



共价有机框架薄膜的界面生长策略及其在忆阻器中的研究进展

刘磊¹, 邹相龙¹, 吴凌莉^{2*}, 雷圣宾^{1,3*}

1. 天津大学理学院化学系, 有机集成电路教育部重点实验室, 天津市分子光电科学重点实验室, 天津 300072

2. 西北民族大学医学部, 兰州 730000

3. 兰州交通大学化学与化工学院, 兰州 730070

* 通讯作者, E-mail: 283112039@xbmu.edu.cn, shengbin.lei@tju.edu.cn

收稿日期: 2024-01-07; 接受日期: 2024-02-21; 网络版发表日期: 2024-04-12

国家自然科学基金 (编号: 52073208) 资助项目

摘要 随着大数据和物联网时代数字通信技术的飞速发展, 忆阻器在高密度数据存储技术和神经形态计算等应用中扮演着越来越重要的角色. 得益于共价有机框架(COF)材料优异的可设计性及独特的光电特性, 同时, 伴随着液体界面辅助的制备策略不断发展与完善, COF材料在存储器件中的应用得到了极大推广. 为了开发更高性能的基于COF材料的存储器件, 需要全面地了解从材料设计、制备到器件应用的不断发展. 因此, 本综述系统地总结了COF薄膜的制备策略及其在忆阻器中应用的进展. 最后, 我们对基于COF存储器件的当前挑战及未来发展进行了总结与展望.

关键词 共价有机框架薄膜, 液体界面辅助法, 忆阻器

1 引言

忆阻器是由两个电极及夹在两电极之间的功能层所组成的两端器件, 通过对两端施加电压而实现器件电阻态的切换^[1]. 其具有器件结构简单、功耗低、持久的耐久性、优异的保留特性以及易于实现高密度存储, 因而在信息存储和神经形态计算中备受关注^[2~5]. 到目前为止, 不同种类的材料被广泛用作忆阻器的功能层, 包括氧化物^[6]、钙钛矿^[7]、有机材料^[8~10]、量子点^[11]、氢键框架材料^[12]以及无机二维材料^[13]等. 随着信息时代的不断发展, 不断开发可作为忆阻器功能层

的新材料对于提升器件存储性能等方面至关重要.

共价有机框架材料(COF)是一类由有机单体之间通过共价键相互连接而成的结晶多孔聚合物材料^[14], 单层或少数几层的COF则被称为二维聚合物(2DP)^[15]. 由于其具有可设计的骨架和孔结构, 在气体分离、能量存储和生物医学等领域显示出巨大的应用潜力. COF材料在结构、性质和功能上具有很好的可设计性, 其能带结构、拓扑结构以及孔环境均可以通过对组成单元及连接键进行设计而实现精准的调控^[16~18], 这对于实现性能优异的光电器件至关重要. 此外, COF材料具有独特的一维孔道和共轭骨架, 有利于离子传

引用格式: Liu L, Zou X, Wu L, Lei S. Interfacial growth strategy of covalent organic framework films and its research progress in memristors. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 521–536, doi: 10.1360/SSC-2024-0005

输(质子和金属离子等)和电子耦合, 而忆阻器的电阻转换行为通常伴随着电子、离子等电荷的场致输运. 因而, 将COF材料作为忆阻器的功能层并以此来探究电场作用下器件中的纳米尺度电荷输运机制, 对于设计并制备性能更加优良的忆阻器功能层具有一定的指导意义. 与吸附分离、催化等应用不同, 器件应用要求材料能够容易地加工成高质量的薄膜形态. 为推动共价有机框架材料在器件领域的应用研究者发展了多种不同的策略用于制备高质量的共价有机框架薄膜. 到目前为止, 已经有相关文献对晶态有机框架材料在忆阻器及神经形态应用方面的工作进行了总结^[19-21]. 在所有制备有机框架薄膜的方法中, 基于液体界面辅助的方法得到的材料可以方便地转移在各种基底上, 因此, 在本综述中, 我们从基于液体界面辅助的方法制备COF材料出发并总结了近几年COF材料在忆阻器中的应用研究进展(图1), 并在最后对相关内容进行了总结与展望.

2 液体界面辅助合成策略

通常来讲, COF材料的制备可以分为两大策略: “自上而下”法和“自下而上”法^[22]. “自上而下”的方法



图1 COF薄膜的制备及在忆阻器中的应用(网络版彩图)

Figure 1 Preparation of COF thin films and their application in memristors (color online).

虽可以制备横向尺寸几百微米且厚度仅为几纳米的COF纳米片, 然而该方法存在产率低、可控性较差等缺点, 限制了其进一步应用. 不同于“自上而下”法, “自下而上”法是直接将构建单元通过不同的化学反应制备成COF薄膜材料, 该过程通常将反应限域在平坦且连续的相界面处(气-液界面、液-液界面、固-液界面等)来实现大面积COF薄膜的生长. 其中, 基于表面化学在“硬”基底(金属或者高定向热解石墨)上可以构建原子级厚度且高度有序的二维网状结构. 然而, 由于固体表面上的产物难以从基底剥离, 并不利于后续器件的制备与集成^[23], 因此, 在本部分只介绍基于液体界面辅助的策略来制备高质量COF薄膜的典型工作, 如图2所示.

2.1 液-液界面法

由两种互不相溶的溶剂组成的液-液界面为COF材料在两相界面处的限域生长提供了二维空间. 连续的COF薄膜材料的生长是基于前驱体或催化剂在液-液界面处的扩散及聚合而形成, 因此, 最终得到的材料通常较厚, 在几十纳米到数百纳米之间. Dey等^[26]通过盐介导技术控制希夫碱反应在两相界面处的结晶速度制备了一系列不同孔尺寸的酮-烯醇互变异构COF薄

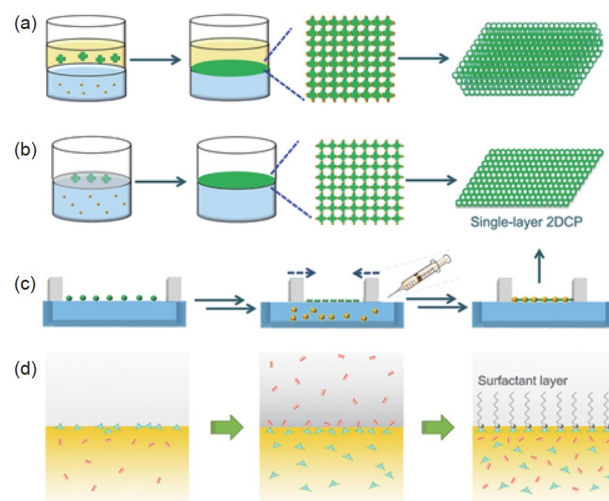


图2 基于液体界面辅助策略制备COF薄膜示意图: (a) 液-液界面法^[24]; (b) 气-液界面法^[24]; (c) Langmuir-Blodgett法^[24]; (d) 单层表面活性剂辅助法^[25] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic diagram of the preparation of COF films based on the liquid interface-assisted strategy: (a) liquid-liquid interface method [24]; (b) gas-liquid interface method [24]; (c) Langmuir-Blodgett method [24]; (d) single layer surfactant assisted method [25] (color online).

膜(图3a). 对甲苯磺酸与氨基之间相互作用形成盐, 降低了氨单体的扩散速率, 从而驱动反应向热力学控制的结晶方向进行. 没有对甲苯磺酸的对照组得到的薄膜则是无定形的. Matsumoto等^[27]报道了一种路易斯酸 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 催化的室温下快速实现高结晶度亚胺COF粉末的制备方法. 2018年, 该课题组^[28]通过在有机溶剂和水相中分别溶解单体和催化剂, 发展了 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 催化的COF薄膜界面聚合法, 该方法比要求两种单体具有正交溶解性的非催化液-液界面聚合法更具有普适性.

液-液界面同样可以制备由不可逆键构建的COF薄膜. Suzuki反应是在碱性条件、钯催化构建 sp^2 碳碳键连接的二维共轭材料的有效方法, 该反应在制备具有特定结构和功能的全共轭2DP方面具有很大的潜力^[29]. 2019年, Li等^[30]在液-液界面处通过Suzuki反应成功制备了C-C键连接的COF薄膜. 在制备过程中将无机碱溶于下层的水相中, 而不溶于水的组分(芳基硼酸酯、芳基碘化物和钯催化剂)溶于上层有机相中, 该体系在2℃下静置一个月, 得到两种COF薄膜: 类似于多孔石墨烯的薄膜以及包含卟啉结构的薄膜. 类似于多孔石墨烯的2D-COF膜较亚胺键连接的2D-COF薄膜

呈现出更高的载流子迁移率, 这一突破性工作为合成全共轭2D-COF薄膜打开了大门. 随后, 2020年, Li等^[31]探究了溴代衍生物作为前驱体的Suzuki反应, 通过对前驱体以及催化剂的筛选, 高效地制备了高质量的有机共轭2DP薄膜, 反应时间仅为24 h.

液-液界面合成适用于许多有机反应. 然而, 通常会生成较厚的膜, 且膜的连续性和厚度之间存在悖论: 缩短反应时间或降低前驱体浓度可以获得单层或少数几层厚度的薄膜, 但无法保证薄膜的连续性和均匀性. 2019年, Zhong等^[32]发展了层流自组装的方法, 在戊烷/水界面处实现了具有单层厚度的卟啉基2DP和二维配位聚合物的晶圆级制备(图3b). 该方法与传统液-液界面法不同的是卟啉单体分子没有被溶解在有机相里, 而是直接被传送到水-戊烷这两相之间尖锐的液-液界面处进行自组装, 最后与水里的另一组分进行反应. X射线衍射和扫描隧道显微镜(STM)结果表明由5,10,15,20-(4-羧基苯基)卟啉和 Cu^{2+} 反应得到的单层膜层具有良好的结晶性. 此外, 该方法可以方便地制备2DP和其他二维材料组成的范德华异质结, 由单层二维配位聚合物和三层 MoS_2 制备的多层范德华异质结在垂直电容器方面显示出潜在的应用优势.

