

# 界面效应调制忆阻器研究进展\*

贾林楠 黄安平<sup>†</sup> 郑晓虎 肖志松 王玫

(北京航空航天大学物理系, 北京 100191)

(2012年4月12日收到; 2012年5月22日收到修改稿)

忆阻器因其优异的非易失存储特性, 且具有结构简单、存储速度快、能耗低、集成度高等优势, 在新型电子器件研究领域引起了广泛关注. 本文从忆阻器结构出发, 对忆阻器主要材料、机理等进行了综述, 介绍了忆阻器在电子电路及人工智能等领域的研究进展, 重点讨论了界面效应对忆阻行为及性能改善等方面的重要作用, 提出了界面纳米点嵌入结构对优化忆阻性能的显著效果, 并分析了忆阻器可能的发展趋势.

**关键词:** 忆阻器, 忆阻机理, 界面效应, 非易失存储

**PACS:** 73.40.Rw

## 1 引言

忆阻器(memristor)是蔡少棠在研究了电荷、电流、电压和磁通量之间的关系后, 于1971年首先提出的<sup>[1]</sup>, 并从理论上指出忆阻器是继电阻、电容、电感后第四种被动电路元件, 它代表着电荷与磁通量之间的关系. 直到2008年, 惠普公司Williams研究组证实了忆阻器的真实存在<sup>[2]</sup>. 相比于普通电阻器, 忆阻器的最大区别在于独特的电阻记忆特性. 众所周知, 传统意义的电阻器其阻值由材料本身性质决定, 在特定外界条件下通常为定值; 而忆阻器的电阻值主要由外加电压大小、极性以及时长决定, 即与流经它的电荷量有关, 并且在撤去外电场后忆阻器仍能保持其电阻值. 这种非线性记忆特性主要源于忆阻器特殊的导电机理——带电空位或离子导电, 而非电子导电. 可以用数学

式(1)定义由电荷量控制的忆阻器<sup>[1]</sup>:

$$M(q(t)) = d\varphi/dt = v(t)/i(t), \quad (1)$$

其中 $M$ 代表忆阻值, 是忆阻器的特征参数. 满足上述公式的忆阻器件只是一种理想状态, 实际器件的忆阻行为更为复杂. 为了进一步全面理解忆阻器的特征, 更普适的忆阻器概念——忆阻器系统被提出<sup>[3]</sup>, 即输入输出特征满足李萨茹曲线的器件都可以在理论上归入忆阻系统实现忆阻效应. 值得注意的是, 忆阻器的李萨茹曲线具有特殊的频率响应特征, 即曲线的非线性特性随激励频率的增加而逐渐趋于线性, 并最终退化为电阻系统, 如图1(a)所示. 因此, 特定的激励频率是实现忆阻效应的关键, 且忆阻器特殊的磁滞效应也主要与上述特性有关. 此外, 根据上述原理还可实现其他记忆器件, 如忆容器(输入输出量分别为电荷和电压)以及忆感器(输入输出量分别为电流和电感), 它们都具有与众不同的记忆特性.

\* 国家自然科学基金(批准号: 51172009, 51172013, 11074020)、教育部新世纪优秀人才计划(批准号: NCET-08-0029)和高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放课题基金(批准号: KL201209SIC)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: aphuang@buaa.edu.cn

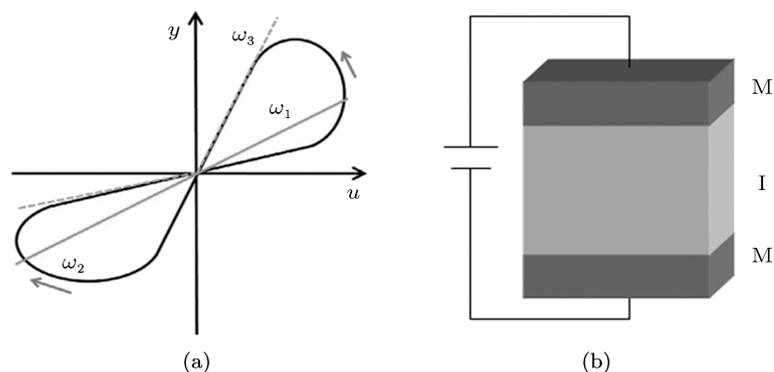


图1 忆阻器输入输出特征曲线及结构示意图 (a) 忆阻器输入输出特征曲线随激励频率变化示意图 ( $w_1 > w_2 > w_3$ )<sup>[4]</sup>; (b) MIM 忆阻器结构示意图

目前, 实现忆阻效应的器件主要为电阻开关“金属/绝缘体/金属”结构 (metal/insulator/metal, 简记为 MIM 结构), 如图 1(b) 所示, 其中 M 为电极, I 代表相应的忆阻材料. 这与电容器结构类似, 主要区别在于忆阻器结构两端的上下电极通常特性不同, 是一种不对称的二端结构器件. 相比传统的互补金属氧化物半导体 (CMOS) 器件, 忆阻器结构在集成度及尺寸缩小方面具有明显优势. 此外, 忆阻器还具有能耗低、存储速度快等优点, 因此在存储设备领域引起了广泛关注. 惠普公司已经宣布将于 2013 年推出基于忆阻器的非易失性存储器件 RRAM (阻抗存储器). 在数字逻辑电路、模拟计算以及人工智能等领域, 忆阻器、忆容器及忆感器也已成为研究的热点之一. 通过设计薄膜忆阻器结构<sup>[2]</sup>、忆阻器模拟电路<sup>[5-7]</sup>等途径, 记忆器件在模拟神经突触功能、可编程逻辑电路以及实现算法操作等的应用研究已广泛开展, 并取得了一系列成果. 这意味着以忆阻器为代表的新型记忆器件具有广阔的应用前景.

## 2 忆阻器特性及忆阻机理研究现状

### 2.1 忆阻器特性

与 CMOS 器件的四端结构不同, 忆阻器是一种简单的两端器件, 在纳米电子器件领域发展潜力巨大. 更为重要的是, 忆阻器具备传统电子器件线性开关特性的同时, 还具有非线性记忆特征, 这使得忆阻器能够实现其他电子器件无法完成的独特功能.

