

氧化铁忆阻器中缺陷态诱导的模拟型阻变及突触双脉冲易化特性

王彤宇¹, 冉皓丰¹, 周广东^{1,2}

(西南大学 1. 人工智能学院; 2. 类脑计算与智能控制重庆市重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 模拟型阻变突触特性能够为神经形态计算提供高的计算精度并避免计算过程中带来的电导卡滞、跃变以及失效等问题。模拟生物突触在刺激脉冲下的行为, 能够更好地揭示电子器件的仿生特性机理并为高性能神经形态计算提供支撑。突触双脉冲易化是生物突触的重要特性, 反映了在外界刺激作用下的易化和适应性过程, 对揭示神经元的工作机制至关重要。为了构建突触双脉冲易化的模拟型忆阻器件, 本研究通过器件的能带结构设计及氧空位缺陷态的调控, 利用射频磁控溅射法制备了一种结构为 Ag/FeO_x/ITO 的忆阻器。电学测试结果表明, 该器件具有优异的渐进递增的非线性阻变特性, 即模拟型阻变特性。在 I - V 循环扫描 3000 次范围内, 这种器件均表现出模拟型阻变特性, 可提供稳定的、可分离的 16 个电导状态, 且在 10^4 s 内维持良好, 说明这些电导状态是非易失性的, 这主要归功于电子在氧空位缺陷态中的捕获与去捕获以及在势垒间隧穿行为。但是, 在低电场强度情况下, 捕获的热电子有可能会跃迁出浅陷阱能级, 而呈现出易失性。根据这种器件的易失性和非易失性共存特性, 通过调制电压脉冲宽度、幅度, 器件能够表现出很好的突触双脉冲易化特性, 显示出该类型器件在神经形态计算中的潜力和优势。

关键词: 忆阻器; 氧化铁; 缺陷态; 突触双脉冲易化

中图分类号: TQ714 文献标志码: A

Defect-induced Analogue Resistive Switching Behavior in FeO_x-based Memristor and Synaptic Paired-pulse Facilitation Feature

WANG Tongyu¹, RAN Haofeng¹, ZHOU Guangdong^{1,2}

(1. College of Artificial Intelligence, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Brain-like Computing and Intelligent Control, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: A memristor with analogue resistive switching (RS) memory behaviors could provide enough conductance states for high-efficiency neuromorphic computing because this type RS memory feature can avoid conductance clamping, steeply change, and computing invalidation. Simulating the behavior of biological synapses under stimulus pulse can better reveal the bionic characteristic mechanism of electronic devices and provide support for high performance neuromorphic computation. Synaptic paired-pulse facilitation (PPF) is an important characteristic of biological synapses, reflecting the facilitation and adaptation process under external stimuli, which is crucial to reveal

收稿日期: 2022-11-30; 收到修改稿日期: 2023-01-31; 网络出版日期: 2023-02-07

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(SWU020019); 国家自然科学基金联合基金(U20A20227); 重庆市自然科学基金(cstc2020jcyj-msxm X0648)

Fundamental Research Funds for the Central Universities (SWU020019); The Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (U20A20227); Natural Science Foundation of Chongqing (cstc2020jcyj-msxm X0648)

作者简介: 王彤宇(2001-), 女. E-mail: 2278117615@qq.com

WANG Tongyu (2001-), female. E-mail: 2278117615@qq.com

通信作者: 周广东, 教授. E-mail: zhougd@swu.edu.cn

ZHOU Guangdong, professor. E-mail: zhougd@swu.edu.cn

the working mechanism of neurons. A memristor with the structure of the Ag/FeO_x/ITO was prepared by RF magnetron sputtering, which was designed by energy band engineering for the PPF demonstration. Experimental measurement of the electric properties illustrates that the developed memristor displays an excellent asymptotic nonlinear resistance switching behaviors, which is so called analogue RS memory behavior. Importantly, this developed memristor presents this analogue RS memory behavior during 3000 *I-V* sweepings, provides dissociable 16 conductance states that could be well maintained for 10⁴ s, illustrating that these available conductance states are nonvolatile. Based on the energy band structure and oxygen vacancy (V_O) defects, a physical mechanism, which involved trap sites softly filled by the injection electron, electron tunneling between the potential barrier built by the contact of Ag/FeO_x and FeO_x/ITO, and the V_O migration that accompanied a volatile feature to some extent, is proposed to comprehend the observed analogue RS memory behaviors. According to this mechanism, a typical PPF feature is obtained after modulating the voltage pulse width and amplitude. The observed analogue RS memory behaviors and PPF behaviors show a promising potential and advantage in neuromorphic computing.

Key words: memristor; iron oxide; defect state; synaptic double pulse facilitation

忆阻器具有超长信息存储时间^[1-2]、纳秒级开关切换速度^[3-4]、飞焦耳量级的能耗^[5-6]以及与生物突触极为相似的离子输运动力学过程^[7],使其能够应用于非易失性存储设备、布尔逻辑运算以及神经形态计算芯片系统中^[8-13]。忆阻器可分为数字型和模拟型两种,前一种主要应用于高密度存储器,后一种主要应用于神经形态计算。模拟型忆阻器以其电导渐进可调、连续变化和宽范围,在计算过程中能够提供较高的精度,避免电导卡滞或失效,同时能够模拟生物突触特性,因此被广泛应用于神经形态计算芯片,并取得了里程碑式的突破^[1,10,14]。

利用 MoO₃ 中的界面缺陷态调控过程,可通过光实现精细可控的模拟型阻变突触特性,可模拟视网膜细胞处理信息的能力^[14]。利用 HfO₂ 阻变功能层中的氧空位迁移机制,提供多个分离状态的电导值,可以达到高算力、低延迟处理信息^[15-20]。近年来,利用不同二维材料异质结间的范德瓦尔斯力,构筑良好的阻变状态用于高效率处理信息^[21-23],甚至利用有机蛋白的构象改变缺陷态填充模式^[24],可以实现模拟型阻变状态和逼真地模拟突触可塑性,如突触双脉冲易化^[25]、长短程突触可塑性^[26]和脉冲时间依赖可塑性^[27-29]。这些独特的阻变突触特性依赖于内部机制的调控。