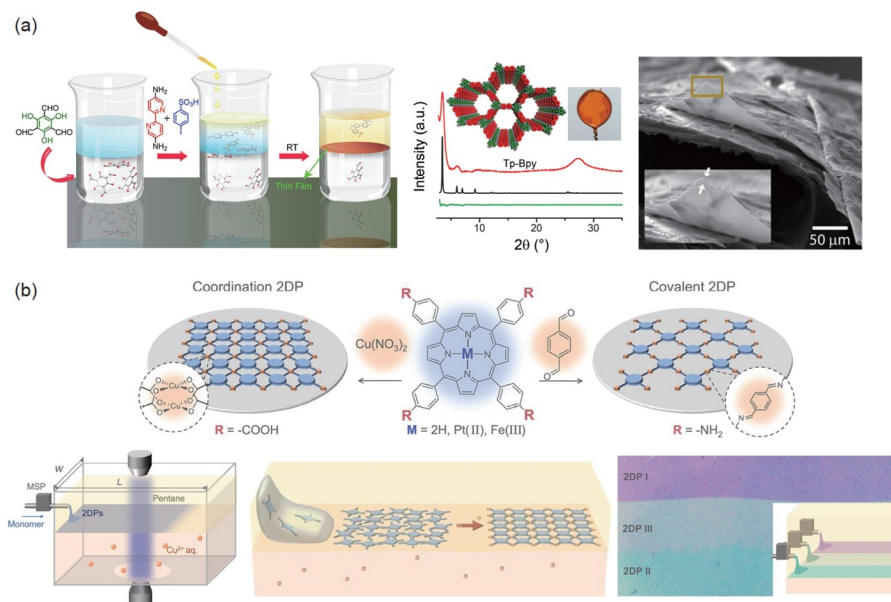


图3 液-液界面法制备COF薄膜的典型例子: (a) 液-液界面法制备COF薄膜示意图^[26]; (b) 层流自组装法制备单层COF薄膜示意图^[32] (网络版彩图)

Figure 3 Typical examples of COF films prepared by liquid-liquid interface method: (a) schematic diagram of COF films prepared by liquid-liquid interface method ^[26]; (b) schematic diagram of single-layer COF films prepared by laminar flow self-assembly method ^[32] (color online).

2.2 气-液界面法

大多数的气-液界面合成法是在空气-水界面处进行的, 该方法可以将薄膜的厚度控制在单分子水平, 且薄膜材料易转移到任意基底上, 因此, 被广泛应用于单层或少数几层COF薄膜的制备. 其中, Langmuir-Blodgett (LB)技术最大的优势是可以通过调节表面压力来控制前驱体的堆积密度, 从而制备单层厚度的有机薄膜, 随后结合层层转移技术使得薄膜的厚度在分子水平内可以得到精确有效的调控. 以下根据主要反应类型来介绍基于空气-水界面法制备COF薄膜的典型例子.

2.2.1 基于光聚合反应

首个通过光聚合反应制备的2DP是由Schluter课题组^[33]报道的. 首先将光反应活性的单体铺散在LB槽的水亚相表面上, 通过滑障的压缩使其紧密有序排列, 最终通过光诱导引发聚合反应的进行, 生成共价有机单层膜. 2014年, Payamyar等人在气-液界面处通过光聚合反应使两亲性单体萘单元之间发生[4+4]环加成反

应, 制备了具有自支撑特性的单层膜, 如图4a所示. 虽然通过荧光光谱和针尖增强拉曼技术证明了键的形成, 但由于单体的柔性结构, 其内部结构的周期性并没有确定. 2015年, 该课题组^[34]通过对单体结构进行合理设计, 得到了厘米级的共价单层膜, 厚度仅为1.2 nm, 并通过STM展示了其结构.

2.2.2 基于格拉泽偶联反应

石墨二炔(GDY)是一种仅由sp和sp²杂化碳原子在铜催化下通过炔基偶联反应形成的新型碳同素异形体, 因其独特的结构和物理化学性质而备受关注^[35]. 直到2010年, Li等^[36]通过在铜箔上使六乙炔基苯发生交叉偶联反应, 突破了合成GDY的瓶颈. 2017年, Nishihara等^[37]通过液体界面辅助的方法制备了高质量的GDY薄膜. 通过将极少量的六乙炔基苯单体溶解在CH₂Cl₂和甲苯的混合溶液中并铺散在水面上的气-液界面合成法则更为成功, 制备了具有正六边形结构的少层GDY纳米片(图4b), 选区电子衍射(SAED)以及二维掠入射X-射线散射(2D-GIWAXS)技术表明少层GDY薄膜呈ABC堆积. 此后, 该方法也被用于制备

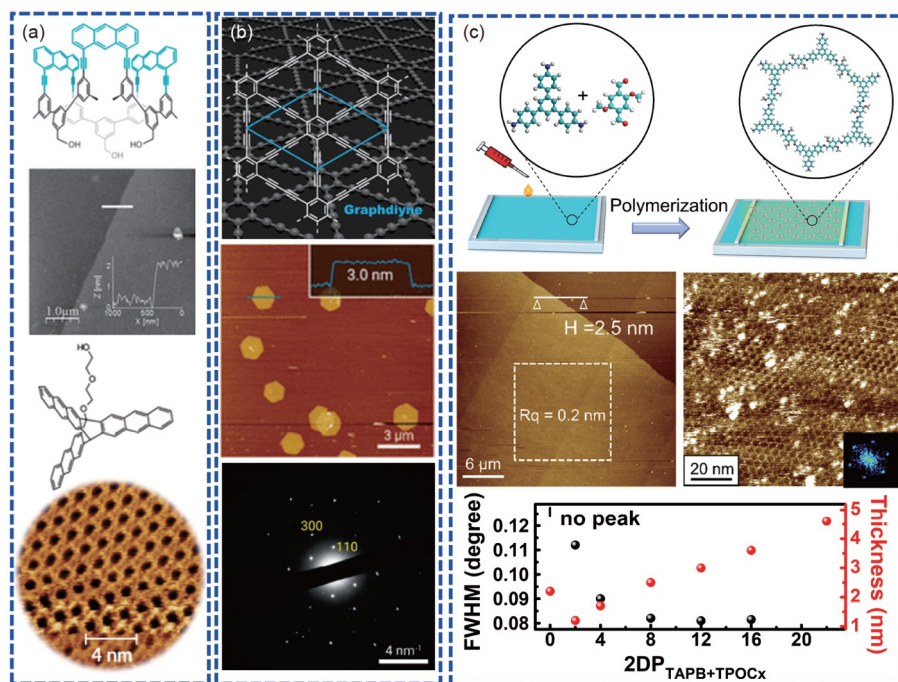


图4 气-液界面法制备COF薄膜的典型代表: (a) 光聚合反应制备单层COF薄膜^[33], (b) 格拉泽偶联反应制备COF薄膜^[37], (c) 希夫碱反应制备单层COF薄膜^[41] (网络版彩图)

Figure 4 Typical examples of COF films prepared by gas-liquid interface method: (a) photopolymerization reaction for preparing single-layer COF films^[33]; (b) glaser coupling reaction for preparing COF films^[37]; (c) Schiff base reaction for preparing single-layer COF films^[41] (color online).

GDY类似物, 其在光学、电子和催化领域呈现出优异的性能。

2.2.3 基于希夫碱反应

由醛和氨在酸催化作用下可逆缩合形成亚胺键的希夫碱反应被广泛应用于共价有机框架材料的制备, 这种动态共价化学过程为通过空气-水界面法制备二维COF材料提供了途径^[38]. 2016年, Dai等^[39]基于动态亚胺化学在LB槽的水亚相表面上制备了自支撑的共价有机单层膜(0.7 nm), 该工作虽然没有揭示单层的内部结构特征, 但对于后续探索及实现进一步应用至关重要. 同年, Sahabudeen等^[40]通过合理的单体设计在亚胺中心引入分子内氢键, 增强了所合成的亚胺2DP薄膜的结晶性和稳定性, 得到了晶圆尺寸大小的2DP薄膜. 由于单层有机材料对电子束的辐照较为敏感, 因此通过石墨烯将单层二维共轭聚合物进行封装, 实现了对结构的表征.

通过LB法制备薄膜材料最典型的特征是前驱体分子需具备两亲性, 基于此, Liu等^[41]选择邻位带有长烷氧基链的二醛分子2,5-二烷氧基对苯二甲醛TPOC_x ($x=0, 2, 4, 8, 12, 16, 22$), 使其与三胺分子(TAPB)在LB槽水面上发生希夫碱反应(图4d), 制备了一系列高结晶性的单层二维聚合物SL-2DP_{TAPB+TPOC_x}, 并探究了烷氧基链对2DP薄膜质量的影响. 实验结果表明: 烷氧基链的存在对2DP薄膜的致密性及结晶性均有一定的促进作用, 烷氧基链的增长有利于增加材料的疏水性, 有效地防止了二醛分子溶解在水亚相中, 因而在滑障压缩的过程中可以更好地承受压缩过程中的推力, 促进分子的有序紧密排布. 然而, 烷氧基链太长会使其在混合溶剂中的溶解度受到影响, 当将其滴在水面上时容易聚集而使得前驱体分子在界面处的排布更为复杂, 因此导致在烷氧基长度增加到22个碳时获得的薄膜CMP_{TAPB+TPOC22}呈无定形特性.

2.3 单层表面活性剂辅助的界面合成策略

尽管通过LB以及液-液界面辅助的方法在制备层数可控的二维有机框架薄膜材料方面取得了巨大进展, 然而由于前驱体与界面之间的相互作用较弱且无方向性, 所得薄膜材料的结晶性仍有限.

