

电解质调控场效应晶体管及其人造突触器件应用

竺立强^{1,2}

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江省石墨烯应用研究重点实验室, 浙江 宁波 315201)

(2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 类脑神经形态工程近年来正在成为信息领域的一个研究热点, 将成为今后人工智能发展的有力补充和增长点, 促进微电子技术的发展。人脑中有 $\sim 10^{11}$ 个神经元和 $\sim 10^{15}$ 个突触连接, 突触结构是神经元间发生信息传递的关键部位, 是人脑认知行为的基本单元, 得益于超大量的并行突触计算, 人脑的计算模式非常可靠, 因此研制人造突触器件对于神经形态工程而言具有重要的意义。目前, 国际上有关人造突触器件的研究才刚刚起步, 最新研究成果不断涌现, 正在成为人工智能和神经形态领域的一个重要分支, 将为今后人工智能的发展注入新的活力。离子导体电解质具有独特的离子/电子界面耦合特性, 其在静电调控器件中有着独特的应用价值, 为揭示凝聚态物质的新规律提供了新的途径, 并且由于独特的界面离子耦合特性及相关的界面电化学过程, 其在人造突触器件和神经形态系统方面有着极强的应用前景。

关键词: 场效应晶体管; 电解质调控; 双电层效应; 固态电解质; 突触晶体管; 突触响应

中图分类号: TN60 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)10-0742-14

Electrolyte Gated Field-Effect Transistors and Artificial Synaptic Device Applications

ZHU Liqiang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Graphene Technologies and Applications of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

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

Abstract: Brain-inspired neuromorphic engineering is becoming a hot topic in the field of information technology. It will be a strong supplement and growth point for artificial intelligence in the near future. And it will promote the development of microelectronics technology. Our brain has $\sim 10^{11}$ neurons and $\sim 10^{15}$ synapses. Synapses are the connections between neurons where signals will be transmitted. They are the basic units for cognitive behaviors. With a big amount of parallel synaptic computations, brain computation is very powerful and reliable. Thus, designing artificial synapses that could emulate essential synaptic plasticities is of great importance for hardware implementation of neuromorphic engineering. Presently, the studies of artificial synapse devices just started around the world. New research results continue to emerge. It is becoming an important branch of artificial intelligence and neuromorphic engineering and it will inject new vitality into the developments of artificial intelligences in the future. Ionic-conducting electrolytes possess unique interfacial ionic/electronic coupling effects. They have potential applications in the electrostatic modulation devices. Such devices provide new solutions for revealing new physics of condensed matter. Especially, such devices have strong potential applications in brain-inspired artificial synapse devices and neuromorphic systems because of the unique interfacial ionic coupling and the related interfacial electrochemical processes.

Key words: field-effect transistors; electrolyte modulation; electric-double-layer effects; solid-state electrolytes; synaptic transistors; synaptic responses

收稿日期: 2017-04-06

基金项目: 宁波市科技创新团队项目(2016B10005), 浙江省自然科学基金资助项目(LR18F040002), 中科院青年创新促进会(2014259)和中科院交叉创新团队项目

作者简介: 竺立强, 男, 1979年生, 研究员, 博士生导师,
E-mail: lqzhu@nimte.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.10.08

1 前言

过去几十年来, 半导体工业遵循了摩尔定律不断向前发展, 其中一个重要特点就是器件的微型化。然而, 传统硅基 CMOS 器件通常采用热氧化 SiO_2 或 SiN_x 作为栅

介质, 受限于这类栅介质的物性和电性, 器件微型化面临着物理极限问题, 采用高介电常数栅介质(高 k) 可以在一定程度上克服这一问题^[1]。但是, 高 k 材料相关的器件性能和稳定性等方面的问题也较为突出。近年来, 业界也提出了一些后摩尔器件(如 FinFET 等)来代替传统硅平面器件以延续摩尔定律向前推进^[2]。与此同时, 人们也提出了一些新原理器件, 可以克服传统冯·诺依曼架构的限制, 其中, 类脑器件和系统极具潜力, 近年来正在成为信息领域的一个研究热点, 将成为今后人工智能和神经形态系统发展的有力补充和增长点。另一方面, 在场效应晶体管中, 栅介质材料及其与半导体沟道材料间的界面特性极大地影响了器件对沟道材料的静电调控行为。对于传统的氧化物栅介质而言, 其电容耦合效应有限, 对半导体沟道载流子调控的能力较弱, 同时受栅介质击穿电压的限制, 栅介质能够诱导产生的载流子浓度较低, 通常 $<10^{13}/\text{cm}^2$ 。有鉴于此, 探索新的场效应调控技术对于凝聚态物质的研究具有重要的现实意义。离子导体电解质具有独特的离子/电子界面耦合特性, 其在静电调控器件中有着独特的应用价值, 并且由于独特的界面离子耦合特性及相关的界面电化学反应, 其在人造突触器件和神经形态系统方面有着极强的应用前景。

2 电解质调控场效应晶体管(Electrolyte-Gated Transistors:EGTs)

2.1 电解质调控场效应晶体管的工作模式

早在 20 世纪 50 年代, 贝尔实验室的科学家 Brattain 等人^[3]采用电解质作为栅介质, 研制了锗沟道场效应晶体管。到了 20 世纪 80 年代, 有关电解质调控场效应晶体管(Electrolyte-Gated Transistors: EGTs)的研究工作日益增多。如, Wrighton 等人^[4]开创性地利用电解质中的离子实现了对有机半导体沟道的可逆掺杂, 采用离子液电解质(Ionic-Liquid-Electrolyte)作为栅介质研制了有机场效应晶体管, 实现了对半导体聚合物导电性的有效调控。同时, 人们也在离子液或离子凝胶电解质(Ionic-Gel-Electrolyte)中观察到了双电层(Electric-Double-Layer: EDL)现象, 并研制了一些具有 EDL 调控效应的场效应器件^[5,6]。在这类以离子液或离子凝胶电解质作为栅介质的 EGTs 中, 离子的迁移可以极大地调制凝聚态物质的载流子浓度。根据电解质中的离子是否进入半导体沟道层, 这类器件的工作模式可以分为两类, 包括静电调控型(Electrostatic Modulation)和电化学反应掺杂型(Electrochemical-Doping)。

当器件工作于静电调控模式时, 在外电场的作用下, 离子液电解质中的阴/阳离子在电解质内部迁移, 并且在电解质与栅电极或沟道的界面处聚集, 从而可以在栅电

极一侧或沟道一侧诱导产生符号相反、电荷总量相同的高浓度载流子, 即在电极/电解质或沟道/电解质界面上形成一层双电层(EDL), 如图 1b 所示^[7]。这一 EDL 电容极高, 一般高达 $1 \sim 500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。而如果采用 100 nm 厚的致密 HfO_2 作为栅介质, 其电容值仅为 $\sim 200 \text{nF}/\text{cm}^2$ ^[1]。由于电解质与半导体沟道界面面上的这种 EDL 效应, 这类器件也被称为双电层晶体管(EDL-Ts)。当器件工作于电化学反应掺杂模式时, 在外电场的作用下, 离子液电解质中的阴/阳离子将进入半导体沟道层并发生电化学反应, 如图 1c 所示。此时, EDL 效应仅仅发生在栅电极/电解质界面处, 而进入沟道层的离子将引起沟道载流子浓度的变化, 这一过程被称为电化学反应掺杂, 因此这类器件也被称为电化学反应晶体管(ECTs)。

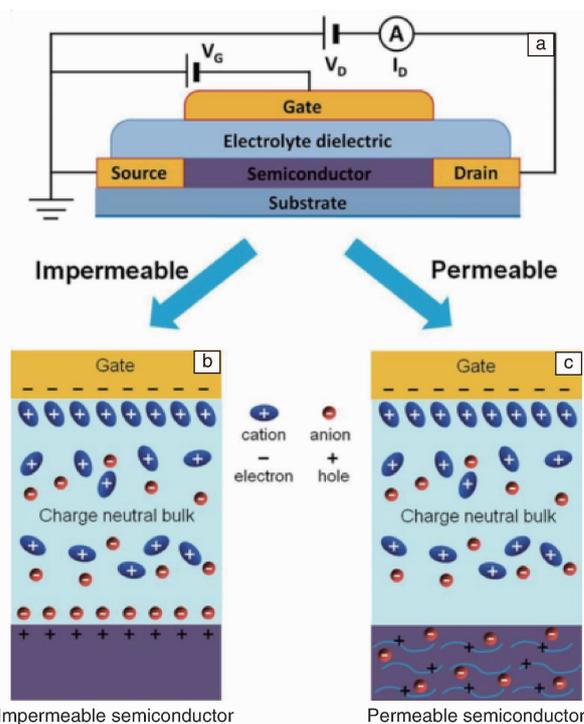


图 1 电解质调控场效应晶体管(EGTs)的结构示意图(a); EGTs 的静电调控工作模式示意图(b); EGTs 的电化学反应工作模式示意图(c)^[7]

Fig. 1 Schematic diagram of electrolyte gated transistors (EGTs) (a); Schematic diagram of EGTs operated in electrostatic modulation mode (b) and electrochemical modulation mode (c)^[7]

由于 EGT 界面上极强的离子-电子界面耦合作用, 栅电极对导电沟道有着极强的调控能力, 因此这类晶体管的工作电压较小, 一般 $<2 \text{V}$ 。同时, 由于电解质极强的长程离子-电子耦合特性, 当栅电极远离沟道区域时, 仍能够对沟道的导电性产生极强的调控作用, 从而极大地降低了器件制作过程中的对准要求^[8]。这一特性也为大面积打印电子器件、低成本便携式器件及柔性电子器件的应用提供

了新的材料体系和切实可行的技术途径和实现方案^[9,10]。值得指出的是,这类以离子液或者离子凝胶电解质作为栅介质的晶体管存在一定的工作电压限制,在超过一定工作电压后,器件将脱离之前的工作模式^[11,12]。对于 EDL-Ts 而言,在较低外加偏压的作用下,电解质中的离子向界面处迁移,并且形成厚度仅为 1 nm 左右的 EDL,在撤掉外部偏压后,体系中的离子将由于浓度梯度的存在而发生弛豫,从而在电学性能上表现为沟道电流的弛豫特性,这反映了器件的短程塑性(Short-Term Plasticity)行为;在较高栅极偏压的作用下,器件的沟道界面上将发生离子掺杂行为,引起沟道导电性的长时程变化,这反映了器件的长程塑性(Long-Term Plasticity)行为和记忆效应。正是由于沟道导电性的短时程或长时程变化,这类 EGTs 器件在人造突触器件中有着极强的应用前景。

