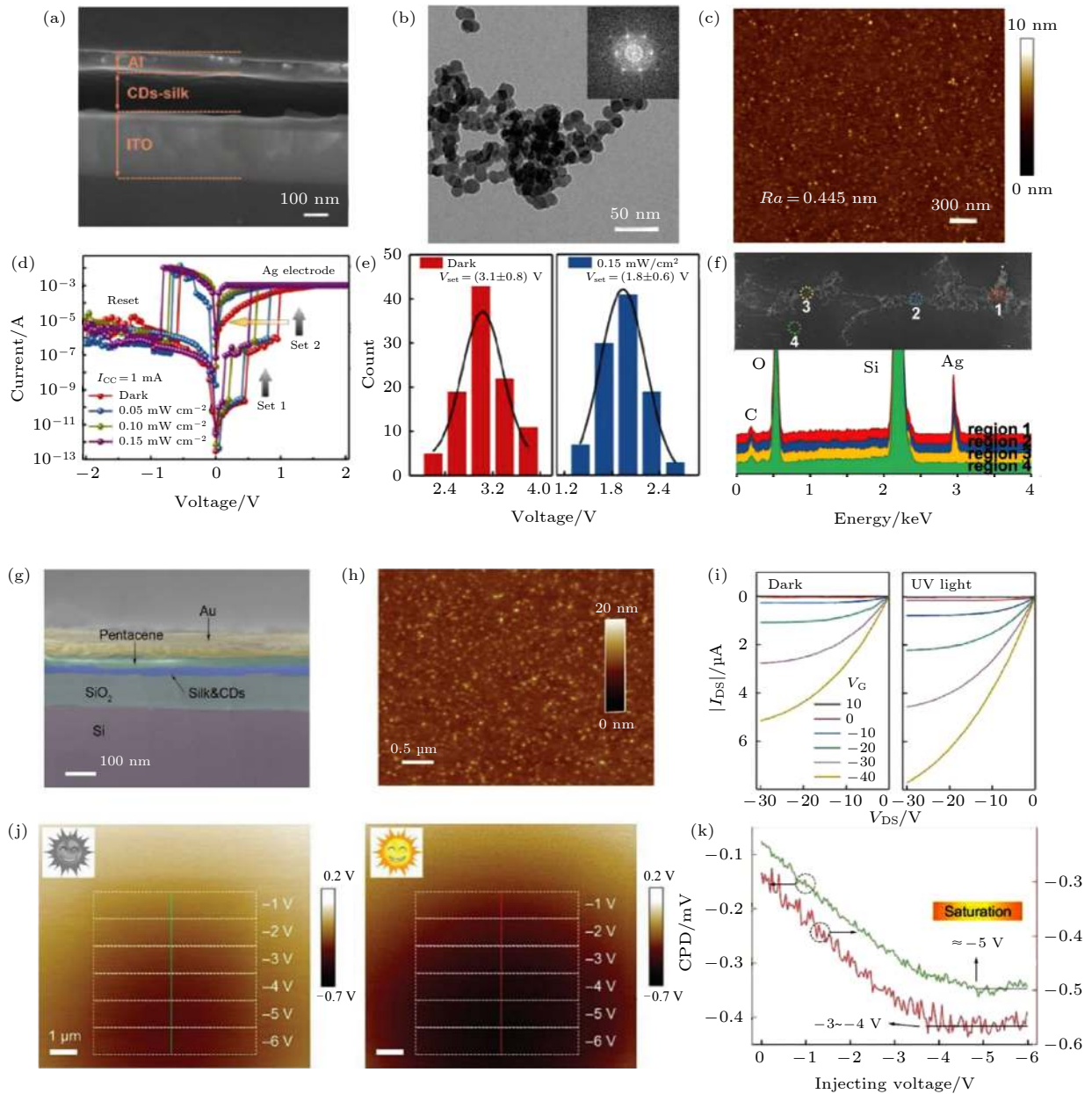


图 14 碳点掺杂蚕丝蛋白基忆阻器 (a) 器件结构的横截面扫描电镜图像; (b) 碳点的透射电镜图像; (c) 碳点-蚕丝蛋白功能掺杂薄膜在云母衬底上的原子力显微镜形貌图; (d) 器件的 I - V 特性, 暴露于紫外照射下 ($\lambda = 365$ nm), 曝光强度从 0 到 0.15 MW/cm^2 ; (e) 器件开启电压的分布, 左图无紫外处理, 右图经过紫外曝光; (f) 器件开启操作后薄膜中导电丝的扫描电镜的图像和不同区域的能谱图; (g) Au/并五苯-碳点-蚕丝蛋白/ SiO_2 /Si 器件设备的横截面扫描电镜图像; (h) 碳点-蚕丝蛋白功能掺杂薄膜的原子力显微镜图像; (i) 在黑暗和紫外光照情况下的存储器输出特性; (j) 在黑暗 (左图) 和紫外线 (右图) 照射下, 通过施加在探针针尖上的递增电压进行电子注入后的碳点-蚕丝蛋白功能掺杂薄膜的开尔文表面电势原子力显微镜图像; (k) 相应选择区域的表面电势值^[70,71]

Fig. 14. Carbon dots (CDs)-doped silk fibroin-based memristors: (a) Cross-sectional SEM image of the device structure; (b) TEM images of pristine CDs; (c) AFM topographic images of CDs-silk composite film on a mica substrate, scale bar is 300 nm; (d) Ag top electrode, exposed to UV light ($\lambda = 365$ nm) with intensity from 0 to 0.15 MW/cm^2 (sweeping rate is 50 mV); (e) distribution of SET voltages without (left) and with (right) UV light treatment; (f) an enlarged SEM image of the conductive filament and EDS spectra in different regions; (g) cross-sectional SEM image of the Au/pentacene/CDs/silk/ SiO_2 /Si device; (h) AFM topographic images of the CDs/silk bicomponent blend film; (i) output characteristics of the memory under dark conditions (left panel) and light