

文章编号: 1008-9357(2025)02-0177-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240918001

卟啉改性 D-A 型共轭高分子的合成及光电性能

孙 赛¹, 况 挺^{1,2}, 蒋建忠¹, 高 凯^{1,2}, 张 斌², 李 真², 董文芊¹

(1. 中石化(上海)石油化工研究院有限公司, 上海 201208; 2. 华东理工大学化学与分子工程学院, 教育部结构可控先进功能材料及其制备重点实验室, 上海 200237)

摘要: 随着智能化时代的到来, 信息量激增, 人们对更大容量、稳定性强、功能全的存储设备需求增加。在众多材料中, 有机高分子材料因其可调节的电学性能而受到关注。通过 Knoevenagel 缩合合成了含卟啉的 D-A 型共轭高分子对苯二甲腈-锌卟啉(PCN-ZnPor), 该材料具有良好的热稳定性且可溶于极性溶剂。以此高分子为活性层制备的 Al/PCN-ZnPor/ITO 器件具有非易失性可擦写阻变存储性能, 开启电压为 -3.04 V, 电流开关比为 7×10^3 , 且稳定性较好。本研究表明, 含卟啉的高分子材料在高密度存储领域具有巨大潜力。

关键词: 有机高分子; D-A 型; 卟啉; 非易失性存储; 光电性能

中图分类号: O69;TB34;O633.5

文献标志码: A

Synthesis and Optoelectronic Properties of Porphyrin-Modified D-A Type Conjugated Polymers

SUN Sai¹, KUANG Ting^{1,2}, JIANG Jianzhong¹, GAO Kai^{1,2}, ZHANG Bin², LI Zhen², DONG Wenqian¹

(1. Sinopec (Shanghai) Petrochemical Research Institute Co. Ltd., Shanghai 201208, China; 2. Key Laboratory for Advanced Materials, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: With the advent of the intelligent era, the explosive growth of the amount of information has led to a strong demand for the development of storage devices with larger capacity, greater stability and more comprehensive functions. Among many alternative materials, organic polymers can be designed with different structures to regulate the electrical properties, thus attracting the attention of researchers. We polymerized *p*-phenylene diacetonitrile and zinc porphyrin by Knoevenagel condensation reaction to obtain the D-A type conjugated polymer PCN-ZnPor, and then tested the material, which has good thermal stability and is soluble in polar solvents. The Al/PCN-ZnPor/ITO devices prepared with the polymer as the active layer film showed non-volatile erasable resistive variable storage performance with a turn-on voltage of -3.04 V, and the current switching ratio of 7×10^3 . After durability test, the ON state and OFF state of the Al/PCN-ZnPor/ITO device correspond to the current basically remain at a relatively stable value, which indicates that the device has good stability and reproducibility. Meanwhile, we performed *in situ* fluorescence tests on PCN-ZnPor films spin-coated on ITO substrates.

收稿日期: 2024-09-18

基金项目: 中国石化优秀青年科技创新基金

作者简介: 孙 赛(1989—), 男, 河南洛阳人, 高级工程师, 博士, 主要从事光电功能材料的研究。E-mail: suns.sshy@sinopec.com

通信联系人: 张 斌, E-mail: amzhangbin@126.com

引用格式: 孙 赛, 况 挺, 蒋建忠, 高 凯, 张 斌, 李 真, 董文芊. 卟啉改性 D-A 型共轭高分子的合成及光电性能 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(2): 177-186.

Citation: SUN Sai, KUANG Ting, JIANG Jianzhong, GAO Kai, ZHANG Bin, LI Zhen, DONG Wenqian. Synthesis and Optoelectronic Properties of Porphyrin-Modified D-A Type Conjugated Polymers [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(2): 177-186.

When a voltage greater than the ON voltage (-3.04 V) was applied, no change in the shape of the fluorescence spectra was observed, while the overall fluorescence intensity was weakened. This fluorescence quenching behavior may be related to the charge transfer between the metal zinc porphyrin and the main chain of the polymer with a cyano group, which is consistent with the transition of the device from the OFF state to the ON state, suggesting that intramolecular charge transfer may have taken place in our prepared devices. This work demonstrates the great potential of porphyrin-containing polymers in the field of high-density storage.

Key words: organic polymer; D-A type; porphyrin; non-volatile storage; optoelectronic property

低功耗的嵌入式设备在传感、驱动和智能化算法中的应用,使真正意义上的大数据时代来临^[1,2]。数据信息呈现出爆炸式增长的趋势,进而促进了高性能数据存储技术的发展。然而,摩尔定律濒临极限,使用光刻技术进一步缩小器件尺寸以推动存储单元增长的集成会遭遇很大的障碍^[3-5]。在高密度信息存储需求的驱动下,基于电极/活性层/电极结构的非易失性阻变存储器因其结构简单、低成本、低功耗、可三维堆积等一系列优点而备受关注^[6,7]。其中,寻找到合适的阻变存储材料成为了关键。在众多阻变存储材料中,有机高分子材料有着可溶液加工、可三维堆积、柔韧性好、结构功能多样性等优点,被认为是最具潜力的候选材料。更重要的是,通过合理地设计化学结构,可以有效地控制其记忆行为,这为开发具有预期记忆性能的新型材料提供了理想的平台^[8,9]。

卟啉及其衍生物作为富电子体系的场响应型化合物,有着光敏性好、光谱响应宽等优点。在卟啉上引入金属离子后,卟啉环中心的金属离子对提高卟啉单元的电子拖拽能力以及驱使电子在给体和受体基团间的转移过程中起到了至关重要的作用,从而使得良好的共轭材料具有特殊的记忆性能^[10-13]。Tan等^[14]分别将卟啉和锌卟啉作为电子给体,接枝了六氟二酐(6FDA)的超支化聚酰亚胺作为电子受体,合成具有良好存储特性的材料。Li等^[15]通过传统的溶热法设计并合成了两种结晶的D-A型亚胺基共价有机框架(COF),显示出典型的可重写电阻开关行为。Cheng等^[16]合成的两种D-A型金属聚合物P-Cu和P-Zn(P为卟啉)表现出典型的突触行为,且器件展现出可用于光电人工神经网络的潜力。Che等^[17]通过将对称刚性电子给体BTT(benzotrithiophene trialdehyde)分别与对称弱电子受体BPy(2,2'-bipyridine-5,5'-diamine)和对称强电子受体TAPT(4,4',4''-(1,3,5)-triazine-2,4,6-triphenyl)triamine)聚合,合成了D-A刚性亚胺框架COF BTT-BPy和COF-BTT-TAPT,该研究中的忆阻器是目前报道的COF类忆阻器中性能最好,实现了最高的循环次数。Yuan等^[18]利用分子共平面性优化思路改善了有机忆阻器的阻变特性,结果表明分子共平面性的优化可以明显提升忆阻器的性能。Wang等^[19]报道了一种新的自模板水热方法,通过分子/水界面Knoevenagel缩合反应制备了乙烯链碳纳米片,这些纳米片具有很强的耐酸碱碱性,将其制成的COF基忆阻器器件具有非易失性可重写记忆效应、 -0.65 V的小开启电压和120 ns的超快开关速率。经过酸和碱处理后,忆阻器在开关和保持性能方面没有出现明显波动,保持了优异的稳定性。此外,乙烯链COF基忆阻器成功执行了“与”和“或”逻辑运算,展示了它们在高级计算应用中的潜力。