2.2 双电层晶体管研究现状

鉴于电解质调控晶体管超强的离子/电子耦合特性,它们受到了人们的广泛关注,并开发了多种具有离子/电子耦合行为的电解质材料,包括有聚合物电解质、固态离子导体、高温离子导体及室温质子导体等。人们采用这些电解质作为栅介质制作了一些晶体管,并通过离子/电子界面耦合过程实现了对材料电子态的有效调控。

聚环氧乙烷(PEO)/高氯酸盐(AClO_4 , $A=\text{Li}, \text{K}$ 等)是一类常见的聚合物电解质,PEO 链上的氧孤对电子与金属阳离子配对(如 Li^+),由于 PEO 链的柔韧性,金属阳离子可在 PEO 骨架链上耦合离子迁移。美国明尼苏达大学 Frisbie C D 研究组^[13]获得了聚环氧乙烷(PEO)与锂盐的复合电解质,其 EDL 电容高达 $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上,他们采用这种电解质作为栅介质实现了对沟道导电性的有效调控,器件工作电压 $< 2 \text{ V}$ 。Iwasa Y 等人^[14]采用 PEO/ AClO_4 ($A=\text{Li}, \text{K}$ 或 Cs)复合电解质作为 EDL 栅介质制作了 ZnO EDL TFTs,有效调控了 ZnO 沟道的导电性,在 ZnO 沟道薄膜上获得了金属导电相。Takeya J 等人^[15]采用聚乙二醇(PEG)/ LiClO_4 复合离子液电解质作为栅介质,制作了有机薄膜晶体管,EDL 电容高达 $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,采用 1.2 V 的栅偏压,在有机导电沟道上产生了浓度高达 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 的载流子。聚苯乙烯磺酸(PSSH)和聚乙烯基亚膦酸-丙烯酸(P(VPA-AA))也是一类聚合物电解质,这类聚合物本身含有带正/或负电荷的离子化基团,在外电场的作用下,这些离子化基团可以在电解质内部发生迁移,而相应的聚合物链段本身不会移动。以阳离子型聚合物电解质为例,在外电场作用下,只有带负电荷的离子化基团可以移动到沟道界面处,而带正电荷的阳离子基团被固定在聚合物骨架链上。瑞典学者 Said E 等人^[16]采用 PSSH 作为栅介质,研制了顶栅交错型有机双电层晶体管

(EDL-Ts),PSSH 的 EDL 电容高达 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,器件的工作电压低于 1 V,输出电流高达 $1 \mu\text{A}$,而开关响应时间为 0.5 ms。值得指出的是,当在栅电极上施加负偏压时,PSSH 电离为聚阴离子和质子,其中质子往栅电极界面处迁移,而不可移动的聚阴离子链段仍被固定在原位。因此,这些聚阴离子无法进入 P3HT 有机沟道层,从而提高了器件的稳定性。Lasson O 等人^[17]研究了不同湿度环境下 PSSH 双电层的形成机理,随着湿度的增加,电解质中的水分子含量增加,EDL 形成过程往高频段方向移动,并在 1 MHz 条件下获得了高达 $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的电容,这主要是由于 PSSH 质子电导率的增加所致。

从材料设计角度看,高离子电导率对于大的 EDL 电容和快速极性响应有着积极作用,由于 PEO/ AClO_4 复合电解质的离子导电性较小,一般在 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$ 左右,因此器件的极化响应时间较长,器件的开关频率通常仅为几赫兹~几十赫兹。咪唑盐的分子量较小,且其极化率较高,因此基于咪唑盐的聚合物离子液的离子电导率往往比其他电解质高,从而可以改善其极化响应。Frisbie C D 研究组^[18]将咪唑盐[BMIM][PF6]与 PS-PEO-PS 复合,在 10 Hz 频率下获得的 EDL 电容高达 $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,而在 1 kHz 频率下获得的 EDL 电容仍高达 $4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,其极化响应时间较短(仅为 ms 量级)。他们^[9]还将咪唑盐[EMIM][TFSI]与 PS-PEO-PS 复合,获得的电解质在 10 kHz 频率下的 EDL 电容高达 $1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,采用这种电解质作为栅介质,制作的 P3HT EDL-T 开关比高达 10^5 ,器件的迁移率高达 $1.8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,进一步采用该晶体管制作了电阻负载型反相器,工作频率高达 1 kHz。Yuan H T 等人^[11]提出了 DEME-TFSI 离子/电子耦合 EDL-Ts 在质子存储器中的应用,他们发现离子液中的质子在一定条件下可以在电解质/ZnO 沟道的界面处发生吸氢或解氢过程,从而导致 ZnO 沟道导电性的长时程非易失性变化,如图 2 所示为器件的工作机制示意图。

国内也有一些研究团队在 EGTs 器件方面开展了相关工作。中国科学院物理研究所杨国桢院士和金奎娟研究员领导的研究组^[19]详细研究了离子液电解质在调控过渡金属氧化物物性方面的工作机制,通过离子液电解质调控实现了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSMO)薄膜的金属-绝缘体转变,电导率变化超过 4 个数量级,研究表明在适当栅电极偏压的作用下,离子液体中的水可以与 LSMO 薄膜发生电化学反应并在 LSMO 薄膜中产生氧空位,从而导致 LSMO 薄膜物性的极大改变。华南理工大学兰林峰等人^[20]合成了一种名为 PFNBr 的电解质,这种电解质的电容值高达 $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,他们以此作为栅介质研制了 n 型有机 FETs,在 2 V 栅电极偏压作用下诱导产生的电子浓度高达 $6 \times$

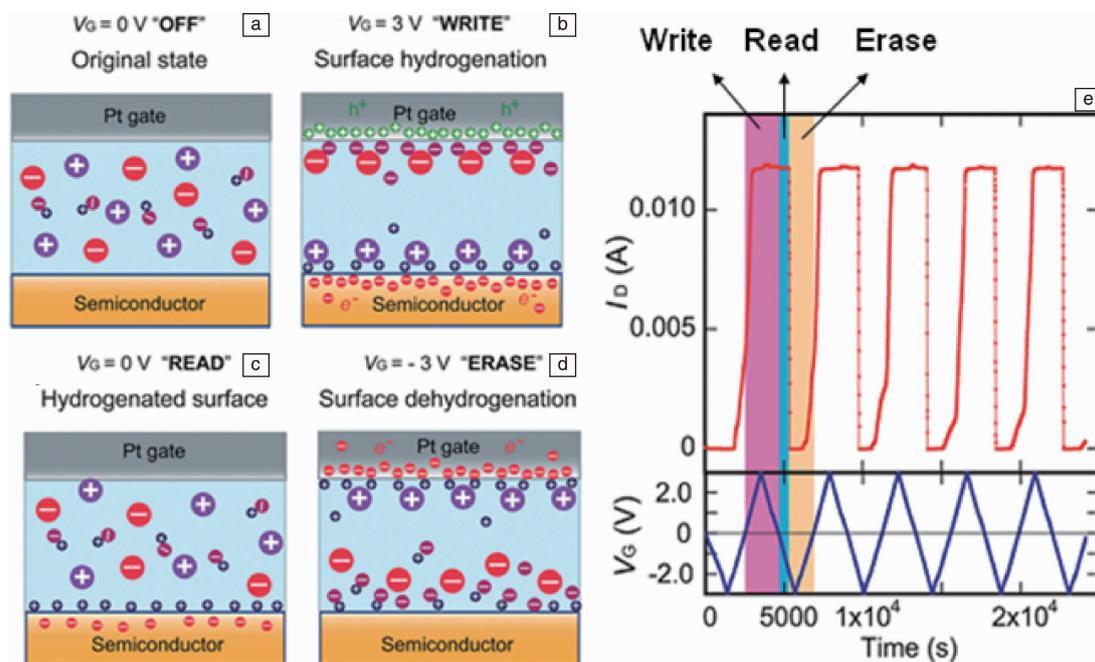


图 2 ZnO EDL-T 作为质子存储器的操作原理示意图 (a~d)；实测结果 (e)^[11]

Fig. 2 Schematic diagrams of operation mechanism of a PIL-EDLT memory device (a~d)；Measured results (e)^[11]

$10^{14}/\text{cm}^2$ ，沟道的电子场效应迁移率为 $0.1\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。浙江工业大学的李博等人^[21]利用离子液电解质与 InSnO 间的超强界面 EDL 效应，在光脉冲的作用下，观察到了高达 $60\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的位移电流。由于离子液电解质独特的离子/电子耦合特性，其在柔性电子学器件、新型光电器件等领域有着广泛的应用前景。

值得指出的是，上述 EDL 电解质通常为有机聚合物、离子液或离子凝胶，其稳定性相对较差，而且器件的封装也相对困难，这些不足限制了这类 EDL-Ts 的实际应用。美国学者 Bholal 等人^[22]采用溶液法制备了钠 β 氧化铝 (SBA) 电解质，并以此作为栅介质制作了 ZnSnO 场效应晶体管，SBA 具有层状晶体结构，弱连接的 Na 离子可以在 AlO 层间的空隙中自由移动，因此制备的电解质具有高的层内离子电导率并可实现极强的离子调控行为，获得的单位面积电容超过 $1\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，器件的工作电压低于 3 V，场效应电子迁移率高达 $28\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ，而在垂直于 AlO 层的方向上 Na 离子的移动受到限制，因此在该方向上无法实现强的静电调控。Tsuchiya T 等人^[23]设计了基于氧离子导体的固态 EDL 晶体管，他们采用 Gd 掺杂 CeO_2 (GDC) 作为栅介质研制了 SrTiO_3 晶体管，GDC 是一种高温氧离子导体，在外电场的作用下呈现了极强的界面 EDL 效应，其 EDL 电容高达 $14\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，这种电解质的 EDL 界面调控过程通过氧空位或间隙 O 的迁移实现。在这类 EDL 晶体管中，由于氧离子的迁移率较低，较低温度下的响应速率远低于离子液 EDL-Ts，转移曲线也呈现明显的滞滞效应。

