

# 忆阻器研究新进展:基于二维材料的可耐受超高温忆阻器

王淼 缪峰<sup>†</sup>

(南京大学物理学院 南京 210093)

2018-06-13收到

<sup>†</sup> email: miao@nju.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20180804

忆阻器是一种由两个端子和一个导电通道组成的电子元件,其电阻可以通过施加的电压或电流操作进行调节。因此,该器件是一种具有“记忆”能力的电阻,并可应用于存储和类脑计算等领域。华裔科学家蔡少棠在1971年首先提出了忆阻器的概念。他指出除了电阻器、电感器和电容器之外,还应该存在第四种基本电路元件,即忆阻器<sup>[1]</sup>。2008年,惠普实验室首次从实验上建立了忆阻器的概念与固态电子器件的联系<sup>[2]</sup>,证实了蔡少棠的观点。随后,研究者们在一些其他类型的两端存储器(包括相变存储器和浮栅型存储器等)中观察到了忆阻现象。在存储器领域,这类器件拥有超快的开关速度、超高的擦写次数、较低的功耗以及高开关比等性能优势,是下一代存储元件的重要候选者之一。除此之外,由于忆阻器的工作模式与生物体中的神经元突触类似,并能够以交叉点的结构形成阵列,从而实现超高的集成密度,在大规模并行的神经形态计算领域也有着重要的应用前景<sup>[3]</sup>。

目前很多对忆阻器的研究都集中在提升忆阻器的各项性能,忆阻器在一些极端条件下(例如在高温和应力环境下)的稳定性却很少受到人们的关注。在传统的忆阻器中,电活性层大多为氧化物材料,如氧化钛和氧化钽等。当忆阻器所处的环境温度升高时,它们通常会发生相变或是易与金属电极反应,从而导致忆阻器发生非人为操作下的阻态变化(数据丢失)。因此,迄今为止已报道的忆阻器最高工作温度仅为200℃<sup>[4]</sup>,这样的工作温度极大地限制了忆阻器在极端环境电子电路中(例如航天、军事、地质勘探和石油天然气钻井等行业)的潜在应用。而对于现有可用于高温电子器

件的材料,例如SiC和GaN等,一般适用于制作可在高温下工作的晶体管基器件,并不适合用来制作与晶体管工作机制完全不同的忆阻器。所以,人们需要寻找一些新材料和新结构来制作可在极端条件下稳定工作的忆阻器。

面对挑战,我们选取了两种二维层状材料——硫氧化钼(氧化二硫化钼)和石墨烯分别作为忆阻器的电活性层和电极材料,制备了三明治结构的异质结。首先利用机械剥离法得到二硫化钼和石墨烯薄膜样品,将二硫化钼薄膜加热氧化后得到硫氧化钼。接着利用二维材料定向转移的工艺,将石墨烯、硫氧化钼、石墨烯堆叠在一起形成具有原子级平整度界面的范德瓦尔斯异质结(图1,2)。从器件在初始状态下的纵向剖面高角环形暗场像(high angle annular dark field,简称HAADF)

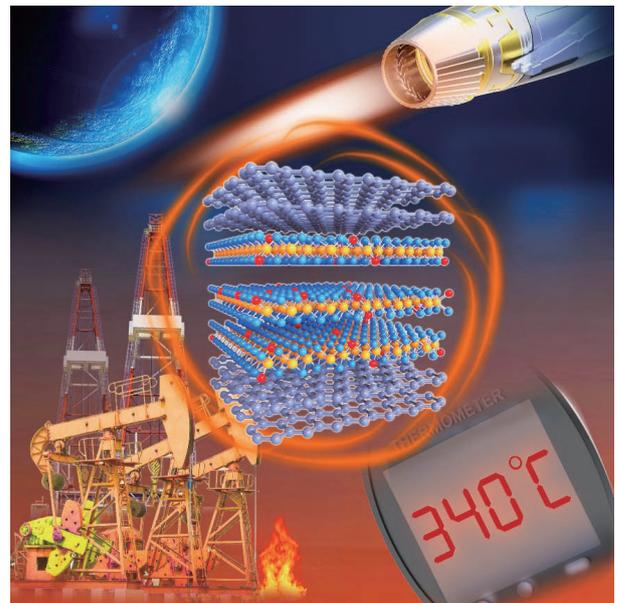


图1 基于二维层状材料的耐高温忆阻器及其应用

和高分辨透射电子显微镜(high-resolution transmission electron microscopy, 简称 HRTEM)照片中, 可以看到  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  层在经历了加热氧化过程后, 仍然表现出非常好的层状晶体结构, 说明氧化过程并没有破坏  $\text{MoS}_2$  的层状晶体结构。这种基于二维材料异质结所实现的电极与电活性层之间原子

