



有机非挥发性存储器的研究进展

刘欣^{①②}, 姬濯宇^①, 刘明^{①*}, 商立伟^①, 李冬梅^①, 代月花^②

① 中国科学院微电子研究所纳米加工与新器件集成技术实验室, 北京 100029;

② 安徽大学电子信息与工程学院, 合肥 230039

* 联系人, E-mail: liuming@ime.ac.cn

2011-04-20 收稿, 2011-07-25 接受

国家重点基础研究发展计划(2011CB808404, 2009CB939703)和国家自然科学基金(61001043, 60825403)资助项目

摘要 有机存储器在未来存储器应用中具有非常光明的前景, 因此在学术界和工业界均引起广泛的研究兴趣. 近几年来, 有机存储器在材料、器件性能及电路集成方面都取得了飞速的发展. 本文从器件结构、性能、所用材料与集成等方面, 综述了有机存储器的最新研究进展, 同时讨论了阻碍有机存储器发展及其商业化应用的原因.

关键词

有机存储器件
交叉线存储器件
有机薄膜晶体管集成
多值效应

随着有机分子/电子学的迅速发展, 基于有机半导体材料的电子器件在低价、柔性、大面积、质轻等方面具有非常光明的应用前景, 在许多研究领域引起了广泛的关注. 近些年来, 有机薄膜晶体管^[1~9]、有机发光二极管^[10~12]、有机太阳能电池^[13~15]等方面的研究取得了突飞猛进的发展, 为有机电子器件的集成及进一步的应用奠定了坚实的基础. 作为有机集成电路的一个核心单元, 有机存储器的相关研究近年来也取得了较大的进展.

早在 20 世纪 70 年代, 基于有机薄膜制备的电开关器件就已见报道. 有机半导体材料的研究一直是该领域的核心, 以 Ag:TCNQ 和 Cu:TCNQ 为代表的电荷转移复合物是有机双稳态电子器件初期的研究热点. 近年来, 非晶态-晶态转变的相变材料、铁电材料、电化学氧化还原材料等都表现具有存储特性, 基于这些材料的存储器件的制备及性能优化都在进一步的研究过程中. 在有机存储器件的研究与集成方面, 过去几年也取得了重大的进展. 2003 年惠普实验室与加利福尼亚大学洛杉矶分校(UCLA)合作, 采用纳米压印技术在 $1\ \mu\text{m}^2$ 的面积上制备出 64 bits (8×8) 的纳米交叉阵列电路, 存储密度为 $5.9\ \text{Gbits}/\text{cm}^2$ ^[16,17]. 2004 年惠普实验室进而制备出了 1 kbits

(34×34) 存储密度为 $10\ \text{Gbits}/\text{cm}^2$ 的交叉阵列电路(线宽 35 nm; 间距 100 nm), 如图 1 所示^[18]. 随后在 2005 年, 惠普实验室又制备出了 1 kbits 存储密度为 $28\ \text{Gbits}/\text{cm}^2$ 分子交叉阵列存储电路(间距为 60 nm)^[19]. 2007 年, Caltech 的 Heath 研究小组采用超晶格纳米线转移(SNAP)技术, 刷新了世界记录, 制备出了 160 kbits (400×400) 存储密度为 $10^{11}\ \text{bits}/\text{cm}^2$ 的交叉阵列电路(线宽 16 nm; 间距 33 nm)^[20]. 最近, Sekitani 等人^[21]在厚度为 125 μm 柔性衬底上实现了 676 bits (26×26) 的基于有机浮栅晶体管的存储阵列, 这种存储器件能承受 1000 多次的编程和擦除循环, 具备了可应用的潜力.

目前, 有机非挥发性存储器的结构主要有两种: 交叉线有机存储器和有机薄膜场效应晶体管(OTFT)存储器. 本文首先简单综述了交叉线结构的有机存储器及其集成方面的进展, 并讨论了有机存储领域近年的研究热点——多值存储效应. 然后介绍了有机薄膜场效应晶体管存储器及其应用. 最后, 对有机存储器的发展及其商业化应用所面临的挑战进行了讨论.

1 交叉线有机存储器

交叉线存储器通常采用三明治结构, 即由两个

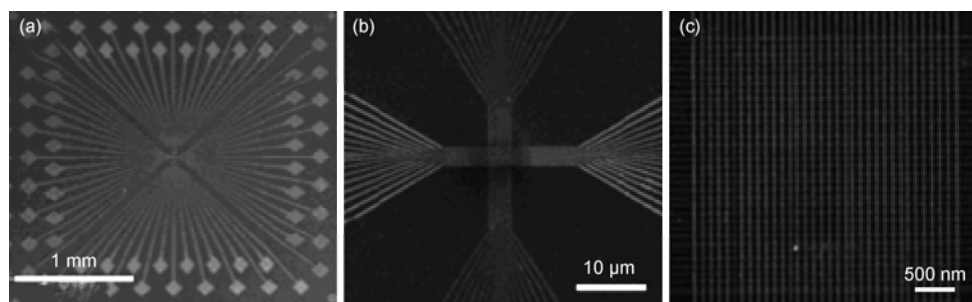


图1 存储密序为 10 Gbits/cm^2 的交叉陈列电路, 线宽 35 nm ; 间距 100 nm

(a) 玻璃衬底上存储阵列的 SEM 图像; (b) 由微米尺寸线引出的垂直纳米线阵列; (c) 34×34 的纳米线交叉阵列结构^[18]

电极及夹在中间的存储介质(单层或多层)构成, 具有工艺简单、可通过 crossbar 结构实现高密度存储等优点. 然而随着器件尺寸缩小, 集成度提高, crossbar 结构面临一个无法回避的问题, 即误读现象. 有机存储集成电路的研究则为此提供了解决方案.

1.1 交叉线有机存储器的材料体系

交叉线存储器以工艺简单、易实现高密度存储等优点吸引着越来越多的关注^[22-24]. 交叉线存储器一般具有电双稳态特性, 即可以通过改变外加电场控制器件在高阻态(OFF)和低阻态(ON)之间的转变, 且外电场消失后两种电阻状态均能保持较长时间的稳定. 交叉线存储器的存储介质有多种不同的构成方式, 如单层结构及三层(OMO: organic/metal nanoparticle/organic)结构^[25,26]. 其中单层结构的存储介质又可分为不同的材料体系, 如聚合物-金属纳米晶混合体系^[27,28]、全有机施主-受主体系^[23]及单组分有机材料体系^[29-31].

有机存储研究中材料的选择非常关键, 适当的材料组合才能产生优良的存储效应, 通常是将有机电子施主材料和电子受主相结合, 或是在有机材料中引入电荷捕获杂质(如金属, 金属氧化物等), 利用复合材料之间的电荷转移使器件具备存储功能. 目前应用于交叉线存储器的有机半导体材料包括共轭小分子材料和高分子聚合物材料, 这部分所提到的有机材料及其化学结构如图 2 中所示. 研究中常用于 OMO 结构的有机存储介质有 2-amino-4,5-imidazolecarbonitrile (AIDCN)^[25], tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3)^[32], cyanopolyfluorene^[33], 和 pentacene^[26]. 用于单层存储介质的有机小分子化合物有 pentacene^[26], Cu:TCNQ (TCNQ:7,7,8,8-tetracyanoquinoline)^[34], Alq_3 ^[29,35], N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-

naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB)^[36]和 oxotitanium phthalocyanine (TiOPc)^[37], 聚合物材料有 polyaniline (PANI)^[30], 8-hydroxyquinoline (8HQ)^[27], poly[3-(6-methoxyhexyl)thiophene]^[31], tetrathiafulvalene (TTF), [6,6]-phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM)^[23], poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS)^[38]. 我们从材料体系上将交叉线有机存储器分为 3 类: 电荷转移复合物体系的存储器、纳米晶掺杂型存储器及全有机体系的存储器, 并分别对各类存储器进行简单的综述.

(i) 电荷转移复合物材料存储器. 1979 年, Pottember 和 Pochler^[39]在 Cu/Cu:TCNQ/Al 结构中首次发现了电荷转移复合物材料 Cu:TCNQ 的电双稳态特性. 他们采用溶液生长法制备了 Cu:TCNQ 薄膜, 将清洗后的 Cu 基片浸入 TCNQ 的脱气饱和乙腈溶液中, Cu 基片表面即可生长出一层 Cu:TCNQ 薄膜. 这种方法所制备的 Cu:TCNQ 薄膜同质性较差, 导致器件的可重复性也很差.

