



有机/聚合物电存储器及其作用机制

刘举庆^{①②}, 陈淑芬^{①②}, 陈琳^{①②}, 解令海^{①②*}, 钱妍^{①②}, 凌启淡^{①②}, 黄维^{①②*}

① 江苏省有机电子与信息显示重点实验室, 南京 210046;

② 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210046

* 联系人, E-mail: iamlhxie@njupt.edu.cn; iamwhuang@njupt.edu.cn

2008-11-24 收稿, 2009-02-24 接受

国家自然科学基金(批准号: 20774043, 20704023, 60876010, 90406021, 20574012)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB930601)、教育部重点项目(编号: 208050)、教育部重大培育基金(编号: 707032)、教育部“新世纪优秀人才”支持计划(编号: NCET-07-0446)、江苏省高校自然科学基金基础研究项目(编号: 07KJB150082, BK2008053)、江苏省高等学校优秀科技创新团队项目(编号: TJ207035)和江苏省普通高校研究生科研创新计划(编号: CX08B_083Z)资助

摘要 有机电存储是近几年来有机电子学与信息存储交叉领域的研究热点. 本文介绍了有机电存储器的基本概念与原理, 分类论述了有机/无机纳米杂化电双稳态材料、有机/聚合物电双稳态材料以及有机金属配合物电双稳态材料的最新研究成果, 讨论原型动态随机存储器、一次写入多次读取存储器以及非易失性闪存存储器的实现, 同时总结电开关与存储的形成机制, 主要包括场致电荷转移机制、丝状电导机制、构象转变与相变机制、载流子俘获释放机制以及氧化还原机制, 并展望今后的研究工作.

关键词

电双稳态与开关

有机电存储材料

动态随机存储器

非易失性闪存

电荷转移与构象变化

信息技术的快速发展对存储器有了更高的要求, 诸如存储速度更快、功能尺寸更小、存储密度更高以及制作工艺更简单等. 目前, 基于传统半导体的硅基电存储器虽然具有快速存储以及信息维持时间长等特点, 但也存在尺寸较大、制备工艺复杂以及生产成本偏高等问题. 为了满足信息时代海量存储的要求, 克服日益严峻的制程微缩的挑战, 愈来愈多的研究机构开始将研发焦点转向新兴电存储技术. 当前, 新兴存储技术主要有铁电存储器(FeRAM)^[1]、磁随机存储器(MRAM)^[2]、有机电存储器(OBM)^[3]、相变存储器(PCM)^[4]、纳米晶存储器^[5]以及碳纳米管存储器^[6]等, 其中有机存储具有易加工、高密度、低成本、低功耗、可制成大面积和柔性等优点, 在信息数据存储和逻辑电路等方面有着潜在的应用前景.

近年来, 有机电双稳态材料及其电存储器的研究引起了各国学者的广泛关注, 并得到了迅速发展^[7~10]. 有机电双稳态材料是指一定外加电压作用下呈

现两种不同稳定电阻态的材料, 基于这种材料的有机电双稳态器件具有存储特性. 本文简要介绍了有机电存储器的概念和原理, 针对能够实现电双稳态的材料进行了归纳, 并对有机电存储器的作用机制进行了探讨, 最后对有机电存储的研究方向进行了展望.

1 有机电存储器的基本概念和原理

有机电存储器通常由有机薄膜及其两端的电极构成, 结构类似于夹层式三明治. 按照电极排列方式不同可以分为: 交叉式^[10]和掩模式^[11], 结构见图 1. 其中交叉式器件可以进行功能层的叠加, 实现三维存储, 显著地提高存储密度. 电存储器的电极一般呈对称或不对称性, 其材料有Cu, Al, ITO, Au, p或n型掺杂硅以及PPy导电薄膜. 有机电存储器的工作原理: 在电极两端施加一个工作电压, 当场强增大到一定值时, 器件由低(或高)导电态转变为高(或低)导电态. 通常, 低导电态和高导电态可分别表示为Off和On态,

引用格式: 刘举庆, 陈淑芬, 陈琳, 等. 有机/聚合物电存储器及其作用机制. 科学通报, 2009, 54: 3420~3432

Liu J Q, Chen S F, Chen L, et al. Organic/polymeric memory and their switching mechanisms (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2009, 54: 3420~3432, doi: 10.1360/972009-2398

对应着二进制系统中的“0”态和“1”态,外加的电信号相当于信息的“写”、“读”或“擦”。在外电场撤除后,若存储态可稳定存在,则具有记忆特性,这种器件称为非易失性存储器。对于非易失性存储器,若通过某种刺激诸如施加反向电压、电流脉冲等可以实现On与Off态的相互转换,则它具有闪存(flash)功能^[12],可潜在应用于硬盘和U盘;若在外界刺激下存储状态维持不变,具有一次写入多次读取(write-once read-many times, WORM)功能^[10],此时存储的数据不会因各种意外而丢失或被修改,保证了用户对重要数据安全长期存储的要求,同时它还可应用于射频标签等领域。若外电场撤除后存储状态在短时间内恢复到初始态,即具有易失性,这种器件称为易失性器件。若易失性器件可通过动态间歇式电压或电流刷新来维持存储状态,则它具有了动态随机存储(dynamic random access memory, DRAM)功能^[13],可以用于资讯及通讯等产品领域,如计算机主存和手机。

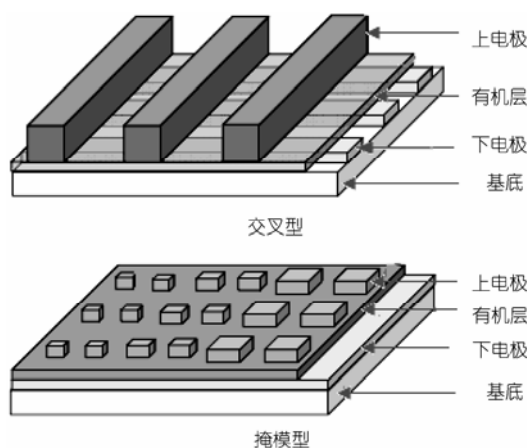


图1 有机电存储器件的结构

评价有机电存储的主要性能参数有电流开关比、读写循环次数、响应时间、维持时间以及存储密度等。电流开关比即On态与Off态时的电流比,信息存储时开关比越高,存储器的误读率越低。读写循环次数即器件的寿命,指器件反复进行读写擦的次数,它是决定一种存储器能否成功开发应用的关键,循环次数越多越好。响应时间直接影响着存储器的读写速度,响应时间越快,读写速度越快。此外存储状态在电场撤除时的维持时间越长越好。另一重要指标是存储密度,指存储介质单位面积上所能存储的二进制信息量,研制超高密度存储器有望验证或打破半导体存储领域的摩尔定律。有机电存储要实现商业

化应用,器件不仅要求在室温下稳定工作,电流开关比高,响应时间应达到纳秒级,寿命和稳定性也必须足够高。

2 有机电双稳态材料与性能

有机电存储材料一般包括有机无机纳米杂化材料、单层全有机材料及有机金属配合物材料。现有薄膜的制备方法大致可分为两类:一类是有机小分子的真空蒸镀法,该方法制备薄膜的表面平整且厚度可控;一类是聚合物的旋转涂膜法、逐层自组合法以及LB(Langmuir Blodgett)膜法等,其中旋转涂膜法由于简单易行应用最为广泛,而后两种方法能在分子水平控制膜的组成和结构,制备薄膜的厚度均匀,在纳米尺度上精确可控。表征存储器性能的工具具有半导体参数分析仪、探针台、原子力显微镜以及扫描隧道显微镜,其中半导体参数分析仪的测试环境通常在室温条件下进行。

2.1 有机无机纳米杂化材料

自四氰基对苯醌二甲烷中引入碳原子簇 C_{60} 实现双稳态现象以来^[9],预示着纳米材料可潜在应用于有机电存储领域,基于各种纳米材料诸如Au-NP^[14-19](NP代表纳米颗粒),ZnO-NP^[20],CdSe-NP^[21], Cu_2O -NP^[22],碳纳米管^[23,24], C_{60} 及其衍生物^[25-27]的有机电存储相继被研究报道(图2)。有机无机纳米杂化薄膜制备的常用方法是将纳米颗粒分散后与聚合物进行共混,然后在电极上旋涂成膜,该方法简单易行应用前景广阔。在制备含碳纳米管(碳管)的杂化材料时,由于碳管溶解性差,通常需要对其表面进行化学修饰来提高它在溶剂或聚合物中的分散性,薄膜中纳米材料的良好分散有利于提高器件的稳定性。