研究表明,在界面处控制薄膜中的缺陷态浓度可以调控模拟型阻变态行为,实现多光电导态^[30-33]并很好地模拟高阶联想记忆功能^[34-39]。就神经形态计算系统而言^[40-41],当忆阻器交叉阵列的规模较大时,阻变态不稳定带来了计算精度损失,很可能导致计算失效,因此构筑稳定的模拟型阻变特性至关重要。然而,如何构建模拟型阻变态、提高器

件可靠性以及理解内部阻变突触机制仍是最大的挑战。

随着人类对材料的不断探索、结构设计和理论计算,以电阻开关(RS)行为为特征的忆阻器取得了很大的进展和突破^[1,16]。研究中发现,在 FeO_x 相变过程中,器件的大电流会湮没在 FeO_x 固体电解质氧化还原反应中^[39]。该材料在相变过程中产生的晶界促进了氧空位的迁移、铁离子的氧化还原、Ag 原子的氧化还原和水的裂解等行为,可诱导产生负微分电阻与阻态转变共存效应,从而在全硬件上搭建高阶的联想记忆电路^[36]。利用 FeO_x 功能层特性,研究人员可设计出不同类型的同质结,控制电子的行为,实现自选通模拟型阻变突触特性,从而提高计算的可靠性^[42]。因此,FeO_x 阻变功能层对于理解阻变机制和构建电子突触上发挥了非常重要的作用。这是因为 FeO_x 中存在不同的价态和相,以及丰富的氧空位。诱导氧空位的迁移可以获得优良的阻变特性,控制界面的氧空位浓度还可以很好地调控并得到所需的阻变特性。且 FeO_x 有适宜的带隙,通过调控带隙,可获得良好的光电效应、更低的操作电压和功耗等^[43]。

然而,目前研究的 FeO_x 忆阻器多为数字型,主要依靠 Ag⁺ 迁移产生忆阻特性,通过控制氧空位迁移构建模拟型忆阻器来模拟生物突触行为的研究尚属空白,其内部物理机制理解不完全,对生物机制的模拟也处于相对空白状态。本研究在铟锡氧化物(ITO)衬底上沉积 FeO_x 功能层薄膜,进一步制备了 Ag/FeO_x/ITO 结构的忆阻器,并系统研究了其模拟型阻变突触特性,建立了电子缺陷态填充模型并验证了该器件的突触双脉冲易化特性。

1 器件工艺与性能

研制的忆阻器结构及 SEM 截面照片如图 1(a)所示, 其中 ITO 为底电极, FeO_x 为阻变功能层, Ag 为上电极, 即为 Ag/ FeO_x /ITO 结构忆阻器。SEM 截面图显示, FeO_x 阻变功能层厚度约 330 nm, 功能层与上下电极结合良好, 无明显缺陷。器件制备工艺如下: 第一步, 依次利用去离子水、酒精、去离子水超声清洗 15 min, 并循环 3 次, 然后高纯氮气吹干; 第二步, 在 1.0 Pa 氩气、100 W 溅射功率、背底真空为 5.0×10^{-4} Pa 条件下, 利用射频磁控溅射在 ITO 衬底上沉积 FeO_x 薄膜 2 h; 第三步, 将金属孔阵列掩膜版覆盖在 FeO_x /ITO 样品上, 在 0.8 Pa 氩气、20 W 溅射功率、背底真空为 5.0×10^{-4} Pa 条件下沉积制备 Ag 金属薄膜。

为了确定制备的功能层结构, 本研究测试了 FeO_x /ITO 样品的 XRD 图谱, 图 1(b)展示的是扣除 ITO 背景后的图谱, 从图中可以看出, 磁控溅射制备的 FeO_x 的结晶性不够好, 在 $2\theta=32.976^\circ$, 38.268° 和 53.310° 处的衍射峰, 分别来源于 FeO_x 的(222)、(400)和(521)晶面。与此同时, 实验测试了 FeO_x /ITO 样品的 X 射线光电子能谱(XPS)。从 Fe2p 轨道对应的 XPS 分峰图谱中(图 1(c))可以看出, Fe $2p_{3/2}$ 和

Fe $2p_{1/2}$ 的峰值分别为 710.90 和 724.48 eV, 说明 Fe2p 轨道的劈裂能为 13.58 eV, 这主要来自于 FeO_x 中 Fe-O 键的贡献。此外, 分峰拟合中还有一套峰, 其 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 的峰值分别位于 709.80 和 723.08 eV, 即 Fe2p 轨道劈裂能为 13.28 eV, 这主要来自于失配氧中的 Fe-O 贡献。O1s 轨道对应的 XPS 分峰图谱中(图 1(d))明显存在两个峰, 位于 529.43 和 530.98 eV, 分别来自于 Fe-O 键和吸附氧的贡献。以上结果表明, V_O 是在真空沉积薄膜的过程中产生的, O1s 能级的蓝移(0.6 eV)证明存在 V_O 。因此, 在价带和导带之间形成一系列基于浅层和深层缺陷的能级。这和本课题组前期研究结果一致^[42]。因此, XRD 和 XPS 结果共同表明, 通过射频磁控溅射制备的 FeO_x 功能层并未形成良好的晶体结构, 存在大量的晶体缺陷, 而这些缺陷提供了大量的氧空位和电子传输通道; 存在的空位还让功能层中的铁氧比偏离了正常的化学计量比 2:3, 即阻变功能层并非标准的 Fe_2O_3 。因此, 制备的 FeO_x 薄膜中含有大量的氧空位缺陷, 形成一系列缺陷能级, 可调控阻变特性, 进而获得更低的操作电压和更低的功耗。