illumination (right panel, $\lambda = 365$ nm, light intensity: 0.15 MW/cm^2); (j) KPFM image of CDs/silk film after electrons injection through incrementally increasing voltage applied to the tip under dark (left panel) and under UV illumination (right panel); (k) the CPD value of the selected cross sections in (j)^[70,71].

分布均匀 (图 14(c)). 加入具有光激发电荷捕获能力的碳纳米点可实现电阻开关光控调节, 在紫外光照射下, 忆阻器件的开启电压有明显的下降趋势 (图 14(e)), 器件开启电压从 3.1 V 骤减至 1.8 V. 作者通过开尔文表面电势原子力显微镜研究了该光控蚕丝蛋白材料表面电学性能, 并通描电子显微镜和能谱仪 (SEM/EDS) 研究了器件中导电丝的形成/断裂, 分析了器件材料中的电荷载流子捕获行为, 探讨了其光响应开关机制. 认为功能物质碳纳米点的光响应作用增强了内部电场, 以此引发该器件开启电压的下降 [70]. 采用同种材料体系, 该课题组继续验证了碳点-蚕丝蛋白掺杂薄膜可以用以构建光控闪存储器件, 图 14(i) 证实经过紫外照射后, 器件电流特性提升, 表面电势测量结果说明掺杂碳点后, 紫外光照加速表面电势饱和速率 (图 14(j)), 说明在光照作用下, 功能化掺杂增强了蛋白质薄膜的电子捕获能力 (图 14(k)), 提高了蛋白质薄膜电学性能, 实现光控操作 [71].

Gogurla 团队 [72] 曾将金纳米颗粒作为功能物质掺杂到蚕丝蛋白基质材料中, 如图 15(a) 所示, 以铝金属 (Al) 作为上电极, 以 ITO-聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 作为柔性导电基底, 构建出金颗粒掺杂的蚕丝蛋白基忆阻器, 作者认为 Al 电极上施加正电压后, 蚕丝蛋白薄膜中会发生氧化, 并在 Al 电极附近聚集了带负电荷的金纳米颗粒. 即使在较低的外加偏压下, 金纳米颗粒尖端的电场也非常大. 在器件开启过程中, 在带有负电荷的金纳米颗粒和氧化的蚕丝蛋白分子链的顶电极和底电极之间形成了一条高导电路径, 带负电的金纳米颗粒在将设备从绝缘状态切换到高导电状态方面起着重要作用, 该器件性能数据显示金颗粒掺杂后, 忆阻器的开关比高达 10^6 , 开启/关闭电压集中在 2 V/-2 V (图 15(b)), 性能远远优于未掺杂的常规蚕丝蛋白基忆阻器, 可以与无机材料基忆阻器相媲美, 说明金颗粒的引入优化了蚕丝蛋白基忆阻器电学性能 [72]. 除了采用功能分子掺杂改良蚕丝蛋白