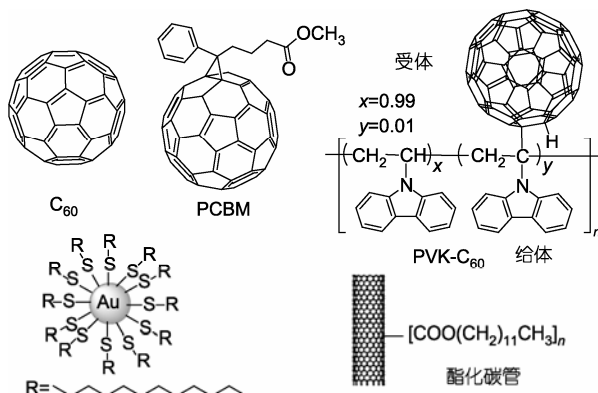


图2 纳米颗粒与酯化碳纳米管

基于杂化材料的器件在外加一定电场时可以通过场致电荷转移 [14,15] 和陷阱填充空间电荷限制电流作用 [18] 实现高低电导态之间的转换, 其中纳米材料是实现电双稳态的关键 [17,18,25]. 杂化材料的双稳态特性与有机材料的组分相关, 在共轭高分子杂化体系中, 正反向电场时可实现高低电导态的可逆转换, 并表现出Flash功能. 低电导态时 $\ln(I)$ 与 $V^{1/2}$ 满足线性关系, 表明此时以热电子发射为主; 高电导态时 $\ln(I/V)$ 与 $V^{1/2}$ 的线性关系满足Poole-Frenkel发射(图3(a)) [17], 这是由于纳米材料充当陷阱具有俘获和释放载流子作用, 抑制了载流子的传输. 在非共轭高分子聚苯乙烯金纳米杂化体系中, 聚苯乙烯较低的电荷迁移率及金纳米的陷阱作用使得低电导态时以缺陷电荷限制电流为主, 高电导态时由于缺陷态被填满而转向空间电荷限制电流(图3(b)) [18]. 此外, 这类器件的存储功能还与纳米材料的浓度有关. 改变薄膜中 C_{60} 的掺杂浓度能实现可读写的擦除或WORM功能 [25]; 不过, 对于碳管杂化材料组成的器件, 其存储功能与碳管含量无关 [24], 但不同聚合物基诸如P3HT [23] 和F12TPN [24] 分别呈现出RAM和WORM功能, 器件的态转变电压(阈值)和电流开关比分别随碳管含量的增加而减小和增大, 最终趋向恒定. 有趣的是阈值约等于碳管功函数与P3HT最低未占据轨道能级的差, 表明场致电荷转移引起双稳态的产生. 碳管一方面需要表面修饰改善分散性, 另一方面表面修饰会破坏完美构形而影响自身的电性能和功函数 [28], 物理包覆及表面活性剂技术虽无结构损伤但会引入新掺杂. 所以探索碳管分散方法及能级调控有可能优化器件的电性能与存储特性.

在场致电荷转移的电存储中, 电导态的改变通过电荷转移实现, 响应时间快, 一般达几十纳秒, 这小于大多全有机材料 [10] 或有机金属络合物材料 [12] 组成器件的响应时间. 此外, 纳米材料的量子局限效应使其内部电子在各方向上运动受到限制, 充当陷阱并俘获载流子, 器件电流在外加电压增大时减小, 表现出负差分电阻特性 [15,25], 这种现象对设计和制备负电阻功能器件具有借鉴意义. 但是, 基于杂化材料的电存储也存在不足, 纳米相与有机相在器件运行中容易产生相分离, 影响器件的长久稳定性.

相比于单层器件, 设计多层器件可以提高电荷注入能力, 增大电流开关比, 降低存储器的误读率. Li等在ZnO-NP聚酰亚胺薄膜两端同时引入一层 30

nm厚的 C_{60} 膜(图4). C_{60} 层降低了载流子的注入势垒, 提高了注入效率, 电流开关比也比引入前提高了两个数量级 [20], 这表明能级匹配有助于改善存储器的性能. 对于有机二极管器件, 实现能级匹配的方式一般有选择合适功函数的电极 [29]、界面修饰以及引入功能层, 这为我们从器件设计角度改进存储器的性能提供了新思路. 除了增大电流开关比, 在功能薄膜两端引入绝缘层诸如聚苯乙烯, 还可以提高器件的稳定性 [30].

值得关注是Yang小组 [15] 报道了一种兼存储和发光的有机多功能器件(图5), 其中碳酸铯、电双稳态聚合物(PS: 8HQ: Au-NP)、聚芴(PF)、聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)分别充当电子注入层、存储层、发光层

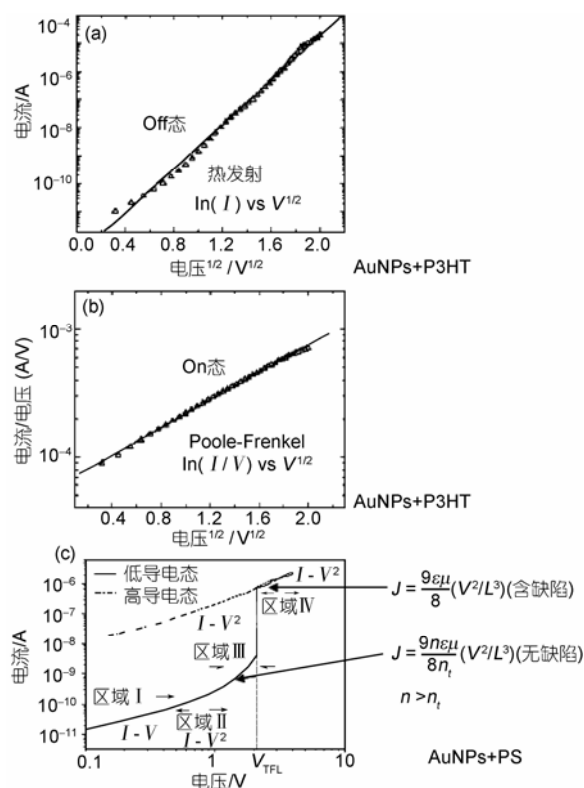


图3 不同聚合物基电存储的电流电压曲线

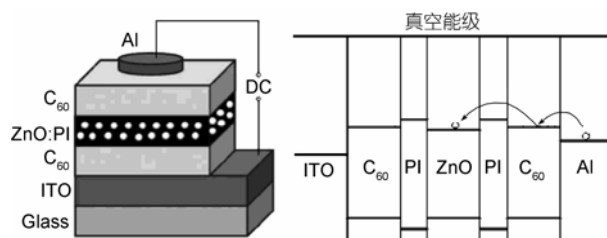


图4 多层电存储器的结构与能级

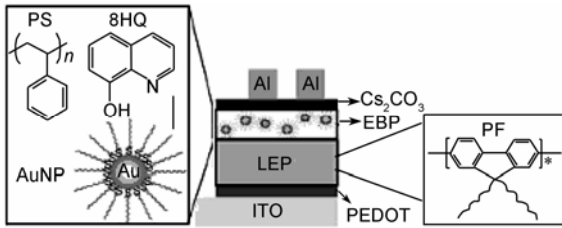


图5 光发射型电存储的结构及其材料组成的化学结构

以及空穴注入层, 8HQ和Au-NP分别作为电子给体和受体. 给体与受体之间在电场作用下发生电荷转移, 实现电导态的转变. 同时, 电子和空穴注入到聚芴后发生复合发光. 此外, 他们通过在存储层中分别掺杂电子传输材料与空穴传输材料, 发现双稳态现象在掺杂电子传输材料时消失, 而掺杂空穴传输材料时维持不变, 表明了电导转变中电子起主导作用. 所以电子注入能力的高低影响电流开关比, 选择功函数低的阴极有利于实现电双稳态^[29]. 对于一些p型存储材料, 预期通过选择合适的金属阳极、界面修饰以及引入功能传输层可以提高载流子的注入能力, 优化存储器的误读率.