表面活性剂是典型的两亲分子, 可以吸附在空气-水界面处, 其亲水头部朝水而疏水尾部暴露于空气中

并紧密堆积形成高度有序层, 而高度有序的表面活性剂层可以通过弱相互作用(如氢键、静电相互作用和范德华力等)引导COF单体在其亲水侧的自组装, 从而为聚合反应提供了二维限域空间. 通过该方法制备COF薄膜通常包括以下几步(图5a): (1) 表面活性剂分子铺散在空气-水界面处并紧密堆积成单层; (2) 其中一种前驱体注入到水相中并在单层表面活性剂下通过非共价相互作用进行自组装; (3) 加入第二种前驱体或催化剂来引发表面活性剂下的原位二维聚合; (4) 得到的少层COF薄膜可以转移到任意基底上, 而表面活性剂可以通过有机溶剂进行清洗^[25]. Liu等^[42]基于5,10,15,20-四-(4-氨基苯基)卟啉与茆四羧酸二酐反应得到了高度结晶的二维聚亚胺薄膜(图5b), 平均畴区约3.5 μm^2 , 高分辨透射电子显微镜以及选区电子衍射直观地揭示了其晶格结构. 该方法对于不同的有机反应具有很好的普适性, 基于该方法还可以制备带电的聚吡啶盐COF(图5c)^[43]、亚胺基COF薄膜(图5d)^[44]以及硼酸酯基COF薄膜(图5e)^[45], 其中亚胺基COF薄膜单晶畴区达60 μm^2 .

综上所述, 界面合成法的优缺点总结如表1所示.

3 忆阻器

3.1 忆阻器简介

1971年, 忆阻器的概念首先由蔡绍棠教授^[46]提出, 其是继电容、电阻、电感之后的第四种电学元件, 是反映磁通量与所通过电荷之间关系的元器件(图6a). 由于当时忆阻器的机理和应用尚不明确且基于场效应晶体管集成电路的蓬勃发展, 忆阻器并没有引起广泛的关注. 然而, 由于冯·诺依曼架构的限制, 传统的存储器技术面临着运算速度慢、功耗高的巨大问题, 因此, 科学家开始致力于新型电子器件的研发. 直到2008年, Hewlett-Packard公司实现了Pt/TiO₂/Pt器件的构筑, 从实验上验证了忆阻器的存在, 其实际的电流-电压(I - V)曲线如图6b所示^[47], 自此打开了对忆阻器研究的大门.

忆阻器通常是由“金属-绝缘体-金属”构成的三明治结构, 在外部电场的刺激下来实现电阻的改变以存储信息^[48]. 根据电阻切换过程中 I - V 曲线的特征, 其可以分为数字型忆阻器和模拟型忆阻器^[49]. 数字型忆阻器在多个离散电阻态之间具有可逆的电阻切换行为,

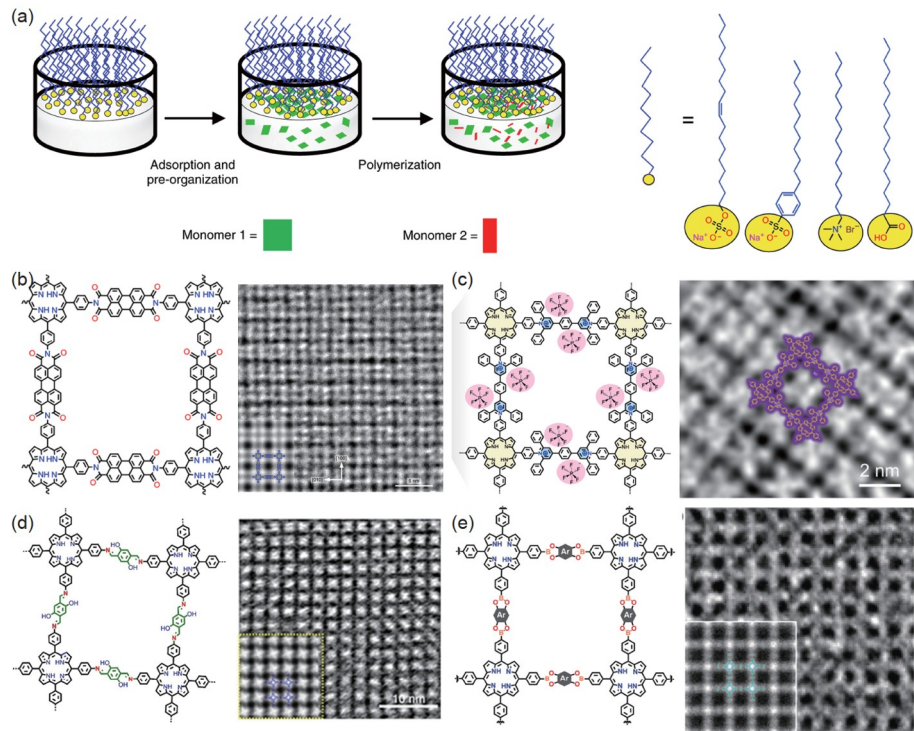


图 5 基于单层表面活性剂辅助法制备COF薄膜: (a) 单层表面活性剂辅助法制备COF材料示意图^[42], 由单层表面活性剂辅助法制备的(b)聚酰亚胺基COF结构及透射电子显微镜(TEM)图像^[42]; (c) 带电的聚吡啶盐COF结构及TEM图像^[43]; (d) 亚胺基COF结构及TEM图像^[44]; (e) 硼酸酯基COF结构及TEM图像^[45] (网络版彩图)

Figure 5 Preparation of COF films based on single layer surfactant assisted method: (a) schematic diagram of COF materials prepared by single layer surfactant assisted method ^[42]; (b) the chemical structure of polyimide-based COF and corresponding transmission electron microscopy (TEM) image ^[42]; (c) the chemical structure of charged polypyridine COF and corresponding TEM image ^[43]; (d) the chemical structure of imine-based COF and corresponding TEM image ^[44]; (e) the chemical structure of borate-based COF structure and corresponding TEM image ^[45] (color online).

表 1 界面合成法优缺点总结表

Table 1 The summary of pros and cons for liquid interface assisted method

界面合成法	生长机理	优势	劣势
气-液界面法	少量单体漂浮在水面上自组装成有机2D层状材料	1. 可制备单层膜 2. 薄膜层数可控	相对较低的结晶性
液-液界面法	前驱体或催化剂从体相中扩散, 在液-液界面处聚合	1. 适用于许多不同结构的有机二维层状材料的合成 2. 大面积、自支撑	1. 很难得到单层或少数几层厚度的薄膜 2. 对前驱体的溶解度有要求 3. 转移过程复杂 4. 连续性、均一性较差
单层表面活性剂辅助的界面合成法	将气-液界面以及单层表面活性剂作为模板	1. 适用于许多可逆反应 2. 薄膜结晶性高、畴区大	1. 所有的单体及催化剂需溶于水 2. 在应用之前表面活性剂应移除 3. 相对长的反应时间

这类忆阻器固有的记忆效应可用于信息存储, 而存储的信息用不同的电阻状态表示^[50]. 开启/复位电压、高低阻态的开关比、耐久性以及功耗是衡量忆阻器作为存储器件的关键性参数. 模拟型忆阻器具有连续可调的电阻状态, 这种忆阻行为类似于突触权重逐渐可调的生物突触, 为开发新型神经形态计算系统开辟了新

的可能性^[51].

3.2 忆阻器性能的相关参数

3.2.1 保留时间

保留时间是指器件在开启或复位后, 使用低的读取电压(≈ 0.1 V)来读取器件在低阻态(LRS)或高阻态

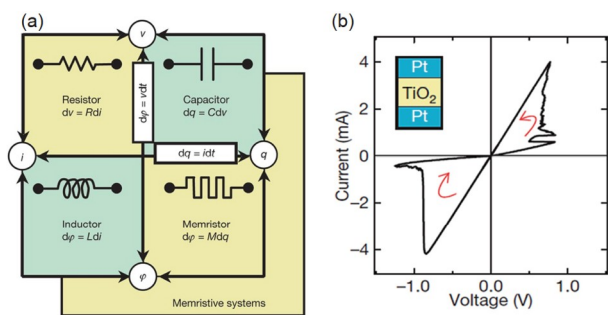


图 6 (a) 两端电路的四个基本元件即电阻、电容、电感和忆阻器及其之间相互关系图^[46]; (b) 从实验上证明忆阻器存在的器件 I - V 实验曲线(插图为器件结构图)^[47] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Four basic components of the two-terminal circuit, namely resistance, capacitance, inductance and memristor, and their relationships^[46]; (b) I - V curve of the memristor which is experimentally demonstrated (the inset is the diagram of the device structure)^[47] (color online).

(HRS)随时间的变化, 即电流-时间(I - t)曲线^[52]. 通常HRS保留时间相对较长, 因为其反应的是器件本身的状态; 而LRS维持较长的时间则具有挑战性, 对于大多数的器件, LRS的保留时间很大程度上取决于开启过程中所设定的限制电流. 例如, 在基于导电丝的电阻切换器件中, 在器件开启过程中 I - V 扫描设置的限制电流越大, 形成的导电丝越稳定, 因此, 保留时间也会越长^[53].

3.2.2 开启电压及功耗

在对器件施加电压后, 器件由HRS切换至LRS的转变电压称为开启电压(V_{SET}), 其与器件在电阻切换时的电阻态共同决定着器件的功耗.

3.2.3 耐久性

器件的耐久性是指其在两个(或多个)电阻态之间保持足够开关比而可以切换的次数. 器件耐久性的测试通常有以下两种方法: 直流电模式下进行 I - V 扫描; 脉冲电压模式下测试. 前者是在同一个器件连续进行 I - V 序列扫描后, 在选定的读取电压下(通常为 ± 0.1 V)^[54]读取电流值, 该方法测得的耐久性很可靠, 不足之处在于测试需要的时间相对较长; 后者是对器件施加脉冲电压并同时测量电流, 通常使用一个较大的脉冲(>1 V)对器件进行开启/复位, 并插入小的读取电压记录每个大脉冲电压后的电流值, 该测试方法往往需要先进的硬件.