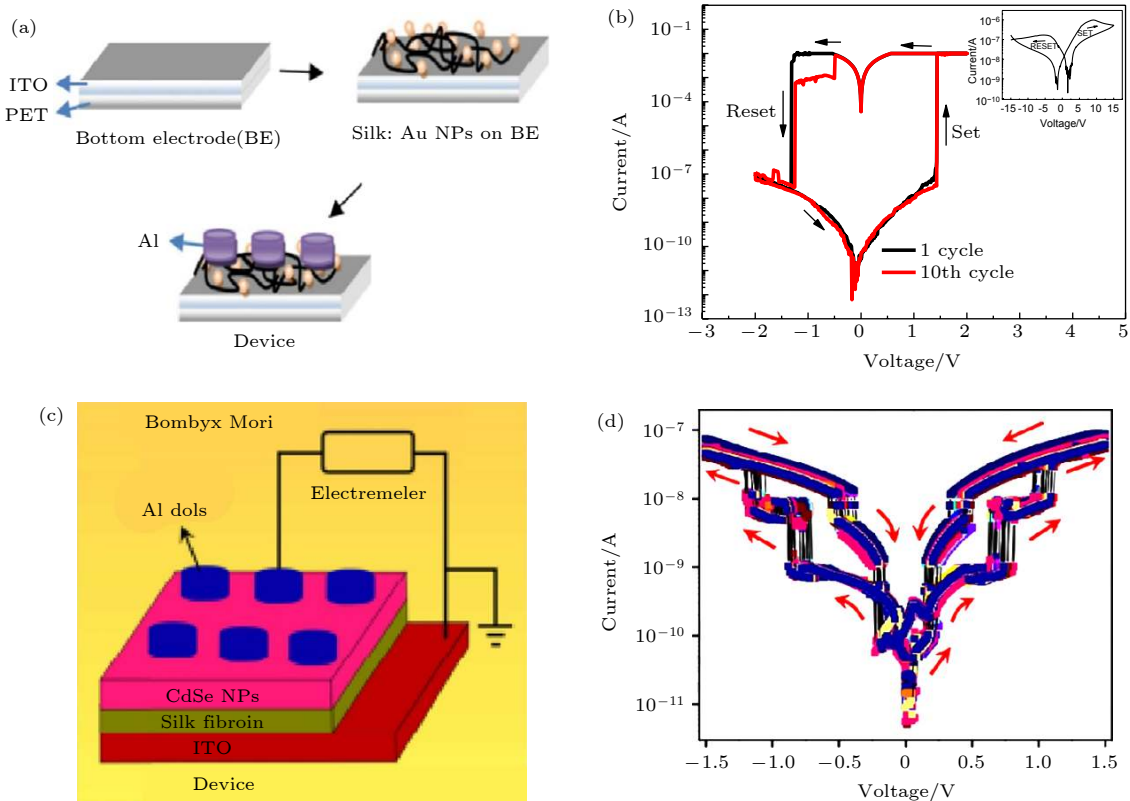


图 15 其他功能复合蚕丝蛋白基忆阻器 (a) 金颗粒掺杂蚕丝蛋白基忆阻器构建示意图; (b) 金颗粒掺杂蚕丝蛋白基忆阻器 $I-V$ 性能曲线, 插图为纯蚕丝蛋白基忆阻器 $I-V$ 特性曲线; (c) 硒化镉纳米颗粒负载蚕丝蛋白薄膜基忆阻器的器件结构示意图; (d) 器件的多级存储特性曲线 [72,73]

Fig. 15. Other functionalized silk fibroin based memristors: (a) Schema of Au nanoparticles functionalized silk memristor; (b) $I-V$ switching characteristics of the ITO/silk fibroin-Au/Al device and the pure silk device (in the inset); (c) schema of CdSe-silk memristor; (d) multilevel memory switching of CdSe-silk memristor [72,73].