测试制备器件的忆阻特性, 所有电学测试均使用 Chi760e 双恒电位仪完成。对制备的器件施加电压扫描(0 V \rightarrow 2 V \rightarrow 0 V \rightarrow -2 V \rightarrow 0 V), 不同参数下

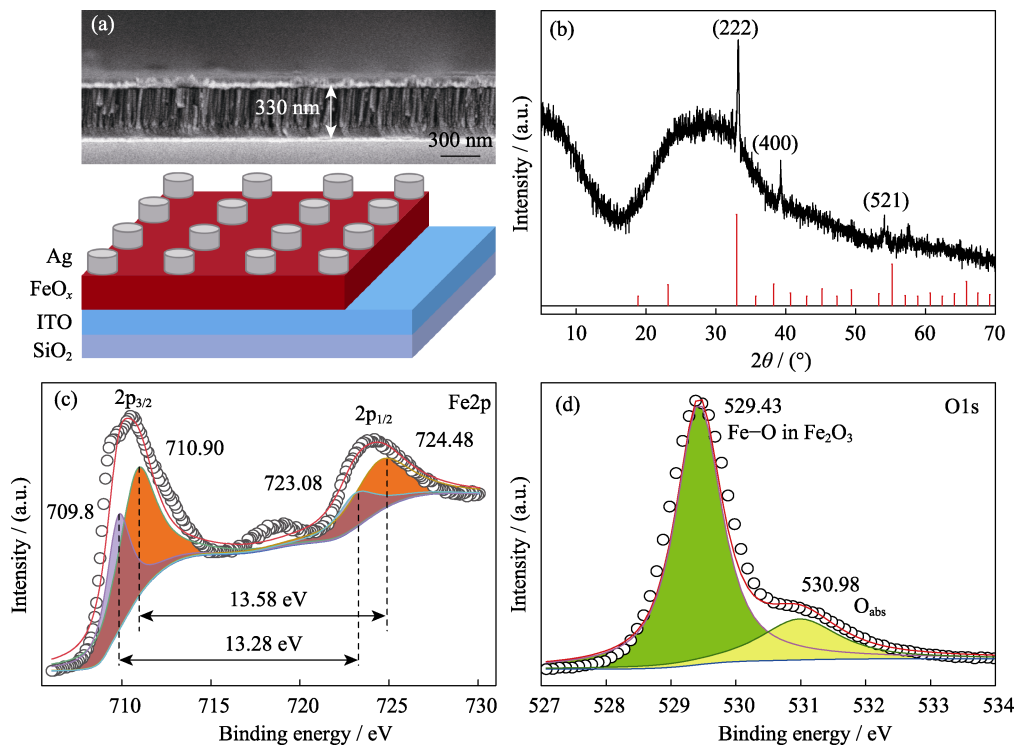


图 1 Ag/ FeO_x /ITO 忆阻器结构及表征

Fig. 1 Structure and characterization of Ag/ FeO_x /ITO memristors

(a) Schematic diagram of structure of Ag/ FeO_x /ITO memristors and corresponding SEM section; (b) XRD patterns of FeO_x resistance functional layer; (c) XPS spectra of the core-level of the Fe2p; (d) XPS spectra of the core-level of the O1s

磁控溅射生长的氧化铁薄膜的厚度不同。从 $I-V$ 曲线中可以看出, 功能层厚度不同的器件, 其电流数量级不同, 如图 2(a, b)所示。图 2(a)中黑线对应生长参数为 80 W/35 min, 红线对应生长参数为 100 W/1 h, 图 2(b)对应生长参数为 100 W/2 h。通过对比发现, 三者拥有相似的忆阻特性, 但 100 W/2 h 生长的薄膜, 电流更小, 功耗更低, 所以选择此参数来生长忆阻器的功能层。随着正(负)向电压逐渐递增, 器件的电流呈缓慢上升趋势, 说明器件表现出典型的模拟型阻变特性, 如图 2(b)所示。对器件分别进行 3000 次的负电压和正电压循环扫描, 器件的电流均渐进增加。这种变化趋势表明器件有很好的模拟型阻变特性, 可以为神经形态计算提供更高的计算精度, 如图 2(c, d)所示。为了测试器件的均一性, 在相同条件下测试了 100 个不同器件的 $I-V$ 曲线, 如图 2(e)所示, 结果表明, 在此条件下生长的薄膜有良好的均一性。前期研究表明, 不同电压扫描速率会影响

界面处电荷, 进而影响阻变现象^[4]。因此, 本研究对制备器件进行不同速率的电压扫描。测试结果表明, 随扫描速率加快, 器件的电导值呈现降低趋势(图 2(f)), 说明界面处电荷形成的内建电场对外部场快速变化有阻抗作用。与此相反, 在相同扫描速度下, 器件电导值随着电压幅值增加呈增大趋势, 说明电场增大会导致器件内部电子浓度迅速上升(图 2(g))。计算过程中需要计算的状态有良好的非易失性, 因此器件在电压扫描的不同位置停下后, 在 0.2 V 读取电压下, 测试了其电流-时间($I-t$)曲线。测试结果表明, 编程的电导状态具有良好的非易失性, 这充分说明利用这种模拟阻变特性获取更多电导状态的可行性(图 2(h))。

根据电学测试结果, 该器件是模拟型器件, 应该测试其可用的计算精度。对该器件施加不同数量的脉冲刺激, 并读取电流值, 可分离出超过 16 个状态, 这表明该器件拥有超过 4 bits 的计算精度(图 3(a))。