本文引入了充当电子受体的氰基,从而与充当电子给体的金属卟啉构成D-A型结构。将含有醛基的长烷烃链金属锌卟啉和对苯二乙腈通过聚合得到了D-A型共轭高分子材料对苯二甲腈-锌卟啉(PCN-ZnPor),并以其为活性层,制备了结构为Al/PCN-ZnPor/ITO的器件。当施加一个外加电压时,器件会表现出典型的非易失性可擦写阻变存储性能,这可能是由于金属锌卟啉和带有氰基的高分子主链发生电荷转移形成电荷转移复合物,开启电压和关闭电压分别为 -3.04 V和 2.92 V,电流开关比为 7×10^3 。在 10^4 s的读取时间和 10^8 次读取电脉冲条件下,制备的Al/PCN-ZnPor/ITO器件能实现高、低导态的稳定维持。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

对羟基苯甲醛、7-(溴甲基)十五烷、碳酸钾、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸乙酯、氯化钠、苯甲醛、三氟乙酸(TFA)、氢氧化钠、吡咯、二氯二氧基苯醌(DDQ)、三乙胺、无水醋酸锌、甲醇、4-甲酰基苯硼酸频哪

醇酯、甲苯、四氢呋喃(THF)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、哌啶、四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司、氧化铟锡(ITO)导电玻璃:华南湘城科技有限公司,方块电阻不超过 $6\ \Omega$ 。

1.2 测试与表征

PCN-ZnPor 的测试与表征参照文献 [20]。数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和分散性指数(D)通过 Waters1515 的凝胶渗透色谱仪测得,洗脱剂为 HPLC 级的 THF,标样为线性聚苯乙烯(PS),流速 $1\ \text{mL}/\text{min}$ 。核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)通过 AVANCE III 400 超导傅里叶变换核磁共振波谱仪测得。紫外-可见光吸收光谱(UV-Vis)由 Shimadzu UV-2450 岛津紫外分光光度计测得。荧光光谱由 Fluorolog-3-P 分子荧光光谱仪测得。循环伏安图通过 PARSTAT2273 电化学工作站测得,电解质溶液为 $0.1\ \text{mol}/\text{L}$ 的四丁基六氟磷酸铵($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$)脱氧乙腈溶液,Ag/AgCl 电极为参比电极,对电极与工作电极均为 Pt 电极,扫描速率为 $100\ \text{mV}/\text{s}$ 。热失重分析(TGA)曲线由 TGA 8000 热重分析仪测得。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)由 Nicolet Nagma-IR 550 红外光谱仪测得。质谱(MS)通过 Xevo G3 QTOF 高分辨质谱联用仪测得。

1.3 PCN-ZnPor 的合成

PCN-ZnPor 的合成路线如图 1 所示。

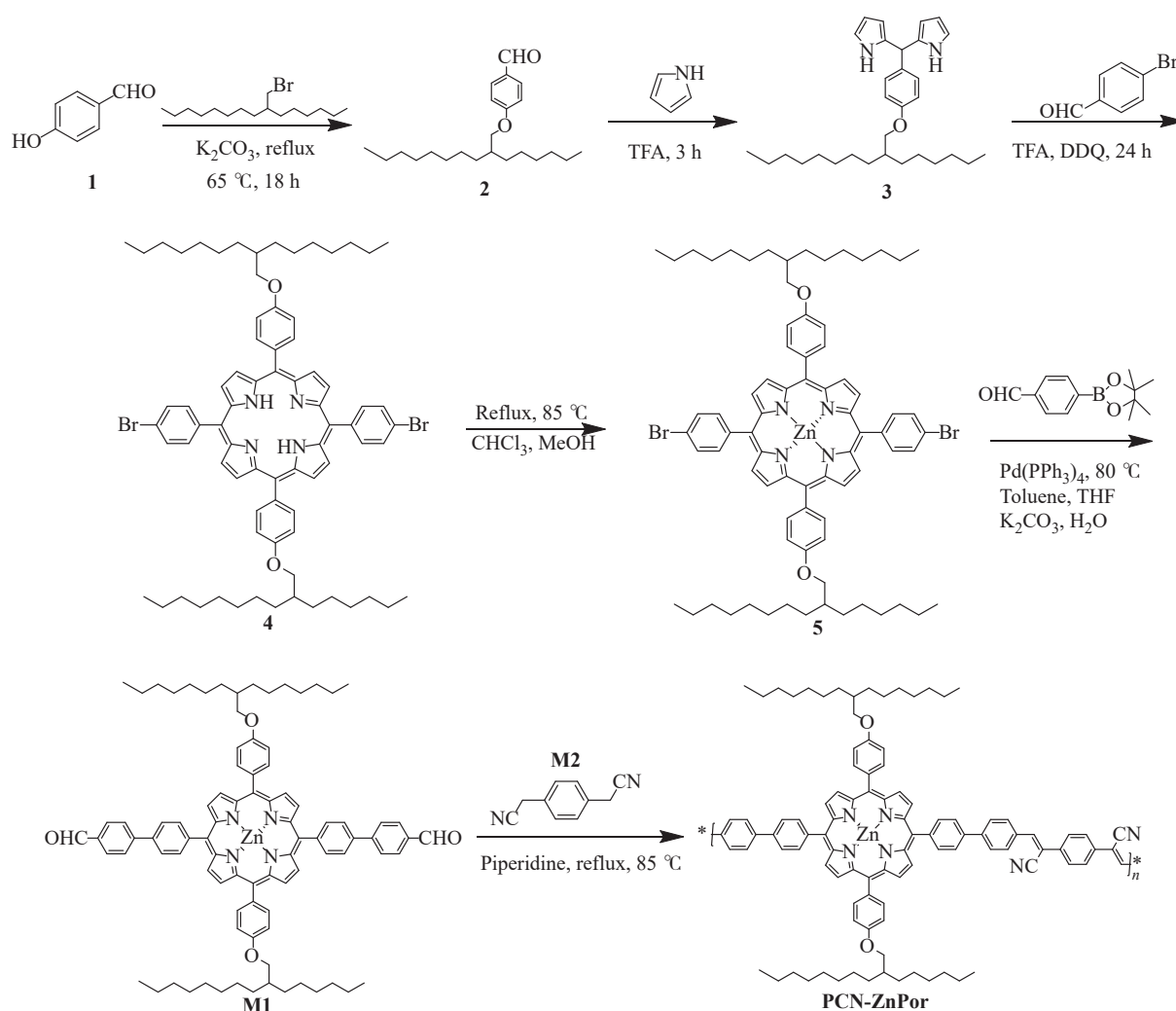


图 1 PCN-ZnPor 的合成路线
Fig. 1 Synthesis route of PCN-ZnPor

1.3.1 4-(3-己基癸基醚)苯甲醛(2)的合成 把 7-(溴甲基)十五烷(27.38 g, 90 mmol)、对羟基苯甲醛(1)(10.98 g, 90 mmol)、 K_2CO_3 (15.20 g, 110 mmol)以及 54 mL DMF 溶剂加入圆底烧瓶中。油浴加热至 $65\ ^\circ\text{C}$, 该温度下反应 24 h, 然后冷却至室温。加入过量的 H_2O 对反应进行淬灭并溶解过量的 K_2CO_3 固体。用乙酸乙酯萃取, 有机层依次用 H_2O 和饱和 NaCl 溶液洗涤 3 次, 无水 Na_2SO_4 干燥过夜。过滤后的滤液真空浓缩, 过

