

## 综述

## 忆阻器及其阻变机理研究进展\*

刘东青<sup>1)</sup> 程海峰<sup>1)†</sup> 朱玄<sup>2)</sup> 王楠楠<sup>1)</sup> 张朝阳<sup>1)</sup>

1)(国防科技大学, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

2)(国防科技大学, 高性能计算国家重点实验室, 长沙 410073)

(2014年4月24日收到; 2014年5月19日收到修改稿)

忆阻器是除电阻、电容、电感之外的第四种电路元件, 在信息存储、逻辑运算和神经网络等研究领域具有重要的应用前景。本文综述了忆阻器以及忆阻器材料的研究进展, 主要介绍了忆阻器的内涵与特征、阻变机理、材料类型以及应用前景, 指出了目前忆阻器研究中需要关注的主要问题, 并对以后的发展趋势进行了展望。

**关键词:** 忆阻器, 阻变机理, 电阻开关, 忆阻器材料

**PACS:** 73.40.Rw, 81.07.-b

**DOI:** 10.7498/aps.63.187301

## 1 引言

随着微电子芯片的集成度和性能遵循摩尔定律快速地提高, 基于互补金属氧化物半导体 (complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 工艺的传统存储技术逐渐接近其物理极限, 计算机的“存储墙”问题也变得越来越严重, 这些都阻碍着计算机的进一步发展。所以, 必须寻找新的存储技术和计算使能器件, 用来研发存储容量更大、处理速度更快的计算机。忆阻器的出现给研究者们带来了新的希望。

1971年, Chua<sup>[1]</sup>从物理学的对称性角度出发, 预测了关联电荷和磁通的第四种基本电路元件——忆阻器(memristor)的存在。由于当时忆阻器只是纯粹从数学上推导得到, 并没有得到足够的重视。直到2008年, 惠普实验室宣布首次在物理上实现了基于TiO<sub>x</sub>的忆阻器<sup>[2]</sup>, 才激起了人们对忆阻器的广泛兴趣。根据“Web of Knowledge”统计, 以“memristor or memristors”为关键词检索所获得的SCI论文数量和引文次数逐年递增, 2013年共发表SCI论文257篇, 关于忆阻器的SCI论文在2013年

被引用3647次。

目前, 忆阻器的研究已成为物理、电子、材料、纳米等领域的前沿和热点, 并呈现出多学科交叉融合的特征<sup>[3–5]</sup>。本文综述目前忆阻器及其阻变机理的最新研究进展, 并结合本课题组的前期研究工作对忆阻器研究中需要关注的主要问题和以后的发展趋势进行阐述。

## 2 忆阻器的内涵与特征

通常认为, 忆阻器是一种非线性的无源两端口动态器件, 它的电阻值依赖于所输入电流或电压的历史。忆阻器具有记忆特性, 它的英文表达“memristor”即为“memory”和“resistor”的组合, 所以又名记忆电阻。忆阻器在数学上有着严格的规定和判定标准, 虽然目前文献中报道了很多所谓的忆阻器, 但是它们大多不是严格意义上的理想忆阻器, 而应归属于忆阻系统或广义忆阻器。

如图1所示, 四个电路学基本变量电压( $V$ )、电流( $I$ )、电荷( $q$ )与磁通( $\varphi$ )对应着六个数学关系式。前五个关系式分别为电阻( $R$ )、电容( $C$ )、电感( $L$ )、电荷与电流的关系  $dq = I dt$  以及法拉第电磁感应

\* 国家自然科学基金(批准号: 21203248)和湖南省高校科技创新团队支持计划资助的课题。

† 通讯作者。E-mail: hfcheng@rocketmail.com

定律  $d\varphi = V dt$ , 而剩下一个  $\varphi$  与  $q$  的关系却迟迟没有确定。1971年, 蔡绍棠提出  $\varphi$  与  $q$  之间也应该存在函数关系:  $f(\varphi, q) = 0$ . 如果这种关系可以写成  $\varphi$  是  $q$  的单值函数, 则定义  $\varphi$  与  $q$  之间的关系为  $d\varphi = M(q)dq$ , 其中  $M$  表示忆阻值。由图1可知,  $d\varphi = V dt$ ,  $dq = Idt$ , 所以可得  $V = M(q)I$ . 因此,  $M$  是与电阻具有共同物理量纲的变量, 数值上等于某一时刻施加在忆阻器两端的电压与流经电流之比。任一时刻,  $M$  的值依赖于过去流经该器件的电荷总量  $q$ , 即由流经忆阻器的电流对过去时间的积分决定。因此, 忆阻器是一种具有电荷记忆功能的非线性电阻<sup>[1]</sup>。像这种单纯由  $\varphi$  和  $q$  的关系推出、忆阻值由  $q$  决定的忆阻器, 称为电荷控制型理想忆阻器。同理, 当  $q$  是  $\varphi$  的单值函数时, 则称为磁通控制型理想忆阻器。两者在数学上是等价的。

