

面向类脑计算的氧化物忆阻器

诸葛霞¹, 朱仁祥¹, 王建民¹, 王敬蕊¹, 诸葛飞^{2,3,4,5}

(1. 宁波工程学院 电子与信息工程学院, 宁波 315211; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 3. 中国科学院 脑科学与智能技术卓越创新中心, 上海 200031; 4. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100029; 5. 浙江大学 温州研究院, 温州 325006)

摘要: 类脑神经形态计算通过电子或光子器件集成来模拟人脑结构和功能。人工突触是类脑系统中数量最多的计算单元。忆阻器可模拟突触功能, 并具有优异的尺寸缩放性和低能耗, 是实现人工突触的理想元器件。利用欧姆定律和基尔霍夫定律, 忆阻器交叉阵列可执行并行的原位乘累加运算, 从而大幅提升类脑系统处理模拟信号的速度。氧化物制备容易, 和 CMOS 工艺兼容性强, 是使用最广泛的忆阻器材料。本文梳理了氧化物忆阻器的研究进展, 分别讨论了电控、光电混合调控和全光控忆阻器, 主要聚焦阻变机理、器件结构和性能。电控忆阻器工作一般会产生微结构变化和焦耳热, 将严重影响器件稳定性, 改进器件结构和材料成分可有效改善器件性能。利用光信号调控忆阻器电导, 不仅能降低能耗, 而且可避免产生微结构变化和焦耳热, 从而有望解决稳定性难题。此外, 光控忆阻器能直接感受光刺激, 单器件即可实现感/存/算功能, 可用于研发新型视觉传感器。因此, 全光控忆阻器的实现为忆阻器的研究和应用打开了一扇新窗口。

关键词: 氧化物忆阻器; 光电器件; 人工突触; 类脑神经形态计算; 综述

中图分类号: O472 文献标志码: A

Oxide Memristors for Brain-inspired Computing

ZHUGE Xia¹, ZHU Renxiang¹, WANG Jianmin¹, WANG Jingrui¹, ZHUGE Fei^{2,3,4,5}

(1. School of Electronic and Information Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3. Center for Excellence in Brain Science and Intelligence Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200031, China; 4. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China; 5. Institute of Wenzhou, Zhejiang University, Wenzhou 325006, China)

Abstract: Brain-inspired neuromorphic computing refers to simulation of the structure and functionality of the human brain *via* the integration of electronic or photonic devices. Artificial synapses are the most abundant computation element in the brain-inspired system. Memristors are considered to be ideal devices for artificial synapse applications because of their high scalability and low power consumption. Based on Ohm's law and Kirchhoff's law,

收稿日期: 2023-02-09; 收到修改稿日期: 2023-03-01; 网络出版日期: 2023-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(U20A20209, 61874125); 中国科学院战略性先导专项(XDB32050204); 环境友好能源材料国家重点实验室开放基金(20kfhg09); 宁波市自然科学基金(2021J139); 硅材料国家重点实验室开放基金(SKL2021-03) National Natural Science Foundation of China (U20A20209, 61874125); Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDB32050204); State Key Laboratory for Environment-Friendly Energy Materials (20kfhg09); Natural Science Foundation of Ningbo, China (2021J139); State Key Laboratory of Silicon Materials (SKL2021-03)

作者简介: 诸葛霞(1979-), 女, 博士, 讲师. E-mail: zhugexia@nbut.edu.cn

ZHUGE Xia (1979-), female, PhD, lecturer. E-mail: zhugexia@nbut.edu.cn

通信作者: 诸葛飞, 研究员. E-mail: zhugefei@nimte.ac.cn

ZHUGE Fei, professor. E-mail: zhugefei@nimte.ac.cn

memristor crossbar arrays can perform parallel multiply-accumulate operations *in situ*, leading to analogue computing with greatly improved speed and energy efficiency. Oxides are most widely used in memristors due to the ease of fabrication and high compatibility with CMOS processes. This work reviews the research progress of oxide memristors for brain-inspired computing, mainly focusing on their resistance switching mechanisms, device structures and performances. These devices fall into three categories: electrical memristors, memristors controlled *via* both electrical and optical stimuli, and all-optically controlled memristors. The working mechanisms of electrical memristors are commonly related to microstructure change and Joule heat that are detrimental to device stability. The device performance can be improved by optimizing device structure and material composition. Tuning the device conductance with optical signals can avoid microstructure change and Joule heat as well as reducing energy consumption, thus making it possible to address the stability problem. In addition, optically controlled memristors can directly response to external light stimulus enabling integrated sensing-computing-memorizing within single devices, which are expected to be used for developing next-generation vision sensors. Hence, the realization of all-optically controlled memristors opens a new window for research and applications of memristors.

Key words: oxide memristor; optoelectronic device; artificial synapse; brain-inspired neuromorphic computing; review

类脑神经形态计算通过电子或光子器件的集成有效模拟人脑结构, 进而实现人脑功能。人脑是一个高度复杂的神经网络, 包含约 10^{11} 个神经元和 10^{15} 个突触, 功耗仅 20 W 左右^[1]。每个神经元通过 $10^3\sim 10^4$ 个突触与其他神经元连接。突触是神经元之间的连接, 大约 20~40 nm 宽, 通过改变其连接强度可以传递神经元产生的电脉冲^[2]。突触是人脑中数量最多的基本信息处理单元, 因此人工突触是类脑计算系统的主要部件。可模拟人工突触的技术有 CMOS 集成电路^[3-4]、晶体管^[5-6]、忆阻器^[7-9]和自旋电子器件^[10]等。其中, 忆阻器具有简单两端结构、优异的尺寸缩放性、超低功耗、超快运行速度等优势, 逐渐成为人工突触的研究热点。

忆阻器是除电阻、电感、电容之外的第四种基本无源器件^[11], 其判据特征是电流-电压曲线位于第一、第三象限, 在 origin 交叉, 并且曲线存在回滞^[12]。1971 年, 蔡少棠教授在理论上预测了忆阻器的存在^[11]; 2008 年, 惠普公司通过实验指出电阻式随机存储器就是一种忆阻器^[13]。针对忆阻器, 由低电导态转变为高电导态的过程称为置位 (Set), 反之为复位 (Reset) 过程。如果 Set 和 Reset 过程施加电压的极性相同, 则称为单极性模式; 如果 Set 和 Reset 所需电压极性相反, 则为双极性模式。一般情况下, 忆阻器都需要电形成初始化操作 (Electroforming), 即初次对器件施加外界激励使其导通, 为后续的电导态 (阻态) 可逆切换做准备。如果电形成初始化过程所需的电压、产生的电流与后续 Set 过程没有明显差别, 则认为该器件无需电形成初始化 (Electroforming-free)。

忆阻器的尺寸可小于 $2\text{ nm}^{[14]}$, 单脉冲能耗可低至约 $4\text{ aJ}^{[15]}$ 。忆阻器具有存算一体化功能, 即计算过程中, 忆阻器会以电导的形式保存中间状态。基于忆阻器构建的高密度交叉阵列可满足类脑系统高密度低能耗的计算需求。在阵列的每个交叉点处, 电流是输入电压和忆阻器电导的乘积, 遵循欧姆乘法定律; 每一列的总电流是交叉点电流之和, 遵从基尔霍夫加法定律^[16]。忆阻器阵列的物理计算功能使其能够直接处理模拟信号, 避免了模数和数模转换过程, 有利于降低混合信号计算能耗, 从而提升计算速度。

