

文章编号: 1008-9357(2025)04-0279-15

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250219001

## 基于二维有机薄膜材料的忆阻器研究进展

相明涵<sup>1</sup>, 张斌<sup>1,2</sup>, 轩福贞<sup>2</sup>

(华东理工大学 1. 化学与分子工程学院; 2. 上海市智能感知与检测技术重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 忆阻器作为一种新型的电子元件, 因具有存储与计算结合的潜力而受到广泛关注。二维有机薄膜(2D OTFs)材料具有原子级精确的层状结构、可调的电子特性和卓越的机械柔韧性, 通过调控微观结构和表面化学特性, 能够实现高效的电导率调控。近年来, 基于2D OTFs的忆阻器因其超薄几何特性、优异的柔性和可调的电学性能, 成为研究的热点。本文综述了2D OTFs在忆阻器中的应用研究进展, 包括材料的可控制备方法、电阻切换机理及其在实际应用中的前景与挑战, 并对未来的研究方向进行了展望。

**关键词:** 二维有机薄膜材料; 忆阻器; 非易失性存储; 电阻切换机理; 柔性电子器件

中图分类号: O69

文献标志码: A

## Research Progress on Memristors Based on Two-Dimensional Organic Thin Film Materials

XIANG Minghan<sup>1</sup>, ZHANG Bin<sup>1,2</sup>, XUAN Fuzhen<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, 2. Shanghai Key Laboratory of Intelligent Sensing and Detection, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Memristors, as emerging electronic components, have attracted extensive attention due to their potential to integrate storage and computation. Two-dimensional organic thin films (2D OTFs) possess atomic-level precise layered structures, tunable electronic properties, and excellent mechanical flexibility. These materials enable efficient electrical conductivity control through precise microstructural and surface chemical regulation. In recent years, memristors based on 2D OTFs have become a research hotspot, driven by their ultrathin geometry, superior flexibility, and tunable electrical performance. This review examines memristors based on 2D OTFs highlighting their preparation methods, resistance switching mechanisms, and application prospects. Four major preparation methods are discussed: solvothermal synthesis, interfacial polymerization, single-phase synthesis at room temperature, and electrochemical polymerization. Solvothermal synthesis forms crystalline 2D OTFs through high-temperature reactions in organic solvents. Interfacial polymerization enables controlled synthesis of 2D OTFs with adjustable thickness and dimensions. Single-phase synthesis of 2D OTFs at room temperature addresses challenges of precise thickness control and harsh conditions. Electrochemical polymerization produces uniform, porous films with tunable thickness and superior electrical properties. Resistance switching mechanisms in 2D OTFs memristors include ion migration, charge transfer, redox reactions, conformational changes, and multiple

收稿日期: 2025-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(52321002, 52473171)

作者简介: 相明涵(2002—), 女, 山东聊城人, 主要研究方向为有机忆阻功能材料与器件。E-mail: 21011086@mail.ecust.edu.cn

通信联系人: 张斌, E-mail: amzhangbin@126.com; 轩福贞, E-mail: fzxuan@ecust.edu.cn

引用格式: 相明涵, 张斌, 轩福贞. 基于二维有机薄膜材料的忆阻器研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4): 279-293.

**Citation:** XIANG Minghan, ZHANG Bin, XUAN Fuzhen. Research Progress on Memristors Based on Two-Dimensional Organic Thin Film Materials [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4): 279-293.

mechanisms. Ion migration involves redox reactions under an electric field, enabling reversible electron transfer and conductivity changes. Charge transfer relies on charge redistribution in donor-acceptor systems, facilitating electron transport and resistance switching. Redox-active units in 2D OTFs enable reversible redox processes, crucial for non-volatile memory. Conformational changes in polymer chains create efficient charge transport pathways, enhancing device performance. The multiple mechanisms utilize light-induced electron movement to generate changes in current or voltage, achieving controllable variations in resistance. The review also addresses challenges and future directions, such as improving material solubility, enhancing mechanical stability, and addressing stability issues in high-temperature and high-humidity environments.

**Key words:** two-dimensional organic thin film; memristor; non-volatile storage; resistance switching mechanism; flexible electronics

随着云计算、大数据和人工智能技术的快速发展,数据规模呈指数级增长。据统计<sup>[1]</sup>,在未来几年内全球数据总量预计每年增长 40% 以上。面对海量数据的激增,现有的存储与计算架构在容量与速率上面临严峻考验,传统的基于冯·诺依曼架构的计算技术由于数据传输能耗增加、计算速率受限以及摩尔定律的失效<sup>[2]</sup>,已经难以满足现代计算需求,因此对先进材料电子元件在存储计算中具备快速响应、高保真度和非易失性存储能力的需求日益迫切<sup>[3]</sup>。

作为继电容、电阻、电感之后的第四种电学元件,忆阻器是描述磁通量与电荷之间关系的关键器件<sup>[4]</sup>,其具备结构简单、读写速率快、成本低<sup>[5]</sup>、功耗低<sup>[6]</sup>、耐久性强<sup>[7]</sup>、优异保留特性<sup>[8]</sup>以及高密度存储能力<sup>[9]</sup>等显著优势。凭借独特的电阻切换机制与记忆电阻特性,忆阻器在信息存储、神经网络模拟、人工智能技术及低功耗电子设备等领域展现出重要应用潜力,已成为当前学术界与产业界的研究热点<sup>[10]</sup>。作为一种两端电子元件,忆阻器由顶电极、活性层材料和底电极构成,通过施加电压或电流脉冲,可以控制活性层的电阻状态。活性层材料的电子结构、离子迁移能力以及界面特性直接影响忆阻器的开关速率、电阻变化范围、稳定性等性能。

随着信息技术和计算需求的不断提升,研究人员不断探索新型材料作为忆阻器的活性层以提升器件的存储性能和电荷传输效率。目前,众多材料包括氧化物<sup>[11]</sup>、钙钛矿<sup>[12]</sup>、有机材料<sup>[13]</sup>、量子点<sup>[14]</sup>、氢键框架材料<sup>[15]</sup>以及无机二维材料<sup>[16]</sup>等已被应用于忆阻器的功能层设计。

在这一背景下,基于二维有机薄膜材料(2D OTFs)的忆阻器正在成为高密度存储和计算应用的潜在候选者<sup>[13]</sup>。2D OTFs 具有低成本、轻量化和结构多样性的特点,保持了高度有序的晶体结构、优异的物理和功能特性<sup>[17]</sup>,其超薄的几何结构和分子级可控的界面特性,使其能够有效促进电荷传输和离子迁移,这为忆阻器的电阻切换提供了良好的基础,成为忆阻器活性层的理想选择。通过精确设计分子结构、拓扑结构以及界面特性,可以实现对电子和离子输运机制的有效调控。

与其他前沿材料相比,2D OTFs 展现出独特的优势。氧化物材料的脆性和低柔韧性限制了其在柔性电子中的应用;钙钛矿材料的力学性能较差;量子点材料制备成本高且难以实现大规模应用;氢键框架材料导电性仍需进一步提升。相比之下,2D OTFs 具有可调的电子特性、高电荷迁移率和优异的机械柔韧性,能通过分子设计实现多功能化,基于 2D OTFs 制备的忆阻器具有强大的计算能力<sup>[18]</sup>、存储容量<sup>[19]</sup>、多功能性和极低的能耗<sup>[20]</sup>,在气体分离<sup>[21]</sup>、能源存储<sup>[22]</sup>、生物医学<sup>[23]</sup>等领域展现出的巨大应用潜力。

本文综述了近年来基于 2D OTFs 的忆阻器的研究进展,包括材料的制备方法、电阻切换机理及其在实际应用中的前景与挑战,并对未来的研究方向进行了展望,旨在为二维有机薄膜忆阻器的发展提供理论指导。

## 1 用于忆阻器的 2D OTFs 的制备

2D OTFs 是一种通过共价键相互连接而成的结晶性多孔有机聚合物,它具有高度有序的层状结构、独特的功能性以及良好的结构稳定性,其层间堆叠和二维层中  $\pi$  轨道的横向共轭使其在膜分离<sup>[24]</sup>、传感<sup>[25]</sup>、催化<sup>[26]</sup>和光电子<sup>[27]</sup>等多个领域具有广泛的应用潜力。为了优化忆阻器性能,制备高质量的 2D OTFs 至关重要。然而,大面积、超薄且均匀的二维有机薄膜的可控制备仍存在诸多技术难题。目前已提出了多种制备策略,包括溶剂热法、界面聚合法、室温单相法以及电化学聚合法(表 1),以开发应用于忆阻器的高质量薄膜。

表1 2D OTFs的制备方法  
Table 1 Preparation methods for 2D OTFs

Preparation method	Reaction condition	Advantage	Limitation	Others	Reference
Solvothermal method	High $T/p$ , organic solvent	Crystal structure, high crystallinity	Harsh conditions, difficult thickness control	120—200 °C, reaction time (72 h)	[28-30]
Interfacial polymerization	Liquid-liquid, gas-liquid, liquid-solid	Controllable thickness/size	Low crystallinity, poor monomer compatibility	Interface type (liquid-liquid), catalyst (KOH)	[31-34]
Room-temperature single-phase method	Room temperature, homogeneous solution	Mild conditions, Controllable thickness	Long reaction time	Acid exfoliation conditions	[35]
Electrochemical polymerization	Electrochemical oxidation/reduction, electrode surface	High efficiency, low material consumption	High requirement for monomer redox potential	Oxidation potential (+0.6 V), reduction potential (-0.6 V)	[36-38]

