

给体-受体型聚西佛碱的电致阻变效应

潘亮^{1,2}, 诸跃进^{1*}, 胡本林²

(1. 宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 在酸性环境下, 利用 4,4'-双(3-硝基-4-甲酰基苯基硫醚)二苯砜与 4,4'-二氨基-4''-甲基三苯胺的缩聚反应制备给体-受体型的聚西佛碱(PA)。其中二苯砜单体为聚合物的电荷受体单元, 而三苯胺为电荷给体单元。在电场的作用下, Pt/PA/ITO 具有较稳定、可重复的电致阻变效应。其物理机制是材料中给体和受体间发生了电荷转移, 由初始高电阻状态的给体-受体结构转变到低电阻状态的给体⁺-受体结构。

关键词: 聚西佛碱; 电致阻变效应; 给体; 受体; 电荷转移

中图分类号: O649

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2014) 03-0074-05

电致阻变效应是指在一个简单的电极/绝缘介质/电极的三明治结构中, 介质的电阻状态在外电场的作用下发生数个量级的转变, 而当撤去电场后又能够保持其电阻状态的物理现象^[1-3]。基于此现象发展而来的电阻式随机存储器被认为是下一代数据存储器的一个重要候选之一。目前, 在二元氧化物^[4-5]、三元氧化物^[6-7]、硫化物^[8-9]及有机材料^[10-11]等多种材料中都观测到了电致阻变效应。其中有机材料因具有成本低、机械柔性好、大面积成膜容易、质量轻等优势而逐渐受到科学界和工业界的关注。在有机电致阻变材料中, 给体-受体型的共轭有机高分子材料以其操作电压低、转变速度快、开关比大、抗疲劳性能好以及保持时间长等优点成为最具代表和研究最多的体系之一。

聚西佛碱(聚希夫碱, poly(Schiff base))也叫聚亚甲胺或者聚亚胺(polyimine), 是一种高性能聚合物, 可利用醛或酮与胺衍生物在酸催化条件下进行反应, 通过碳氮双键(亚胺键)连接而形成共轭主链。聚西佛碱具有优异的热稳定性、阳离子络合、液晶性、非线性光学性能, 且其导电性可以通过化学掺杂得到有效调控^[12-13]。基于以上优点, 聚西佛碱类材料的应用领域不断地被拓展, 如航空

航天领域、生物活性材料以及光存储等^[14-17]。尤其在信息存储器材料领域, 如在聚西佛碱的衍生物中观测到诸如动态存储(DRAM)、闪存(Flash)以及一写多读存储(WORM)等存储特点^[18-23]。

为了进一步拓展聚西佛碱材料在信息存储领域应用, 我们研究了给体-受体型的聚西佛碱高分子材料在电场下的输运行为。此给体-受体型高分子材料是在酸性环境下, 将 4,4'-双(3-硝基-4-甲酰基苯基硫醚)二苯砜与 4,4'-二氨基-4''-甲基三苯胺经过缩聚反应制得, 其结构如图 1 所示。其中二苯砜单体作为电荷受体单元, 三苯胺单体作为给体单元。在电场作用下, 器件 Pt/PA/ITO 表现出稳定、可重复的电致阻变效应, 其开关比为 10^4 , 数据的保持时间为 10^5 s。其原因是聚西佛碱材料在电场的作用下, 二苯砜受体单元和三苯胺给体单元之间发生了电荷转移, 形成了容易导电的给体⁺-受体结构, 进而在薄膜中形成了导电通道, 使器件从高阻态转变为低阻态。

1 实验部分

1.1 聚西佛碱(PA)的制备

将 4,4'-双(3-硝基-4-甲酰基苯基硫醚)二苯砜

收稿日期: 2013-05-05

宁波大学学报(理工版) 网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y4090498)

第一作者: 潘亮 (1986-), 男, 四川达州人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 纳米材料。E-mail: pl8848@nimte.ac.cn