2.2 有机/聚合物材料

电子器件的集成化与便携式发展使得结构简单质轻的单层全有机存储器的研究成为一大热点. 在单层有机器件中, 高扩散系数的铝铜电极在蒸镀时容易扩散到有机层中, 在电场作用下通过丝状电导或金属化的形成与溶解实现电导态的转变^[31~34]. 基于丝状电导的电存储具有大的电流开关比, 其值高达 $10^7 \sim 10^9$. 金属颗粒或离子扩散浓度受电场强弱控

制的特点使得器件具有Flash功能. 另外, 相对于场致电荷转移及电荷俘获释放型器件, 基于丝状电导器件的热稳定性更好信息存储更长, 室温条件下维持时间长达几个月, 110°C 时也达几个小时. 不足之处是金属颗粒或离子在有机层内扩散速率较低, 使得丝状电导的形成和溶解较慢, 态转换时间较长, 一般为毫秒量级, 不利于信息的快速存储与擦除. 所以, 选择具有离子扩散速率高的有机材料有望提高器件的态响应时间. 同时这类器件也存在再现性差的问题^[33], 不过在有机层与电极之间引入一层 Al_2O_3 可以提高器件的可靠性^[35,36], 这为有机电存储走向实际应用迈出了重要一步.

考虑到电子受体在杂化材料实现双稳态时的重要作用, 以及杂化材料中存在的相分离引起稳定性差的缺点, 预计设计含电子给体受体(D-A)的有机分子即能实现双稳态也能避免相分离. 基于这种理念设计合成了一系列存储材料诸如共轭类 PFO_xP_y ^[13]、聚酰亚胺类TPS-PI^[37]以及小分子BDOYM^[38]和TDMEE^[39](图6). 电场作用时, D-A之间会产生电荷的推拉, 通过受体在电荷传输中俘获和释放作用, 分别实现了DRAM、WORM以及Flash功能(图7). 相对于多数D-A体系的分子内电荷转移, TDMEE分子在热沉积过程中通过 π 堆积形成给体与受体反向平行排列的有序晶态薄膜, 其电导态的转变源于电场诱导分子间的电荷转移. 重要的是该薄膜的存储单元可小至2.1 nm, 对应存储密度达 10^{13} bits/ cm^2 , 这与交叉型碳管存储器相媲美, 预示其在超高密度信息存储中有潜在应用^[40]. 此外, 含亲电子性和亲质子性

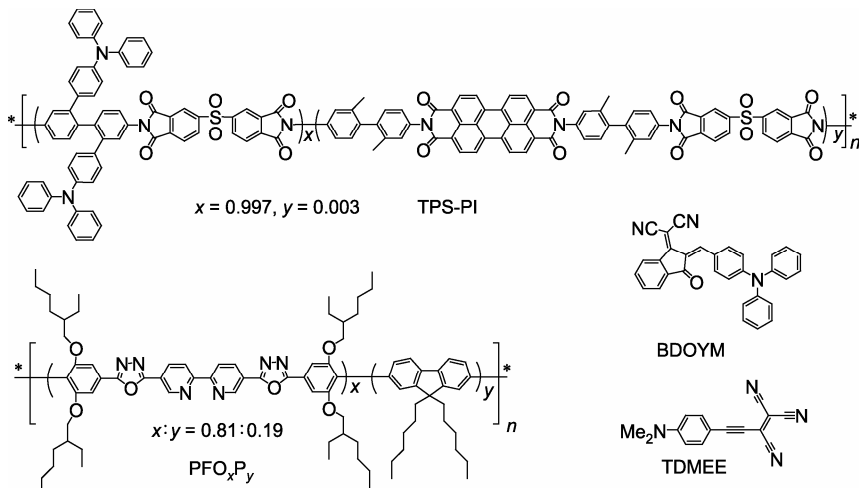


图6 D-A分子的化学结构

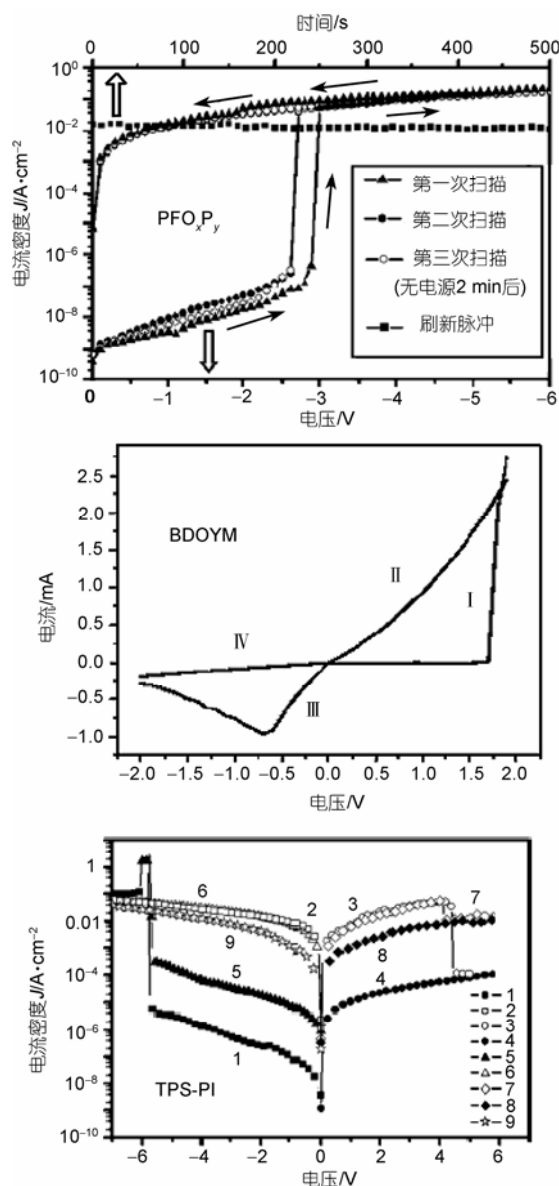


图 7 D-A 系电存储的电流电压曲线

基团的共轭聚合物也可通过俘获与释放实现信息的写入与擦除功能,器件的电流开关比受最大外加电场影响具有可调制性^[41].

自索烃分子的电双稳态现象被报道以来^[7],相继发现轮烷分子(Rotaxane)^[42-44](图 8(a))与四碘四氯荧光素^[45](8(b))也可通过分子内基团移动或旋转引起材料电导态转变,实现 ROM、RAM 以及 Flash 功能.其中轮烷分子的存储功能受移动基 CBPQT⁺ 与 DNP 之间的间隔基团影响,柔性烷基时,写入信息不可擦除;刚性环己基时信息可反复擦除,因为刚性基减弱了分子间的强相互作用,使得 CBPQT⁺ 移动时更容易.

轮烷分子不仅存储单元小,约 3~4 nm,响应速度也达到纳秒级,在超高密度快响应信息存储中前景光明.对于有机半导体, π - π 堆积与 π 共轭是形成载流子传输通道的两个主要方式,堆积与共轭程度越高,迁移率越大^[46].作为一种超分子有机半导体,聚乙烯咔唑(PVK)的传输能力主要归因于分子内的 π - π 堆积,预计改变堆积取向度可以调节材料的电导率.基于这种思想,黄维课题组通过引入非平面位阻基团 9-苯基芴(PFM)改变 PVK 中的 π - π 堆积(图 8(c)),达到调制分子电导率的目的^[47].相对于纯 PVK 器件的单导电态, PVK-PF 器件具有可读写的擦除功能及非易失性,表现出良好的闪存特性,而含柔性间隔基的 PVK 衍生物表现出 WORM 或易失性^[48,49].与柔性间隔基相比,刚性位阻基团 PFM 延长了 On 态的维持时间;与含 D-A 的 PVK 衍生物相比^[12,27], PVK-PF 的写入和擦除电压更低.由于全有机体系中不涉及金属掺杂,成膜简单且质量高,器件的稳定性好,具有较高的循环次数.