#### 2.1.1 忆阻器的线性开关特性

作为未来非易失性存储器件 RRAM 的主要元件, 忆阻器首先具有优异的非易失特性, 其记忆时间 (retention time) 至少在十年以上, 优于目前应用的其他非易失性器件 (如闪存等)<sup>[8]</sup>. 其次, 忆阻器具有优异的抗疲劳 (endurance) 特性, 已经证实可达  $10^{10}$  以上<sup>[9]</sup>, 与目前动态随机存储器相当<sup>[10]</sup>, 未来可以提高至  $10^{16}$  以上<sup>[8]</sup>. 再次, 忆阻器还具有极快的开关速度, 开关时间在 10 ns 以下<sup>[9]</sup>, 这对于未来计算机领域高速缓存的发展具有重要的推动作用. 与 CMOS 器件相比, 忆阻器另一个重要优势是其能耗低, 单位能耗值在 1 pJ/bit 以下<sup>[8]</sup>, 而 CMOS 器件目前的能耗总体在 10 pJ/bit 以上<sup>[11]</sup>. 此外, 忆阻器易于实现多态存储以及与 CMOS 器件兼容等优点, 对其未来发展应用也具有重要意义.

#### 2.1.2 忆阻器的非线性特征

忆阻器的最重要特征是其记忆效应, 对于双极型忆阻器, 根据内在记忆功能的不同可以分为“数字 (digital)”型和“模拟 (analog)”型两类<sup>[12]</sup>. 相比前者突变的电阻态, 后者的阻态变化是一种渐变过程, 如果用逻辑状态“0”代表高阻态, 状态“1”代表低阻态, 那么其记忆不仅包括简单的“0”和“1”, 还包括从“0”到“1”之间所有的“灰色”状态. 这使得“模拟 (analog)”型忆阻器在实现传统数据存储的同时, 具备了模拟神经突触的功能, 在实际应用中, 特别是人工智能领域具有巨大的吸引力.

忆阻器这种独特的非线性特点主要由其导电机理所决定. 通常, 对于纳米尺寸的薄膜器件 (如 10 nm), 即使施加极小的电压也能产生大的电场 (如  $10^6 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 其结果将导致迅速且显著

的能量势垒降低, 这可能实现离子迁移与扩散的非线性特征<sup>[13]</sup>. 根据该原理, 可以利用电场控制下纳米薄膜材料中带电离子(如氧空位)的非线性迁移运动实现忆阻器记忆功能. 惠普公司设计的TiO<sub>2</sub>多层纳米膜结构忆阻器就是基于上述机理<sup>[2]</sup>. 值得注意的是, 外部参数(如激励频率)对非线性效应的实现至关重要, 因此在实际记忆效应的实现中应注意各项参数的合理控制.

## 2.2 忆阻机理研究现状

目前, 已经针对多种电阻开关材料, 如TiO<sub>2</sub><sup>[2,14]</sup>、TaO<sub>x</sub><sup>[9]</sup>、NiO<sup>[15]</sup>以及HfO<sub>2</sub><sup>[16]</sup>等金属氧化物, 非晶硅<sup>[17]</sup>、SiO<sub>2</sub><sup>[18]</sup>等硅基材料, 以及Ag<sub>2</sub>S<sup>[19]</sup>、Cu<sub>2</sub>S<sup>[20]</sup>、SrTiO<sub>3</sub><sup>[21]</sup>、Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub><sup>[22]</sup>等开展了大量包括忆阻器结构与机理的研究工作. 其中, 忆阻机理一直是研究的重点之一, 主要包括导电通道机理、相变机理以及界面势垒变化机理等.

### 2.2.1 导电通道忆阻机理

虽然对于忆阻器机理的研究仍存争议, 但基于导电通道形成与阻断实现开关效应目前已被广泛接受, 特别是对于金属氧化物忆阻器而言. 而且, 对于采用不同电极材料的忆阻结构, 导电通道在形成

方面存在差异. 电极为惰性材料时(如Pt, W, TiN等), 导电通道通常由氧空位组成, 氧空位在外电场驱动下的迁移运动是导电通道形成与阻断的主要原因<sup>[14,23]</sup>. 图2所示为采用Pt电极的TiO<sub>2</sub>MIM结构器件忆阻机理示意图. 然而氧空位导电通道只是一种抽象说法, 最近的研究指出, 氧空位沿电场方向的迁移实际上是通过基体材料氧化还原反应生成缺氧化合物的过程, 如TiO<sub>2</sub>中的Magneli相Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>(主要为Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)<sup>[24]</sup>以及Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中富Ta氧化物<sup>[25]</sup>等, 并且借助原子力显微镜及X射线光谱学等技术已经证实这种缺氧化合物的产生只是一种局部特征<sup>[14,25]</sup>, 也即导电通道是在局部区域形成的.

对于活泼金属电极(如Cu, Ag, Ni等)忆阻器而言, 开关机理与惰性电极忆阻器类似, 区别在于导电通道的成分主要由该活泼金属电极决定, 这是由于此时导电通道的形成是电场作用下渗入氧化物介质层的电极金属离子经氧化还原反应生成相应金属粒子的结果<sup>[17,26]</sup>. 值得注意的是, 对于上述两种忆阻器而言, 虽然导电通道的具体成分存在差异, 但其形成过程都是由某一电极起始向对应的电极延伸, 且根据开关机理起始电极界面往往具有高的离子浓度(氧空位或金属离子), 则开关过程实际主要发生于终止电极处.

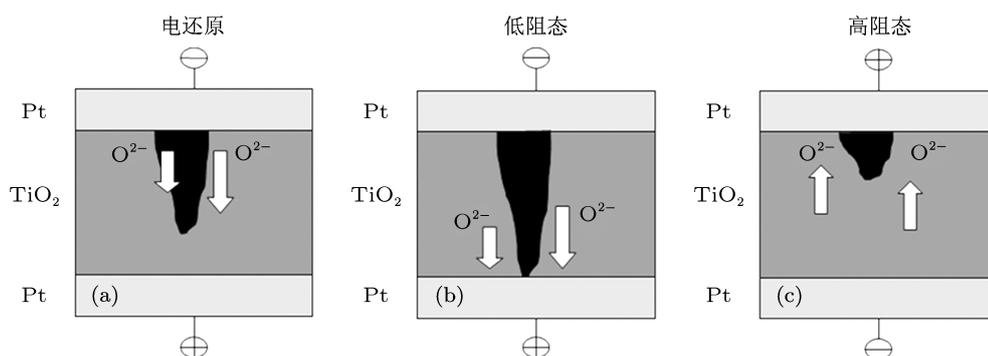


图2 Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt结构器件忆阻机理示意图 (a) 电还原过程; (b) 低阻态; (c) 高阻态

