

基于六角氮化硼二维薄膜的忆阻器

吴全潭 时拓 赵晓龙 张续猛 伍法才 曹荣荣 龙世兵 吕杭炳 刘琦 刘明

Two-dimensional hexagonal boron nitride based memristor

Wu Quan-Tan Shi Tuo Zhao Xiao-Long Zhang Xu-Meng Wu Fa-Cai Cao Rong-Rong Long Shi-Bing Lü Hang-Bing Liu Qi Liu Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 217304 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.217304

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.217304>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于 Ni 电极和 $ZrO_2/SiO_2/ZrO_2$ 介质的 MIM 电容的导电机理研究

Conduction mechanisms of MIM capacitors with $ZrO_2/SiO_2/ZrO_2$ stacked dielectrics and Ni electrodes

物理学报.2017, 66(8): 087301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.087301>

基于串并联磁控忆阻器的耦合行为研究

Research of coupling behavior based on series-parallel flux-controlled memristor

物理学报.2015, 64(23): 237303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.237303>

Ti/HfO₂/Pt 阻变存储单元中的氧空位聚簇分布

Cluster distribution for oxygen vacancy in Ti/HfO₂/Pt resistive switching memory device

物理学报.2015, 64(20): 207302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207302>

忆阻器及其阻变机理研究进展

Research progress of memristors and memristive mechanism

物理学报.2014, 63(18): 187301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187301>

Ni/HfO₂/Pt 阻变单元特性与机理的研究

Electric characteristics and resistive switching mechanism of Ni/HfO₂/Pt resistive random access memory cell

物理学报.2014, 63(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147301>

专题: 与硅技术融合的石墨烯类材料及其器件研究

基于六角氮化硼二维薄膜的忆阻器*

吴全潭¹⁾²⁾ 时拓¹⁾²⁾ 赵晓龙¹⁾ 张续猛¹⁾²⁾ 伍法才¹⁾ 曹荣荣¹⁾²⁾
 龙世兵¹⁾²⁾ 吕杭炳¹⁾²⁾ 刘琦^{1)2)†} 刘明¹⁾²⁾

1)(中国科学院微电子研究所, 微电子器件与集成技术重点实验室, 北京 100029)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2017年8月26日收到; 2017年9月13日收到修改稿)

报道了一种基于多层六角氮化硼(h-BN)二维薄膜的忆阻器件. 该器件不需要电预处理过程, 且具有自限流的双极性阻变行为; 具有较好的抗疲劳性和较长的数据保持时间. 该器件在脉冲编程条件下具有模拟转变特性, 即在连续的电压脉冲下器件的电阻态能被连续地调控, 使得该器件能够模仿神经网络系统中的神经突触权重变化行为. 综上所述, 基于多层h-BN的忆阻器具有应用在非易失性存储和神经计算中的潜力.

关键词: 六角氮化硼, 电阻转变, 忆阻器, 神经形态

PACS: 73.40.Rw, 77.80.Fm, 72.20.-i, 85.35.-p

DOI: 10.7498/aps.66.217304

1 引言

随着信息技术的发展, 大数据时代人们对数据存储的需求与日剧增. 忆阻器具有结构简单、速度快、功耗低、集成密度高、可微缩性好等优点, 有望在高密度存储和神经网络计算等领域得到应用, 是满足未来大数据时代信息存储和处理需求的潜在技术^[1]. 忆阻器是一种具有非线性传输特性的两端器件, 其结构通常为金属-绝缘体-金属构成的三明治结构, 其电阻值能随施加的电压变化而变化. 由金属氧化物, 如二元氧化物(HfO_2 ^[2-5], TiO_x ^[6,7], TaO_x ^[8], WO_x ^[9,10], ZnO ^[11]等)和三元氧化物(如钙钛矿^[12,13]结构氧化物)构成的忆阻器件已经被广泛报道. 然而, 忆阻器在性能上还存在着一些不足, 在面向产业化过程中还面临很大挑战. 通过引入新的材料体系, 优化器件性能, 有望加快推进忆阻器的产业化进程.