他们还采用 YSZ 质子导体作为栅介质研制了 SrTiO_3 晶体管^[24]，发现随着工作温度的增加，YSZ 质子导体的 EDL 电容增加，在 473 K 时的 EDL 电容达到 $4\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，场效应迁移率为 $\sim 0.6\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。值得指出的是，这类 EDL 晶体管的工作温度高达 400 K 以上，在实际应用中面临的局限性也比较明显。2009 年，万青教授带领的研究团队^[25]开创性地提出了一种新型无机固态 EDL 电解质—— SiO_2 颗粒膜，该颗粒膜与传统热氧化 SiO_2 薄膜不同，具有极强的室温 EDL 效应，EDL 电容高达 $1\text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 以上，并以此为基础研制了低工作电压 ($<1.5\text{ V}$) 的全透明 InGaZnO 双电层薄膜晶体管 (EDL-TFT)，器件性能优异。之后，他们还开发了一些制备工艺简单的固态无机 EDL 电解质，包括分子筛膜、磷掺杂疏松 SiO_2 薄膜、疏松 Al_2O_3 薄膜等，并研制了低压氧化物 EDL-TFT^[26-28]。

3 人造突触 (Artificial Synapse) 器件

3.1 神经元及突触

人脑中有 $\sim 10^{11}$ 个神经元 (Neuron)，每个神经元与其它 $\sim 10^4$ 个神经元进行联系，从而组成了一个高度互联、具有大规模并行运算功能并且其结构可动态变化的复杂网络^[29]。突触 (Synapse) 结构正是神经元间在功能上发生联系的部位 (如图 3 所示)，是信息传递的关键部位，是人脑学习和记忆的基本单元，它能够使神经元冲动信号从一个神经元传递至另一个神经元^[30]。一个神经元，可以与多个前端神经元的轴突 (Axon) 形成很多突

触。一般说来,一个前端神经元的刺激量不足以引起后端神经元的响应,即不足以产生足够多的神经递质(Neurotransmitter),使后端神经元的极性发生逆转,只有在多个前端神经元的共同刺激下,使多个突触都传递神经递质,这些神经递质作用的总和才能使后端神经元产生兴奋。因此,一个神经元就是一个整合器,随时都在接受成百上千的信息,随时都在对所接受的信息进行加工,使相同的信息加在一起,相反的信息互相抵消,然后决定其兴奋性或抑制性,这就是神经元的整合作用(Integration)^[31]。神经元之间的连接强度决定着信息传递的效率,它可以动态地通过兴奋性信号或抑制性信号的训练而改变,并且保持连续变化的状态。突触权重(Synaptic weight)可以用来描述两个神经元之间联系的强度和幅度,它是通过离子浓度(如 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 等)的调整来实现的^[32,33]。在生物突触中,长时程突触增强(Potentialiation)或易化(Facilitation)效应就是突触权重增加的表现,而长时程抑制(Depression)则是突触权重减小的表现。突触塑性(Synaptic plasticity)则是神经元间突触权重可调节的特性,是突触记忆与学习功能的基础。得益于人脑中超大量的并行突触计算及突触塑性,人脑的计算模式非常可靠,并有极强的纠误能力。

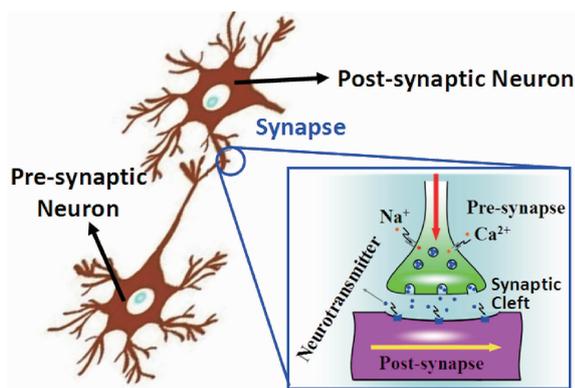


图 3 生物突触结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of a biological synapse

3.2 类脑神经形态工程(Neuromorphic Engineering)和人造突触器件

类脑神经形态工程(Neuromorphic Engineering)属于交叉学科,近年来正在成为信息领域的一个研究热点,将成为今后人工智能发展的有力补充和增长点,促进电子技术的发展。在生物仿生电子学领域,对人脑突触计算及神经信息处理模式的模仿,是实现人工神经形态计算(Neuromorphic Computation)的关键之一。研制具有生物突触功能的电子器件对低功耗人造神经网络(Artificial Neural Network)和神经形态计算具有重要的现实意义。值得指出的是,传统神经形态系统通常采用冯·诺

依曼结构结合神经网络算法及其优化来实现,其并行运算能力有限,且运行时的能耗较高。采用传统数字电路方法通常需要将多个基本电子元件连接才能获得单一突触,因此神经形态系统的设计面临着一定挑战^[34]。

在神经形态器件领域,目前研究较多的人造突触器件主要有两类。一类是两端阻变忆阻器(Memristor)、相变存储器(Phase Change Memory)及原子开关(Atomic Switch)等。这类阻变器件有着不同于普通电阻的非线性电学特性,其阻值会随着流经的电荷量而发生改变。近年来,国内外一些研究团队巧妙地利用这一特性实现了其在人造突触中的应用^[35-40]。例如,2010年,美国密西根大学卢伟教授带领的研究团队^[41]研制了一种硅基忆阻器,并介绍了其在人造突触方面的应用,如图4所示。他们设计了一个富Ag硅层和欠Ag硅层的双层结构,利用外加偏压下Ag的扩散实现忆阻器电阻的调控,并以此为基础模仿了生物刺激时间依赖可塑性(STDP)。日本学者^[35]则设计了一种Ag/Ag₂S/Pt忆阻器,他们在顶电极与Ag₂S绝缘层间构造了一个纳米间隙层去模仿神经突触。在Ag底电极上施加正偏压时,Ag颗粒逐渐填充在该间隙层,从而导致电阻的变化,该变化过程即表示了突触器件从短时程突触塑性向长时程突触塑性的转变。

另一类研究较多的是基于场效应晶体管(FET)的三段突触器件,它在突触仿生电子学方面有着独特优势,器件间的互联更加灵活,其输入操作和读取操作可以同步进行,突触权重也可以方便地通过栅电极刺激加以调节,并可以设置多栅结构来实现树突(Dendrite Synapse)功能。近期,有关FET的人造突触器件应用不断报道,新的突触响应功能也在FET结构上实现,显示了其在人造突触器件应用中的极大潜力。这些研究包括:金纳米颗粒有机存储晶体管(NOMFETs)^[42,43]、铁电场效应晶体管^[44]、电解质调控型晶体管^[45-48]等。如,法国学者Alibart F等人^[42,43]设计了一种基于电荷存储效应的仿生突触晶体管——金纳米颗粒有机存储晶体管(NOMFETs),如图5所示。他们首先在热氧化SiO₂栅介质表面生长一层金纳米颗粒膜,然后在上面包覆一层并五苯作为导电沟道层,从而得到一个底栅型薄膜晶体管,其中,金纳米颗粒作为电荷存储的单元,这一包覆结构使得该器件存在记忆效应。研究人员在该器件上模仿了突触的易化和抑制功能,并进一步模仿了生物突触的STDP行为。日本松下公司的研究人员^[44]研制了一种铁电场效应晶体管,他们采用Pb(Zr, Ti)O₃作为铁电栅介质研制了ZnO场效应晶体管。在外电场的作用下,Pb(Zr, Ti)O₃薄膜的铁电极化效应导致了ZnO沟道电导率的变化。他们通过调节栅脉冲高度实现了对沟道电导率的有效调控,并进一步模仿了STDP行为。

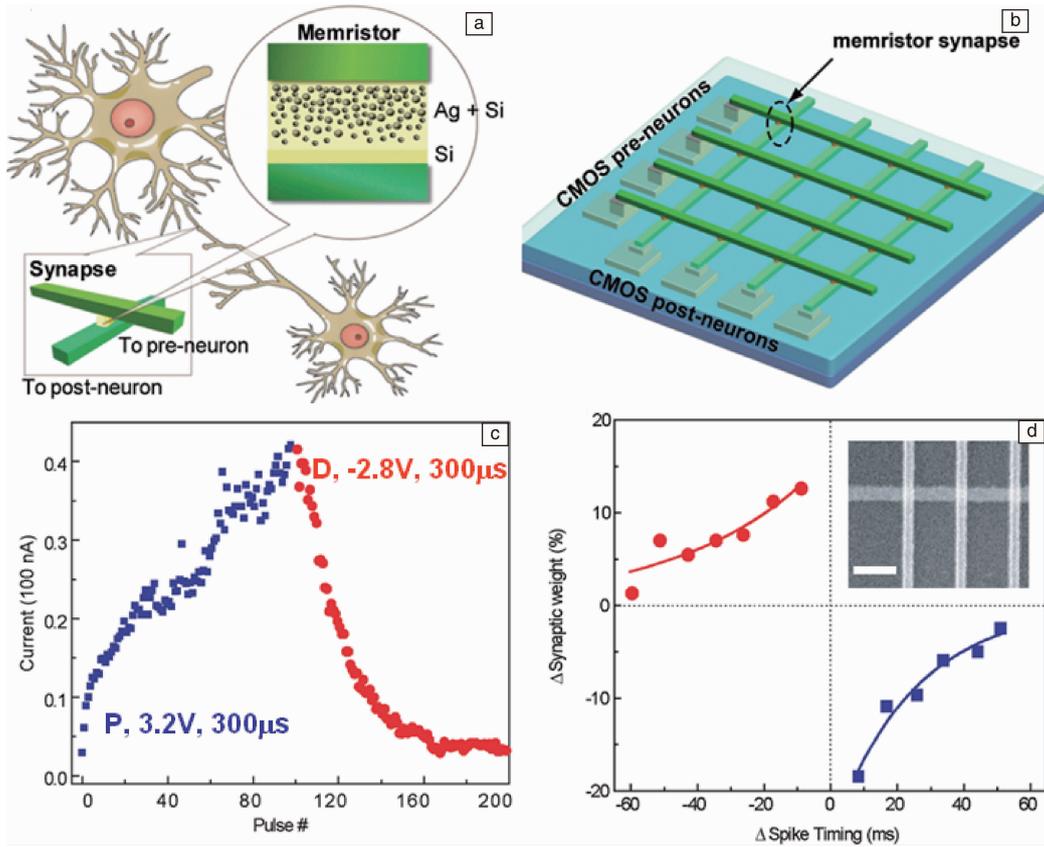


图 4 硅基阻变忆阻器作为人造突触器件的结构示意图 (a)，研制的忆阻器突触阵列示意图 (b)，在多个增强脉冲或抑制脉冲作用下的忆阻器电流变化图 (c)，STDP 学习规则测试结果 (d) [41]