### 2.2.2 相变忆阻机理

对于同一种氧化物材料, 不同外界条件下通常具有特定的相结构, 包括晶体、非晶体等. 就晶体而言, 不同温度下的同种材料在结构方面也存在差异, 如金红石构型VO<sub>2</sub>具有两种稳定的晶体结

构——四方晶体及单斜晶体, HfO<sub>2</sub>随温度的升高也会发生从高温晶体相向低温晶体相的转变. 而晶体类型和结构的不同在很大程度上决定了材料的宏观特性, 特别是其电学性能. 如与非晶结构相比, 晶体相往往因存在较多的晶体缺陷(如晶界、空位等)而具有更好的导电性能, VO<sub>2</sub>不同相结构之间

的导电性差异在 2—5 数量级之间. 因此, 根据上述原理, 利用相变前后材料晶体类型及结构的变化也可实现对其电阻状态的改变, 这已经得到实验的证实. Driscoll 等<sup>[27]</sup>设计 VO<sub>2</sub> 薄膜忆阻器件, 其工作机理可以用相变原理进行解释: 电场的持续作用会引发局部热效应, 进而导致 VO<sub>2</sub> 发生绝缘体-金属相转变 (insulator metal transition, 简记为 IMT 转变), 转变的结果是 VO<sub>2</sub> 导电性能的提高, 即发生由高阻态向低阻态的过渡, 而器件记忆特性的实现主要与冷却后相变的热迟滞效应有关. 此外研究表明, 通过调节界面应力应变能够实现对相变温度的调节, 如掺杂 W, Mo 等都可以有效降低 IMT 转变温度<sup>[28]</sup>, 这对于改善相变机理忆阻器件的性能具有积极意义.

### 2.2.3 界面势垒变化忆阻机理

众所周知, 金属与半导体接触时界面处会形成相应的势垒, 该势垒控制了电流的传导和电容特性<sup>[29]</sup>, 其控制作用主要通过调节势垒变化实现. 就导电性而言, 界面势垒的高度及宽度等在很大程度上决定了电子的导电机理, 进而影响界面的接触电阻. 且已经证实, 势垒高度的调节可以通过控制半导体表面薄层的掺杂实现<sup>[29,30]</sup>, 这对于研究金属/氧化物/金属 MIM 型忆阻器结构开关机理具有重要的指导作用. 目前, 氧空位缺陷在忆阻器效应实现中的重要作用已经得到广泛认同, 其在电场作用下的迁移是导致器件电阻变化的主要原因. 对于该作用过程, 利用上述界面势垒理论也能得到相应解释: 一种观点认为氧空位的迁移运动导致界面处肖特基势垒高度降低, 并有向欧姆接触转化的趋势, 降低了接触电阻<sup>[31]</sup>. 另一种观点则将氧空位迁移对于界面势垒的影响解释为界面处增多的空位缺陷导致势垒窄化, 进而引发电子隧穿导电的发生<sup>[21,32]</sup>, 如图 3 所示.

除上述三种机理外, 电子自旋极化机理<sup>[33]</sup>、电子势阱机理<sup>[34]</sup>以及 Pool-Frenkel 电子发射<sup>[33]</sup>

等忆阻机理也被广泛研究. 然而, 实际忆阻器件的工作机理通常包含多种, 如导电通道形成与阻断机制常常伴随有相变的发生<sup>[24,25]</sup>, 界面势垒机理的导电过程与电子势阱、电子发射等有关<sup>[21]</sup>. 因此, 对于忆阻效应的研究应综合考虑不同机制的相互作用, 这样才能更加深入全面地理解忆阻器工作机理.

## 3 界面效应对忆阻器特性的影响

通过上述分析可知, 不论对于哪种忆阻机理, 电极/忆阻层界面在忆阻器实现开关效应过程中都发挥有重要作用. 研究表明, 对大多数金属氧化物而言, 实现开关过程的关键是获得足够浓度的氧空位缺陷, 而电极/氧化物界面层是产生氧空位的主要区域. 因此, 合理调控界面氧空位浓度、分布以及迁移运动等对于忆阻效应的实现至关重要.

### 3.1 界面特性对忆阻效应实现的影响

#### 3.1.1 界面反应

研究表明, 对大多数金属氧化物而言, 少量的空位浓度即可使材料电阻发生较大变化, 如 TiO<sub>2</sub> 氧空位含量在 0.05% 以下时, 其导电性仍可成倍提高<sup>[35]</sup>. 尽管在实际工艺中, 制备的金属氧化物薄膜存在一定的固有空位缺陷, 但其浓度并不能满足忆阻效应实现的要求. 因此, 实际器件忆阻层氧空位主要由电极/氧化物区域的界面反应提供<sup>[36,37]</sup>, 且在 MIM 结构忆阻器中, 界面层通常可以发挥储氧层的作用<sup>[37,23]</sup>, 对氧空位迁移进行调控, 如 Ti/HfO<sub>2</sub> 界面反应生成的 TiO<sub>2</sub>, 在外电场作用下该层可以实现接收/储存/释放氧离子, 从而使器件获得更为稳定的开关性能. 目前, 对于界面反应的改善主要通过引入异质结构, 如活泼金属电极、嵌入层 (inserting layer) 等, 达到提高氧空位浓度及调控其迁移运动的目的.