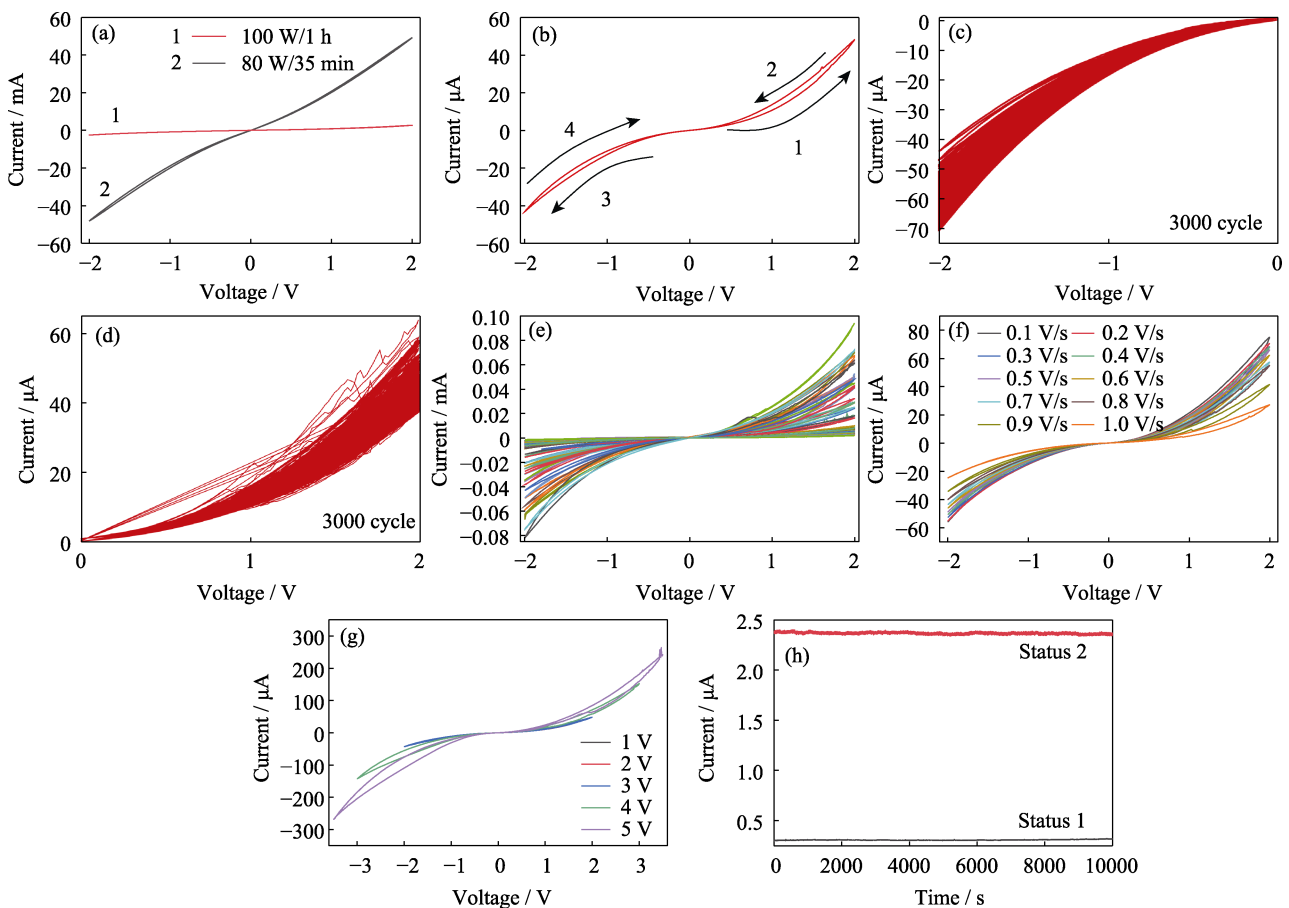


图 2 Ag/FeO_x/ITO 忆阻器忆阻特性测试结果

Fig. 2 Results of memristor characteristics of Ag/FeO_x/ITO memristors

FeO_x memristors with different thicknesses of functional layer obtained by changing FeO_x growth parameters; (a) Memristor characteristic curves of Ag/FeO_x/ITO memristor grown at 100 W/1 h and 80 W/35 min; (b) $I-V$ curve of Ag/FeO_x/ITO memristor grown at 100 W/2 h; (c, d) Analog resistance characteristic curve phenomena of memristor in the negative voltage region (c) and positive voltage region (d); (e) $I-V$ curves of 100 different devices under the same conditions; (f) Regulation of voltage sweep rate on analog resistive characteristics; (g) Regulation of analog resistance characteristics by different sweep voltage amplitudes;

(h) Current-to-time ($I-t$) curves of the device in different conductive states at the read voltage of 0.2 V; Colorful figures are available on website