自从2004年石墨烯被发现以来, 二维材料吸引了众多领域科学家的研究兴趣. 最近的一些工作

表明, 将二维材料如石墨烯^[14,15]、氧化石墨烯^[16]、二硫化钼^[17]等材料引入到忆阻器中, 能够有效提高忆阻器的性能. 六角氮化硼(h-BN)是一种类似于石墨烯的二维材料, 与石墨烯高导电性不同, 六角氮化硼具有良好的绝缘特性. 另外, 作为二维介质材料, 六角氮化硼能提供很均匀的表面从而能减小表面杂质散射^[18], 同时它还具有良好的导热性、高的柔韧性、优秀的温度稳定性等优点^[19], 有望成为性能优越的阻变材料被应用到忆阻器中.

然而迄今为止, 将六角氮化硼用于忆阻器, 尤其是直接将其作为阻变功能层材料的研究工作还很少见报道. Qian等^[20]首次观察到了用化学气相沉积(CVD)生长的六角氮化硼具有电阻转变特性, 但所报道的六角氮化硼薄膜不具有规则的层状结构, 从而影响了忆阻器的性能. Puglisi等^[21]制备了基于六角氮化硼的忆阻器件, 但是仅研究了它在非易失性存储器中的应用.

本文制备了基于规则层状结构的六角氮化硼Ta/h-BN/Pt忆阻器件, 并对该器件在非易失性存

* 国家自然科学基金(批准号: 61521064, 61422407, 61474136, 61334007, 61404164, 61574166, 61522408)、国家重点研发计划(批准号: 2017YFB0405603, 2016YFA0201803)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDPB0603)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuqi@ime.ac.cn

储和神经计算方面的应用进行了研究. 该器件具有较好的非易失存储特性, 包括不需要电预处理过程、具有自限流的双极性转变行为、良好的抗疲劳性能和保持性能. 此外, 器件在脉冲测试条件下, 具有电阻状态连续可调的特性, 证明其在神经计算方面具有一定的应用潜力.

2 实验方法

Ta/h-BN/Pt 器件的制备流程如下: 1) 第一次光刻工艺形成下电极胶图形, 然后利用电子束蒸发工艺, 在 SiO₂/Si 衬底上沉积 Pt/Ti(50/5 nm) 双层薄膜, 再通过剥离工艺得到 Pt/Ti 下电极图形; 2) 基于聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的湿法转移工艺 [22], 将多层六角氮化硼转移到上一步制备好的下电极图形上; 3) 第二次光刻工艺形成阻变功能层胶图形, 用氧等离子体刻蚀方法 (50 W, 40 sccm, 40 s) 将六角氮化硼图形化; 4) 第三次光刻工艺形成上电极胶图形, 利用磁控溅射技术, 沉积 50 nm 的 Ta 电极材料, 最后通过剥离工艺得到 Ta 上电极图形, 完成 Ta/h-BN/Pt 器件的制备. 多层六角氮

化硼是从 Graphene Supermarket 公司购买, 以环硼氮烷作为前驱体, 采用 CVD 方法生长在 20 μm 厚的 Cu 箔上.

图 1 (a) 给出了 Ta/h-BN/Pt 器件的扫描电子显微镜 (SEM) 图, 六角氮化硼位于 Ta 上电极 (垂直方向) 和 Pt 下部电极 (水平方向) 之间, 器件尺寸是 4 μm × 4 μm. Ta/h-BN/Pt 器件的结构示意图如图 1 (b) 所示. 拉曼光谱可以用于分析由于氮和硼共价键的拉伸而导致的 h-BN 晶格振动模式. 拉曼测试样品为转移到 SiO₂/Si 衬底上的六角氮化硼薄膜, 用于拉曼测试的激发波长为 532 nm. 图 1 (c) 中的拉曼光谱显示 1370 cm⁻¹ 处有一个主峰, 对应于 h-BN 的 E_{2g} 振动模式, 证明该材料是 h-BN [23,24]. 图 1 (d) 给出了 Ta/h-BN/Pt 器件纵向剖面的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 照片, 图中红色虚线之间为 h-BN 区域, 清楚地显示出具有规则排列的 h-BN 层状结构. 图 1 (d) 中的插图为己角氮化硼区域的快速傅里叶变换 (FFT) 结果, 显示出 h-BN 区域的多层结构的层间距离约为 0.34 nm, 与单晶 h-BN 的层间距离相同 [25], 进一步证明了该区域为 h-BN 多层薄膜.