Fig. 4 Schematic diagram of Si-based memristor as an artificial synapse (a); Schematic diagram of memristor synapse arrays connected to CMOS neurons (b); Memristor synapse current triggered with potential pulses and depression pulses (c); Measured STDP on memristor synapse (d) [41]

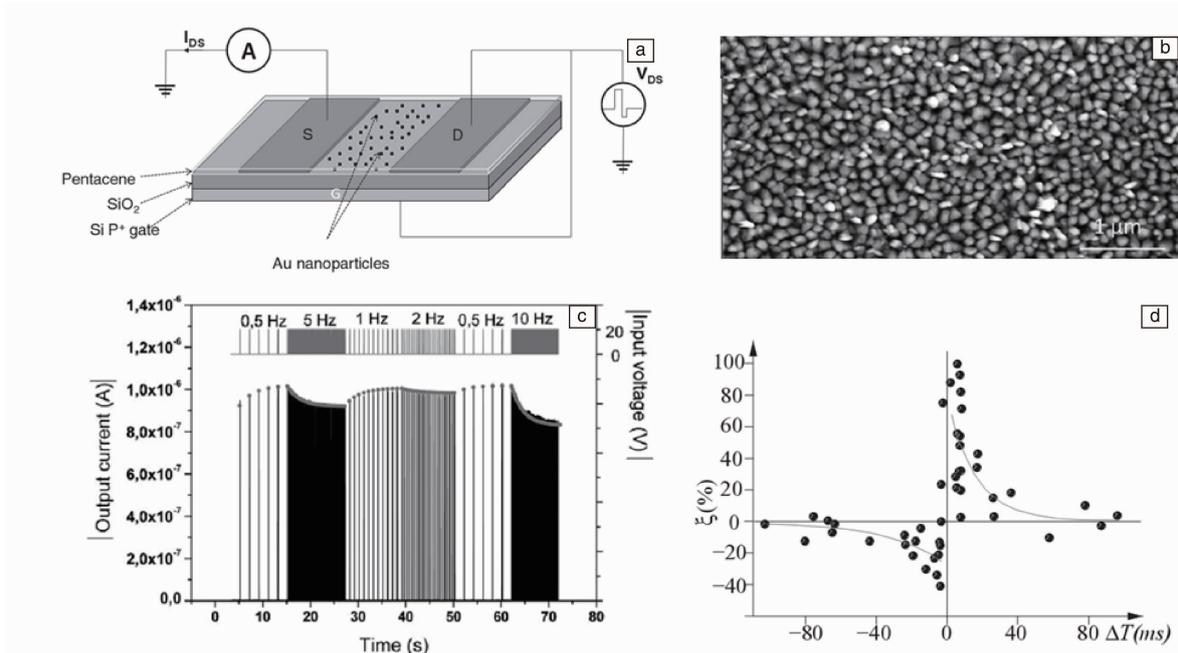


图 5 具有金纳米颗粒电荷存储结构的突触晶体管结构示意图(a)，金纳米颗粒膜的表面 AFM 测试结果(b)，在不同刺激频率下的易化和抑制响应(c)，STDP 测试结果(d) [42,43]

Fig. 5 Schematic diagram of nanoparticle organic memory field-effect transistor (NOMFET) based synaptic transistor (a); AFM image of Au nanogranular film (b); Response of NOMFET pulses at different frequencies demonstrating facilitation and depression (c); Measured STDP on NOMFET(d) [42,43]

可以看出,随着近年来新材料研究的深入以及新原理器件的涌现,人们在单一器件上实现了多种类型的生物突触响应功能,从而为神经形态系统的设计提供了新的思路。目前,国际上有关人造突触器件的研究才刚刚起步,最新研究成果不断涌现,正在成为神经形态领域的一个重要分支,将为今后人工智能(Artificial Intelligence)的发展注入新的活力。

4 固态氧化物双电层薄膜晶体管及其人造突触应用

4.1 室温固态质子导体(Solid-State Protonic Conductor)

固态质子导体(Solid-State Protonic Conductor)作为一种重要的功能材料,在燃料电池^[49]、化学传感器^[50]等方面有着重要的应用价值。对多孔氧化物薄膜而言,由于其比表面积较大,在大气环境下多孔表面将吸附大量水分子,从而在该薄膜中存在大量羟基,在外电场的作用下,这类薄膜呈现了一定的质子导电特性,其孔状结构及表面化学结构是影响质子导电特性的主要因素。Shen H 等人^[51]制备了介孔 Al_2O_3 薄膜,在相对湿度为 90% 的大气环境下,该薄膜呈现了高达 $4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 室温质子电导率。通过氯元素掺杂,进一步提高了介孔 Al_2O_3 的质子电导率^[52]。Zhang H L 等人^[28]采用三甲基铝(TMA)和 O_2 作为反应气体,在 100°C 温度下通过 PECVD 工艺制备了多孔 Al_2O_3 纳米颗粒膜,该颗粒膜在 30% 空气湿度下的质子电导率高达 $\sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。他们也在 ITO 玻璃衬底上通过磁控溅射技术沉积了 WO_3 薄膜^[53],在 60% 空气湿度下的质子电导率为 $\sim 1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Matsushita H 等人^[54]采用溶胶-凝胶技术制备了 P_2O_5 - SiO_2 复合质子导体膜,他们在 50°C 的温度下测试了薄膜的质子电导率,随着空气湿度的增加,电导率随之增加,当湿度为 90% 时,电导率增加到 $\sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。Wu G D 等人^[26]采用溶液法生长了厚度为 $\sim 3.5 \mu\text{m}$ 的 LTA 分子筛膜,在 50% 空气湿度下的质子电导率为 $\sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。Zhu L Q 等人^[27]采用混合有 PH_3 (5%) 的 SiH_4 和 O_2 作为反应气体,在室温条件下通过 PECVD 工艺沉积了 720 nm 厚的磷掺杂 SiO_2 纳米颗粒膜。在外电场的作用下,薄膜中产生了可移动的质子(H^+),这些质子将沿外电场方向在羟基之间跳跃前进,表现为质子导电特性,在 70% 空气湿度下的质子电导率高达 $5.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,而文献报道指出真空条件下的多孔 SiO_2 的质子电导率仅为 $\sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ ^[55,56]。除了这类多孔氧化物薄膜,在一些有机薄膜材料中由于羧基和羟基的存在,也呈现了较高的质子导电特性。如,海藻酸钠是一类多糖,它由两种富含羟基和羧基的单体

组成。Liu Y H 等人^[57]采用溶液法在玻璃衬底上制备了海藻酸钠薄膜,其室温质子电导率高达 $\sim 5.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、双电层电容达 $2 \mu\text{F/cm}^2$ 。壳聚糖是另一类生物多糖,通过醋酸质子化处理后,制备的壳聚糖薄膜也表现了极强的室温质子导电特性,质子电导率高达 $1.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ^[58]。

4.2 氧化物双电层薄膜晶体管(EDL TFTs)

上文所述室温质子导体的一个重要特性就是在外电场作用下的界面双电层(EDL)效应,由于极强的 EDL 耦合作用,采用这类质子导体电解质作为栅介质,可以制作一些具有低工作电压的场效应晶体管。Jiang J 等人^[25]采用室温 PECVD 工艺沉积了介孔 SiO_2 薄膜,薄膜的 EDL 电容高达 $1 \mu\text{F/cm}^2$ 以上,以此作为栅介质,研制了底栅型 InGaZnO EDL TFTs,器件具有优异的电学性能,其工作电压 $< 1 \text{ V}$ 、亚阈值摆幅为 $\sim 110 \text{ mV/decade}$ 、开关比 $> 1 \times 10^6$ 、场效应电子迁移率达 $28.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。Wu G D 等人^[59]在多孔 SiO_2 薄膜上制备了具有不同沟道厚度的氧化物 TFTs,随着沟道厚度的增加,器件的亚阈值斜率逐渐从 $\sim 88 \text{ mV/decade}$ 增加到 $\sim 130 \text{ mV/decade}$ 、迁移率由 $\sim 3.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 逐渐增加到 $\sim 40.8 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$,同时器件的阈值电压也发生负向漂移,由 $\sim 0.47 \text{ V}$ 变化为 $\sim -0.35 \text{ V}$ 。在氧化物 TFTs 研究领域中,实现对器件阈值电压的调控有着重要意义,一般可以通过改变沟道厚度、调控沟道元素(或氧空位)浓度、采用双层沟道等手段实现,并可通过采用双栅结构优化器件性能。而在双栅氧化物 TFTs 中,通常采用顶栅结构和底栅结构相结合的方式来实现对沟道导电性的调控。Jiang J 等人^[60]在导电玻璃衬底上沉积了 SiO_2 纳米颗粒膜,然后进一步获得了具有双共平面栅结构的 ITO EDL TFT,器件的工作模式可以通过一个共平面栅偏压的施加有效调控。当偏压由 -2 V 增加到 3 V 时,器件的阈值电压由 $\sim 0.8 \text{ V}$ 负向漂移至 $\sim -0.6 \text{ V}$,从而实现了器件工作模式由增强型到耗尽型的转变。

在传统氧化物 TFTs 中,由于受传统栅介质静电调控原理的限制,通常需要采用垂直耦合的器件结构。而室温质子导体膜具有较高的室温质子电导率,在外电场的作用下,这类质子导体膜中的质子可以发生长程迁移并可呈现出长程质子调控行为,因此采用质子导体膜作为栅介质可以克服传统氧化物 TFTs 垂直耦合结构的限制。上文指出, SiO_2 纳米颗粒膜具有较高的室温质子电导率(超过 10^{-4} S/cm),当采用侧向金属/ SiO_2 /金属(MIM)三明治电容结构时,同样呈现了极强的界面 EDL 效应,EDL 电容高达 $1 \mu\text{F/cm}^2$ 以上,如图 6a 所示^[61]。因此采用该纳米颗粒膜作为栅介质,可以设计具有侧向耦合结构的氧化物 TFTs,如图 6b 所示。图 6c 和 6d 所示分别为侧向耦合 InZnO EDL TFTs 的输出特性曲线和转移特性曲