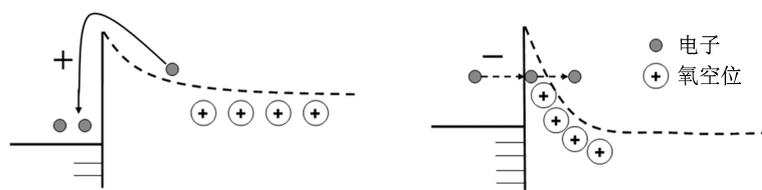


图 3 氧空位迁移对界面势垒宽度的窄化作用<sup>[21]</sup>

### 3.1.2 界面微结构

众所周知,点接触整流器正向及反向  $I-V$  特性通常都较平面型肖特基二极管差,这主要与点接触较多的表面效应有关<sup>[29]</sup>.对忆阻器而言,界面微结构同样具有重要影响作用.研究发现,界面区域的棱角处通常具有较大电流强度及热效应,这严重影响了忆阻器的电还原过程及开关稳定性.且通过对比实验证实,平面结构忆阻器件与棱状界面相比,在抗疲劳特性方面具有较大提高,可达四倍以上<sup>[38]</sup>,这也就是忆阻器多采用平面型 MIM 结构的原因.然而,绝对意义上的平整界面在一定程度上并不利于忆阻效应的实现,特定的界面粗糙度在其中也发挥有重要作用.研究证实粗糙度的大小通常与界面处电场的不均匀性成正比<sup>[39]</sup>,而一定的电场不均匀性实际上有利于忆阻效应的实现,因为导电通道的形成往往是一种局域行为,不均匀界面电场恰恰可以实现对该局域行为的调控.对于界面微结构的优化,引入界面纳米点异质结构是一种有效途径,该工艺在提高氧空位浓度的同时,还可实现对其分布及迁移运动的调制.

### 3.1.3 界面势垒

获得足够强度的电场以驱动氧空位产生与迁移也是实现忆阻效应的关键因素之一.且理想的状态是在较低的电压下实现高电场,界面势垒在这方面发挥有重要作用.研究表明,由于电极/氧化物界面处压降的不同,欧姆接触的开关器件通常可以在较低的偏压下实现开关效应;而对于肖特基接触,势垒的高低决定了界面压降的大小,其压降不能忽略,势垒越高所需的开关电压通常也越大<sup>[40]</sup>.然而,也有研究指出单纯的欧姆接触并不能实现开关过程,界面处肖特基势垒的形成是实现忆阻效应的必要条件之一<sup>[32,36]</sup>.由此可以推断,合适的界面势垒对于获得稳定高效的忆阻效应也具有重要作用.

## 3.2 界面优化对忆阻器性能改善的影响

尽管在大量氧化物薄膜 MIM 结构中都发现了忆阻开关效应,但到目前为止其性能仍未达到忆阻器作为未来非易失性存储器件的要求,如能耗低、抗疲劳性强、稳定性高以及记忆时间长等.因此,改善忆阻器件的性能已经成为当今的研究热点之一.而考虑到界面效应对于忆阻过程的重要作用,通过改善电极/氧化物界面特性成为其中的重要途径和方法,具体工艺过程包括选用合适的电极材

料、在界面处引入嵌入层、纳米点结构以及对介质层掺杂等.

### 3.2.1 电极选择

研究表明,选用合适的金属电极(如亲氧性能更好的 Ta, Al, Ti 等)材料,通过沉积阶段的界面反应即可得到足够的氧空位浓度,进而降低电还原过程所需电场强度甚至消除电还原过程. Yang 等<sup>[9]</sup>将 Pt/TaO<sub>x</sub>/Pt 结构忆阻器的上电极换为金属 Ta,使得器件不需要电还原过程即能实现忆阻效应;将 Au/ZrO<sub>2</sub>/Pt 的下电极换为 Al 同样可以获得无电还原过程忆阻器件,并且得到了更好的开关性能<sup>[40]</sup>.此外,利用特殊电极调节界面势垒高度,进而降低还原电压已得到证实, M/a-Si/p-Si 结构开关器件较 M/a-Si/M 所需还原电压更低,其原因可能是正压时前者形成了反向偏压的肖特基势垒,使忆阻结构在较低的电压下形成高电场<sup>[17]</sup>.

虽然氧空位的迁移是忆阻器开关效应实现的关键,但过高的空位迁移率也会导致开关电流增大等问题,而利用界面层抑制氧空位迁移的可行性已经得到证实,因此合适的电极材料对于开关电流的降低也具有重要作用. Kwak 等<sup>[41]</sup>制备 M/TiO<sub>2</sub>/M 结构忆阻器时,选用 TiN 为电极材料,发现 TiN/TiO<sub>2</sub> 界面处形成 TiO<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> 界面层,该层对氧离子迁移的阻碍作用是器件开关电流降低的主要原因.此外,电极材料的选择也可实现对于忆阻器性能的进一步扩展,如 Sun 等<sup>[42]</sup>发现 Ti/HfO<sub>2</sub>/InP 结构不仅具有忆阻特性还兼有忆容特性,这可能是 HfO<sub>2</sub>/InP 界面的费米能级钉扎效应引发电荷积累所致.

### 3.2.2 嵌入层

研究表明,对 MIM 结构忆阻器引入嵌入层,利用退火工艺驱动嵌入层元素扩散并与基体材料发生氧化还原反应生成相应的氧化物,可以在很大程度上提高界面区域的氧空位浓度,进而优化器件的忆阻开关性能. Lee 等<sup>[43]</sup>在 TiN/HfO<sub>x</sub> 界面处引入 AlCu,并对器件进行了 N<sub>2</sub> 气氛下 500 °C 的后退火处理,退火前后界面的 XTEM 图像如图 4 所示.从中可以看出,经退火处理,AlCu 厚度发生明显变化,这主要与 AlCu 氧化反应生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体积膨胀作用有关,这也从侧面证实了氧空位浓度的增加.经上述处理后该器件抗疲劳特性得到相应改善,可达 10<sup>5</sup> 以上(如图 4(c) 所示).此外,利用 Cr 嵌入氧化物层提高 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 忆阻器件性能的可行性已得到

证实,且相关研究还指出,该器件合适的后退火处理温度在 600 °C 左右<sup>[44]</sup>. 尽管嵌入层结构在一定程度上提高了忆阻层氧空位浓度,但其对氧空位分布及迁移运动的调控作用有限.

利用嵌入层结构实现对开关效应的诱发也已得到证实. 对于不具有电阻开关特性的 Ti/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> 结构器件, Akihito<sup>[32]</sup> 在其上界面处引入半导体性质 Sm<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> 层, 成功制备出具有忆阻开关特性的器件, 其机理主要是由于前者上下电极处均为欧姆接触, 而后者引入嵌入层后在界面处形成了肖特基势垒接触的缘故.