表 1 蛋白质基忆阻器性能比较
Table 1. The comparison of protein-based memristors.

| 器件结构 | 开关比 | 开关电压/V | 保持时长/s | 擦写速度/ns | 循环次数 |
|----------------------------------|-----------------|--------------|-----------------------|---------|------|
| Al/蚕丝蛋白/ITO ^[61] | 10 | 10.4/-11.5 | — | — | — |
| Ag/蚕丝蛋白/Au ^[63] | 10 ⁷ | 1.3—3.4/-1.3 | 4.5 × 10 ³ | — | — |
| Ag/蚕丝蛋白/Au ^[64] | 10 ⁵ | 0.7—1.7/-1.2 | 10 ⁴ | — | 30 |
| Mg/蚕丝蛋白/Mg ^[65] | 10 ⁴ | 0.7—1.7/-1 | 10 ⁴ | — | 50 |
| Au/蚕丝蛋白/Pt ^[74] | 10 ⁴ | 3/-1.7 | 5.7 × 10 ³ | — | 30 |
| Al/CdSe-蚕丝蛋白/ITO ^[73] | — | — | 10 ⁴ | — | — |
| Ag/Au-蚕丝蛋白/ITO ^[68] | 10 ² | 0.4/-0.2 | 1.4 × 10 ⁴ | — | 100 |
| Ag/Ag-蚕丝蛋白/ITO ^[24] | 10 ³ | 0.3/-0.18 | 10 ⁴ | 10 | 100 |
| Al/CDs-蚕丝蛋白/ITO ^[70] | — | 3/-1 | 10 ⁶ | — | 100 |
| W/鸡蛋白蛋白/ITO ^[32] | 10 ² | 2/7 | — | — | 100 |
| Ag/鸡蛋白蛋白/Al ^[75] | 10 ² | 0.6/-0.7 | 10 ⁴ | 75 | 50 |
| Pt/铁蛋白/Pt ^[34] | 10 ⁵ | 2.2/-1.1 | 6 × 10 ³ | — | 70 |
| Ag/丝胶蛋白/Au ^[33] | 10 ⁶ | 2.5/-0.8 | 10 ³ | — | 21 |
| Al/S-layer/ITO ^[35] | 6.2 | 8/-8 | 4 × 10 ³ | — | 500 |
| Cu/rDnaj/Pt ^[41] | 10 ⁶ | 0.12/-0.08 | 10 ⁶ | — | 100 |
| Ag/角蛋白/FTO ^[50] | 10 ³ | 1.5/-1.5 | 10 ⁴ | — | 100 |
| Ag/溶菌酶/Pt ^[47] | 10 ⁶ | 1/-1.3 | 10 ⁴ | 100 | 200 |

基忆阻器,也有研究尝试通过调控界面结构来优化性能,如 Murgunde 团队^[73]报道了在蚕丝蛋白薄膜表面结合一层硒化镉(CdSe)量子点,并以其作为存储介质层构建新型蚕丝蛋白基忆阻器,在正负扫描下,该改性蚕丝蛋白基器件显示出了卓越的多级数据存储功能,且器件功耗低(图 15(d)).作者通过分析了 CdSe 量子点和蚕丝蛋白的能带,发现界面能隙中存在许多空穴俘获中心,这证明空穴的单极电荷传输可能是器件呈现多级存储的主要原因,这种多级存储性能较为少见,说明 CdSe 量子点表面修饰蚕丝蛋白薄膜赋予该器件新颖的附加存储功能,也再次证实功能化处理是实现蚕丝蛋白基忆阻器性能优化提升的高效策略.

功能化蚕丝蛋白基忆阻器的研究指出通过引入功能组分对蛋白质基存储介质层进行改性,可以获得增强的器件性能,如开关比提高,能耗降低,擦写速度提升,提高器件的耐久和保持特性等.该类研究对下一代柔性电子器件的发展具有重要的理论和实践意义,有助于应用到先进的仿生超大规模集成电路设计中.