随后, 研究人员相继提出了多种以 TCNQ 为电子受主的电荷转移复合物材料, 如 AgTCNQ, C_{60}TCNQ ^[40,41]等. 同时也出现了以其他有机材料(如 AIDCN, ZnPc)为电子受主, Cu 为施主的复合材料的研究^[42]. 为提高薄膜质量, 研究人员提出多种制备薄膜的新方法, 如 L-B 法、升华法(包括有机分子束外延和真空蒸发等)等. 2003 年, Oyamada 等人^[34]在 ITO/Al/Cu:TCNQ/Al 结构中采用 Cu:TCNQ 共蒸发技术, 发现了电阻的双稳态特性. 他们选取不同比例的 Cu 和 TCNQ 制备有机膜层, 发现 Cu 和 TCNQ 的比例为 1:1 时器件具有最高的开关比 10^4 , 并提出 Al 电极和 Cu:TCNQ 薄膜间的界面对器件电学转变起主要作用. 2008 年, 我们组采用交替蒸发淀积 Ag (1 nm) 和 TCNQ (14.6 nm)的方法制备出了基于 AgTCNQ 薄

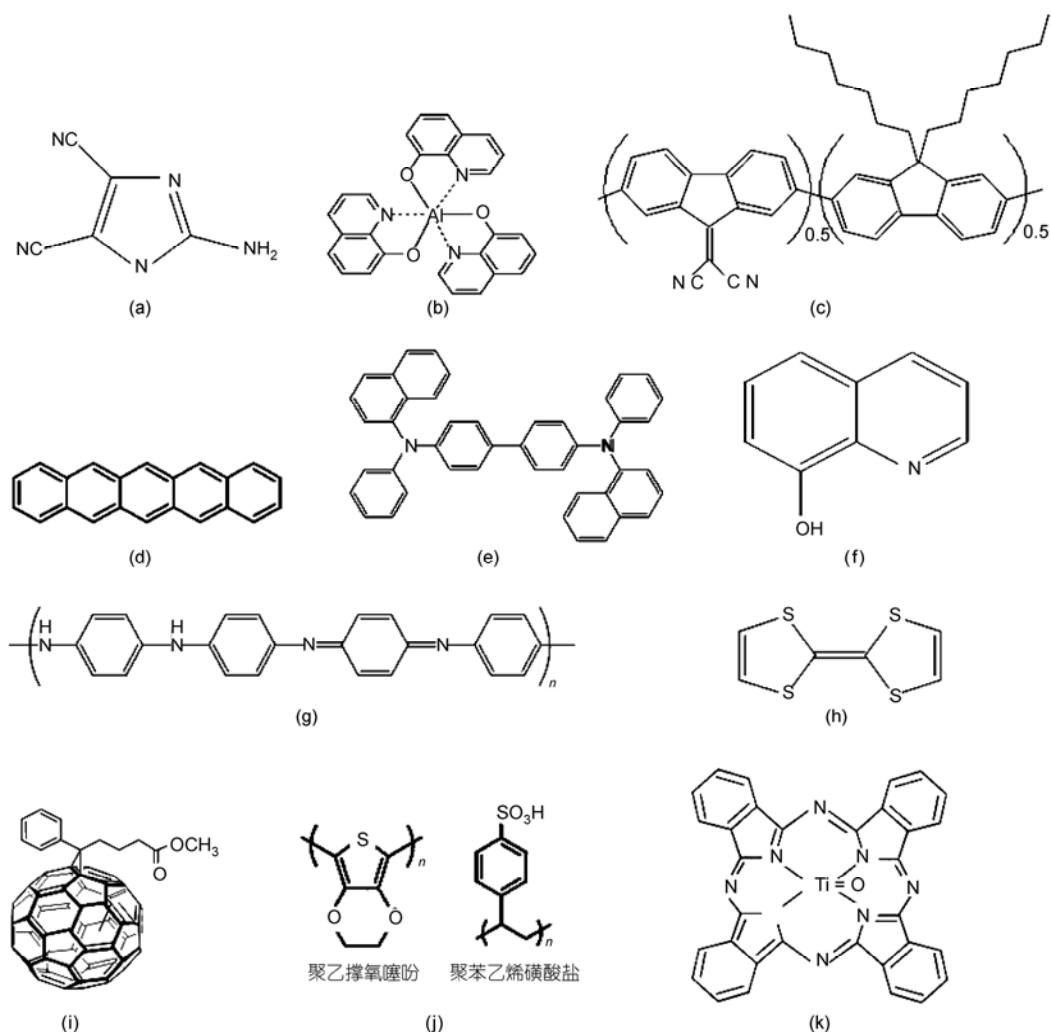


图2 常用于有机存储的有机材料及其化学结构

(a) 2-amino-4,5-imidazoledicarbonitrile (AIDCN); (b) tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3); (c) cyanopolyfluorene; (d) pentacene; (e) $\text{N,N}'$ -diphenyl- $\text{N,N}'$ -bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB); (f) 8-hydroxyquinoline (8HQ); (g) polyaniline (PANI); (h) tetrathiafulvalene (TTF); (i) [6,6]-phenyl C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM); (j) poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS); (k) oxotitanium phthalocyanine (TiOPc)

膜的存储器^[41], 器件具有优良的存储特性, 且操作电压比同类的 Cu:TCNQ 薄膜存储器低($<5\text{ V}$).

(ii) 纳米晶掺杂型存储器. 纳米晶掺杂型存储器即在有机存储介质中嵌入金属薄膜或掺杂金属纳米晶. 其中, 金属夹膜或金属纳米晶作为电荷捕获中心, 在合适的外加偏压下通过捕获和释放电荷调节器件的电阻状态, 从而实现阻变式存储功能.

目前通常采用真空蒸发在有机介质中嵌入金属夹膜, 铝为最常用的金属夹膜材料, 与多种有机材料组合表现出稳定的存储性能. 2002年, 美国加州大学 Yang 等人首次提出以 $\text{AIDCN}/\text{Al}/\text{AIDCN}$ 作为存储介质的 OMO 结构电双稳态器件^[25,43], 器件结构如图 3

所示. 器件表现为双极性转变特性, 即编程和擦除操作分别需要相反极性的电压, 如图 4 所示. 他们发现撤除铝夹膜或铝夹膜的厚度小于 10 nm 时, 器件不再具有电开关特性. 2004年, Bozano 等人^[32]报道了以 $\text{Alq}_3/\text{Al}/\text{Alq}_3$ 为存储介质的电双稳态器件, 并在其 $I-V$ 特性曲线中发现如图 5 所示的负微分电阻区 (NDR). NDR 的存在使器件表现为单极性转变, 即编



图3 OMO 存储器件结构示意图^[25]

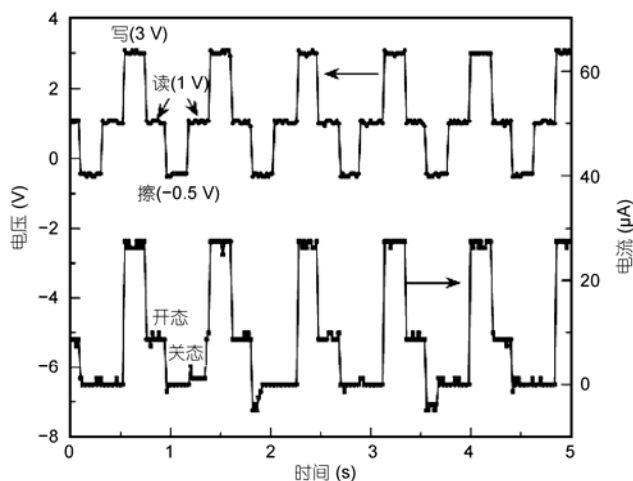


图4 OMO存储器件的编程-读取-擦除特性曲线^[25]

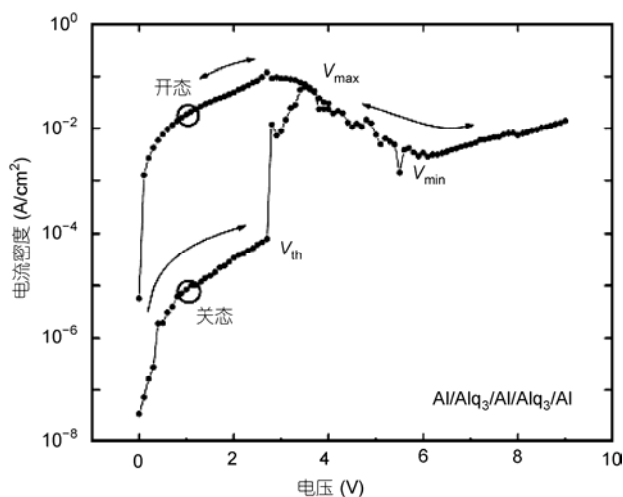


图5 Al (50 nm)/Alq₃ (50 nm)/Al (5 nm)/Alq₃ (50 nm)/Al (50 nm)器件的 I - V 特性曲线^[32]