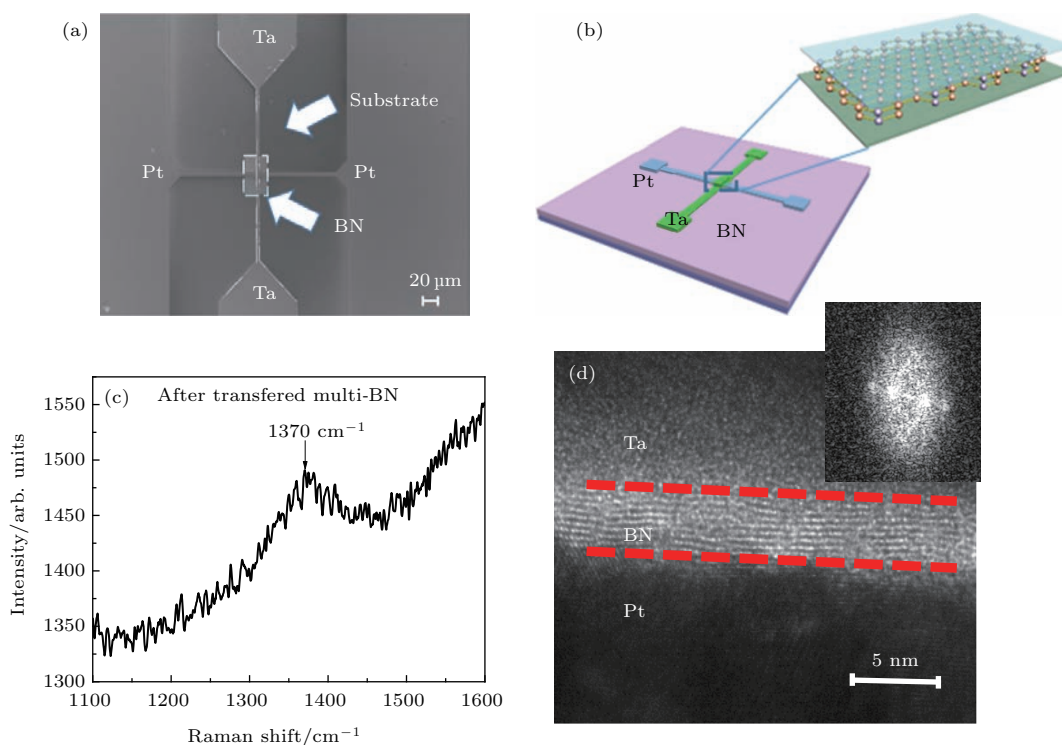


图1 (a) 器件 SEM 图; (b) Ta/h-BN/Pt 器件示意图; (c) 转移到 SiO₂/Si 衬底上的六角氮化硼拉曼光谱; (d) HRTEM 图显示了整个器件结构, 插图为相应的六角氮化硼 FFT 图像

Fig. 1. (a) SEM image of the device; (b) the schematic structure of Ta/h-BN/Pt device; (c) Raman spectrum of the transferred h-BN thin film on a SiO₂/Si substrate; (d) a HRTEM image shows the overall structure of the device and the corresponding FFT pattern (inset) of the h-BN region.

器件的电学测量在 Agilent B1500 半导体参数分析仪上进行, 测试在大气环境下进行, 温度约为 300 K. 在测试过程中, 电压信号加在 Ta 上电极, Pt 下电极始终处于接地状态. 器件在电压脉冲条件下的电学性能通过脉冲发生器/快速测量单元 (WGF-MU, B1530A) 进行表征, 该模块可以在电压脉冲测量的同时获得电流响应.