线, 器件的开关比高达 2.8×10^6 、亚阈值摆幅仅为 100 mV/decade 、场效应电子迁移率为 $9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。Zhu L Q 等人^[62]进一步设计了具有多侧栅结构的 InZnO EDL TFTs, 可以对各个侧栅电极上输入的信号进行加权运算, 实现对器件沟道导电性的有效调控。对多栅协同调控下的晶体管性能进行测试, 发现晶体管的各项电学参数随

着侧栅电极数量的增加而改善。Liu Y H 等人^[63]采用溶液法结合醋酸质子化效应在玻璃衬底上制作了 $\sim 100 \mu\text{m}$ 厚的壳聚糖薄膜, 然后实现了壳聚糖厚膜的成功剥离, 他们进一步在剥离的壳聚糖厚膜上制作了具有自支撑结构的柔性侧向耦合性 InZnO EDL TFTs, 晶体管的电子迁移率为 $13.6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。

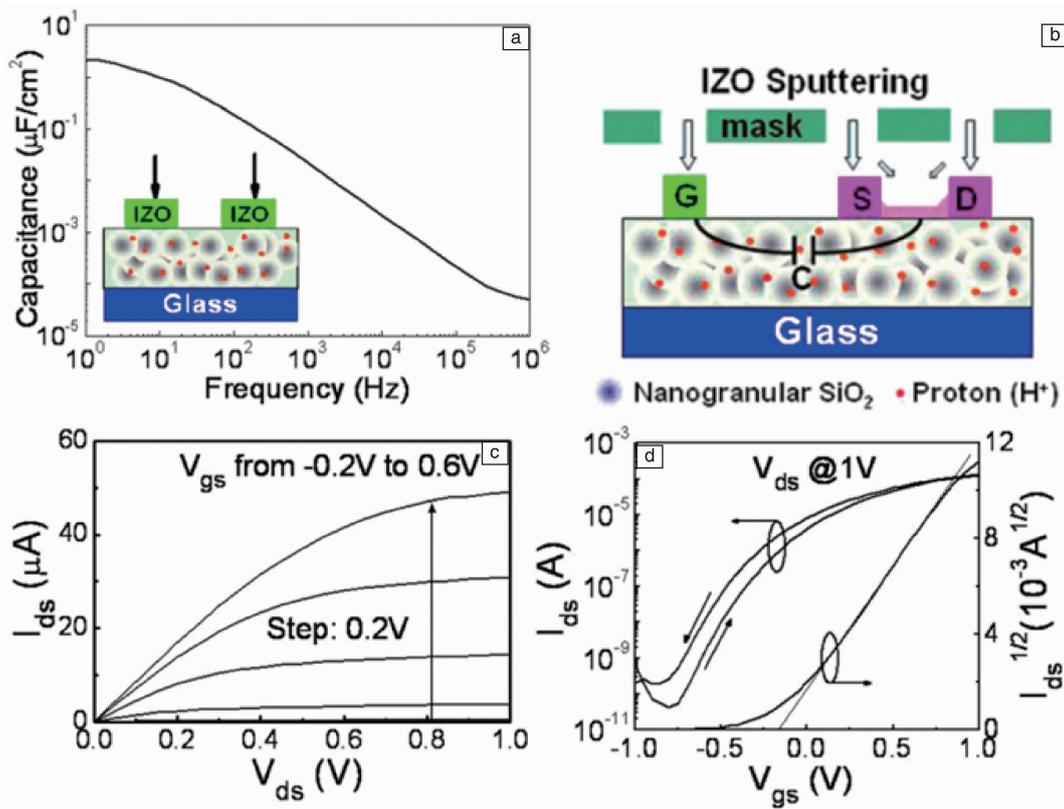


图 6 侧向金属/SiO₂/金属 (MIM) 电容结构的电容-频率 (C - F) 关系曲线 (a); 侧向耦合 InZnO EDL TFT 制作工艺示意图 (b); 侧向耦合 InZnO EDL TFT 的输出特性曲线 (c) 和转移特性曲线 (d)^[61]

Fig. 6 Capacitance versus frequency for lateral metal/SiO₂/metal (MIM) capacitor (a); Schematic diagram of self-assembled laterally gated InZnO EDL TFT (b); Output curve (c) and transfer curve (d) of the laterally gated InZnO EDL TFT^[61]

4.3 氧化物神经元薄膜晶体管 (Neuron TFTs 或 vTFTs)

2004 年, Leong M 等人^[2]提出了基于 SOI 的双栅 (DG)、三栅 (TG) 晶体管, 从而通过增加栅电极的电容耦合效应来改善对沟道导电能力的调控。近年来, 人们也提出了一些具有多栅结构的晶体管, 通过多栅输入的调控作用拓宽了晶体管的功能。这类多栅晶体管在化学及生物传感、像素显示驱动以及逻辑电路应用等方面具有极佳的应用前景和研究价值^[64-67]。早在 20 世纪 90 年代初, 国外学者提出并研制了神经元 MOS 场效应晶体管 (neuron-MOS 或 νMOS)^[68], 这种晶体管拥有一个浮栅 (Floating Gate) 和多个输入控制栅, 该器件可以对多个输入信号进行加权运算, 当得到的加权和超过一定阈值时, 才能将晶体管开启, 由于这种器件的结构及工作方式非

常类似于人工神经元模型, 故被发明者命名为“神经元晶体管”。值得指出的是, 这种求和过程是通过电容耦合效应实现, 操作时的功耗极低。鉴于神经元晶体管在结构和操作方式上的特征及独特优势, 从其发明以来器件结构被不断优化并被广泛用于集成电路和新型传感器的设计。

EDL 固态电解质具有极强的静电调控能力, 将 EDL 效应与 νTFTs 结构有机结合, 有望获得低工作电压的 νTFTs 。Zhu L Q 等人^[27]在导电玻璃衬底制备了具有双共平面栅结构的 InZnO νTFTs , 如图 7a 所示为器件的转移特性曲线, 在转移特性曲线上找到了 4 个逻辑输出态: “00”、“01”、“10”、“11”, 并定义输入 0 V 为输入高态而定义输入 -2 V 为输入低态, 从而在该氧化物 νTFTs 上

实现了逻辑“与”操作,如图 7b 所示。氧化物 vTFTs 也可以在低成本纸张电子学方面得到应用。Dou W 等人^[69]采用壳聚糖薄膜作为栅介质在纸张衬底上制作了具有双共平面栅结构的 ITO vTFTs。通过在第二个共平面栅电极上施加固定偏压,实现了对器件阈值电压的有效调控,当

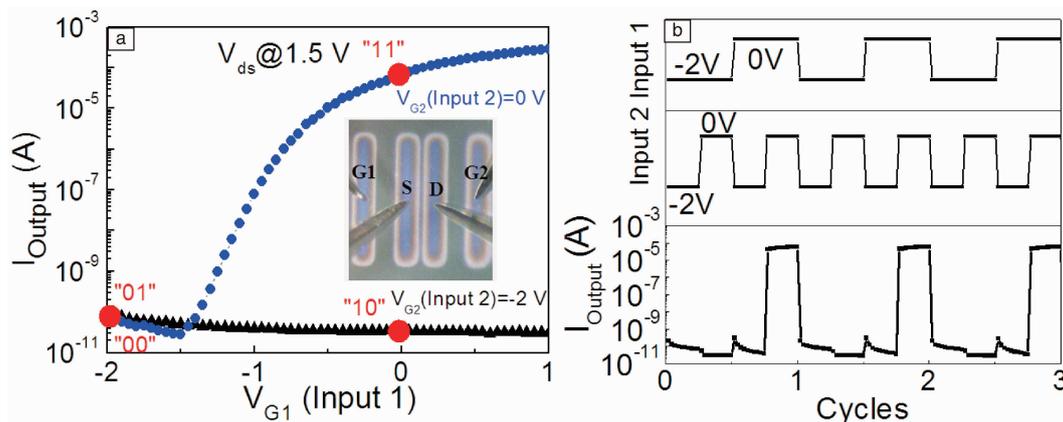


图 7 双共平面栅 InZnO vTFTs 的转移特性曲线(a); 器件的逻辑“与”操作测试结果(b)^[27]

Fig. 7 Transfer curve of the dual in-plane-gate InZnO vTFTs (a); “AND” logic of the dual in-plane-gate InZnO vTFTs (b)^[27]

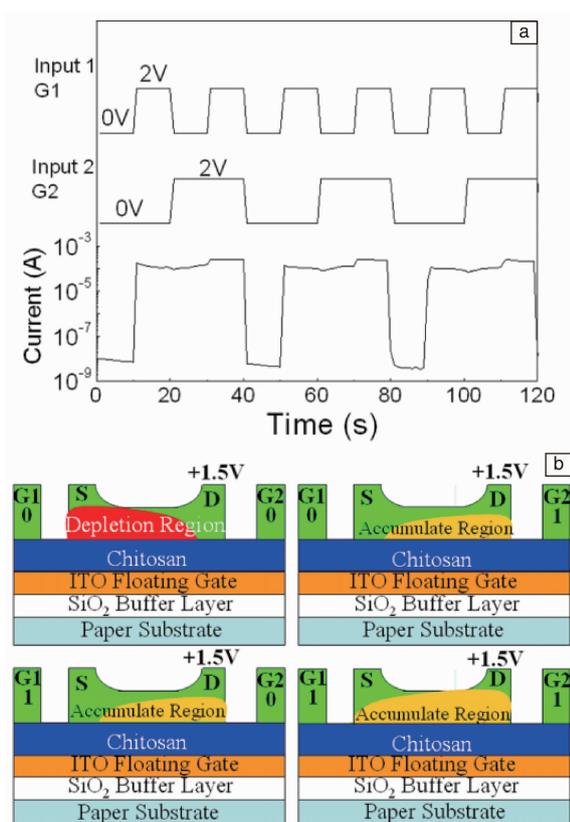


图 8 双共平面栅 ITO vTFTs 逻辑“或”操作测试结果(a); 在 4 个输出态条件下沟道中载流子浓度分布示意图(b)^[69]

Fig. 8 “OR” logic of the dual in-plane gate ITO vTFTs (a); Schematic diagrams of carrier densities for device under four logic states (b)^[69]

施加的固定偏压为负时,器件的阈值电压向正向漂移,反之则向负向漂移。进一步通过沟道厚度的调节,在器件上实现了逻辑“与”和逻辑“或”操作。图 8a 所示为器件的逻辑“或”操作测试结果,图 8b 所示为器件在 4 个输出态条件下沟道中载流子浓度分布示意图。