### 1.1 溶剂热法

溶剂热法是制备 2D OTFs 的传统方法, 该方法是在特定的有机溶剂中, 利用高温、高压条件促进反应物之间的化学反应, 形成长程有序结构的 2D OTFs。Sun 等<sup>[28]</sup> 在高压釜中使用定制设计的聚四氟乙烯 (PTFE) 支架, 通过 200 °C 的溶剂热反应在氧化铟锡 (ITO) 涂层的玻璃基板上制造聚酰亚胺薄膜 (PI-NT COF)。以 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)-均三甲苯 (体积比为 1:1) 混合液作为溶剂、异喹啉作为催化剂, 用供电子的 4,4,4-三氨基三苯胺 (TAPA) 和吸电子的萘-1,4,5,8-四羧酸二酐 (NTCDA) 合成的 COF 具有有序的晶体结构、良好的正面晶粒取向偏好和光滑的表面 (图 1(a))。Li 等<sup>[29]</sup> 通过在密封玻璃管中使用甲苯、二甲基乙酰胺、乙酸等有机溶剂将 4,4,4-(1,3,5-三嗪-2,4,6-三偶氮基) 三苯胺、[2,2-双噻吩]-5,5-二羰基甲醛两种单体在 120 °C 下成功制备了电子给体-受体 (D-A) 型亚胺连接的 COF 纳米晶。此外, 他们还使用溶剂热合成方法在 ITO 玻璃上原位生长获得 COF 薄膜, 即将导电表面朝下的 ITO 玻璃密封加热 120 °C 并保持 72 h, 获得了大规模和高质量的 COF 薄膜 (图 1(b))。相比于有机溶剂热法, 以水为溶剂的合成方法更具环保优势。Wang 等<sup>[30]</sup> 提出了一种新型自模板水热法 (图 1(c)), 该方法使用 4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 作为碱催化剂, 在 160 °C 下通过 Knoevenagel 缩合反应, 在分子/水界面合成亚乙烯基连接的 COF 纳米片, 该薄膜在酸碱处理后依然保持优异的开关稳定性。

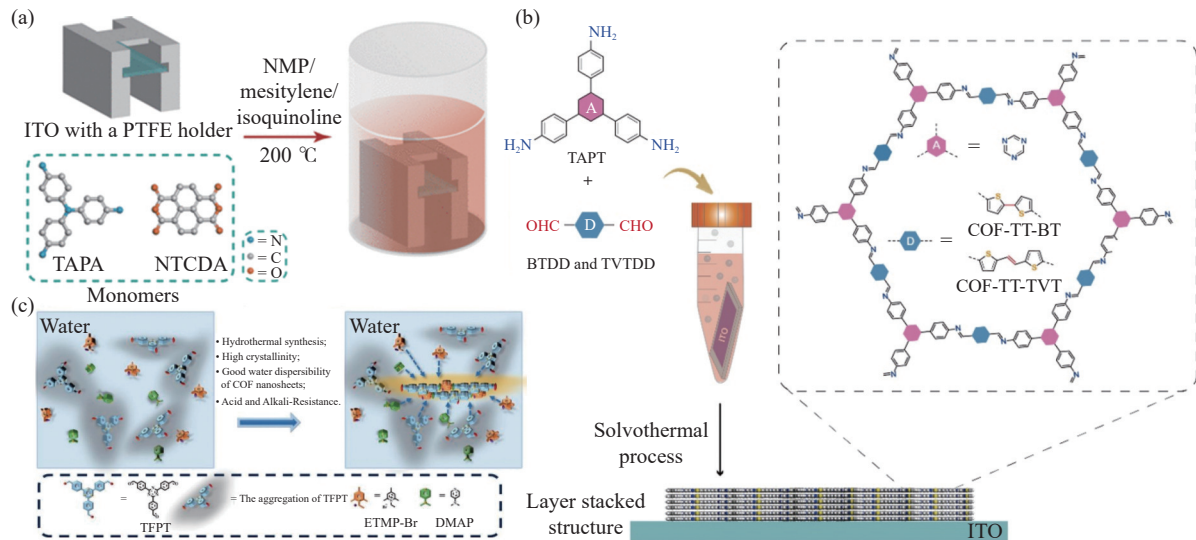


图1 (a) ITO 涂层玻璃衬底上溶剂热合成 PI-NT COF 薄膜的示意图<sup>[28]</sup>; (b) D-A COF 的传统溶剂热合成, 其薄膜在 ITO 衬底上的原位生长<sup>[29]</sup>; (c) 分子/水界面自模板水热合成示意图<sup>[30]</sup>

Fig. 1 (a) Schematic diagram of solvothermal synthesis of PI-NT COF thin films on ITO-coated glass substrate<sup>[28]</sup>; (b) Conventional solvothermal synthesis of D-A COF, its *in-situ* growth of thin films on ITO substrates<sup>[29]</sup>; (c) Schematic diagram of hydrothermal synthesis from template at the molecule/water interface<sup>[30]</sup>

### 1.2 界面聚合法

溶剂热法合成的二维 COF 通常为不可溶且难以加工的粉末, 这限制了基于二维有机薄膜的电子和光电

器件制造。采用界面合成策略(如液-液、气-液、气-固和液-固界面合成),可以有效解决这一问题,并实现厚度和横向尺寸可调的 2D OTFs 的受控合成<sup>[31]</sup>。

Banerjee 等<sup>[32]</sup>以氨基-对甲苯磺酸盐为介导,在室温下成功合成了高质量的 COF 薄膜。该方法利用有机相(含胺和醛)与水相(含酸催化剂)之间的界面聚合反应,有效调控了前体物质的扩散速率,从而实现了结晶过程的热力学控制。该方法不仅解决了芳香胺单体溶解性差的问题,还使 COF 薄膜的合成更加温和可控。Alshareef 等<sup>[33]</sup>以 1,3,5-三甲酰基间苯三酚(Tp)、4,4'-偶氮二苯胺(Azo)、对甲苯磺酸(PTSA)和氯仿为原料,使用三层溶剂法成功制备了 Tp-Azo COF 薄膜。通过将 Tp 的氯仿溶液和 Azo 的对甲苯磺酸盐溶液混合,为独立薄膜的制备提供了平台(图 2(a))。Wu 等<sup>[34]</sup>首次在室温下合成了具有完整 sp<sup>2</sup> 碳骨架的亚乙烯基桥联 COF 薄膜(图 2(b))。以 KOH 水溶液为催化剂、1,3,5-三(4-甲酰基苯基)苯(TFPB)和对苯二乙腈(PDAN)的二氯甲烷溶液为有机相,在液-液界面形成 COF 纳米球,通过共价自组装,该纳米球逐渐转变为具有长程有序排列的自支撑 COF 薄膜。基于 Al/COFs/ITO 结构的电子器件具有非易失性和可重写记忆效应,开启电压为 0.84 V,并能够执行简单的“OR”逻辑运算。

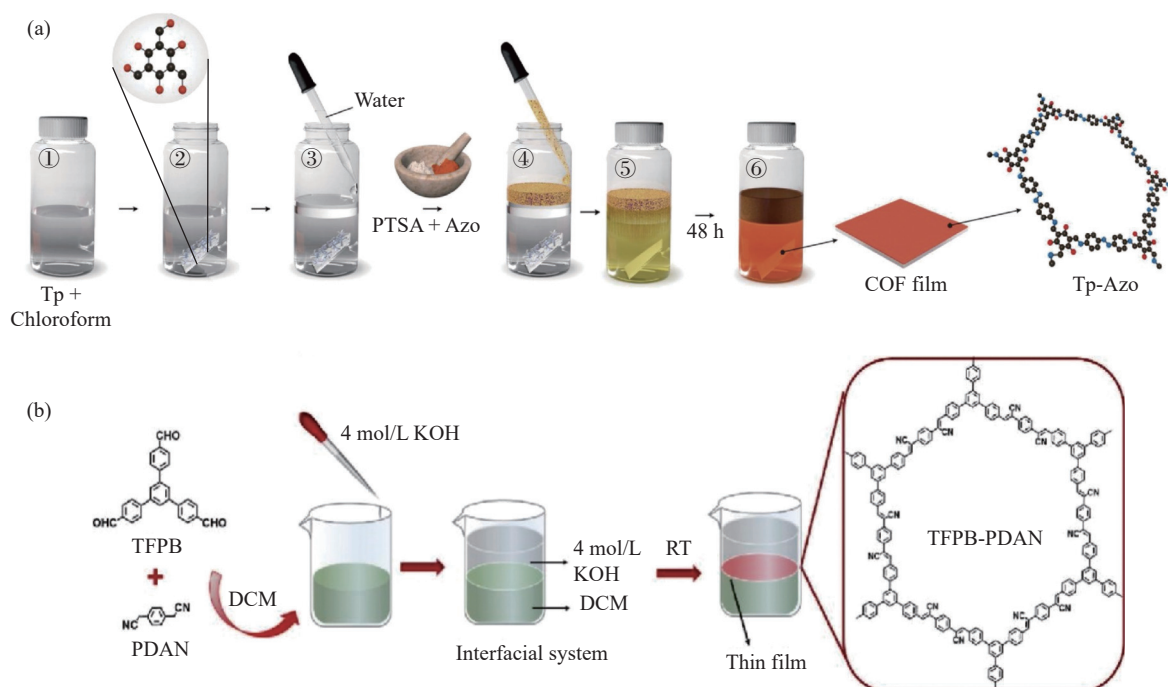


图 2 (a) 以 Tp、Azo、PTSA 和氯仿为原料制备 Tp-Azo COF 薄膜的缓慢形成过程示意图<sup>[33]</sup>; (b) 亚乙烯基桥 COF 薄膜的界面合成<sup>[34]</sup>

Fig. 2 (a) Schematic illustration of the slow formation process of Tp-Azo COF thin film, prepared by Tp, Azo, PTSA, and chloroform as precursors<sup>[33]</sup>; (b) Interfacial synthesis of vinyl bridge COF films<sup>[34]</sup>

### 1.3 室温单相法

尽管溶剂热合成是制备二维有机薄膜的一种常用方法,但其仍存在薄膜厚度精准调控困难、反应条件苛刻且需复杂预处理等问题。此外,通过固/液-液界面聚合制备的薄膜通常会面临结晶度不足、单体相容性差以及反应周期长等问题。针对这些挑战,Zhang 等<sup>[35]</sup>开发了一种室温单相合成策略(图 3),在均相溶液中通过亚胺缩合反应,将一种典型的金属团簇 Cu<sub>3</sub>(PyCA)<sub>3</sub> 和三(4-氨基苯基)胺(TAPA)这两个氧化还原活性单元构筑到 Ta-Cu<sub>3</sub> COF 中,制备了具有双氧化还原活性的 COF 薄膜。经酸剥离和旋涂处理后,纳米片转化为薄膜,其协同氧化还原活性中心与高结晶度相结合,显著降低了氧化还原能垒,为电导状态调控提供了优势。基于 Al/Ta-Cu<sub>3</sub> COF/ITO 结构的忆阻器在脉冲模式下可非易失性地调节 128 个电导状态,将神经形态计算的识别准确率提升 45.56%,显著提高了计算效率与精度。

