

# 具有超低工作电压的银纳米线阻变器件研究

邱佳雯<sup>1</sup> 李俊龙<sup>1</sup> 李文豪<sup>1</sup> 王堃<sup>1</sup> 张永爱<sup>1,2</sup> 周雄图<sup>1,2</sup> 吴朝兴<sup>1,2\*</sup> 郭太良<sup>1,2\*</sup>  
(1. 福州大学物理与信息工程学院 福州 350108; 2. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室 福州 350108)

## Research on Ultralow-Voltage Operating Ag Nanowire Network-Based Resistive Device

QIU Jiawen<sup>1</sup>, LI Junlong<sup>1</sup>, LI Wenhao<sup>1</sup>, WANG Kun<sup>1</sup>, ZHANG Yongai<sup>1,2</sup>,  
ZHOU Xiongtu<sup>1,2</sup>, WU Chaoxing<sup>1,2\*</sup>, GUO Tailiang<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China)

**Abstract** Random Ag nanowire network with high density and adaptive properties can mimic the complex network topology of neurons and has a wide range of applications in the field of information storage, selectors, and neuromorphic computing. In this work, Ag nanowire devices are prepared on a patterned electrode substrate by a spin-coating process to investigate the impact of the concentrations and diameters of Ag nanowire on their electrical properties. The results show that the random network prepared by Ag nanowires with diameter of 30 nm and composite solutions with concentrations of 5 wt% can achieve controllable high switching resistance behavior. Furthermore, the resistive behavior with large switch is used as the initialization process of the device to achieve controllable synaptic plasticity behavior, which can respond to ultra-low voltage. Finally, the working mechanism of random Ag nanowire networks under different electrical stimulation is proposed by an investigation into the formation and rupture process of Ag nanofilaments in individual nanojunctions. This work provides new ideas for the physical realization and application of random network in the field of novel neuromorphic device.

**Keywords** Ag nanowire network, Resistive switching, Synaptic plasticity, Ultralow-voltage

**摘要** 具有高密度和自适应特性的随机银纳米线网络能够模拟神经元的复杂网络拓扑,在信息存储、选择器和神经形态计算领域中应用广泛。文章采用旋涂工艺在图像化电极衬底上制备了银纳米线器件,研究了不同银纳米线浓度和直径对其电学性能的影响,并最终实现了具有超低工作电压(0.01 V)的神经形态器件。实验结果表明,采用直径为 30 nm 的银纳米线和浓度为 5 wt% 的复合溶液所制备的随机网络能够实现可控的大开关比阻变行为。进一步,将该大开关比阻变行为作为器件的初始化过程,实现了银纳米线阻变器件在外加超低脉冲电压刺激作用下的可控突触可塑性行为。最后,通过对单个纳米结点中银纳米细丝的形成与断裂过程进行研究,进一步提出随机银纳米线网络在不同电刺激条件下的工作机理。本工作作为新型神经形态器件中随机网络的物理实现和应用提供了新思路。

**关键词** 随机银纳米线网络 电阻开关 突触可塑性 超低电压

中图分类号: TM502 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202310018

人脑是高度复杂的生物系统,其内部的神经元可以高效地存储和处理信息。突触是神经元之间的连接点,它们通过化学信号相互传递信息,类似于电路中的开关。当人脑进行特定的活动时,只有

相关的神经元和突触连接才会被激活,而无关的连接往往会被削弱或清除<sup>[1-5]</sup>。这种局部连接性和可塑性减少了人脑中信号传递的路径长度和能量损耗,从而降低了整体功耗。受人脑神经系统运行方

式的启发,具有自组织和低功耗特性的新型器件已成为神经形态器件领域重要的研究方向之一。其中,高度互联的神经形态网络因其与人脑的相似特性,受到国内外研究者们广泛的关注<sup>[6-7]</sup>。

基于纳米线的神经形态网络是由半导体或金属纳米线随机组合而成的无序系统,它能够实现灵活的信息处理和存储功能,同时还具备自适应和自组织的能力。其工作原理是基于纳米线结点的物理化学作用,通过输入刺激来调节结点连通性,从而构成复杂的网络拓扑<sup>[8-10]</sup>。单个纳米结点的局部电特性决定了整个网络的记忆特性,因此纳米线材料的界面在其中起着至关重要的作用。当金属纳米线用于构建网络时,金属/阻变介质/金属界面可以赋予纳米结点忆阻特性,从而实现网络的功能化<sup>[11-12]</sup>。

纳米结点的阻变机制取决于核壳结构的材料性质与构型,不同的金属和介电材料将影响节点中电子传输、电荷分布和能带结构<sup>[13-14]</sup>。在众多阻变机制中,电化学金属化机制具有机理明确、可超高密度集成、对材料属性不敏感等优点,获得了广泛的认可<sup>[15]</sup>。对于基于电化学金属化机制的阻变器件,一般采用活性金属银(Ag)作为核心材料,电阻开关行为归因于单个结点中 Ag 纳米丝的形成与断裂。例如,都灵理工大学的 Gianluca Milano<sup>[16]</sup> 等研究人员采用金属核为 Ag,介电壳为聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone, PVP)的纳米线制备了神经形态网络,并证明了该网络所表现出的同质和异质突触可塑性是由于 Ag 纳米节点间的电化学相互作用。悉尼大学 Joel Hochstetter<sup>[17]</sup> 等研究人员同样采用 Ag@PVP 结构的纳米线制备了神经形态网络,证明了该网络可用于处理一系列的信息任务,并且信息是存储于单个结点的记忆通路之中。然而,如何降低基于 Ag 纳米线神经形态器件的工作电压从而降低能耗仍然具有挑战。目前,Ag 纳米线神经形态器件的最低工作电压范围大约在 1 V ~ 5 V 之间<sup>[16-17]</sup>。