2.3 有机金属配合物材料

基于 D-A 分子的设计思想, Ling 等设计合成了一系列具有电双稳态功能的有机金属配合物诸如 PKEu^[12], PCzOxEu^[50], PF6Eu^[51] 以及 PF8Eu^[52] 等(图 9),其中铕配合物充当受体.在非共轭高分子 PKEu 和 PCzOxEu 中,电流电压曲线受给体受体形成电荷转移络合物的氧化还原势垒影响,势垒较高时表现为 On 态转向 Off 态;络合物在反向电场下解离,导电态可恢复到初始态,表现出 Flash 功能.与此同时,器件的性能还与配合物分子内给体与受体的比例相关,随着受体比例提高,响应时间缩减,电流开关比增大,On 态维持时间延长^[50].在共轭高分子 PF6Eu 和 PF8Eu 中,电荷传输与主链上陷阱深度有关,深和浅时分别表现出非易失性或易失性.注意含二茂铁的共轭聚合物 PFT2-Fc 通过铁的氧化还原来实现双稳态,它不仅具有非易失性,相比于铕配合物还具有低阈值的突出优点,最低值为 1.4 V^[53].另外,有机电子在柔性器件方面优势明显, Ling 等基于共轭高分子 P6FBEu 开发了一种柔性 WORM 型存储器,柔性电极和顶电极分别为导电聚吡咯和金^[54],它在电子标签等领域有着潜在的应用价值.不足之处在于聚吡咯的面阻比较大,开关的阈值较高.对于有机金属配合物存储器件,电流开关比一般为 10^2 至 10^4 ,读写循环次数高达百万次以上.

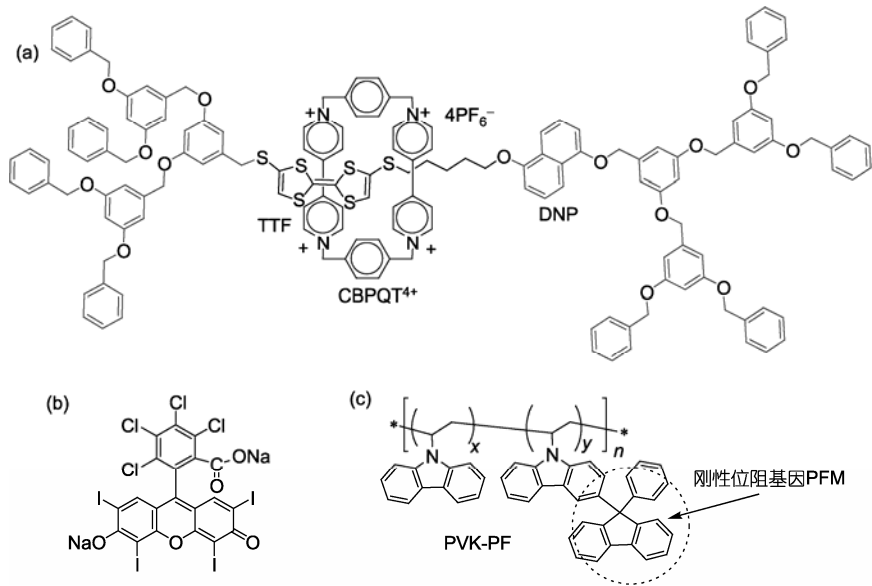


图8 构象转变材料的化学结构

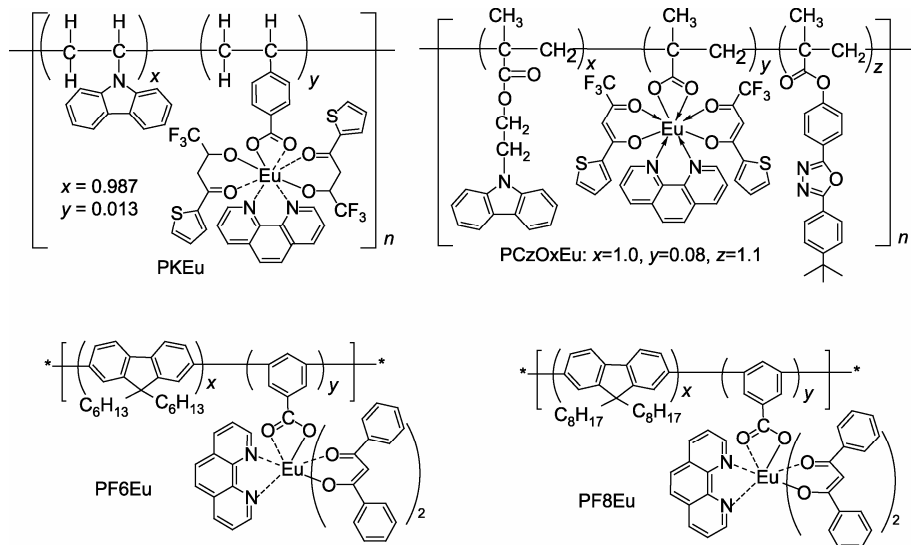


图9 有机金属配合物的化学结构

金属有机络合物MTCNQ($M=\text{Cu}, \text{Al}$)在电场作用下也具有电阻转变效应,其组成二极管具有电双稳态特性^[55~57]。但是这种薄膜比较疏松,夹心层间容易漏电,器件可重复性较差,结构为 $\text{Cu}/\text{CuTCNQ}/\text{Al}$ 器件的读写擦循环次数一般不高于100次^[58,59]。当用金电极取代铜电极时,循环次数可提高到几千次^[60]。为了探明器件的双稳态作用机制,他们在无氧和有氧环境中制备了结构均为 $\text{Cu}/\text{CuTCNQ}/\text{Al}$ 的两组器件^[61]。发现氧化处理过的器件具有双稳态现象,无氧时该现象消失,表明有机层与电极界面的氧化层是实

现双稳态的关键,并引入丝状电导机制模型解释。最近有人在 $\text{Cu}-\text{Pc}$ 薄膜与 Cu 电极之间引入 Cu_2S 层,用其充当丝状电导形成的金属离子源,发现阈值由引入前的5.5 V降低到0.8 V,电流开关比从 $10^4\sim 10^5$ 增大到 10^7 ,且寿命也非常长,可以反复操作10万次^[62]。另外,金属有机配合物还可与纳米线场效应管组合实现多阶存储^[63],配合物充当传统场效应存储器的氧化物绝缘层。通过改变写入电压控制被氧化的配合物的数量,实现电导态的多阶调制。与传统二阶场效应管型存储器相比,该技术简化了制备工艺,减小

了器件尺寸,提高了单元存储密度.

3 机电存储器件的作用机制

在有机机电存储性能研究取得长足进步的同时,关于双稳态作用机理的探索也开展了大量工作,目前主要归纳为有场致电荷转移机制、丝状电导机制、构象转变与相变机制、载流子俘获释放机制以及氧化还原机制.此外,外电场作用下有机薄膜内相分离^[64]及电极与薄膜界面的偶极子作用^[65]也可以实现电学双稳态现象.

3.1 场致电荷转移机制

在有机无机纳米杂化及D-A体系中,受体的强吸电子能力易引起场致电荷转移,实现电导态转变.对于聚苯胺金纳米复合材料^[14,16],低场强下D-A间不能形成电荷转移,表现为低导电态,当场强达到一定值时,亚胺中氮的电子将获得足够高的能量,克服两相间的界面能垒,产生电荷转移.聚苯胺失去电子呈现正电性,金纳米得到电子呈现负电性.施加电压前后材料的X射线光电子谱^[14]和Raman光谱^[16]证实了上述电荷转移过程(图10),亚胺中氮的内层电子结合能在失去电子后增大,而金纳米的内层电子结合能在得到电子后减小.作为导电类共轭聚合物,聚苯胺失去电子的过程相当于自身被氧化,使得电导率增大^[66],宏观上表现为低导电态转向高导电态.当电场撤除后,纳米材料的量子局限效应阻止了俘获电子与空穴的复合,实现电荷的存储效应.但是当外加反向电场时,电子通过反向隧穿作用释放,高导电态再次恢复到低导电态.