### 1.4 电化学聚合

界面聚合技术将化学反应限制在界面处进行,能够合成均匀且大尺寸的有机薄膜。其中,电化学界面合成因具有高可控性、高效率及低原料消耗等优点,被认为是制备高质量有机薄膜的前沿技术。常见的电化学氧化单体,如噻吩、吡咯、咪唑和萘,可通过阳极电聚合在电极表面形成薄膜。以咪唑为例,其较低的氧化还

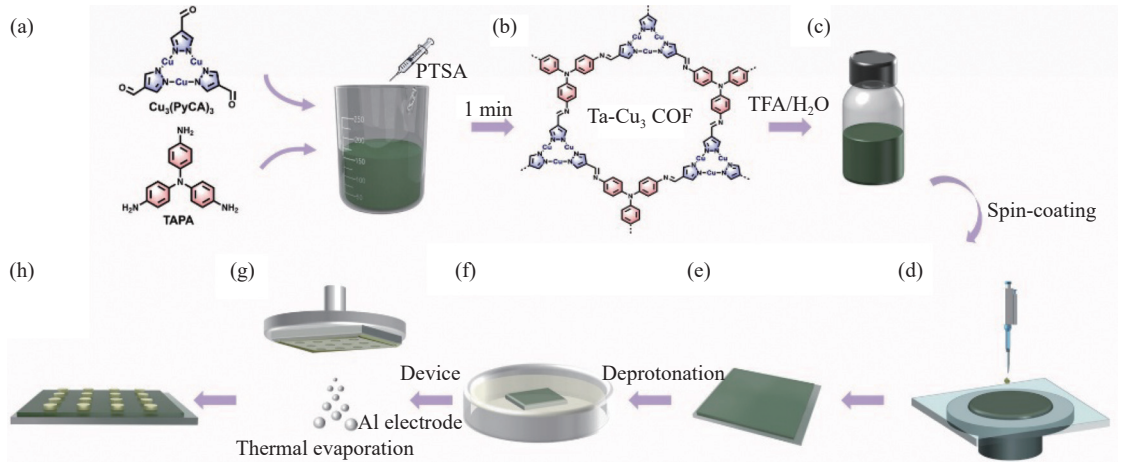


图 3 (a~c) 室温单相合成 COF 纳米片; (d~g) 通过旋涂技术获得的质子化 COF 薄膜; (h) 基于 COF 的忆阻器图<sup>[35]</sup>

Fig. 3 (a—c) Single-phase synthesis of COF nanosheets at room temperature; (d—g) Protonated COF films obtained by spin coating; (h) Memristor diagram based on COF<sup>[35]</sup>

原电位使其在外加氧化电位下转化为自由基和二聚吡唑阳离子, 随后在还原电位下恢复为中性形式。通过交替施加氧化和还原电位, 最终形成多孔电聚合膜。You 课题组<sup>[36]</sup>报道了用于忆阻器的咪唑基多孔有机聚合物薄膜 (eCPF) 的电化学制备 (图 4), 这些薄膜厚度为 10~20 nm, 具有较高的完整性和表面光洁度, 展现出优异的忆阻性能。其中, 氰基含量最高的 eCPF-2 薄膜构建的忆阻器表现出最佳性能, 开启电压低至  $(0.60 \pm 0.25) \text{V}$ , 开关电流比高达  $10^4$ , 相较于无氰基的器件 eCPF-0, 提高了近 1 000 倍。此外, 基于电化学聚合薄膜的忆阻器在约 700 次循环后仍保持稳定, 适用于多种恶劣环境。这些薄膜具有厚度可控、高稳定性和优异孔隙率等特点, 通过引入咪唑和氰基构建了高效的电子转移系统, 从而使忆阻器表现出卓越的开关性能、可靠性和可重复性。

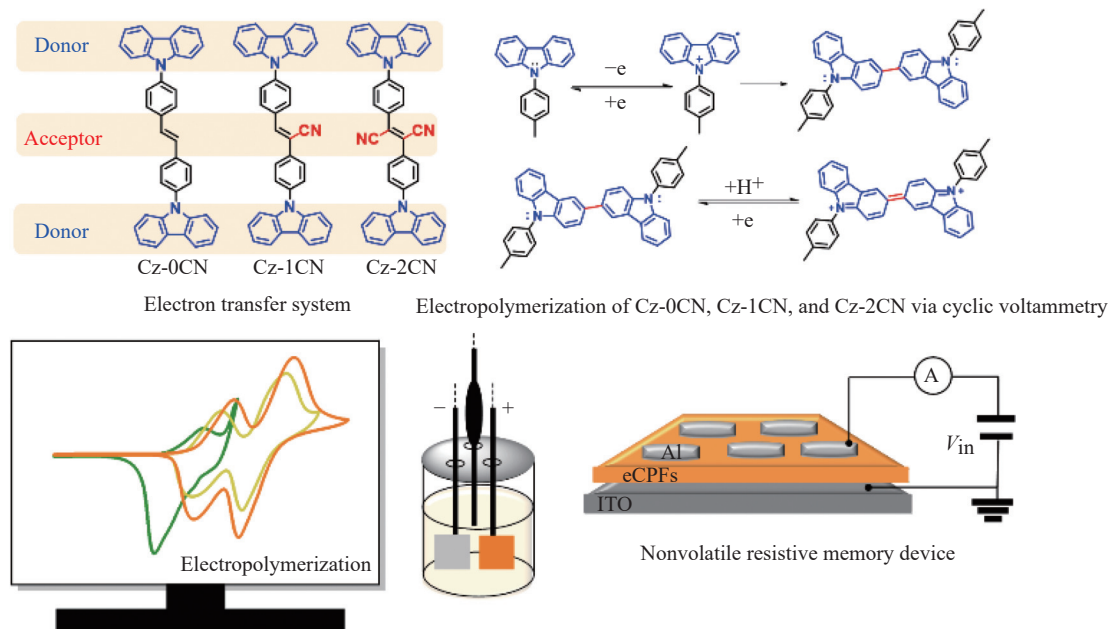


图 4 包含电子转移系统的单体的电化学聚合、ITO 基板上 eCPF 的生长以及存储器件的配置和测量图<sup>[36]</sup>

Fig. 4 Electrochemical polymerization of monomers including electron transfer system, growth of eCPF on ITO substrate, and configuration and measurement of memristor<sup>[36]</sup>

You 课题组<sup>[37]</sup>进一步设计了咪唑基单体 TCB 和 TCT, 通过电化学方法在电极表面原位聚合, 制备了均匀、完整且厚度可控的电聚合薄膜 (eCPF-3 和 eCPF-4)。这些薄膜具有多孔性和半导体特性, 适合作为忆阻器的开关材料。基于 eCPF-3 和 eCPF-4 的忆阻器分别实现了  $(0.50 \pm 0.25) \text{V}$  和  $(0.65 \pm 0.10) \text{V}$  的低开启电压, 开关电流比分别高达  $10^2$  和  $10^4$  以上, 同时在保持性、耐久性和数据存储稳定性方面表现出色。这些研究展示

了电化学方法在制备高性能忆阻器中的潜力,为多孔有机聚合物薄膜在信息存储和神经形态计算领域的应用提供了新思路。

Zhang 等<sup>[38]</sup>首次报道了一种基于离子萘(Azulene)的阴极电聚合薄膜(PPMAz-Py<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>)(图 5)。通过分子势与氧化还原协同调控机制,带正电荷的吡啶鎓盐在电场驱动下定向迁移至阴极,经历还原偶联去质子化反应,最终在电极表面形成厚度可控的均匀薄膜。所制备的 Al/PPMAz-Py<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>/ITO 器件展现出  $1.8 \times 10^3$  的高开关电流比、优异的稳定性以及长时记忆特性,并在宽电压扫描范围内保持稳定的耐久性。此外,该器件实现了多级存储功能和历史依赖型忆阻行为,为模拟神经突触可塑性提供了新途径。

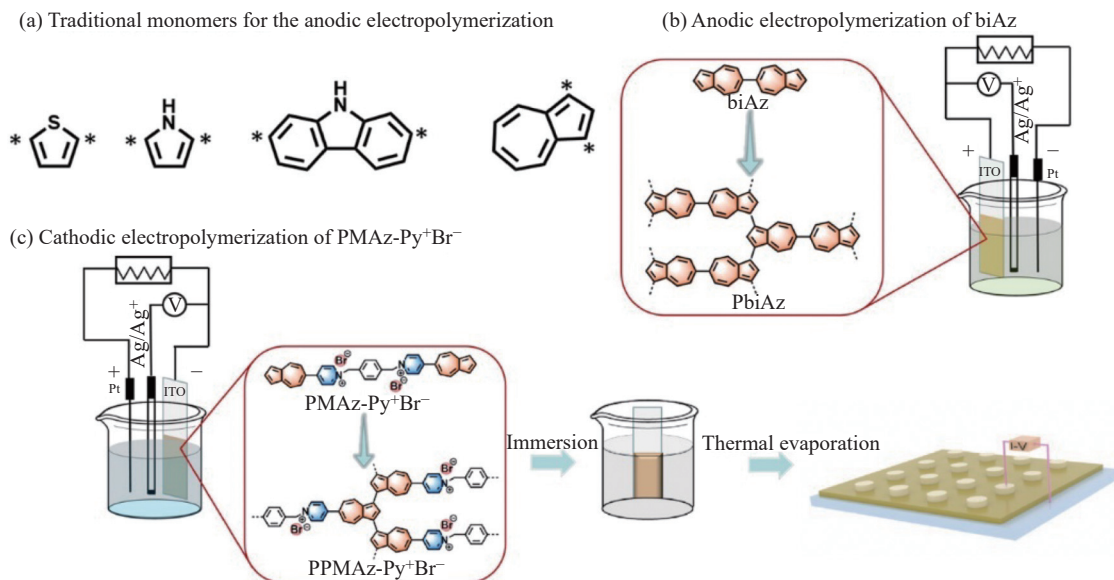


图 5 (a) 用于阳极电聚合的传统单体; (b) 6,6-biazulene 在阳极电极电化学氧化聚合的示意图; (c) 正电 Azulene 单体的阴极电聚合和忆阻器器件的配置示意图<sup>[38]</sup>