本文实现了一种具有超低工作电压特性(0.01 V)的 Ag 纳米线网络阻变器件,该网络由 Ag@PVP 结构的纳米线随机组合而成。为了获得较低的工作电压,首先利用控制变量的方法探究不同 Ag 纳米线直径和浓度对网络电学性能的影响。通过组合最优的工艺参数来调控 Ag 纳米线的分布,从而使随机网络表现出稳定的电阻开关行为。研究发现,

通过将该阻变行为作为器件的初始化过程,该器件能对幅值为 0.01 V 的超低脉冲电压产生可控突触可塑性行为响应。并且随着初始化过程持续时间的变化,器件突触可塑性行为表现出记忆恢复时间的变化。最后,通过对单个结点中 Ag 纳米细丝形成与断裂的过程进行研究,进一步提出了随机 Ag 纳米线网络在不同初始化条件下的工作机理。

## 1 制备与表征

### 1.1 Ag 纳米线阻变器件的制备方法

首先,采用激光刻蚀的技术在玻璃基板(20 mm×20 mm)上预设铟锡氧化物(Indium tin oxide, ITO)对称电极,两个电极之间的间距为 60 μm。随后,利用电子天平(FA2004 型)配置质量分数分别为 1 wt%、3 wt%、5 wt%、7 wt%、9 wt% 和 11 wt% 的 Ag 纳米线溶液,溶剂为无水乙醇。本文所使用的 Ag 纳米线来自于先丰纳米公司(XFJ95 和 XFDZSN),Ag 纳米线直径分别为 30 nm、200 nm 和 300 nm,长度均为 20 μm。此处所采用的 Ag 纳米线直径为 30 nm,长度为 20 μm。同时,运用控制变量法探究不同 Ag 纳米线直径对器件电学性能的影响,网络制备工艺参数如表 1 所示。溶液配置完成后,利用匀胶机(KW-4A 型)在预设的 ITO 对称电极上制备随机 Ag 纳米线网络。旋涂过程中,设置低速为 500 rpm/min,时间为 20 s;高速为 3000 rpm/min,时间为 30 s。最后,将旋涂完成的样品放置于预设温度为 60℃ 的恒温加热台(YS-200S 型)上干燥 30 min。

表 1 不同 Ag 纳米线直径的网络制备工艺参数

Tab. 1 Process parameters of network preparation with different Ag nanowire diameters

直径/nm	长度/μm	质量分数/wt%
30	20	5
200	20	5
300	20	5

### 1.2 Ag 纳米线阻变器件的表征方法

本文所使用的电学测试平台通过 KEYSIGHT B2912B 源表连接高低温探针台搭建而成,高低温探针台的型号为 SEMISHARE SCG-O-2。测试过程中,将两根探针与对称的 ITO 电极相连接,并通过源表读取器件的电流值。在电压扫描过程中,电压的扫描速度固定为 5 V/s,并采用了-5 V ~ 5 V 的双

向电压进行扫描。透射电子显微镜(TEM)(Tecnai-TF20)用于观察 Ag 纳米结点之间的交叉情况。光学显微镜(OLYMPUS BX51M)用于观察 Ag 纳米线网络的分布情况。

## 2 结果与讨论

本文设计了一种具有记忆特性的随机 Ag 纳米线网络,其电学行为可通过单个交叉点中纳米细丝的形貌进行调控,如图 1(a)所示。外部刺激能够促进交叉点中的 Ag 离子在 PVP 纳米壳层中自由移动,从而形成连接两根纳米线的导电细丝。当多个交叉点中的导电细丝完全形成后,整个随机网络便会具有连通性和导电性。图 1(b)展示了随机 Ag 纳米线网络的光学显微镜表征图,Ag 纳米线之间相互交叠并且均匀分散于 ITO 电极之上。纵横交错的 Ag 纳米线在电极之间形成导电通道,其随机分布与人脑中神经元的复杂拓扑十分相似<sup>[18-19]</sup>。为了确定导电通路的形成是基于 PVP 壳层中 Ag 纳米细丝的形成和断裂,作者利用 TEM 对单个交叉点的形貌进行观察。通过图 1(c)可以清晰地看出,PVP 包裹于 Ag 纳米线之外并在两根纳米线之间形成介电层。两根 Ag 纳米线之间的交叉点为纳米结点,其电导率可以通过调整 PVP 壳层中 Ag 纳米细丝的状态来控制。

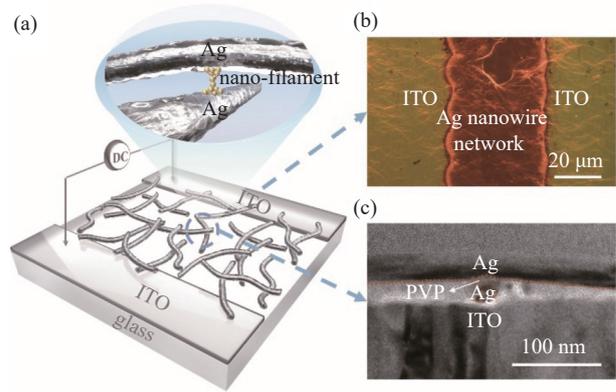


图1 Ag 纳米线阻变器件结构及形貌图。(a)器件结构图,(b)网络光学显微镜图,(c)单个纳米结点横截面图

Fig. 1 Structure and morphology of Ag nanowire resistive device. (a) Schematic structure of device, (b) Optical micrograph image of network, (c) TEM image of single nanojunction