3.2.4 器件均一性

忆阻器电学参数(如 V_{SET} 、 V_{RESET} 、HRS、LRS)的可变性(variability), 包括不同器件(cell-to-cell)和同一器件不同循环(cycle-to-cycle)的可变性, 对于其走向实际应用至关重要. Cell-to-cell可变性取决于器件材料和工艺, 可以通过改善器件制备工艺(界面均一性、活性材料均一性等)来降低其可变性; 而Cycle-to-cycle可变性取决于电阻切换过程. 通常来讲, 可以通过绘制每个参数的分布直方图或者累积概率图来直观地反应器件各参数的均一性^[55].

3.2.5 器件小型化

探索构建小尺寸器件的常用方法之一是电子束光刻技术, 但该技术的不足之处在于其比较耗时, 且由于复杂的工艺过程往往会使器件的成功率降低; 另一种方法是通过STM或者导电原子力显微镜(C-AFM)来构建^[55]. 通过STM或C-AFM的导电针尖充当顶电极直接对电阻切换层施加电压, 器件面积的大小取决于导电针尖与电阻切换层之间的有效接触面积($1 \sim 700 \text{ nm}^2$)^[55], 受针尖半径及硬度、针尖与样品之间的接触力、环境的相对湿度等因素的影响, 50 nm^2 是最常见且可接受的值^[55].

3.3 忆阻器常见的机理

有机材料中电阻转换机理包括导电丝机理、电荷捕获/去捕获机理、电荷转移机理、氧化还原机理以及构象改变机理等, 如图7所示.

3.3.1 导电丝机理

功能层中导电丝的形成通常与电场作用下的氧化还原反应和离子迁移有关. 当器件的顶部电极活性金属电极Ag或者Cu时, 在外部电压的作用下, 金属电极可以被氧化为 Ag^+ 或者 Cu^{2+} , 离子不断迁移并在底部电极处累积还原, 逐渐形成导电丝, 器件由HRS切换为LRS; 施加相反电压时, 形成的导电通路断裂, 器件回到HRS, 如图7a所示^[56]. 一些具有氧化还原活性的电极, 如Al或Ti可能形成超薄的 AlO_x 或 TiO_x 氧化层, 该氧化层在电荷注入过程中可能产生肖特基势垒, 增加器件在HRS时的电阻. 此外, 该氧化层在电场作用下, 可能形成氧空位导电丝而使器件切换至LRS. 扫描电子显微镜(SEM)与能量色散X射线光谱(EDX)联用、扫

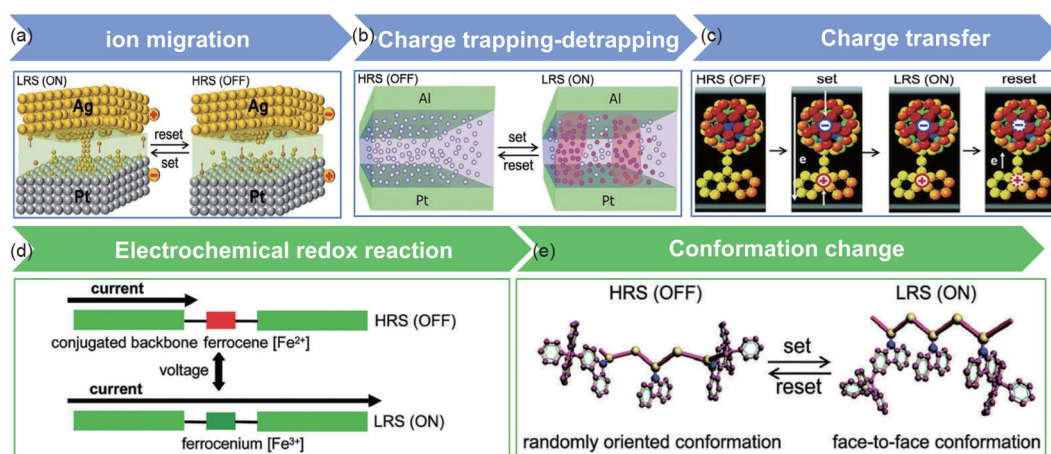


图7 有机材料中电阻转换常见机理: (a) 离子迁移形成导电丝^[56]; (b) 电荷捕获/去捕获^[57]; (c) 电荷转移^[58]; (d) 电化学氧化还原^[59]; (e) 构象改变^[60] (网络版彩图)

Figure 7 Common mechanisms of resistance switching based on organic materials: (a) ion migration to form conductive filaments^[56]; (b) charge trapping/de-trapping^[57]; (c) charge transfer^[58]; (d) electrochemical redox^[59]; (e) conformation change^[60] (color online).

描透射电子显微镜(STEM)与电子能量损失谱(EELS)联用、扫描探针显微镜(SPM)等技术被广泛使用来进一步确认导电丝的形成及组成。

3.3.2 电荷捕获/去捕获机理

功能层中的缺陷和掺杂的纳米材料等可以作为电荷载流子注入后的捕获位点。电荷捕获位点随机分布在功能层中, 电场作用下足够的电荷载流子被捕获后, 这些被捕获位点会为材料中载流子的跳跃提供路径, 使器件从HRS切换到LRS; 当施加相反极性的电场时, 捕获的电荷载流子被释放, 导致载流子传输的路径断裂, 器件回到HRS, 如图7b所示^[57]。

3.3.3 电荷转移机理

在D-A体系中, 电荷载流子一般从给体部分转移到受体部分, 在给体上留下带正电荷的空穴, 使自由电荷载流子浓度增加, 因此, D-A体系变为更导电的状态; 由于电荷转移相互作用的可逆性, 相反电场可以驱动电子回到给体基团并与空穴复合, 降低自由电荷载流子的浓度, D-A体系回到HRS, 如图7c所示^[58]。

通常来讲, 给体与受体之间的偶极对于电荷分离态的保持时间具有显著的影响, 弱的偶极矩表明电荷分离态不稳定, 在移除外加电场后则容易回到初始状态, 导致对应的器件呈易失性的记忆行为。相比之下, 非易失性存储行为通常需要较强的偶极矩来稳定电荷

分离态。电荷转移过程通常通过紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱、原位荧光光谱和密度泛函理论(DFT)进行表征。

3.3.4 氧化还原机理

具有氧化还原活性的材料在外界电场的刺激下发生电化学氧化还原反应而保持在氧化态或者还原态, 如图7d所示^[59]。COF材料中的氧化还原反应与具有氧化还原活性的结构单元密切相关, 如萘酰亚胺、三苯胺、四硫富瓦烯和醌类等。通常, 通过循环伏安法来证明COF薄膜的氧化还原过程。

3.3.5 构象改变

这种机理多见于含有咪唑基团的聚合物, 如PVK-PF和iamP6等。由于咪唑基团的随机取向不利于有序的 π - π 堆积以及共轭体系的电荷传输, 因此初始态电阻较高; 在外电场的作用下, 咪唑基团以面对面的方式重新排列, 有利于载流子的离域以及传输, 使器件切换到LRS; 相反的电场极性破坏咪唑基团的有序堆积, 使器件恢复到HRS, 如图7e所示^[60]。

4 共价有机框架材料在忆阻器中的应用研究

4.1 基于离子迁移机理

离子迁移是忆阻器中最常见的机理。当使用活性

电极(Ag或者Cu)作为顶电极时, 阳离子迁移机理是首先应该考虑的. 2019年, Liu等^[61]借助气-液界面辅助的方法使均苯三甲醛(BTA)与对苯二胺(PDA)发生希夫碱反应(图8), 制备了晶圆级厚度可调的亚胺基2DP薄膜, 将其转移在ITO上之后并以Ag为顶部电极构筑了ITO/2DP_{BTA+PDA}/Ag器件. 器件呈双极性电阻切换行为(图9a), 开启电压仅为0.9 V, 保留时间长达 10^4 s, 在200多次循环电压扫描后, 器件仍呈现良好的开关特性. 由于亚胺键连接的2DP薄膜本身优异的化学稳定性及热稳定性, 器件在加热至400℃后, 仍保持一定的开关比; 基于2DP_{BTA+PDA}的存储器件具有很好的溶剂耐受性, 材料在极性或非极性溶剂中浸泡后测试的器件高阻态及低阻态基本保持不变. 器件的工作机理是基于电场作用下Ag导电丝的形成与断裂, 可由暗场扫描透射电子显微镜(图9b)以及电子能量损失谱所证实.

基于导电丝机理的忆阻器, 其器件的性能在很大程度上取决于导电丝的形貌, 随机无序的离子传输通道会导致导电丝的随机形成和生长, 从而影响器件的均一性、可靠性和耐久性等. 高结晶性的COF其本征的一维有序通道是导电丝传输的有效通道, 可以很好地控制导电丝的生长. 此外, COF体系所具备的孔径、拓扑形貌以及孔环境可调性, 可以进一步调控离子传输能力, 从而调节对应器件的阻变行为.

Li等^[62]在此基础上通过调节前驱体的长度得到了一系列不同孔径的COF: COF-1、COF-5和COF-10, 其

孔径大小分别为0.7、2.7和3.2 nm. 在ITO衬底上生长的高度取向的COF薄膜提供了平面外的1D通道(图9c), 在Ag电极沉积的过程中会在孔道中累积Ag纳米颗粒. 器件的阻变行为是由电场作用下离子迁移诱导的Ag纳米颗粒的相互连接/断开所引起的, 分布在COF薄膜中Ag纳米颗粒的尺寸与COF孔径尺寸变化规律相一致, 表明1D通道对Ag导电丝的形成具有一定的限域作用. 基于这三种COF材料的器件性能存在一定的差异: 在孔径为0.7 nm的COF-1对应的器件中由于焦耳热效应基本不能维持稳定的导通途径, 导致操作电压的波动较大, 相比较而言, 生长在COF-10 (孔径为3.2 nm)的导电丝则需要较大的电场来控制导电丝的形成与断裂, 导致大的操作电压及弱的耐久性. 因此, 由于COF-5具有中等尺寸的孔径, 对应的器件的开启电压呈现出窄的分布以及最小的可变性.