基于忆阻器阵列的类脑计算系统有着广泛的应用场景, 例如机器视觉^[17]、语音识别^[18]、自动驾驶^[19]、机器人^[20]、医疗^[21-22]和金融^[23]等。Strukov 等^[24]基于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_{2-x}$ 双层氧化物制备了 12×12 的忆阻器交叉阵列, 并以这些器件为突触搭建了单层感知器, 实现了对三组 3×3 二进制图像的分类。Lu 等^[25]基于 32×32 的 WO_x 忆阻器交叉阵列搭建的神经网络和稀疏编码算法实现了图像处理功能。Strachan 等^[26]基于 128×64 的 Ta/HfO_2 忆阻器阵列搭建的单层神经网络对手写数字的识别率达到 89.9%。Wu 等基于 128×8 的 $\text{HfAl}_y\text{O}_x/\text{TaO}_x$ 忆阻器阵列搭建神经形态系统, 实现了人脸灰度图像的分类^[27]; 进一步基于 128×16 的 $\text{TaO}_x/\text{HfO}_x$ 忆阻器阵列搭建了全硬件的五层卷积神经网络^[28], 实现了对 28×28 像素手写数字图像的识别, 识别率大于 96%。

忆阻器通常具有类似三明治 (电极/功能层/电极) 结构, 功能层常使用绝缘或者半导体材料, 包括氧

化物^[7,9,13-15,24-28]、硫族化合物^[29]、有机材料^[30]和碳^[31-33]等。其中,氧化物制备简单,并且和 CMOS 工艺兼容性强,是使用最广泛的功能层材料。近期报道的全光控忆阻器^[34-35]就是基于氧化物实现的。

按照阻变机理,氧化物忆阻器主要分为离子迁移型和纯电子型,其中离子迁移型忆阻器的阻变来自纳米级离子通道(直径十几或者上百纳米^[36-37])的形成和断裂,而纯电子型忆阻器的阻变则来自材料缺陷对电子的捕获和释放。按照电导态的调控方式,忆阻器主要分为纯电调控、光电混合调控和全光控三类,前者 Set 和 Reset 过程均由电信号调控,后者均由光信号调控,而光电混合型则需要电和光信号同时参与调控。

本文综述了氧化物忆阻器的研究进展,分别讨论了电控忆阻器、光电混合调控忆阻器和全光控忆阻器,聚焦其阻变机理、器件结构和特性。

1 电控忆阻器

电控忆阻器 Set 和 Reset 过程均通过电信号进行调控,涉及材料中离子迁移和焦耳热,离子迁移会引起器件微结构变化,而焦耳热又会加速微结构变化,因此严重影响器件性能稳定。近年来,人们探索了不同方法来改善器件性能,比如改进材料成分和器件结构,下面分别详细介绍。

1.1 氧离子迁移型

1.1.1 单层氧化物结构

很多基于金属氧化物(尤其是过渡族金属氧化物)的忆阻器,都属于氧离子(氧空位)迁移型,比如 SnO₂^[38]、GdO_x^[39]、CeO_x^[40]、MgO^[41]、ZrO_x^[42]、WO_x^[43]、MnO_x^[44]、GaO_x^[45]、BiO_x^[46]、CrO_x^[47]、SiO_x^[48]、GeO_x^[49]、MoO_x^[50]、SbO_x^[51]、YO_x^[52]、HfO_x^[53]、NiO_x^[54]、BiFeO₃^[55]等等。氧离子(氧空位)迁移导致金属价态发生变化,进而改变器件的电导特性^[56-57]。

TiO₂ 可以看成是氧空位掺杂的 n 型半导体, TiO₂ 忆阻器在不同制备和测试条件下可以表现出不同的阻变特性。Williams 等^[58]揭示 TiO₂ 忆阻器的黏附层在器件阻变过程中发挥关键作用。忆阻器结构为 Pt/TiO₂/Pt, 黏附层材料为 Ti, 作用是使器件的底电极更好地附着在衬底上。在 TiO₂ 的热沉积过程中, Ti 原子沿着 Pt 电极扩散到 TiO₂ 界面并使 TiO₂ 发生还原反应, 产生很多局域氧空位, 造成上下 Pt/TiO₂ 界面处氧空位的不对称分布。导电通道与上下界面之间分别形成肖特基接触和欧姆接触。这种在制备

过程中形成的不对称界面决定了器件的双极性阻变特征^[58-60], 即 Set 过程施加负电压(底电极接地), Reset 过程施加正电压。对器件施加负电压时, 带正电的氧空位向顶部漂移, 器件电导升高; 反之, 氧空位在上下界面处被排斥, 电导降低。氧空位在上下界面处的不对称分布有助于具有金属/氧化物/金属结构的忆阻器获得稳定的阻变特性, 其中氧空位富足界面充当可移动离子储备池, 阻变发生在氧空位相对少的界面^[61]。在使用 Ti 黏附层的 TiO₂ 忆阻器中, 98%的器件表现出阻变特性; 未使用黏附层的器件只有不到 10%表现出阻变特性^[60]。如果将电形成初始化后的器件浸泡在液氮中, 可以观察到阈值阻变和负微分电阻现象^[62], 由导电通道在焦耳热作用下由绝缘相向金属相转变引起。另外, 通过限制器件的电形成初始化电流, 可以阻止导电通道和上下界面之间形成欧姆接触, 从而得到共存的两种阻变模式^[63]。低电阻模式和高电阻模式下的阻变极性正好相反, 对应的阻变位置分别为上下界面。器件电形成初始化后处于中间态, 施加负电压时, 如果电压值小于阈值, 器件电导降低, 反之, 器件电导升高; 施加正电压时, 如果电压值大于 5 V, 器件会回到中间态。Hwang 等^[37]用等离子体增强原子沉积法制备了单极性的 Pt/TiO₂/Pt 结构忆阻器, 并揭示了其导电通道由 Magneli 相的 Ti₄O₇ 组成。起初, TiO₂ 主体在外电场和热效应的作用下随机产生氧空位; 当浓度超过临界值时, 在热力学驱动力作用下, 氧空位自发调整位置形成有序结构。Ti₄O₇ 中氧空位均匀分布, 使其比金红石相氧化钛更稳定。如果在电形成初始化后对器件进行单极性 RESET 操作, 并严格控制其电流, 可以将器件切换到双极性阻变模式, 实现三态变化(低阻态、正电压高阻态、负电压高阻态)^[64]。双极性 Set 操作后, 器件处于低阻态, Magneli 相导电通道和顶电极之间通过缺氧的 TiO_{2-x} 通道连接。如果继续对顶电极施加正电压, 上界面处的氧空位被排斥, 形成较高的肖特基势垒, 对应正电压高阻态; 相反, 对顶电极施加负电压, Magneli 相导电通道顶端的氧空位会被吸引到顶电极, 对应负电压高阻态。Choi 等^[65]制备了双极性的非晶态 TiO₂(a-TiO₂)忆阻器, 并通过改变上下金属/a-TiO₂ 界面结构调节器件的阻变特性。在顶电极和 a-TiO₂ 间添加活性金属可以适当阻止氧离子向顶电极扩散, 得到更大的滞回曲线, 增加器件开关比。在底电极和 a-TiO₂ 间添加 Al₂O₃ 作为绝缘层, 可以保护器件不被永久性击穿, 并且 Al₂O₃ 越厚, 滞回曲线越明显。