综上所述,蛋白质得益于自身优异的天然结构和物化特性,在忆阻器领域表现出独特的性能优势.忆阻器的性能指标,如响应时间、循环周期、开关电压等的影响因素大多取决于电场下器件导电

通路的工作效率,这与器件的阻变机制密切相关,目前许多阻变机理还存在争议,但基本可归纳为离子效应、电子效应和热效应三种,且三种效应互相协同,共同作用^[76-78].在蛋白质忆阻器领域,阻变机制除了与蛋白质阻变层内在结构及表面形态相关之外,还与其器件电极结构息息相关,当采用活性金属(如 Ag, Cu 等)作为上电极时,这类金属在外加电场作用下发生电化学反应,以金属离子形态进入蛋白质阻变层,形成金属导电细丝通道来实现阻态切换;而采用惰性金属(如 A, W 等)作为上电极材料时,在外加电场下,以氧空位细丝通道实现器件状态切换^[32].不同的电极材料和阻变介质层材料的选择都会引发不同的切换机制,从而对器件阻态性能产生影响,因此优化和调控相应阻变机制,是实现高性能忆阻器的先决条件.

5 结论与展望

蛋白质基存储介质因具有易于制造、成本低、机械柔性好、绿色环保等优点越来越受到人们的重视,其在可植入运算、人机交互等电子技术未来发展领域具有比其他类材料更广阔的应用前景.本文对蛋白质类忆阻器进行了综述,指出了目前很多蛋白质材料都可以表现出典型的阻变存储特

性, 这种生物大分子类材料是一种非常有应用潜力的忆阻器材料, 经过源源不断的深入研究, 蛋白质类材料将在信息存储领域得到实际应用. 科研工作者从众多蛋白质材料中遴选出高质量的阻变材料候选者, 验证出蛋白质基阻变存储器拥有不亚于无机材料基忆阻器的优异存储性能, 指出信息电子研究新方向, 推动不同科技领域的融合. 表 1 是蛋白质基阻变存储器性能总结, 从中可以看出, 蛋白质基忆阻器具备优异的记忆存储性能, 其相关参数满足市场化需求, 分别可实现较低能耗、超快擦写速度以及大的存储空间等. 但必须承认, 蛋白质基存储介质的开关闭特性, 特别是器件保持特性与擦写速度等, 仍然无法与无机存储介质的开关特性相比. 蛋白质材料种类不同, 其相应忆阻器性能差异较大, 且同一类材料制作规格不同也得到不同的性能, 而且在每一项性能指标上, 往往无法实现均衡, 比如丝胶蛋白具备较高开关比的情况下, 其他性能却呈现弱势. 为解决这些问题, 研究工作者们做出一系列改进工作, 调控器件结构或材料结构, 在取得一些进展后也可以发现, 对于这种具有大分子结构的蛋白质材料, 介观功能化策略可以实现材料性能的快速优化, 极大提高了相应器件性能, 如蚕丝蛋白, 经金属纳米簇或其他功能物质掺杂后, 测试结果显示这种全新的介观蛋白质忆阻器能够实现非常稳定的开关, 可擦写次数超过百万次 (10^6), 擦写速度小于 10 ns, 可媲美无机类材料, 这种策略的有效性对下一代柔性绿色电子器件的发展具有重要的理论和实践意义.

综上所述, 随着越来越多新颖蛋白质被深入研究, 以及相应阻变机制的不断完善, 蛋白质材料的一些电学难题将会逐步被克服, 在忆阻器领域实现更大突破, 并推动绿色柔性电子的快速发展, 加速人工智能时代的到来.

参考文献

- [1] Borghetti J, Snider G S, Kuekes P J, Yang J J, Stewart D R, Williams R S 2010 *Nature* **464** 873
- [2] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nature* **453** 80
- [3] Wang M, Cai S, Pan C, Wang C, Lian X, Zhuo Y, Xu K, Cao T, Pan X, Wang B, Liang S J, Yang J J, Wang P, Miao F 2018 *Nat. Electron.* **1** 130
- [4] Zhou L, Mao J, Ren Y, Han S T, Roy V A L, Zhou Y 2018 *Small* **14** 1703126
- [5] Wang Z, Wang L, Nagai M, Xie L, Yi M, Huang W 2017