不断减小功能层的厚度不仅有利于实现高密度数据存储和超薄柔性电子器件的发展, 同时, 由Kinetic Monte Carlo (KMC)理论模拟可知: 在基于导电丝机理的器件中, 活性层的厚度很大程度上影响着导电丝的形貌和维度, 在较厚的功能层中, 导电丝以树枝状的形貌既横向生长也纵向生长; 当功能层非常薄时, 导电丝生成的随机性消失, 甚至会形成单原子尺度的导电丝. 因此, 单分子厚度的功能层在理论上可以改善器件的均一性. SL-2DP开放的孔道将导致金属电极在蒸镀的过程中电极发生渗透使器件短路. 为了解决

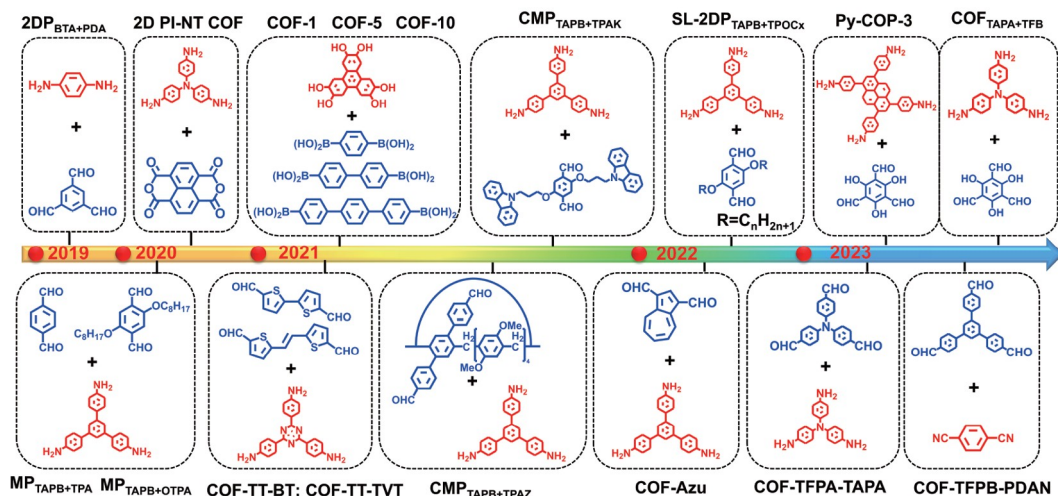


图8 目前报道的用于忆阻器中的共价有机材料(网络版彩图)

Figure 8 Summary of covalent organic materials for memristor applications currently reported (color online).

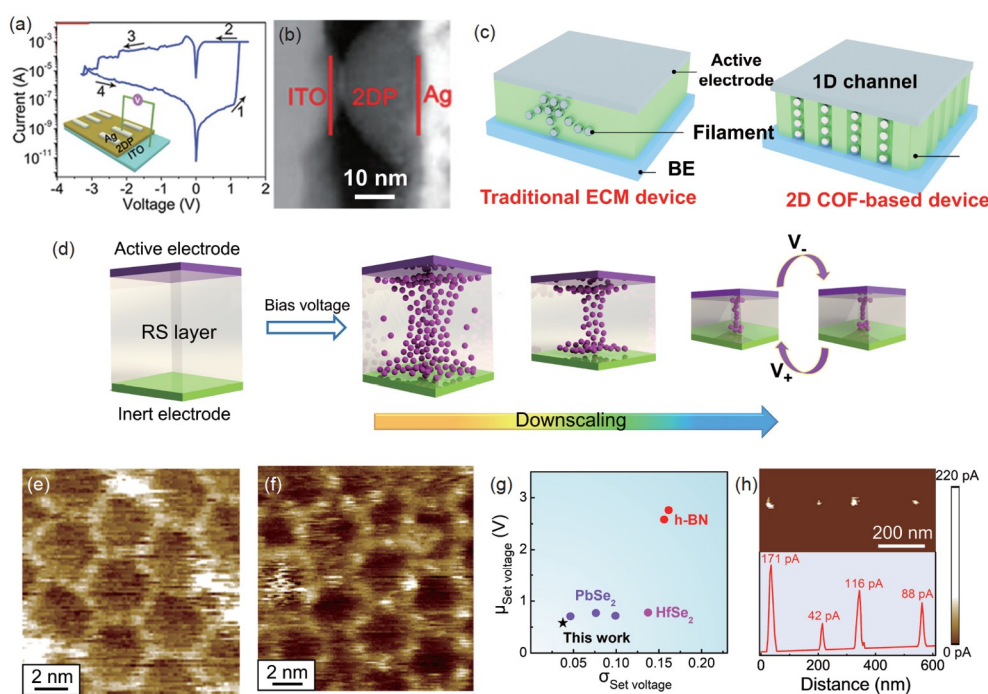


图 9 COF薄膜作为功能层且基于离子迁移形成导电丝的典型例子: (a) 器件Ag/2DP_{BTA+PDA}/ITO的*I-V*曲线(插图为器件结构示意图); (b) 器件Ag/2DP_{BTA+PDA}/ITO在开启状态的TEM截面图^[61]. 基于COF材料控制器件导电丝生长示意图: (c) 传统电化学金属化器件中导电丝随机生长示意图(左), 将导电丝限域在2D-COF的一维沟道的示意图(右)^[62]; (d) 将SL-2DP作为忆阻器功能层的优势示意图; 2DP_{TAPB+TPOC₈}薄膜在沉积Ag⁺(e)前、(f)后的扫描隧道显微镜图像; (g) 器件Ag/2L-2DP_{TAPB+TPOC₈}/ITO开启电压平均值及标准偏差与报道的基于无机二维材料器件的比较图; (h) 通过AFM针尖对选定的四个特定位点进行*I-V*扫描后该区域的电流mapping图(上)及对应四个点处的高导电区域大小(下)^[41] (网络版彩图)

Figure 9 Typical examples of the formation of conductive filaments based on ion migration using COF films as functional layer in memristor: (a) *I-V* curves of the Ag/2DP_{BTA+PDA}/ITO device (the inset is the diagram of device structure); (b) TEM cross-section image of the Ag/2DP_{BTA+PDA}/ITO device in on state^[61]. Schematic diagram of control the growth of conductive filament based on COF material: (c) random growth of conductive filaments in traditional electrochemical metallization device (left), and the schematic diagram of limiting the conductive filaments to one-dimensional channels in 2D-COF (right)^[62]; (d) diagram for advantage of using SL-2DP as the functional layer in memristor; scanning tunneling microscope (STM) images of the SL-2DP_{TAPB+TPOC₈} film before (e) and after (f) Ag⁺ deposition; (g) comparison of the standard deviation and average value of set voltage based on Ag/2L-2DP_{TAPB+TPOC₈}/ITO with reported devices based on inorganic 2D materials; (h) current mapping after *I-V* sweeps at four specific points and the magnitude of the current for each point at the corresponding position^[41] (color online).

这一问题, Liu等^[41]制备了一系列具有不同长度烷氧基链的SL-2DP: SL-2DP_{TAPB+TPOC_x} ($x=0, 2, 4, 8, 12, 16, 22$, x 代表烷氧基链中碳原子的个数), 将其作为忆阻器的功能层构造了Ag/SL-2DP/ITO结构的器件. 当2DP中烷氧基链比较短($x \leq 4$), 由于SL-2DP中开放的孔道, 因而对应的器件呈短路状态, 只有当烷氧基链较长($x \geq 8$)时, 对应的器件呈现电阻转换行为. 且相对于基于无定形单层共轭微孔聚合物SL-CMP_{TAPB+TPOC₂₂}的器件而言, 高结晶性2DP对应的器件呈现出更长的保留时间以及更高的均一性. 这是由于高度有序的框架结构中烷氧基中的氧元素与亚胺键中的氮元素通过协同作用与Ag进行配位, 对Ag导电丝的形成具有一定的锚定作

用, 最大程度上降低了导电丝空间分布的随机性, 如图9e, f所示. 进一步制备范德华异质结将导电丝的形成与断裂限域在双层界面之间, 可降低导电丝形成与断裂的随机性, 因而器件的均一性得到了进一步的提升(图9g). 基于扫描探针技术的扫描隧道显微镜以及原子力显微镜不仅直观地验证了2DP的高度结晶性, 同时在原子级水平上为器件电阻转换机理提供了证据. 借助PF-TUNA AFM构造的小型器件尺寸 $<50 \text{ nm}^2$, 如图9h所示, 表明其在水平方向上小型化的潜在优势及其在低功耗超高密度集成方面的前景. 得益于2DP单层的厚度及优异的柔性, 制备的柔性器件在弯折应变不断增加至2.6%的过程中, 器件的存储性能基本不受

影响,表明其在未来可穿戴电子器件中的应用前景。

为了进一步研究孔道对离子迁移的调控作用, Song等^[63]设计合成了一种基于柱[5]芳烃功能化的多级孔道共轭微孔聚合物薄膜,其中,柱[5]芳烃的直径为0.62 nm而CMP的孔径为4.67 nm,基于该聚合物的忆阻器呈现多级开启现象,器件开关比为1:10:10³, Ag⁺在两种不同尺寸的孔道中迁移使器件呈多级开启。

4.2 基于电荷转移机理

在有机材料中引入给体(D)和受体(A)可以有效调节最低未占据分子轨道(LUMO)和最高占据分子轨道(HOMO),从而有利于激子的产生和分离。通常来讲,COF中给体部分通常主导着HOMO能级,而受体部分主导着LUMO能级,此外,COF中高度取向的 π 共轭结构可为分子间电荷转移提供路径,因而,基于D-A体系的COF与仅有给体或受体的COF相比,其具有更稳定