非对称结构的 Pt/TaO_x/Ta 忆阻器^[66]具有稳定的

阻变行为, 其中 TaO_x/Pt 为阻变界面, Ta 为顶电极用作蓄氧池, 器件阻变周期大于 10¹⁰。在 1000 °C 以下, Ta-O 系统只有两种稳定的固态相, 即 Ta₂O₅ 绝缘相和溶解很多氧的 Ta(O)导电相, 这是该器件具有长开关寿命的原因。器件表现出较低的操作电压, 并且首次阻变所需电压仅略大于后续 Set 过程, 表明该器件不需要明显的电形成初始化操作。

Liu 等^[67]在硅衬底上用等离子体辅助分子束外延生长了 ZnO 单晶纳米岛, 并以导电原子力显微镜的针尖为顶电极测试了其阻变性能。器件的双极性阻变特性源于氧空位导电通道的形成和断裂。初始阶段, 氧空位均匀分布在 ZnO 纳米岛, 并且存在三种电荷态: V_o⁰(捕获两个电子, 呈电中性)、V_o⁺(捕获一个电子, 带一个正电荷)和 V_o²⁺(未捕获电子, 带两个正电荷)。电形成初始化过程中, 阳极(针尖)附近的氧空位失去电子带正电, 然后向阴极(衬底)移动, 并在此聚集, 成为虚拟阴极。由于氧空位的界面扩散速率远大于体扩散速率, 因此氧空位沿着 ZnO 纳米岛的边缘形成导电通道。电形成初始化之后, 对器件施加幅值小于 Reset 电压的负偏压, 由于电屏蔽效应, V_o⁺无法捕获间隙 O²⁻。当偏压增大到 Reset 电压并保持足够长时间, V_o⁺失去电子成为 V_o²⁺, 从而捕获 O²⁻。由于 ZnO 纳米岛周围环境可以提供大量氧离子, ZnO 边缘处的 V_o²⁺很容易与 O²⁻结合, 使得导电通道发生断裂, 对应 Reset 过程。Reset 之后, 对器件施加正向偏压, 晶格氧发生氧化反应产生氧空位。在电场作用下, 氧空位向 ZnO 纳米岛的表面和边缘移动并聚集, 再次形成导电通道, 对应 Set 过程。

元素掺杂可有效提升器件工作性能, 如硅掺杂 HfO_x^[68-69]、铝掺杂 HfO_x^[70]、钇掺杂 ZrO_x^[71]、氮掺杂 TiO_x^[72]、氮掺杂 InGaZnO_x^[72]等等。Chang 等^[73]通过在低温高压环境下氨水溶液退火处理得到铵(-NH₄)掺杂的 Pt/ZnO/TiN 结构忆阻器。-NH₄ 掺杂引入孤对电子, 用于填充 Zn 空位的两个空穴, 与周围的氧形成强配位键, 使得氧元素更加稳定。该器件的存储寿命预计可达 10 a, 开关比在 10⁷ 阻变周期后没有明显变化。

基于 Pt/TiO_{2-x}/Pt 结构忆阻器搭建的单层感知器, 可实现二进制图像的分类^[74], 如图 1 所示。感知器包括十个输入 x_i(i=0, 1, 2, …, 8, 9)和一个输出 y, 输入和输出之间通过十个突触 w_i(i=0, 1, 2, …, 8, 9)进行连接, 如图 1(a)所示。输入的 x₁~x₉ 分别对应如图 1(b)所示的二进制图像的九个像素值(黑色为+1, 白色为-1), x₀ 取常量+1。输出 y 由公式 $y = \text{sgn}(w_0x_0 + w_1x_1 + w_2x_2 + \dots + w_8x_8 + w_9x_9)$ 计算得到, y=+1 对应“X”类图像, y=-1 对应“T”类图像, 如图 1(c)所示。每个突触包括两个忆阻器, 突触权重由两个器件的电导相减得到, 如图 1(d)所示。权重根据公式 $\Delta w_i = \alpha x_i^p (d^p - y^p)$ 进行更新, 其中常数 α 表示学习速度, y^p 和 d^p 分别表示对某二进制图像 p 进行训练时实际和期望得到的输出。选择合适的训练电压, 感知器通过原位训练 17 个周期后完成对图像的分类, 如图 1(e)所示。

1.1.2 双层氧化物结构

离子型忆阻器的阻变行为一般源于导电通道的形成与断裂, 随机性比较强, 这会导致器件与器件之间、器件不同开关周期的性能有较大差异^[8]。合

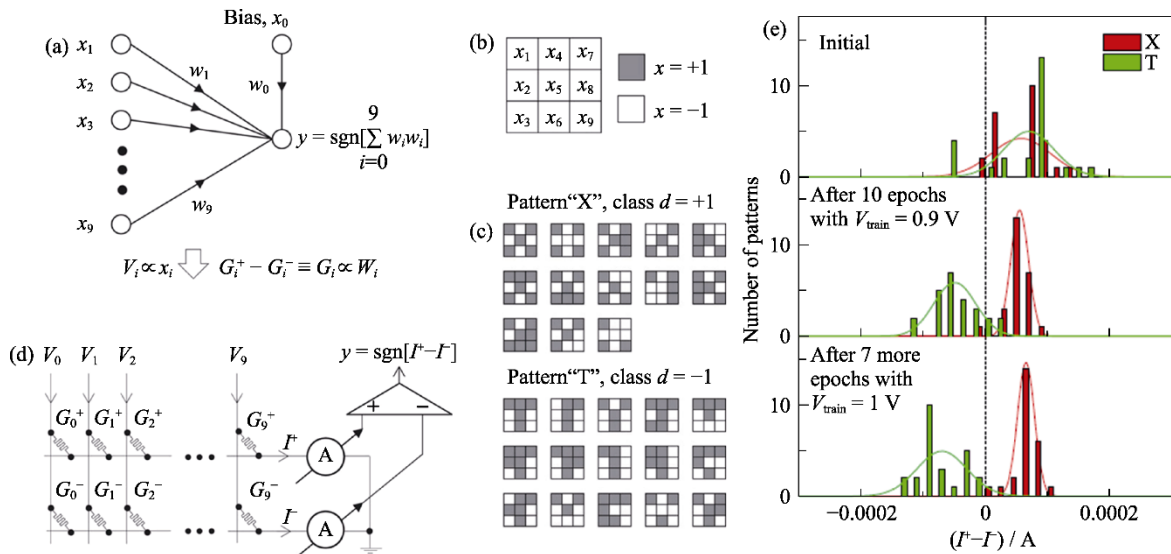


图 1 基于 TiO_{2-x} 忆阻器的单层感知器用于图像分类^[74]

Fig. 1 Pattern classification using a single-layer perceptron based on TiO_{2-x} memristor^[74]

(a) Mathematical abstraction of the perceptron; (b) 3×3 binary images; (c) Two sets of images used for classification; (d) Memristive crossbar circuit for the perceptron; (e) Current difference histograms for 50 input images at different training epochs