3.2 丝状电导机制

在电极为活泼金属、活性层为全有机或金属配合物CuTCNQ器件中,通过外加电场变化控制薄膜内金属颗粒或离子的扩散,在有机层或界面氧化层中

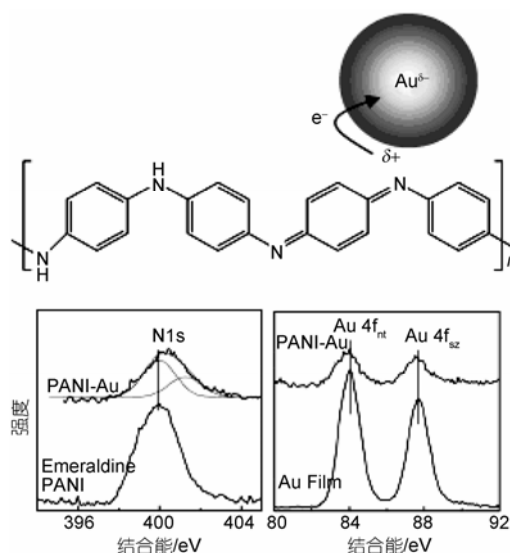


图10 聚苯胺金纳米颗粒间的电荷转移及其XPS光谱

形成与溶解电导丝,实现电导态的转变.对于部分单层有机存储器件诸如Al/P3HT/Cu^[33,34],铜电极在正向电场时被氧化成铜离子,扩散到薄膜高分子中的硫原子处,铜离子在反向电压时又被还原成铜原子,形成金属丝,达到高低电阻态之间的转换.金属丝在二次正向电压作用时溶解,重新恢复至低导电态,实现高低电导态的可逆转换(图11).高导电态时电阻与温度满足正向线性关系,印证了丝状电导机制的合理性.通常,金属颗粒在有机薄膜中的扩散密度与其自身的沉积速率成反比关系,速率慢时扩散密度大^[67].此外,扩散密度的均匀性与薄膜厚度有关,一定厚度范围内扩散密度呈现均匀分布,超过该范围时扩散密度将随厚度的增加呈指数下降^[68].也有人认为热镀铜电极时扩散到有机层中的金属颗粒浓度低,外加电压时部分铜被氧化为铜离子,并在电场作用下扩散到有机层中,离子扩散浓度与外加电压大小有关,不同浓度的铜离子致使有机层呈现金属化

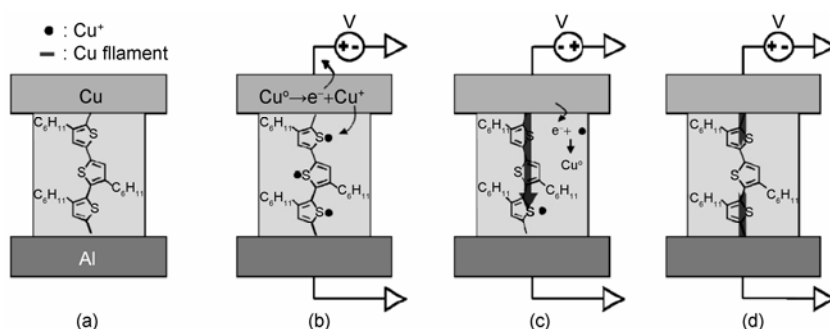
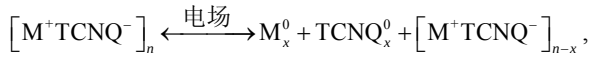


图11 聚合物中丝状电导的形成过程

(a) 器件结构; (b) 离子化及其漂移过程; (c) 丝状电导形成; (d) 丝状电导溶解

与去金属化^[32], 宏观上表现为双稳态现象。

金属配合物实现双稳态的作用机制解释各异, 早期认为金属配合物在电场下发生可逆反应^[69]:



其中左边和右边分别对应Off态与On态, Raman光谱证实了高导电态时中性TCNQ的存在。由于器件的开关阈值与CuTCNQ层厚度无关, 只与CuTCNQ和Al界面形成的Al₂O₃有关^[56,57], 故有人认为Al₂O₃层是实现双稳态的关键。最近, 一种丝状电导模型(图12)较好地诠释了上述现象。器件中Cu⁺TCNQ⁻盐充当Cu⁺阳离子源, 其在电场作用下向负电极迁移, 穿过多孔氧化物绝缘层, 最终在负电极表面还原为金属铜, 并在氧化层中形成电导丝, 器件由低导电态转向高导电态。外加反向电场时, 金属铜被氧化为Cu⁺离子, 电导丝溶解, 低电阻态又回到高电阻态^[61]。所以, 对于MTCNQ二极管, 选择氧化活性强的金属电极有利于实现电双稳态功能。

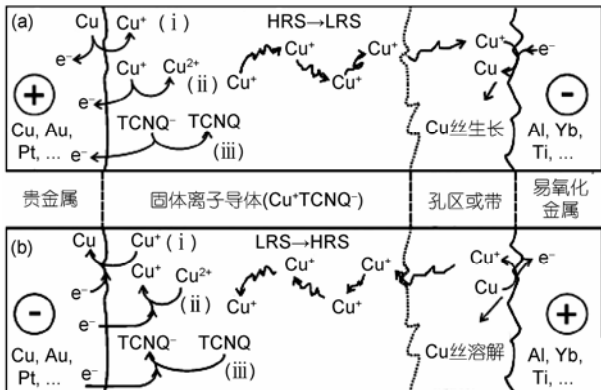


图12 金属配合物的双稳态转换机制

3.3 构象转变与相变机制

部分有机分子在电场作用下发生构象转变, 即结构具有双稳态(图13), 致使电性能发生变化。分子构象转变方式之一是拓扑学异构, 例如索烃分子内的联索环^[7]在氧化还原作用下通过带电基团之间的同性排斥异性吸引发生旋转, 还原态时势垒较小, 电子可越过势垒发生共振隧道效应而导电; 氧化态时势垒较大, 无共振隧穿而表现出高阻, 实现开关功能。类似现象有CBPQT⁺基团在TTF与DNP之间移动引起了Rotaxane分子的电双稳态现象, Raman光谱发现电场作用前DNP中C=C振动峰在电场作用后消失, 这可能是CBPQT⁺抑制了的C=C振动, 证实了上述移

动的发生^[43,44]。另一方式是顺反异构, 通过调控有机半导体中的 π - π 堆积调节导电通道。PVK中咪唑基在有无电场时均易形成 π - π 堆积结构, 电荷在堆积面间跳跃, 形成导电通道, 故无电态转变。在PVK-PFM中^[47], 无电场时位阻基增大了咪唑基排列的无序度, 堆积结构形成的导电通道减少, 载流子传输能力降低, 呈现低导电态; 一定电场时, 带电咪唑基通过吸引临近咪唑基而形成面面堆积, 结构由无序趋向有序, 器件由低导电态转向高导电态, 这类似于非共轭高分子PCz的转变机制^[48]。撤除电场时堆积结构周围因含有刚性PFM基, 其空间位阻效应抑制了结构重新无序, 延长了存储态的保存时间。反向电场时, 电极与有机半导体间产生的焦耳热使有序结构重新无序, 导电态回到初始态^[12]。但是在柔性间隔基PVK衍生物中, 导电通道在反向电场作用时不能恢复到初始态, 无信息擦除功能^[46]。相对于柔性间隔基PVK衍生物, 刚性苯间隔基PVK衍生物的器件不仅无信息擦除功能, 咪唑的 π - π 堆积结构在除去电场后分离而表现出易失性^[49]。