*通信作者: 诸跃进 (1958-), 男, 浙江临安人, 教授, 主要研究方向: 纳米材料。E-mail: zhuyuejin@nbu.edu.cn

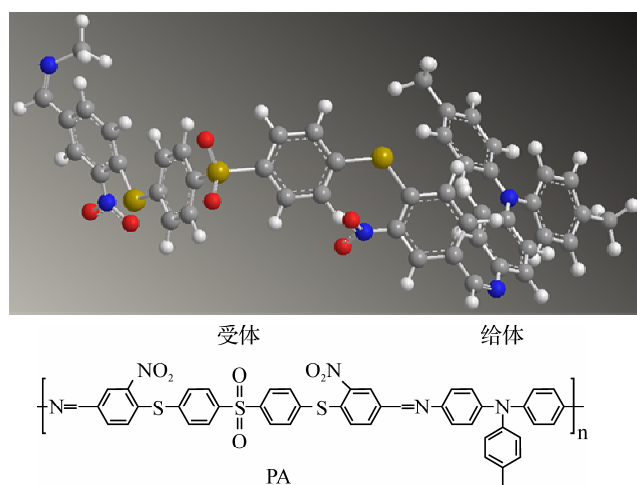
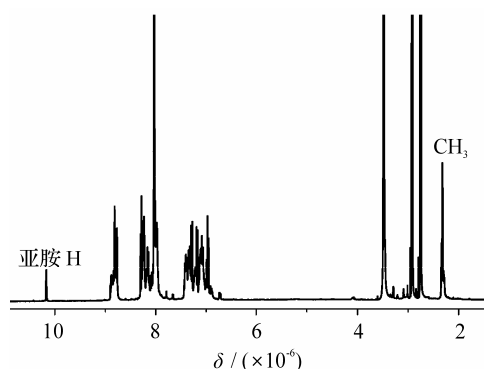


图1 聚西佛碱的三维结构及结构式

(0.58 g, 1 mmol), 4,4'-二氨基-4''-甲基三苯胺(0.29 g, 1 mmol)和 1-甲基-吡咯烷酮(NMP, 10 mL)加入到 100 mL 三口烧瓶中, 在氩气保护下升温到 120 °C并反应 6 h. 冷却到室温后, 用 9 mL NMP 稀释所得聚合物溶液, 然后在甲醇和水的混合溶液($V(\text{CH}_3\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})=2:1$)中沉淀. 所得到的沉淀经过滤后用甲醇在索氏提取器中抽提 24 h, 然后在 80 °C真空中烘干过夜, 最后得到桔红色粉末(0.785 g, 产率 94.1%). 该 PA 核磁共振氢谱如图 2 所示, PA 之中 $-\text{CH}_3$ 中 H 的化学位移为 2.24×10^{-6} , 而 $\text{CH}=\text{N}$ 中 H 的化学位移为 10.10×10^{-6} . 由 PA 红外光谱 (FT-IR (cm^{-1} , KBr))可知: 1603 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{N}$ 振动, 1498 cm^{-1} 和 1384 cm^{-1} 为 $-\text{NO}_2$ 振动, 1321 cm^{-1} 和 1158 cm^{-1} 为 $-\text{SO}_2$ 振动. 元素分析 $\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_6\text{S}_3$ (重复单元)(%): C, 64.81; H, 3.75; N, 8.40; S, 11.53. Found(%): C, 64.91; H, 3.71; N, 8.51; S, 11.52. 以上数据可说明, 我们制备出给体-受体型聚西佛碱 (PA)其中含有二苯砜和三苯胺单体.

图2 PA 的 ^1H NMR 核磁共振谱

1.2 器件的制备

在使用前, 将 ITO 导电玻璃分别在水、丙酮以及异丙醇中依次超声清洗 15 min. 将 PA 配成质量分数为 2%的环己酮溶液, 然后用孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的 PTFE 滤膜过滤以除去溶液中的灰尘及不溶物. 以 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 12 s 和 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 40 s 的程序将聚西佛碱溶液旋涂在 ITO 导电玻璃衬底上以后, 在 100 °C下减压干燥过夜. 利用 J A Woollam 公司的 M-2000DI 型椭圆偏仪测得高分子薄膜厚度约 90 nm. 利用电子束蒸发技术, 通过镂空直径为 $100 \mu\text{m}$ 的金属掩模板沉积厚度为 100 nm 的金属顶电极, 并使用 Keithley 4200 半导体参数测量仪, 采用电压扫描模式(步长 0.01 V)得到 Pt/polymer/ITO 器件的电流-电压特征曲线.