Ag 纳米线的分布决定了随机网络的最终结构,进而影响其电学性能。通过控制 Ag 纳米线的密度和分散情况,可以影响整个网络通路的相互连接。为了探究不同 Ag 纳米线密度对器件电学性能的影响,本文采用不同浓度的 Ag 纳米线溶液制备随机网络并对其电学性能进行分析。如图 2(a)所示,Ag 纳米线质量分数为 1 wt% 的网络没有表现出电阻开关行为并且电流的最大值仅能达到  $10^{-6}$  A(即

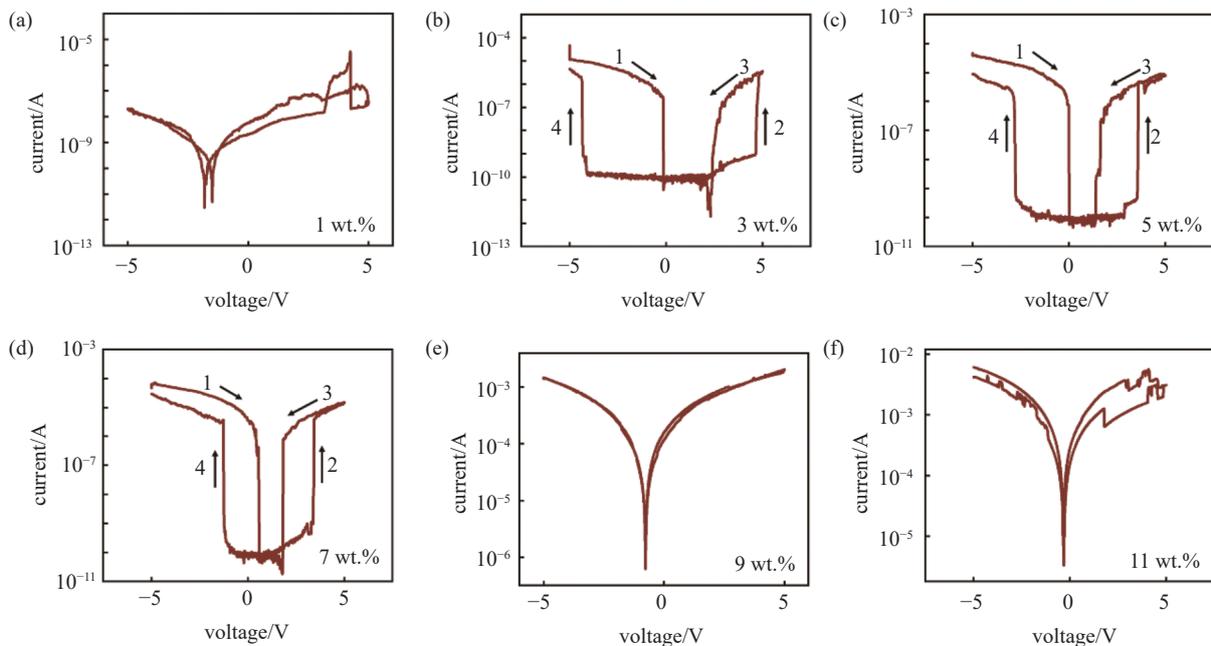


图2 不同浓度的随机 Ag 纳米线网络电学特性。(a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%, (e) 9 wt%, (f) 11 wt%

Fig. 2 Electrical characteristics of random Ag nanowire network with different concentration of (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%, (e) 9 wt%, (f) 11 wt%

一直处于高阻态)。然而,增大扫描电压会使该网络开始表现出阻变行为。这是因为该网络整体电阻较大,造成降落在 Ag 纳米节点的电压较低,因此小的驱动电压无法有效地激发阻变行为。然而,随着电压的增加(电压扫描范围增大至 8 V),Ag 纳米节点电压增大,使得网络表现出阻变行为。

当 Ag 纳米线的质量分数由原来的 1 wt% 增加至 3 wt%、5 wt% 和 7 wt% 时,网络均能实现高低阻态之间的跳变。其中,Ag 纳米线质量分数为 3 wt% 的网络需要较大的形成电压才能够实现高低阻态之间的跳变,并且电流的最大值为  $10^{-5}$  A,如图 2(b)所示。反之,Ag 纳米线质量分数为 5 wt% 和 7 wt% 的网络能够在较低的形成电压下由高阻态跳变至低阻态,并且电流的最大值增加了一个数量级,如图 2(c)和(d)所示。随着 Ag 纳米线的浓度逐渐增大,网络的电阻开关行为再次消失。当质量分数增加至 9 wt% 和 11 wt% 时,网络在外部电刺激的作用下直接导通并且无法恢复至高阻态,如图 2(e)和(f)所示。这一现象说明:浓度过低的 Ag 纳米线溶液(1 wt% 和 3 wt%)所制备的随机网络较为分散并且整体电导较低,难以在 ITO 电极之间形成稳定的导电通路;而浓度过高的 Ag 纳米线溶液

(9 wt% 和 11 wt%)所制备的随机网络较为密集,增加了 Ag 纳米线之间相互接触的可能性,从而在 ITO 电极之间形成了多条导电通路。因此,只有浓度适中的 Ag 纳米线溶液(5 wt% 和 7 wt%)所制备的网络能够均匀地分布于 ITO 电极之间并形成稳定的导电通路。