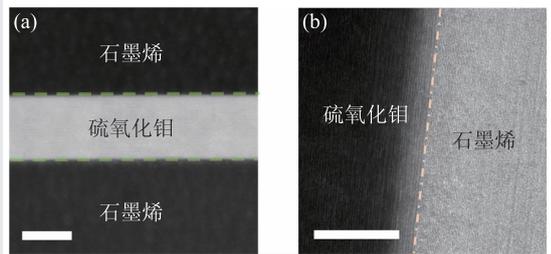


图2 石墨烯/硫化钼/石墨烯异质结构的纵向截面表征 (a)器件纵向截面的高角环形暗场像照片(标尺: 20 nm); (b)器件纵向截面高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片(标尺: 20 nm)

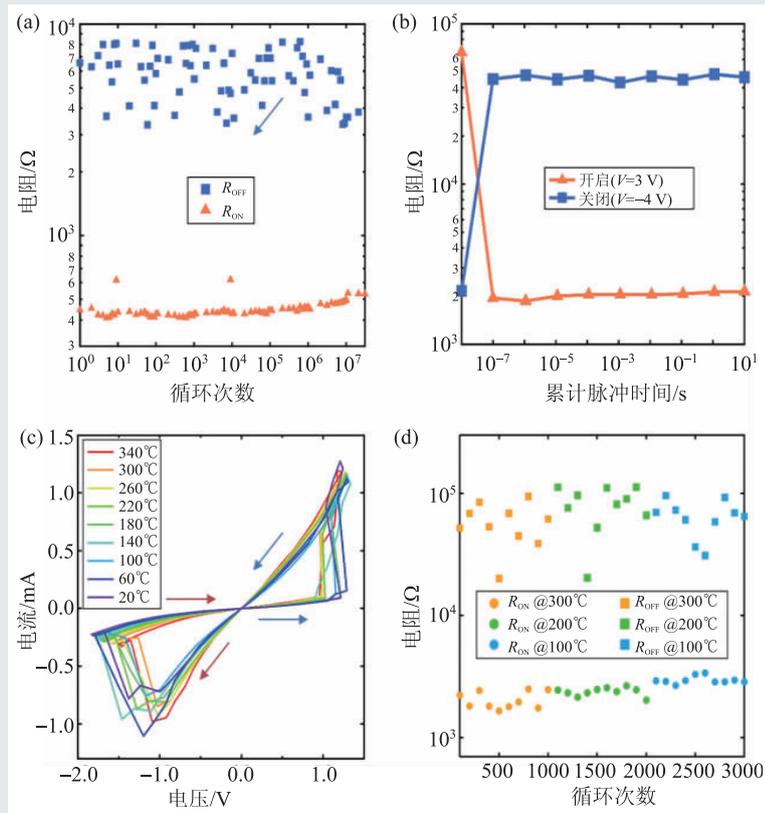


图3 基于二维材料的忆阻器在常温和高温下的开关性能 (a)器件在脉冲电压操作下  $2 \times 10^7$  次的稳定开关表现; (b)器件小于 100 ns 的开关时间; (c)器件在 20—340 °C 温度范围内的开关曲线; (d)器件分别在 100 °C、200 °C 和 300 °C 高温下的 1000 次稳定开关表现

级平整度的尖锐界面, 在使用溅射和蒸发技术制备的传统金属/氧化物/金属结构忆阻器中是无法实现的。而在前期的众多利用二维材料改善忆阻器性能的工作中, 都仅仅使用了二维材料来代替传统忆阻器中的其中一层(金属电极或电活性层), 同样无法得到如此高平整度的尖锐界面。由于忆阻器的开关性能会在很大程度上受到电活性层与电极界面平整度的影响, 实验发现所制备的范德瓦尔斯异质结忆阻器拥有的高性能确实与其高质量的界面有着密切的关系。与其他基于氧化物材料的忆阻器类似, 硫化钼中的氧离子会在外界电学操作下发生迁移, 导致导电通道的形成与断开, 从而使器件在高低电阻态之间切换。我们利用扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscopy, 简称 STEM)对该器件进行原位观察, 发现器件导电通道中  $\text{Mo} : (\text{S} + \text{O})$  的

原子数量比在高电阻态和低电阻态时分别约为 1:2 和 1:1.2。该结果表明, 在低电阻态时, 导电通道内会形成硫空位并提高器件的电导率, 而这些硫空位会在高电阻态时被氧所占据, 从而降低器件的电导率。

实验测量的结果显示, 这种基于全二维材料的忆阻器能够实现非常稳定的开关: 我们通过施加电压脉冲(1  $\mu\text{s}$  宽度)来对器件进行开关操作, 观察到了超过  $2 \times 10^7$  次的可擦写次数(图 3(a)), 这样的开关次数已经超过传统的闪存器件。进一步对器件施加逐渐增大的电压脉冲并测量其电阻, 表征到了该器件小于 100 ns 的开关速度(图 3(b))。同时, 器件的高低阻态均能够在常温下稳定维持超过  $10^5$  s, 适用于非易失性存储。此外, 我们还观察到该器件能够在高达 340 °C 的温度下稳定地工作(如图 3(c)所示, 器件在 20 °C 到 340 °C 的环境温度范围内均能够稳定地开关)。为了测试器件在高温下