2 结果与讨论

2.1 聚西佛碱的电致电阻现象

图 3 为聚西佛碱的电流-电压特征曲线, 插图 为典型的三明治结构器件示意图. 图中样品的初始态电阻值为 $3.8 \times 10^8 \Omega$, 可定义为高阻态(High Resistance State, HRS; 或者 OFF 态). 在较小电压作用下, 流过器件的电流逐渐增加, 电阻值连续变化(图 3 中的“1”过程). 当电压达到 3 V 时, 电流突然从 $1.8 \times 10^{-6} \text{ A}$ 跳变到 $1 \times 10^{-3} \text{ A}$. 此时, 器件由较高的电阻状态转变到较低的电阻状态(Low Resistance State, LRS; 或者 ON 态), 而这个过程可定义为“写入”(或者“SET”)操作. 由于限流作用, 即使电压继续增加到 5 V, 流过器件电流仍一直维持在 $1 \times 10^{-3} \text{ A}$. 当电压减小到 0 V 时(图 3 中的“2”过

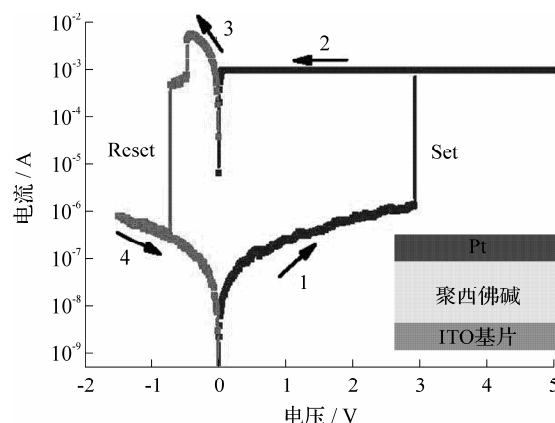
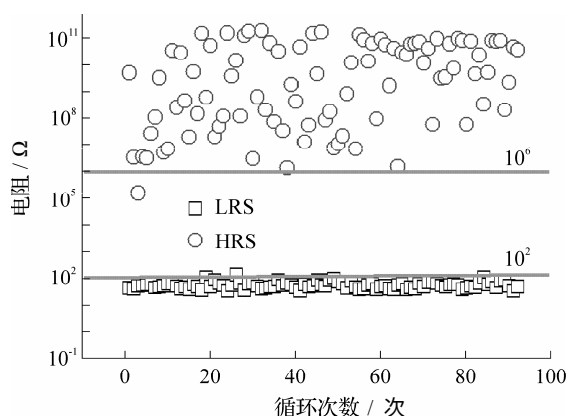


图3 聚西佛碱的电流-电压特征曲线以及样品的三明治结构

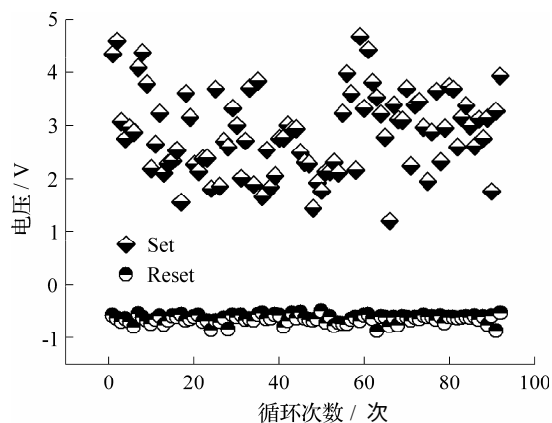
程), 器件一直保持在较低的电阻状态. 此过程中高、低阻态的阻值比为 7×10^3 . 当施加相反电压到 -0.6 V 时, 器件突然由较低的电阻状态转变为较高的电阻状态(图 3 中的“3”过程), 相当于执行了“擦除”或者“Reset”操作. 在电压从 -1.5 V 扫描到 0 V 的后续过程中, 器件仍然维持在较高的电阻状态, 因而呈现一次写入多次读取的性能.