3 结果与讨论

Ta/h-BN/Pt 器件的电流-电压 (I - V) 特性如图 2(a) 所示, 它具有明显的滞回行为. Ta/h-BN/Pt 器件的初始态为高阻态 (high resistance state, HRS), 在 0.2 V 偏压下读出的电阻值为

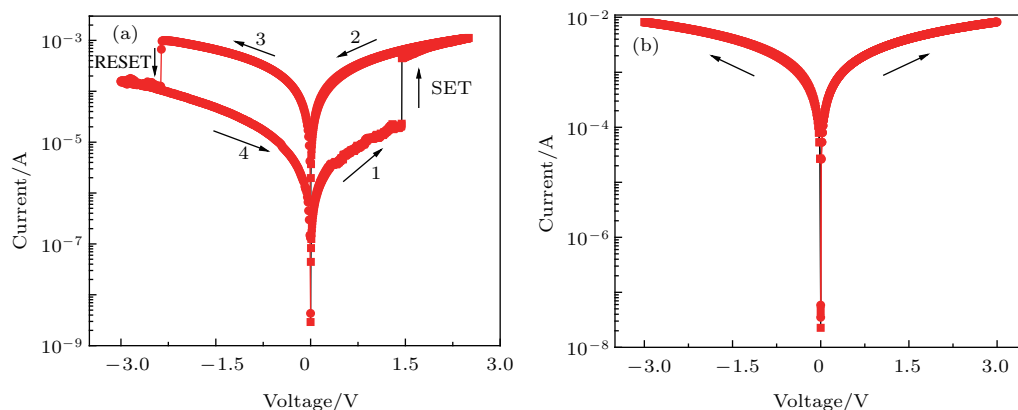


图 2 (a) 具有六角氮化硼 Ta/h-BN/Pt 器件和 (b) 没有六角氮化硼 Ta/Pt 器件的 I - V 曲线, 图中箭头表示电压扫描方向

Fig. 2. The I - V relationships of the devices (a) with h-BN and (b) without h-BN. Arrows indicate the voltage sweeping direction.

图 3(a) 显示了 Ta/h-BN/Pt 器件在 100 个 I - V 循环操作下的曲线, 所有 100 个循环都表现出类似的双极性电阻转变特性, 且具有高度重复性, 证明该器件具有良好的抗疲劳特性. 通常情况下, 阻变器件需要一个较大电压的初始化操作来诱导器件后续稳定的电阻转变行为, 这个操作通常称为电激活过程 (forming). 但是, 由图 3(a) 可知, 我们制备的 Ta/h-BN/Pt 器件不需要电激活过程——它的第一个 I - V 曲线与之后的其他曲线基本一致. 这个特性有利于提高忆阻器件的可靠性和简化外围读写电路的复杂度. 另外, 该器件具有自限流特性, 通过它的最大电流受电极和界面电阻的限制, 有利于消除 SET 编程期间由电流过冲引起的可靠性问题 (器件击穿). 同时, 我们也研究了 Ta/h-BN/Pt 器件的 HRS 和 LRS 的数据保持特性, 如图 3(b) 所

示. 首先通过 SET 和 RESET 操作将器件分别置位到 HRS, LRS; 然后用 0.2 V 读电压每隔 2 秒读一次 HRS, LRS 阻值. 经过 10^4 s 后, HRS 和 LRS 都没有出现明显的退化. 图 3(c) 给出了 Ta/h-BN/Pt 器件的 V_{SET} 和 V_{RESET} 的累积概率分布图, SET 电压和 RESET 电压分别分布在 1.5 V 和 -2.5 V 左右, 表明该器件具有均匀的 SET 和 RESET 电压. 器件的 HRS 与 LRS 的累积概率分布图, 如图 3(d) 所示, 从图中可看出, HRS 和 LRS 的电阻值离散性较小, 存储窗口 ($R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}}$) 大于一个数量级, 满足高性能非易失存储器的要求 [26]. 上述结果表明, 基于六角氮化硼的忆阻器具有较好的阻变存储特性, 包括不需要初始电激活操作、自限流特性、转变参数离散性小、良好的抗疲劳和保持性能等.