柱提纯(洗脱剂为石油醚(PE)-乙酸乙酯(EA), $V_{PE}:V_{EA}=5:1$), 真空干燥后得到深黄色油状产物 25.46 g, 产率为 81.7%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 9.87~9.84 (s, 1H), 7.85~7.76 (d, $J=36$ Hz, 2H), 7.02~6.94 (d, $J=32$ Hz, 2H), 3.94~3.86 (d, $J=32$ Hz, 2H), 1.85~1.75 (m, 1H), 1.38~1.18 (m, 24H), 0.90~0.85 (t, $J=20$ Hz, 6H)。

1.3.2 2,2'-[(4-(3-己基癸基醚)苯基)亚甲基]二(1H-吡咯)(**3**)的合成 在 250 mL 圆底烧瓶中加入重蒸过的新鲜吡咯(50 mL, 589 mmol)和化合物 **2**(24.24 g, 70 mmol)。混合液中通入氩气 15 min 并抽换气 3 次, 除去其中残留的氧气。加入催化剂三氟乙酸(450 μL , 6 mmol), 并用铝箔纸包住反应瓶, 避免光照对反应造成影响, 室温下搅拌 3 h。在青黑色反应液中加入 150 mL 的 NaOH 溶液(0.1 mol/L)对反应进行淬灭, 乙酸乙酯萃取 3 次, 无水 Na_2SO_4 干燥过夜。过滤后的滤液真空浓缩, 过柱提纯(洗脱剂 PE-EA, $V_{PE}:V_{EA}=5:1$), 干燥后得到淡黄色固体 24.02 g, 产率为 74.2%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 7.95~7.85 (s, 2H), 7.12~7.08 (d, $J=16$ Hz, 2H), 6.85~6.82 (d, $J=12$ Hz, 2H), 6.68~6.65 (m, 2H), 6.16~6.13 (m, 2H), 5.92~5.89 (s, 2H), 5.42~5.39 (s, 1H), 3.81~3.78 (d, $J=12$ Hz, 2H), 1.78~1.73 (m, 1H), 1.33~1.23 (m, 24H), 0.9~0.86 (t, $J=16$ Hz, 6H)。

1.3.3 10,20-二(4-溴基苯基)-5,15-二[4-(3-己基癸基醚)苯基]卟啉(**4**)的合成 将溶解了 4-溴苯甲醛(9.26 g, 50 mmol)以及化合物 **3**(23.12 g, 50 mmol)的 300 mL CH_2Cl_2 加入到 500 mL 圆底烧瓶中。通氩气 15 min 除去氧气后, 加入催化剂三氟乙酸(450 μL , 6 mmol), 用铝箔纸包住圆底烧瓶, 避免光照对反应造成影响。常温下搅拌 24 h, 然后加入强氧化剂二氯二氰基苯醌(9.99 g, 44 mmol), 继续反应 3 h, 加入 1 mL 三乙胺淬灭反应, 用 H_2O 与饱和 NaCl 溶液分别洗涤后, 将有机层用无水 MgSO_4 干燥, 真空浓缩, 过柱提纯(洗脱剂为 PE- CH_2Cl_2 , $V_{PE}:V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}=2:1$), 干燥后得到紫色固体 5.12 g, 产率为 8.2%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.94~8.85 (m, 4H), 8.84~8.78 (m, 4H), 8.14~8.06 (m, 8H), 7.94~7.86 (m, 4H), 7.32~7.28 (m, 4H), 4.15~4.11 (d, $J=16$ Hz, 4H), 2.75~2.85 (s, 2H), 2.02~1.95 (m, 2H), 1.70~1.20 (m, 48H), 0.95~0.85 (t, $J=40$ Hz, 12H)。

1.3.4 10,20-二(4-溴基苯基)-5,15-二[4-(3-己基癸基醚)苯基]卟啉(**5**)的合成 将化合物 **4**(5.00 g, 4 mmol)溶解于 80 mL 氯仿溶液中, 然后向反应液中通入氩气 15 min, 加入溶解了无水醋酸锌(2.96 g, 16 mmol)的甲醇溶液 20 mL, 80 $^\circ\text{C}$ 下搅拌回流过夜至溶液颜色呈具有金属光泽的深紫色, 冷却至室温。往反应液中加入 40 mL 水, 用 CH_2Cl_2 萃取 3 次, 无水 Na_2SO_4 干燥过夜。过滤后的滤液真空浓缩, 过柱提纯(洗脱剂为 PE- CH_2Cl_2 , $V_{PE}:V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}=2:1$), 真空干燥 12 h, 最后得到紫色固体 4.38 g, 产率为 81.5%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 9.03~8.98 (m, 4H), 8.94~8.89 (m, 4H), 8.12~8.06 (m, 8H), 7.92~7.87 (m, 4H), 7.30~7.27 (m, 4H), 4.16~4.11 (d, $J=20$ Hz, 4H), 2.02~1.94 (m, 2H), 1.65~1.15 (m, 48H), 0.98~0.82 (t, $J=16$ Hz, 12H)。

1.3.5 10,20-二[(1,1'-联苯)-4-甲醛基]-5,15-二[4-(3-己基癸基醚)苯基]卟啉(**M1**)的合成 在 100 mL Schlenk 管中, 加入 4-甲酰基苯硼酸频哪醇酯(2.32 g, 10 mmol)、化合物 **5**(3.94 g, 3 mmol)以及 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (55 mg)。抽换气 3 次后, 加入无水甲苯 16 mL、无水四氢呋喃 8 mL 和 4 mol/L 的 K_2CO_3 溶液 4 mL。Ar 氛围下, 于 85 $^\circ\text{C}$ 反应 48 h, 冷却至室温。加入饱和 NaCl 溶液, 用 CH_2Cl_2 萃取 3 次, 有机层用无水 Na_2SO_4 干燥过夜。过滤后的滤液真空浓缩, 过柱提纯(洗脱剂为 PE- CH_2Cl_2 , $V_{PE}:V_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}=2:1$), 干燥后得到紫色产物 1.44 g, 产率为 34.2%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 10.06~10.03 (s, 2H), 9.04~8.94 (m, 8H), 8.14~8.08 (m, 12H), 8.0~7.92 (m, 4H), 7.88.0~7.84 (d, $J=16$ Hz, 4H), 7.30~7.26 (m, 4H), 4.15~4.12 (d, $J=12$ Hz, 4H), 2.05~1.95 (m, 2H), 1.54~1.15 (m, 48H), 0.98~0.81 (t, $J=68$ Hz, 12H)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 191.0, 2C; 158.6; 150.4; 147.6; 146.6, 2C; 141.3; 141.2, 2C; 140.0; 139.7; 135.9; 135.8, 2C; 135.6, 4C; 134.5; 133.9, 2C; 133.1; 132.0; 131.9; 130.4, 4C; 128.4, 3C; 127.8, 4C; 126.9, 4C; 126.8; 125.2; 124.2; 121.6; 120.8; 120.2; 114.3, 4C; 114.2; 110.5; 103.6; 75.2, 2C; 38.1, 2C; 31.9, 3C; 31.8; 31.5, 4C; 29.9, 3C; 29.6, 2C; 29.3, 3C; 27.4, 4C; 22.7, 4C; 14.1, 4C。MS(m/z): 1364.7036 (100.0%), 1365.7070 (97.3%), 1366.7005 (57.4%), 1367.7038 (55.8%), 1366.7103 (46.9%), 1368.6993 (38.6%), 1369.7027 (37.5%), 1368.7072 (26.9%), 1370.7060 (18.1%), 1367.7137 (14.9%), 1369.7106 (8.5%), 1367.7016 (8.4%), 1368.7049 (8.2%), 1371.7094 (5.7%), 1369.7083 (3.9%), 1368.7170 (3.5%), 1370.7139 (2.0%), 1365.7006 (1.5%), 1366.7040 (1.4%), 1372.7127 (1.3%), 1370.6998 (1.3%), 1370.7117 (1.3%), 1371.7031 (1.2%), 1365.7099 (1.2%), 1366.7132 (1.1%), Exact Mass: 1364.7036, M_w : 1367.1940。