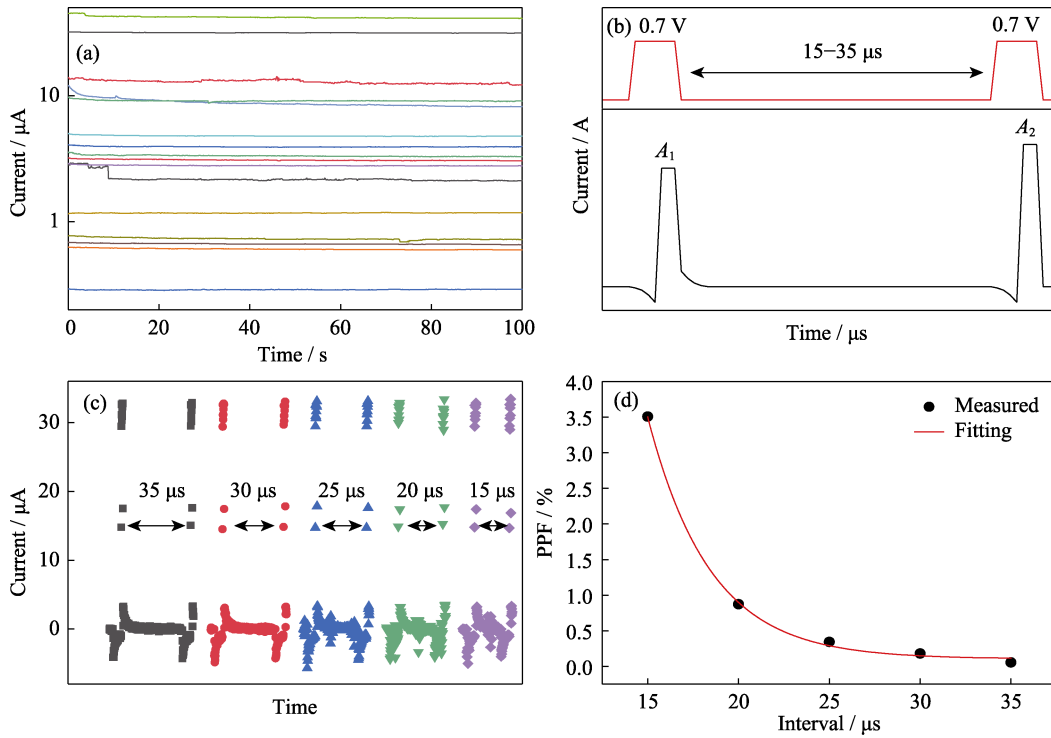


图3 多电导态测试及生物突触模拟

Fig. 3 Multiconductivity testing and biological synaptic simulation

(a) Multi-current levels after operating the Ag/FeO_x/ITO memristor to different conductance states under a reading voltage of 0.2 V with precision exceeding 4 bits for the FeO_x-based memristor; (b) PPF pulse test schematic; (c) PPF pulse test results; (d) PPF versus interval of Ag/FeO_x/ITO memristor

为了研究该器件对人神经突触的模拟, 本研究仿照神经突触中的双脉冲易化 (PPF) 对该忆阻器进行了测试, 测试方法如图 3(b) 所示。对器件连续施加两个相同的脉冲, 可以得到两个脉冲电流值 (A_1 , A_2)。通过改变两个脉冲的间隔时间, 可以得到突触权重对时间间隔的规律, 测试结果如图 3(c) 所示。突触双脉冲易化特性需要基于易失性或半易失性阻变, 对于氧化物类忆阻器来说, 特别是在低电场作用下, 由于其表面存在界面应力, 或多或少存在一定的易失性^[43]。对于突触双脉冲易化特性, 在一定的脉冲调制下可以实现, 同时也可以通过脉冲的幅度和频率调控器件的电导值为非易失性。本研究用 PPF 指数 ($PPF = (A_2 - A_1) / A_1 \times 100\%$) 来表示突触权重的增长规律^[44]。从图 3(d) 可以看出, 随着间隔时间缩短, 第二个脉冲电流相对于第一个脉冲电流的增幅程度成指数级增大, 实验结果与拟合结果吻合。因此该模型阻变特性可以逼真地模拟生物突触行为, 从而实现高性能的神经形态计算。

2 阻变突触特性与物理机制

电学测试表明, 制备器件具有高重复擦写次数, 长保持时间以及模拟型忆阻器特征。为了探究其机

理, 对图 2(b) 所示 FeO_x 忆阻器典型曲线 (该数据来源于器件循环扫描第十圈) 进行拟合, 图 4(a) 展示的为电场辅助隧穿的拟合结果。根据公式^[45]

$$J_{\text{FN}} = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \dots \quad (1)$$

其中, $A = \frac{m}{m^*} \frac{q^3}{8\pi h \phi_{\text{FN}}}$, $B = \frac{8\pi}{3} \left(2 \frac{m^*}{h^2}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\phi_{\text{FN}}^{\frac{3}{2}}}{q}$, m 是电子静止质量, m^* 是电子的有效质量, h 为普朗克常数, q 为电子电荷量, E 为电场强度, ϕ_{FN} 为 F-N 势垒。从方程中可以看出 F-N 隧穿电流密度与温度 T 无关, 取对数后满足关系式 $\ln(J/E^2) \propto 1/E$ 。根据该拟合结果计算出势垒 $\phi_{\text{FN}} = 1.01 \times 10^{-23}$ eV, 该势垒对电子几乎无影响, 说明该机制不适用于该器件。

图 4(b) 展示的是肖特基隧穿机制拟合结果。根据公式^[46]

$$J_s = AT^2 \exp\left(\frac{\beta_s}{K_B T} E^{\frac{1}{2}} - \frac{\phi_s}{K_B T}\right) \quad (2)$$

其中, $A = \frac{4\pi m K_B^2 q}{h^3}$, $\beta_s = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0}}$, K_B , T , E , ϕ_s , m , ϵ_r , ϵ_0 , q 分别为玻尔兹曼常数、温度、电场强度、肖特基势垒、电子质量、薄膜相对介电常数、真空介