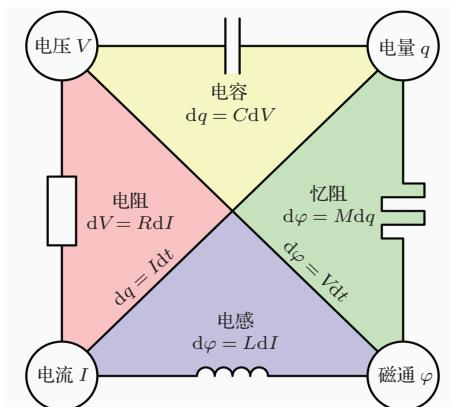


图1 四个电路学基本变量之间的关系<sup>[2]</sup>

如果对理想忆阻器施加任意周期性的电压(电流), 然后将激励电压(电流)和相应的响应电流(电压)做图, 则都将得到一条“8”字形的滞回曲线。理想忆阻器的“8”字形滞回曲线过零点, 且在零点处自交叉<sup>[6]</sup>, 具有奇对称性; 当周期信号激励的频率大于某特定值时, 理想忆阻器的滞回曲线所围面积将随着周期信号激励频率的增加而减小; 当频率趋于无穷大时, 滞回曲线将收缩成一个单值函数曲线, 忆阻器将退化成线性电阻。这些是理想忆阻器的典型特征, 也是理想忆阻器的判定标准<sup>[7,8]</sup>。

理想忆阻器的阻值仅由电荷  $q$  (磁通  $\varphi$ ) 决定, 这在实际中还难以实现。1976年, 蔡绍棠提出了忆阻系统的概念<sup>[9]</sup>, 将忆阻器的内涵进行了拓展。根据定义, 电流控制型忆阻系统的输入输出关系为:  $V = M(x, I, t)I$ ,  $d\mathbf{x} = \mathbf{g}(\mathbf{x}, I, t)dt$ . 其中,  $\mathbf{x}$  表示一个  $n$  维向量, 每一个分量都是系统的内部状态变量;  $\mathbf{g}$  是一个  $n$  维连续向量函数<sup>[9]</sup>. 此时的忆阻值

$M$  由系统内部状态变量  $\mathbf{x}$ 、输入电流  $I$  以及时间  $t$  决定, 不像电荷控制型理想忆阻器仅由电荷  $q$  决定。同理可得电压控制型忆阻器的表达式。忆阻系统也称为广义忆阻器, 其内涵包括了理想忆阻器, 极大地扩展了忆阻器概念的范围。这样一来, 判定忆阻器的标准也有所放松<sup>[7]</sup>, 与理想忆阻器相比, 不要求“8”字形滞回曲线的零点处自交叉和奇对称性。

广义忆阻器的内涵很丰富, 目前研究者们普遍采用的忆阻器概念实际上是指广义忆阻器。阻变随机存取存储器(resistive random access memory, RRAM)<sup>[10]</sup>、相变存储器以及热敏电阻、气体放电灯<sup>[11]</sup>、金属-绝缘体转变(metal-insulator transition, MIT)记忆器件、自旋电子记忆器件、生物体中的离子通道等均可归属于忆阻器的范畴<sup>[8]</sup>, 虽然微观机理各异, 但它们都表现出类似的忆阻行为。2011年, Pershin 和 Ventra<sup>[8]</sup> 又把忆阻器的概念进一步拓展到忆感器(忆感系统)和忆容器(忆容系统)。根据阻值变化过程中是否存在阈值, 可笼统地将忆阻器分为数字型忆阻器和模拟性忆阻器。数字型忆阻器在超过一定阈值时阻值会发生突变, 而模拟忆阻器在激励下阻值则会发生连续的渐变<sup>[12]</sup>。RRAM 是研究较多的一种数字型忆阻器, 有时研究者们还会将 RRAM 和忆阻器等同起来。RRAM 的基本原理是材料在电压或电流激励下发生电阻开关现象, 从而用来存储信息。RRAM 器件一般采用类似电容器的电极-介质层-电极(metal-insulator-metal, MIM)的“三明治”结构, 上下两层电极中间夹着一层介质材料, 分为单极型和双极型两种<sup>[13]</sup>。

### 3 忆阻器的阻变机理

忆阻器的内涵丰富, 阻变机理也各异, 且很多机理还没完全研究清楚, 甚至存在争议。目前, 众多的阻变机理可归纳为离子效应、电子效应和热效应三种。这三种效应并不是孤立的, 可能会共同起作用。在忆阻器两端施加电压将产生两种主要的效应: 电场和焦耳热<sup>[14]</sup>, 电场作用下离子、电子将发生输运现象, 同时焦耳热将会对输运过程产生影响。所以要根据忆阻器的具体情况去分析其机理。

#### 3.1 离子效应

离子效应主要指电阻的变化是由电场作用下离子的输运和化学反应引起的, 又可分为阴离子效

应和阳离子效应。阴离子主要指氧离子，阳离子主要指电化学活性金属离子，如  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  等。离子效应是目前忆阻器的主要机理。

基于阴离子效应的忆阻器材料主要包括过渡金属氧化物、钙钛矿型复杂氧化物和宽带隙介质等氧化物绝缘体。氧化物绝缘体可以看作是由氧欠缺或氧过剩等缺陷引起的本征半导体<sup>[14]</sup>。在许多氧化物中， $\text{O}^{2-}$  阴离子要比其他组分更容易移动，所以在电场作用下  $\text{O}^{2-}$  会发生迁移，通常采用氧空位来描述。电场作用下，氧空位在负极附近积聚，使该区域金属离子的价态发生改变，从而导致电子传导发生改变，引起阻变现象，这种效应为价态变化记忆效应 (valence change memory, VCM)。改变所加电压极性，将使氧空位相反移动，因此基于 VCM 的器件通常为双极型。VCM 又有两种类型<sup>[15]</sup>：界面效应<sup>[16]</sup> 和局域效应。界面效应是指在 MIM 结构中阻变区域是与电极平行的整个面，此种效应的器件通常数据保持时间短、速度慢<sup>[14]</sup>，而且性能与面积有关，尺寸缩小能力差。局域效应常被称为导电细丝模型，随着氧空位在负极的不断积聚，其逐渐向正极方向扩展，最终形成贯通薄膜、连接上下电极的由氧空位缺陷组成的局域强导电通道<sup>[17]</sup>。然而，由于氧空位很难直接观察到，所以还需要更直接的证据来阐明氧空位所起的作用，如采用透射电镜法<sup>[18]</sup>、同位素示踪法<sup>[19]</sup>、拉曼光谱法等<sup>[20]</sup>。