1.3.6 PCN-ZnPor 的合成 将单体 **M1**(1.36 g, 1 mmol)和单体 **M2**对苯二乙腈(156 mg, 1 mmol)加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 加入催化剂哌啶 200 μL , 65 $^\circ\text{C}$ 下回流过夜, 冷却至室温。在无水甲醇中逐滴加入反应液, 过滤后的滤渣分别用去离子水和甲醇洗涤并干燥。用氯仿索氏提取, 65 $^\circ\text{C}$ 下反应 48 h 后, 冷却至室温, 得到的氯

仿溶液通过旋蒸仪真空浓缩后,在剧烈搅拌的无水甲醇中再次沉淀,然后过滤并干燥。最终得到紫黑色固体 602 mg,产率为 41.1%。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 9.15~8.90 (s), 8.39~7.92 (m), 7.40~7.12 (m), 4.30~4.05 (s), 2.07~1.48 (m), 0.97~0.87 (s)。GPC (THF): $M_n = 0.66 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.81$ 。

1.4 器件的制备与测试

材料的电学性质在结构为 Al/PCN-ZnPor/ITO 的器件中测试得到。将 ITO 玻璃基底依次用去离子水、乙醇、丙酮超声 15 min,然后用 N_2 吹干。将 PCN-ZnPor 的甲苯溶液(质量浓度 10 mg/mL) 50 μL 旋涂在 ITO 基底上,旋涂速率为 800 r/min 下持续 20 s,随后 1500 r/min 下持续 45 s,最后在 80 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥过夜。高分子薄膜的厚度约为 100 nm。在 1.33×10^{-5} Pa 高真空、室温条件下,通过电子束蒸镀的方法,利用掩模版在活性层表面镀上一层圆形的 Al 顶电极(直径为 500 μm ,厚度为 200 nm)。器件的电学性能通过配有脉冲测量单元的 Keithley 4200-ACSC 半导体参数分析仪在常温常压下测量。

2 结果与讨论

2.1 PCN-ZnPor 的结构和热稳定性表征

PCN-ZnPor 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱如图 2 所示。在低场区处,化学位移(δ)为 9.15~8.90 处的核磁峰,积分面积为 8,对应 a 位置处卟啉单元 4 个吡咯类亚基的 β -碳原子的 8 个 H。在 8.39~7.92 和 7.40~7.12 处的核磁峰,积分面积加起来为 28,对应 b 位置处 PCN-ZnPor 所有苯环上的 28 个 H。在高场区处,4.30~4.05 处的核磁峰,积分面积为 4,归属于 c 位置处侧链上醚键的 4 个 H。2.07~1.48 处的核磁峰,积分面积为 52,对应于 d 位置处碳碳双键上的 H 以及侧链上长烷烃链的亚甲基和次甲基上的 H。0.97~0.87 处的积分面积为 12,对应于侧链中长烷烃链最外围的 4 个甲基上的 12 个 H。其余未标注区域均为杂质峰。在不考虑未除尽的溶剂(石油醚)的影响下,低场区和高场区中出现的核磁峰,总的积分面积与 PCN-ZnPor 中 H 的个数一致,证明了 PCN-ZnPor 结构的正确性。

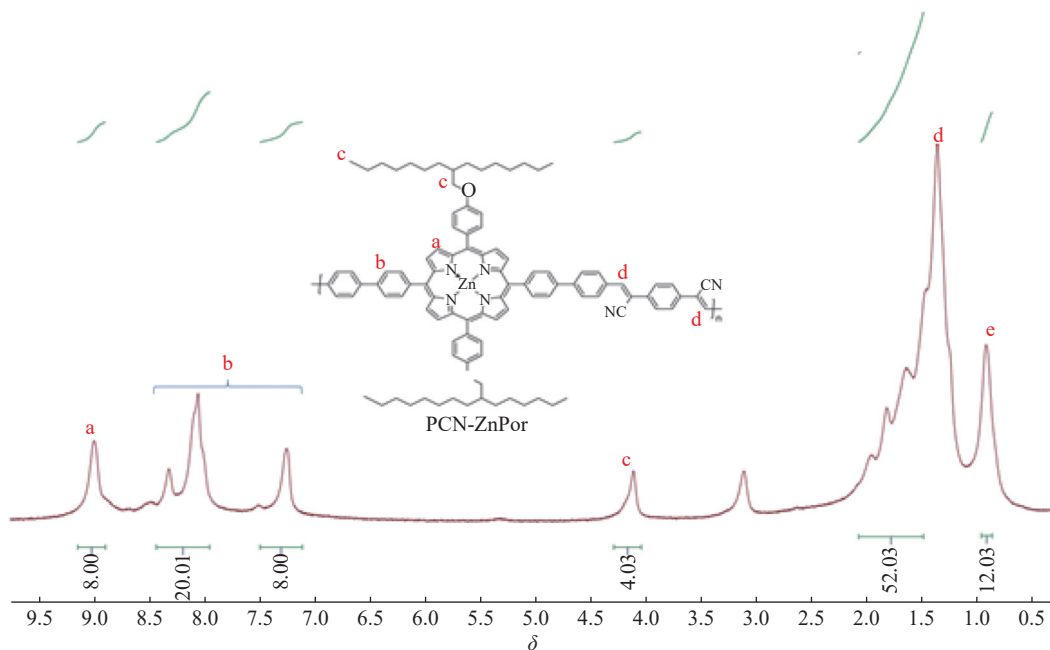


图 2 PCN-ZnPor 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱
Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PCN-ZnPor

图 3(a)所示为单体 **M1**, **M2** 和 PCN-ZnPor 的 FT-IR 谱图, **M1** 和 PCN-ZnPor 的谱图基本相同,但是 PCN-ZnPor 在 2250 cm^{-1} 处出现了一个归属于氰基的伸缩振动峰^[21],进一步证明了 PCN-ZnPor 结构的正确性。图 3(b)所示为 PCN-ZnPor 在不同极性溶剂中的紫外-可见吸收光谱,PCN-ZnPor 在甲苯溶液中出现了多重吸收峰(280、417、507、543、583 nm)。在极性更强的氯仿溶液中,这几个吸收峰分别红移了 13、8、7、7、7 nm。在极性最