程和擦除电压为同一极性. 为了验证转变特性与金属夹膜之间的依赖关系, 他们分别采用不同厚度 (5~40 nm)、不同种类 (Al, Cr, Cu, Mg, Ag) 的金属夹膜材料进行试验对比, 发现金属夹膜厚度小于 10 nm 时 (膜为不连续的颗粒状) 器件具有转变特性. 最近, Reddy 等人^[44]研究了 OMO 结构中金属夹膜的形貌对器件性能的影响, 明确提出金属夹膜为不连续形貌时器件才具有稳定的双稳态特性. Bozano 用 SV 模型^[45]解释器件的 NDR 区, 即外加电压较低时金属纳米颗粒开始捕获电荷, 捕获的电荷随着外电压的增大不断积累, 这时流过器件的电流随外加电压的增大而增大. 电荷不断积累的同时产生越来越强的空间电场区, 空间电场达到一定强度时将抑制载离子

的继续注入, 这时通过器件的电流则随外加电压的增大而减小. 也有其他研究小组^[37,46]采用 SV 模型解释器件的开关机理, 但 Tang 等人^[47]指出这种模型忽略了电荷捕获过程中的势能变化, 并提出了二维单电子隧穿模型.

从依靠真空蒸发的多层堆叠结构简化为可用溶液法制备的单层结构, 纳米晶掺杂存储器的制备方法经历了一次技术上的飞跃. 2004 年, Ouyang 等人^[27]将十二硫醇修饰的 Au 纳米颗粒 (Au-DT NPs)、8 羟基喹啉 (8HQ) 及聚苯乙烯 (PS) 溶于二氯苯, 采用溶液旋涂技术制备出了基于 8HQ/Au-DT NPs/PS 混合聚合物薄膜的存储单元. 其中, 8HQ 和 Au-DT NPs 分别作为电子施主和受主, PS 为惰性基质, 对器件电学转变不起作用. Au NPs 表面修饰的 DT 作为绝缘保护层, 在外电场撤除时阻止电子空穴对的复合, 从而使器件具有良好的保持特性. 随后, 该组将修饰 Au NPs 的 DT 换为 2-naphthalenethiol (2NT), 制备出了一种新型的一次编程多次读取 (WORM) 存储器^[48]. 2006 年, Prakash 等人^[49]报道了一种基于 P3HT/Au-DT NPs 聚合物薄膜的存储器, 其中 P3HT 同时作为基质及功能材料, 器件具有优良的循环特性 (>1500 次) 和保持特性 (>13 h). 2007 年, Song 等人^[50]以聚 N 乙烯基吡啶 (PVK) 混合 Au NPs 作为功能材料, 制备出了开关电流比达 10^5 的非挥发性存储器. Tseng 等人^[51]在聚苯胺 (PANI) 纳米纤维和 Au 纳米颗粒的复合材料中也发现了电开关特性, 器件转变时间小于 25 ns.

(iii) 全有机材料的存储器. 纳米晶掺杂型存储器面临着一个问题, 即有机材料和金属纳米晶之间的相分离现象严重影响器件的稳定性和重复性. 因此, 研究人员提出基于全有机材料的存储器, 这类存储器通常以单组分的有机材料^[29,35,36]或多组分的施主-受主 (D-A) 复合材料^[23]作为存储介质.

单组分有机材料存储特性的研究始于 20 世纪 70 年代, 早期的研究主要围绕一些聚合物薄膜展开^[52~54]. Carchano^[52]以辉光放电淀积的聚苯乙烯 (PS) 薄膜作为存储介质, 金作为电极, 制备出了开关电阻比 $>10^7$, 循环次数 >2000 次的存储器件. 随后研究者们相继在乙炔、苯及苯胺^[55]等聚合物薄膜中发现了类似的存储特性. 近年来, 又有多种具有存储特性的有机材料见于报道, 如并五苯^[26]、TiOPc^[36]、NPB^[37]、PEDOT:PSS^[38]、Alq₃^[56]和 PVK^[57]等. 2004 年, Tondelier 等人^[26]用并五苯作为存储介质, 分别制备了单组分

和纳米晶掺杂结构的存储器件,发现两种结构的存储器具有类似的存储特性.他们认为上电极金属在有机介质层中形成的导电细丝是器件发生开关转变的原因.2005年,Lai等人^[57]通过旋涂PVK成膜,制备出具有优良保持特性和高开关比(10^4)的存储器件,他们 also 用细丝机制解释其存储机理.最近,我们组^[38]制备出了基于PEDOT:PSS薄膜的存储器,其转变特性表现为无极性,即器件的编程、擦除操作均不依赖于外加电压的极性.器件具有可重复的电阻转变特性,开关比高于 10^3 ,保持时间大于 10^4 s,转变机理为PEDOT的氧化还原反应所导致的导电通道的形成与破裂.

有机施主-受主(D-A)复合材料因具有可对材料实现分子水平设计的优点,吸引了众多的关注.D-A复合材料可以通过简单地将施主、受主材料相混合构成,如biscyanovinyl-pyridine和decacyclene混合^[58],nitro-benzylmalonitrile和phenylenediamine混合^[59];也可通过将施主、受主材料掺入到一种聚合物基质中构成,如以聚苯乙烯(PS)溶液为基质的富勒烯(PCBM)和四硫富瓦烯(TTF)复合材料^[31].此外,研究者还发现一种有趣的现象,即两种受主材料的复合材料也具有存储特性.2006年,Liu等人^[60]采用旋涂法制备出基于PCBM/TCNQ复合薄膜的电双稳态存储器件,开关比高达 10^6 ,撤除外电场后两种电阻态均能保持5个月以上.该器件的存储层厚度(~ 100 nm)正是形成分子量子点器件的合适厚度,他们用量子点隧穿解释器件的开关机理.目前关于D-A复合材料存储器的研究,都是围绕开发不同的材料组合以提高器件的存储性能.最近Ma等人^[61]分别研究了施主单元和受主单元对材料电学性能的影响,在有机D-A分子设计的研究上迈出了开创性的一步.

以往的研究工作主要围绕不同的存储介质展开.最近,研究者开始关注电极材料对有机存储器性能的影响^[62,63].Ha和Kim^[62]制备了基于不同电极材料的PEDOT:PSS薄膜存储器,他们采用的底电极材料为ITO和Al,顶电极材料为Al,Ti,Cr,ITO,Au,Ni,Pd和Pt.研究表明,以ITO为底电极的器件表现出双极转变特性,而以Al为底电极的器件仅在限流(compliance current)编程时表现出单极转变特性.Ouyang等人^[63]也报道了对电极材料敏感的双极性阻变存储器,器件以掺杂Au-2NT纳米颗粒的聚合物薄膜为存储介质,Al为底电极,Au,Cu,Al为顶电极.研

究指出,因功函数不同的顶电极与Au-2NT纳米颗粒所形成的接触电势差不同,器件的阈值电压与顶电极的功函数密切相关.

近年来,交叉线有机存储器在结构、性能及制备方法上都取得了长足的进展,但器件存储机理仍然存在着很多的争议.用于解释有机存储器转变机理的模型,通常是由无机半导体的经典理论模型演变而来,而为有机半导体材料建立一套专门的数学或数值模型,将对改善有机存储器性能从而促进其实际应用有很大的促进作用,这是一项困难但很有意义的工作.

1.2 交叉线有机存储器的集成

有机存储研究中,研究者们致力于探索新型的材料系统、器件结构及制备方法.但从实际应用的角度看,市场需要高密度、低成本的存储器.有机存储交叉阵列是有机存储器件集成的常用结构之一,但这种结构中器件之间的隔离较弱,存储器工作时不可避免地出现串扰现象^[64].如图6(a)所示,从存储交叉阵列结构中选取一个 2×2 的单元,如果其中相邻的三个节点AA',BB',CC'都处于低阻态,则无论第四个节点DD'处于高阻态还是低阻态,其读出的电阻均为低阻态,因为电流会沿图6(b)中箭头所示的方向形成回路^[65-68].为解决这一问题,2007年国际半导体技术路线图(ITRS)提出了两种建议的存储单元结构:场效应晶体管-存储器(1T1R)结构,二极管-存储器(1D1R)结构.