的非易失性存储性能。Li等^[64]基于两种由2,4,6-三苯基-1,3,5-三嗪(TT)和2,2'-联噻吩(BT)或(*E*)-1,2-二(噻吩-2-基)乙烯(TVT)组成的2D亚胺连接的COF薄膜制备了Ag/COF/ITO忆阻器(图10a),其中三嗪(受体)和噻吩(给体)有序地堆叠在框架结构中。两种COF具有相似的LUMO能级,相比于COF-TT-BT,由于乙烯基的引入,COF-TT-TVT的HOMO能级较浅,这更有利于空穴从ITO注入COF-TT-TVT,因此,COF-TT-TVT在理论上会有更好的存储性能,如图10b所示。然而,基于COF-TT-BT的器件呈现出更低的开启电压、更大的开关比、更长的保留时间以及更优异的循环耐久性。这是由于COF-TT-BT薄膜质量更优,明显提升了器件的性能。这表明薄膜的质量对于制备高性能电子器件的重要性。

D-A体系COF的偶极矩可以显著调控器件的保留特性。Sun等^[65]报道了一种基于Al/LiF/COF/ITO结构的

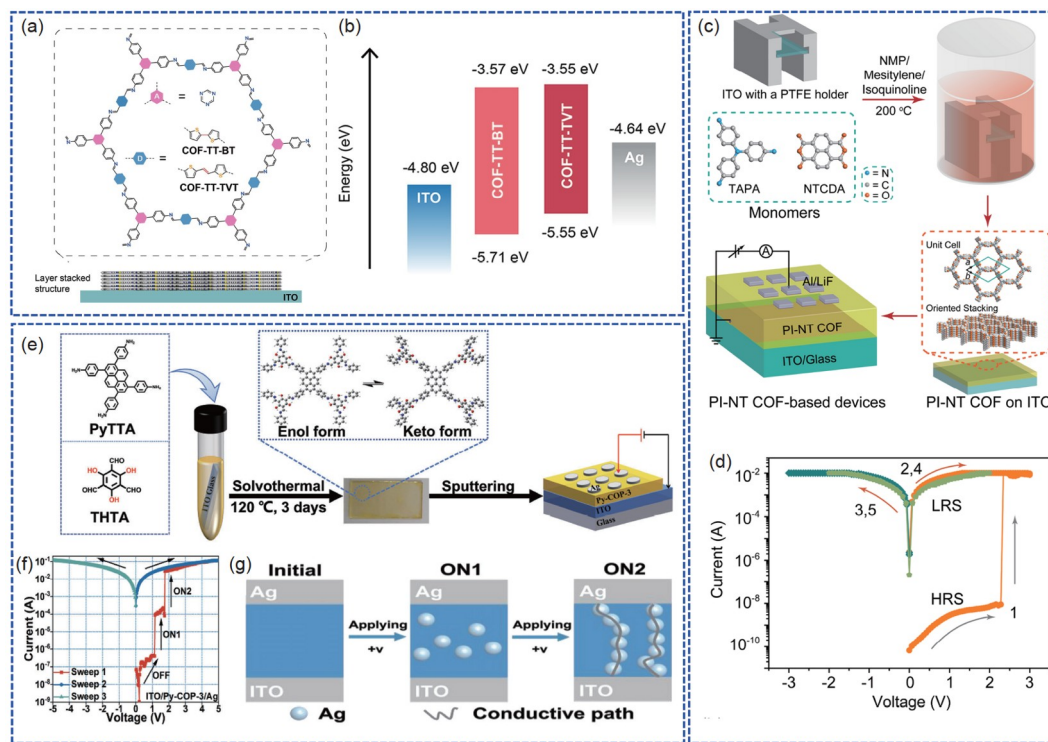


图 10 (a) COF-TT-BT和COF-TT-TVT化学结构示意图; (b) 器件ITO/COF-TT-BT/Ag以及ITO/COF-TT-TVT/Ag能级结构示意图^[64]; (c) PI-NT COF材料生长及器件制备图; (d) ITO/PI-NT COF/LiF/Al器件的*I-V*曲线^[65]; (e) Py-COP-3制备过程图; (f) ITO/Py-COP-3/Ag器件的*I-V*曲线; (g) ITO/Py-COP-3/Ag器件实现多级存储机理示意图^[66] (网络版彩图)

Figure 10 (a) Chemical structures of COF-TT-BT and COF-TT-TVT; (b) schematic diagram of the energy level structure of ITO/COF-TT-BT/Ag and ITO/COF-TT-TVT/Ag devices^[64]; (c) growth of PI-NT COF materials and device preparation based on PI-NT COF; (d) *I-V* curves of ITO/PI-NT COF/LiF/Al device^[65]; (e) preparation process of Py-COP-3; (f) *I-V* curves of ITO/Py-COP-3/Ag device; (g) mechanism of ITO/Py-COP-3/Ag device to realize multilevel storage^[66] (color online).

一次写入多次读取存储器, 其中D-A型COF薄膜是由4,4',4''-三氨基三苯胺(TAPA)和萘-1,4,5,8-四羧酸二酐(NTCDA)发生缩合反应而制备, 如图10c所示. 三苯胺为给体主导着COF的HOMO能级, 而萘二酐亚胺为受体主导着COF的LUMO能级, DFT理论计算表明给体与受体之间的偶极矩为1.217 D. 在电场的作用下, 给体向受体发生分子内电荷转移, 通过电荷转移相互作用形成稳定的电荷转移通道, 器件由高阻态切换至低阻态, 呈一次写入多次读取存储行为(图10d).

结合不同的记忆机制可实现多级存储, Zhou等^[66]制备基于希夫碱反应构建了具有酮-烯醇互变异构结构的D-A型共价有机聚合物薄膜Py-COP-3, 如图10e所示, 将其作为忆阻器的功能层并以活性电极Ag为顶部电极, 实现了多级存储(图10f). 研究表明, 多级存储行为来源于D-A型Py-COP-3分子内电荷转移及Ag离子迁移形成导电丝相结合(图10g), 相比之下, 没有酮-烯醇互变异构结构的Py-COP-0则呈现典型的二元存储行为.

4.3 基于氧化还原机理

以上工作中均是通过具有给电子能力的前驱体与具有接受电子能力的前驱体进行反应得到D-A结构的COF材料. 最近, Zhao等^[67]制备了基于萘基COF的忆阻器, 其中萘单体本身具有缺电子的七元环和给电子的

五元环形成D-A体系(图11a), 具备氧化还原特性的萘呈现大的偶极矩, 由于电场诱导下分子内电荷转移效应, 器件呈现非易失性存储行为. 对器件施加脉冲序列, 器件的电流随施加脉冲数的增加逐渐增加/减小, 在5~75 μA 范围内连续可调, 这与生物突触的短/长时程可塑性极为相似. 基于此构建了卷积神经网络, 经过8次训练后图像识别准确率达80%.

Wu等^[68]报道的COF材料中两个单体均具备氧化还原能力, 非共平面COF(TFPA-TAPA)的前驱体三(4-甲酰基苯基)胺(TFPA)和三(4-氨基苯基)胺(TAPA)中同时含有具有氧化还原活性的三苯胺(TPA)基团. 基于该COF材料的电阻切换行为与TPA和TPA⁺之间可逆的得失电荷有关. 在施加负电压扫描的过程中, 空穴可以有效地从ITO中注入到TFPA-TAPA, 促进了TPA氧化为TPA⁺, 累积的TPA⁺有利于促进空穴传输能力, 因而在TPA完全转变为TPA⁺之前, 器件导电态呈现出逐渐增加的趋势; 在施加正电压时, TPA⁺逐渐被还原, 器件回到高阻态. 因此, 电场调控下, COF薄膜中TPA⁺浓度的变化使器件的导电态发生变化, 如图11b所示.

4.4 基于构象改变机理

同样在共价有机材料中可以实现构象改变诱导的阻变行为. Song等^[69]设计合成了一种基于咔唑的共轭

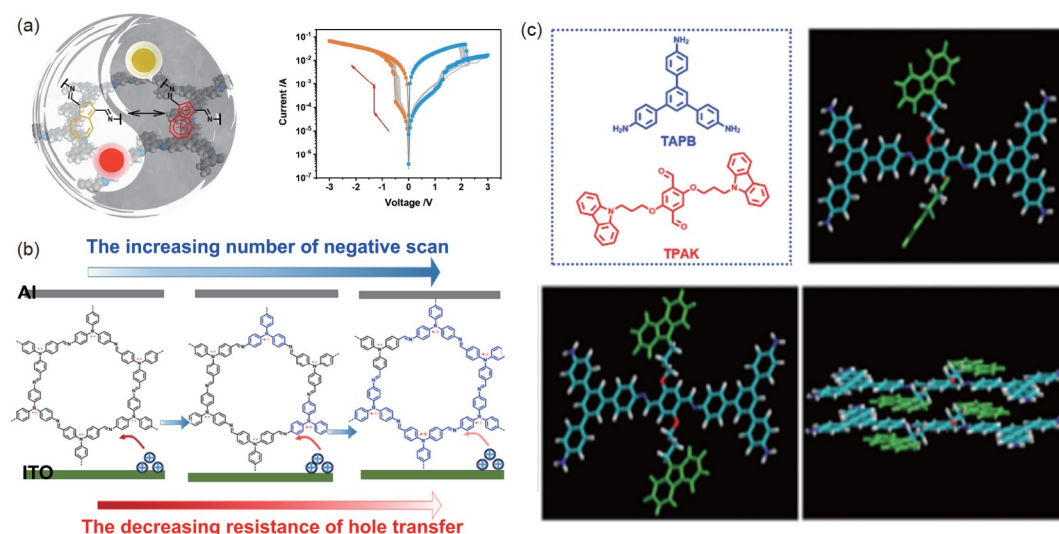


图 11 (a) 基于萘基COF实现电阻切换^[67], (b) ITO/COF-TFPA-TAPA/AI器件机理示意图^[68], (c) ITO/CMP_{TAPB+TPAK}/Au器件在电场作用下咔唑构象改变示意图^[69] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Resistance switching behavior based on azulene COF^[67]; (b) mechanism diagram of ITO/COF-TFPA-TAPA/AI device^[68]; (c) conformational change of carbazole in ITO/CMP_{TAPB+TPAK}/Au device under electric field^[69] (color online).