开关的重复性, 使用电压脉冲(宽度为  $1 \mu\text{s}$ )对器件进行操作, 发现器件在 3 个不同的温度下 ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 和  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ )均表现出优秀的重复性和稳定的开关窗口(图 3(d))。该忆阻器  $340 \text{ }^\circ\text{C}$ 的工作温度创下了忆阻器工作温度的新记录, 远高于之前文献中所报道的最高温度( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 演示了这种基于全二维材料的忆阻器在未来高温电子器件领域的重要应用价值。通过进一步的研究, 我们发现该器件优异的热稳定性主要来源于两个因素。首先, 石墨烯与硫化钼之间的高质量界面起到了关键作用。将石墨烯/硫化钼界面和金属(金)/硫化钼界面进行对比, 发现基于金/硫化钼界面的忆阻器表现出较差的可擦写次数以及较大的开关电压波动, 这是因为金属和硫化钼之间的界面起伏较大, 与石墨烯和硫化钼之间具有原子级平整度的界面形成了鲜明对比。其次, 石墨烯与硫化钼两种材料超高的结构热稳定性也是关键原因。我们通过高分辨透射电子显微镜, 发现硫化钼在高达  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下仍然能够保持自身良好的晶体结构。同时对于作为电极的石墨烯来说, 它具有很高的热稳定性和化学稳定性<sup>[5-7]</sup>, 能够对导电通道起到很好的保护作用, 有效地防止外界活性离子的进入以及导电通道中离子的逃逸。

石墨烯和  $\text{MoS}_2$ 均具有出色的机械柔韧性<sup>[8, 9]</sup>, 这使得它们十分适合于有对抗机械应力需求的极端环境电子器件和柔性电子器件等应用。我们将该忆阻器置于柔性衬底聚酰亚胺(polyimide, PI)上, 制备了交叉点阵结构的器件。从图 4 中可以

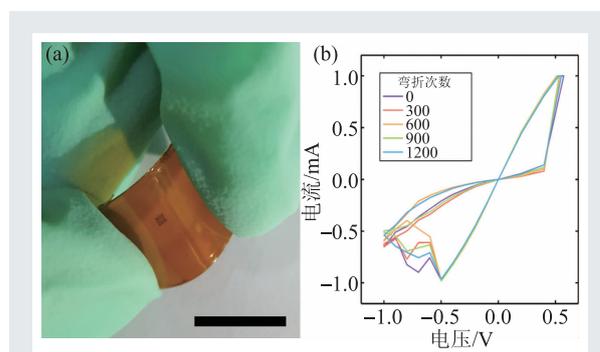


图 4 基于二维材料的柔性忆阻器 (a)处于弯曲状态的柔性忆阻器照片(标尺: 10 mm); (b)柔性忆阻器在约 0.6%的形变应力下重复伸曲的开关曲线

看到, 该器件表现出优异的机械耐久性, 在大于 0.6%的形变应力下伸曲 1200 次之后同样能够稳定地工作。一般来说, 电子器件很难同时拥有好的柔韧性和高热稳定性: 基于非有机材料的器件通常会缺乏机械柔韧性而基于有机材料的器件通常会缺乏热稳定性。而在这项工作中, 我们利用二维材料的优异性质, 不仅实现了高耐热性( $340 \text{ }^\circ\text{C}$ 的工作温度), 并且器件也展现了良好的机械柔韧性, 这表明了它可以应用于恶劣条件下工作的柔性电子器件(如可穿戴设备)。

这项研究成果最近在 *Nature Electronics* 上发表<sup>[10]</sup>。不仅展示了二维层状材料异质结构在忆阻器领域中的巨大应用前景, 对未来极端环境下电子元件的设计与研究有着重要的指导意义; 同时也指出, 因为二维材料异质结构可以结合不同二维材料的优异性质, 也给人们提供了一种解决其他领域电子器件技术挑战的可能的通用途径。

## 参考文献

- [1] Chua L O. IEEE Trans. Circuit Theory, 1971, 18: 507
- [2] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R *et al.* Nature, 2008, 453: 80
- [3] Yang J J, Strukov D B, Stewart D R. Nat. Nanotech., 2013, 8: 13
- [4] Lee H Y *et al.* 2008 IEEE Int. Electron Dev. Meeting, <https://doi.org/10.1109/IEDM.2008.4796677>
- [5] Sahin H *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 80: 155453
- [6] Miro P, Audiffred M, Heine T. Chem. Soc. Rev., 2014, 43: 6537
- [7] Geim A K. Science, 2009, 324: 1530
- [8] Bertolazzi S *et al.* ACS Nano, 2011, 5: 9703
- [9] Lee C *et al.* Science, 2008, 321: 385
- [10] Wang M *et al.* Nat. Electron., 2018, 1: 130