Fig. 5 (a) Conventional monomers for anode electrical polymerization; (b) Schematic diagram of electrochemical oxidative polymerization of 6,6-biazulene at an anode electrode; (c) Schematic diagram of the configuration of the cathodic electrical polymerization and memristor device of the positive Azulene monomer<sup>[38]</sup>

## 2 基于 2D OTFs 的忆阻器

忆阻器的基本工作机制依赖于阻变介质层在电场作用下发生可控且稳定的电导率变化。然而,不同阻变介质材料和电极的电导率变化机制存在显著差异。近年来,基于二维有机薄膜的忆阻器研究揭示了多种忆阻机理,主要包括离子迁移、电荷转移、氧化还原、构象转变及多重机制等(表 2)。这些机理通过不同的物理化学过程实现电阻态的可控切换,为二维有机薄膜忆阻器的性能优化和应用拓展提供了理论基础。

### 2.1 基于离子迁移机理

基于离子迁移机制设计的忆阻器在电场作用下发生氧化还原反应,激发电子在分子还原和氧化状态之间传输,从而改变器件导电性。Liu 等<sup>[39]</sup>通过席夫碱缩聚反应,在空气-水界面制备了厚度可调的晶圆级超薄二维聚合物薄膜(2DP)。该薄膜具有共价连接特性,可轻松转移至任何基底上,并表现出多孔、绝缘和柔性等优异性能。基于该薄膜开发的非易失性忆阻器展现出优异的双极电阻开关行为和良好的重复性,柔性薄膜在 500 次弯曲循环后仍保持性能稳定,并可在 400 °C 高温下稳定工作,适用于恶劣环境下的可穿戴电子设备。

为解决 2DP 薄膜的漏电问题, Liu 等<sup>[40]</sup>采用 Langmuir-Blodgett(LB)技术,利用具有不同烷氧基链长度的对苯二甲醛(TPA)与 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)反应,合成了高度结晶的超薄 2DP 薄膜。疏水性烷氧基链不仅提高了薄膜的结晶度,还有效防止了器件制造过程中的渗透问题。基于该材料的器件表现出低变异性(设定电压的标准偏差( $\sigma_{\text{Vset}}$ )为 0.04)、高可靠性(324 个周期)和低工作电压(0.6 V)。此外,器件易于形成均匀的范德华异质结,减少了导电丝的随机形成和断裂,展现出优异的扩展性和可靠性,适合用于小型柔性电子设备。

表 2 二维有机薄膜忆阻器的电阻切换机制对比

Table 2 Comparison of resistance switching mechanisms for 2D organic thin film memristors

Switching mechanism	Working principle	Advantage	Limitation	Parameter	Reference
Ion migration	Ion migration triggers redox reaction	Low operating voltage, high reliability	Susceptible to environmental humidity	Ion migration rate, redox potential	[39-42]
Charge transfer	Charge redistribution in D-A system	High on/off ratio, good reversibility	High requirements for material electronic structure	Donor-acceptor energy level difference, charge transfer efficiency	[43-45]
Redox	Reversible conversion of redox-active group	Non-volatile memory, suitable for neuromorphic computing	High requirements for material redox activity	Redox potential, active group density	[46-49]
Conformational change	Molecular conformation transition	Low threshold voltage, good flexibility	Highly dependent on molecular structure design	Conformational transition energy barrier, molecular alignment order	[50]
Multiple mechanism	Controllable resistance change via photoexcited	Multifunctionality	High requirements for material	Light absorption wavelength, photoelectric conversion efficiency	[51-53]

在存储技术方面, 随着数据量的快速增长, 多级电导状态的存储器件逐渐成为提高存储密度和效率的关键。Song 等<sup>[41]</sup>设计了一种三态忆阻器(图 6), 通过将柱芳烃和二维亚胺聚合物的纳米通道结合, 构建了多级通道结构, 显著提高了存储性能。该器件具有低阈值电压 ( $(0.5 \pm 0.1) \text{ V}/(1.1 \pm 0.1) \text{ V}$ )、长保持时间 ( $6.5 \times 10^3 \text{ s}$ )、高阻态分辨率和优异的三元稳定性, 在 500 次弯曲测试后仍能保持稳定的三态存储功能, 展现了其在柔性多态存储器领域的应用潜力。

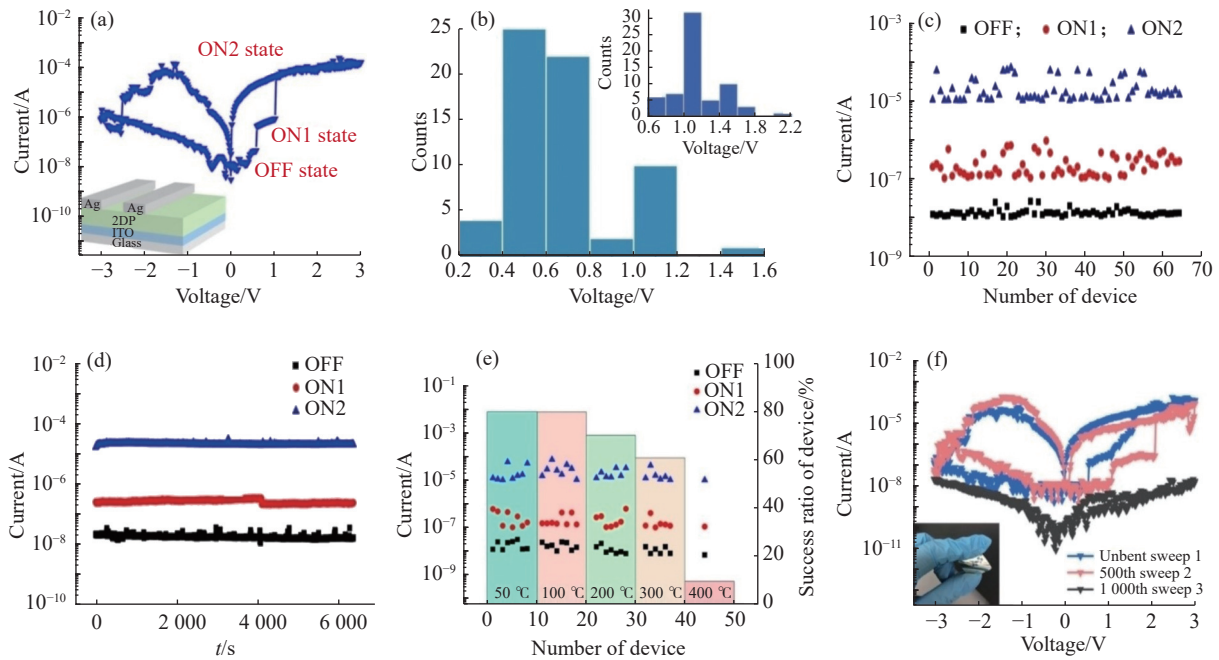
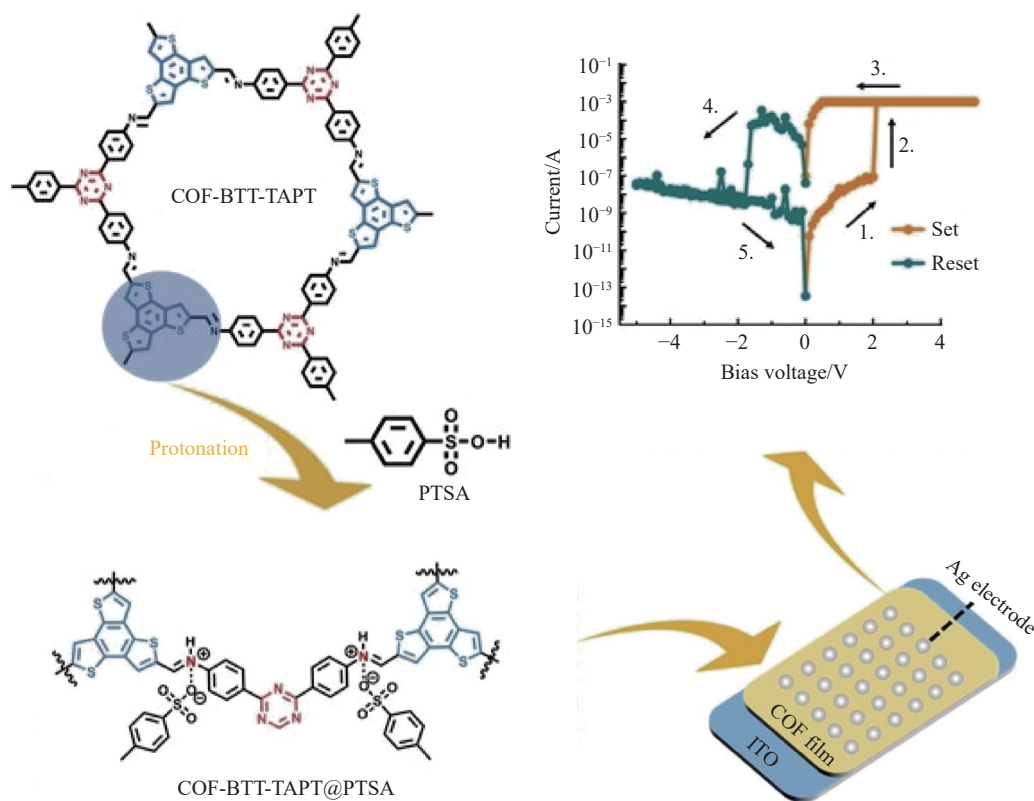


图 6 (a~c) 器件的电流-电压特性; (d) 器件的保持时间; (e) 器件在不同温度下测得的电流和成功率; (f) 柔性器件在反复机械弯曲前后的开关曲线<sup>[41]</sup>

Fig. 6 (a—c) Current-voltage characteristics of the device; (d) Hold-up time of the device; (e) Currents and success rate of the device measured at different temperatures; (f) Switching curves of flexible devices before and after repeated mechanical bending<sup>[41]</sup>

Che 等<sup>[42]</sup>提出了一种利用 PTSA 质子化修饰 OTFs 亚胺键的策略(图 7), 通过这种改性增强了亚胺键的电子离域能力, 改善了材料的导电性能, 并显著提升了忆阻器的性能。该方法在保持结晶度的同时, 降低了