在1T1R结构中,有机阻变存储器被串联在晶体管的漏端,这样即可通过晶体管的栅压来控制流经存储器的电流,从而避免了过剩电流对存储器的损坏.Kim等人^[69]报道了一种基于硅晶体管和有机存储单元的混合型器件,其开关比高于 10^3 ,保持时间大于 10^4 s.无机领域中已有大量的关于1T1R存储电路的研究^[65-67,70],但由于有机材料的加工特性较差,很难在一个芯片上同时制备出有机晶体管和有机存储单元,而又不引起功能层的破坏及器件性能的退化.因此,制备全有机1T1R存储电路的可行性还有待进一步的探索.

1D1R结构中,二极管起到整流器的作用,其整流比越高,误读出现的几率则越小^[68].2008年,Lin等人^[71]报道了一种紫外线可擦除的1D1R非挥发性存储器,器件的紫外线可擦除效应,及二极管的开关特

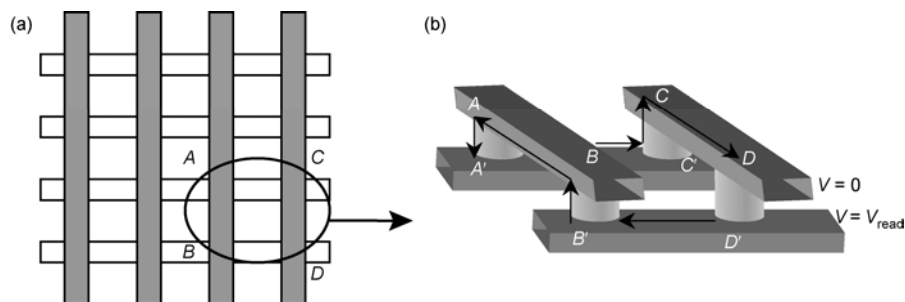


图6 存储器交叉阵列(a)及其误读现象发生时的电流通路示意图(b)

性都大大简化了对外围电路的要求,器件的保持特性在常温环境下至少为 10 天. 他们指出,这种器件非常适合应用于 RFID 标签. 2009 年, Eric 等人^[72]报道了一种全有机的 1D1R 存储器, 结构及特性曲线如图 7 所示, 器件具有较高的开关电流比($\sim 10^6$)和整流比($\sim 10^3$). 当外加电压超过阈值后, 存储介质即发生永久性的构象变化, 器件表现出 WORM 特性. 由于市场对大多数的存储设备都要求具有可重写性, 这种特性大大限制了其应用. 最近, Cho 等人^[73]通过引入单极性转变的存储单元, 解决了这个问题. 因为存储单元为双极性转变器件时, 由于二极管的整流特性, 器件将不能在负向偏压时实现擦除, 而单极性存储器的编程及擦除均可以在同一极性的电压下完成. 他们用无机肖特基二极管和有机单极性存储单元制备了如图 8 所示的 1D1R 存储电路, 存储电路具有良好的保持特性(10^4 s)和循环特性(280 次).

1.3 交叉线有机存储器的多值效应

随着信息技术的飞速发展, 市场对低成本、高密

度的存储器需求越来越多. 传统方法通常采用缩小尺寸或多值存储的途径满足低成本、高密度的要求, 但尺寸缩小的极限受光刻技术的制约, 多值存储吸引了越来越多的关注^[74], 未来存储器的设计目标即在单个存储单元实现多位信息存储^[75].

多值存储的研究可以追溯到 20 世纪 60 年代, Simmons 和 Verderber 在 SiO_2 薄膜的 I - V 特性中发现了负微分电阻区(NDR)^[45]. 近年来, 研究者在大量的有机材料中证实了材料的多值存储效应与材料是否具有 NDR 特性密切相关^[76-80]. 2005 年, Majumdar 等人用 C_{60} 和 PS 的复合材料作为存储介质, 制备出了具有 NDR 特性的交叉线存储器^[76], 并用隧穿和杂质能带传导效应解释了器件的存储机理. 通过依次施加不同的 NDR 区电压对器件进行编程, 每次编程后读取的电阻值即显示出存储器阻值的变化历史, 器件表现出如图 9 所示的多稳态特性. 最近, Park 等人^[78]报道了一项十分出色的工作, 预言了有机小分子存储器实现兆级存储的可行性. 他们制备出了 4 稳态的交叉线存储器件, 将这样的两个器件垂直堆叠

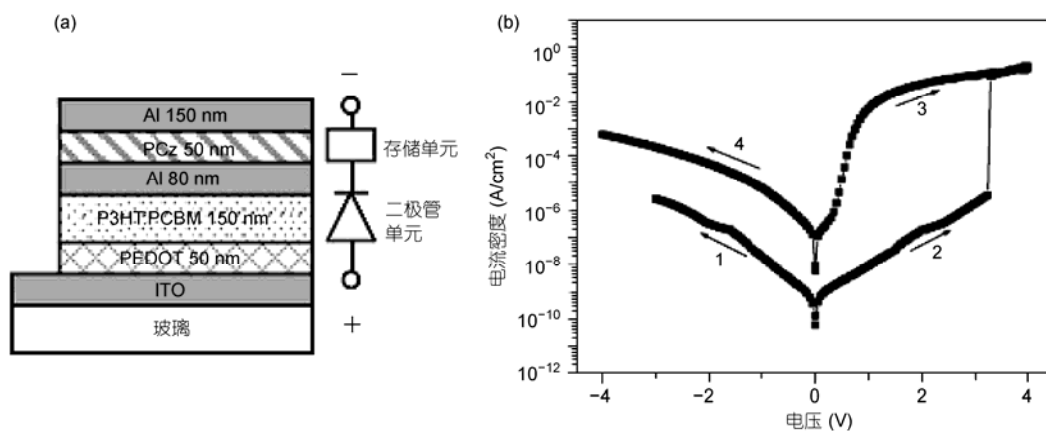
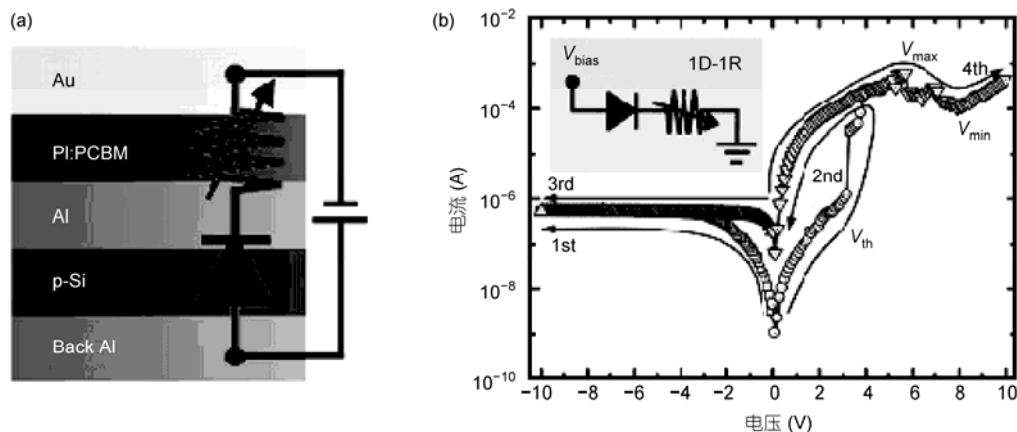
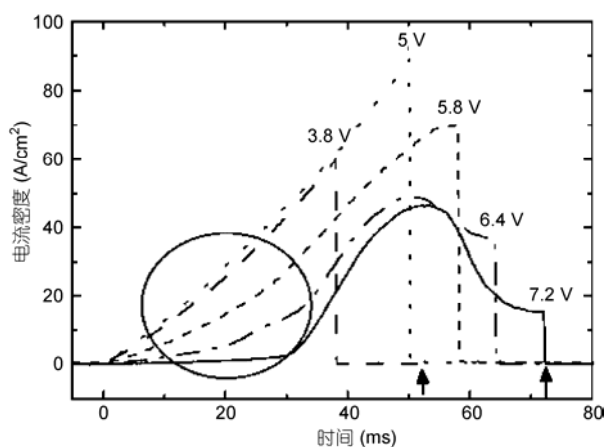