基于阳离子效应的器件通常被称为电化学金属化 (electrochemical metallization cell, ECM) 存储器<sup>[21]</sup>、导电桥随机存取存储器 (conductive bridge random access memory, CBRAM)<sup>[22]</sup>、可编程金属化单元 (programmable metallization cell, PMC)<sup>[23]</sup> 以及原子开关<sup>[24]</sup> 等，在 1976 年<sup>[25]</sup> 被首次报道，20 世纪 90 年代末期<sup>[26]</sup> 在存储器上的应用得到了深入发展。一个 ECM 器件通常由两个固态电极中间夹着一个电解质薄膜组成。ECM 器件的一个典型特点是需要一个具有电化学活性的金属电极，如 Cu, Ag 等 (或含有活性金属的合金电极)，而电极则一般为电化学惰性，常用的材料有 Pt, Au, W 等。阳离子效应是基于固体电解质或类固体电解质中活性金属离子的物理迁移和电化学反应。当正电压施加于活性金属电极上时，电解质中源于活性电极的金属离子将在惰性电极处被还原成金属原子。随着被还原离子的不断增多，在两个电极之间就形成了一个由惰性电极连向活性电极的金属导电细丝，这个细丝显著地降低了器件电阻，这就完成了一个“写”的过程。擦除这个器件与

写入类似，在活性电极上施加负电压，金属离子将从细丝离开回到电解质中去，并最终回到活性电极上，这样就使导电细丝断开，重新回到了高阻态。

### 3.2 电子效应

与基于离子迁移而发生阻变的化学机制不同，电子效应是完全基于电子的物理行为，一般是通过电荷陷阱、电荷注入或电荷转移对能带结构和势垒等造成改变而引起材料的电阻变化，或者由于强关联电子效应而导致阻变。

在钙钛矿材料中，陷阱电荷会引起电极与材料界面处肖特基势垒的变化，从而发生阻变<sup>[14]</sup>。电荷陷阱、电荷注入与电荷转移是有机和聚合物电双稳态材料的常见机理<sup>[27]</sup>。材料内部或界面的电荷陷阱会降低电子的迁移率，施加电压将使电子不断地填充到陷阱中。当陷阱填满后电子将不受陷阱的影响，于是电流就突然增大而变为低阻态<sup>[28]</sup>。当界面为欧姆接触时，电荷注入会引起空间电荷，也可使器件出现滞回特性。电荷转移发生在电子给体和电子受体之间，在电场作用下发生电荷转移而引起阻变。

在 2011 版的半导体技术路线图<sup>[29]</sup> 中出现了一种新型器件：Mott 存储器，也称为关联电子随机存取存储器 (correlated electron random access memory, CeRAM)<sup>[30]</sup>。在这种器件中，电荷注入导致了强关联电子到弱关联电子的转变，从而引起 MIT 或称为 Mott 相变而使电阻发生变化。目前在一些材料体系中已经观察到了这种现象，如  $\text{VO}_2$ <sup>[31]</sup>,  $\text{SmNiO}_3$ <sup>[32]</sup> 及  $\text{NiO}$ <sup>[33]</sup> 等。强关联电子效应还曾用来解释一些钙钛矿结构异质结中的阻变现象<sup>[34]</sup>。最近，也陆续被报道了  $AM_4X_8$  ( $A = \text{Ga}, \text{Ge}$ ;  $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}$ ) 这类 Mott 绝缘体表现出可逆的非易失阻变特性<sup>[35]</sup>。由于强关联电子对于参数微小的变化如电荷密度、应力、有序度以及局部的化学组成等都很敏感，所以材料与界面的物理、化学结构的精确控制对于这种器件来讲至关重要<sup>[29]</sup>。

### 3.3 热效应

基于热效应机理的忆阻器主要有两种：相变存储器<sup>[36]</sup> 和基于热化学效应 (thermochemical memory, TCM) 的存储器<sup>[37]</sup>。相变存储器的原理是通过电脉冲将材料加热至熔点以上，然后迅速冷却，材料变为非晶态而呈现高阻态；然后再把材料加热

到结晶温度以上, 重新结晶而回到低阻态。TCM 器件的阻变特性是由热效应导致材料化学整比性的变化和氧化还原反应的发生, 从而导致局部电导率的变化。由于热效应无方向性, 所以基于热效应的忆阻器一般为单极型。基于TCM效应的忆阻器材料有NiO<sup>[38]</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[39]</sup> 及 CoO<sup>[40]</sup> 等, 其中 NiO 材料最为典型。

## 4 忆阻器的材料类型

虽然忆阻器近年来才成为研究热点, 但是对阻变材料的研究五十多年前便已开展<sup>[41]</sup>。目前报道的忆阻器已涵盖了多种材料类型, 主要包括二元氧化物、钙钛矿型复杂氧化物、固体电解质、有机和聚合物材料、单质类材料以及氮化物等。忆阻器材料的应用形式主要有薄膜、纳米线以及纳米颗粒三种。