除了网络的密度和分布情况之外,Ag 纳米线材料本身的特性也会影响导电通路的形成。本文选取了三种不同直径的 Ag 纳米线来制备随机网络并对其电学性能进行分析。通过图 3(a)中的电流-电压( $I-V$ )曲线可以观察到,直径为 30 nm 的 Ag 纳米线所制备的随机网络能够表现出稳定的电阻开关行为并且形成电压较小。这是由于 Ag 纳米线的直径较小,其所构成的随机网络的初始电导相对较低。外部电刺激施加后,ITO 电极之间的导电通路形成,从而使网络由原来的高阻态跳变至低阻态,如图 3(d)的示意图所示。然而,在相同的外部电刺激下,直径为 200 nm 和 300 nm 的 Ag 纳米线所制备的网络无法实现高低阻态之间的跳变,如图 3(b)和(c)所示。这是由于直径较大的 Ag 纳米线所制备的随机网络具有较高的初始电导,仅需轻微的外部电刺激便能够使其完全导通,如图 3(e)和(f)所示。

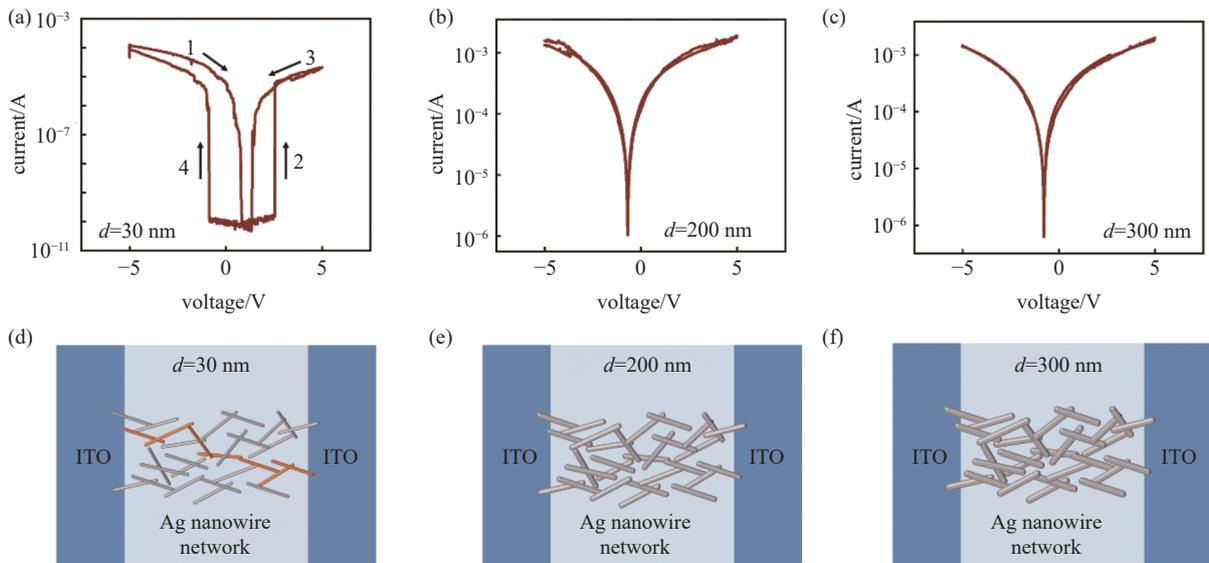


图3 不同 Ag 纳米线直径的网络电学特性及示意图。(a)Ag 纳米线直径为 30 nm 的网络  $I-V$  特性曲线,(b)Ag 纳米线直径为 200 nm 的网络  $I-V$  特性曲线,(c)Ag 纳米线直径为 300 nm 的网络  $I-V$  特性曲线,(d)Ag 纳米线直径为 30 nm 的网络连接示意图,(e)Ag 纳米线直径为 200 nm 的网络连接示意图,(f)Ag 纳米线直径为 300 nm 的网络连接示意图

Fig. 3 Electrical characteristics and schematic diagrams of network with different Ag nanowire diameters.  $I-V$  curves of the network with Ag nanowire diameter of (a) 30 nm, (b) 200 nm, (c) 300 nm. Schematic diagrams of network connection with Ag nanowire diameter of (d) 30 nm, (e) 200 nm, (f) 300 nm

这一现象证明了直径较小的 Ag 纳米线在阻变器件中的应用潜力。

由上述的分析可知, Ag 纳米线的直径和浓度会影响网络之间的相互连接及电学性能。因此, 在后续的研究中可以通过组合最优的 Ag 纳米线直径和浓度来制备分布均匀的随机网络。本文选用直径为 30 nm 且浓度为 5 wt% 的 Ag 纳米线进行随机网络的制备, 并对制备完成的随机网络和单个纳米结点形貌进行分析, 如图 1(b) 和 (c) 所示。随机 Ag 纳米线网络在 ITO 电极之间分布均匀, 并且两根相互交叠的 Ag 纳米线之间存在着超薄的 PVP 纳米介电层。因此, 外部电刺激能够使 Ag 离子在 PVP 纳米介电层中自由移动并形成稳定的导电细丝。单个纳米结中导电细丝的形成会影响相邻纳米结之间的连接, 从而引起局部级联并使随机网络形成导电通路, 最终连接两个 ITO 电极。图 4(a) 展示了 Ag 纳米线阻变器件在双向电压刺激下的  $I$ - $V$  特性曲线。在  $-5\text{ V} \sim 5\text{ V}$  的双向电压扫描下, 该器件表现出稳定且对称的易失性电阻开关行为。其中, 外加电刺激只有在达到形成电压以上时, 器件才会从高阻态跳变至低阻态。当电压值下降至阈值电压以下时, 器件将重新恢复到高阻态。这是由于外部