微孔聚合物薄膜, 其中咪唑基团通过C–O单键连接在聚合物骨架上, 基于该材料构建的存储器呈现出可调的存储行为. 高阻态时, 咪唑基团在聚合物骨架上随机分布, 电荷传输效率较低. 电场作用下, 空穴逐渐注入, 带正电荷的咪唑基团之间通过相互作用以face-on-face的形式堆积, 有利于电荷载流子的传输, 促进了器件由高阻态转变为低阻态, 如图11c所示.

5 总结与展望

在此, 我们主要总结了基于液体界面辅助的策略制备COF薄膜的方法及其在忆阻器中的研究进展. COF材料独特的骨架结构以及一维孔道有利于电荷及离子的传输, 进而实现数据存储. 基于COF材料优异的可设计性, 通过对其前驱体结构单元进行设计可进一步提升器件性能, 因而在忆阻器方面具有巨大的应用潜力. 对于目前报道的基于COF材料忆阻器的器件性

能总结如表2所示. 尽管如此, 在材料可控制备及提升器件性能等方面仍具有很大的改进空间. 首先, 光电器件的性能在很大程度上取决于功能层的质量, 因此, 可控制备高质量的COF薄膜材料是至关重要的. 当前COF薄膜材料的制备主要依赖于界面辅助的合成法, 由于溶液中或相界面处快速的成核速度, 得到的薄膜多为多晶薄膜. 为了得到畴区更大的COF材料, 则需要对薄膜的生长机理及合成条件进行更加系统及深入的研究. 由于其独特的共价网络结构, 基于COF的忆阻器件的存储机理有别于传统的无机氧化物和有机小分子、高分子材料. 深入理解基于COF的存储器件的机理是一个持续不断的过程, 这有利于揭示材料结构与器件电学性能之间的内在联系, 为设计更高性能的数据存储材料提供指导.

基于COF的忆阻器未来在神经形态计算方面有着潜在的应用价值, 而实现这一应用的基础在于突触可塑性的模拟. 基于COF的忆阻器对外部光/电信号的刺激

表 2 基于COF材料忆阻器性能总结表

Table 2 Summary of resistive switching performance of COF-based memory devices

器件结构	功能层制备方法	功能层厚度 (nm)	开启电压(V)	开关比	保留时间(s)	循环耐久性	器件机理	参考文献
ITO/2DP _{BTA+PDA} /Ag	气-液界面	20~70	0.8~0.9	10 ² ~10 ⁵	>3.6×10 ⁴	>200	金属导电丝	[61]
Ag/MP _{TPA+TAPB} /ITO	气-液界面	50.5	+0.9/−5.0	>4.5×10 ²	>1×10 ⁴	100	金属导电丝	[70]
Ag/MP _{OTPA+TAPB} /ITO	气-液界面	52.2	+0.6/−5.0	>3.5×10 ³	>1×10 ⁴	—	金属导电丝	[70]
Al/LiF/COF _{PL-NT} /ITO	固-液界面	~100	+2.4	10 ⁴ ~10 ⁶	>1×10 ⁴	—	电荷转移	[65]
Ag/COF _{TT-BT} /ITO	固-液界面	100	+1.3/−4.0	10 ⁵	3.3×10 ⁴	319	金属导电丝	[64]
Ag/COF _{TT-TV} /ITO	固-液界面	100	+1.6/−5.0	10 ⁴	1.2×10 ⁴	160	金属导电丝	[64]
ITO/COF-5/Ag	固-液界面	120	−0.94/+0.65	10 ³	1.0×10 ⁵	>100	金属导电丝	[62]
ITO/CMP _{TAPB+TPAZ} /Ag	气-液界面	54.7	+0.5; +1.1/−3.0	1:10:10 ³	6.5×10 ³	—	金属导电丝	[63]
ITO/CMP _{TPAK+TAPB} /Au	气-液界面	20~30	1.52	>10 ³	3×10 ³	—	构象改变	[69]
ITO/COF-Azu/Al	液-液界面	160	−0.50/+1.95	50	>3.0×10 ⁴	>300	氧化还原	[67]
ITO/2DP _{TAPB+TPOC8} /Ag	LB法	2.5	+0.6/−1.0	22.3	1.4×10 ⁵	324	金属导电丝	[41]
ITO/2DP _{TAPB+TPOC12} /Ag		3.0	+0.7/−1.0	32.0	1.2×10 ⁵	227		
ITO/2DP _{TAPB+TPOC16} /Ag		3.6	+0.7/−1.0	60.5	1.2×10 ⁵	249		
ITO/CMP _{TAPB+TPOC22} /Ag		4.6	+1.1/−2.0	1.5×10 ²	3.5×10 ⁴	105		
ITO/COF _{TTPA+TAPA} /Al	液-液界面	40	—	—	—	—	氧化还原	[68]
ITO/COF _{Py-COP-3} /Ag	固-液界面	50	1.14;1.73	1:10 ^{2.5} :10 ^{5.0}	1×10 ⁴	140	金属导电丝+电荷转移	[66]
ITO/COF _{TTPB-PDAN} /Al	液-液界面	—	0.84/−2.45	10 ²	10 ⁴	100	电荷转移	[71]
ITO/COF _{TAPA-TP} /Al	液-液界面	33	0.97/−2.36	6.8×10 ²	10 ⁴	100	电荷转移	[72]
		156	2.15/−3.11	1.4×10 ³	—	—		

具有动态可调的能力, 因此可以有效地模拟突触可塑性. 此外, COF材料的可设计性使其实现对多个外部刺激的响应(如光、电、磁、热、适度、刺激性气体等)成为可能, 从而实现对人类整个感知系统的模拟.

参考文献

- 1 Scott JC. *Science*, 2004, 304: 62–63
- 2 Song JM, Lee JS. *Sci Rep*, 2016, 6: 18967
- 3 Lin WP, Liu SJ, Gong T, Zhao Q, Huang W. *Adv Mater*, 2014, 26: 570–606
- 4 Kwon DH, Kim KM, Jang JH, Jeon JM, Lee MH, Kim GH, Li XS, Park GS, Lee B, Han S, Kim M, Hwang CS. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 148–153
- 5 Son DI, Park DH, Kim JB, Choi JW, Kim TW, Angadi B, Yi Y, Choi WK. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2341–2348
- 6 Park TJ, Deng S, Manna S, Islam ANMN, Yu H, Yuan Y, Fong DD, Chubykin AA, Sengupta A, Sankaranarayanan SKRS, Ramanathan S. *Adv Mater*, 2022, 35: 2203352
- 7 Sun K, Wang Q, Zhou L, Wang J, Chang J, Guo R, Tay BK, Yan X. *Sci China Mater*, 2023, 66: 2013–2022
- 8 Gao S, Yi X, Shang J, Liu G, Li RW. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1531–1565
- 9 Wang C, Gu P, Hu B, Zhang Q. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 10055–10065
- 10 Li Y, Qian Q, Zhu X, Li Y, Zhang M, Li J, Ma C, Li H, Lu J, Zhang Q. *InfoMat*, 2020, 2: 995–1033
- 11 Zhang C, Chen M, Pan Y, Li Y, Wang K, Yuan J, Sun Y, Zhang Q. *Adv Sci*, 2023, 10: 2207229
- 12 Zhang C, Li Y, Yu F, Wang G, Wang K, Ma C, Yang X, Zhou Y, Zhang Q. *Nano Energy*, 2023, 109: 108274
- 13 Huh W, Lee D, Lee CH. *Adv Mater*, 2020, 32: 2002092
- 14 Bian G, Yin J, Zhu J. *Small*, 2021, 17: 2006043
- 15 Sakamoto J, van Heijst J, Lukin O, Schlüter A. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 1030–1069
- 16 Yam VW, Chan AKW, Hong EYH. *Nat Rev Chem*, 2020, 4: 528–541
- 17 Geng K, He T, Liu R, Dalapati S, Tan KT, Li Z, Tao S, Gong Y, Jiang Q, Jiang D. *Chem Rev*, 2020, 120: 8814–8933
- 18 Dalapati S, Addicoat M, Jin S, Sakurai T, Gao J, Xu H, Irle S, Seki S, Jiang D. *Nat Commun*, 2015, 6: 7786
- 19 Ding G, Zhao JY, Zhou K, Zheng Q, Han ST, Peng X, Zhou Y. *Chem Soc Rev*, 2023, 52: 7071–7136
- 20 Zhou K, Jia Z, Zhou Y, Ding G, Ma XQ, Niu W, Han ST, Zhao J, Zhou Y. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 7173–7192
- 21 Xu Z, Li Y, Xia Y, Shi C, Chen S, Ma C, Zhang C, Li Y. *Adv Funct Mater*, 2024, 2312658
- 22 Rodríguez-San-Miguel D, Montoro C, Zamora F. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 2291–2302
- 23 Lafferentz L, Eberhardt V, Dri C, Africh C, Comelli G, Esch F, Hecht S, Grill L. *Nat Chem*, 2012, 4: 215–220
- 24 Wang L, Sahabudeen H, Zhang T, Dong R. *npj 2D Mater Appl*, 2018, 2: 26
- 25 Wang H, Wu Q, Fu H, Wu LZ, Feng X. *Chem Commun*, 2022, 58: 12384–12398
- 26 Dey K, Pal M, Rout KC, Kunjattu H S, Das A, Mukherjee R, Kharul UK, Banerjee R. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13083–13091
- 27 Matsumoto M, Dasari RR, Ji W, Feriante CH, Parker TC, Marder SR, Dichtel WR. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 4999–5002
- 28 Matsumoto M, Valentino L, Stiehl GM, Balch HB, Corcos AR, Wang F, Ralph DC, Mariñas BJ, Dichtel WR. *Chem*, 2018, 4: 308–317
- 29 Jiang Y, Fang M, Chang S, Huang J, Chu S, Hu S, Liu C, Lai W, Huang W. *Chem Eur J*, 2017, 23: 5448–5458
- 30 Zhou D, Tan X, Wu H, Tian L, Li M. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1376–1381
- 31 Li C, Wang Y, Zou Y, Zhang X, Dong H, Hu W. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9403–9407
- 32 Zhong Y, Cheng B, Park C, Ray A, Brown S, Mujid F, Lee JU, Zhou H, Suh J, Lee KH, Mannix AJ, Kang K, Sibener SJ, Muller DA, Park J. *Science*, 2019, 366: 1379–1384
- 33 Payammyar P, Kaja K, Ruiz-Vargas C, Stemmer A, Murray DJ, Johnson CJ, King BT, Schiffmann F, VandeVondele J, Renn A, Götzinger S, Ceroni P, Schütz A, Lee L-, Zheng Z, Sakamoto J, Schlüter AD. *Adv Mater*, 2014, 26: 2052–2058
- 34 Murray DJ, Patterson DD, Payammyar P, Bhola R, Song W, Lackinger M, Schlüter AD, King BT. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3450–3453
- 35 Zhou J, Gao X, Liu R, Xie Z, Yang J, Zhang S, Zhang G, Liu H, Li Y, Zhang J, Liu Z. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7596–7599
- 36 Li G, Li Y, Liu H, Guo Y, Li Y, Zhu D. *Chem Commun*, 2010, 46: 3256–3258
- 37 Matsuoka R, Sakamoto R, Hoshiko K, Sasaki S, Masunaga H, Nagashio K, Nishihara H. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3145–3152