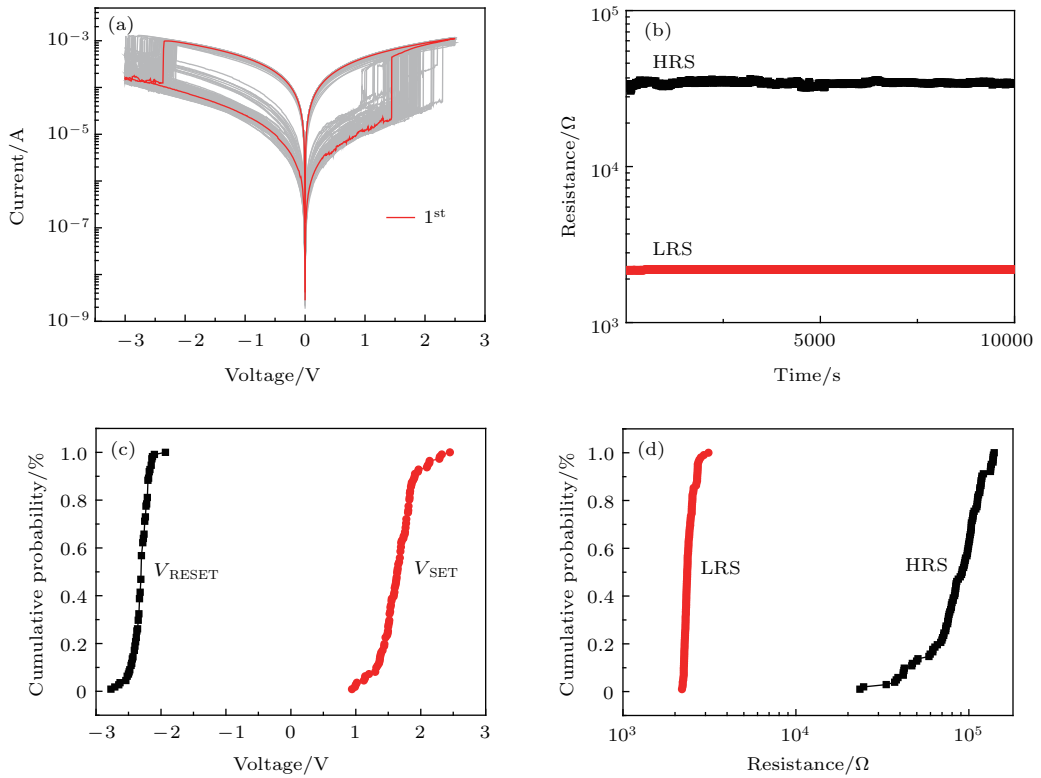


图3 (a) 器件 100 次 I - V 扫描循环; (b) 器件在室温下的数据保持特性; (c) V_{SET}/V_{RESET} 的累积概率分布; (d) HRS 与 LRS 阻值的累积概率分布

Fig. 3. (a) The endurance of the device at 100 cycles of voltage sweeping; (b) retention properties at room temperature; the cumulative probability of (c) V_{SET}/V_{RESET} and (d) HRS/LRS for the Ta/BN/Pt device.