图 7 质子化过程及其性能测试<sup>[42]</sup>Fig. 7 Protonation process and its performance testing<sup>[42]</sup>

电极注入电子的能垒,优化了写擦除特性和数据读取能力,同时大幅提高了器件的耐久性,实现了目前报道中最高循环次数。该研究为提升 OTFs 基忆阻器的性能以及 D-A 型 OTFs 的应用提供了新的思路。

## 2.2 基于电荷转移机理

电荷转移是忆阻器阻变效应的核心机制之一,其本质是通过材料内部的电荷陷阱实现电阻变化。在外加电场的驱动下,D-A 体系中发生电荷重新分布,电子从给体向受体迁移,形成电荷再分配状态,从而增强分子骨架间的电荷载流子传输能力,最终导致器件从高阻态(HRS)向低阻态(LRS)转变。当施加反向电场时,电荷能够重新回到给体部分,使 D-A 体系恢复初始状态,因此该过程具有良好的可逆性<sup>[43]</sup>。

Azulene 由贫电子的七元  $sp^2$  碳环和富电子的五元碳环组成,因其固有的氧化还原活性而被认为是新型电子器件中极具潜力的结构单元。Zhao 等<sup>[44]</sup>采用液-液界面聚合策略,利用 Azulene 构建了高性能 COF-Azu 薄膜,并将其成功应用于电子器件和神经网络领域。COF-Azu 薄膜具有较低的开关电压(-0.50 V 和+1.95 V)并展现出稳定的电阻开关性能。基于电场诱导的分子内电荷转移效应,所制备的 Al/COF-Azu/ITO 忆阻器表现出典型的非易失性电阻开关行为。通过构建卷积神经网络(CNN)进行图像识别,经过 8 个 epoch 的训练后,识别准确率达到 80%,验证了其在神经形态计算中的应用潜力。

随着数据量的指数级增长,多级存储器的需求日益迫切。氟二维聚合物(F-2DP)薄膜因其在调控有机电子器件电荷传输方面的优势,成为理想的研究体系。Liu 等<sup>[45]</sup>通过在骨架上不对称地引入氟原子,成功调控了新型含氟 2DP 薄膜的结晶度和电荷转移过程(图 8)。通过席夫碱反应合成了 D-A 结构的 2DP,并通过逐步电荷捕获和转移过程实现了多级存储行为。该器件展示了三级存储特性,具有低阈值电压和清晰的电阻状态区分,并在神经形态计算中实现了 86% 的识别准确率,展示了其在类脑计算中的广阔应用前景。

## 2.3 基于氧化还原机理

在外加电场作用下,含有氧化还原活性基团的材料能够通过电化学反应实现氧化态与还原态之间的可逆转换。对于 2D OTFs 而言,其氧化还原特性主要取决于结构中是否包含相应的活性单元。从单体设计的角度来看,刚性结构单元因其稳定性优势,通常被优先用于构建结晶性有机薄膜。然而,开发基于柔性结构单元的二维有机薄膜仍具有重要的应用潜力。Wu 等<sup>[46]</sup>通过引入柔性三苯胺的构建单元,在室温下通过界面

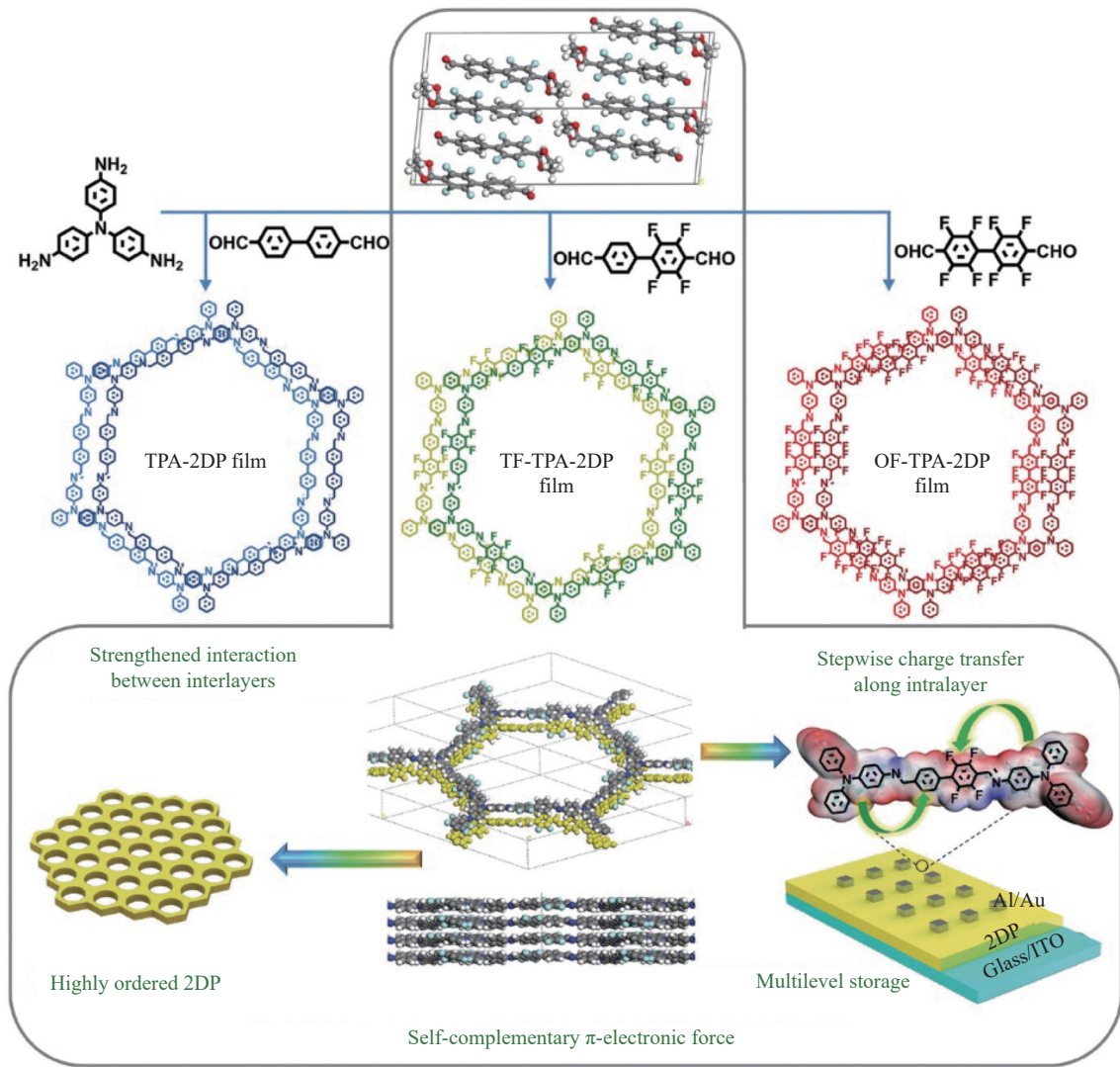


图 8 单体和 2DP 薄膜结构以及在高结晶 F-2DP 薄膜系统中增强层间堆叠和层内电荷转移以实现高密度存储的策略<sup>[45]</sup>

Fig. 8 Monomer and 2DP thin film structures and strategies to enhance interlayer stacking and intralayer charge transfer for high-density storage in highly crystalline F-2DP thin film systems<sup>[45]</sup>

聚合成功制备了大面积扭曲结构的亚胺连接 COF 薄膜(图 9), 这一方法有效解决了 COF 微晶溶液加工性能差的问题。通过动态共价化学调控热力学过程, 可以将无定形薄膜转化为结晶薄膜, 并基于 Al/TFPA-TAPA/ITO 器件实现了忆阻开关特性。得益于 TFPA-TAPA 薄膜独特的氧化还原特性, 该仿生忆阻器能够模拟人类的学习和记忆功能。此外, TFPA-TAPA 薄膜是首例通过柔性基元构建的弱层间堆叠扭曲 COF 薄膜, 为新型功能材料的开发提供了重要参考。

近年来, 尽管 2D 和 3D COF 薄膜的研究在信息存储和神经形态计算应用领域已取得显著进展<sup>[47]</sup>, 但针对一维 (1D)COF 的探索仍较为有限<sup>[48]</sup>。1D COF 在电子传输、电荷转移和离子导电性等方面可能表现出独特的性质。Zhou 等<sup>[49]</sup>提出了一种利用 1D COF 薄膜提高忆阻器性能的新方法(图 10)。合成的两种 1D COF 薄膜具有独特的结构和电子特性, 并表现出典型的非易失性存储行为。通过在 COF-ODA 薄膜上引入 TiO<sub>2</sub> 层, 可在 COF-TiO<sub>2</sub> 界面形成内置电场。同时, 通过调控顺应电流, 实现电阻状态的可控转换, 器件展现出低开启电压、高开关电流比和优异的稳定性, 同时能够模拟神经突触行为, 将其应用于人工神经网络 (ANN) 进行图像识别, 识别准确率达到 84.8%。该研究首次将 1D COFs 应用于神经形态计算, 为高密度存储和类脑计算提供了新思路。