理组合的双层氧化物结构可以有效提升器件的稳定性和可靠性。此外, 双层氧化物忆阻器具有高度非线性, 有利于器件高密度集成。

Pt/TaO_x/TiO_{2-x}/Pt 忆阻器^[75]表现出高度非线性的电流-电压特性, 如图 2(a)所示。器件电流-电压的高度非线性有利于最大限度地减少交叉阵列的串扰电流, 这里非线性是指施加 $V/2$ 电压时器件电流的变化情况(V 为写电压)^[75]。基于常用的电寻址方法, 对阵列中需要读写的忆阻器两端电极分别施加 $V/2$ 和 $-V/2$ 的电压, 这样器件的总压降是 V , 如图 2(b)中的红色器件。与其共享电极的同行或同列器件, 压降为 $V/2$, 称为半选择器件, 如图 2(b)中的黄色器件。这些半选择或者其它未选择器件中流过的电流称为串扰电流, 如图 2(b)中黄线电流。串扰电流会使驱动电路饱和, 并产生多余的焦耳热, 从而限制阵列的实际应用尺寸。另外, 串扰电流引起的背景信号还会限制读取操作, 尤其在高电导态。非线性 TaO_x/TiO_{2-x} 双层氧化物忆阻器在施压 $V/2$ 时电流小于 $1 \mu\text{A}$, 基于其集成的交叉阵列规模可达 1000 行/列^[75]。

Choi 等^[76]制备了 Ti/TaO_x/HfO₂/Pt 双极性忆阻器, 其中 HfO₂ 和 TaO_x 分别利用原子层沉积和溅射法制备。不同制备方法造成的物理缺陷的差异以及 Ti 电极的氧储备能力, 使得 TaO_x 层比 HfO₂ 层具有更多的氧空位。导电通道的形成和断裂发生在连接最脆弱的 TaO_x/HfO₂ 界面。TaO_x 层的插入有目的地改变了氧空位浓度, 实现了对导电通道的有效控制, 使得器件的工作状态更稳定、更可靠。在相同的电压脉冲激励下, 随着脉冲数量的增加, 器件的电导态表现出线性、对称的多态变化。基于这一阻变特性, 器件可以模拟大脑突触的增强、抑制功能和脉冲时间依赖可塑性学习规则。

BiFeO₃ 器件具有大开关比, HfO₂ 器件具有速度

快、能耗低、多阻态等优点。基于这两种氧化物制备的 Pt/BiFeO₃/HfO₂/TiN 忆阻器^[77], 其存储窗口(高低阻态的电阻之比)可达 10^4 , 测试寿命可达 10^8 脉冲周期, 通过施加不同的终止电压可实现多阻态变化。BiFeO₃/HfO₂ 结构中, HfO₂ 是开关层, BiFeO₃ 是富氧层, 为氧化还原反应提供氧离子, 从而显著延长了器件寿命。电形成初始化后, 器件的 TiN 电极附近聚集了较多氧空位, 形成了导电通道; 在随后的 Reset 过程中, 组成导电通道的部分氧空位发生还原反应, 剩余的氧离子聚集在 HfO₂/TiN 界面形成肖特基势垒, 并且势垒高度随着负压增加而增大。

双层氧化物有利于提升器件的工作性能, 因此双层氧化物忆阻器得到了广泛研究, 例如 Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x}^[78]、HfO₂/TiO_x^[79]、HfO_x/HfO_y^[80]、TaO_x/AlO_y^[81]、AlO_x/NbO_y^[82]、ZnO/MgO^[83]、InGaZnO_x/InGaZnO_y^[84]、CeO₂/Sn 掺杂 In₂O₃^[85]、HfAlO_x/TaO_y^[86]、ZnO/SiO_x^[87]、Sr₂IrO₄/BaTiO₃^[88]、TaO_x/InGaZnO^[89]、HfO₂/Al₂O₃^[90]、TaO_x/ZnO^[91]、AlO_x/AlO_y^[92]、AlO_x/ZnO^[93]、InGaZnO_x/N 掺杂 InGaZnO_y^[94]等等。

另外, 三层和四层氧化物结构忆阻器也有报道。在 TiO_x/HfO_y/TiO_x 三层氧化物忆阻器^[95]中, HfO_y 和 TiO_x 分别作为开关层和电阻层, TiO_x 电阻层可以显著降低器件电流和能耗。对于 HfO_x/TiO_x/HfO_x/TiO_x 四层氧化物结构忆阻器^[96], Ti、Hf 原子在不同氧化物之间的扩散可以产生较多初始缺陷, 因此无需电形成初始化。另外, 与 HfO_x/AlO_x 双层结构相比, 四层氧化物堆叠降低了器件的工作电压, 减少了能耗。

1.1.3 氧化物/其它材料混合结构

基于过渡金属氧化物和硫化物(MoO_x/MoS₂ 和 WO_x/WS₂)制备的双极性忆阻器^[97], 工作电压不高于 0.2 V, 开关比可达 10^6 。在电压激励下, 电极/氧化物界面的肖特基势垒因为氧离子迁移发生改变, 进而对器件电导态实现多级调控。

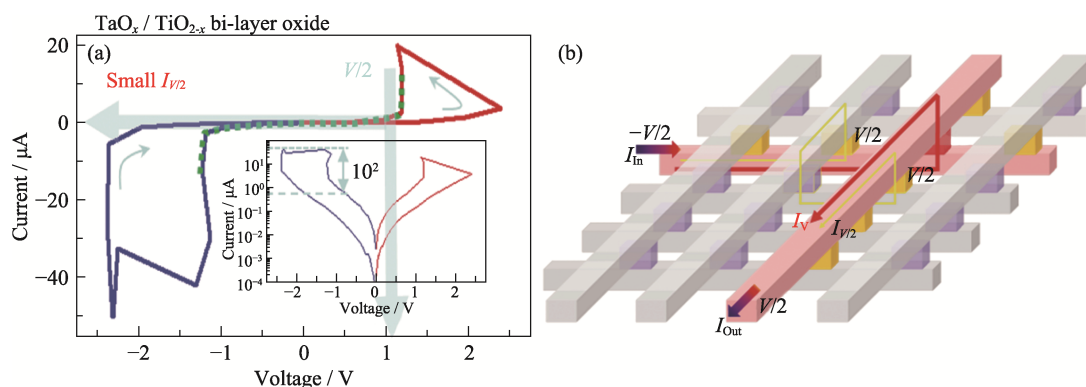


图 2 Pt/TaO_x/TiO_{2-x}/Pt 忆阻器^[75]

Fig. 2 Pt/TaO_x/TiO_{2-x}/Pt memristor^[75]

(a) Nonlinear current-voltage curve; (b) Schematic of the sneak path

Zhao 等^[98]在顶电极和忆阻层之间插入了石墨烯量子点(Graphene quantum dots, GQDs), 制备了 Pt/GQDs/FeO_x/Pt 结构的忆阻器。其中, GQDs 可以释放大量的氧离子, 充当器件的纳米蓄氧池。使用 GQDs 将阻态分布的不稳定性降低了 85%, 将开关电压及其分布范围分别降低和缩小了 40%和 84%。

在实际应用中, 读取操作的频率要远高于写入和擦除操作, 因此, 低功耗读写功能将进一步降低器件能耗。基于 WO_x/OAC(Oxygen-plasma-treated amorphous carbon, 氧等离子体处理非晶碳)制备的湿气供电忆阻器^[99], 可以通过呼吸读取器件的开路电压, 与器件的电导态相对应。其中, WO_x为忆阻层, OAC 为纳米发电机。在电压驱动下, 氧离子在 WO_x/OAC 界面发生迁移, 使器件的电导态和开路电压同时发生改变。