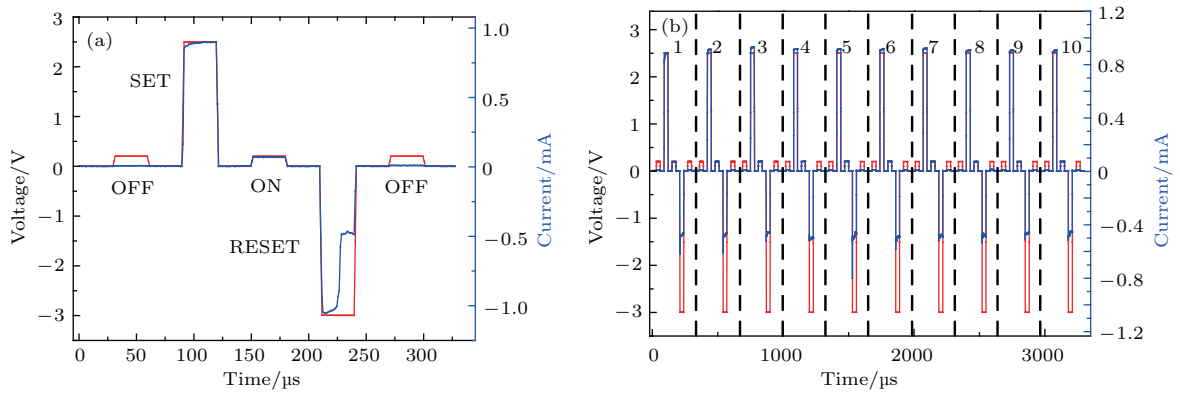


图4 (a) 脉冲模式下器件的读写操作; (b) 10 次连续的脉冲读写循环操作

Fig. 4. (a) The read-write-read-erase-read operation of the device under pulse mode; (b) 10 times sequential switching cycles under pulse mode.

存储器实际应用中都是采用脉冲编程方式, 因此我们进一步对器件在脉冲模式下的阻变性能进行了研究. 图4(a)给出了器件的转变速度, 红线是加在器件两端的电压脉冲, 蓝线是器件两端测量的电流值. 通过读(Read)—编程(SET)—读(Read)—擦除(RESET)—读(Read)脉冲序列的设计, 能够实现器件的连续脉冲操作. 测试过程中, 编程脉冲(28 μ s, 2.5 V)是用来将器件从HRS转变

为LRS, 而擦除脉冲(28 μ s, -3 V)是用来将器件从LRS转变为HRS. 每个编程和擦除脉冲后面都跟着一个小电压的读脉冲(0.2 V, 28 μ s), 读脉冲的作用是用来检查器件的当前阻态, 小电压读脉冲不会对器件的阻态产生影响. 从图4(a)可以看出, 经过编程脉冲操作后, 紧跟着的读脉冲及其相应的电流响应表明器件处于LRS, 证明编程操作成功. 相似地, 跟在擦除操作后的读脉冲及其相应的电流响应表

明器件处于HRS, 即成功进行了擦除操作. 图4(b)给出了在脉冲模式下10次连续的循环操作, 证明了该器件在脉冲模式下能够连续工作.

图5显示了器件由一系列正脉冲(2.5 V, 28 μ s)以及一系列负脉冲(-3 V, 28 μ s)连续编程后的结果. 在每个编程脉冲之后用0.2 V的电压脉冲来测量器件电导. 如图5所示, 施加正向的增强电压脉冲能逐渐增加忆阻器的电导, 而施加负向的抑制电压能逐渐减小忆阻器的电导. 上述现象表明该器件能够模拟生物体中神经突触权重的长时程增强(long-term potentiation, LTP)和长时程抑制(long-term depression, LTD)行为[27].

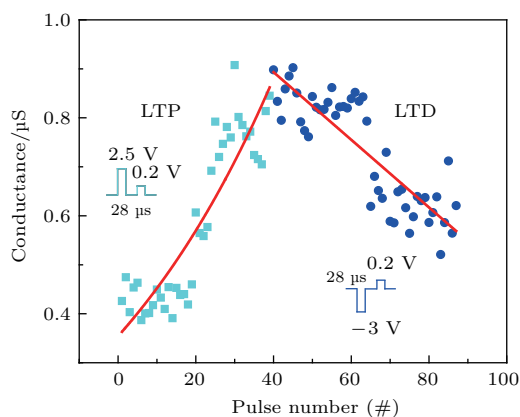


图5 在连续正向或负向脉冲下, 器件的电导相应地连续增加或减小, 其中在每个脉冲后跟着一个0.2 V的读脉冲用来测量器件的电导; 正向脉冲2.5 V, 28 μ s; 负向脉冲-3 V, 28 μ s

Fig. 5. The device conductance continuously increases or decreases by consecutive potentiating or depressing pulses. The conductance is measured at 0.2 V after each pulse and the read current is plotted. Potentiating pulses: 2.5 V, 28 μ s; depression pulses: -3 V, 28 μ s.