### 2.4 基于构象转变机理

有机忆阻器中的构象转变机制是指在电场刺激下, 其分子构象可从无序态转变为有序分子排列, 为载

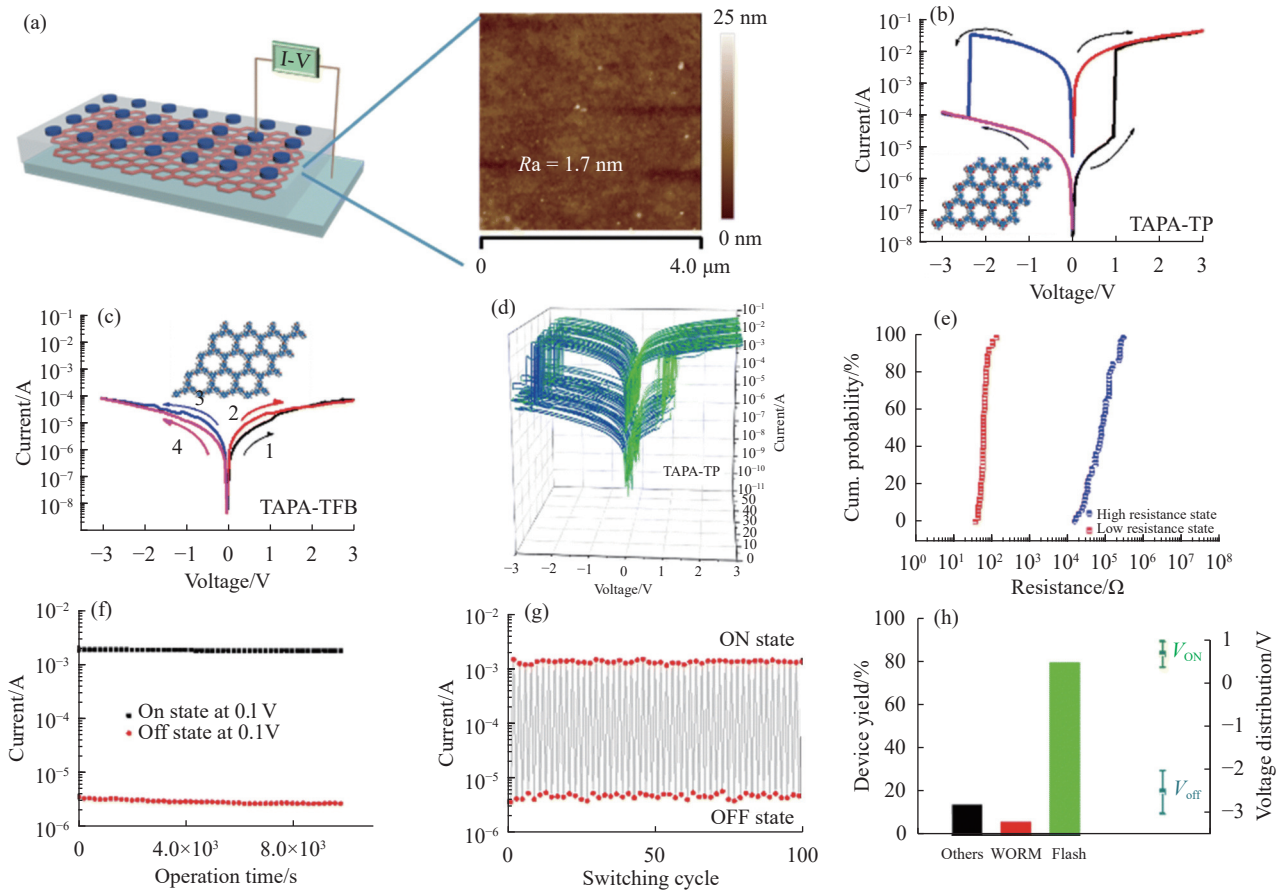


图 9 (a) ITO 衬底上薄膜的存储器件结构和 AFM 形貌; (b~d) 器件的电流-电压特性; (e) 抗性累积概率图; (f) 0.1 V 恒定电压下的 ON 和 OFF 状态电流; (g) 3 V 开关脉冲下器件的耐久性能; (h) 重现性以及开通电压和关断电压的分布<sup>[45]</sup>

Fig. 9 (a) Memristor structure and AFM morphology of thin films on ITO substrates; (b—d) Current-voltage characteristics of the device; (e) Resistance accumulation probability plot; (f) ON and OFF state currents at a constant voltage of 0.1 V; (g) Endurance of the device at a 3 V switching pulse; (h) Reproducibility and distribution of turn-on and turn-off voltages<sup>[45]</sup>

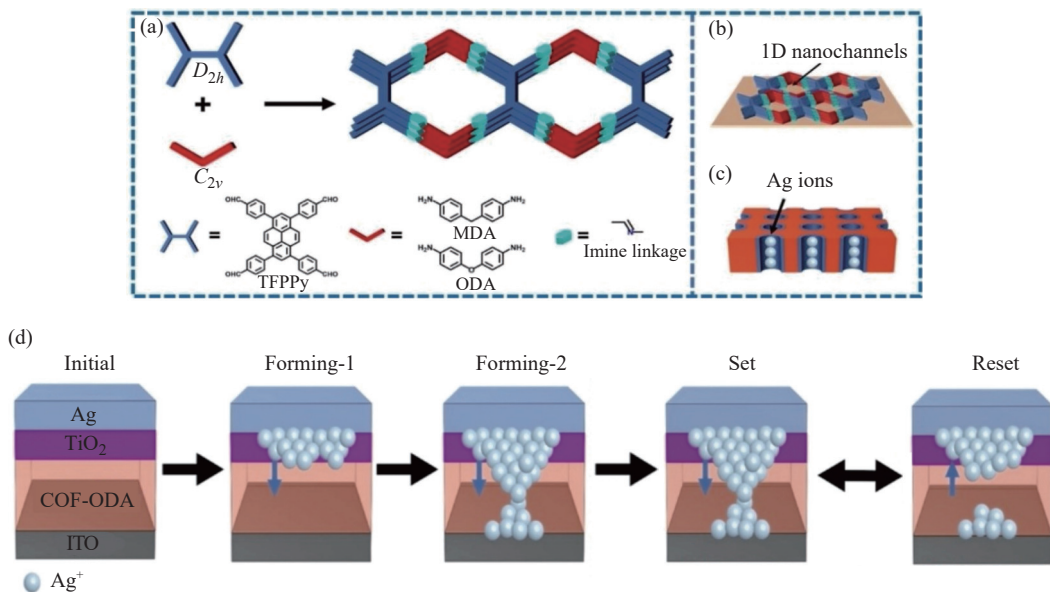


图 10 (a~c) 1D 材料的制备过程示意图; (d) ITO/COF-ODA/TiO<sub>2</sub>/Ag 阻变存储器件的开关模型示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 10 (a—c) Schematic diagram of the preparation process of 1D materials; (d) Schematic diagram of the switching model of ITO/COF-ODA/TiO<sub>2</sub>/Ag resistive random-access memristor<sup>[49]</sup>

流子提供了高效的传输通道,从而可以显著提升电导率。通过对聚合物分子结构的优化设计以及对构象转变过程的调控,能够有效改善器件的阻变存储性能。Song 等<sup>[50]</sup>提出了一种通过调控有源层材料的构象转变程度来可控调节器件的阻变行为的策略(图 11)。他们设计并制备了 2,5-双(3-(9 H-咪唑-9-基)丙氧基)对苯二甲醛(TPAK)单体,其中两个咪唑基团通过柔性间隔基连接到对苯二甲醛的苯基主链。接下来,TPAK 与 TAPB 通过席夫碱反应合成了二维共价聚合物。在电场作用下,咪唑基团能够发生构象转变,通过调节不同的顺应电流(ICC),可以精确控制构象转变的程度,从而在同一器件中实现低开启电压和超薄活性层条件下的三种不同存储行为。此外,这种基于二维聚合物的存储器还表现出优异的柔韧性和热稳定性,使其在可穿戴电子设备和高温环境应用中具有广阔前景。

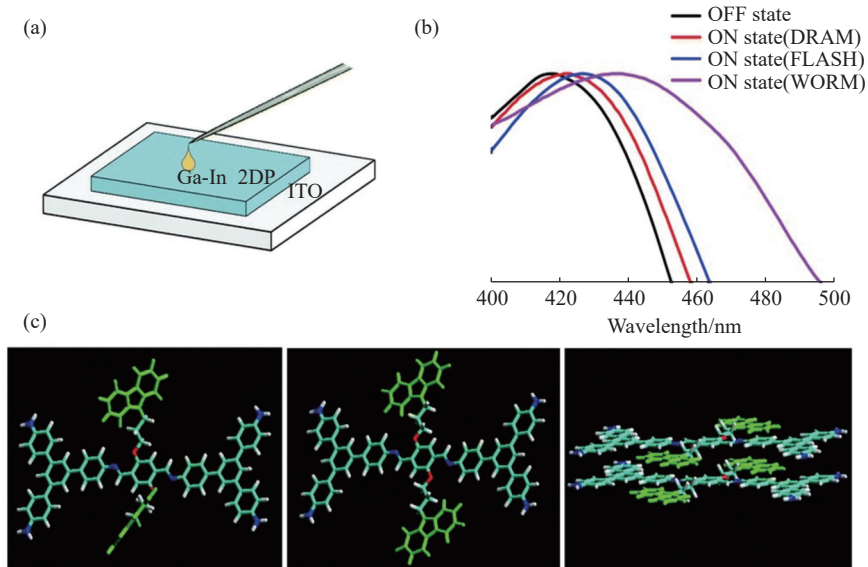


图 11 (a) Ga-In/2DP/ITO 器件的原理图; (b) 器件在不同的 ON 和 OFF 状态下的 UV-Vis 光谱; (c) 提出的构象变化记忆机制<sup>[50]</sup>  
Fig. 11 (a) Schematic diagram of Ga-In/2DP/ITO devices; (b) UV-Vis spectra of the device in different “ON” and “OFF” states; (c) Proposed memory mechanism of conformational change<sup>[50]</sup>

## 2.5 基于多重机理

光电忆阻器是一种前沿的光电子器件,结合了光电学和忆阻效应的特性。利用光激发电子运动产生电流或电压变化,同时通过忆阻效应实现电阻值随信号的可控变化,模拟了生物神经突触的可塑性,从而完成复杂计算任务。

Yang 等<sup>[51]</sup>通过将二维薄膜材料作为忆阻器的活性层材料,成功克服了传统有机光晶体管中由玻尔兹曼分布所导致的亚阈值摆幅(SS)限制。通过将 COF 忆阻器集成到光敏有机场效应晶体管(OFET)的源电极位置,器件实现了 18 mV/decade 的超低平均亚阈值摆幅(SS ave),远低于传统 OFET 的 60 mV/decade 玻尔兹曼极限。此外,单晶体管-忆阻器(1T1R)架构显著提升了器件的光电性能,比传统有机光电晶体管(OPT)高出 4 个数量级。Zhang 等<sup>[52]</sup>通过转移脱氢法成功制备了高结晶性的苯并咪唑连接铜(II)酞菁基共价有机框架(BICuPc-COFs)薄膜,并利用其优异的电学和光学特性构建了宽带光谱光电突触器件(图 12(a~f))。这些薄膜具有高达 0.218 S/m 的电导率和从可见光到近红外光的宽带光吸收能力,因此成为理想的光电突触材料。基于 BICuPc-COFs 薄膜的器件能够模拟生物突触的多种行为,包括兴奋性突触后电流(EPSC)、从短时记忆(STP)到长时记忆(LTP)的转变以及成对脉冲促进(PPF)现象。光刺激强度和频率对突触权重的调制能力进一步证明了其在模拟生物学习和记忆过程中的潜力。Zhao 等<sup>[53]</sup>报道了一种在室温液-液界面聚合条件下合成的光电双响应蒽基二维有机薄膜材料(COF-DaTp)。该薄膜用作光电突触器件的活性层,其光活性蒽基团在 365 nm 和 254 nm 紫外光下发生可逆结构转变,从而调控薄膜导电性。基于 Al/COF-DaTp/ITO 结构的器件展现出双重光电调制特性,在光脉冲刺激下实现 32 种不同的电导态,并在电压扫描和电脉冲下表现出历史依赖的忆阻行为。通过构建人工神经网络模拟,该器件成功实现了对噪声手写数字的去噪与识别,并进一步应