2.2 聚西佛碱的抗疲劳测试

阻变特性的抗疲劳性能通常指器件能够在高、低阻态间切换的次数. 一般来说, 重复次数越多, 该样品的可擦写性能就越优异. 由于写入、擦除操作中, 样品不断地在高、低阻态间翻转, 材料中积累的热量不断增加, 因而样品在翻转一定次数后被毁坏, 无法继续进行擦写操作. 为了表征 PA 阻变特性的抗疲劳性, 我们对样品进行了连续的电流-电压扫描测试. 在连续测试过程中, Pt/PA/ITO 器件表现出良好的抗疲劳性能, 样品能在高、低阻态间连续切换约 100 次. 如图 4(a)所示, 尽管样品



(a) 高、低阻态的分布



(b) Set 电压与 Reset 电压的分布

图 4 Pt/PA/ITO 结构器件的抗疲劳性能测试结果

的高阻态阻值分布比较发散, 但其低阻态阻值的分布较为均一, 且高、低阻态间大约有 10^4 的可操作窗口, 能有效避免器件在操作过程中因无法区分两个电阻状态而引起的误读现象. 图 4(b)为样品的转变电压分布图, 由图可知样品的 Reset 电压分布比较均一, 主要集中在 -0.6 V 左右; 相较而言, 其 Set 电压分布则比较发散.

2.3 聚西佛碱电致阻变效应的时间保持性

Pt/PA/ITO 样品在电流-电压扫描测试过程中呈现非易失性阻态转变, 在执行“写入”或者“擦除”后, 在撤销外加电场的情况下, 器件仍然能够保持其电阻状态的特性. 图 5 是在室温、大气环境中测试的样品在 10^5 s 的时间段内高、低阻态值(以 0.1 V 直流电压读取)的保持情况. 由图可知, 在 10^5 s 的范围内, 样品的高、低阻态电阻值没有明显的衰变, 保持性比较好.

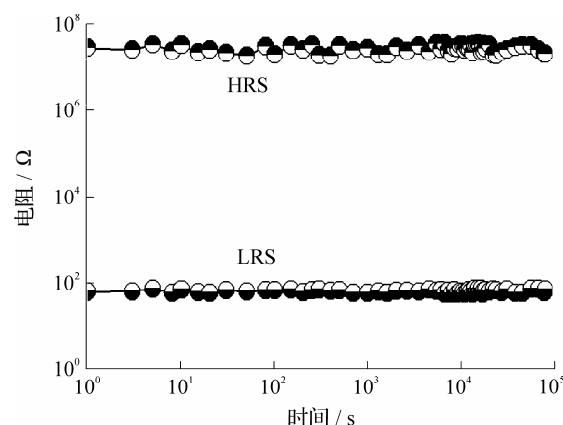


图 5 ITO/PA/Pt 的时间保持性能

2.4 聚西佛碱的电致阻变机制探讨

PA 聚合物中, 三苯胺(Triphenylamine, TPA)作为电子给体, 而二苯砷单元是电子受体. 初始状态时, 给体受体最高分子占据轨道(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)能级都充满了电子(图 6), 此时电荷不能自由流动, 器件处于高阻态. 当对器件施加外电场时, 由于给体、受体基团电子亲和力不一样, 对外电场的响应也不一样. 由于给体部分的 HOMO 轨道能级较低, 它能很容易地在外电场作用下给出电子形成 HOMO^+ . 而受体部分 HOMO 轨道上的电子的电离能很大, 外电场很难将受体 HOMO 轨道上的电子拉出体系形成 HOMO^+ ; 与之相反, 受体部分的最低分子未占据轨道(Lowest