### 3.2.3 界面纳米点

众所周知, 纳米点特殊的形状较平面薄膜结构

具有体表面积大、界面效应明显等特点, 且纳米点表面较多的不饱和键及缺陷, 使其更容易吸附周围原子发生反应. 因此, 将界面嵌入结构设计为纳米点, 不仅可以利用其独特的界面反应大幅度提高氧空位浓度, 还可实现对氧空位分布的调控, 进而有效优化导电通道的形成. 图 5 对比了在界面处引入嵌入层、纳米点对氧空位浓度及分布的影响, 可以看出嵌入层的引入对于氧空位浓度的提高作用明显, 但对其分布影响较小 (如图 5(b)); 而界面纳米点的引入可以在更大程度上提高氧空位浓度, 除此之外更为重要的是其对氧空位分布的调控作用 (如图 5(c)), 进而可以实现对导电通道的形成与阻断的优化作用. 因此, 纳米点在优化界面结构、改善忆阻特性方面具有巨大优势.

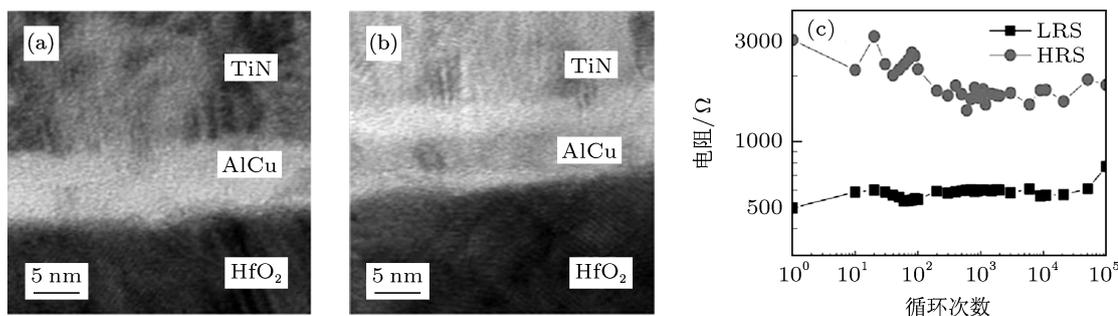


图 4 TiN/AlCu/HfO<sub>x</sub>/TiN 忆阻器退火处理前后 XTEM 图像及抗疲劳特性 (a) 退火前; (b) 退火后; (c) 抗疲劳特性曲线<sup>[43]</sup>

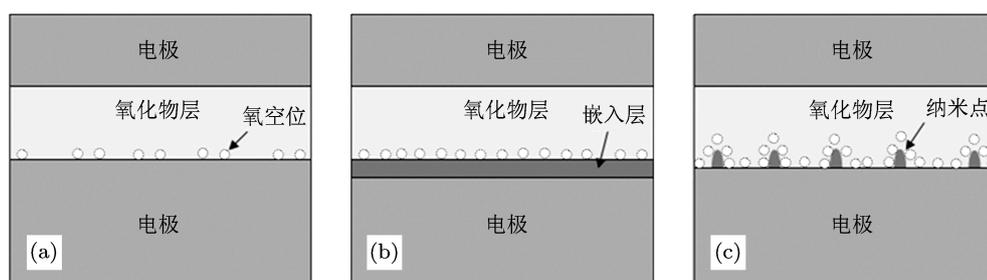


图 5 嵌入层与纳米点对界面氧空位浓度及分布影响示意图 (a) 未经优化的 MIM 结构; (b) 嵌入层 MIM 结构; (c) 纳米点 MIM 结构

上述原理已经得到实验证实. Wu 等<sup>[45]</sup> 在 Ti/ZrO<sub>2</sub>/Pt 结构忆阻器引入 Co 纳米点结构, 对其电阻开关性能进行测试后发现器件所需电还原及开关电压有了明显降低, 这主要由于 Co 纳米点周围形成的高电场使介质层中氧空位的形成更加容易. 并且进一步研究还发现, 开关过程

中导电通道的形成位置主要集中于 Co 纳米点周围, 从而证实了纳米点调控导电通道形成的可行性.

### 3.2.4 掺杂改性

掺杂效应对于提高氧空位浓度及优化忆阻器

件性能也具有重要作用. 首先, 对于足够的氧空位浓度, 可以直接通过对界面区域的掺杂改性获得, 如惠普实验室设计的首个忆阻模型, 其介质层就是由掺杂有氧空位的  $\text{TiO}_{2-x}$  以及未掺杂的  $\text{TiO}_2$  组成 [2]. 此外, 第一原理计算证实, 在  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  忆阻材料中掺杂三价离子可以有效降低氧空位的形成能, 进而促进杂质周围氧空位导电通道的形成 [46,47], 这对于提高忆阻器件界面处氧空位的浓度具有重要作用. Gao 等 [47] 发现, Al 掺杂电阻开关器件与未掺杂器件相比, 所需电还原电压明显降低 (如图 6 所示), 证实了 Al 掺杂对于  $\text{HfO}_2$  忆阻层氧空位浓度的影响作用.

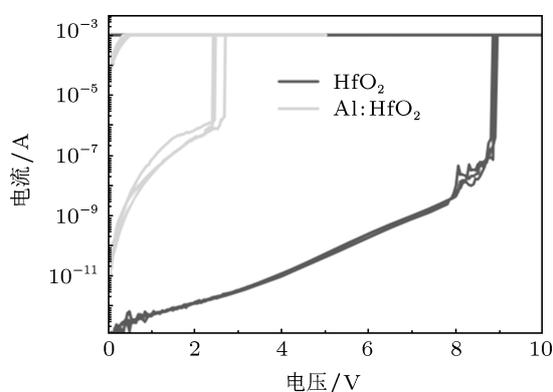


图 6 Al:HfO<sub>2</sub> 与未掺杂 HfO<sub>2</sub> 忆阻器所需电还原电压对比图 [47]

掺杂效应对抑制氧空位迁移率以及稳定导电通道等作用也已得到证实. Lee 等 [48] 通过对器件加一定的补偿电流, 来降低  $\text{SrTiO}_x$  单极电阻开关电流. 他们研究发现, 掺杂受主元素 (如 Co, Mn) 可以有效减小所需的补偿电流, 降低因子在 20 左右, 有利于开关电流的降低, 这主要与受主元素导致的介质薄膜电子浓度降低有关. Zhang 等 [49] 在  $\text{HfO}_2$  中引入 Gd 掺杂, 利用掺杂元素对于界面处氧空位和导电通道形成及消失随机运动的抑制作用, 在很大程度上提高了器件的稳定性.