4.4 氧化物双电层薄膜晶体管的瞬态响应(Transient Response)特性及其人造突触应用

氧化物 EDL TFTs 具有独特的瞬态响应(Transient Response)行为。Liu N 等人^[70]制作了侧向耦合型氧化物 EDL TFTs,他们在源/漏电极上施加恒定偏压 0.2 V,而在栅极上施加 1 V 或 -1 V 的电压脉冲,脉冲宽度为 10 ms,从而在沟道上检测到了沟道电流的瞬态变化,当撤掉栅极电压脉冲后,瞬态电流随时间逐渐回到起始值,如图 9 所示。他们采用拉伸指数函数对电流的弛豫行为进行分析,得到电流遵循式(1)的关系式^[36,71]:

$$I_{ds} = (I_0 - I_{\infty}) \cdot \exp\left[-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^{\beta}\right] + I_{\infty} \quad (1)$$

通过对瞬态响应电流的分析,获得了瞬态电流变化的特征时间常数(τ),约为 20 ms,经过多次(1 V, 10 ms)或(-1 V, 10 ms)电压脉冲的刺激,特征时间常数保持恒定,从而说明晶体管在该测试条件下的性能稳定性。生物突触具有的一个重要特性是信息的时空耦合(Spatio-temporal Coupling)行为,特别是之前的刺激信号对后续的突触响应造成影响。在传统氧化物 TFTs 中,器件的电学响应行为通常与之前施加的刺激信号无关,表明器件不存在时间耦合特性。在氧化物 EDL TFTs 中,由于离子弛豫效应的存在,器件具有瞬态响应特性,表明其短程塑性(Short-Term Plasticity)行为,这也是 EDL TFTs 作为人造突触器件应用的重要原理之一。

场效应晶体管是三端器件,在人造突触应用中,其输入操作和读取操作可以同步进行,并且突触权重也可

以方便地通过栅极刺激加以调节。有意思的是，采用场效应晶体管作为突触器件，还可以根据需要设置多栅结构，从而在单一器件上实现树突(Dendrite Synapse)功能。质子导体具有极强的长程离子调控效应，因此在多侧栅氧化物 TFT 及人造突触中具有潜在应用价值。Zhu L Q 等人^[72]设计和制作了具有多侧栅结构的 InZnO EDL TFTs 阵列，实现了器件的多栅调控，如图 10a 所示。如图 10b 所示，在栅极上施加一个脉冲电压，可以在沟道上检测

到瞬态电流响应，该瞬态电流响应与生物突触中的兴奋性突触后电流(EPSC)行为类似^[73]。在生物突触计算和信号处理过程中，短程突触塑性(Short Term Synaptic Plasticity)扮演了一个重要的角色，作为重要的短程突触塑性表现形式，双脉冲异化(Paired Pulse Facilitation, PPF)过程是生物突触响应的基本原理^[74]。作者将两个相同的正向电压脉冲连续施加到突触前端(栅电极)，在沟道上施加恒定偏压时可以观察到两个连续的瞬态电流响应，第

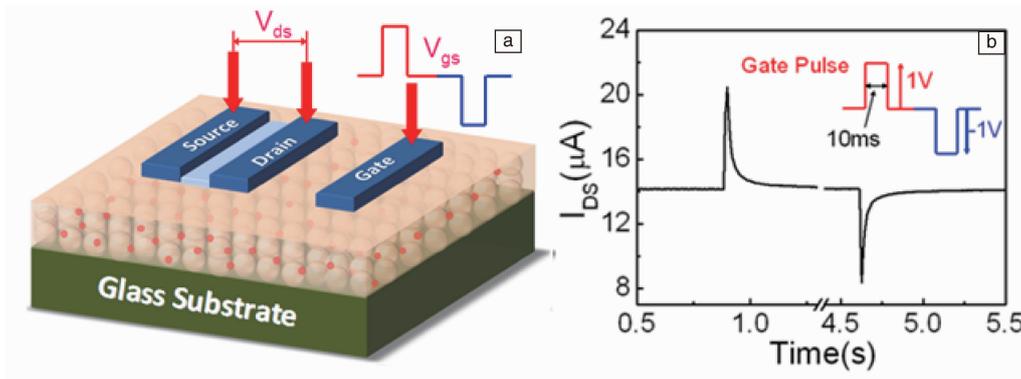


图 9 侧向耦合 InZnO EDL TFT 结构及瞬态测试方案示意图(a)；测试得到的器件瞬态响应特性(b)^[70]
 Fig. 9 Schematic diagram for laterally gated InZnO EDL TFT and the method to obtain the transient properties (a)；
 Transient properties for the InZnO EDL TFT (b)^[70]

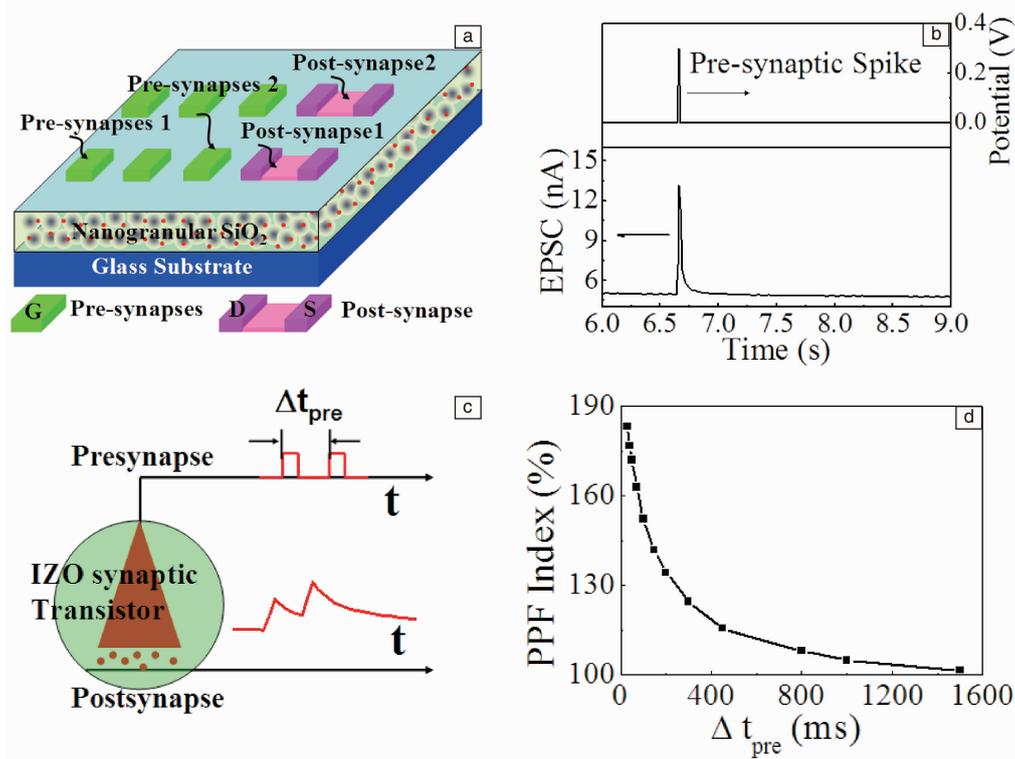


图 10 多侧栅结构 InZnO EDL TFTs 及突触阵列示意图(a)；兴奋性突触后电流(EPSC)测试结果(b)；EDL TFTs 上实现 PPF 功能的测试方案示意图(c)；PPF Index 随两个脉冲间距时间的变化规律曲线(d)^[72]

Fig. 10 Schematic diagram of multigate InZnO EDL TFTs and synapse arrays (a)；EPSC behavior of the artificial synapse (b)；Schematic diagram for obtaining PPF behavior on the artificial synapse (c)；PPF index as a function of spike interval time (d)^[72]

二个瞬态电流 (A_2) 高于第一个瞬态电流 (A_1), 两者的比值为双脉冲易化因子 (PPF Index = $100\% \times A_2/A_1$)。如图 10c 所示为 EDL TFTs 上实现 PPF 功能的测试方案示意图, 随着脉冲间距的增加, PPF Index 逐渐减小, 并降低到 100% (如图 10(d) 所示), 这一行为与生物突触中的 PPF 过程类似。在神经系统中, 突触结构由于短程突触抑制或异化效应将呈现为动态滤波特性, 短程突触抑制

效应将引起突触结构的低通滤波 (Low-Pass Filtering) 特性, 而短程突触增强效应将引起突触结构的高通滤波 (High-Pass Filtering) 特性^[75]。如图 11 所示, 将不同频率的突触前端刺激施加到突触晶体管的栅极上, 随着前端刺激频率的增加, 突触晶体管的 EPSC 响应电流逐渐增加 (即电流增益 A_{10}/A_1 增加), 从而呈现了高通滤波的特性。

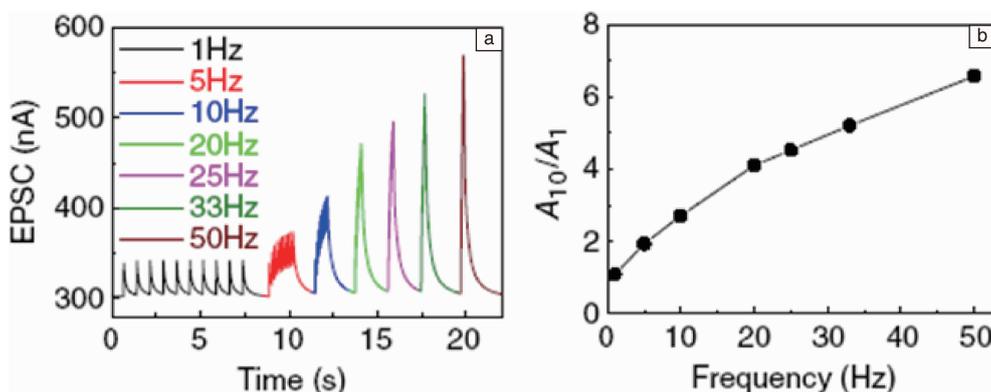


图 11 不同频率栅电压刺激后 InZnO EDL TFT 的 EPSC 响应测试结果(a); EPSC 电流增益 (A_{10}/A_1) 随栅电压刺激频率的变化曲线(b)^[72]

Fig. 11 EPSC response of InZnO EDL TFT triggered by spikes with different frequencies (a); EPSC gain (A_{10}/A_1) as a function of spike frequencies (b)^[72]