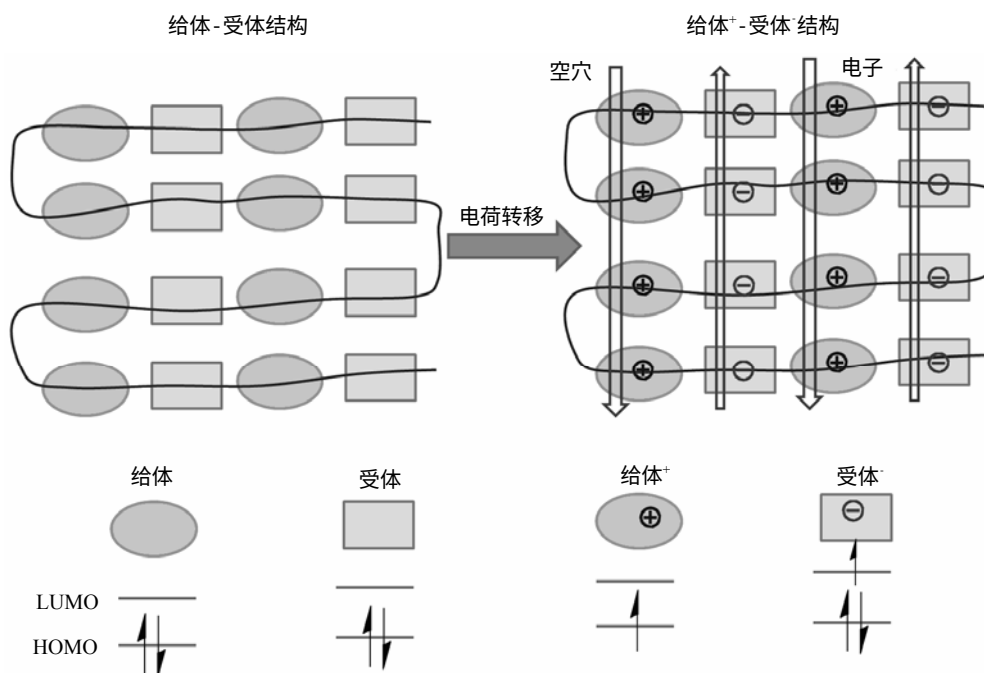


图6 PA电致阻变机理

Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)轨道的电子亲和能较低, 很容易接受电极传递过来的电子, 形成受体部分 LUMO⁻。最终 PA 由初始的给体-受体型结构变成给体⁺-受体⁻结构, 而器件中的给体⁺链(图6)易于空穴传导而受体⁻链则易于电子传导, 进而器件从较高的电阻状态变为较低的电阻状态。

3 结论

在酸性环境下通过将 4,4'-双(3-硝基-4-甲酰基苯基硫醚)二苯砜与 4,4'-二氨基-4''-甲基三苯胺进行缩聚反应制得给体-受体型的聚西佛碱高分子材料, 其中二苯砜单体为聚合物的电荷受体单元, 而三苯胺则是作为给体单元。研究发现, 该聚西佛碱高分子材料表现出稳定、可重复的电致电阻效应, 其开关比为 10^4 , 数据的保持时间为 10^5 s。其原因是材料在电场的作用下, 三苯胺给体单元和二苯砜受体单元之间发生了电荷转移, 形成了容易导电的给体⁺-受体⁻结构, 进而在薄膜中形成了导电通道。

参考文献:

- [1] Hickmott T W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films[J]. Journal of Applied Physics, 1962, 33:2669-2682.
- [2] Argall F. Switching phenomena in titanium oxide thin films[J]. Solid-state Electronics, 1968, 11:535-541.
- [3] Pagnia H, Sotnik N. Bistable switching in electroformed metal-insulator-metal devices[J]. Physica Status Solidi, 1988, 108:11-65.
- [4] Seo J W, Park J W, Lim K S, et al. Transparent flexible resistive random access memory fabricated at room temperature[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(13): 133508-133511.
- [5] Wu X, Lv H B, Zhou P, et al. Reproducible unipolar resistance switching in stoichiometric ZrO₂ films[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(18):183507-183510.
- [6] Shang D S, Chen L D, Wang Q, et al. Temperature dependence of current-voltage characteristics of Ag-La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃-Pt heterostructures[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(17):172102-172105.
- [7] Yang R, Li X M, Yu W D, et al. The polarity origin of the bipolar resistance switching behaviors in metal/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Pt junctions[J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(7):72105-72108.
- [8] Sakamoto T, Sunamura H, Kawaura H, et al. Nanometer-scale switches using copper sulfide[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(18):3032-3034.
- [9] Terabe K, Hasegawa T, Nakayama T, et al. Quantized conductance atomic switch[J]. Nature, 2005, 433(7021): 47-50.
- [10] Ma L P, Xu Q F, Yang Y. Organic nonvolatile memory by

- controlling the dynamic copper-ion concentration within organic layer[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(24): 4908-4910.
- [11] Mills C A, Taylor D M, Riul A, et al. Effects of space charge at the conjugated polymer/electrode interface[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(8):5182-5189.
- [12] Grigoras M, Catanesu C O. Imine oligomers and polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2004, 44:131-173.
- [13] Iwan A, Sek D. Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33:289-345.
- [14] Kumar A, Ramakrishnan S. Hyperbranched polyurethanes with varying spacer segments between the branching points[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1996, 34:839-848.
- [15] Kumar A, Meijer W E. Novel hyperbranched polymer based on urea linkages[J]. *Chemical Communications*, 1998, 16:1629-1630.
- [16] Feast W J, Findlay A P. Approaches to water-soluble aliphatic hyperbranched polyamides[J]. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 2001, 84:712-713.
- [17] Brenner A R, Schmaljohann D, Voit B I, et al. Hyperbranched polyesters and polyamides by the ABX polycondensation process[J]. *Macromolecular Symposia*, 1997, 122:217-222.
- [18] Ling Q D, Chang F C, Song Y, et al. Synthesis and dynamic random access memory behavior of a functional polyimide[J]. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128:8732-8733.
- [19] Kuorosawa T, Chueh C C, Liu C L, et al. High performance volatile polymeric memory devices based on novel triphenylamine-based polyimides containing mono- or dual-mediated phenoxy linkages[J]. *Macromolecules*, 2010, 43:1236-1244.
- [20] Liu C L, Kurosawa T, Yu A D, et al. New dibenzothiophene-containing donor-acceptor polyimides for high-performance memory device applications[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115:5930-5939.
- [21] Hahn S G, Choi S, Hong S H, et al. Novel rewritable, non-volatile memory devices based on thermally and dimensionally stable polyimide thin films[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18:3276-3282.
- [22] Wang K L, Liu Y L, Shih I H, et al. Synthesis of polyimides containing triphenylamine-substituted triazole moieties for polymer memory applications[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48: 5790-5800.
- [23] Lee K H, Lee G, Lee K, et al. High-mobility nonvolatile memory thin-film transistors with a ferroelectric polymer interfacing ZnO and pentacene channels[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21:4287-4291.

Resistive Switching Properties in D-A Type Poly(Schiff Base): Study

PAN Liang^{1,2}, ZHU Yue-jin^{1*}, HU Ben-lin²

(1.Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Donor-acceptor (D-A) poly(Schiff base) derivative (or polyazothine, PA), incorporating the 4,4'-bis(3-nitro-4-formyl phenylthio)diphenyl sulfone group acting as an electron acceptor unity and the 4,4'-diamino-4''-methyltriphenylamine group acting as an donor unity, respectively, is synthesized successfully via polycondensation reaction under acidic conditions. The as-fabricated Pt/PA/ITO device shows the stable and repeatable resistive switching behavior which originates from the charge transfer interaction between the electron donor-acceptor pairs. This process may lead the pristine high resistance state of the D-A structured polymer to the low resistance state of the charge-separated D⁺-A⁻ structure.

Key words: Poly(schiff base) (PA); resistive switching effect; donor; acceptor; charge transfer

(责任编辑 章踐立)