普遍认为忆阻器的电致阻变效应是由阻变功能层中导电细丝的形成和破灭主导的[15,26]. Qian等[20]利用透射电子显微镜表征技术, 证明了Ag/h-BN/Cu忆阻器中的电阻转变是由Ag导电细丝的形成和破灭主导的, 而Ag导电细丝来源于活性金属Ag电极. Lanza课题组[21]证明了Au/Ti/h-BN/Cu和G/h-BN/G两类器件的双极性电阻转变行为都是由B空位导电细丝形成或破灭主导的. 鉴于我们的Ta/h-BN/Pt器件中不含活性电极Ag, 因此排除了活性电极金属形成导电细丝的可能性, 其电阻转变行为主要由B空位导电细丝机理主导. 当Ta电极上施加足够大的正向偏压时, 氮化硼中的硼氮共价键断裂形成离子, 与N离子相

比, B离子更容易移动. 在电场作用下B离子朝着h-BN/Pt界面移动, 并在材料内部产生B空位, 形成B空位导电细丝, 器件从HRS变为LRS. 在相反的偏压下, h-BN/Pt界面的B离子向Ta电极方向迁移, 部分填补B空位, 使得导电细丝局部断开, 器件从LRS变为HRS. 通常, CVD生长的氮化硼薄膜含有较多的缺陷(如空位, 晶界等), 这些缺陷有助于器件发生电阻转变行为, 使得Ta/h-BN/Pt器件不需要初始电激活过程来诱导后续的电导转变行为. 同时, 在正向SET电压操作下, 氮化硼中的B空位向阴极Pt移动, 从而在h-BN/Pt界面处形成富B的氮化硼层, 具有较大的界面电阻, 使得器件具有自限流特性.

4 总结

本文研究了基于六角氮化硼的忆阻器的非易失性存储特性和神经突触仿生功能. 该器件表现出较好的非易失性存储特性, 包括免激活特性、自限流特性、均匀性好、抗疲劳和保持特性较好等. 另外, 本文首次报道了基于六角氮化硼的忆阻器具有连续可调的电导状态, 可用于模仿生物神经突触权重的长时程增强和抑制行为.

参考文献

- [1] Prakash A, Maikap S, Lai C S, Lee H Y, Chen W S, Chen F T, Tsai M J 2012 *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 04DD06
- [2] Lee H Y, Chen Y S, Chen P S, Wu T Y, Chen F, Wang C C, Tzeng P J, Tsai M J, Lien C 2010 *IEEE Electron Dev. Lett.* **31** 44
- [3] Su S, Jian X C, Wang F, Han Y M, Tian Y X, Wang X Y, Zhang H Z, Zhang K L 2016 *Chin. Phys. B* **25** 107302
- [4] Tan T, Guo T, Wu Z, Liu Z 2016 *Chin. Phys. B* **25** 117306
- [5] Gao X P, Fu L P, Chen C B, Yuan P, Li Y T 2016 *Chin. Phys. B* **25** 106102
- [6] Park W Y, Kim G H, Seok J Y, Kim K M, Song S J, Lee M H, Hwang C S 2010 *Nanotechnology* **21** 195201
- [7] Wen X Z, Chen X, Wu N J, Ignatiev A 2011 *Chin. Phys. B* **20** 097703
- [8] Yang J J, Zhang M X, Strachan J P, Miao F, Pickett M D, Kelley R D, Medeiros-Ribeiro G, Williams R S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 232102
- [9] Li Y T, Long S B, Lü H B, Liu Q, Wang Q, Wang Y, Zhang S, Lian W T, Liu S, Liu M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017305
- [10] Shi T, Yin X B, Yang R, Guo X 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 9338