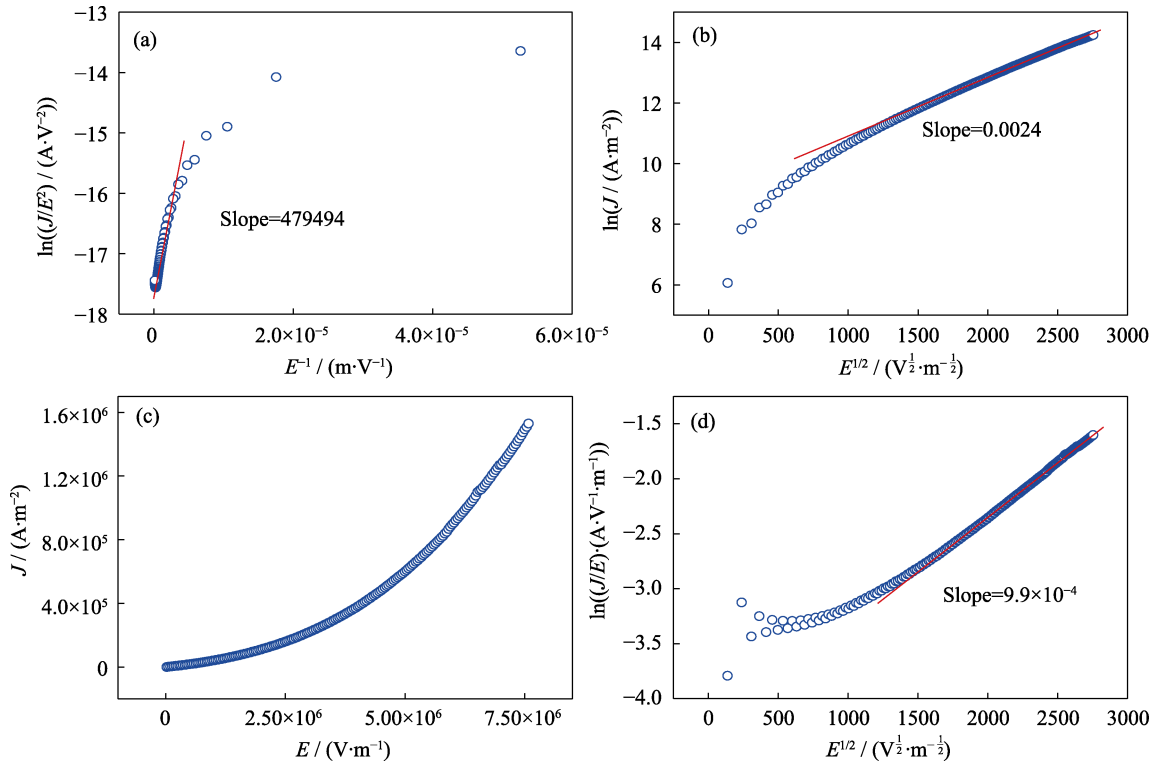


图 4 Ag/FeO_x/ITO 忆阻器物理机制拟合结果

Fig. 4 Results of fitting the physical mechanism of Ag/FeO_x/ITO memristors

(a) Using the Fowler-Nordheim tunneling mechanism; (b) Using the Schottky emission tunneling mechanism; (c) Using the Ohmic current mechanism; (d) Using the Frenkel-Poole tunneling mechanism

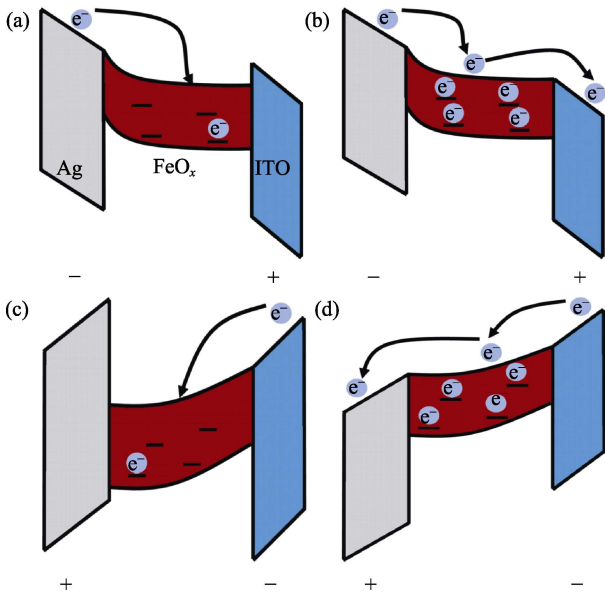


图 5 基于陷阱能级隧穿构建的物理模型

Fig. 5 Physical model constructed based on trap energy level tunneling

(a) Electrons are injected from Ag electrode and filled with defect energy levels in FeO_x; (b) Defect energy level in FeO_x is filled and the device is converted to LRS; (c) Reverse voltage, electrons are injected from the ITO electrode and filled with defect energy levels; (d) Defect energy level is filled and the device transitions to LRS again

电常数以及电子电量。两边取对数可知，方程满足关系式 $\ln J \propto E^{1/2}$ 。计算结果为 $\epsilon_r=0.38$ ，说明制备的

薄膜对电荷的束缚能力几乎丧失，这与测量得到的器件非易性的电导态相悖，说明该机制无法解释该器件的机理。

图 4(c)为欧姆接触导电的拟合结果。根据公式^[47]

$$J_O = \sigma E \exp\left(-\frac{E_{acc}}{K_B T}\right) \quad (3)$$

其中， $\sigma, K_B, T, E, E_{acc}$ 分别为电导系数、波尔兹曼常数、温度、电场强度以及电子激活能。满足关系式 $J \propto E$ ，该图为非线性关系，故不符合欧姆接触导电。

图 4(d)为陷阱能级隧穿的拟合结果。根据公式^[48]

$$J_{FP} = \sigma E \exp\left(\frac{\beta_{FP}}{K_B T} E^{\frac{1}{2}} - \frac{q\phi_p}{K_B T}\right) \quad (4)$$

其中， $\beta_{FP} = \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}}$ ， $\sigma, K_B, T, E, \phi_p, q, \epsilon_r, \epsilon_0$ 分别为

电导系数、波尔兹曼常数、温度、电场强度、陷阱能级势垒、电子电量、薄膜相对介电常数、真空介电常数。两边取对数可知，方程满足关系式 $\ln(J/E) \propto E^{1/2}$ 。计算结果为 $\epsilon_r=8.89$ ，FeO_x 的标准介电常数为 4.5，有一定差距，但相比其他值是最为接近的。这是由于氧空位的存在导致器件功能层的铁氧比不再是化学计量比 2:3，其组成成分为 FeO_x 而不是 Fe₂O₃，

因此相对介电常数也有所改变。该结果与 XPS 和 XRD 测量结果一致, FeO_x 层中存在大量由氧空位所产生的缺陷能级, 形成了陷阱能级, 从而影响电子的隧穿, 并影响器件的忆阻特性, 使得该器件成为模拟型器件。综上所述, 本研究认为陷阱能级隧穿是该器件忆阻特性最有可能的机制, 并根据该机制建立了 $\text{Ag}/\text{FeO}_x/\text{ITO}$ 忆阻器的物理机制。