### 4.1 二元氧化物

目前已发现大量的二元氧化物具有忆阻特性, 主要为过渡金属氧化物、镧系氧化物和部分非金属氧化物。图2总结了目前所报道的具有阻变特性的二元氧化物<sup>[14,42]</sup>。二元氧化物具有工艺简单、与CMOS工艺兼容、性能优异等优点, 具有重要的实际应用价值。TaO<sub>x</sub><sup>[43]</sup>, HfO<sub>x</sub><sup>[44]</sup>, SiO<sub>x</sub><sup>[45]</sup>是三种比较有应用潜力且研究较多的二元氧化物。

### 4.2 钙钛矿型复杂氧化物

钙钛矿型复杂氧化物是一类具有独特物理性质和化学性质的功能材料, 对此类材料的研究侧重于机理方面。钙钛矿型复合氧化物的通式为ABO<sub>3</sub>, 目前报道的此类忆阻器材料主要有掺杂的SrTiO<sub>3</sub><sup>[46]</sup>, BaTiO<sub>3</sub><sup>[47]</sup>, LaMnO<sub>3</sub> 等<sup>[48-50]</sup>。本课题组通过射频磁控溅射法沉积出了高电阻、低漏电流的非晶态Sr掺杂LaMnO<sub>3</sub> (a-LSMO) 薄膜, 然后基于a-LSMO薄膜制备了Ag/a-LSMO/Pt忆阻器。发现器件可表现出优异的非易失双极型电阻开关特性<sup>[48]</sup>, 高低电阻比超过10<sup>4</sup>, 具有较小的阈值电压。在高频脉冲电压激励下器件还可表现出动态I-V滞回特性和模拟型阻变特性<sup>[49]</sup>。

### 4.3 固体电解质

固体电解质材料主要用于ECM器件。器件的阻变层材料在早期主要采用传统电解质, 包括硫化物(Ge<sub>x</sub>S<sub>y</sub><sup>[51]</sup>, Ag<sub>2</sub>S<sup>[52]</sup>, Cu<sub>2</sub>S<sup>[53]</sup>等)、碘化物(AgI<sup>[54]</sup>, RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub><sup>[55]</sup>)、硒化物(Ge<sub>x</sub>Se<sub>y</sub><sup>[56]</sup>)、碲化物(Ge<sub>x</sub>Te<sub>y</sub><sup>[57]</sup>, Sb<sub>x</sub>Te<sub>y</sub><sup>[58]</sup>, Ge-Sb-Te<sup>[59]</sup>等)以及H<sub>2</sub>O<sup>[60]</sup>等。现在, 非传统电解质类型的材料也开始用于ECM器件, 包括二元氧化物(SiO<sub>2</sub><sup>[61]</sup>, HfO<sub>2</sub><sup>[62]</sup>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>[63]</sup>等)、非晶态SiC<sup>[64]</sup>、非晶态C<sup>[65]</sup>以及空隙<sup>[66]</sup>等。忆阻器材料从传统电解质到氧化物等的转变使ECM器件的操作电压、数据保持时间等得到了提高, 更利于CMOS兼容和应用<sup>[14]</sup>。

元素周期表																	
1 H																	
3 Li	4 Be	二元氧化物可被用作忆阻器材料的元素															5 B
11 Na	12 Mg	20 Ga	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	10 Ne
19 K	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

## 4.4 有机和聚合物材料

有机分子和聚合物类材料具有种类多、分子可设计、制备工艺简单、柔性等优点。有机和聚合物类忆阻器材料常被称为有机电双稳态材料。基于电荷转移机理的忆阻器材料主要包括金属有机络合物<sup>[67]</sup>、掺有纳米颗粒的聚合物<sup>[68]</sup>、有机分子与聚合物的复合物<sup>[69]</sup>、给体-受体型聚合物<sup>[70]</sup>等。基于电荷陷阱效应的忆阻器材料有聚乙烯基咔唑(PVK)<sup>[71]</sup>、聚芴衍生物(PFs)<sup>[72]</sup>、聚对苯撑乙烯衍生物(PPVs)<sup>[73]</sup>等。金属或半导体的纳米颗粒常被作为纳米电荷陷阱加入到聚合物薄膜中来改善阻变性能<sup>[74]</sup>。

## 4.5 单质类材料

单质类忆阻器材料主要包括非晶Si(a-Si)<sup>[75]</sup>、非晶C(a-C)<sup>[76]</sup>、Au纳米线<sup>[77]</sup>以及低维碳基材料等。Jo等<sup>[75]</sup>采用非晶Si作为忆阻器材料，制备出了 $32 \times 32$ 的存储阵列，存储密度为 $2 \text{ Gbits} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。低维碳基材料主要指二维的石墨烯<sup>[78]</sup>、一维的碳纳米管<sup>[79]</sup>、零维的富勒烯<sup>[80]</sup>以及它们的衍生材料<sup>[81]</sup>。低维碳基材料，尤其是石墨烯，是目前研究的热点，与忆阻器这个热点的结合就预示着更多优异特性的出现。石墨烯本身是导电的，所以通常是石墨烯的衍生物或其与其他材料形成一定的结构而表现出阻变特性。