强的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液中,这几个吸收峰相对于氯仿溶液,又红移了 3、7、6、13、15 nm。实验数据表明,出现的吸收峰由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所致,这是因为随着甲苯、氯仿和 *N*-甲基吡咯烷酮极性的增大,溶质 PCN-ZnPor 和溶剂间的极化力也随之增强,导致激发态和非激发态间的能级降低,然而激发态的极性总是大于基态的极性,因此,在极性溶剂中,由于激发态与极性溶剂间具有较强的相互作用,激发态的能量损失大于基态,从而降低了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要吸收的能量,使得吸收峰红移。图 3(c) 所示是在激发波长为 420 nm 下, PCN-ZnPor 在不同极性溶剂中的稳态荧光光谱图。在甲苯溶液中, 606 nm 和 655 nm 处出现了 2 个吸收峰, 荧光强度依次为 10.1×10^6 和 8.7×10^6 ; 在极性更强的氯仿溶液中, 这 2 个吸收峰分别红移了 3 nm 和 2 nm, 荧光强度依次降低至 8.7×10^6 和 6.3×10^6 ; 而在极性最强的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液中, 相比于氯仿溶液, 这 2 个吸收峰又分别红移了 2 nm 和 2 nm, 荧光强度也降低至 5.7×10^6 和 3.4×10^6 。由于溶剂极性变大, 高分子的荧光光谱表现出淬灭以及轻微红移的现象, 说明分子内可能存在着电荷转移。图 3(d) 所示为 PCN-ZnPor 的热重分析曲线。PCN-ZnPor 的分解过程经历 3 个阶段: 第 1 个阶段的起始热分解温度是 265 °C, 失重率为 7.9%, 这可能是由于 PCN-ZnPor 材料中 -CN 基团的失重; 第 2 个阶段的起始热分解温度为 528 °C, 失重率为 30.1%, 这可能是金属锌卟啉上连接的醚基团的分解; 第 3 个阶段的失重可能是由于 PCN-ZnPor 主链的分解导致的。PCN-ZnPor 材料具有较高的起始热分解温度, 说明其有着较好的热稳定性。

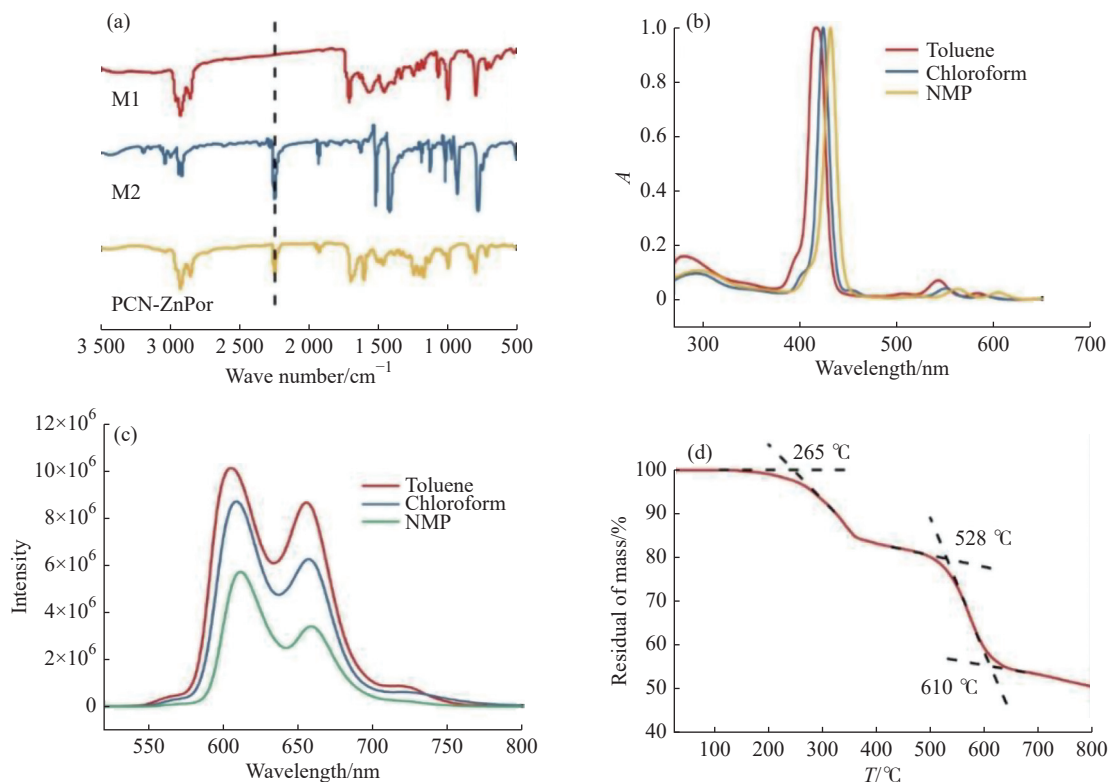


图 3 (a) 单体 M1、M2 以及 PCN-ZnPor 的 FT-IR 谱图; PCN-ZnPor 在稀释过的甲苯、氯仿、*N*-甲基吡咯烷酮溶液中的 (b) 紫外-可见吸收光谱图以及 (c) 荧光光谱 (激发波长为 420 nm); (d) PCN-ZnPor 在 N_2 下的热重分析曲线 (升温速率为 20 °C/min)

Fig. 3 (a) FT-IR spectra of monomers M1, M2 and PCN-ZnPor; (b) UV-Vis absorption and (c) photoluminescence spectra of PCN-ZnPor in dilute toluene, chloroform and NMP solutions ($\lambda_{ex} = 420$ nm); (d) TGA curve of PCN-ZnPor measured in N_2 (Heating rate: 20 °C/min)

2.2 PCN-ZnPor 的电学性能研究

图 4(a) 所示为 PCN-ZnPor 的循环伏安图, 可以观察到 PCN-ZnPor 薄膜表现出可逆的氧化还原行为, 其中, 相对于 Ag/AgCl 的第一氧化电位为 0.78 V, 第一还原电位为 -0.89 V。能带间隙和分子轨道能级可以通过以下公式计算得出^[22]:

$$E_{HOMO}/E_{LUMO} = -[E_{onset} - E_{ox.(ferrocene)}] - 4.8 \text{ eV} \quad (1)$$

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2)$$

其中, E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 分别为最高、最低占据分子轨道能级, E_{onset} 为第一氧化还原电位, $E_{ox(ferrocene)}$ 为二茂铁的起始氧化电位(0.38 eV, 相对于 Ag/AgCl 电极), 4.8 eV 为二茂铁氧化峰对应的真空能级差, E_g 则表示 HOMO 能级和 LUMO 能级之间的能级差。因而可以计算出 PCN-ZnPor 的 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 E_g 分别为 -5.20、-3.53、1.67 eV。图 3(b) 描述了 PCN-ZnPor 的 Al 和 ITO 电极的功函数以及 HOMO 和 LUMO 能级, PCN-ZnPor 的 LUMO 和 Al 电极内表面的能垒为 0.77 eV, 而 ITO 内表面和 PCN-ZnPor 的 HOMO 能垒为 0.40 eV, 前者大于后者, 表明该器件在运行过程中的主要传导方式为空穴传输^[23]。