图7 1D1R 存储器件的结构示意图(a)及 J - V 特性曲线(b)^[72]

图8 1D1R存储器件的层状结构图(a)及 I - V 特性曲线图(b)^[73]图9 NDR区不同的电压所对应的 I - V 曲线
箭头所示为 $V_{\max}$ (5.2 V) 和 $V_{\min}$ (7.2 V)^[76]

起来(如图10所示), 又得到了8稳态的存储器, 即实现了单个存储单元的3位信息存储。器件的整个制备工

艺都在多腔蒸发器中完成, 有效地避免了 H, O, N, Cl, F 等原子污染。鉴于以上报道, 似乎具有 NDR 特性的材料即具有多值存储效应。但不是所有的有机半导体材料都具有 NDR 特性, 因此很多研者开始探索具有 NDR 特性的有机材料以及这种特性的内在机理^[81~83]。

细丝机制^[77,83]、场致构象变化、电化学反应、SV 模型等机制常被用来解释有机存储器的多值存储效应。Bandyopadhyay 在 Rose Bengal 分子材料中发现了多级导电状态, 并将其归结为 Rose Bengal 分子发生的电化学反应和场致构象变化的共同作用^[84]。随后, 其他研究者也用场致构象变化来解释器件的多值存储效应^[85]。2006 年, Chen 等人^[86]报道了一种双极性转变的多值存储器, 器件的开态电流和编程电压存在线性关系, 即可以通过控制编程电压得到如图 11 所示的多值存储状态, SV 模型被用来解释器件的多值效应。

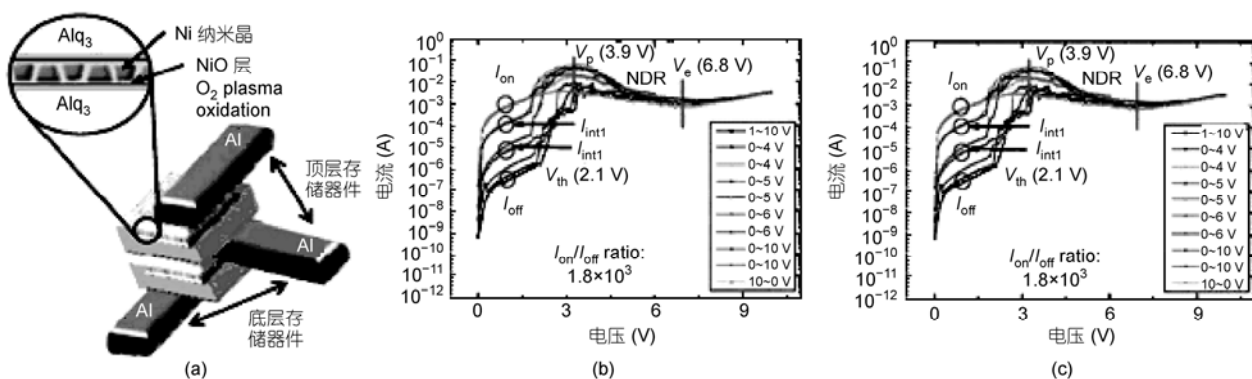


图10 多值稳态存储器的结构及其电学性能

(a) 两个存储单元垂直堆叠的立体示意图; (b) 下层存储单元的直流 I - V 特性曲线; (c) 上层存储单元的直流 I - V 特性曲线^[78]

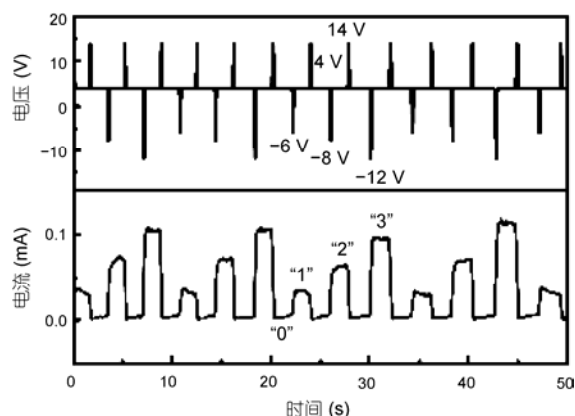


图 11 器件在-6 V、-8 V和-12 V三种不同的编程电压、14 V的擦除电压和 4 V 的读电压下的工作特性^[86]

2 有机薄膜场效应晶体管(OTFT)存储器

有机薄膜晶体管(OTFT)存储器具有可用单个晶体管实现存储、可实现非破坏性读取、制备方法与传统工艺兼容及易于与其他电子器件集成等优点^[87], 是一种非常有前景的有机存储器。自 1986 年, 第一个有机场效应晶体管被报道后^[88], 基于 OTFT 的存储器在性能及制备技术上都取得了重大的进展。

2.1 OTFT 存储器的结构及制备

根据栅极的位置, 可将 OTFT 存储器分为底栅和顶栅两种基本结构。采用顶栅结构制备器件时, 受有机半导体材料加工特性的限制, 极易造成功能层的破坏及器件性能的损害, 因此研究者们通常采用底栅结构。底栅结构的 OTFT 器件中, 根据源、漏电极和功能层的相对位置, 又可分为如图 12 所示的顶接触结构和底接触结构。大量研究表明, 顶接触结构的 OTFT 存储器具有更小的接触电阻和更优良的存储性能。因为顶接触结构中, 源漏电极和功能层之间的接触面积更大, 功能层的膜均匀性也更好。目前, OTFT 存储器件的制备方法主要有两种。一种是以铁电材

料(如 P(VDF/TrFE)^[89-92], MXD6^[93]等), 或驻极体材料(如 PVA^[94], P α MS^[95]等)为栅介质, 在合适的栅压下通过铁电材料的极化或驻极体材料捕获、释放电荷, 改变导电沟道的电阻状态从而实现存储效应。另一种是在栅介质中掺杂纳米晶等电荷捕获中心^[96,97]。

(i) 铁电和驻极体 OTFT 存储器。至今报道的 OTFT 存储器大部分都是采用铁电聚合物薄膜作为栅介质, 利用铁电聚合物的极化效应实现信息存储。2004 年, Schroeder 等人^[93]首次报道了基于铁电聚合物栅介质的 OTFT 存储器, 他们采用非晶铁电材料 MXD6, 制备的器件在 2.5 V 栅压下开关比达 200, 保持时间超过 3 h。随后, 研究者们尝试通过工艺优化或采用高介电常数的介质材料, 降低操作电压, 提高器件性能。2005 年, Naber 等人^[90]以 P(VDF/TrFE)为栅介质, 规则性聚 3 己基噻吩(rr-P3HT)为功能材料, 制备出操作电压为 15 V、开关比达到 10^4 的存储器件。他们用环己酮为溶剂优化铁电介质层的沉积技术, 得到了质薄、光滑及无缺陷的 P(VDF/TrFE)薄膜。2007 年, Yildirim 等人^[92]通过在 P(VDF/TrFE)聚合物溶液中适当地掺入钛酸钡纳米粉, 制备出高介电常数的栅介质材料, 基于这种栅介质的存储器件具有操作电压低、保持特性好等优点。近几年, 铁电型 OTFT 存储器的研究已经取得了巨大的进展, 但要投入实际应用, 其性能还有待于很大的提高。

研究者在以驻极体聚合物材料为栅介质的 OTFT 器件中也发现了存储效应。2004 年, Singh 等人^[94]首次报道了以驻极体聚合物 PVA 为栅介质, 富勒烯为存储介质的 OTFT 存储器。器件的开关电流(I_{on})比达 10^4 , 存储窗口为 14 V, 保持时间达 15 h。2005 年, Stadlober 等人^[91]制备出一种以并五苯为存储介质, 以混合 PVCi 和 P(VDF/TFE/HFP)的双层聚合物驻极体为栅介质的高性能 OTFT 存储器。器件具有 $\mu_i=1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 的本征迁移率和 10^5 的开关电流比, 他们指出高介电常数的聚合物驻极体对器件的电学

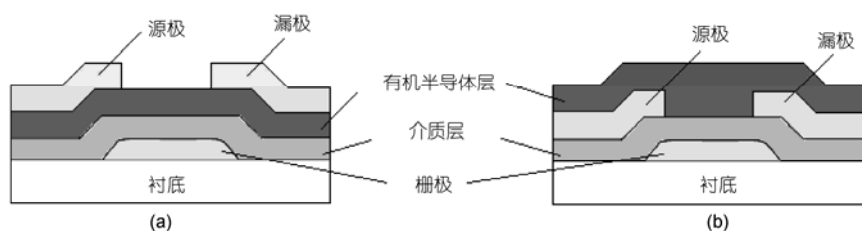


图 12 底栅 OTFT 的顶接触结构(a)及底接触结构(b)示意图

性能有很大的改善. 最近, 有多种基于有机驻极体修饰 SiO_2 为栅介质的 OTFT 存储器被报道. Baeg 等人^[95] 用 PaMS 薄层修饰的 SiO_2 为栅介质, 制备出存储窗口达 90 V, 开关电流比达 10^5 , 保持时间超过 100 h 的 OTFT 存储器件.