## 4.6 氮化物

氮化物忆阻器材料研究的较少，目前主要有AlN<sup>[82]</sup>、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[83]</sup>和 $\text{Cu}_x\text{N}$ <sup>[84]</sup>三种，与其他忆阻器材料相比氮化物薄膜具有高热导率、高介电常数、高绝缘性等优点<sup>[85]</sup>。Kim等<sup>[82]</sup>在Ti/AlN/Pt器件中观察到了非常好的阻变性能，开关速度 $< 10 \text{ ns}$ ，

操作电流 $< 10 \mu\text{A}$ ，循环次数 $> 10^8$ 次， $85^\circ\text{C}$ 时数据保持时间 $> 10$ 年。

## 5 忆阻器的应用前景

### 5.1 信息存储

忆阻器在信息存储方面有着很多独特的优势：1) 材料多样，性能提升空间大；2) 具有多个电阻状态，可进行多值存储；3) 交叉杆结构的忆阻器可进行三维堆叠；4) 阻变机理决定着其尺寸可缩小至几纳米甚至原子级，而性能无明显变化。多值存储、三维堆栈以及原子级尺寸使忆阻器具有高密度信息存储能力，同时它还具有数据非易失、阻变速度快、能量消耗低、工作寿命长、与CMOS工艺兼容等诸多优点。表1所示为几种存储技术性能的比较<sup>[14,29]</sup>。信息存储将是忆阻器首先得到应用的领域。2014年初，美国的闪迪(SanDisk)公司和日本的东芝(Toshiba)公司开发出32Gb的双层交叉杆结构忆阻器芯片<sup>[86]</sup>。该芯片采用基于金属氧化物的交叉杆结构，选择元件为二极管，采用24nm工艺，芯片面积为 $130.7 \text{ mm}^2$ 。

### 5.2 逻辑运算

忆阻器独特的性能不但能用来存储信息，而且还可以进行逻辑运算。2010年，Borghetti等<sup>[87]</sup>提出通过忆阻器来实现状态逻辑计算。基于交叉杆结构的数字型忆阻器电路可以实现蕴含操作，它和清零操作一起组成完备的逻辑，可以进行任意的布尔逻辑运算。与传统计算机不同，基于忆阻器的状态逻辑以阻值高低代表逻辑状态而不是电压或电荷，而且状态逻辑计算直接发生在数据存储的位置，实现了计算与存储的融合<sup>[88,89]</sup>。基于忆阻器状态逻辑的计算机将突破冯·诺依曼瓶颈的限制，呈现出全新的计算模式。

表1 几种存储器的性能比较<sup>[14,29]</sup>

指标\存储器	忆阻器	动态随机存取存储器	闪存	相变存储器	静态随机存取存储器	机械硬盘
单元面积/ $\text{F}^2$	$< 4$	6—12	1—4	4—16	140	2/3
能量消耗/ $\text{pJ} \cdot \text{bit}^{-1}$	0.1—3	0.005	$2 \times 10^{-5}$	2—25	0.0005	$1—10 \times 10^9$
读取时间/ns	$< 10$	10	$10^5$	10—50	0.1—0.3	$5—8 \times 10^6$
写入时间/ns	$\approx 10$	10	$10^5$	50—500	0.1—0.3	$5—8 \times 10^6$
数据保持时间	数年	远小于秒	数年	数年	同供电时间	数年
工作寿命/cycles	$10^{12}$	$> 10^{16}$	$10^4$	$10^9$	$> 10^{16}$	$10^4$

### 5.3 神经网络

模拟型忆阻器的特性类似于生物体中的突触, 可用于人工神经网络研究<sup>[90]</sup>. 忆阻器的记忆特性与突触的可塑性类似, 两者都是在外界刺激下改变其传递能力, 突触是通过释放  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  等离子实现的, 而忆阻器则是通过氧离子或金属离子的输运实现<sup>[91]</sup>, 而且对外界刺激都具有一定的频率依赖性. 忆阻器和突触都为双端, 忆阻器的尺寸可缩小性强, 其阵列的密度可达到生物神经系统中突触的密度. 忆阻器的出现为模拟突触功能提供了全新的途径, 为制备出类似人脑功能的神经网络计算机提供了进一步的可能<sup>[92]</sup>. 目前已经在很多种忆阻器中观察到了类似突触的行为<sup>[93]</sup>.

## 6 结论与展望

本文对忆阻器的内涵与特征、阻变机理、材料类型和应用前景进行了综述, 指出了目前很多忆阻器实际上应该归属于忆阻系统, 离子效应是目前忆阻器的主要机理, 二元氧化物是一种非常有应用潜力的忆阻器材料, 忆阻器将首先在信息存储领域得到实际应用等.

目前忆阻器研究存在的两个主要问题是阻变机理不够清楚和阻变性能不够稳定. 忆阻器材料非常多, 甚至把任意绝缘材料做到纳米级, 就很有可能具有阻变特性. 隐藏在众多阻变现象之后的机理有无共同的规律, 阻变特性是由材料的化学成分决定还是由材料的微观结构决定, 这将是以后研究中需要回答的问题. 忆阻器阻变性能的不稳定制约着忆阻器走向实际应用. 测出一条阻变曲线很容易, 但是把阻变曲线保持不变循环多次通常很困难. 阈值电压和高低阻值的分散性是目前忆阻器遇到的主要问题, 可造成错误的读写操作甚至使器件失效. 目前, 研究者们已经提出了很多改善忆阻器参数不稳定问题的方法, 主要包括加入界面层<sup>[94]</sup>、掺杂<sup>[95]</sup>、加入纳米晶<sup>[96]</sup>、改进制备工艺<sup>[97]</sup>以及改进操作方式<sup>[98]</sup>等. 非晶态薄膜具有沉积温度低、成分的选择范围宽、不存在晶界、各向同性、离子传导速率高等优点, 对于提高阻变性能的稳定性具有潜力, 是一个值得深入研究的方向. 此外, 高频依赖特性是判定忆阻器的一个重要标准, 但是目前很多研究只给出了准静态的  $I$ - $V$  曲线或者在较低频率下的  $I$ - $V$  曲线, 以后的研究应加强忆阻器的高频电气特性表征.