## 4 忆阻器的潜在应用

不同类型的忆阻器在记忆功能方面存在差异, 如“数字”忆阻器主要用于计算机中的非易失性存储, 而“模拟”忆阻器则兼具存储与神经模拟的功能 [12]. 因此, 对于忆阻器的应用研究也应从多方面着手, 目前主要集中于传统电路以及生物模拟等领域.

### 4.1 忆阻器在传统电路中的应用

众所周知, 数字电路最突出的特点就是其集成度高、体积小以及功耗低等, 而这也恰恰是忆阻器的主要优点之一. 对于逻辑电路, 忆阻器的引入将在很大程度上提高传统器件的性能, 并且可开发出一系列新功能与新用途. 将忆阻器运用于传统的电子电路能够以更简单的方式实现基本的逻辑操作 (如非门、或门、与门) 以及复杂的异或门、多输入与门、或门等 [50], 这对于电路的简化具有重要意义. 对于解决 multi-path maze 问题, 以忆阻器网络 (如图 7(a) 所示) 为主的处理器不仅可以找到所有解决途径, 还可以根据途径的长度对其进行分类整理, 从而有效提高器件解决复杂问题的效率, 其中忆阻器在实现计算操作的同时还具备存储功能, 这是传统的电阻器件所无法比拟的 [51]. 而对于逻辑电路, 忆阻器的引入可以实现高集成度与低功耗的电路设计, 因为单一忆阻器件即可实现传统 CMOS 电路中多个晶体管的功能 [52]. 惠普实验室 Xia 等 [52] 设计了一种  $\text{TiO}_2$  薄膜忆阻器与 CMOS 混合结构芯片 (如图 7(b) 所示), 既实现了类似可编程门阵列的功能, 忆阻器又在其中发挥着定义逻辑门到数字电路数据通道的重要作用.

### 4.2 忆阻器在生物模拟领域的应用

忆阻器具有独特的非线性记忆特性, 其离子迁移机理与突触神经递质的作用原理相似 [53], 这赋予了忆阻器在生物模拟领域的独特优势. 此外, 忆阻器的尺寸减小潜力应用于神经模拟有望实现高集成度的芯片, 达到人类大脑的密度 (约为  $10^{11}$  突触/ $\text{cm}^3$ ) 水平 [50]. 上述优势表明忆阻器在生物模拟及人工智能领域具有巨大的发展潜力.

目前已经证实利用忆阻器类似神经突触的结构与功能, 设计模拟突触功能的忆阻器电路以及相应的人工神经网络系统 (如图 8 所示) 已经可以实现条件反射 [6]、Spike-timing 依赖可塑性、量子计算以及赫布型学习 [50] 等简单功能. 此外, 最新的研究还表明, 忆阻器的记忆损失与生物系统相似, 可以通过调节外部刺激参数实现忆阻器由短记忆向长记忆的转变 [54], 这就预示随着忆阻器技术的不断成熟未来可以实现对于更复杂的人类大脑的功能模拟. 利用实际忆阻器件实现突触模拟也已取得进展. Lu 等 [55] 设计 Ag/Si 忆

阻器并将其应用于 crossbar 电路, 实现了时序依赖可塑性功能; Hasegawa 等 [56] 利用  $\text{Ag}_2\text{S}$  作为忆阻材料, 用电子束光刻的方法制备了具有 crossbar 结构的忆阻器件, 并探讨了其类似人脑的记忆功能, 包括长时记忆和短时记忆; 在模拟简单生物

行为的研究中, Pershin 等 [5] 还利用忆阻器模拟电路设计了相应的电路系统, 成功模拟了变形虫认识图像以及预测事件的能力, 并且提出运用其他记忆器件如忆容器等可以实现更为理想的模拟效果.

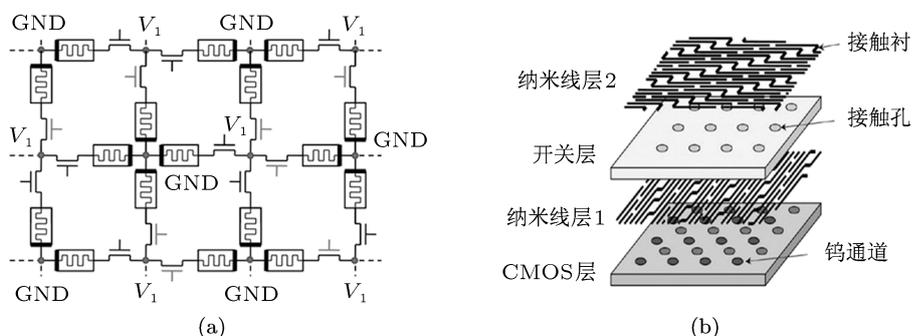


图 7 忆阻器在传统电路中的应用实例 (a) 忆阻器网络处理器, 其中  $V_1$  为外加电压, GND 表示接地端 [51]; (b)  $\text{TiO}_2$  薄膜忆阻器与 CMOS 混合结构芯片, 其中纳米线层 2/开关层/纳米线层 1 组成了相应的忆阻结构 [52]