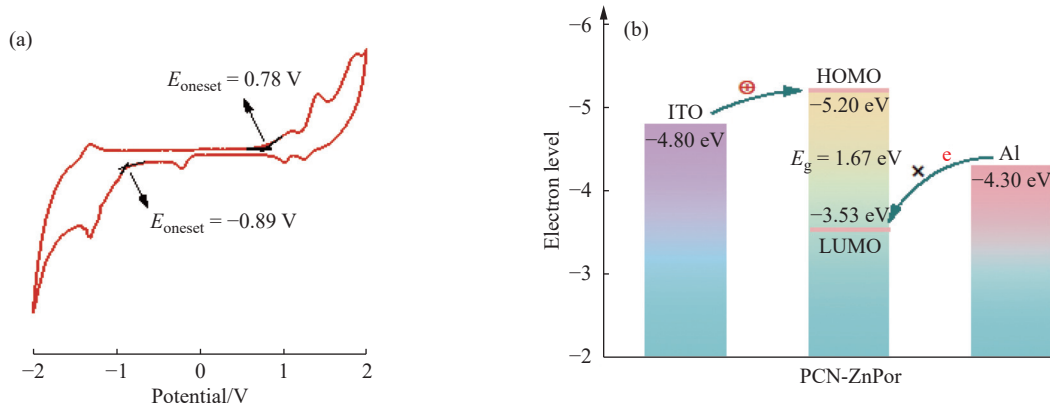


图 4 (a) 旋涂在 Pt 工作电极上的 PCN-ZnPor 薄膜在含 0.1 mol/L 的 $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 的脱氧乙腈电解质溶液中的循环伏安曲线(扫描速率: 100 mV/s); (b) PCN-ZnPor 的 HOMO/LUMO 能级以及对应的 Al 和 ITO 间的功函数

Fig. 4 (a) Cyclic voltammograms of PCN-ZnPor film coated on Pt electrode in deaerated acetonitrile solution on basis of 0.1 mol/L $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (Scan rate: 100 mV/s); (b) HOMO/LUMO energy level of PCN-ZnPor as well as corresponding work functions between Al electrodes and ITO

2.3 器件的忆阻性能

图 5(a) 所示为 Al/PCN-ZnPor/ITO 器件的结构示意图, Al 和 ITO 分别作为顶电极和底电极, 高分子 PCN-ZnPor 作为活性层。图 5(b) 及 5(c) 分别为旋涂在 ITO 基底的 PCN-ZnPor 的 AFM 图与粗糙度分布图。PCN-

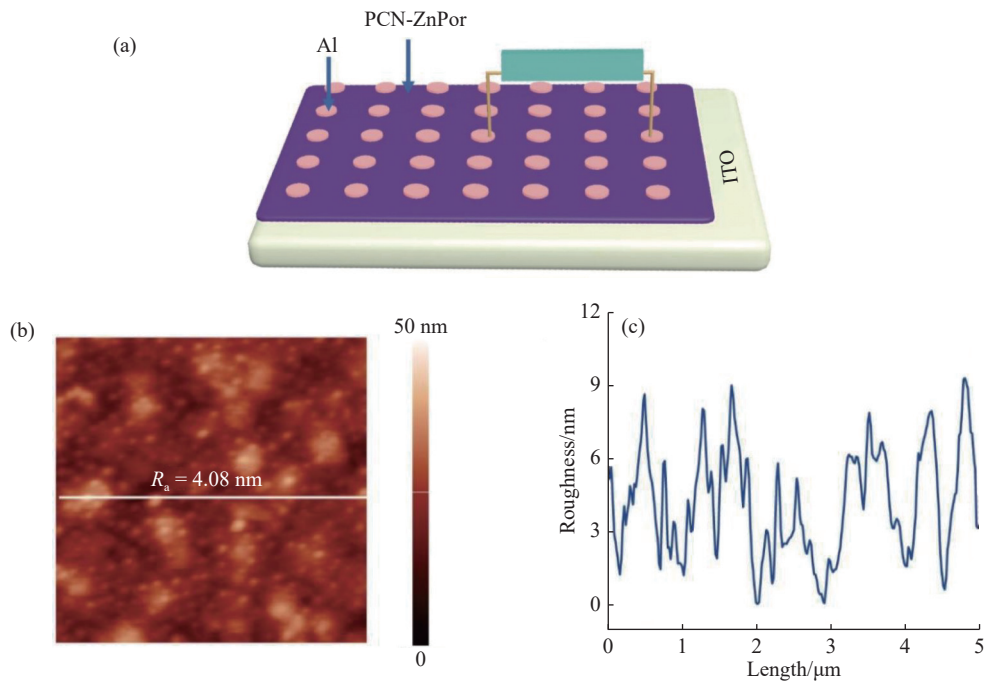


图 5 (a) 器件 Al/PCN-ZnPor/ITO 结构的示意图; (b) PCN-ZnPor 的 AFM 图及对应的截面图(5 μm ×5 μm); (c) $R_a=4.08$ nm 平面的粗糙度分布图

Fig. 5 (a) Structural diagram of Al/PCN-ZnPor/ITO device; (b) AFM images of the polymer PCN-ZnPor and its corresponding cross section profile (5 μm ×5 μm); (c) Roughness distribution of a plane with $R_a=4.08$ nm

ZnPor 薄膜的表面形貌比较平整,对应的平均粗糙度(R_a)为 4.08 nm。

图 6(a)所示为 Al/PCN-ZnPor/ITO 器件的电流-电压特性曲线,制备的器件表现出非易失性、可擦写阻变存储性能,开启电压为 -3.04 V, 电流开关比为 7×10^3 , 为了避免活性层遭到破坏和永久击穿,我们设置限制电流为 0.1 A。当施加 0 到 -5 V 的负向扫描电压时(曲线 1), 器件一开始处在低导态(OFF 态), 而随着电压逐渐变大, 器件的电流逐渐升高, 当电压增大到开启电压 -3.04 V 时, 电流瞬间从 10^{-7} A 增加为 10^{-3} A, 这说明器件从 OFF 态跃迁为高导态(ON 态), 该过程对应着信息写入的阶段。即使关闭电源, 并随后施加从 0 到 -5 V 的负向电压扫描(曲线 2), 器件仍然保持在 ON 态, 这表明制备的器件具有非易失性。当对器件施加 0 到 5 V 的正向扫描电压时(曲线 3), 能够观察到器件一开始仍然处于 ON 态, 直到正向电压达到 2.92 V 时, 器件又从 ON 态回到初始的 OFF 态。该过程可以看作是擦除过程。再次施加 0 到 5 V 的正扫描电压时(曲线 4), 器件仍然保持在 OFF 态。当继续使用 0 到 -5 V 的负向电压扫描时, 器件可以恢复至 ON 态, 从而实现了写入、读取、擦除、再写入的循环操作。为了研究 Al/PCN-ZnPor/ITO 器件的稳定性, 我们在长达 10^4 s 的时间内对器件进行了连续的恒压读取测试, 结果如图 6(b)所示。器件的 ON 态和 OFF 态电流基本没有出现衰减, 始终维持在 10^{-1} A 和 10^{-6} A 附近, 说明 Al/PCN-ZnPor/ITO 器件在长时间工作时具有稳定性。如图 6(c)所示, 当对器件施加超过 10^8 个脉冲读取循环后, 器件的 ON 态和 OFF 态电流没有明显的变化, 基本维持在稳定的状态, 说明读取测试对器件的 ON 态以及 OFF 态的影响微乎其微。此外, 在 50 次开关循环测试中(图 6(d)), Al/PCN-ZnPor/ITO 器件的 ON 态和 OFF 态对应的电流基本都维持在相对稳定的值, 表明制备的