材料是制备忆阻器的基础和关键, 高性能忆阻器材料的开发将会推动忆阻器从实验室走向产业化. 阻变机理的深入研究、阻变性能的稳定和优化方法、忆阻器件的纳米加工技术等将是以后的研究重点. 忆阻器技术代表的是计算机科技的最新进展, 具有引发电路革命的潜质, 这或许能让我们再次延续摩尔定律的生命. 忆阻是与电阻、电容和电感并列的基本电路元件, 忆阻器的出现为基础电子元件增添了新的成员, 为信息存储和信息处理领域的研究开拓了新的方向, 其产业化应用可能带来新一轮的技术革命.

## 参考文献

- [1] Chua L O 1971 *IEEE Trans. Circuit Theory* **18** 507
- [2] Strukov D B, Snider G S, Stewart D R, Williams R S 2008 *Nature* **453** 80
- [3] Zhu X, Tang Y H, Wu C Q, Wu J J, Yi X 2014 *Chin. Phys. B* **23** 028501
- [4] Li Z W, Liu H J, Xu X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 96401 (in Chinese) [李智炜, 刘海军, 徐欣 2013 物理学报 **62** 96401]
- [5] Li Y T, Long S B, Lü H B, Liu Q, Wang Q, Wang Y, Zhang S, Lian W T, Liu S, Liu M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 017305
- [6] Bielek D, Bielek Z, Biolkova V 2011 *Electron. Lett.* **47** 1385
- [7] Adhikari S P, Sah M P, Hyongsuk K, Chua L O 2013 *IEEE Trans. Circuits Syst. Regul. Pap.* **60** 3008
- [8] Pershin Y V, Ventra M D 2011 *Adv. Phys.* **60** 145
- [9] Chua L O, Sung Mo K 1976 *Proc. IEEE* **64** 209
- [10] Chua L 2011 *Appl. Phys. A: Mater.* **102** 765
- [11] Prodromakis T, Toumazou C, Chua L 2012 *Nat. Mater.* **11** 478
- [12] Jia L N, Huang A P, Zheng X H, Xiao Z S, Wang M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 217306 (in Chinese) [贾林楠, 黄安平, 郑晓虎, 肖志松, 王玫 2012 物理学报 **61** 217306]
- [13] Waser R, Aono M 2007 *Nat. Mater.* **6** 833
- [14] Yang J J, Strukov D B, Stewart D R 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 13
- [15] Waser R, Dittmann R, Staikov G, Szot K 2009 *Adv. Mater.* **21** 2632
- [16] Baikalov A, Wang Y Q, Shen B, Lorenz B, Tsui S, Sun Y Y, Xue Y Y, Chu C W 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 957
- [17] Kamiya K, Young Y M, Park S G, Magyari-Köpe B, Nishi Y, Niwa M, Shiraishi K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 073502
- [18] Chen J Y, Hsin C L, Huang C W, Chiu C H, Huang Y T, Lin S J, Wu W W, Chen L J 2013 *Nano Lett.* **13** 3671
- [19] Yoshida C, Kinoshita K, Yamasaki T, Sugiyama Y 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 042106
- [20] Tian H, Chen H Y, Gao B, Yu S, Liang J, Yang Y, Xie D, Kang J, Ren T L, Zhang Y, Wong H S 2013 *Nano Lett.* **13** 651