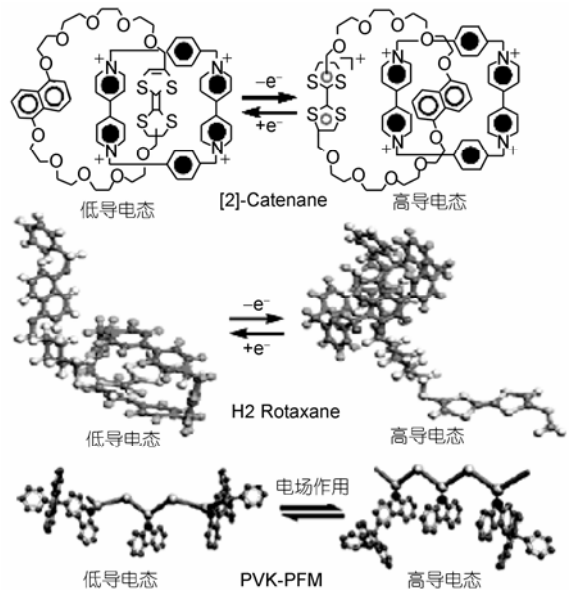


图13 [2]-索烃、H2 Rotaxane与PVK-PFM分子的构象转变

构象转变分子在形成面面堆积结构时, 伴随着材料内局部区域分子的有序排列, 形成局部晶态结构, 表现出一定的相变特性, 此时也可近似认为相变机制引起电双稳态。例如在刚性苯间隔基PVK衍生物中, 透射电子显微镜(TEM)成像显示薄膜在电场作

用前后由无序结构转变为多晶结构^[49]。高鸿钧等^[70]也通过TEM与电子衍射分析证实了全有机薄膜里相变引起电导态转变特性。NBMN/p-DAB复合薄膜在施加电压脉冲前后结构由晶态转变为无序非晶态(图14), 薄膜由低电导态转向高电导态。

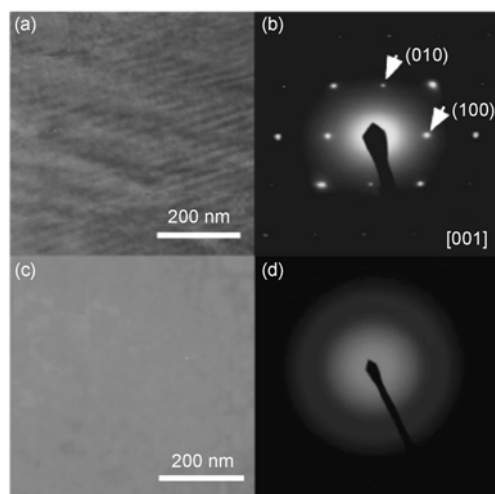


图 14 NBMN/p-DAB 薄膜的结构表征

加电压前 TEM(a)和电子衍射分析(b); 加电压后 TEM(c)和电子衍射分析(d)

3.4 载流子俘获释放机制

在含有D-A的共轭高分子 PFO_xP_y ^[13]和 PF6Eu ^[50]薄膜中, 电双稳态现象源于受体俘获与释放载流子作用(图15)。共轭体系中载流子沿着共轭分子链迁移形成导电通道, 受体因具有较强的吸电子能力而充当电荷陷阱, 阻碍了载流子传输。 PFO_xP_y 与 PF6Eu 均为p型材料, 主传输载流子为空穴, 施加电压时空穴从阳极注入到薄膜中, 陷阱俘获的电荷致使空间电荷积聚, 导致内电场重新分布, 器件电流由欧姆型电流转向空间电荷限制电流。当一定电压时, 陷阱被载流子完全填充, 同时阴极也注入电子, 材料内载流子浓度急剧增加, 低导电态转向高导电态。由于 PFO_xP_y 中电荷陷阱较浅, 大约 0.6 eV, 俘获的载流子容易被释放, 其器件呈DRAM功能。但是 PF6Eu 中的电荷陷阱较深, 约为 2.0 eV, 俘获的电荷很难被释放, 故表现出WORM功能。

可见, 共轭有机半导体中电荷陷阱深度影响其存储功能。若视每个电子受体为一维有限深陷阱, 阱内电子态密度受阱深与外加电场共同影响。如果发生态转换时电子能量小于势阱深度, 载流子只能在阱内运动, 表现出 WORM 功能, 反之势阱内载流子

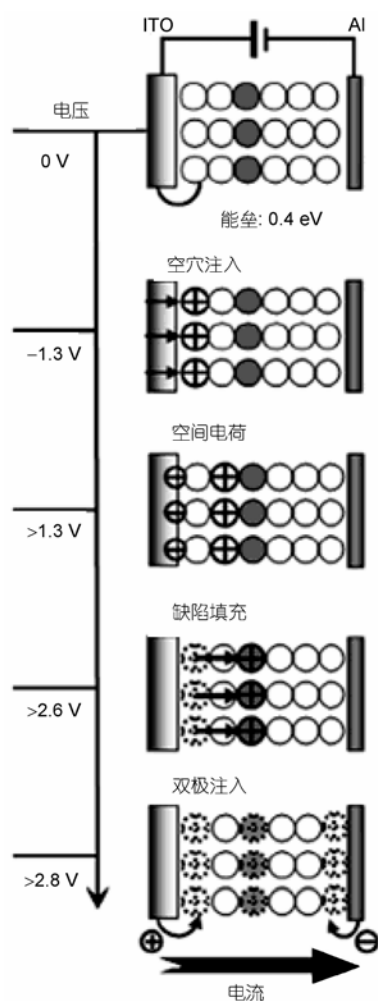


图 15 PFO_xP_y 中载流子俘获释放机制

被拉出而表现出DRAM或Flash功能。此外, 考虑到阱与阱之间的势垒宽度小到一定程度时, 阱与阱之间的能量状态会相互耦合, 影响电子态的分布, 表明分子链上给体与受体的分布也会影响器件性能^[50]。所以, 通过设计有机半导体材料的分子结构、选择合适的电极及界面修饰均可以调节存储器的功能与性能。

3.5 氧化还原机制

有机金属配合物也可通过氧化还原机制实现双稳态^[12,53]。稀土铈配合物 PKEu 的载流子传输方式与 PVK 相似, 载流子不能沿着饱和的非共轭主链传输, 只能通过咪唑基之间的跳跃实现^[71]。正向电场时, 铝电极界面处的咪唑基首先失去电子被氧化, 产生的空穴在电场作用下向临近的咪唑基传输。相邻咪唑之间易形成 π - π 堆积, 局部电子云发生离域, 并扩

展到更大区域^[72]。当电压进一步增大时,被还原的铈配合物与被氧化的咪唑基团形成电荷转移络合物,因为其氧化还原电势较高(约 2.8 V)而呈现绝缘性,高导电态转向低导电态。通常络合物的氧化还原电势介于-0.25~0.25 V之间时具有高导电性^[73],此时器件是单导电态。此后,铈配合物的空间位阻作用使得络合物稳定性降低,反向电场时,薄膜内空穴又回到界面处与电子发生复合,致使咪唑基团与铈配合物解离并恢复到初始态,实现双稳态的可逆转换(图 16)^[12]。

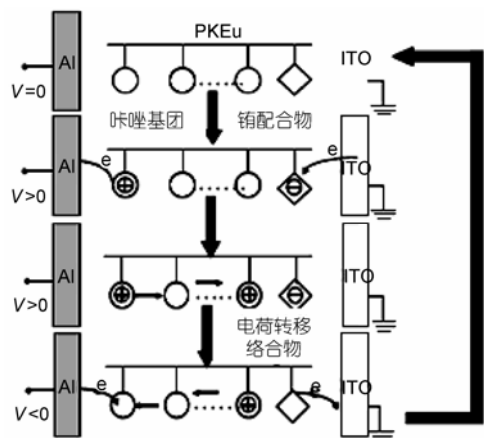


图 16 PKEu 存储器的氧化、还原及载流子迁移过程

在有机半导体 PFT2-Fc 中(图 17)^[53],聚芴及噻吩基团具有较高的载流子迁移率,载流子沿其共轭主链传输。在反向电场作用下,主链上的二茂铁会失去电子被氧化为三价铁,这相当薄膜由原位二茂铁掺杂转为三价铁掺杂。因为在含二茂铁的有机薄膜中,氧化二茂铁会引起薄膜导电性的提高^[74],所以 PFT2-Fc 薄膜由低导电态转向高导电态。此外,被氧化的二茂铁具有良好的稳定性,除去外加电场后,其氧化态保持不变,表现出非易失性。当施加正向电场时,三价铁被还原为二茂铁,相当薄膜由原位三价铁掺杂转为二茂铁掺杂器件,器件由高导电态变为低导电态,实现 Flash 功能。