用于车牌信息的高效准确识别(图 12(g, h))。2D OTFs 的出色导电性、高光吸收率、机械柔韧性和化学稳定性,进一步提升了光电忆阻器的性能和可靠性。这些特性使其在光学存储、光敏传感以及模拟人类视觉(如人脸识别、手势控制)等领域展现出广泛的应用潜力<sup>[54]</sup>。

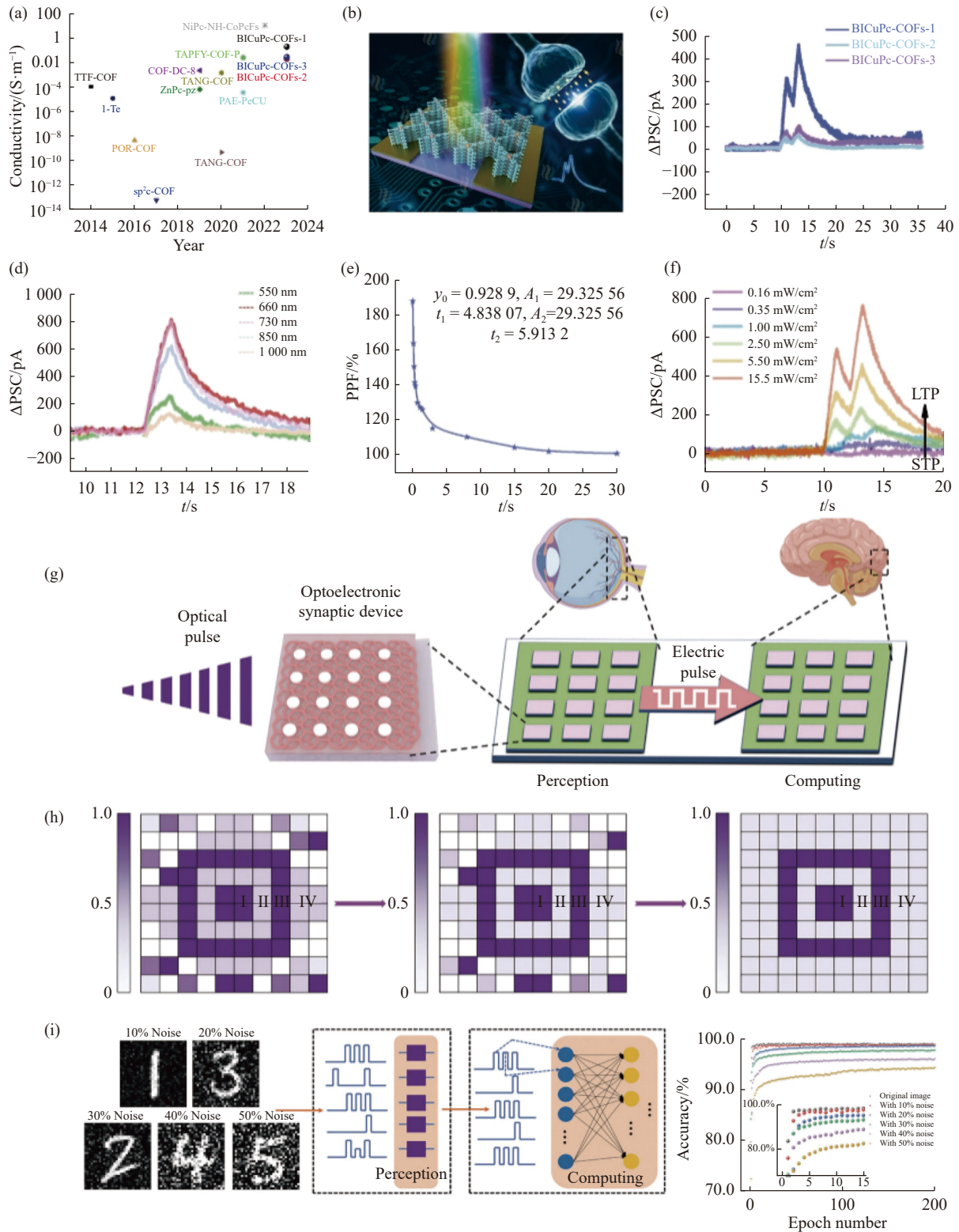


图 12 (a~f) BICuPc-COFs 薄膜的光电特性( $\Delta PSC$  表示突触后电流的变化量, PPF 表示成对脉冲易化)<sup>[52]</sup>; (g) 光电突触器件传感与计算集成示意图<sup>[53]</sup>; (h, i) 光电突触装置进行图像去噪处理的示意图<sup>[53]</sup>

Fig. 12 (a~f) Photoelectric properties of BICuPc-COFs films ( $\Delta PSC$  denotes the change in post-synaptic current, while PPF represents paired-pulse facilitation)<sup>[52]</sup>; (g) Schematic diagram of the integration of sensing and computing of photoelectric synaptic devices<sup>[53]</sup>; (h, i) Schematic diagram of image denoising by a photoelectric synaptic device<sup>[53]</sup>

### 3 总结与展望

我们主要总结了2D OTFs的合成方法及其在忆阻器中的应用研究进展。基于二维薄膜材料的忆阻器凭借其几何超薄的结构、低功耗及卓越的电学性能,为后摩尔时代电子器件的革新开辟了新方向。通过溶剂热法、界面聚合和电化学合成等技术,成功实现了高质量2D OTFs的可控制备,并在低开启电压(低于0.5 V)、高开关电流比(大于 $10^3$ )、多级存储(大于4级)和突触可塑性模拟等方面取得了显著进展。尽管这些突破为忆阻器的应用奠定了基础,其大规模商业化仍面临诸多挑战,如材料设计中长程有序和界面稳定性的不足,制备工艺存在成本高、重现性差,器件性能优化方面耐久性与一致性的提升等问题,仍需持续探索。

为了实现更为优异性能的忆阻器,可以从以下几个方面进行优化:(1)2D OTFs需具备优异的溶解性,以确保薄膜的均匀性和器件的高质量。通过引入亲水或疏水官能团,可优化材料在常见溶剂中的溶解性能,从而拓展其应用范围。(2)2D OTFs需要具备天然的柔性和可拉伸潜力,通过分子工程可以进一步提升其机械稳定性,为可穿戴电子设备和柔性电路提供新的设计思路。(3)有机材料在高温、高湿等恶劣环境下的稳定性问题亟待解决。通过功能单体的选择或与稳定材料的复合,可显著提高材料的热稳定性、电学稳定性及环境耐受性。

总之,基于2D OTFs的忆阻材料在数据存储、神经形态计算及智能传感领域取得了突破性进展,该材料结构多样且功能可调,因此在忆阻器领域的应用前景愈加广阔。在未来十年内,该材料有望实现从实验室到产业化的跨越,为认知计算技术的发展注入全新动力。2D OTFs忆阻器的持续进步不仅推动了电子器件的革新,更为人工智能、图像识别、光电传感及可穿戴设备等前沿领域带来革命性的变革。

#### 参考文献:

- [1] LIU N L. Research overview of big data[C]//Proceedings of the International Conference on Advances in Mechanical Engineering and Industrial Informatics (AMEII). Zhengzhou, China: Atlantis Press, 2015: 945-950
- [2] NIU J Z, FANG Z L, LIU G J, ZHAO Z, YAN X B. Multilevel state ferroelectric La: HfO<sub>2</sub>-based memristors and their implementations in associative learning circuit and face recognition [J]. *Science China: Materials*, 2023, 66(3): 1148-1156.
- [3] KUNDU S, GANGANAIP B, LOUIS J, CHALAMALASETTY H, RAO B. Memristors enabled computing correlation parameter in-memory system: A potential alternative to von neumann architecture [J]. *IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems*, 2022, 30(6): 755-768.
- [4] JOGLEKAR Y N, WOLF S J. The elusive memristor: Properties of basic electrical circuits [J]. *European Journal of Physics*, 2009, 30(4): 661-675.
- [5] WANG L, YANG C H, WEN J, GAI S, PENG Y X. Overview of emerging memristor families from resistive memristor to spintronic memristor [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(7): 4618-4628.
- [6] YENER S C, UYGUR A, KUNTMAN H H. An ultra low-voltage ultra low-power memristor [C]//Proceedings of the 9th International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ELECO). Bursa, Turkey: IEEE, 2015: 174-178.
- [7] CHEN X P, ZHAO X, HUANG X Z, TANG X Z, SUN Z Q, NI D L, HU H L, YUE J L. Flexible multilevel nonvolatile biocompatible memristor with high durability [J]. *Journal of Nanobiotechnology*, 2023, 21(1): 375.
- [8] GUO T, PAN K Q, JIAO Y X, SUN B, DU C, MILLS J P, CHEN Z L, ZHAO X Y, WEI L, ZHOU Y N, WU Y A. Versatile memristor for memory and neuromorphic computing [J]. *Nanoscale Horizons*, 2022, 7(3): 299-310.
- [9] NAOUS R, ZIDAN M A, SULTAN A, SALAMA K N. Statistical analysis for memristor crossbar memories [J]. *International Journal of Unconventional Computing*, 2016, 12(4): 251-264.
- [10] CHEN W B, SONG L K, WANG S B, ZHANG Z Y, WANG G Y, HU G H, GAO S. Essential characteristics of memristors for neuromorphic computing [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2023, 9(2): 2200833.
- [11] KIM S, DU C, SHERIDAN P, MA W, CHOI S, LU W D. Experimental demonstration of a second-order memristor and its ability to biorealistically implement synaptic plasticity [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(3): 2203-2211.
- [12] WANG P X, CHEN X, PAN X X, JIANG B W, LI X Q, PAN Y Q, PAN J, TAO L, DUAN J X, ZHANG J, WANG H. A mini review of recent progress on halide perovskite memristor devices: Materials science, challenges and applications [J]. *Materials Today Energy*, 2024, 45: 101692.
- [13] XU Z, LI Y X, XIA Y, SHI C Y, CHEN S J, MA C L, ZHANG C, LI Y. Organic frameworks memristor: An emerging candidate for data storage, artificial synapse, and neuromorphic device [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(16): 2312658.
- [14] HAO H T, WANG M X, CAO Y L, HE J T, YANG Y Z, ZHAO C, YAN L P. Boron-doped engineering for carbon quantum dots-