- [21] Valov I, Waser R, Jameson J R, Kozicki M N 2011 *Nanotechnology* **22** 254003
- [22] Gopalan C, Ma Y, Gallo T, Wang J, Runnion E, Saenz J, Koushan F, Blanchard P, Hollmer S 2011 *Solid-State Electron.* **58** 54
- [23] Cuello G 2010 *Sci. School* **15** 24
- [24] Hasegawa T, Terabe K, Tsuruoka T, Aono M 2012 *Adv. Mater.* **24** 252
- [25] Hirose Y, Hirose H 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 2767
- [26] West W C 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 2971
- [27] Lin W P, Liu S J, Gong T, Zhao Q, Huang W 2014 *Adv. Mater.* **26** 570
- [28] Zhang B 2013 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: East China University of Science and Technology) (in Chinese) [张斌 2013 博士学位论文 (上海: 华东理工大学)]
- [29] ITRS 2011 *The International Technology Roadmap for Semiconductors–ITRS* (2011 Ed.) Available at <http://www.itrs.net>
- [30] Celinska J, Mcwilliams C, Paz De Araujo C, Xue K H 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 091603
- [31] Zhou Y, Chen X, Ko C, Yang Z, Mouli C, Ramanathan S 2013 *IEEE Electron Device Lett.* **34** 220
- [32] Ha S D, Aydogdu G H, Ramanathan S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 012105
- [33] Xue K H, Paz de Araujo C A, Celinska J, Mcwilliams C 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 091602
- [34] Oka T, Nagaosa N 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 266403
- [35] Dubost V, Cren T, Vaju C, Cario L, Corraze B, Janod E, Debontridder F, Roditchev D 2013 *Nano Lett.* **13** 3648
- [36] Wong H S P, Raoux S, Sangbum K, Jiale L, Reifenberg J P, Rajendran B, Asheghi M, Goodson K E 2010 *Proc. IEEE* **98** 2201
- [37] Ielmini D, Bruchhaus R, Waser R 2011 *Phase Transitions* **84** 570
- [38] Yun J B, Kim S, Seo S, Lee M J, Kim D C, Ahn S E, Park Y, Kim J, Shin H 2007 *Physica Status Solidi RRL* **1** 280
- [39] Inoue I, Yasuda S, Akinaga H, Takagi H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 035105
- [40] Shima H, Takano F, Akinaga H, Tamai Y, Inoue I H, Takagi H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 012901
- [41] Hickmott T W 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 2669
- [42] Wong H S P, Lee H Y, Yu S, Chen Y S, Wu Y, Chen P S, Lee B, Chen F T, Tsai M J 2012 *Proc. IEEE* **100** 1951
- [43] Prakash A, Jana D, Maikap S 2013 *Nanoscale Res. Lett.* **8** 418
- [44] Long S, Perniola L, Cagli C, Buckley J, Lian X, Miranda E, Pan F, Liu M, Sune J 2013 *Sci. Rep.* **3** 2929
- [45] Choi B J, Torrezan A C, Norris K J, Miao F, Strachan J P, Zhang M X, Ohlberg D A, Kobayashi N P, Yang J J, Williams R S 2013 *Nano Lett.* **13** 3213
- [46] Muenstermann R, Menke T, Dittmann R, Waser R 2010 *Adv. Mater.* **22** 4819
- [47] Yan Z, Guo Y, Zhang G, Liu J M 2011 *Adv. Mater.* **23** 1351
- [48] Liu D, Wang N, Wang G, Shao Z, Zhu X, Zhang C, Cheng H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 134105
- [49] Liu D, Cheng H, Zhu X, Wang G, Wang N 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 11258
- [50] Liu D Q, Cheng H F, Wang G, Zhu X, Shao Z Z, Wang N N, Zhang C Y 2013 *IEEE Electron Device Lett.* **34** 1506
- [51] Kozicki M N, Balakrishnan M, Gopalan C, Ratnakumar C, Mitkova M 2005 *Proceedings of the Non-Volatile Memory Technology Symposium* Dallas, United States, November 7–10, 2005 p83
- [52] Morales-Masis M, Molen S J V D, Fu W T, Hesselberth M B, Ruitenbeek J M V 2009 *Nanotechnology* **20** 095710
- [53] Nayak A, Tsuruoka T, Terabe K, Hasegawa T, Aono M 2011 *Nanotechnology* **22** 235201
- [54] Liang X F, Chen Y, Shi L, Lin J, Yin J, Liu Z G 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 4767
- [55] Liang X F, Chen Y, Chen L, Yin J, Liu Z G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 022508
- [56] Soni R, Meuffels P, Kohlstedt H, Kugeler C, Waser R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 123503
- [57] Choi S J, Kim K H, Park G S, Bae H J, Yang W Y, Cho S 2011 *IEEE Electron Device Lett.* **32** 375
- [58] Park Y S, Lee S Y, Yoon S M, Jung S W, Yu B G, Lee S J, Yoon S G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 162107
- [59] Pandian R, Kooi B J, Palasantzas G, De Hosson J T M, Pauza A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 152103
- [60] Guo X, Schindler C, Menzel S, Waser R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 133513
- [61] Schindler C, Thermadam S C P, Waser R, Kozicki M N 2007 *IEEE Trans. Electron Devices* **54** 2762
- [62] Wang Y, Liu Q, Long S, Wang W, Wang Q, Zhang M, Zhang S, Li Y, Zuo Q, Yang J, Liu M 2010 *Nanotechnology* **21** 045202
- [63] Sakamoto T, Lister K, Banno N, Hasegawa T, Terabe K, Aono M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 092110
- [64] Lee W, Park J, Son M, Lee J, Jung S, Kim S, Park S, Shin J, Hwang H 2011 *IEEE Electron Device Lett.* **32** 680
- [65] Zhuge F, Dai W, He C L, Wang A Y, Liu Y W, Li M, Wu Y H, Cui P, Li R W 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 163505
- [66] Terabe K, Hasegawa T, Nakayama T, Aono M 2005 *Nature* **433** 47
- [67] Potember R S, Poehler T O, Cowan D O 1979 *Appl. Phys. Lett.* **34** 405
- [68] Yang Y, Ouyang J, Ma L, Tseng R J H, Chu C W 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 1001
- [69] Chu C W, Ouyang J, Tseng J H, Yang Y 2005 *Adv. Mater.* **17** 1440
- [70] Kang N G, Cho B, Kang B G, Song S, Lee T, Lee J S 2012 *Adv. Mater.* **24** 385
- [71] Lai Y S, Tu C H, Kwong D L, Chen J S 2006 *IEEE Electron Device Lett.* **27** 451
- [72] Song Y, Tan Y P, Teo E Y H, Zhu C, Chan D S H, Ling Q D, Neoh K G, Kang E T 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 084508