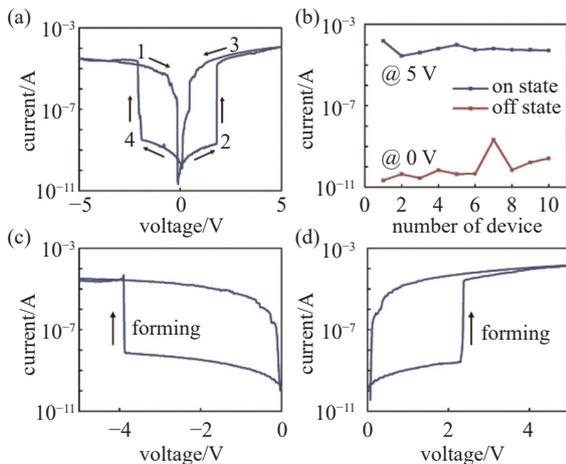


图4 最优工艺参数的 Ag 纳米线阻变器件电学特性(a)双极性电压扫描下器件的  $I$ - $V$  特性曲线(b)固定扫描电压下不同器件的电流分布(c)负偏压作用下器件的  $I$ - $V$  特性曲线(d)正偏压作用下器件的  $I$ - $V$  特性曲线

Fig. 4 Electrical characteristics of Ag nanowire resistive device with optimal process parameters. (a)  $I$ - $V$  curve of the device under the bipolar voltage, (b) Current distribution of different devices under fixed voltage,  $I$ - $V$  curve of the device (c) under negative voltage, (d) under positive voltage

刺激达到形成电压之后, 网络中一定数量的纳米结点才会被激活, 从而在电极之间形成连续的导电路径, 使电流迅速增加。在确保器件能够实现稳定的开关行为之后, 通过固定扫描电压值获取 10 个器件在开关状态下的电流值分布, 结果如图 4(b) 所示。器件均能保持其易失性开关行为, 开关状态下的电流分布均匀且开关比最高能够达到  $10^7$ 。此外, 该器件的另一个显著特点在于其能够实现单极性电阻开关行为, 如图 4(c) 和 (d) 所示。在  $0\text{ V} \sim -5\text{ V}$  的负偏压作用下, 电流逐渐增大并在电压值为  $-3.85\text{ V}$  时观察到高低阻态的跳变。当  $0\text{ V} \sim 5\text{ V}$  的正偏压扫描时, 器件表现出相同的单极性电阻开关行为, 并且在电压值达到  $2.27\text{ V}$  时由高阻态跳变至低阻态。

在实现电阻开关行为的基础上, Ag 纳米线阻变器件还可以用于模拟生物神经系统的突触可塑性。突触可塑性是生物神经系统学习和适应的基础, 它使得神经元能够根据经验和环境变化来调整其连接<sup>[20-21]</sup>。在大脑接收到外部刺激信号后, 突触间的权重会发生改变, 从而影响神经元之间的相互连接, 如图 5(a) 所示。如果突触在接收到连续两次相同的外部刺激后, 权重增加并且第二次刺激所产生的响应明显增强, 说明其表现出双脉冲易化 (Paired pulse facilitation, PPF) 行为<sup>[22]</sup>。为了模拟生物突触的 PPF 行为, 作者对器件施加了两个连续的输入脉冲, 脉冲的幅值分别为  $2\text{ V}$ 、 $4\text{ V}$  和  $6\text{ V}$ 。在

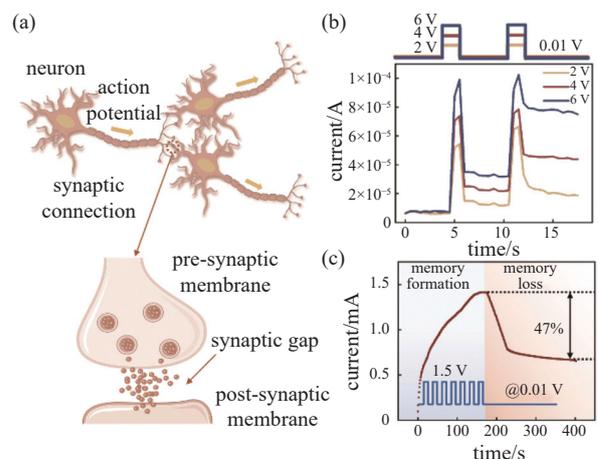


图5 Ag 纳米线阻变器件的突触可塑性研究。(a)生物系统中神经元及突触示意图, (b)PPF 行为, (c)短时记忆的形成与遗忘过程模拟

Fig. 5 Synaptic plasticity of Ag nanowire resistive device. (a) Schematic diagram of neuron and synapse in biological system, (b) PPF behavior, (c) simulation of short-term memory formation and loss

不同的输入脉冲信号作用下,器件均能够产生明显的电流响应并表现出 PPF 行为,结果如图 5(b)所示。相比于第一个电脉冲的电流响应,网络在第二个电脉冲作用下的电流值均明显上升。同时,随着脉冲电压幅值的增大,器件表现出更为明显的电流响应,电流值明显上升。这一现象说明,该器件能够对连续的外部刺激产生电流响应并表现出 PPF 行为,其所产生的电流响应能够模拟人脑中突触权重的变化。

在突触可塑性的基础上,本文进一步对大脑中短时记忆的形成与遗忘过程进行模拟,如图 5(c)所示。首先,作者使用连续的电脉冲刺激网络中导电通路的形成,脉冲幅值为 1.5 V,宽度为 1 s。这一步骤用来模拟人脑中短时记忆的形成过程,电流在外加电脉冲的作用下逐渐上升至高导态。器件的短时记忆形成之后,通过立即撤去外加的脉冲电压的方式来观察记忆遗忘的水平。为了能够直观地观察记忆遗忘曲线,此处使用幅值为 0.01 V 恒压读取其电流值。由图可知,网络中的电流值在没有外部刺激的作用下逐渐下降至最高水平的 47%。该发现进一步证明了随机 Ag 纳米线网络用于模拟生物突触可塑性的能力,为后续类脑记忆行为的系统研究奠定了基础。