1.2 金属离子迁移型

1.2.1 单层氧化物结构

基于金属离子迁移的氧化物忆阻器, 两端电极通常分别由活性金属(Cu、Ag 等)和惰性金属(W、Pt、Au 等)组成, 例如 W/SiO₂/Cu^[100]、Cu/HfO₂/Pt^[101]、Au/ZrO₂/Ag^[102]、Ag/SrTiO₃/Pt^[103]、Cu/WO₃/Pt^[104]、Cu/ZnO/Pt^[105]、Ag/SiO₂/Pt^[106]等。

Tsunoda 等^[107]制备了 Ag/TiO₂/Pt 结构忆阻器, 将其开关电压分别设置为 0.5 V 和 -0.2 V, 可实现双极性开关模式。在 Set 过程中, Ag 电极发生氧化反应, 产生的 Ag 离子在 TiO₂ 层中扩散, 到达 Pt 电极后发生还原反应, 形成由 Ag 原子组成的导电通道, 器件电导增大。在 Reset 过程中, 导电通道在焦耳热和反向电场的共同作用下发生断裂, 器件电导减小。

双极性阻变模式是器件多次重复开关操作的关键所在^[108]。Cu/Ta₂O₅/Pt 结构忆阻器^[108]典型的电流-电压曲线如图 3(a)所示。多次开关操作以后, 在 Off

态会有部分金属通道残留, 如图 3(b)所示。对器件的 Cu 电极施加正电压, Ta₂O₅ 中溶解的铜离子向残留通道的顶端迁移, 在此处还原为铜原子, 并向 Cu 电极生长, 将器件导通, 对应 Set 过程, 如图 3(b-e)所示。随后对器件施加负电压, 电流增大, 产生的焦耳热使通道温度升高, 铜原子发生氧化反应。铜离子在浓度差作用下向周边扩散, 通道断裂, 对应 Reset 过程, 如图 3(f-i)所示。

Valov 等^[109]揭示了非晶态 TaO_x 样品的微观阻变机理。以 Ta 为底电极, 通过扫描隧道显微镜的探针针尖向样品施加负电压, TaO_x 中的 Ta 离子会向针尖移动, 发生还原反应, 在针尖和 TaO_x 之间建立金属量子点接触, 样品电导升高; 移除电场后, 金属点接触会维持一段时间, 然后断开, 样品电导降低。

Ta/HfO₂/Pt 结构忆阻器^[110]的阻态变化也是由金属离子迁移引起。器件的开关速度小于 5 ns, 寿命超过 10¹¹ 个读写周期, 可以获得 24 个稳定电导态。器件的 Ta 和 Pt 分别为顶电极和底电极。在电形成初始化和 Set 过程中, 施加正电压, Ta 氧化为 Ta^{x+}, 在电场和离子浓度差作用下, Ta^{x+}向 HfO₂ 层迁移, O²⁻被牵引到 Ta 电极, 器件电导升高。通过扫描透射电镜可以在 HfO₂ 层中观察到直径小于 10 nm 富含 Ta 的圆锥状导电通道。在 Reset 过程中, 施加负电压, 钽离子被拽回 Ta 电极, 氧离子被推向 Pt 电极, 器件电导降低。

通过 Cu、Ag 等掺杂可有效提升忆阻器的工作性能, 例如 Cu 掺杂 SiO₂^[111]、Ag 掺杂 HfO_x^[112]、Cu-Al 混合掺杂 SiO₂^[113]等等。

1.2.2 双层氧化物结构

Wang 等^[114]制备了 Ag/SiO₂/Ta₂O₅/Pt 双层氧化物结构忆阻器, 其中 SiO₂ 层控制 Ag 通道的形状和生长方向, 1.5 nm 超薄的 Ta₂O₅ 层控制导电通道的形

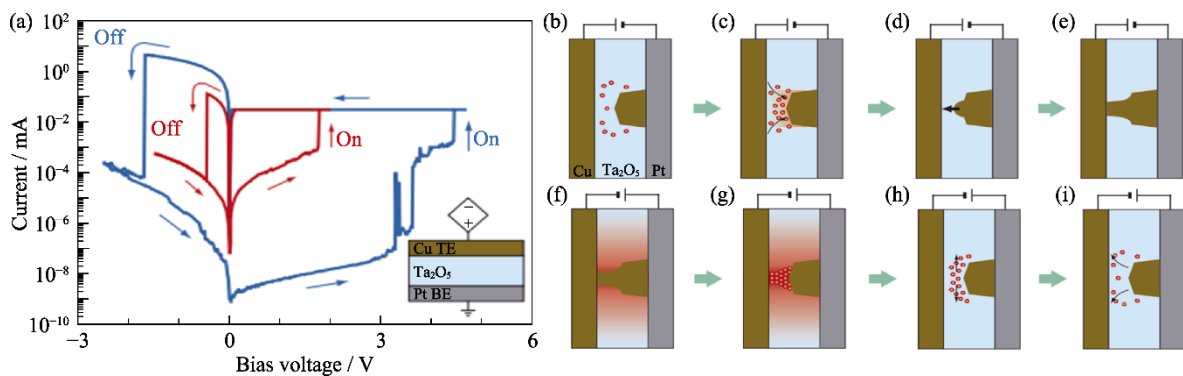


图 3 Cu/Ta₂O₅/Pt 忆阻器^[108]

Fig. 3 Cu/Ta₂O₅/Pt memristor^[108]

(a) Typical current-voltage curves; (b-e) Resistive switching mechanism for Set process; (f-i) Resistive switching mechanism for Reset process

成和断裂。器件的工作电压小于 0.3 V, 性能稳定。在 1000 次开关过程中, Set 电压分布范围小于 0.1 V, Reset 电压分布范围小于 0.08 V。而 Ag/Ta₂O₅/SiO₂/Pt 结构忆阻器, 经 500 次开关操作后便被硬击穿了。

相反的氧化物堆叠顺序会使器件具有不同极性的开关模式, 如 Ag/SnO₂/InGaZnO (IGZO)/Pt 和 Ag/IGZO/SnO₂/Pt 结构忆阻器^[115], 前者为双极性, 后者为单极性。对于 SnO₂/IGZO 结构器件, Ag 导电通道断裂发生在 IGZO/Pt 界面, Ag 离子的迁移速度和氧化还原反应速率较快, 器件的工作电压较低; 而对于 IGZO/SnO₂ 结构器件, Ag 导电通道断裂发生在 IGZO/SnO₂ 界面, Ag 离子的迁移速度和氧化还原反应速率较慢, Reset 过程起主要作用的是焦耳热, 器件的工作电压较高。

Ag/Fe₃O₄/Ta₂O₅/Pt 和 Ag/Ta₂O₅/Fe₃O₄/Pt 结构忆阻器^[116]相比较, 两者均为双极性工作模式, 前者的电形成初始化电压更低, 工作性能更好。Fe₃O₄/Ta₂O₅ 结构开关寿命较长, 能耗较低, 这是因为在 Reset 过程中, Ag 导电通道断裂主要发生在 Fe₃O₄ 层, 有效抑制了后续 Set 过程中导电通道扩大, 从而避免了器件在测试过程中被永久性击穿。