- [11] Zhao J W, Liu F J, Huang H Q, Hu Z F, Zhang X Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 065201
- [12] Shi T, Yang R, Guo X 2016 *Solid State Ionics* **296** 114
- [13] Shi T, Wu J F, Liu Y, Yang R, Guo X 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700046
- [14] Yao J, Lin J, Dai Y H, Ruan G D, Yan Z, Li L, Zhong L, Natelson D, Tour J M 2012 *Nat. Commun.* **3** 1101
- [15] Liu S, Lu N, Zhao X, Xu H, Banerjee W, Lü H, Long S, Li Q, Liu Q, Liu M 2016 *Adv. Mater.* **28** 10623
- [16] Hong S K, Kim J E, Kim S O, Cho B J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 044506
- [17] Sangwan V K, Jariwala D, Kim I S, Chen K S, Marks T J, Lauhon L J, Hersam M C 2015 *Nat. Nanotech.* **10** 403
- [18] Park S, Lee J, Kim H S, Park J B, Lee K H, Han S A, Hwang S, Kim S W, Shin H J 2015 *ACS Nano* **9** 633
- [19] Yin J, Li J, Hang Y, Yu J, Tai G, Li X, Zhang Z, Guo W 2016 *Small* **12** 2942
- [20] Qian K, Tay R Y, Nguyen V C, Wang J, Cai G, Chen T, Teo E H T, Lee P S 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 2176
- [21] Puglisi F M, Larcher L, Pan C, Xiao N, Shi Y, Hui F, Lanza M 2016 *2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) San Francisco, USA, December 3–7, 2016* p6651209
- [22] Suk J W, Kitt A, Magnuson C W, Hao Y, Ahmed S, An J, Swan A K, Boldberg B B, Ruoff R S 2011 *ACS Nano* **5** 6916
- [23] Meng J, Zhang X, Wang Y, Yin Z, Liu H, Xia J, Wang H, You J, Jin P, Wang D, Meng X M 2017 *Small* **13** 1604179
- [24] Song L, Ci L, Lu H, Sorokin P B, Jin C, Ni J, Kvashnin A G, Kvashnin D G, Lou J, Yakobson B I, Ajayan P M 2010 *Nano Lett.* **10** 3209
- [25] Shi Y, Hamsen C, Jia X, Kim K K, Reina A, Hofmann M, Hsu A L, Zhang K, Li H, Juang Z Y, Dresselhaus M S, Li L J, Kong J 2010 *Nano Lett.* **10** 4134
- [26] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [27] Jo S H, Chang T, Ebong I, Bhadviya B B, Mazumder P, Lu W 2010 *Nano Lett.* **10** 1297

SPECIAL TOPIC — Hybrid silicon/graphene and related materials and devices

Two-dimensional hexagonal boron nitride based memristor*

Wu Quan-Tan¹⁾²⁾ Shi Tuo¹⁾²⁾ Zhao Xiao-Long¹⁾ Zhang Xu-Meng¹⁾²⁾ Wu Fa-Cai¹⁾
Cao Rong-Rong¹⁾²⁾ Long Shi-Bing¹⁾²⁾ Lü Hang-Bing¹⁾²⁾ Liu Qi^{1)2)†} Liu Ming¹⁾²⁾

1) (Key Laboratory of Microelectronic Devices and Integrated Technology, Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 26 August 2017; revised manuscript received 13 September 2017)

Abstract

Hexagonal boron nitride (h-BN) based resistive switching device is fabricated with the multilayer h-BN film serving as an active material. The device shows the coexistence of forming-free and self-compliance bipolar resistive switching behavior with reproducible switching endurance and long retention time. Moreover, the device in pulse mode shows analog resistive switching characteristics, i.e. the resistance states can be continuously tuned by successive voltage pulses. This suggests that the device is also capable of mimicking the synaptic weight changes in neuromorphic systems.

Keywords: hexagonal boron nitride, resistive switching, memristor, neuromorphic

PACS: 73.40.Rw, 77.80.Fm, 72.20.-i, 85.35.-p

DOI: 10.7498/aps.66.217304

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61521064, 61422407, 61474136, 61334007, 61404164, 61574166, 61522408), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2017YFB0405603, 2016YFA0201803), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDPB0603).

† Corresponding author. E-mail: liuqi@ime.ac.cn