在初始状态下加电压, 电子可以很容易地从 Ag 流入 FeO_x (图 5(a)), 因为 FeO_x 中存在大量的氧空位, 形成很多杂质能级, 电子会优先填充这些杂质能级, 在填充过程中, 费米面逐渐拉平, 电流逐渐上升。当杂质能级被填满后, 费米面拉平, 电子可以很容易地从 Ag 电极流到 ITO 电极, 此时忆阻器进入低阻状态(图 5(b))。随着施加电压逐渐减小, 杂质能级中的电子跃迁并留下空位, 注入的电子不足以填满空位, 器件回到高阻态。当施加反向电压时, 电子会再次填充杂质能级, 同时由于 Ag 和 FeO_x 之间的势垒大于 0.69 eV, 刚开始加电压时, 电子没有足够的能量越过这个势垒, 因此会出现一个较小的整流区(图 5(c))。当电子逐渐填充杂质能级, 费米面逐渐被拉平, 势垒减小, 电流逐渐增大, 这种模拟型的阻变特性与数字型的阻变开关特性有很大的不同。前者能够很好地避免电导卡滞和突变, 为神经形态计算芯片提供很好的电导编程, 相反, 数字型的阻变开关特性在存储器等方面有很重要的应用。事实上, 这种模拟型阻变突触特性忆阻器在类脑计算中已经被证实具有独特优势^[41,43]。

3 结论

本研究研制了 $\text{Ag}/\text{FeO}_x/\text{ITO}$ 三明治结构的忆阻器, 该器件可循环擦写次数超过 3000 次, 表现出优良的耐久性, 并且 3000 次直流电压扫描内均表现出了优异的模拟型阻变特性。该模拟型阻变特性可以提供多种可分离电导状态, 可为神经形态计算提供超过 4 比特的计算精度, 且这些状态具有良好的非易失性, 可保持时间超过 10^4 s。通过表征分析表明, 磁控溅射生长的 FeO_x 薄膜内存在大量氧空位, 提供了许多缺陷能级, 外加电场下电子在缺陷能级中填充和隧穿主导了模拟型阻变特性。同时, 本研究利用制备的忆阻器中模拟型阻变特性实现了生物突触的双脉冲易化特性, 说明该类型器件可逼真模拟突触并应用在神经形态计算中。

参考文献:

- [1] YAO P, WU H, GAO B, *et al.* Fully hardware-implemented memristor convolutional neural network. *Nature*, 2020, **577(7792)**: 641.
- [2] ZHOU G, REN Z, WANG L, *et al.* Resistive switching memory integrated with amorphous carbon-based nanogenerators for self-powered device. *Nano Energy*, 2019, **63**: 103793.
- [3] SUN B, WEI L, LI H, *et al.* White-light-controlled ferromagnetic and ferroelectric properties of multiferroic single-crystalline BiFeO_3 nanoflowers at room temperature. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2(36)**: 7547.
- [4] ZHOU G, REN Z, WANG L, *et al.* Artificial and wearable albumen protein memristor arrays with integrated memory logic gate functionality. *Mater. Horiz.*, 2019, **6(9)**: 1877.
- [5] XU W, MIN S, HWANG H, *et al.* Organic core-sheath nanowire artificial synapses with femtojoule energy consumption. *Sci. Adv.*, 2016, **2(6)**: 1501350.
- [6] GAO B, BI Y, CHEN H, *et al.* Ultra-low-energy three-dimensional oxide-based electronic synapses for implementation of robust high-accuracy neuromorphic computation systems. *ACS Nano*, 2014, **8(7)**: 6998.
- [7] DU C, MA W, CHANG T, *et al.* Biorealistic implementation of synaptic functions with oxide memristors through internal ionic dynamics. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25(27)**: 4290.
- [8] YANG J, STRUKOV D, STEWART D, *et al.* Memristive devices for computing. *Nat. Nanotechnol.*, 2013, **8(1)**: 13.
- [9] CHANG T, YANG Y, LU W. Building neuromorphic circuits with memristive devices. *IEEE Circ. Syst. Mag.*, 2013, **13(2)**: 56.
- [10] KUZUM D, YU S, WONG H. Synaptic electronics: materials, devices and applications. *Nanotechnology*, 2013, **24(38)**: 382001.
- [11] BORGHETTI J, SNIDER G, KUEKES P, *et al.* Memristive switches enable stateful logic operations via material implication. *Nature*, 2010, **464(7290)**: 873.
- [12] HE H K, YANG R, XIA J, *et al.* High-uniformity memristor arrays based on two-dimensional MoTe_2 for neuromorphic computing. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(7)**: 795.
- [13] TIAN Y, ZHU X J, SUN C, *et al.* Intrinsically stretchable threshold switching memristor for artificial neuron implementations. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(4)**: 413.
- [14] ZHOU F, ZHOU Z, CHEN J, *et al.* Optoelectronic resistive random access memory for neuromorphic vision sensors. *Nat. Nanotechnol.*, 2019, **14(8)**: 776.
- [15] JIANG J, HU W, XIE D, *et al.* 2D electric-double-layer photo-transistor for photoelectronic and spatiotemporal hybrid neuromorphic integration. *Nanoscale*, 2019, **11(3)**: 1360.
- [16] DUAN Q, JING Z, ZOU X, *et al.* Spiking neurons with spatiotemporal dynamics and gain modulation for monolithically integrated memristive neural networks. *Nat. Commun.*, 2020, **11(1)**: 3399.
- [17] 孙军伟, 杨建领, 刘鹏, 等. 基于双曲函数的通用型荷控忆阻器电路等效模型分析. 电子与信息学报, DOI: 10.11999/JEIT211317.
- [18] 陈显峰, 涂雅婷, 周广东, 等. 不同氛围溅射 HfO_2 栅介质薄膜的电学性能和界面微结构. 中国科学(物理学 力学 天文学), 2011, **41(3)**: 243.
- [19] LU J, LI Y, XUAN Z, *et al.* One transistor one electrolyte-gated transistor for supervised learning in SNNs. *IEEE Electron Device Letters*, 2021, **43(2)**: 296.
- [20] ZHONG Y, TANG J, LI X, *et al.* Dynamic memristor-based reservoir computing for high-efficiency temporal signal processing. *Nat. Commun.*, 2021, **12(1)**: 408.
- [21] SUN L, WANG Z, JIANG J, *et al.* In-sensor reservoir computing for language learning via two-dimensional memristors. *Sci. Adv.*, 2021, **7(20)**: eabg14565.
- [22] PAN C, WANG C, LIANG S, *et al.* Reconfigurable logic and neuromorphic circuits based on electrically tunable two-dimensional homojunctions. *Nat. Electron.*, 2020, **3(7)**: 383.
- [23] CHEN H, XUE X, LIU C, *et al.* Logic gates based on neuristors