在生物神经系统中, 一个神经元可以与成百上千个前端神经元发生连接并且从这些前端神经元上接收突触输入信息并进行加权运算, 然后产生兴奋性或抑制性神经元响应, 因此一个神经元就是一个整合器, 这一整合行为在信息处理和人类认知行为中扮演了重要角色^[31]。来自不同前端神经元的时空相关刺激将引起后端神经元的响应并建立时空动态逻辑行为。将两个具有一定时间间隔的栅脉冲电压 (0.5 V、20 ms 及 1 V、20 ms) 分别施加到两个侧栅电极上, 在源漏电极上施加恒定电压 0.5 V 检测器件的瞬态电流响应, 并将一个突触前端 (Pre-synapse) 上施加的突触刺激结束的时间定义为时间零点, 则在沟道上检测到的瞬态电流响应能够反映两个脉冲电压的时空关系, 从而实现了器件的时空信息整合 (Spatio-temporal Integration) 功能, 如图 12 所示^[72]。在神经元对多个输入进行突触整合时, 所产生的整合响应与各个输入响应的算术和之间存在一定差异, 当整合响应高于算术和时, 表现为超线性整合 (Superlinear Integration) 行为, 而当整合响应低于算术和时, 表现为亚线性整合 (Sublinear Integration) 行为^[76-78]。在多栅 InZnO EDL TFT 中, 将其中两个侧栅电极作为突触前端, 可以输入前突触刺激, 则在作为突触后端 (Post-synapse) 的沟道上可以检测到两个输入信号叠加后产生的信号, 如图 13 所示^[62]。当测试得到的突触后电流高于分别施加输入信号产生的突触

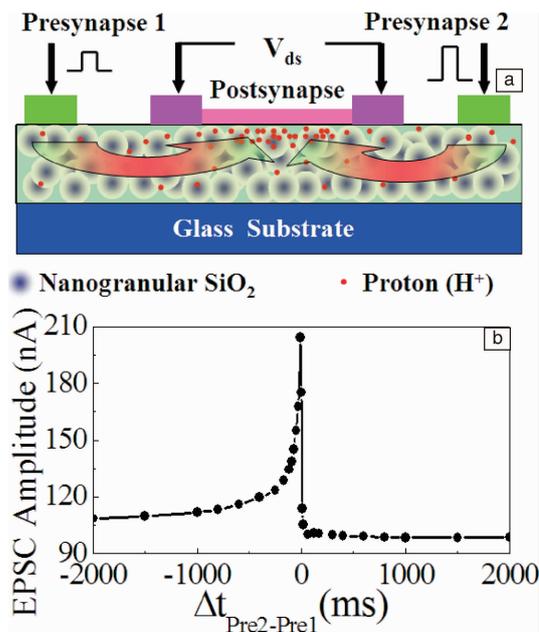


图 12 侧向耦合双栅 InZnO EDL TFT 上实现时空信息整合的测试方案示意图(a); 时空信息整合的测试结果(b)^[72]

Fig. 12 Schematic diagram to obtain spatiotemporal integration on the dual-lateral gate InZnO EDL TFT (a); Measured spatiotemporal integration behavior (b)^[72]

后电流的算术和时, 即表示获得了超线性整合; 而当测

试得到的突触后电流低于分别施加输入信号产生的突触后电流的算术和时, 即表示获得了亚线性整合。作者通

过调控端偏压的施加, 实现了超线性与亚线性突触整合功能间的切换, 如图 13c 所示。

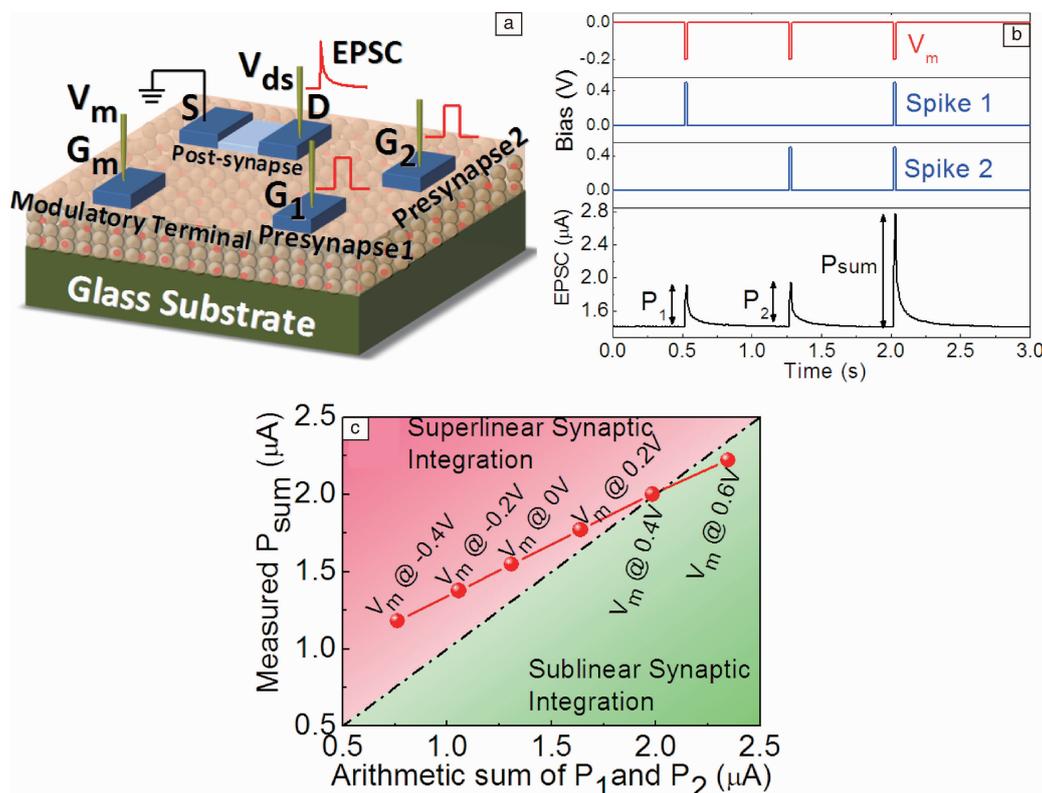


图 13 多侧栅 InZnO EDL TFT 突触整合测试方案示意图 (a); 多栅脉冲刺激下的 EPSC 响应 (b); 侧栅调控端施加不同偏压时突触器件超线性整合与亚线性整合之间的切换 (c) [62]

Fig. 13 Schematic diagram to realize synaptic integration on the multigate InZnO EDL TFTs (a); EPSCs response triggered by multi-gate spikes (b); Superlinear synaptic integration and sublinear synaptic integration with different bias at modulatory terminal (c) [62]

5 结 语

类脑神经形态工程近年来正在成为信息领域的一个研究热点, 将成为今后人工智能发展的有力补充和增长点, 促进微电子技术的发展。传统神经形态系统通常需要采用冯·诺依曼结构结合人工神经网络算法及其优化才能实现, 其并行运算能力有限, 而且通常需要将多个基本电子元件连接才能完成单一的生物突触响应功能, 因此神经形态系统的优化设计面临了一定挑战。人脑中有 $\sim 10^{11}$ 个神经元和 $\sim 10^{15}$ 个突触连接, 突触结构是神经元间发生信息传递的关键部位, 是人脑认知行为的基本单元, 得益于超大量的并行突触计算, 人脑的计算模式非常可靠, 因此研制人造突触器件对于神经形态工程而言具有重要的意义。目前, 国际上有关人造突触器件的研究才刚刚起步, 特别是随着新材料及新原理器件的涌现, 有关单一器件上实现了生物突触功能的最新研究成果不断报道, 为神经形态器件和系统的设计提供了新的思路。可以看出, 类脑神经形态器件方面的研究正在成

为人工智能领域的一个重要分支, 将为今后人工智能的发展注入新的活力。

在神经形态器件领域, 研究较多的人造突触器件主要有两类, 包括两端阻变器件和三端晶体管器件。两端阻变器件在多层三维集成和微型化方面有一定的优势; 而对于三端晶体管而言, 器件间的互联更加丰富, 突触权重也可以方便地通过栅极刺激加以调节, 并可以根据需要设置多栅结构来拓展人造突触和人造神经元功能, 有着极大潜力。离子导体电解质具有独特的离子/电子界面耦合特性, 其在静电调控器件中有着独特的应用价值, 为揭示凝聚态物质的新规律提供了新的研究途径, 并且由于独特的界面离子耦合特性及相关的界面电化学过程, 其在人造突触器件和神经形态系统方面有着极强的应用前景。

参考文献 References

- [1] He G, Zhu L Q, Sun Z Q, et al. *Prog Mater Sci*[J], 2011 (56): 475-572.