人脑中短时记忆的维持依赖于外界的不断刺激,而长时记忆则通过使突触的结构发生变化,从而持久稳定地保存信息。在人脑中,通过重复学习或复习的策略,可以增强记忆并将信息由短时记忆转化成长时记忆<sup>[23-25]</sup>。受人脑记忆框架的启发,本文使用连续的脉冲电压来模拟长短时记忆的转化过程,并通过器件电流值的变化来反映突触权重的变化。首先,作者通过对器件施加不同时间的外部强脉冲刺激来模拟长短时记忆的形成过程,脉冲的幅值为 25 V,宽度为 1 s。器件的最高电流值设置为  $10^{-4}$  A,一旦电流到达该水平,说明网络中的导电通路形成。随后,将该器件放置于没有外部刺激的环境中 12 h,从而使所形成的导电通路自然断裂,这一过程用来模拟人脑中记忆的自然衰落。最后,通过施加超低脉冲电压(幅值: 0.01 V,宽度 1 s)来观察器件的记忆衰落情况并使其重新恢复连接。

当外部强脉冲刺激持续 6 min 时,随机网络中所形成的导电通路较不稳定,从而使其电流值出现明显的波动,如图 6(a)所示。经过 12 h 的记忆衰落过程之后,器件的电流值下降至  $10^{-8}$  A。此时,通过

施加 52 s 的超低脉冲电压,网络可以重新建立记忆连接,并且能够稳定工作 40 min,如图 6(d)所示。当外部强脉冲的刺激时间增加至 12 min 和 24 min 时,导电通路的形成相对稳定,记忆形成过程中的电流值没有出现明显的波动,如图 6(b)和(c)所示。然而,经过 12 h 的记忆衰落过程之后,电流值的下降程度有所不同。在记忆形成时间为 12 min 的情况下,器件的电流值由原来的  $10^{-4}$  A 下降至  $10^{-7}$  A,并且需要 28 s 的超低脉冲电压刺激以使网络的连接重新恢复,如图 6(e)所示。相反,在记忆形成时间为 24 min 的情况下,器件的电流值始终保持在最高水平,如图 6(f)所示。值得注意的是,在不同的记忆形成时间下,器件都能在超低脉冲电压的刺激下重新恢复连接,并且保持长时间稳定工作。只要超低脉冲电压存在,网络的连接就能够得以保持。这是由于 Ag 纳米结点之间引入了超薄的 PVP 介电层,从而使所生成的 Ag 纳米细丝极易连接上下两根纳米线。器件在不同初始条件下的电流变化情况与人脑中长短时记忆的转化过程极为相似。当我们反复学习或不断地接触某一信息或技能时,大脑会强化相关的神经回路和突触连接,从而使记忆变得更加持久和稳定。一旦信息转化为长时记忆,它便能够在大脑中长期储存,并且可以轻松地检索其内容。

基于上述的讨论,本文进一步总结了 Ag 纳米线阻变器件在不同记忆形成时间下的工作机理及其出现超低脉冲电压响应特性的原因。随机网络所表现出电阻开关行为和突触可塑性与单个结点中 Ag 纳米细丝的生长与断裂过程有关,该过程可以通过不同外部条件来改变<sup>[12-14]</sup>。在本研究中,记忆形成时间的长短会导致 Ag 纳米细丝呈现出不同的生长形状,并进一步影响其电导状态。当记忆形成时间为 6 min 时,Ag 在外加强脉冲刺激的作用下被氧化成银离子,这些 Ag 离子在 PVP 介质层中迁移,从而形成直径较小且细长的 Ag 纳米细丝,如图 7(a-I)所示。然而,由于 PVP 纳米介质层中的 Ag 离子可能更倾向于聚集到 Ag 纳米线上,而不是形成稳定且不易断裂的纳米桥,因此所形成的 Ag 导电细丝在动力学上是不够稳定的。经过 12 h 的无电刺激过程之后,细长的 Ag 纳米细丝会自然断裂,从而使整个网络恢复到高阻态,如图 7(a-II)所示。值得注意的是,Ag 纳米细丝自然断裂后 Ag 离

子并未完全向四周扩散,纳米通路中仍残余部分 Ag 纳米细丝。这可能是由于断裂点所在的位置电场相对较强,从而减缓了 Ag 离子扩散的速度<sup>[26]</sup>。因此,超低的电脉冲刺激便能够使 Ag 离子重新迁移到剩余的 Ag 纳米细丝上,从而再次形成连接两根纳米线的导电通路,如图 7(a-III)所示。

此外,随着记忆形成时间的增加,Ag 离子迁移的数量也随之增加,从而形成直径更大的 Ag 纳米细丝,如图 7(b-I)和(c-I)所示。因此,当记忆形成时间为 12 min 和 24 min 时,初始导电通路的形成相对稳定,电流值没有出现明显的波动情况。经过 12 h 的无电刺激过程之后,Ag 离子的扩散数量相对较少,