4 总结与展望

有机电存储作为一种新型存储技术,与传统无机材料存储器相比,具有存储密度高、响应时间快、制备工艺简单、形态容易控制、低功耗以及低成本等优

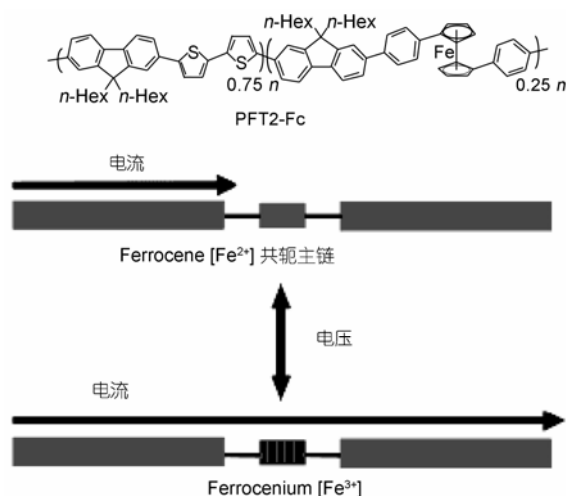


图 17 PFT2-Fc 的化学结构及其氧化还原机制

点,在信息存储和逻辑电路等领域有着诱人的应用前景。一般地,实现电双稳态的材料主要归纳为三类,即有机无机纳米杂化材料、全有机材料和有机金属配合物材料,基于有机电双稳态材料器件可以实现 DRAM, WORM 以及 Flash 等功能。研究者对于有机电存储的作用机制解释各异,主要有场致电荷转移机制、丝状电导机制、构象转变与相变机制、载流子俘获释放机制和氧化还原机制。

目前有机电存储器的读写擦循环能力、热稳定性、电流开关比以及状态维持时间等性能指标达到实际应用还有一定距离。因此,对于以下问题仍然值得研究和探索:(1)设计和合成热稳定性高并具有优异电双稳态或多阶存储特性的有机材料,一般以含有电子给体和受体以及基于构象变化的小分子或高分子为主导设计;(2)进一步探明有机电存储器件作用机制,包括电极功函数、有机半导体能级轨道以及制备工艺对器件存储特性的影响;(3)设计和制备新型结构功能器件,诸如类似于传统硅基存储器的有机场效应管型存储器,结构与功能双重集成的发光型存储器,高性能透明柔性器件;(4)从器件设计角度实现对器件性能的调控,努力达到基于任意一种有机材料均可实现 DRAM, WORM 以及 Flash 功能,丰富和突显有机电存储的技术优势和成本优势;(5)从材料、物理机制以及器件结构设计多阶电存储是该领域长期追求的目标。

参考文献

- 1 Ishiware H, Okuyama M. A survey of circuit innovations in ferroelectric random-access memories. *Proc IEEE*, 2000, 88: 667—689[DOI]
- 2 Johnson M, Bennett B, Yang M. Hybrid ferromagnetic semiconductor nonvolatile gate. *IEEE Trans Magn*, 1998, 34: 1054—1059[DOI]
- 3 Collier C P, Wong E W, Belohradsky M, et al. Electrically configurable molecular-based logic gates. *Science*, 1999, 285: 391—394[DOI]
- 4 Lai S. Current status of the phase change memory and its future. *Proc IEEE Int Electron Devices Meeting*. 2003, 1—4
- 5 Zhu Y, Zhao D T, Li R G, et al. Self-aligned TiSi_2/Si heteronanocrystal nonvolatile memory. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 103507[DOI]
- 6 Rueckes T, Kim K, Joselevich E, et al. Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing. *Science*, 2000, 289: 94—97[DOI]
- 7 Collier C P, Mattersteig G, Wong E W, et al. A [2]catenane-based solid state electronically reconfigurable switch. *Science*, 2000, 289: 1172—1175[DOI]
- 8 Ma D G, Aguiar M, Freire J A, et al. Organic reversible switching devices for memory application. *Adv Mater*, 2000, 12: 1063—1066[DOI]
- 9 Gao H J, Xue Z Q, Wang K Z, et al. Ionized-cluster-beam deposition and electrical bistability of C60-tetracyanoquinodimethane thin films. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 2192—2194[DOI]
- 10 Möller S, Perlov C, Jackson W, et al. A polymer/semiconductor write-once-read-many times memory. *Nature*, 2003, 426: 166—169[DOI]
- 11 Ling Q D, Chang F C, Song Y, et al. Synthesis and dynamic random access memory behavior of a functional polyimide. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8732—8733[DOI]
- 12 Ling Q D, Song Y, Ding S J, et al. Non-volatile polymer memory device based on a novel copolymer of N-vinylcarbazole and Eu-complexed vinylbenzoate. *Adv Mater*, 2005, 17: 455—459[DOI]
- 13 Ling Q D, Song Y, Lim S L, et al. A dynamic random access memory based on a conjugated copolymer containing electron-donor and -acceptor moieties. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 18: 2947—2951[DOI]
- 14 Tseng R J, Huang J, Ouyang J Y, et al. Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle nonvolatile memory. *Nano Lett*, 2005, 5: 1077—1080[DOI]
- 15 Tseng R J, Ouyang J Y, Chu C W, et al. Nanoparticle-induced negative differential resistance and memory effect in polymer bistable light-emitting device. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 123506[DOI]
- 16 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[DOI]
- 17 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[DOI]
- 18 Lin H T, Pei Z, Chan Y J. Carrier transport mechanism in a nanoparticle-incorporated organic bistable memory device. *IEEE Electron Device Lett*, 2007, 28: 569—571[DOI]
- 19 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[DOI]
- 20 Li F S, Kim T W, Dong W G, et al. Formation and electrical bistability properties of ZnO nanoparticles embedded in polyimide nanocomposites sandwiched between two C60 layers. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 011906[DOI]
- 21 Mohanta K, Majee S K, Batabyal S K, et al. Electrical bistability in electrostatic assemblies of CdSe nanoparticles. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 18231—18235[DOI]
- 22 Jung J H, Kim J H, Kim T W, et al. Nonvolatile organic bistable devices fabricated utilizing Cu_2O nanocrystals embedded in a polyimide layer. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 122110[DOI]
- 23 Pradhan B, Batabyal S K, Pal A J. Electrical bistability and memory phenomenon in carbon nanotube-conjugated polymer matrices. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8274—8277[DOI]
- 24 Liu G, Ling Q D, Kang E T, et al. Bistable electrical switching and write-once read-many-times memory effect in a donor-acceptor containing polyfluorene derivative and its carbon nanotube composites. *J Appl Phys*, 2007, 102: 024502[DOI]
- 25 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[DOI]
- 26 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[DOI]
- 27 Ling Q D, Lim S L, Song Y, et al. Nonvolatile polymer memory device based on bistable electrical switching in a thin film of poly(N-vinylcarbazole) with covalently bonded C60. *Langmuir*, 2007, 23: 312—319[DOI]
- 28 Ago H, Kugler T, Cacialli F, et al. Work function of purified and oxidized carbon nanotubes. *Synth Met*, 1999, 103: 2494—2495[DOI]
- 29 Mahapatro A K, Agrawal R, Ghosh S, et al. Electric-field-induced conductance transition in 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq_3). *J Appl Phys*, 2004, 96: 3583—3585[DOI]
- 30 Kanwal A, Chhowalla M. Stable, three layered organic memory devices from C60 molecules and insulating polymers. *Appl Phys Lett*,