- Adv. Electron. Mater.* **3** 1600510
- [6] Yan X, Zhao J, Liu S, Zhou Z, Liu Q, Chen J, Liu X Y 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705320
- [7] Yan X, Zhou Z, Zhao J, Liu Q, Wang H, Yuan G, Chen J 2018 *Nano Research* **11** 1183
- [8] Yan X, Wang J, Zhao M, Li X, Wang H, Zhang L, Lu C, Ren D 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 013503
- [9] Yan X, Cao G, Wang J, Man M, Zhao J, Zhou Z, Wang H, Pei Y, Wang K, Gao C 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 4926
- [10] Lv Z, Zhou Y, Han S T, Roy V A L 2018 *Mater. Today* **21** 537
- [11] Pan F, Gao S, Chen C, Song C, Zeng F 2014 *Mater. Sci. Eng. R* **83** 1
- [12] Ji Y, Yang Y, Lee S K, Ruan G, Kim T W, Fei H, Lee S H, Kim D Y, Yoon J, Tour J M 2016 *ACS Nano* **10** 7598
- [13] Chang Y C, Wang Y H 2014 *ACS Appl. Mater. Inter.* **6** 5413
- [14] Goswami S, Matula A J, Rath S P, Hedstrom S, Saha S, Annamalai M, Sengupta D, Patra A, Ghosh S, Jani H, Sarkar S, Motapothula M R, Nijhuis C A, Martin J, Goswami S, Batista V S, Venkatesan T 2017 *Nat. Mater.* **16** 1216
- [15] Kim S, Jeong H Y, Kim S K, Choi S Y, Lee K J 2011 *Nano Lett.* **11** 5438
- [16] Lai Y C, Wang Y X, Huang Y C, Lin T Y, Hsieh Y P, Yang Y J, Chen Y F 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 1430
- [17] Yan X, Zhao Q, Chen A P, Zhao J, Zhou Z, Wang J, Wang H, Zhang L, Li X, Xiao Z 2019 *Small* **15** 1901423
- [18] Yan X, Wang K, Zhao J, Zhou Z, Wang H, Wang J, Zhang L, Li X, Xiao Z, Zhao Q 2019 *Small* **15** 1900107
- [19] Zhou Z, Zhao J, Chen A P, Pei Y, Xiao Z, Wang G, Chen J, Fu G, Yan X 2020 *Mater. Horiz.* **7** 1106
- [20] Breivik K, Armitage J M, Wania F, Jones K C 2014 *Environ. Sci. Technol.* **48** 8735
- [21] Li Y, Xu X, Wu K, Chen G, Liu J, Chen S, Gu C, Zhang B, Zheng L, Zheng M, Huo X 2008 *J. Environ. Monit.* **10** 1233
- [22] Irinia Vladu M, Glowacki E D, Voss G, Bauer S, Sariciftci N S 2012 *Mater. Today* **15** 340
- [23] Zhou Z, Yan X, Zhao J, Lu C, Ren D, Lu N, Wang J, Zhang L, Li X, Wang H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 1561
- [24] Shi C, Wang J, Sushko M L, Qiu W, Yan X, Liu X Y 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1904777
- [25] Zhu B, Wang H, Leow W R, Cai Y, Loh X J, Han M Y, Chen X 2016 *Adv. Mater.* **28** 4250
- [26] Zhou G, Ren Z, Wang L, Sun B, Duan S, Song Q 2019 *Mater. Horiz.* **6** 1877
- [27] Chen Y C, Yu H C, Huang C Y, Chung W L, Wu S L, Su Y K 2015 *Sci. Rep.* **5** 10022
- [28] Qiu W, Patil A, Hu F, Liu X Y 2019 *Small* **15** 1903948
- [29] He X, Zhang J, Wang W, Xuan W, Wang X, Zhang Q, Smith C G, Luo J 2016 *ACS Appl. Mater. Inter.* **8** 10954
- [30] Sun B, Zhang X, Zhou G, Li P, Zhang Y, Wang H, Xia Y, Zhao Y 2017 *Org. Electron.* **42** 181
- [31] Kim S U, Yagati A K, Min J, Choi J W 2010 *Biomaterials* **31** 1293
- [32] Yan X, Li X, Zhou Z, Zhao J, Wang H, Wang J, Zhang L, Ren D, Zhang X, Chen J, Lu C, Zhou P, Liu Q 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 18654
- [33] Wang H, Meng F, Cai Y, Zheng L, Li Y, Liu Y, Jiang Y, Wang X, Chen X 2013 *Adv. Mater.* **25** 5498
- [34] Zhang C, Shang J, Xue W, Tan H, Pan L, Yang X, Guo S, Hao J, Liu G, Li R W 2016 *Chem. Commun.* **52** 4828
- [35] Moudgil A, Kalyani N, Sinsinbar G, Das S, Mishra P 2018 *ACS Appl. Mater. Inter.* **10** 4866
- [36] Sun B, Liang D, Li X, Chen P 2015 *J. Mater. Sci. Mater.*