- based memristors with controllable memristance stability [J]. *Small Methods*, 2024, 8(9): 2301454.
- [15] YU H L, ZHOU P K, CHEN X. Intramolecular hydrogen bonding interactions induced enhancement in resistive switching memory performance for covalent organic framework-based memristors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(44): 2308336.
- [16] LIAO K H, LEI P X, TU M L, LUO S W, JIANG T, JIE W J, HAO J H. Memristor based on inorganic and organic two-dimensional materials: Mechanisms, performance, and synaptic applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(28): 32606-32623.
- [17] TRAN Q N, LEE H J, TRAN N. Covalent organic frameworks: From structures to applications [J]. *Polymers*, 2023, 15(5): 1279.
- [18] XU J M, LUO Z W, CHEN L, ZHOU X H, ZHANG H Z, ZHENG Y J, WEI L. Recent advances in flexible memristors for advanced computing and sensing [J]. *Materials Horizons*, 2024, 11(17): 4015-4036.
- [19] LIU Y. Architecture for Memristor-Based Storage Structures [M]. Durham, NC: Duke University, 2011.
- [20] QIN S W, TAO Y, HU T, ZHANG S J, FENG C Y, LV L, MA G K, RAO Y H, SHEN L P, WAN H Z, WANG H. Advances in two-dimensional heterojunction for sophisticated memristors [J]. *Materials Today Physics*, 2024, 41: 101336.
- [21] KORNILOV D Y, GUBIN S P. Graphene oxide: Structure, properties, synthesis, and reduction (a review) [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, 65(13): 1965-1976.
- [22] FANG Y T, ZHAI S B, CHU L, ZHONG J S. Advances in halide perovskite memristor from lead-based to lead-free materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(15): 17141-17157.
- [23] MATSUKATOVA A N, EMELYANOV A, KULAGIN V A, VDOVICHENKO A Y, MINNEKHANOV A A, DEMIN V A. Nanocomposite parylene-C memristors with embedded Ag nanoparticles for biomedical data processing [J]. *Organic Electronics*, 2022, 102: 106455.
- [24] JIN Y H, LI M H, YANG Y W. Covalent organic frameworks for membrane separation [J]. *Advanced Science*, 2024, 25: 2412600.
- [25] YU G, WANG C. Research progress of covalent organic frameworks in sensing [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2020, 40(6): 1437-1447.
- [26] LIU M Y, GUO L P, JIN S B, TAN B E. Covalent triazine frameworks: Synthesis and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(10): 5153-5172.
- [27] DALIRAN S, OVEISI A R, DHAKSHINAMOORTHY A, GARCIA H. Probing defects in covalent organic frameworks [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(38): 50096-50114.
- [28] SUN B, LI X L, FENG T T, CAI S L, CHEN T, ZHU C H, ZHANG J, WANG D, LIU Y. Resistive switching memory performance of two-dimensional polyimide covalent organic framework films [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 51837-51845.
- [29] 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]. *Angewandte Chemie: International Edition*, 2021, 60(52): 27135-27143.
- [30] WANG H, WU D, CHEN K, 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 Letters*, 2024, 6(8): 3376-3383.
- [31] CAI Y H, YU Y, WU J F, QU J F, HU J D, TIAN D, LI J Z. Recent advances of pure/independent covalent organic framework membrane materials: Preparation, properties and separation applications [J]. *Nanoscale*, 2024, 16(3): 961-977.
- [32] DEY K, MOHATA S, BANERJEE R. Covalent organic frameworks and supramolecular nano-synthesis [J]. *ACS Nano*, 2021, 15(8): 12723-12740.
- [33] HOTA M K, CHANDRA S, LEI Y J, XU X M, HEDHILI M N, EMWAS A H, SHEKHAH O, EDDAOUDI M, ALSHAREEF H N. Electrochemical thin-film transistors using covalent organic framework channel [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(23): 2201120.
- [34] WU D, CHE Q, HE H, EL-KHOULY M E, HUANG S, ZHUANG X, ZHANG B, CHEN Y. Room-temperature interfacial synthesis of vinylene-bridged two-dimensional covalent organic framework thin film for nonvolatile memory [J]. *ACS Materials Letters*, 2023, 5(3): 874-883.
- [35] ZHANG Q, CHE Q, WU D, ZHAO Y, CHEN Y, XUAN F, ZHANG B. Dual redox-active covalent organic framework-based memristors for highly-efficient neuromorphic computing [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2024, 64(36): e202413311.
- [36] TAO Y, LIU H, KONG H Y, WANG T X, SUN H, LI Y J, DING X, SUN L, HAN B H. Electrochemical preparation of porous organic polymer films for high-performance memristors [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61(38): e202205796.
- [37] TAO Y, LIU H, KONG H Y, BIAN X Y, YAO B W, LI Y J, GU C, DING X, SUN L, HAN B H. Resistive memristors using robust electropolymerized porous organic polymer films as switchable materials [J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(24): 16511-16520.
- [38] ZHANG Q, WU D, FU Y, LI J, CHEN Y, ZHANG B. Molecular-potential and redox coregulated cathodic electrosynthesis toward ionic azulene-based thin films for organic memristors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(17): 22217-22228.
- [39] LIU J, YANG F, CAO L, LI B, YUAN K, LEI S, HU W. A robust nonvolatile resistive memory device based on a freestanding ultrathin 2D imine polymer film [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(28): 1902264.
- [40] LIU L, GENG B, JI W, WU L, LEI S, HU W. A highly crystalline single layer 2D polymer for low variability and excellent scalability

- molecular memristors [J]. *Adv Mater*, 2023, 35: 2208377.
- [41] SONG Y, FENG G, SUN C, LIANG Q, WU L, YU X, LEI S, HU W. Ternary conductance switching realized by a Pillar[5]arene-functionalized two-dimensional imine polymer film [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2021, 27(54): 13605.
- [42] CHE Q, LI C, CHEN Z, YANG S, ZHANG W, YU G. High performance memristors based on imine-linked covalent organic frameworks obtained using a protonation modification strategy [J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 63(48): e202409926.
- [43] 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.
- [44] ZHAO Z, EL-KHOULY M E, CHE Q, SUN F, ZHANG B, HE H, CHEN Y. Redox-active azulene-based 2D conjugated covalent organic framework for organic memristors [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(7): e202217249.
- [45] LIU L, JI W, HE W, CHENG Y, HAO R, HAO P, DONG H, DING X, LEI S, HAN B, HU W. Rational design of fluorinated 2D polymer film based on donor-accepter architecture toward multilevel memory device for neuromorphic computing [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(36): 2405328.
- [46] WU D, ZHANG Q, WANG X, ZHANG B. Interface-confined synthesis of a nonplanar redox-active covalent organic framework film for synaptic memristors [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(6): 2726-2733.
- [47] WANG H, ZENG Z T, XU P, LI L S, ZENG G M, XIAO R, TANG Z Y, HUANG D L, TANG L, LAI C, JIANG D N, LIU Y, YI H, QIN L, YE S J, REN X Y, TANG W W. Recent progress in covalent organic framework thin films: Fabrications, applications and perspectives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(2): 488-516.
- [48] POLCZYK T, NAGAI A. Covalent organic framework-based electrolytes for lithium solid-state batteries-recent progress [J]. *Batteries: Basel*, 2023, 9(9): 469.
- [49] ZHOU P K, LI Y, ZENG T, CHEE M Y, HUANG Y, YU Z, YU H, YU H, HUANG W, CHEN X. One-dimensional covalent organic framework-based multilevel memristors for neuromorphic computing [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(20): e202402911.
- [50] SONG Y, FENG G, WU L, ZHANG E, SUN C, FA D, LIANG Q, LEI S, YU X, HU W. A two-dimensional polymer memristor based on conformational changes with tunable resistive switching behaviours [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(7): 2631-2638.
- [51] YANG S Y, YUAN J Y, WANG Z F, WU X S, SHEN X F, ZHANG Y, MA C L, WANG J M, LEI S B, LI R J, HU W P. Overcoming the unfavorable effects of "boltzmann tyranny:" ultra-low subthreshold swing in organic phototransistors via one-transistor-one-memristor architecture [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(23): 2309337.
- [52] ZHANG Q S, ZHU Z H, LIU L P, HUANG H J, CHEN X J, BIAN Y S, SHAO M C, WEI X F, WANG C Y, WANG D, DONG J C, GUO Y L, ZHU Y F, LIU Y Q. The transfer dehydrogenation method enables a family of high crystalline benzimidazole-linked Cu (II)-phthalocyanine-based covalent organic frameworks films [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(19): e202319027.
- [53] ZHAO L, GAO Y, FU X, CHEN Y, ZHANG B, XUAN F Z. Photodual-responsive anthracene-based 2D covalent organic framework for optoelectronic synaptic devices [J]. *Small Methods*, 2024, 9(4): 2401341.
- [54] 龚明磊, 刘铭扬, 王潇漾, 杨金波, 陈彧, 张斌. 贻贝启发的偶氮-聚多巴胺涂层用于光电双响应忆阻器件 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(4): 339-348.
- GONG M L, LIU M Y, WANG X Y, YANG J B, CHEN Y, ZHANG B. Mussel-inspired azo-polydopamine coating for photoelectric dual response memristive device [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(4): 339-348.

(责任编辑: 王吉晶)