- [2] Leong M, Doris B, Kedzierski J, et al. *Science* [J], 2004 (306): 2057–2060.
- [3] Brattain W H, Garrett C G B. *Phys Rev*[J], 1954 (94): 750.
- [4] White H S, Kittleson G P, Wrighton M S. *J Am Chem Soc* [J], 1984 (106): 5375–5377.
- [5] Tardella A, Chazalviel J N. *Phys Rev B*[J], 1985 (32): 2439–2448.
- [6] Benisty H, Chazalviel J N. *Phys Rev B* [J], 1990 (41): 12568–12581.
- [7] Kim S H, Hong K, Xie W, et al. *Adv Mater* [J], 2013 (25): 1822–1846.
- [8] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, et al. *Nat Nanotechnology*[J], 2011 (6): 408–412.
- [9] Cho J H, Lee J, Xia Y, et al. *Nat Mater*[J], 2008 (7): 900–906.
- [10] Herlogsson L, Crispin X, Tierney S, et al. *Adv Mater*[J], 2011 (23): 4684–4689.
- [11] Yuan H T, Shimotani H, Tsukazaki A, et al. *J Am Chem Soc*[J], 2010 (132) 6672–6678.
- [12] Guo L Q, Wan C J, Zhu L Q, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2013 (103): 113503–1–113503–5.
- [13] Panzer M J, Frisbie C D. *J Am Chem Soc*[J], 2005 (127): 6960–6961.
- [14] Shimotani H, Asanuma H, Tsukazaki A, et al. *Appl Phys Lett*[J], 2007 (91): 082106–1–082106–3.
- [15] Takeya J, Yamada K, Hara K, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2006 (88): 112102–1–112102–3.
- [16] Said E, Crispin X, Herlogsson L, et al. *Appl Phys Lett*[J], 2006 (89): 143507–1–143507–3.
- [17] Larsson O, Said E, Berggren M, et al. *Adv Funct Mater*[J], 2009 (19): 3334–3341.
- [18] Lee J, Panzer M J, He Y Y. *J Am Chem Soc*[J], 2007 (129): 4532–4533.
- [19] Ge C, Jin K J, Gu L, et al. *Adv Mater Inter* [J], 2015 (2): 1500407–1–1500407–6.
- [20] Lan L F, Xu R X, Peng J B, et al. *Jpn J Appl Phys*[J], 2009 (48): 080206–1–080206–3.
- [21] Li B, Noda Y, Hu L G, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2012 (100): 163304–1–163304–4.
- [22] Pal B N, Dhar N M, See K C, et al. *Nat Mater*[J], 2009 (8): 898–903.
- [23] Tsuchiya T, Terabe K, Aono M. *Appl Phys Lett*[J], 2013 (103): 073110–1–073110–4.
- [24] Tsuchiya T, Ochi M, Higuchi T, et al. *ACS Appl Mater Inter* [J], 2015 (7): 12254–12260.
- [25] Jiang J, Wan Q, Sun J, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2009 (95): 152114–1–152114–3.
- [26] Wu G D, Zhang H L, Zhou J M, et al. *J Mater Chem C*[J], 2013 (1): 5669–5674.
- [27] Zhu L Q, Sun J, Wu G D, et al. *Nanoscale*[J], 2013 (5): 1980–1985.
- [28] Zhang H L, Guo L Q, Wan Q. *J Mater Chem C*[J], 2013 (1): 2781–2786.
- [29] Drachman D A. *Neurology*[J], 2005 (64): 2004–2005.
- [30] Voglis G, Tavernarakis N. *EMBO Reports*[J] 2006 (7): 1104–1110.
- [31] Calabrese B, Wilson M S, Halpain S. *Physiology*[J], 2006 (21): 38–47.
- [32] Bi G Q, Poo M M. *J Neurosci*[J], 1998 (2): 10464–10472.
- [33] Zucker R S, Regehr W G. *Annu Rev Physiol*[J], 2002 (64): 355–405.
- [34] Indiveri G, Chicca E, Douglas R. *IEEE Trans Neural Netw* [J], 2006 (17): 211.
- [35] Ohno T, Hasegawa T, Tsuruoka T, et al. *Nat Mater* [J], 2011 (10): 591–595.
- [36] Wang Z Q, Xu H Y, Li X H, et al. *Adv Funct Mater*[J], 2012 (22): 2759–2765.
- [37] Yu S M, Gao B, Fang Z, et al. *Adv Mater*[J], 2013 (25): 1774–1779.
- [38] Li Y, Zhong Y P, Zhang J J, et al. *Sci Rep*[J], 2014 (4): 4906–1–4906–7.
- [39] Kim S, Du C, Sheridan P, et al. *Nano Lett*[J], 2015 (15): 2203–2211.
- [40] Tan Z H, Yang R, Terabe K. *Adv Mater*[J], 2016 (28): 377–384.
- [41] Jo S H, Chang T, Ebong I, et al. *Nano Lett*[J], 2010 (10): 1297–1301.
- [42] Alibart F, Pleutin S, Guerin D. *Adv Funct Mater*[J], 2010 (20): 330–337.
- [43] Alibart F, Pleutin S, Bichler O. *Adv Funct Mater*[J], 2012 (22): 609–616.
- [44] Nishitani Y, Kaneko Y, Ueda U, et al. *J Appl Phys*[J], 2012 (111): 124108–1–124108–6.
- [45] Lai Q X, Zhang L, Li Z Y, et al. *Adv Mater*[J], 2010 (22): 2448–2453.
- [46] Shi J, Ha S D, Zhou Y, et al. *Nat Commu*[J], 2013 (4): 2676–1–2676–9.
- [47] Gkoupidenis P, Schaefer N, Garlan B, et al. *Adv Mater*[J], 2015 (27): 7176–7180.
- [48] Xu W T, Min S Y, Hwang H, et al. *Sci Adv*[J], 2016 (2): e1501326–1–e1501326–7.
- [49] Tripathi B P, Shahi V K. *Prog Polym Sci*[J], 2011 (36): 945–979.
- [50] Fukatsu N, Kurita N. *Ionics*[J], 2007 (13): 183–194.
- [51] Shen H, Maekawa H, Kawamura J, et al. *Solid State Ion*[J], 2006 (177): 2403–2406.
- [52] Shen H, Maekawa H, Wang L, et al. *Electrochem Solid–State Lett* [J], 2009 (12): B18–B21.
- [53] Zhang H L, Wan Q, Wan C J, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2013 (102): 052905–1–052905–4.
- [54] Matsushita H, Nagao R, Nogami M, et al. *J Sol–Gel Sci Tech*[J], 2000 (19): 559–562.
- [55] Yue W, Xu X, Su Z, et al. *J Mater Sci*[J], 2012 (47): 2146

- 2154.
- [56] Nogami M, Nagao R, Wong C, et al. *J Phys Chem B*[J], 1999 (103): 9468-9472.
- [57] Liu Y H, Zhu L Q, Shi Y, et al. *Appl Phys Lett*[J], 2014 (104): 133504-1-133504-4.
- [58] Chao J Y, Zhu L Q, Xiao H, et al. *J Appl Phys*[J], 2015 (118): 235301-1-235301-5.
- [59] Wu G D, Zhou J M, Zhang H L, et al. *IEEE Electron Device Lett* [J], 2012 (33): 1720-1722.
- [60] Jiang J, Sun J, Zhu L Q, et al. *Appl Phys Lett*[J], 2011 (99): 113504-1-113504-3.
- [61] Zhu L Q, Chao J Y, Xiao H. *Appl Phys Lett* [J], 2014 (105): 243508-1-243508-4.
- [62] Zhu L Q, Xiao H, Liu Y H, et al. *Appl Phys Lett*[J], 2015 (107): 143502-1-143502-5.
- [63] Liu Y H, Zhu L Q, Feng P, et al. *Adv Mater*[J], 2015 (27): 5599-5604.
- [64] Tai Y H, Chou L S, Chiu H L, et al. *IEEE Electron Device Lett*[J], 2012 (33): 393-395.
- [65] Spijkman M, Smits E C P, Cillessen J F M, et al. *Appl Phys Lett* [J], 2011 (98): 043502-1-043502-3.
- [66] Park C H, Lee K H, Oh M S, et al. *IEEE Electron Device Lett*[J], 2009 (30): 30-32.
- [67] Spijkman M J, Myny K, Smits E C P, et al. *Adv Mater*[J], 2011 (23): 3231-3242.
- [68] Shibata T, Ohmi T. *IEEE Trans on Electron Devices*[J], 1992 (39): 1444-1454.
- [69] Dou W, Zhu L Q, Jiang J, et al. *Appl Phys Lett*[J], 2013 (102): 093509-1-093509-4.
- [70] Liu N, Zhu L Q, Xiao H, et al. *ACS Appl Mater Inter*[J], 2015 (7): 6205-6210.
- [71] Kakalios J, Street R A, Jackson W B. *Phys Rev Lett* [J], 1987 (59): 1037-1040.
- [72] Zhu L Q, Wan C J, Guo L Q. *Nat Commun*[J], 2014 (5): 3158-1-3158-7.
- [73] Smith A J, Owens S, Forsythe I D. *J Physiol*[J], 2000 (529): 681-698.
- [74] Atluri P P, Regehr W G. *J Neurosci*[J], 1996 (16): 5661-5671.
- [75] Abbott I L F, Regehr W G. *Nature*[J] 2004 (431): 796-803.
- [76] Polsky A, Mel B W, J Schiller. *Nat Neurosci*[J], 2004 (7): 621-627.
- [77] Losonczy A, Magee J C. *Neuron*[J], 2006 (50): 291-307.
- [78] Gasparini S, Magee J C. *J Neurosci*[J], 2006 (26): 2088-2100.

(编辑 惠 琼)

青年园地



特约撰稿人段德芳

段德芳: 吉林大学副教授, 2011 年获吉林大学凝聚态物理博士学位。在高压下富氢超导材料的计算机模拟、高能密度材料的理论设计、卤化物的高压结构及性质方面进行了卓有成效的研究工作, 取得了一些有国际影响力的学术成果, 发表论文 80 余篇。特别是 2014 年在“传统高温超导体”的研



特约撰稿人黄高山

究中取得了重大突破, 首次理论预测高压下新型硫化物 H_3S 晶体的立方相在 200 万大气压下的超导临界温度达到 200 K, 后被多个高压原位实验证实, 创造了高温超导新纪录, *Nature*、*Science*、*Phys Today* 等国际期刊均对该结果进行了亮点评述, *Science* 称“为实现室温超导前进了一大步”。



特约撰稿人竺立强

黄高山: 复旦大学材料科学系副研究员。本科及研究生就读于南京大学物理学系, 其间于 2002 年本科毕业获物理学(微电子)专业理学学士学位, 于 2007 年获凝聚态物理专业理学博士学位。2006 年在香港城市大学任研究助理, 2007~2009 年, 在德国莱布尼兹固态与材料研究所(IFW Dresden)任客

座科学家。2009 年加入新加坡科技研究局材料研究与工程研究院(IMRE), 2010 年加入复旦大学材料科学系。2012 年获上海市浦江人才称号, 2015 年获复旦大学卓学人才称号。长期从事新型微纳材料及结构的制备和特性研究, 已发表 SCI 学术论文 100 余篇, H 因子为 26。

竺立强: 中科院宁波材料所研究员, 博士生导师, “中科院青促会会员”、“浙江省杰出青年科学基金”、“浙江省 151 人才”。主要从事功

能薄膜界面物理及新原理器件应用等方面的工作。2007 年博士毕业于中科院合肥研究院固体所, 2007~2008 年, 在法国原子能委员会萨克莱辐射材料研究所(CEA-Saclay)从事博士后研究, 2008~2010 年, 在日本东京大学担任日本学术振兴会(JSPS)研究员, 2010 年加入宁波材料所。在 *Nature Communications*、*Progress in Materials Science*、*Advanced Materials Science*、*Applied Physics Letters*、*IEEE Electron Device Letters* 等期刊上发表 SCI 论文 80 多篇, 参与编写英文专著一部(章节, WILEY 出版社), 授权国家发明专利 9 项, 部分成果获得省级科学技术奖二等奖。