(ii) 浮栅 OTFT 存储器. 浮栅 OTFT 具有两个栅电极, 其控制栅和传统晶体管的栅电极相同, 浮栅则由嵌入在栅介质层中的金属纳米晶构成. 栅介质足够薄时, 在控制栅和源极之间施加一个足够大的编程电压, 由于静电吸引作用, 电荷会通过量子隧穿或热发射注入到浮栅中. 这部分电荷会对控制栅和沟道表层之间的纵向电场形成屏蔽作用, 所以浮栅上有、无电荷存储, 会引起晶体管的阈值电压的改变, 从而可以通过浮栅对电荷的捕获及释放实现存储功能. 浮栅 OTFT 存储器的擦除操作, 即提供一个和编程相反极性的电压, 使浮栅通过栅介质放电. 由于浮栅是被介质层完全包围隔离的, 其中存储的电荷不需要外加栅压来维持, 即满足了非挥发存储的要求. 2006 年, Liu 等人^[96]报道了一种浮栅结构的 OTFT 存储器. 他们用重掺杂 n 型硅为栅极, 其上热生长的 SiO_2 层为栅介质层, 在 SiO_2 表面用静电自组装法生长一层金纳米晶, 然后旋涂多层聚电解质和一薄层聚(4-乙烯基苯酚)作为隧穿层, 使浮栅层与功能层(P3HT)隔离, 器件具有 1500 倍的开关比, 但保持时间仅为 200 s. 最近, Kim 等人^[98]制备出以并五苯为功能材料, PMMA 为隧穿层的非挥发性存储器, 器件具有 34 V 的存储窗口和超过 1 年的保持时间. 以上的工作都是采用有机、无机混合的栅介质材料, 我们组最近提出了一种如图 13 所示全有机的浮栅 OTFT 存储器^[97]. 器件以 CuPc 薄膜为存储介质, 以掺杂金纳米晶的聚酰亚胺(PI)为栅介质, 器件具有 20 V 的存储窗口, 室温测试的 I - V 特性曲线如图 14 所示. 为了证实金纳米晶对存储效应的作用, 我们设置了无纳米晶掺杂的对比实验, 结果表明无纳米晶掺杂的器件没有存储特性.

2.2 OTFT 存储器的应用

有机场效应晶体管存储器在射频识别(RFID)、柔性传感器、柔性显示等领域具有光明的应用前景. 2007 年, Poly IC 成功研制出了第一个基于 OTFT 的 RFID 标签, 可以在 13.56 MHz 的频率下稳定工作^[99]. 2009 年, Sekitani 等人^[21]把有机场效应晶体管存储器应

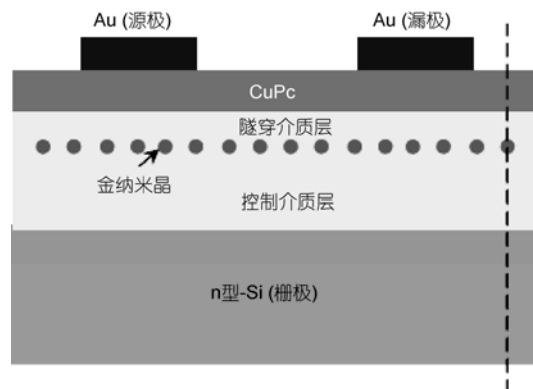


图 13 介质层为 PI(250 nm)/nc-Au(2 nm)/PI(50 nm)的纳米晶 OTFT 存储器件器件剖面示意图^[97]

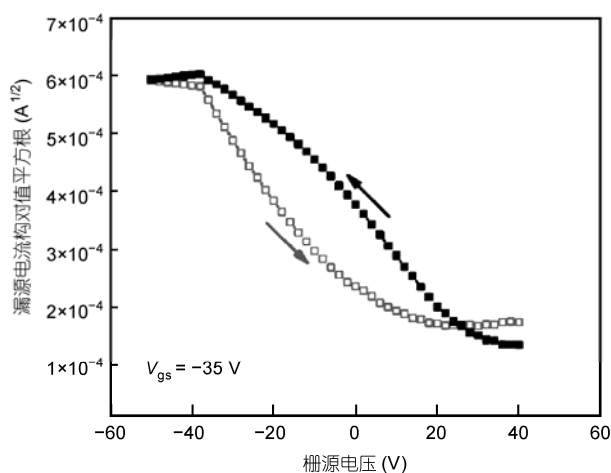


图 14 双向栅压扫描下纳米晶 OTFT 器件的转移特性曲线^[97]

用在了压力传感领域, 开辟了 OTFT 存储器应用的又一个新领域. 研究中所制备的浮栅 OTFT 存储器具有超过 12 h 的保持时间, 及较小的编程、擦除电压(-6 V~+3 V).

基于有机场效应晶体管的多值存储研究很少, 最近 Guo 等人^[100]首次利用 OTFT 实现了多值存储. 他们以 PS 或 PMMA 修饰的 SiO_2 为栅介质, 以并五苯或酞菁铜为功能材料, 实现了单个存储单元的 2 位信息存储. 器件具有电学及光辅助可编程的优点, 保持时间超过 250 h, 是至今报道的 OTFT 存储器件最好的结果之一, 但器件的工作机理尚不明确.

近年来, 通过研究者们不懈的努力, 有机场效应晶体管存储器各方面的性能都取得了重大的进展. 目前, OTFT 存储器已能实现操作电压低于 2 V、编程-擦除循环超过 10^3 、保持时间长达数百个小时.

OFTF 存储器件与其他电子器件集成的应用及其多值存储特性也相继见于报道。但仍然存在多方面的挑战,如操作电压依然较高,保持时间离实际应用仍有很大差距,工作机理尚不明确,这些问题都有待于研究者们更多的努力探索。

3 总结和展望

为了对交叉线有机存储器和 OTFT 存储器的性能区别有一个清晰的认识,我们在表 1 中从多方面进行了总结。由于有机材料的迁移率与无机半导体材料相比低很多,必定导致 OTFT 存储器件的操作电压较高、开关速度较慢,这些特性也决定了 OTFT 器件不适用于目前的高端高速逻辑电路。

近几年有机存储器的研究经历了飞速的发展,人们相信有机存储器能够解决传统存储技术所面临的尺寸缩小问题,有望替代传统的无机半导体器件在下一代存储器中取得广泛应用。然而,有机存储研究中仍存在不少限制其长期发展的障碍。保持时间是有机存储器一个很重要的参数,至今报道的最长的保持时间仅为几个月^[60],距商业应用中至少 10 年

表 1 已报道的交叉线有机存储器和 OTFT 存储器件的性能对比

	交叉线有机存储器	OTFT 存储器
开关电流比(最高值)	10^9 ^[26]	$>10^5$ ^[91]
操作电压(最小值)	<1 V	<2 V
保持时间(最大值)	>5 个月 ^[60]	>250 h ^[100]
编程、擦除循环次数(最大值)	$>10^6$ ^[101]	$>10^3$ ^[96]
多值存储(单个存储单元所存储信息的位数)	3 ^[78]	2 ^[100]

的要求仍有很大的差距。而其他一些重要的器件参数如开关比、转变时间、循环耐受性等报道中经常被忽略,或不同的报道之间相差很大。对器件的转变机理的解释,也通常是猜测而非明确、定量地解释,实验数据的重复性通常也很差。

有机存储器研究所面临的挑战是实现可重复的开关转变及明确器件的工作及失效机理。在促进有机存储器的发展及其商业化应用的道路上,仍需很多艰辛的努力。我们相信,通过研究人员的努力,一定能解决目前所遇到的困难,有机电子存储也将得到广泛的应用。