- 2006, 89: 203103^[DOI]
- 31 Tondelier D, Lmimouni K, Vuillaume D, et al. Metal/organic/metal bistable memory device. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5763—5765^[DOI]
- 32 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^[DOI]
- 33 Joo W J, Choi T L, Lee J, et al. Metal filament growth in electrically conductive polymers for nonvolatile memory application. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 23812—23816^[DOI]
- 34 Joo W J, Choi T L, Lee K H, et al. Study on threshold behavior of operation voltage in metal filament-based polymer memory. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 7756—7760^[DOI]
- 35 Verbakel F, Meskers S C J, Janssen R A J, et al. Reproducible resistive switching in nonvolatile organic memories. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 192103^[DOI]
- 36 Guo P, Dong Y W, Ji X, et al. Nonvolatile multilevel conductance and memory effect in molecule-based devices. *IEEE Electron Device Lett*, 2007, 28: 572^[DOI]
- 37 Ling Q D, Liaw D J, Teo E Y H, et al. Polymer memories: Bistable electrical switching and device performance. *Polymer*, 2007, 48: 5182—5201^[DOI]
- 38 Shang Y L, Wen Y Q, Li S L, et al. A triphenylamine-containing donor-acceptor molecule for stable, reversible, ultrahigh density data storage. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 11674—11675^[DOI]
- 39 Jiang G Y, Michinobu T, Yuan W F, et al. Crystalline thin film of a donor-substituted cyanoethynylethene for nanoscale data recording through intermolecular charge-transfer interactions. *Adv Mater*, 2005, 17: 2170—2173^[DOI]
- 40 姜桂元, 温永强, 吴惠萌, 等. 超高密度电学信息存储研究进展. *物理*, 2006, 35: 773—778
- 41 Hong S H, Kim O, Choi S, et al. Bipolar resistive switching in a single layer memory device based on a conjugated copolymer. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 093517^[DOI]
- 42 Feng M, Guo X F, Lin X, et al. Stable, reproducible nanorecording on rotaxane thin films. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 15338—15339^[DOI]
- 43 Feng M, Gao L, Deng Z T, et al. Reversible, erasable, and rewritable nanorecording on an H2 rotaxane thin film. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 2204—2205^[DOI]
- 44 Feng M, Gao L, Du S X, et al. Observation of structural and conductance transition of rotaxane molecules at a submolecular scale. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 770—776^[DOI]
- 45 Bandyopadhyay A, Pal A J. Large conductive switching and memory effects in organic molecules for data-storage applications. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 1215—1217^[DOI]
- 46 Coropceanu V, Cornil J, Silva D, et al. Charge transport in organic semiconductors. *Chem Rev*, 2007, 107: 926—952^[DOI]
- 47 Xie L H, Ling Q D, Hou X Y, et al. An effective friedel-crafts postfunctionalization of poly(N-vinylcarbazole) to tune carrier transportation of supramolecular organic semiconductors based on π -stacked polymers for nonvolatile flash memory cell. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2120—2121^[DOI]
- 48 Teo E Y H, Ling Q D, Song Y, et al. Non-volatile WORM memory device based on an acrylate polymer with electron donating carbazole pendant groups. *Organic Electronics*, 2006, 7: 173—180^[DOI]
- 49 Lim S L, Ling Q D, Teo E Y H, et al. Conformation-induced electrical bistability in non-conjugated polymers with pendant carbazole moieties. *Chem Mater*, 2007, 19: 5148—5157^[DOI]
- 50 Ling Q D, Wang W, Song Y, et al. Bistable electrical switching and memory effects in a thin film of copolymer containing electron donor-acceptor moieties and europium complexes. *J Phys Chem B*, 2006, 23995—24001^[DOI]
- 51 Ling Q D, Song Y, Teo E Y H, et al. WORM-type memory device based on a conjugated copolymer containing europium complex in the main chain. *Electronchem Solid-State Lett*, 2006, 9: 268—271^[DOI]
- 52 Song Y, Ling Q D, Zhu E T, et al. Memory performance of a thin-film device based on a conjugated copolymer containing fluorene and chelated europium complex. *IEEE Electron Device Lett*, 2006, 27: 154—156^[DOI]
- 53 Choi T L, Lee K H, Joo W J, et al. Synthesis and nonvolatile memory behavior of redox-active conjugated polymer-containing ferrocene. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9842—9843^[DOI]
- 54 Li L, Ling Q D, Lim S L, et al. A flexible polymer memory device. *Org Electron*, 2007, 8: 401—406^[DOI]
- 55 Potember R S, Poehler T O, Cowan D O, et al. Electrical switching and memory phenomena in Cu-TCNQ thin films. *Appl Phys Lett*, 1979, 34: 405—407^[DOI]
- 56 Oyamada T, Hanaka 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^[DOI]
- 57 Kever T, Böttger U, Schindler C, et al. On the origin of bistable resistive switching in metal organic charge transfer complex memory cells. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 083506—083508^[DOI]
- 58 Müller R, Genoe J, Heremans P. Nonvolatile Cu/CuTCNQ/Al memory prepared by current controlled oxidation of a Cu anode in LiTCNQ saturated acetonitrile. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 242105^[DOI]

- 59 Müller R, Jonge S D, Myny K, et al. Organic CuTCNQ integrated in complementary metal oxide semiconductor copper back end-of-line for nonvolatile memories. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 223501 [\[DOI\]](#)
- 60 Müller R, Naulaerts R, Billen J, et al. CuTCNQ resistive nonvolatile memories with a noble metal bottom electrode. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 063503 [\[DOI\]](#)
- 61 Billen J, Steudel S, Müller R, et al. A comprehensive model for bipolar electrical switching of CuTCNQ memories. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 263507 [\[DOI\]](#)
- 62 Chen L, Xia Y D, Liang X F, et al. Nonvolatile memory devices with Cu₂S and Cu-Pc bilayered films. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 073511 [\[DOI\]](#)
- 63 Li C, Fan W, Lei B, et al. Multilevel memory based on molecular devices. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1949—1951 [\[DOI\]](#)
- 64 Xu X, Register R A, Forrest S R, et al. Mechanism for current-induced conductivity changes in a conducting polymer. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 142109 [\[DOI\]](#)
- 65 Lin J, Ma D G. The morphology control of pentacene for write-once-read-many-times memory devices. *J Appl Phys*, 2008, 103: 024507 [\[DOI\]](#)
- 66 Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J Chem Soc Chem Commun*, 1977, 578—580
- 67 Dürr A C, Schreiber F, Kelsch M, et al. Morphology and interdiffusion behavior of evaporated metal films on crystalline diindenoperylene thin films. *J Appl Phys*, 2003, 93: 5201—5209 [\[DOI\]](#)
- 68 Parthasarathy G, Shen C, Kahn A, et al. Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials. *J Appl Phys*, 2001, 89: 4986—4992 [\[DOI\]](#)
- 69 Kamitsos E, Tzini C, Risen W M. Raman study of the mechanism of electrical switching in CuTCNQ film. *Solid State Commun*, 1982, 42: 561—565 [\[DOI\]](#)
- 70 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 [\[DOI\]](#)
- 71 Safoula G, Napo K, Bernede J C, et al. Electrical conductivity of halogen doped poly(N-vinylcarbazole) thin film. *Eur Polym J*, 2001, 37: 843—849 [\[DOI\]](#)
- 72 Vandendriessche J, Palmans P, Toppet S, et al. Configurational and conformational aspects in the excimer formation of bis(carbazoles). *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 8057—8064 [\[DOI\]](#)
- 73 Zhu D B, Zhang B, Qin W. Organic conductor and superconductor. In: Zhu D B, Wang F S, ed. *Organic Solid*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1999. 48—88
- 74 Cyr P W, Tzolov M, Manners I, et al. Photooxidation and photoconductivity of polyferrocenylsilane thin films. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 915—921 [\[DOI\]](#)

Organic/polymeric memory and their switching mechanisms

LIU JuQing, CHEN ShuFen, CHEN Lin, XIE LingHai, QIAN Yan, LING QiDan & HUANG Wei

Jiangsu Key Laboratory for Organic Electronics & Information Displays and Institute of Advanced Materials (IAM), Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210046, China

Organic bistable memories are an emerging area in organic electronics and information storage. In this review fundamental concept and principles of organic electrical memory devices are summarized, followed by featured performance on dynamic random access memory (DRAM), write-once read-many times memory (WORM) and flash memory cell from organic-inorganic nanocomposites, all organic materials, and organic metal complexes. Moreover, the mechanisms responsible for electrical conduction, switching and nonvolatile effects are demonstrated, including electric-field induced charge transfer, filamentary metal, conformation behaviors and phase changes, carrier trapping-detrapping and redox effects. Finally, a perspective for future study is proposed.

electrical bistability, organic electrical memory, DRAM, nonvolatile flash memory, charge transfer and conformation changes

doi: 10.1360/972009-2398