Pt/LiCoO₂/SiO₂/Si 结构忆阻器^[117]中, LiCoO₂ 为 Li 离子源和阻变层, SiO₂ 为 Li 离子捕获层。电压脉冲施加在 Pt 顶电极, Si 衬底接地。当对器件施加正电压时, Li 离子脱离 LiCoO₂, 穿过 SiO₂, 最终到达 Si 衬底, 形成 Li_xSi, 器件电导升高, 对应 Set 过程, 反之, 对应 Reset 过程。Li 离子在 LiCoO₂ 中均匀分布, 而 Li 离子在非晶态 SiO₂ 中的嵌入过程是非均匀的, 只发生在部分区域, 因此基于单层氧化物 LiCoO₂ 忆阻器的电导态是逐渐变化的, 而基于双层氧化物 LiCoO₂/SiO₂ 器件的电导态是突变的, 并且 SiO₂ 层的厚度对器件电导态有显著影响。

此外, Giapintzakis 等^[118]制备了基于 LiCoO₂/SiO_x/TiO₂ 的三层氧化物忆阻器, 其中 LiCoO₂ 为阻变阴极层, SiO_x 为电解质, TiO₂ 为阳极层。对器件施加负电压时, Li⁺ 离子脱离 LiCoO₂, 穿过 SiO_x 层向 TiO_x 迁移, 器件电导升高; 反之, Li⁺ 离子返回 LiCoO₂, 器件电导降低。由于纳米电池效应, 器件有着非对称的类似于二极管的电流-电压特征, 使得器件能够像生物突触一样进行单向信号传输。三层氧化物忆阻器还有 Ag/Zr_{0.5}Hf_{0.5}O₂ (ZHO)/氧化石墨烯量子点(GOQDs)/ZHO/Pt^[119]、Ag/ZHO/GOQDs/ZHO/Ag^[119] 等, 分别具有突变和连续变化的阻变特性。

1.2.3 氧化物/其它材料混合结构

Hwang 等^[120]制备了 Cu/Cu_{2-x}S/WO_{3-x}/W 结构忆

阻器, 其中 WO_{3-x} 为忆阻层, Cu_{2-x}S 为类似于二极管的分压器。使用两个该忆阻器和一个晶体管组成的突触器件可双向可逆调控电导^[121]。在 HfO₂ 和 Cu₂S 之间插入 Ta 层可有效控制 Cu 离子扩散, 得到性能稳定的 Cu/HfO₂/Ta/Cu₂S/W 忆阻器^[122]。将该忆阻器用作神经形态突触, 可有效提升神经网络的分类精度。Yan 等^[123]利用有序排列的 PbS 量子点控制 Ag/Ga₂O₃/PbS QDs/Pt 忆阻器中 Ag⁺ 通道的生长, 降低了器件的阈值电压和能耗, 提升了器件开关电压分布的均匀性和电导态的保持特性, 并提高了器件的开关速度。通过控制金属离子导电通道生长, 提升器件工作性能的忆阻器结构还有 TiN/HfAlO_x^[124]、ZnO/Ag^[125]、ZrO₂/WS₂^[126]、LiCoO₂/a-Si^[127] 等。

1.3 纯电子型

氧离子型和金属离子型忆阻器的阻变机理涉及化学反应, 纯电子型忆阻器只涉及物理变化。纯电子型器件的阻变源于材料缺陷对电子的捕获和释放, 一方面表现为器件的整体行为, 另一方面不涉及微结构变化, 因此器件工作性能稳定, 器件之间重复性较好。

在氩氧混合气氛中通过磁控溅射法制备的 Ti/ZnO/Pt 结构双极性忆阻器^[128-129], 阻变来自 ZnO 中氧空位和锌间隙对电子的捕获与释放。器件的 ZnO/Pt 和 Ti/ZnO 界面分别为欧姆接触和肖特基接触。在电形成初始化和 Set 过程中, 对器件施加正向电压, 电子由 Pt 底电极注入 ZnO, 部分被缺陷捕获, 部分进入 ZnO 导带, 器件电导升高; 反之, 捕获的电子被释放, 器件电导减小。通过反向串联该器件可以得到互补的阻变特性。

TiN/Ta₂O₅/Ta 结构忆阻器^[130]的整流比(+1 V 和 -1 V 时高电导态电流之比)可达 10⁴, 有利于抑制器件阵列的串扰电流。其阻变来自电子在 Ta₂O₅/Ta 界面的捕获与释放。在 TiN 底电极和 Ta₂O₅ 之间插入约 4 nm 厚的 HfO₂ 层, 会阻碍电子捕获及释放, 从而显著减小滞回电流。

Ag/Al₂O₃/GQDs/Al₂O₃/ITO 结构的电子型突触器件^[131], 其功能等效于忆阻器和电容并联。对器件施加首个正电压脉冲, 电子通过 Fowler-Nordheim 隧穿效应由 Ag 电极注入到 Al₂O₃/GQDs/Al₂O₃ 结构, 器件达到最大电导。部分注入电子被 GQDs/Al₂O₃ 界面捕获, 形成内部电场, 削弱 GQDs 和 Ag 电极之间的外部电场, 抑制电子注入, 从而降低器件电导。对器件施加首个负脉冲, 之前捕获的电子被释放, 器件电导恢复到较高的状态。后续负脉冲激发的部分注入电子被 Al₂O₃/GQDs 界面捕获, 器件电导降

低。 Al_2O_3 厚度的精准控制和 GQDs 的均匀分布使器件成品率 >95%，器件性能稳定，功耗低。基于 $\text{Au@Al}_2\text{O}_3$ 壳核纳米颗粒的突触器件^[132]也具有类似的工作性能。

双极性 $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_{3.0}/\text{Ti}$ 忆阻器^[133]的阻变来自 $\text{Si}_3\text{N}_{3.0}$ 层均匀分布的缺陷对电子的捕获和释放。 Al_2O_3 为界面势垒层，用于阻碍电子从 Pt 电极注入，实现器件的自整流功能。对器件施加正向电压，低电导态时，Poole-Frenkel 导电机理占主导地位；高电导态时，Fowler-Nordheim 隧穿效应占主导地位。

2 光电混合调控忆阻器

光电混合调控忆阻器用电信号和光信号共同参与电导态调控，根据阻变机理可分为离子型和纯电子型。

2.1 离子迁移型

ZnO-Au 核壳纳米棒结构光电忆阻器^[134]的阻变源于氧空位导电通道在正负电压脉冲作用下的形成和断裂。黑暗环境中施加电压脉冲，器件不表现阻变特性。在 300 W 氙灯照射下，器件表现出明显的电控双极性突变型阻变特性。光照能够调节 ZnO 界面氧离子的吸附数量，使 ZnO 界面像一个蓄氧池，通过控制光功率密度可调控器件的开关比和阻值大小。

Ang 等^[135]通过原子层沉积法在 TiN/Ti/p-Si 基底上制备了 HfO_2 忆阻器，并使用覆盖金刚涂层层的 Si 探针作为顶电极。在 Set 过程中，对器件施加正电压脉冲， HfO_2 层中形成一条由氧空位组成的导电通道，器件电导升高。在 Reset 过程中，使用 400~700 nm 的白光照射器件，氧离子在光照下和导电通道的氧空位重新结合，使导电通道发生断裂，器件电导降低。通过调整光照的密度和时长，可以实现器件电导的多态变化。 ZrO_2 和 SiO_2 器件同样可以通过光照实现电导态由高到低的切换^[135]。

$\text{Pd/MoO}_x/\text{ITO}$ 结构光电忆阻器^[136]的 Set 过程可以用 365 nm 紫外光进行调控，Reset 过程可以用电信号进行调控。当紫外光照射 ITO 顶电极时， MoO_x 层中的光生电子进入导带，光生空穴和吸收的水分子发生反应，产生质子， Mo^{6+} 转变为 Mo^{5+} ，生成 H_yMoO_x ，器件电导升高。其后，对器件施加负电压，质子向 Pd 电极漂移， Mo^{5+} 变回 Mo^{6+} ，器件电导减小。该器件能够存储光照信息并实现光可调突触功能。