参考文献

- 1 Velu G, Legrand C, Tharaud O, et al. Low driving voltages and memory effect in organic thin-film transistors with a ferroelectric gate insulator. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 659–661
- 2 Unni K N N, De Bettignies R, Dabos-Seignon S, et al. A nonvolatile memory element based on an organic field-effect transistor. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 1823–1825
- 3 Naber R C G, De Boer B, Blom P W M. Low-voltage polymer field-effect transistors for nonvolatile memories. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 203509
- 4 Stadlober B, Zirkl M, Beutl M, et al. High-mobility pentacene organic field-effect transistors with a high-dielectric-constant fluorinated polymer filmgate dielectric. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 242902
- 5 Yildirim F A, Ucurum C, Schlieve R R, et al. Spin-cast composite gate insulation for low driving voltages and memory effect in organic field-effect transistors. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 083501
- 6 Singh T B, Marjanovic N, Matt G J, et al. Nonvolatile organic field-effect transistor memory element with a polymeric gate electret. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5409–5411
- 7 Liu Z, Xue F, Su Y, et al. Memory effect of a polymer thin-film transistor with self-assembled gold nanoparticles in the gate dielectric. *IEEE Trans Nanotechnol*, 2006, 5: 379–384
- 8 Zhen L, Guan W, Shang L, et al. Organic thin-film transistor memory with gold nanocrystals embedded in polyimide gate dielectric. *J Phys D: Appl Phys*, 2008, 41: 135111
- 9 Chang C C, Pei Z, Chan Y J. Artificial electrical dipole in polymer multilayers for nonvolatile thin film transistor memory. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 143302
- 10 Burrows P E, Forrest S R, Sibley S P. Color-tunable organic light-emitting devices. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 2959–2961
- 11 Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999, 397: 121–128
- 12 Meyer J, Hamwi S, Bulow T, et al. Highly efficient simplified organic light emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 113506
- 13 Brabec C J, Sariciftci N S, Hummelen J C. Plastic solar cells. *Adv Funct Mater*, 2001, 11: 15–26

- 14 Peumans P, Uchida S, Forrest S R. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. *Nature*, 2003, 425: 158–162
- 15 Gunes S, Neugebauer H, Sariciftci N S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem Rev*, 2007, 107: 1324–1338
- 16 Chen Y, Jung G Y, Ohlberg D A A, et al. Nanoscale molecular-switch crossbar circuits. *Nanotechnology*, 2003, 14: 462–468
- 17 Chen Y, Ohlberg D A A, Li X M, et al. Nanoscale molecular-switch devices fabricated by imprint lithography. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 1610–1612
- 18 Jung G Y, Ganapathiappan S, Ohlberg D A A, et al. Fabrication of a 34×34 crossbar structure at 50 nm half-pitch by UV-based nanoimprint Lithography. *Nano Lett*, 2004, 4: 1225–1229
- 19 Wu W, Jung G Y, Olynick D L, et al. One-kilobit crossbar molecular memory circuits at 30-nm half-pitch fabricated by nanoimprint lithography. *Appl Phys A*, 2005, 80: 1173–1178
- 20 Green J E, Choi J W, Boukai A, et al. A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 10^{11} bits per square centimetre. *Nature*, 2007, 445: 414–417
- 21 Sekitani T, Yokota T, Zschieschang U, et al. Organic nonvolatile memory transistors for flexible sensor arrays. *Science*, 2009, 326: 1516–1519
- 22 Xu W, Chen G R, Li R J, et al. Two new all-organic complexes with electrical bistable states. *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 2241–2242
- 23 Chu C W, Ouyang J Y, Tseng J H, et al. Organic donor-acceptor system exhibiting electrical bistability for use in memory devices. *Adv Mater*, 2005, 17: 1440–1443
- 24 Tu C H, Lai Y S, Kwong D L. Memory effect in the current–voltage characteristic of 8-Hydroquinoline aluminum salt films. *IEEE Electron Device Lett*, 2006, 27: 354–356
- 25 Ma L P, Liu J, Yang Y. Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 2997–2999
- 26 Tondelier D, Lmimouni K, Vuillaume D, et al. Metal/organic/metal bistable memory devices. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5763–5765
- 27 Ouyang J Y, Chu C W, Szmanda C R, et al. Programmable polymer thin film and non-volatile memory device. *Nat Mater*, 2004, 3: 918–922
- 28 Prakash A, Ouyang J Y, Lin J L, et al. Polymer memory device based on conjugated polymer and gold nanoparticles. *J Appl Phys*, 2006, 100: 054309
- 29 Lee P T, Chang T Y, Chen S Y. Tuning of the electrical characteristics of organic bistable devices by varying the deposition rate of Alq3 thin film. *Org Electron*, 2008, 9: 916–920
- 30 Huang J, Virji S, Weiller B H, et al. Nanostructured polyaniline sensors. *Chem Eur J*, 2004, 10: 1314–1319
- 31 Majumdar H S, Bandyopadhyay A, Bolognesi A, et al. Memory device applications of a conjugated polymer: Role of space charges. *J Appl Phys*, 2002, 91: 2433–2437
- 32 Bozano L D, Kean B W, Deline V R, et al. Mechanism for bistability in organic memory elements. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 607–609
- 33 Ouisse T, Stéphan O. Electrical bistability of polyfluorene devices. *Org Electron*, 2004, 5: 251–256
- 34 Oyamada T, Tanaka H, Matsushige K, et al. Switching effect in Cu:TCNQ charge transfer-complex thin films by vacuum codeposition. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 1252–1254
- 35 Mahapatro A K, Agrawal R, Ghosh S. Electric-field-induced conductance transition in 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq3). *J Appl Phys*, 2004, 96: 3583–3585
- 36 Kuang Y B, Huang R, Tang Y, et al. Novel thermally stable single-component organic-memory cell based on oxotitanium phthalocyanine material. *IEEE Electron Device Lett*, 2009, 30: 931–933
- 37 Chen J S, Ma D G. Single-layer organic memory devices based on N, N'-di(naphthalene-1-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 023505
- 38 Liu X H, Ji Z Y, Tu D Y, et al. Organic nonpolar nonvolatile resistive switching in poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): Polystyrenesulfonate thin film. *Org Electron*, 2009, 10: 1191–1194
- 39 Potember R S, Poehler T O. Electrical switching and memory phenomena in Cu-TCNQ thin films. *Appl Phys Lett*, 1979, 34: 405–407
- 40 Gao H, Xue Z, Pang S. Ionized cluster beam deposition of C₆₀, Ag-TCNQ thin films and electrical switching phenomena. *J Phys D: Appl Phys*, 1996, 29: 1868–1872
- 41 Tu D Y, Ji Z Y, Shang L W, et al. Organic, bistable devices with AgTCNQ charge transfer complex by vacuum co-deposition. *J Semicon*, 2008, 29: 50–54
- 42 Ma L P, Xu Q F, Yang Y. Organic nonvolatile memory by controlling the dynamic copper-ion concentration within organic layer. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 4908–4910
- 43 Ma L P, Liu J, Yang Y. US patent application. 2001, US 01/17 206
- 44 Reddy V S, Karak S, Ray S K, et al. Carrier transport mechanism in aluminum nanoparticle embedded AlQ3 structures for organic bistable memory devices. *Org Electron*, 2009, 10: 138–144
- 45 Simmons J G, Verderber R R. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films. *Proc R Soc Lond A*, 1967, 301: 77–102