- [73] Majee S K, Majumdar H S, Bolognesi A, Pal A J 2006 *Synth. Met.* **156** 828
- [74] Bozano L D, Kean B W, Beinhoff M, Carter K R, Rice P M, Scott J C 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1933
- [75] Jo S H, Kim K H, Lu W 2009 *Nano Lett.* **9** 870
- [76] Chai Y, Wu Y, Takei K, Chen H Y, Yu S, Chan P C H, Javey A, Wong H S P 2011 *IEEE Trans. Electron Devices* **58** 3933
- [77] Johnson S L, Sundararajan A, Hunley D P, Strachan D R 2010 *Nanotechnology* **21** 125204
- [78] He C, Li J, Wu X, Chen P, Zhao J, Yin K, Cheng M, Yang W, Xie G, Wang D, Liu D, Yang R, Shi D, Li Z, Sun L, Zhang G 2013 *Adv. Mater.* **25** 5593
- [79] Hwang S K, Lee J M, Kim S, Park J S, Park H I, Ahn C W, Lee K J, Lee T, Kim S O 2012 *Nano Lett.* **12** 2217
- [80] Siebeneicher P, Kleemann H, Leo K, LüSsem B 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 193301
- [81] Chen Y, Zhang B, Liu G, Zhuang X, Kang E T 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 4688
- [82] Kim H D, An H M, Lee E B, Kim T G 2011 *IEEE Trans. Electron Devices* **58** 3566
- [83] Kim H D, An H M, Kim T G 2012 *Microelectron. Eng.* **98** 351
- [84] Zhu W, Zhang X, Fu X, Zhou Y, Luo S, Wu X 2012 *Phys. Status Solidi A* **209** 1996
- [85] Choi B, Yang J J, Zhang M X, Norris K, Ohlberg D A, Kobayashi N, Medeiros-Ribeiro G, Williams R S 2012 *Appl. Phys. A: Mater.* **109** 1
- [86] Liu T Y, Yan T H, Scheuerlein R, Chen Y, Lee J K, Balakrishnan G, Yee G, Zhang H, Yap A, Ouyang J, Sasaki T, Al-Shamma A, Chen C, Gupta M, Hilton G, Kathuria A, Lai V, Matsumoto M, Nigam A, Pai A, Pakhale J, Siau C H, Wu X X, Yin Y, Nagel N, Tanaka Y, Higashitani M, Minvielle T, Gorla C, Tsukamoto T, Yamaguchi T, Okajima M, Okamura T, Takase S, Inoue H, Fasoli L 2014 *IEEE J. Solid-State Circuits* **49** 140
- [87] Borghetti J, Snider G S, Kuekes P J, Yang J J, Stewart D R, Williams R S 2010 *Nature* **464** 873
- [88] Zhu X, Yang X J, Wu C Q, Xiao N, Wu J J, Yi X 2013 *IEEE Trans. Circuits Syst. Express Briefs* **60** 682
- [89] Fang X D 2013 *Ph. D. Dissertation* (Changsha: Nationalal University of Defense Technology) (in Chinese) [方旭东 2013 博士学位论文 (长沙: 国防科学技术大学)]
- [90] Hyongsuk K, Sah M P, Changju Y, Roska T, Chua L O 2012 *Proc. IEEE* **100** 2061
- [91] Gao B 2013 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Peking University) (in Chinese) [高滨 2013 博士学位论文 (北京: 北京大学)]
- [92] Li H T 2011 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese) [李海涛 2011 博士学位论文 (南京: 南京大学)]
- [93] Li Y, Zhong Y, Xu L, Zhang J, Xu X, Sun H, Miao X 2013 *Sci. Rep.* **3** 1619
- [94] Lü H B, Wan H J, Tang T A 2010 *IEEE Electron Device Lett.* **31** 978
- [95] 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 Symposium on VLSI Technology* Hsinchu, China, April 27–29, 2009 p30
- [96] Chang W Y, Cheng K J, Tsai J M, Chen H J, Chen F, Tsai M J, Wu T B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 042104
- [97] Zhuge F, Peng S, He C, Zhu X, Chen X, Liu Y, Li R W 2011 *Nanotechnology* **22** 275204
- [98] Liu C Y, Hsu J M 2010 *Microelectron. Eng.* **87** 2504

REVIEW

# Research progress of memristors and memristive mechanism\*

Liu Dong-Qing<sup>1)</sup> Cheng Hai-Feng<sup>1)†</sup> Zhu Xuan<sup>2)</sup> Wang Nan-Nan<sup>1)</sup> Zhang Chao-Yang<sup>1)</sup>

1) (*Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

2) (*State Key Laboratory of High Performance Computing, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China*)

(Received 24 April 2014; revised manuscript received 19 May 2014)

## Abstract

Memristors are the fourth basic circuit element in addition to the three classical elements: resistor, capacitor, and inductor, which have great application prospects in the fields of information storage, logic operations and neuromorphic networks. The recent development of memristors and memristive mechanism is reviewed, including connotations and characteristics of memristors, memristive mechanism, types of memristive materials, and application prospects of memristors. Finally, the key problems and development proposals are presented and a prospect on the development trend is also given.

**Keywords:** memristors, memristive mechanism, resistive switching, memristive materials

**PACS:** 73.40.Rw, 81.07.-b

**DOI:** 10.7498/aps.63.187301

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21203248) and the Aid Program for Science and Technology Innovative Research Team in Higher Educational Institutions of Hunan Province.

† Corresponding author. E-mail: [hfcheng@rocketmail.com](mailto:hfcheng@rocketmail.com)