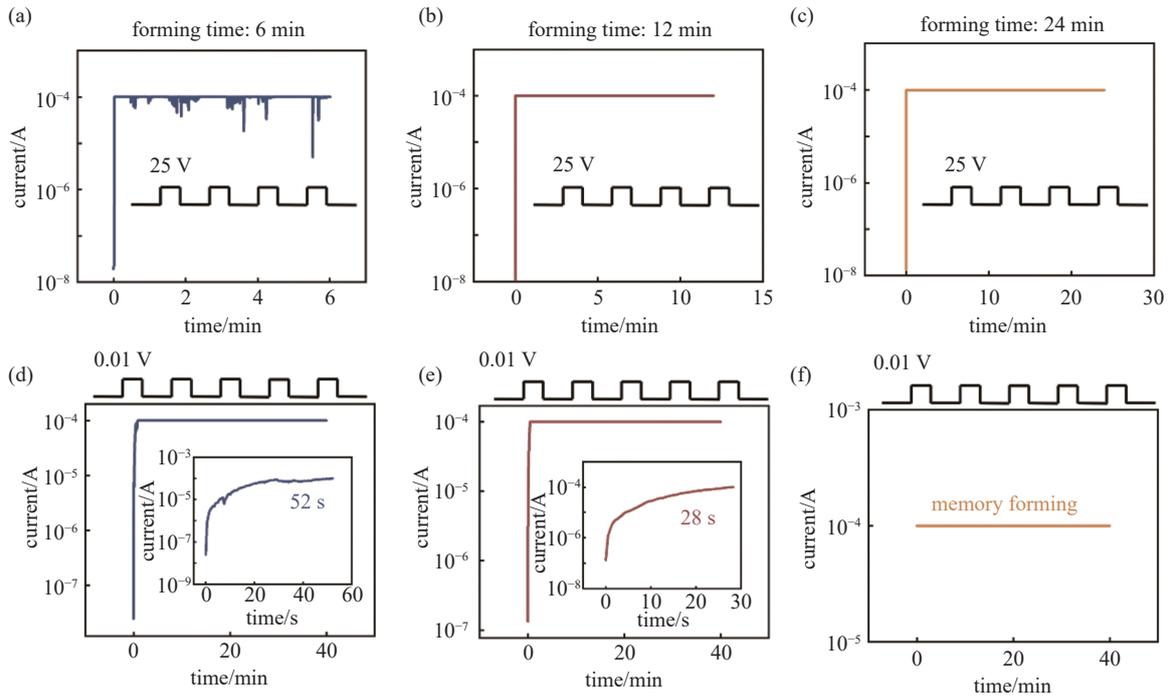


图6 Ag 纳米线阻变器件的长短时记忆模拟及超低电压工作特性。(a)记忆形成时间为 6 min 的电流变化曲线,(b)记忆形成时间为 12 min 的电流变化曲线,(c)记忆形成时间为 24 min 的电流变化曲线,(d)记忆形成时间为 6 min 的超低电压工作特性,插图为电流上升细节图,(e)记忆形成时间为 12 min 的超低电压工作特性,插图为电流上升细节图,(f)记忆形成时间为 24 min 的超低电压工作特性

Fig. 6 Long and short-term memory simulation and ultralow voltage operating property of Ag nanowire resistive device. Current curve for the memory formation time of (a) 6 minutes, (b) 12 minutes, (c) 24 minutes. Ultralow voltage operating property for the memory formation time of (d) 6 minutes. Inset: the details of current rise, (e) 12 minutes. Inset: the details of current rise, (f) 24 minutes

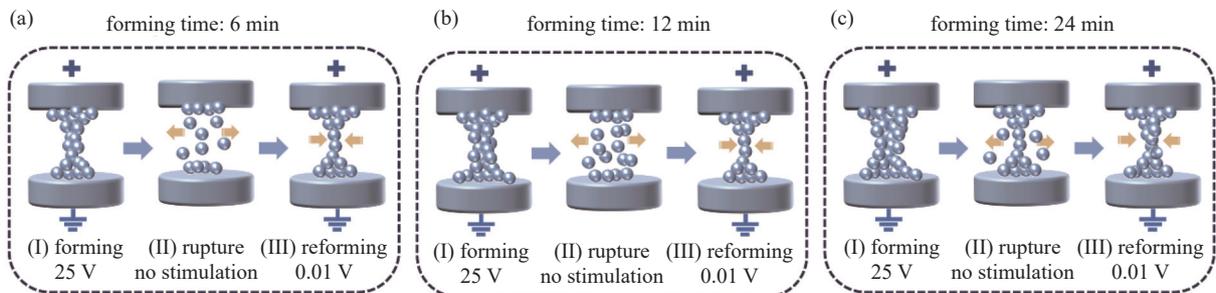


图7 Ag 纳米细丝在不同记忆形成时间下的工作机理。(a)记忆形成时间为 6 min 时,Ag 纳米细丝生长与断裂过程,(b)记忆形成时间为 12 min 时,Ag 纳米细丝生长与断裂过程,(c)记忆形成时间为 24 min 时,Ag 纳米细丝生长与断裂过程

Fig. 7 Working mechanism of Ag nanofilaments under different memory formation time. The formation and rupture of Ag nanofilaments under the memory formation time of (a) 6 minutes, (b) 12 minutes, (c) 24 minutes

电流值下降的范围也相对较小。当记忆形成时间为 12 min 时,在静置过程中只有少量的 Ag 离子向外扩散,如图 7(b-II)所示。因此,在超低脉冲电压的作用下,Ag 纳米细丝能够以更快的速度重新形成,并且稳定地连接两根 Ag 纳米线,如图 7(b-III)所示。然而,在记忆形成时间为 24 min 的情况下,Ag 纳米细丝经过自然断裂过程之后,纳米通路中所剩余的 Ag 丝仍能够连接两根纳米线,如图 7(c-II)所示。因为单个纳米结点中的 Ag 纳米细丝一直处于导通状态,所以随机网络的电流值也始终保持在高导态。当超低脉冲电压再次作用于网络时,向外扩散的 Ag 离子再次向剩余的纳米细丝迁移,使得原本就存在的导电通路变得更加稳定且不易断裂,如图 7(c-III)。因此,随机网络可以在超低脉冲电压的驱动下长时间稳定工作。