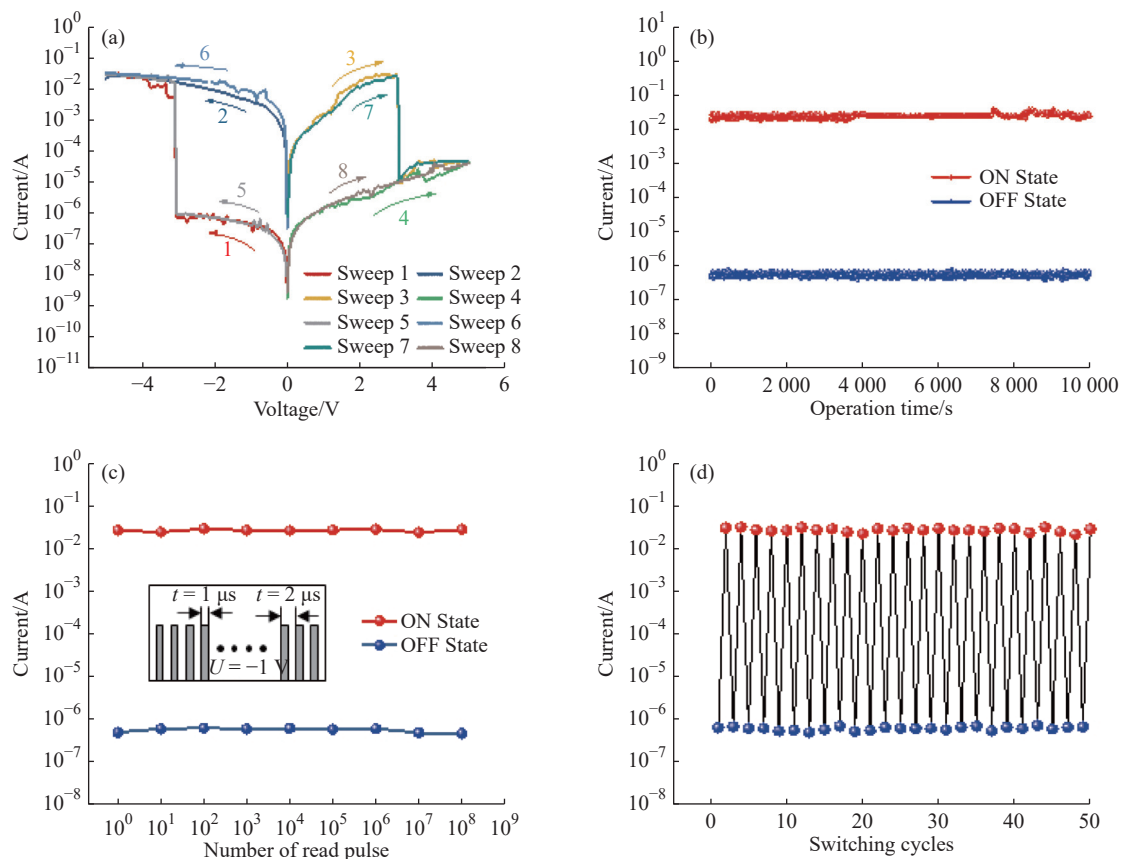


图 6 (a) Al/PCN-ZnPor/ITO 器件的电流-电压特性曲线; (b) Al/PCN-ZnPor/ITO 器件在 -1.0 V 连续电压下, ON 态和 OFF 态的电流稳定性; (c) -1 V 的读取脉冲(脉冲宽度为 $1 \mu\text{s}$; 脉冲周期为 $2 \mu\text{s}$)对 Al/PCN-ZnPor/ITO 器件 ON 和 OFF 态电流的影响; (d) Al/PCN-ZnPor/ITO 器件在 -1 V 读取脉冲下的转换读取次数与电流关系图(转换脉冲电压为 ± 3.5 V; 脉冲宽度为 100 ms; 脉冲周期为 200 ms)

Fig. 6 (a) Current-voltage characteristic curves of Al/PCN-ZnPor/ITO device; (b) Retention of Al/PCN-ZnPor/ITO device at ON as well as OFF state at a constant voltage (-1.0 V); (c) Effect of continuous read pulses of -1 V (pulse width = $1 \mu\text{s}$; pulse period = $2 \mu\text{s}$) at ON as well as OFF state currents of Al/PCN-ZnPor/ITO device; (d) Endurance of the Al/PCN-ZnPor/ITO device at switched pulses of ± 3.5 V (pulse width = 100 ms; pulse period = 200 ms), read at -1 V

Al/PCN-ZnPor/ITO 器件有着良好的稳定性以及复现性。

此外,我们还对旋涂在 ITO 基底上的 PCN-ZnPor 薄膜进行了原位荧光测试,结果如图 7 所示。在没有施加电压时,当激发波长为 420 nm,可以观察到 PCN-ZnPor 薄膜的荧光光谱在 588、615、709 nm 处出现 3 个肩峰,655 nm 处出现 1 个强的发射峰。由于 Al/PCN-ZnPor/ITO 器件的开启电压为 -3.04 V,当施加的电压(-3.5 V)大于开启电压时,和没有施加电压的荧光光谱相比,可以观察到整体的荧光强度呈现变弱的现象。这种荧光淬灭行为可能和金属锌卟啉与带有氰基的高分子主链存在电荷转移有关,符合器件由 OFF 态转变为 ON 态的过程。这表明制备的 Al/PCN-ZnPor/ITO 器件在电场的作用下,可能发生了分子内的电荷转移。

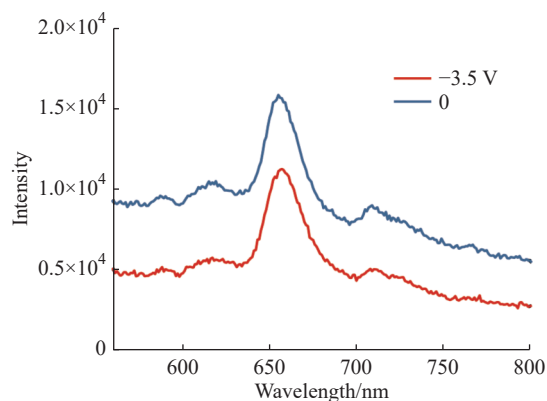


图 7 加电压前后 PCN-ZnPor 薄膜的荧光发射光谱图(激发波长为 420 nm)

Fig. 7 Fluorescence emission spectra of polymer PCN-ZnPor film before and after applying voltages ($\lambda_{ex} = 420$ nm)