- 46 Kang S H, Crisp T, Kymissis I, et al. Memory effect from charge trapping in layered organic structures. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4666–4668
- 47 Tang W, Shi H, Xu G, et al. Memory effect and negative differential resistance by electrode-induced two-dimensional single-electron tunneling in molecular and organic electronic devices. *Adv Mater*, 2005, 17: 2307–2311
- 48 Ouyang J, Chu C W, Tseng R J, et al. Organic memory device fabricated through solution processing. *Proc IEEE*, 2005, 93: 1287–1296
- 49 Prakash A, Ouyang J Y, Lin J L, et al. Polymer memory device based on conjugated polymer and gold nanoparticles. *J Appl Phys*, 2006, 100: 054309
- 50 Song Y, Ling Q D, Lim S L, et al. Electrically bistable thin-film device based on PVK and GNPs polymer material. *IEEE Electron Device Lett*, 2007, 28: 107–110
- 51 Tseng R J, Baker C O, Shedd B, et al. Charge transfer effect in the polyaniline-gold nanoparticle memory system. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 053101
- 52 Carchano H, Lacoste R, Segui Y. Bistable electrical switching in polymer thin films. *Appl Phys Lett*, 1971, 19: 414–416
- 53 Henisch H K, Smith W R. Switching in organic polymer films. *Appl Phys Lett*, 1974, 24: 589–591
- 54 Segui Y, Ai B, Carchano H. Switching in polystyrene films: Transition from on to off state. *J Appl Phys*, 1976, 47: 140–143
- 55 Pender L F, Fleming R J. Memory switching in glow discharge polymerized thin films. *J Appl Phys*, 1975, 46: 3426–3431
- 56 Tu C H, Lai Y S, Kwong D L. Memory effect in the current-voltage characteristic of 8-hydroquinoline aluminum salt films. *IEEE Electron Device Lett*, 2006, 27: 354–356
- 57 Lai Y S, Tu C H, Kwong D L, et al. Bistable resistance switching of poly(N-vinylcarbazole) films for nonvolatile memory applications. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 122101
- 58 Ouyang M, Hou S M, Chen H F, et al. A new organic-organic complex thin film with reproducible electrical bistability properties. *Phys Lett A*, 1997, 235: 413–417
- 59 Gao H J, Sohlberg K, Xue Z Q, et al. Reversible, nanometer-scale conductance transitions in an organic complex. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 1780–1783
- 60 Liu Z C, Xue F L, Su Y, et al. Electrically bistable memory device based on spin-coated molecular complex thin film. *IEEE Electron Device Lett*, 2006, 27: 151–153
- 61 Ma Y, Cao X B, Li G, et al. Improving the on/off ratio and reversibility of recording by rational structural arrangement of donor–acceptor molecules. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 803–810
- 62 Ha H, Kim O. Electrode-material-dependent switching characteristics of organic nonvolatile memory devices based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) film. *IEEE Electron Device Lett*, 2010, 31: 368–370
- 63 Ouyang J Y, Yang Y. Polymer:metal nanoparticle devices with electrode-sensitive bipolar resistive switchings and their application as non-volatile memory devices. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 063506
- 64 Hua Z Y, Chen G R. A new material for optical, electrical and electronic thin film memories. *Vacuum*, 1992, 43: 1019–1023
- 65 Kinoshita K, Tsunoda K, Sato Y H, et al. Reduction in the reset current in a resistive random access memory consisting of NiO_x brought about by reducing a parasitic capacitance. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 033506
- 66 Lee M J, Park Y, Suh D S, et al. Two series oxide resistors applicable to high speed and high density nonvolatile memory. *Adv Mater*, 2007, 19: 3919–3923
- 67 Kang B S, Ahn S E, Lee M J, et al. High-current-density $\text{CuO}_x/\text{InZnO}_x$ thin-film diodes for cross-point memory applications. *Adv Mater*, 2008, 20: 3066–3069
- 68 Tu D Y, Liu M, Shang L W, et al. Asymmetric electrical bistable behavior of an eicosanoic acid/zirconium oxide bilayer system with rectifying effect. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 123302
- 69 Kim T W, Choi H, Oh S H, et al. Resistive switching characteristics of polymer non-volatile memory devices in a scalable via-hole structure. *Nanotechnology*, 2009, 21: 025201
- 70 Sato Y, Tsunoda K, Kinoshita K, et al. Sub-100- μA reset current of nickel oxide resistive memory through control of filamentary conductance by current limit of MOSFET. *IEEE Trans Electron Devices*, 2008, 55: 1185–1191
- 71 Lin H T, Pei Z W, Chen J R, et al. A UV-erasable stacked diode-switch organic nonvolatile bistable memory on plastic substrates. *IEEE Electron Device Lett*, 2009, 30: 18–20
- 72 Teo E Y H, Zhang C F, Lim S L, et al. An organic-based diode–memory device with rectifying property for crossbar memory array applications. *IEEE Electron Device Lett*, 2009, 30: 487–489
- 73 Cho B, Kim T W, Song S, et al. Rewritable switching of one diode–one resistor nonvolatile organic memory devices. *Adv Mater*, 2010, 22: 1228–1232
- 74 Lai S. Flash memories: Where we were and where we are going. *IEEE Int Ele Devices Meeting Tech Dig*, 1998, 971–973
- 75 Eitan B, Kazerounian R, Roy A, et al. Multilevel flash cells and their trade-offs. *IEEE Int Electron Devices Meeting Tech Dig*, 1996, 169–172

- 76 Majumdar H S, Baral J K, Österbacka R, et al. Fullerene-based bistable devices and associated negative differential resistance effect. *Org Electron*, 2005, 6: 188–192
- 77 Lauters M, McCarthy B, Sarid D, et al. Multilevel conductance switching in polymer films. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 013507
- 78 Park J G, Nam W S, Seo S H, et al. Multilevel nonvolatile small-molecule memory cell embedded with Ni nanocrystals surrounded by a NiO tunneling barrier. *Nano Lett*, 2009, 9: 1713–1719
- 79 Reddy V S, Karak S, Dhar A. Multilevel conductance switching in organic memory devices based on AlQ₃ and Al/Al₂O₃ core-shell nanoparticles. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 173304
- 80 Yang G W, Chen H Y, Ma L P, et al. Study of multi-ON states in nonvolatile memory based on metal-insulator-metal structure. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 203506
- 81 Rath A K, Pal A J. To induce negative differential resistance in organic devices through a ferroelectric polymer. *Org Electron*, 2009, 10: 1116–1119
- 82 Xie X N, Gao X Y, Wang Y Z, et al. Negative differential resistance based on electron injection/extraction in conducting organic films. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 063301
- 83 Lauters M, McCarthy B, Sarid D, et al. Nonvolatile multilevel conductance and memory effects in organic thin films. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 231105
- 84 Bandyopadhyay A, Pal A J. Multilevel conductivity and conductance switching in supramolecular structures of an organic molecule. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 999–1001
- 85 Das B C, Pal A J. Switching between different conformers of a molecule: Multilevel memory elements. *Org Electron*, 2008, 9: 39–44
- 86 Chen J S, Xu L L, Lin J, et al. Negative differential resistance and multilevel memory effects in organic devices. *Semicond Sci Technol*, 2006, 21: 1121–1124
- 87 Auciello O, Scott J F, Ramesh R. The physics of ferroelectric memories. *Phys Today*, 1998, 51: 22–27
- 88 Tsumura A, Koezuka H, Ando T. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl Phys Lett*, 1986, 49: 1210–1212
- 89 Unni K N N, Bettignies R, Dabos-Seignon S, et al. A nonvolatile memory element based on an organic field-effect transistor. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 1823–1825
- 90 Naber R C G, Boer B, Blom P W M, et al. Low-voltage polymer field-effect transistors for nonvolatile memories. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 203509
- 91 Stadlober B, Zirkel M, Beutl M, et al. High-mobility pentacene organic field-effect transistors with a high-dielectric-constant fluorinated polymer film gate dielectric. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 242902
- 92 Yildirim F A, Ucurum C, Schlieve R R, et al. Spin-cast composite gate insulation for low driving voltages and memory effect in organic field-effect transistors. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 083501
- 93 Schroeder R, Majewski L A, Grell M. All-organic permanent memory transistor using an amorphous, spin-cast ferroelectric-like gate insulator. *Adv Mater*, 2004, 16: 633–636
- 94 Singh T B, Marjanovic N, Matt G J, et al. Nonvolatile organic field-effect transistor memory element with a polymeric gate electret. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5409–5411
- 95 Baeg K J, Noh Y Y, Ghim J, et al. Organic non-volatile memory based on pentacene field-effect transistors using a polymeric gate electret. *Adv Mater*, 2006, 18: 3179–3183
- 96 Liu Z, Xue F, Su Y, et al. Memory effect of a polymer thin-film transistor with self-assembled gold nanoparticles in the gate dielectric. *IEEE Trans Nanotechnol*, 2006, 5: 379–384
- 97 Zhen L, Guan W, Shang L, et al. Organic thin-film transistor memory with gold nanocrystals embedded in polyimide gate dielectric. *Appl Phys*, 2008, 41: 135111
- 98 Kim S J, Park Y S, Lyu S H, et al. Nonvolatile nano-floating gate memory devices based on pentacene semiconductors and organic tunneling insulator layers. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 033302
- 99 Clemens W. Low cost RFID tags based on printed Electronics. *MikroSystemTechnik KONGRESS*, 2007
- 100 Guo Y L, Di C A, Ye S H, et al. Multibit storage of organic thin-film field-effect transistors. *Adv Mater*, 2009, 21: 1954–1959
- 101 Ma L P, Pyo S, Ouyang J Y, et al. Nonvolatile electrical bistability of organic/metal-nanocluster/organic system. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 1419–1421