- Electron.* **27** 3957
- [37] Poul Nissen J H, Nenad Ban, Peter B. Moore, Thomas A. Steitz 2000 *Science* **289** 920
- [38] Johnson E, Cascio D, Sawaya M R, Gingery M, Schröder I 2005 *Structure* **13** 637
- [39] Meng F, Sana B, Li Y, Liu Y, Lim S, Chen X 2014 *Small* **10** 277
- [40] Yongmin Ko Y K, Hyunhee Baek, and Jinhan Cho 2011 *ACS Nano* **5** 9918
- [41] Jang S K, Kim S, Salman M S, Jang J R, Um Y M, Tan L, Park J H, Choe W S, Lee S 2018 *Chem. Mater.* **30** 781
- [42] Debabov V G 2004 *Mol. Biol.* **38** 578
- [43] Khaleghi M, Kermanshahi R K, Yaghoobi M, Zarkesh Esfahani S, Baghizadeh A 2010 *J. Microbiol. Biotechnol.* **20** 749
- [44] Howorka S, Sára M, Wang Y, Kuen B, Sleytr U B, Lubitz W, Bayley H 2000 *J. Biol. Chem.* **275** 37876
- [45] Iturri J, Vianna A C, Moreno Cencerrado A, Pun D, Sleytr U B, Toca Herrera J L 2017 *Beilstein J. Nanotechnol.* **8** 91
- [46] Sára M, Sleytr U B 2000 *J. Bacteriol.* **182** 859
- [47] Baek H, Lee C, Lim K I, Cho J 2012 *Nanotechnology* **23** 155604
- [48] Ko J, Nguyen L T H, Surendran A, Tan B Y, Ng K W, Leong W L 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 43004
- [49] Singh R, Lin Y T, Chuang W L, Ko F H 2017 *Org. Electron.* **44** 198
- [50] Lin Q, Hao S, Hu W, Wang M, Zang Z, Zhu L, Du J, Tang X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 3315
- [51] Idris A, Vijayaraghavan R, Rana U A, Patti A F, MacFarlane D R 2014 *Green Chem.* **16** 2857
- [52] Bhushan B 2008 *Prog. Mater. Sci.* **53** 585
- [53] Reddy N, Hu C, Yan K, Yang Y 2011 *Mater. Sci. Eng. C* **31** 1706
- [54] Rouse J G, Van Dyke M E 2010 *Materials* **3** 999
- [55] Guo B, Sun B, Hou W, Chen Y, Zhu S, Mao S, Zheng L, Lei M, Li B, Fu G 2019 *Rsc Adv.* **9** 12436
- [56] Tu H, Yu R, Lin Z, Zhang L, Lin N, Yu W D, Liu X Y 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 9032
- [57] Lin N, Cao L, Huang Q, Wang C, Wang Y, Zhou J, Liu X Y 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 8885
- [58] Chen Z, Zhang H, Lin Z, Lin Y, van Esch J H, Liu X Y 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 8978
- [59] Song Y, Lin Z, Kong L, Xing Y, Lin N, Zhang Z, Chen B H, Liu X Y 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1700628
- [60] Shi C, Xing Y, Patil A, Meng Z, Yu R, Lin N, Qiu W, Hu F, Liu X Y 2019 *ACS Appl. Mater. Inter.* **11** 30125
- [61] Hota M K, Bera M K, Kundu B, Kundu S C, Maiti C K 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 4493
- [62] Mukherjee C, Hota M K, Naskar D, Kundu S C, Maiti C K 2013 *Phys. Status Solidi A* **210** 1797
- [63] Wang H, Du Y, Li Y, Zhu B, Leow W R, Li Y, Pan J, Wu T, Chen X 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3825
- [64] Wang H, Zhu B, Wang H, Ma X, Hao Y, Chen X 2016 *Small* **12** 3360
- [65] Wang H, Zhu B, Ma X, Hao Y, Chen X 2016 *Small* **12** 2715
- [66] Kook G, Jeong S, Kim M K, Lee S, Choi N, Lee H J 2020 *Adv. Mater. Technol.* **5** 1900991
- [67] Lin N, Liu X Y 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 7881
- [68] Xing Y, Shi C, Zhao J, Qiu W, Lin N, Wang J, Yan X B, Yu W D, Liu X Y 2017 *Small* **13** 1702390
- [69] Lv Z, Wang Y, Chen J, Wang J, Zhou Y, Han S T 2020 *Chem. Rev.* **120** 3941
- [70] Lv Z, Wang Y, Chen Z, Sun L, Wang J, Chen M, Xu Z, Liao Q, Zhou L, Chen X, Li J, Zhou K, Zhou Y, Zeng Y J, Han S T, Roy V A L 2018 *Adv. Sci.* **5** 1800714
- [71] Lv Z, Chen M, Qian F, Roy V A L, Ye W, She D, Wang Y, Xu Z X, Zhou Y, Han S T 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902374
- [72] Gogurla N, Mondal S P, Sinha A K, Katiyar A K, Banerjee W, Kundu S C, Ray S K 2013 *Nanotechnology* **24** 345202
- [73] Murgunde B K, Rabinal M K 2017 *Org. Electron.* **48** 276
- [74] Yong J, Hassan B, Liang Y, Ganesan K, Rajasekharan R, Evans R, Egan G, Kavehei O, Li J, Chana G, Nasr B, Skafidas E 2017 *Sci. Rep.* **7** 14731
- [75] Zhu J X, Zhou W L, Wang Z Q, Xu H Y, Lin Y, Liu W Z, Ma J G, Liu Y C 2017 *Rsc Adv.* **7** 32114
- [76] Yan X, Pei Y, Chen H, Zhao J, Zhou Z, Wang H, Zhang L, Wang J, Li X, Qin C 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805284
- [77] Yan X, Zhang L, Chen H, Li X, Wang J, Liu Q, Lu C, Chen J, Wu H, Zhou P 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1803728
- [78] Yang J J, Strukov D B, Stewart D R 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 13