3 结 论

(1)将充当电子给体的带有长烷基链的金属卟啉以及充当电子受体的含有强吸收电子基团氰基的对苯二乙腈偶联合成了一种 D-A 型共轭高分子材料 PCN-ZnPor。

(2)以 PCN-ZnPor 为活性层制备的 Al/PCN-ZnPor/ITO 器件表现出典型的非易失性、可擦写阻变存储性能,对应的开启和关闭电压分别是 -3.04 V 以及 2.92 V,电流开关比为 7×10^3 。在超过 10^4 s 内持续施加读取电压或 10^8 次读取脉冲条件下,Al/PCN-ZnPor/ITO 器件的高、低导态基本不会出现波动,说明 Al/PCN-ZnPor/ITO 器件具有较强的存储稳定性,通过原位荧光测试进一步证明了器件活性层中在电场作用下可能发生的金属锌卟啉和带有氰基的高分子主链之间发生的电荷转移现象。

参考文献:

- [1] TANG J, HE C L, TANG J S, YUE K, ZHANG Q T, LIU Y Z, WANG Q Q, WANG S P, LI N, SHEN C, ZHAO Y C, LIU J Y, YUAN J H, ZHENG W, LI J W, WANTANABE K, TANIGUCHI T, SAHNG D S, WANG S G, YANG W, YANG R, SHI D X, ZHANG G Y. A reliable all-2D materials artificial synapse for high energy-efficient neuromorphic computing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(27): 2011083.
- [2] OH J M, VENTERS C C, DI C, PINTO A M, WAN L L, YOUNIS I, CAI Z Q, ARAI C, SO B R, DUAN J Q, DREFUSS G. U1 snRNP regulates cancer cell migration and invasion *in vitro* [J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 1.
- [3] WONG H S P, LEE H Y, YU S, CHEN Y S, WU Y, CHEN P S. Metal-oxide RRAM [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2012, 100(6): 1951-1970.
- [4] FELDMANN J, YOUNGBLOOD N, WRIGHT C D, BHASKARAN H, PERNICE W H P. All-optical spiking neurosynaptic networks with self-learning capabilities [J]. *Nature*, 2019, 569(7755): 208-214.
- [5] MITCHELL M M. The chips are down for Moore's law [J]. *Nature*, 2016, 530(7589): 144-147.
- [6] WANG P, WANG H L, FANG Y, LI H, HE J H, JI Y U, LI Y Y, XU Q F, ZHENG J W, LU J M. Thermoresponsive memory behavior in metallocupramolecular polymer-based ternary memory devices [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 32930-32938.
- [7] WANG G, ZHANG Q J, ZHU F J, ZHANG C, LI H, LU J M. Controllable binary/ternary memory behavior induced by isomerization of phenylhydrazone groups in polymer side chains under ultraviolet light conditions [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9: 6351-6356.
- [8] LIU C S, YAN X, SONG X F, DING S J, ZHANG D W, ZHOU P. A semi-floating gate memory based on van der Waals heterostructures for quasi-non-volatile applications [J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13(5): 404-410.

- [9] YANG W C, LIN Y C, LIAO M Y, HSU L C, LAM J Y, CHUANG T H, LI G S, YANG Y F, CHUEH C C, CHEN W C. Comprehensive non-volatile photo-programming transistor memory via a dual-functional perovskite-based floating gate [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(17): 20417-20426.
- [10] DUDEK S M, BEAR M F. Homosynaptic long-term depression in area CA1 of hippocampus and effects of *N*-methyl-*D*-aspartate receptor blockade [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1992, 89(10): 4363-4367.
- [11] ZHAO M T, WANG Y X, MA Q L, HUANG Y, ZHANG X, PING J F, ZHANG Z C, LU Q P, YU Y F, XU H, ZHAO Y L, ZHANG H. Ultrathin 2D metal-organic framework nanosheets [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(45): 7372-7378.
- [12] GUO J C, ZHANG Y K, TIAN G F, JI D Y, QI S L, WU D Z. Effect of a “Zn bridge” on the consecutively tunable retention characteristics of volatile random access memory materials [J]. *Chemistry*, 2021, 27(49): 12526-12534.
- [13] GAETA M, OIIVERI I P, FRAGALA M E, FAILLA S, DURSO A, BELLA S D, PURRELLO R. Chirality of self-assembled achiral porphyrins induced by chiral Zn(II) Schiff-base complexes and maintained after spontaneous dissociation of the templates: A new case of chiral memory [J]. *Chem Commun*, 2016, 52(55): 8518-8521.
- [14] TAN H W, YU H X, YAO H, SONG Y, ZHU S Y, TIAN Y, LIU H L, GUAN S W. Tunable memory performances of the porphyrin terminated hyperbranched polyimides [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56(17): 1953-1961.
- [15] LI C Y, LI D, ZHANG W F, LI H, YU G. Towards high-performance resistive switching behavior through embedding a D-A system into 2D imine-linked covalent organic frameworks [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 27135.
- [16] CHENG X Z, QIN Z T, GUO H E, DOU Z T, LIAN H, FAN J F, QU Y Q, DONG Q C. Metallopolymeric Memristor based artificial optoelectronic synapse for neuromorphic computing [J]. *ACS Appl Electron*, 2024, 6(6): 4345-4355.
- [17] CHE Q, LI C Y, CHEN Z H, YANG S, ZHANG W F, YU G. High performance memristors based on imine-linked covalent organic frameworks obtained using a protonation modification strategy [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63(48): e202409926.
- [18] 袁磊, 何智龙, 刘书智, 刘钢. 给体-受体型二维共轭聚合物的分子共平面性对阻变均一性的影响 [J]. *功能高分子学报*, 2023, 36(1): 42-50.
- YUAN L, HE Z L, LIU S Z, LIU G. Effect of molecular coplanarity on resistive switching homogeneity of D-A type two-dimensional conjugated polymers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(1): 42-50.
- [19] WANG H, WU D C, CHEN K X, GU N, CHEN Y, ZHANG B. Self-template hydrothermal synthesis of vinylene-linked covalent organic framework nanosheets confined at the molecule/water interface for an organic memristor [J]. *ACS Materials Lett*, 2024, 6: 3376-3383.
- [20] 孙赛, 况挺, 蒋建忠, 高凯, 张斌, 李真, 董文芊. 卟啉改性聚芴功能材料的制备及光电性能 [J]. *功能高分子学报*, 2025, 38(1): 87-96.
- SUN S, KUANG T, JIANG J Z, GAO K, ZHANG B, LI Z, DONG W Q. Preparation of porphyrin-modified polyfluorene functional materials and their optoelectronic properties [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(1): 87-96.
- [21] LI P F, REN H X, LIU C J, SONG S S, LV Y G. Design, synthesis and optical properties of novel D- π -a compounds [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 706(1): 012035.
- [22] ZHANG B, WANG C, WANG L X, CHEN Y. Macrocyclic triphenylamine-based push-pull type polymer memristive material: Synthesis and characterization [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(15): 4023-4029.
- [23] TIAN X Y, CAO Y M, ZHANG B, HUANG S T, CHEN Y. Donor-acceptor type helical polyisocyanide bearing carbazole as the pendant groups for nonvolatile memory effect [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 106: 196-201.

(责任编辑: 刘亚萍)