2.2 纯电子型

水热法制备的 ZnO 纳米棒/铌掺杂 SrTiO_3 (NSTO)

异质结忆阻器^[137]，可通过调整正负电压脉冲的幅值，实现多电导态变化。紫外光照射可使器件在一个较高的电导状态持续工作，退火处理才能使其恢复到初始状态。该持续光电导现象是由光照产生的空穴和电离氧空位在 ZnO/NSTO 界面聚集引起。空穴和电离氧空位有效质量大，迁移率低，漂移回原状态的速度慢，因此寿命较长。

$\text{ITO/ZnO}_{1-x}/\text{AlO}_y/\text{Al}$ 结构忆阻器^[138]在黑暗环境和 310 nm 紫外光照射下具有相似的阻变特性。器件高电导态的保持特性优异，而低电导态的保持性较差。光照使器件电流持续升高，光照停止后，器件电流逐渐衰减，表现出持续光电导现象。这种现象产生机理如下：当对器件施加光照时，电子被激发到导带，电导升高，光生空穴聚集在 $\text{ZnO}_{1-x}/\text{AlO}_y$ 界面，并在内建电场作用下被 AlO_y 层捕获；光照撤除后，光生空穴会有一定概率越过界面势垒回到原处，从而产生持续光电导效应。通过调整光照频率，该器件可模拟神经突触的长程和短程可塑性功能。

3 全光控忆阻器

光电混合调控忆阻器在光信号作用下只能实现电导态的单向调控，双向可逆调控电导必须借助额外电信号激励，操作复杂。并且，电信号会改变器件微结构，引发焦耳热，使器件性能恶化。如果能实现全光控忆阻器，即 Set 和 Reset 过程都通过光照驱动，则能有效避免上述不利因素。另外，全光调控更接近人眼的工作模式，有望应用于新型视觉传感器。但是，受限于半导体材料固有的光电效应，一般情况下光照会使器件电导升高，因此降低光诱导电导，并且保持电导态，是公认的国际难题^[139-140]。

Zhugue 等^[34]基于缺氧 InGaZnO /富氧 $\text{InGaZnO}(\text{O}_D\text{-IGZO}/\text{O}_R\text{-IGZO})$ 同质结，首次实现了全光控忆阻器。 $\text{O}_D\text{-IGZO}/\text{O}_R\text{-IGZO}$ 器件的光电响应波长大于 1000 nm，其独特的长波长响应特性是实现全光可逆调控的基础。在可见光(420~650 nm)和近红外光(800~1000 nm)照射下，器件由初始低电导态变为非易失的高电导态，表现出明显的持续光电导现象，如图 4(a)所示。光 Set 机理为：光照使 $\text{O}_D\text{-IGZO}/\text{O}_R\text{-IGZO}$ 界面的中性氧空位电离，电离氧空位浓度增大，界面势垒宽度减小，器件电导升高。Reset 过程使用的光波长在很大程度上取决于 Set 光波长，Set 光波长越短，后续光 Reset 效果越好。光 Reset 机理为：长波光照下， $\text{O}_D\text{-IGZO}/\text{O}_R\text{-IGZO}$ 界面势阱中的电子被激发到势垒区，被电离氧空位俘获，电

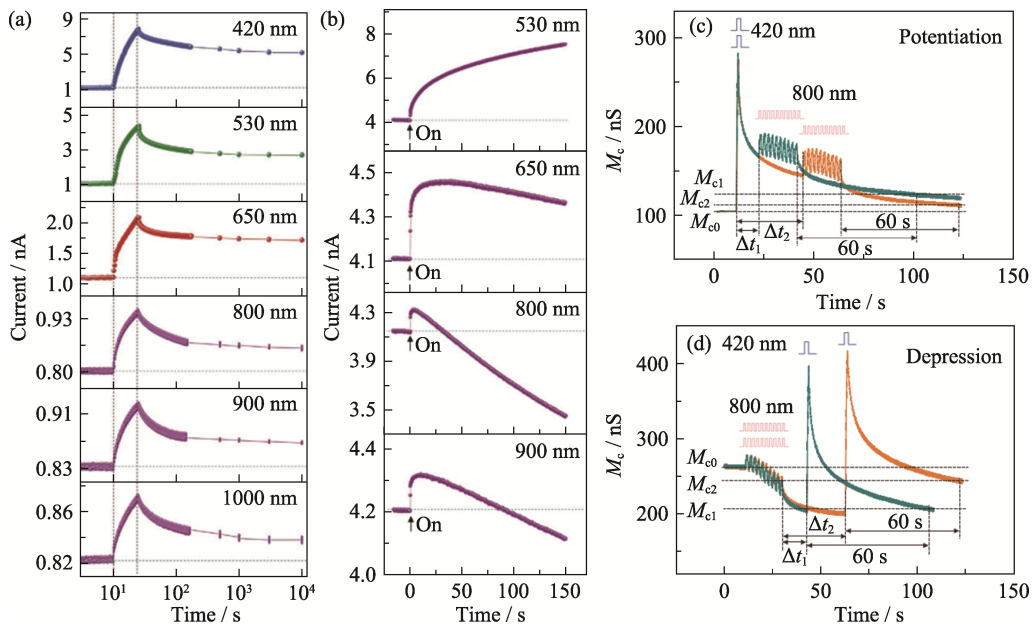


图 4 O_D-IGZO/O_R-IGZO 全光控忆阻器^[34]

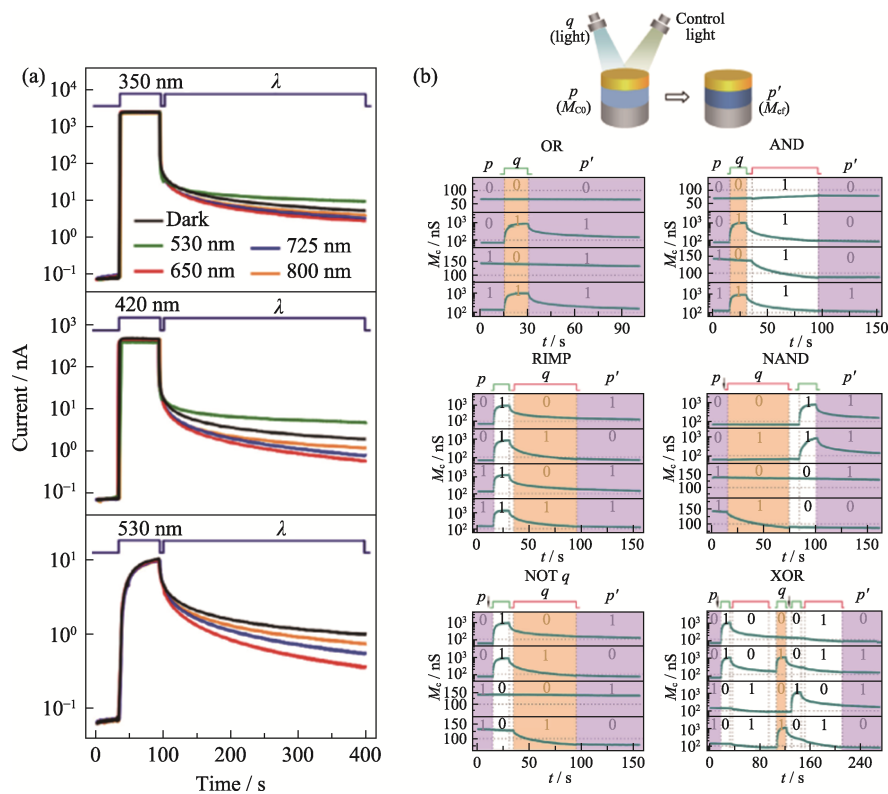
Fig. 4 All-optically controlled memristor based on O_D-IGZO/O_R-IGZO^[34]