- 38 Belowich ME, Stoddart JF. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 2003
- 39 Dai W, Shao F, Szczerbiński J, McCaffrey R, Zenobi R, Jin Y, Schlüter AD, Zhang W. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 213–217
- 40 Sahabudeen H, Qi H, Glatz BA, Tranca D, Dong R, Hou Y, Zhang T, Kuttner C, Lehnert T, Seifert G, Kaiser U, Fery A, Zheng Z, Feng X. *Nat Commun*, 2016, 7: 13461
- 41 Liu L, Geng B, Ji W, Wu L, Lei S, Hu W. *Adv Mater*, 2023, 35: 2208377
- 42 Liu K, Qi H, Dong R, Shivhare R, Addicoat M, Zhang T, Sahabudeen H, Heine T, Mannsfeld S, Kaiser U, Zheng Z, Feng X. *Nat Chem*, 2020, 11: 994–1000
- 43 Sabaghi D, Wang Z, Bhauriyal P, Lu Q, Morag A, Mikhailovia D, Hashemi P, Li D, Neumann C, Liao Z, Dominic AM, Nia AS, Dong R, Zschech E, Turchanin A, Heine T, Yu M, Feng X. *Nat Commun*, 2023, 14: 760
- 44 Sahabudeen H, Qi H, Ballabio M, Položij M, Olthof S, Shivhare R, Jing Y, Park SW, Liu K, Zhang T, Ma J, Rellinghaus B, Mannsfeld S, Heine T, Bonn M, Cánovas E, Zheng Z, Kaiser U, Dong R, Feng X. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6028–6036
- 45 Park SW, Liao Z, Ibarlucea B, Qi H, Lin H-, Becker D, Melidonie J, Zhang T, Sahabudeen H, Baraban L, Baek C-, Zheng Z, Zschech E, Fery A, Heine T, Kaiser U, Cuniberti G, Dong R, Feng X. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 8218–8224
- 46 Chua L. *IEEE Trans Circuit Theor*, 1971, 18: 507–519
- 47 Strukov DB, Snider GS, Stewart DR, Williams RS. *Nature*, 2008, 453: 80–83
- 48 Xia Q, Pickett MD, Yang JJ, Li X, Wu W, Medeiros-Ribeiro G, Williams RS. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 2660–2665
- 49 Ielmini D, Wong HSP. *Nat Electron*, 2018, 1: 333–343
- 50 Xia Q, Robinett W, Cumbie MW, Banerjee N, Cardinali TJ, Yang JJ, Wu W, Li X, Tong WM, Strukov DB, Snider GS, Medeiros-Ribeiro G, Williams RS. *Nano Lett*, 2009, 9: 3640–3645
- 51 Yang JJ, Strukov DB, Stewart DR. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 13–24
- 52 Hui F, Grustan-Gutierrez E, Long S, Liu Q, Ott AK, Ferrari AC, Lanza M. *Adv Elect Mater*, 2017, 3: 1600195
- 53 Uppal HJ, Mitrovic IZ, Hall S, Hamilton B, Markevich V, Peaker AR. *J Vacuum Sci Tech B-MicroElectron Nanometer Struct Processing Measurement Phenomena*, 2009, 27: 443–447
- 54 Xiao N, Villena MA, Yuan B, Chen S, Wang B, Eliáš M, Shi Y, Hui F, Jing X, Scheuermann A, Tang K, McIntyre PC, Lanza M. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1700384
- 55 Lanza M, Wong H-P, Pop E, Ielmini D, Strukov D, Regan BC, Larcher L, Villena MA, Yang JJ, Goux L, Belmonte A, Yang Y, Puglisi FM, Kang J, Magyari-Köpe B, Yalon E, Kenyon A, Buckwell M, Mehonic A, Shluger A, Li H, Hou T-, Hudec B, Akinwande D, Ge R, Ambrogio S, Roldan JB, Miranda E, Suñe J, Pey KL, Wu X, Raghavan N, Wu E, Lu WD, Navarro G, Zhang W, Wu H, Li R, Holleitner A, Wurstbauer U, Lemme MC, Liu M, Long S, Liu Q, Lv H, Padovani A, Pavan P, Valov I, Jing X, Han T, Zhu K, Chen S, Hui F, Shi Y. *Adv Elect Mater*, 2019, 5: 1800143
- 56 Krishnan K, Tsuruoka T, Mannequin C, Aono M. *Adv Mater*, 2016, 28: 640–648
- 57 Zhang P, Xu B, Gao C, Chen G, Gao M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 30336–30343
- 58 Ling QD, Lim SL, Song Y, Zhu CX, Chan DSH, Kang ET, Neoh KG. *Langmuir*, 2007, 23: 312–319
- 59 Choi TL, Lee KH, Joo WJ, Lee S, Lee TW, Chae MY. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 9842–9843
- 60 Xie LH, Ling QD, Hou XY, Huang W. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 2120–2121
- 61 Liu J, Yang F, Cao L, Li B, Yuan K, Lei S, Hu W. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902264
- 62 Li T, Yu H, Xiong Z, Gao Z, Zhou Y, Han ST. *Mater Horiz*, 2021, 8: 2041–2049
- 63 Song Y, Feng G, Sun C, Liang Q, Wu L, Yu X, Lei S, Hu W. *Chem Eur J*, 2021, 27: 13605–13612
- 64 Li C, Li D, Zhang W, Li H, Yu G. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 27135–27143
- 65 Sun B, Li X, Feng T, Cai S, Chen T, Zhu C, Zhang J, Wang D, Liu Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 51837–51845
- 66 Zhou P, Yu H, Huang W, Chee MY, Wu S, Zeng T, Lim GJ, Xu H, Yu Z, Li H, Lew WS, Chen X. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2306593
- 67 Zhao Z, El-Khouly ME, Che Q, Sun F, Zhang B, He H, Chen Y. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202217249
- 68 Wu D, Zhang Q, Wang X, Zhang B. *Nanoscale*, 2023, 15: 2726–2733
- 69 Song Y, Feng G, Wu L, Zhang E, Sun C, Fa D, Liang Q, Lei S, Yu X, Hu W. *J Mater Chem C*, 2022, 10: 2631–2638
- 70 Song Y, Liu J, Li W, Liu L, Yang L, Lei S, Hu W. *Chem Commun*, 2020, 56: 6356–6359
- 71 Wu D, Che Q, He H, El-Khouly ME, Huang S, Zhuang X, Zhang B, Chen Y. *ACS Mater Lett*, 2023, 5: 874–883
- 72 Wu D, Zhang Q, Gu N, Cao Y, Sun Y, Zhang B, Chen Y. *J Mater Chem C*, 2023, 11: 16672–16678

Interfacial growth strategy of covalent organic framework films and its research progress in memristors

Lei Liu¹, Xianglong Zou¹, Lingli Wu^{2*}, Shengbin Lei^{1,3*}

¹ Key Laboratory of Organic Integrated Circuits, Ministry of Education & Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China

² Medical College, Northwest Minzu University, Lanzhou 730000, China

³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

* Corresponding authors (email: 283112039@xbmu.edu.cn; shengbin.lei@tju.edu.cn)

Abstract: With the rapid development of digital communication technology in the era of big data and internet of things, memristors play an increasingly important role in high-density data storage technology and neuromorphic computing. Benefiting from the excellent designability and unique photoelectric properties of covalent organic framework (COF) materials, and with the continuous development and improvement of liquid interface-assisted preparation strategies, the application of COF materials in memristors has been greatly promoted. It is necessary to pay attention to the continuous development from material design, preparation to device application for developing higher performance memory devices based on COF materials. Therefore, this review summarizes the preparation strategies of COF films and their applications in memristors. Finally, we summarize the current challenges and future development of COF-based memristor.

Keywords: covalent organic framework film, liquid interface assisted method, memristor

doi: [10.1360/SSC-2024-0005](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0005)