SPECIAL TOPIC—Flexible electronics

Research progress of protein-based memristor^{*}

Shi Chen-Yang¹⁾ Min Guang-Zong¹⁾ Liu Xiang-Yang^{2)†}

1) (*Research Institute for Biomimetics and Soft Matter,
College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

2) (*Faculty of Science, National University of Singapore, Singapore 119077, Singapore*)

(Received 27 April 2020; revised manuscript received 23 July 2020)

Abstract

Memristor, as a new type of electronic component that can realize high density, multi-function, low power consumption, and multi-level data storage, has brought significant changes to the field of circuit structure design, information storage theory, and artificial synapses simulation. In a wide range of memristors, the protein-based memristors have unparalleled natural advantages in other cutting-edge information technology fields such as implantable computing, human-computer interaction, and human-computer integration due to their controllable degradation, rich and cheap raw materials, and biocompatibility. Therefore, the memristor is considered as the most potential candidate for building the next generation of high-tech information electronic device. In this article, the latest research progress of protein based memristors is comprehensively reviewed. The research progress of other proteins, including the widely studied egg albumen and artificial recombinant protein with excellent performance are first summarized, and then the research process of silk fibroin-based memristors, the performance improvement of silk fibroin-based memristors brought by functional strategies are comprehensively introduced. The Structure-activity relationship between structure and performance of functionalized silk fibroin is analyzed. Finally, the performance of the protein-based memristor is comprehensively analyzed, and the future development opportunities of the green electronic device are also prospected.

Keywords: mesoscopic functionalization, protein, memristor, electronic devices

PACS: 87.85.jf, 73.40.Rw, 81.07.-b

DOI: [10.7498/aps.69.20200617](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200617)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1405226), the Science and Technology Project of Xiamen City, China (Grant No. 3502Z20183012), and the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (Grant No. 2018B030331001).

[†] Corresponding author. E-mail: phyliuxy@nus.edu.sg