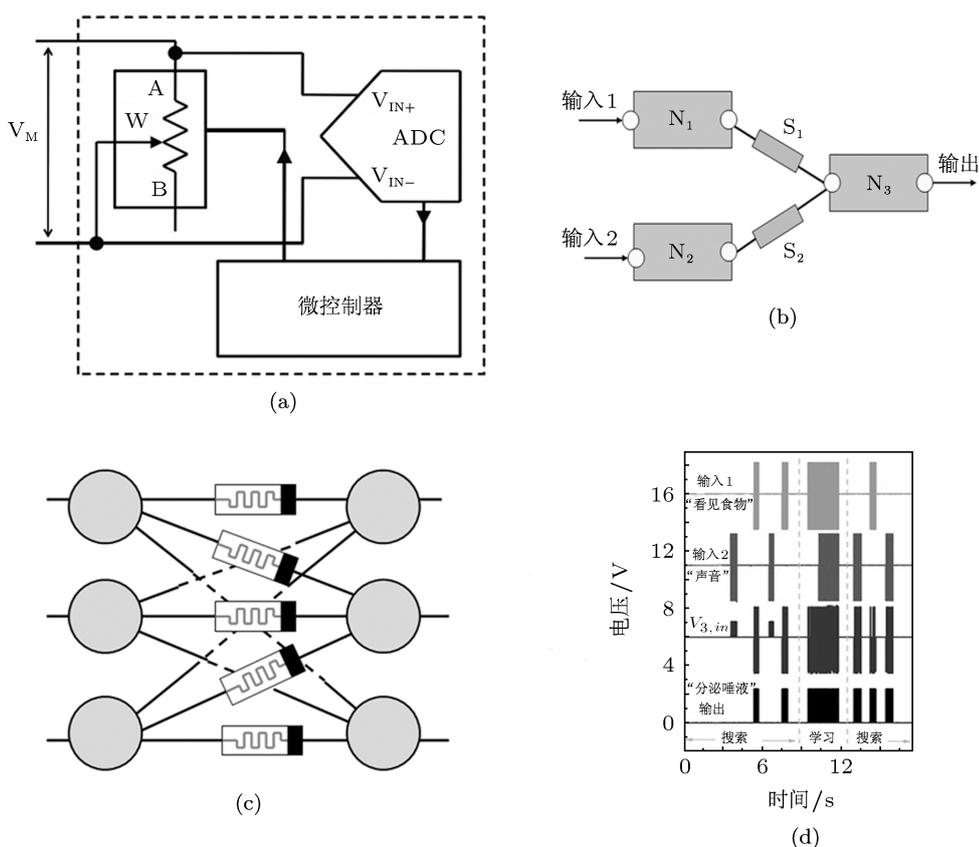


图 8 利用忆阻器实现简单生物模拟示意图 (a) 忆阻器模拟电路示意图, 其中 ADC 为模拟数字转换器, 输入电压由数字电位器和微控制器进行调控 [6]; (b) 人造神经网络示意图, N 代表神经元, S 代表突触 [6]; (c) 以忆阻器模拟突触功能设计的人工神经网络 [4]; (d) 忆阻器人工神经元实现对动物条件反射的模拟 [6]

## 5 总结与展望

本文重点综述了电极/忆阻层界面特性对于忆阻效应的实现及其性能提高的研究进展, 讨论并分析了影响界面特性的主要因素及机制. 通过对界面特性优化主要途径的综合分析, 进一步提出纳米点嵌入结构在提高氧空位浓度, 特别是调控氧空位分布中的重要作用, 并预测该方向应成为未来的研究重点之一.

尽管忆阻器的相关研究已取得重要进展, 但对于忆阻器界面特性的研究仍存在诸多问题, 如研究工作主要集中于界面处氧空位浓度的调控, 在界面势垒调控方面的研究工作存在很大不足; 对于氧空

位浓度的调控仅仅处于探索阶段, 并没有给出针对特定材料氧空位浓度的合适范围; 在界面势垒的研究中没有建立基于忆阻效应的理论模型结构, 对于界面势垒在忆阻器件中的作用机理仍存争议等. 对于未来忆阻器的研究, 应针对相关问题在深入理解忆阻效应本质的基础上, 建立相应的理论模型, 从多方面探索优化忆阻器件性能的途径与方法. 因此, 将器件设计与其在模拟电路以及人工智能等领域的应用相结合应成为未来忆阻器研究的主要趋势之一. 可以预见, 随着研究工作的不断深入, 忆阻器的应用基础研究及产业化发展一定会取得突破, 并将推动相关产业的快速发展.

- [1] Chua L O 1971 *IEEE Trans. Circ. Th.* **18** 507
- [2] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nature* **453** 80
- [3] Chua L O, Kang S M 1976 *Proc. IEEE* **64** 209
- [4] Ventra M D, Pershin Y V 2011 *Mater. Today* **14** 584
- [5] Pershin Y V, Fontaine S L, Ventra M D 2009 *Phys. Rev. E* **80** 021926
- [6] Pershin Y V, Ventra M D 2010 *Neur. Netw.* **23** 881
- [7] Bao B C, Hu X, Liu Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 120502 (in Chinese) [包伯成, 胡许, 刘邹 2011 物理学报 **60** 120502]
- [8] ITRS 2009 *The International Technology Roadmap for Semiconductors-ITRS* (2009 Edn.) Available at <http://www.itrs.net>.
- [9] 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
- [10] Lewis D L, Lee H H S 2009 *Proceedings of IEEE International Conference on 3D System Integration* San Francisco, United States, September 28–30, 2009 p1
- [11] Ickes N, Sinangil Y, Pappalardo F, Guidetti E, Chandrakasan A P 2011 *Proceedings of the ESSCIRC* Helsinki, Finland, September 12–16, 2011 p159
- [12] Lu W, Kim K H, Chang T, Siddharth G 2011 *Proceedings of the 16th Asia and South Pacific Design Automation Conference* Yokohama, Japan, January 25–28, 2011 p217
- [13] Kavehei O, Iqbal A, Kim Y S, Eshraghian K, Al-Sarawi S F, Abbott D 2010 *Proc. R. Soc. A* **466** 2175
- [14] Yang J J, Miao F, Pickett M D, Ohlberg D A A, Stewart D R, Lau C N, Williams R S 2009 *Nanotechnology* **20** 215201
- [15] Li H, Liao Z M, Wu H C, Tian X X, Xu D S, Cross G L W, Duesberg G S, Shvets I V, Yu D P 2011 *Nano Lett.* **11** 4601
- [16] Nagata T, Haemori M, Yamashita Y, Yoshikawa H, Iwashita Y, Kobayashi K, Chikyow T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 223517
- [17] Jo S H, Lu W 2008 *Nano Lett.* **8** 392
- [18] Liu C Y, Huang Y H, Ho J Y, Huang C C 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 205103
- [19] Wang D, Liu L, Kim Y, Huang Z, Pantel D, Hesse D, Alexe M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 243109
- [20] Choi S J, Yang W, Kim K, Kyoung Y, Chung J, Bae H, Park J, Kim K K, Lee S, Cho S 2011 *Electron. Mater. Lett.* **7** 313
- [21] Yan X B, Xia Y D, Xu H N, Gao X, Li H T, Li R, Yin J, Liu Z G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 112101
- [22] Gang J L, Li S L, Meng Y, Liao Z L, Liang X J, Chen D M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5735 (in Chinese) [刚建雷, 黎松林, 孟洋, 廖昭亮, 梁学锦, 陈东敏 2009 物理学报 **58** 5735]
- [23] Lü Q B, Wu S X, Lu J Q, Yang M, Hu P, Li S W 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 104511
- [24] Sozt K, Roagla M, Speier M, Klusek Z, Besmehn A, Wafer R 2011 *Nanotechnology* **22** 254001
- [25] Strachan J P, Medeiros-Ribeiro G, Yang J J, Zhang M X, Miao F, Goldfarb I, Holt M, Rose V, Williams R S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 242114
- [26] Meijer G I 2008 *Science* **319** 1625
- [27] Driscoll T, Kim H T, Chae B G, Ventra M D, Basov D N 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 043503
- [28] Narayan J, Bhosle V M 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 103524
- [29] Shi M, Wu G Y (Translated by Geng L, Zhang R Z) 2008 *Physics of Semiconductor Devices* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) pp103–114 (in Chinese) [施敏, 伍国珏著 (耿莉, 张瑞智译) 2008 半导体器件物理 (西安: 西安交通大学出版社) 第 103—114 页]
- [30] Zheng X H, Huang A P, Yang Z C, Xiao Z S, Wang M, Cheng G A 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017702 (in Chinese) [郑晓虎, 黄安平, 杨智超, 肖志松, 王玫, 程国安 2011 物理学报 **60** 017702]
- [31] Pantisano L, Afanas'ev V V, Cimino S, Adelman C, Goux L, Chen Y Y, Kittl J A, Wouters D, Jurczak M 2011 *Microelectron. Eng.* **88** 1251
- [32] Akihito S 2008 *Mater. Today* **11** 28
- [33] Pershin Y V, Ventra M D 2008 *Phys. Rev. B* **78** 113309
- [34] Yu S, Guan X, Wong H S P 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 063507
- [35] Yang J J, Kobayashi N P, Strachan J P, Zhang M X, Ohlberg D A A, Pickett M D, Li Z, Medeiros-Ribeiro G, Williams R S 2011 *Chem. Mater.* **23** 123
- [36] Yang J J, Strachan J P, Miao F, Zhang M X, Pickett M D, Yi W, Ohlberg D, Medeiros-Ribeiro G, Williams R S 2011 *Appl. Phys.*