[1] YAO P, WU H, GAO B, *et al.* Fully hardware-implemented memristor

- made from two-dimensional materials. *Nat. Electron.*, 2021, **4(6)**: 399.
- [24] WANG W, ZHOU G, WANG Y, *et al.* An analogue memristor made of silk fibroin polymer. *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9(41)**: 14583.
- [25] HE N, SUN Y, WEN D, *et al.* Synaptic behavior of Ni-Co layered double hydroxide-based memristor. *Appl. Phys. Lett.*, 2021, **118(17)**: 173503.
- [26] WANG Z, XU H, LI X, *et al.* Synaptic learning and memory-functions achieved using oxygen ion migration/diffusion in an amorphous InGaZnO memristor. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22(13)**: 2759.
- [27] ZHANG L, TAO H, HOLT C, *et al.* A critical window for cooperation and competition among developing retinotectal synapses. *Nature*, 1998, **395(6697)**: 37.
- [28] ALIBART F, GAO L, HOSKINS B, *et al.* High precision tuning of state for memristive devices by adaptable variation-tolerant algorithm. *Nanotechnology*, 2012, **23(7)**: 075201.
- [29] YU S, WU Y, JEYASINGH R, *et al.* An electronic synapse device based on metal oxide resistive switching memory for neuromorphic computation. *IEEE Trans. Electron Devices*, 2011, **58(8)**: 2729.
- [30] WANG W, ZHOU G, WANG Y, *et al.* Multiphotoconductance levels of the organic semiconductor of polyimide-based memristor induced by interface charges. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, **13(42)**: 9941.
- [31] YAN B, KUANG D, WANG W, *et al.* Investigation of multi-photoconductance state induced by light-sensitive defect in TiO_x-based memristor. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, **120(25)**: 253506.
- [32] ZHOU G, SUN B, HU X, *et al.* Negative photoconductance effect: an extension function of the TiO_x-based memristor. *Adv. Sci.*, 2021, **8(13)**: 2003765.
- [33] HU X, WANG W, SUN B, *et al.* Refining the negative differential resistance effect in a TiO_x-based memristor. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2021, **12(22)**: 5377.
- [34] ZHOU G, DUAN S, LI P, *et al.* Coexistence of negative differential resistance and resistive switching memory at room temperature in TiO_x modulated by moisture. *Adv. Electron. Mater.*, 2018, **4(4)**: 1700567.
- [35] ZHOU G, WANG Z, SUN B, *et al.* Volatile and nonvolatile memristive devices for neuromorphic computing. *Adv. Electron. Mater.*, 2022, **8(7)**: 2101127.
- [36] ZHOU G, JI X, LI J, *et al.* Second-order associative memory circuit hardware implemented by the evolution from battery-like capacitance to resistive switching memory. *iScience*, 2022, **25(10)**: 105240.
- [37] SUN B, ZHOU G, GUO T, *et al.* Biomemristors as the next generation bioelectronics. *Nano Energy*, 2020, **75**: 104938.
- [38] ZHOU G, YANG X, XIAO L, *et al.* Investigation of a submerging redox behavior in Fe₂O₃ solid electrolyte for resistive switching memory. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, **114(16)**: 163506.
- [39] ZHOU G, SUN B, YAO Y, *et al.* Investigation of the behaviour of electronic resistive switching memory based on MoSe₂-doped ultralong Se microwires. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, **109(14)**: 143904.
- [40] LIN P, LI C, WANG Z, *et al.* Three-dimensional memristor circuits as complex neural networks. *Nat. Electron.*, 2020, **3(4)**: 225.
- [41] WANG Z, WU H, BURR G, *et al.* Resistive switching materials for information processing. *Nat. Rev. Mater.*, 2020, **5(3)**: 173.
- [42] LIAO C, HU X, LIU X, *et al.* Self-selective analogue FeO_x-based memristor induced by the electron transport in the defect energy level. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, **121(12)**: 123505.
- [43] YAN B, KUANG D, WANG W, *et al.* Investigation of multi-photoconductance state induced by light-sensitive defect in TiO_x-based memristor. *Appl. Phys. Lett.*, 2022, **120(25)**: 253506.
- [44] HU S G, LIU Y, CHEN T P, *et al.* Emulating the Ebbinghaus forgetting curve of the human brain with a NiO-based memristor. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103(13)**: 133701.
- [45] CHIOU Y, GAMBINO J, MOHAMMAD M. Determination of the Fowler-nordheim tunneling parameters from the Fowler-nordheim plot. *Solid-State Electron.*, 2001, **45(10)**: 1787.
- [46] BARTH S, WOLF U, BÄSSLER H, *et al.* Current injection from a metal to a disordered hopping system. III. Comparison between experiment and Monte Carlo simulation. *Phys. Rev. B*, 1999, **60(12)**: 8791.
- [47] LANDAUER R. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 1957, **1(3)**: 223.
- [48] SZE S. *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd ed. Section 7.3.4 Wiley, New York. 1981.