### 3 结论

基于电化学金属化机制,本文提出了一种具有超低工作电压(0.01 V)特性的 Ag 纳米线阻变器件。通过改变 Ag 纳米线的直径和浓度,使器件表现出稳定且具有大开关比的阻变行为。研究发现,通过对器件施加脉冲电压可以模拟人脑的突触可塑性及长短时记忆转化过程。器件在不同时间的电脉冲刺激下能够表现出不同的记忆行为,并且均能对超低脉冲电压产生响应。基于人脑记忆行为的模拟过程,本文进一步探究了器件在不同电刺激条件的工作机理及其出现超低脉冲电压响应特性的原因。结果表明,随机网络中记忆行为的差异与单个结点中 Ag 纳米细丝的生长与断裂过程有关。记忆形成时间的长短会导致 Ag 纳米细丝呈现出不同的生长形状,并进一步影响其电导状态。此外,向外扩散的 Ag 离子在超低脉冲电压的刺激下能够再次向纳米细丝的初始位置迁移,从而使导电通路变得更加稳定。因此,随机网络在超低脉冲电压的作用下能够长时间稳定工作。

### 参 考 文 献

- [1] Wu C, Kim T W, Guo T, et al. Mimicking classical conditioning based on a single flexible memristor[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1602890
- [2] Wu C, Kim T W, Choi H Y, et al. Flexible three-dimensional artificial synapse networks with correlated learning and trainable memory capability[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 752
- [3] Zhu L Q, Wan C J, Gu L Q, et al. Artificial synapse network on inorganic proton conductor for neuromorphic systems[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3158
- [4] Lee M, Lee W, Choi S, et al. Brain-inspired photonic neuromorphic devices using photodynamic amorphous oxide semiconductors and their persistent photoconductivity[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(28): 1700951
- [5] Kaspar C, Ravoo B J, Van der Wiel W G, et al. The rise of intelligent matter[J]. *Nature*, 2021, 594(7863): 345–355
- [6] Prezioso M, Merrih-Bayat F, Hoskins B D, et al. Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors[J]. *Nature*, 2015, 521(7550): 61–64
- [7] Ham D, Park H, Hwang S, et al. Neuromorphic electronics based on copying and pasting the brain[J]. *Nature Electronics*, 2021, 4(9): 635–644
- [8] Oh S Y, Kim T H, Kwak M G, et al. HfZrO<sub>x</sub>-based ferroelectric synapse device with 32 levels of conductance states for neuromorphic applications[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2017, 38(6): 732–735
- [9] Li N, He C L, Wang Q Q, et al. Gate-tunable large-scale flexible monolayer MoS<sub>2</sub> devices for photodetectors and optoelectronic synapses[J]. *Nano Research*, 2022, 15(6): 5418–5424
- [10] Li G, Xie D G, Zhong H, et al. Photo-induced non-volatile VO<sub>2</sub> phase transition for neuromorphic ultraviolet sensors[J]. *Nature Communication*, 2022, 13(1): 1729
- [11] Liu D Q, Cheng H F, Zhu X, et al. Analog memristors based on thickening/thinning of Ag nanofilaments in amorphous manganite thin films[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21): 11258–11264
- [12] Schneider J I D, Angelomé P C, Granja L P, et al. Resistive switching of self-assembled silver nanowire networks governed by environmental conditions[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2022, 8(11): 2200631
- [13] Li Q, Diaz-Alvarez A, Tang D M, et al. Sleep-dependent memory consolidation in a neuromorphic nanowire network[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(45): 50573–50580
- [14] Wang W, Wang M, Ambrosi E, et al. Surface diffusion-limited lifetime of silver and copper nanofilaments in resistive switching devices[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 81
- [15] 郭家玮, 李文豪, 郑俊杰, 等. 基于电化学金属化机制的电子突触电导可控性研究进展 [J]. *真空科学与技术学*

- 报, 2021, 41(8): 699–709
- [16] Milano G, Pedretti G, Fretto M, et al. Brain-inspired structural plasticity through reweighting and rewiring in multi-terminal self-organizing memristive nanowire networks[J]. *Advanced Intelligent Systems*, 2020, 2(8): 2000096
- [17] Hochstetter J, Zhu R, Loeffler A, et al. Avalanches and edge-of-chaos learning in neuromorphic nanowire networks[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4008
- [18] Diaz-Alvarez A, Higuchi R, Sanz-Leon P, et al. Emergent dynamics of neuromorphic nanowire networks[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 14920
- [19] Nirmalraj P N, Bellew A T, Bell A P, et al. Manipulating connectivity and electrical conductivity in metallic nanowire networks[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5966–5971
- [20] Wang Z R, Joshi S, Savelev S E, et al. Memristors with diffusive dynamics as synaptic emulators for neuromorphic computing[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(1): 101–108
- [21] Kuzum D, Yu S M, Wong H S P. Synaptic electronics: materials, devices and applications[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(38): 382001
- [22] Gao S, Liu G, Yang H L, et al. An oxide schottky junction artificial optoelectronic synapse[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(2): 2634–2642
- [23] Li C, Wang Z R, Rao M Y, et al. Long short-term memory networks in memristor crossbar arrays[J]. *Nature Machine Intelligence*, 2019, 1(1): 49–57
- [24] Wang Y, Lv Z Y, Chen J R, et al. Photonic synapses based on inorganic perovskite quantum dots for neuromorphic computing[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(38): 1802883
- [25] Zhu J D, Yang Y C, Jia R D, et al. Ion gated synaptic transistors based on 2D van der waals crystals with tunable diffusive dynamics[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(21): 1800195
- [26] Kim H J, Park T H, Yoon K J, et al. Fabrication of a Cu-Cone-shaped cation source inserted conductive bridge random access memory and its improved switching reliability[J]. *Advanced functional materials*, 2019, 29(8): 1806278