A 102 785

- [37] Lü H B, Tang T G 2010 *IEEE Electron Dev. Lett.* **31** 1464
- [38] Xia Q F, Pickett M D, Yang J J, Zhang M X, Borghetti J, Li X M, Wu W, Medeiros-Ribeiro G, Williams R S 2011 *Nanotechnology* **22** 254026
- [39] Xia Q F, Yang J J, Wu W, Li X M, Williams R S 2010 *Nano Lett.* **10** 2909
- [40] Li Y T, Long S B, Liu Q, Lü H B, Liu S, Liu M 2011 *Chinese Sci. Bull.* **56** 3072
- [41] Kwak J S, Do Y H, Bae Y C, Im H S, Yoo J H, Sung M G, Hwang Y T, Hong J P 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 223502
- [42] Jie S, Lind E, Maximov I, Xu H Q 2011 *IEEE Electron Dev. Lett.* **32** 131
- [43] Lee H Y, Chen P S, Wu T Y, Chen Y S, Chen F, Wang C C, Tzeng P J, Lin C H, Tsai M J, Lien C 2009 *IEEE Electron Dev. Lett.* **30** 703
- [44] Lee D Y, Tseng T Y 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 114117
- [45] Wu M C, Wu T H, Tseng T Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 014505
- [46] Zhang H W, Gao B, Sun B, Chen G P, Zeng L, Liu L F, Liu X Y, Lu J, Han R Q, Kang J F, Yu B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 123502
- [47] Gao B, Zhang H W, Yu S, Sun B, Liu L F, Liu X Y, Wang Y, Han R Q, Kang J F, Yu B, Wang Y Y 2009 *Proceedings of the 2009 Symposium on VLSI Technology* Honolulu, HI, June 16–18, 2009 p30
- [48] Lee S B, Kim A, Lee J S, Chang S H, Yoo H K, Noh T W, Kahng B, Lee M J, Kim C J, Kang B S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 093505
- [49] Zhang H W, Liu L F, Gao B, Qiu Y J, Liu X Y, Lu J, Han R Q, Kang J F, Yu B 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 042105
- [50] Pershin Y V, Ventra M D 2012 *Proceedings of the IEEE* **100** 2071
- [51] Pershin Y V, Ventra M D 2011 *Phys. Rev. E* **84** 046703
- [52] Xia Q F, Robinett W, Cumbie M W, Banerjee N, Cardinali T J, Yang J J, Wu W, Li X M, Tong W M, Strukov D B, Snider G S, Medeiros-Ribeiro G, Williams R S 2009 *Nano Lett.* **9** 3640
- [53] Takechi H, Eilers J, Konnerth A 1998 *Nature* **396** 757
- [54] Chang T, Jo S H, Lu W 2011 *ACS Nano*. **5** 7669
- [55] Jo S H, Chang T, Ebong I, Bhadviya B B, Mazumder P, Lu W 2010 *Nano Lett.* **10** 1297
- [56] Hasegawa T, Ohno T, Terabe K, Tsuruoka T, Nakayama T, Gimzewski J K, Aono M 2010 *Adv. Mater.* **22** 1831

# Progress of memristor modulated by interfacial effect\*

Jia Lin-Nan Huang An-Ping<sup>†</sup> Zheng Xiao-Hu Xiao Zhi-Song Wang Mei

(Department of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 12 April 2012; revised manuscript received 22 May 2012)

## Abstract

Because of its excellent non-volatile storage characteristics, simple structure, fast storage, low energy consumption and high integration, memristor has aroused a widespread interest in the field of new electronic devices. In this paper, metal-insulator-metal stack of memristor is introduced and relative memristive material, its mechanism as well as the application in the field of electronic circuits and artificial intelligence are summarized. The significant role of interfacial effects on memristive behavior and improvement of its performance is emphasized on. Especially, the effects of interface nanodots on the optimization of memristor properties are proposed. The research prospects of memristor are also analyzed and discussed.

**Keywords:** memristor, memristive mechanism, interfacial effect, non-volatile storage

**PACS:** 73.40.Rw

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51172009, 51172013, 11074020), the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-08-0029), and the Opening Project of State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, China (Grant No. SKL201209SIC).

<sup>†</sup> E-mail: aphuang@buaa.edu.cn