(a) Optical Set behavior upon irradiation with light of various wavelengths; (b) Photocurrent responses to irradiation with light of various wavelengths after blue light irradiation; (c) Synaptic potentiation process of spike-timing dependent plasticity; (d) Synaptic depression process of spike-timing dependent plasticity

离氧空位浓度减小, 界面势垒宽度增大, 器件电导降低。如图 4(b)所示, Set 过程使用 420 nm 的蓝光照射 15 s, 10 min 之后分别使用绿光(530 nm)、红光(650 nm)和近红外光(800 和 900 nm)照射, 发现近红外光照射可以使器件电流大幅下降, 对应 Reset 过程, 其中 800 nm 光照下 Reset 效率更高。如果 Set 和 Reset 过程分别使用 420 nm 蓝光和 800 nm 近红外光, 器件可以表现出稳定的开关特性和状态保持特性, 并可模拟突触的脉冲时间依赖可塑性学习规则。图 4(c)为脉冲时间依赖可塑性规则的突触增强模拟过程: 首先, 将器件的电导调整到一个相对低的状态 $M_{c0} \approx 100$ nS; 然后, 用蓝光脉冲照射, 器件电导升高; 接着, 在间隔 Δt_1 和 $\Delta t_2 (\Delta t_2 > \Delta t_1 > 0)$ 后用近红外光脉冲照射, 器件电导变为 M_{c1} 和 $M_{c2} (M_{c1} > M_{c2} > M_{c0})$ 。图 4(d)为脉冲时间依赖可塑性规则的突触抑制模拟过程: 首先, 将器件的电导调整到一个相对高的状态 $M_{c0} \approx 250$ nS; 然后, 用近红外光脉冲照射, 器件电导降低; 接着, 在间隔 Δt_1 和 $\Delta t_2 (\Delta t_2 < \Delta t_1 < 0)$ 后用蓝光脉冲照射, 器件电导变为 M_{c1} 和 $M_{c2} (M_{c1} < M_{c2} < M_{c0})$ 。

Zhugue 等^[35]进一步制备了简单的 Au/ZnO/Pt 结构全光控忆阻器, 研究发现, 整个 ZnO 薄膜都位于肖特基势垒区, 其阻变来自不同波长光照下氧空位的电离和中和, 导致 ZnO 导带底曲率增大和减小。350、420 和 530 nm 的短波光照射使器件电导升高, 对应光 Set 过程; 而 650、725 和 800 nm 的长波光

照射对器件几乎没有影响。如果先用 350 和 420 nm 光照射器件, 随后分别用 530、650、725 和 800 nm 光照射器件, 和无后续光照情况相比, 530 nm 光照升高器件电导, 而 650、725 和 800 nm 光照降低器件电导, 即发生 Reset。如果先用 530 nm 光照射器件, 再用长波光照射器件, 也能发生 Reset, 如图 5(a) 所示。Set 和 Reset 分别使用 530 nm 绿光和 650 nm 红光, 器件表现出稳定的阻变特性和优良的电导态保持特性。将该器件的测试数据用作突触权重, 基于 CrossSim 搭建的三层神经网络可识别 8×8 和 28×28 像素的手写数字, 并且在 3 次迭代后准确率达到了 92%。该器件也可用于实现全部 16 种布尔逻辑运算功能, 并将结果以电导态的形式原位存储, 如图 5(b)所示。其中, p 和 p' 分别表示器件的初始和最终电导态(电导值大于 100 nS 取 1, 反之取 0), q 表示 530 或 650 nm 光照(有、无光照分别取 1 和 0); p 和 q 为输入, p' 为输出。以“AND”运算为例: q 为 530 nm 光照, 之后统一采用 650 nm 控制光照; (1) $p=0$ (低电导态), $q=0$ (无 530 nm 光照), 650 nm 控制光照对器件无显著影响, 输出 $p'=0$; (2) $p=0$, $q=1$ (530 nm 光照射, 将器件从低电导态转换到高电导态), 之后用 650 nm 控制光照, 将器件从高电导态转变回低电导态, 输出 $p'=0$; (3) $p=1$ (高电导态), $q=0$, 之后用 650 nm 控制光照, 将器件从高电导态转换到低电导态, 输出 $p'=0$; (4) $p=1$, $q=1$ (530 nm 光照射, 将器件调整到更高电导态), 之后用 650 nm

图 5 ZnO 全光控忆阻器^[35]Fig. 5 ZnO-based all-optically controlled memristor^[35]

(a) Photocurrent responses to irradiation with light of various long wavelengths after short-wavelength light irradiation; (b) Nonvolatile logic computing. Colorful figures are available on website

控制光照，器件仍然处于高电导态，输出 $p'=1$ 。

基于 Ag-TiO₂ 复合纳米材料制备的全光控忆阻器^[141]，其 Set 和 Reset 过程分别使用可见光和紫外光照射。可见光照射下，在银纳米颗粒的表面局域等离子体效应作用下，热电子被激发到 TiO₂ 导带，银颗粒发生光氧化，Ag/TiO₂ 微纳界面的肖特基势垒减弱，器件电导升高。紫外光照射下，TiO₂ 价带电子被激发到导带，与 Ag 离子复合，器件电导减小。

4 结束语

大部分电控氧化物忆阻器的阻变源于氧离子或金属离子组成的纳米级导电通道的形成和断裂，随机性强，使得器件与器件之间、器件在不同的开关周期工作性能差异较大，不利于器件的大规模集成。双层氧化物和氧化物与其它材料的复合能有效控制离子迁移，从而提升器件的稳定性和可靠性。与离子迁移型忆阻器相比，纯电子型器件表现为整体阻变行为，并且不涉及微结构变化，因此性能有望更稳定可靠。

氧化物忆阻器自 1962 年^[142]被首次报道以来，取得了显著进步，例如，器件尺寸已小至 2 nm^[14]；开

关速度可小于 100 ps^[143]；开关比可达 10⁶^[97]；器件寿命超过 10¹² 个开关周期^[78]；器件单脉冲能耗低至 4.28 aJ^[15]，甚至小于人脑的单脉冲能耗(根据人脑功耗 10 W 推算，单次突触行为能耗小于 10 fJ^[144])。不过，这些特性并没有集中在单个器件上，以氧化物忆阻器为突触的神经形态网络已实现部分人脑功能，如图像处理、识别、分类^[24-28]和联想记忆^[86]等。但是，目前用于神经网络的忆阻器阵列还不够大，主要原因有：器件性能不一致，不利于集成和应用；缺少理想的开关选择器，现有的很多阵列使用晶体管作为开关元件，一个忆阻器需要一个晶体管，严重限制了阵列密度。另外，基于氧化物忆阻器的人工突触主要应用于普通人工神经网络，而脉冲神经网络研究甚少。后者以脉冲时间依赖可塑性学习规则为基础，信息处理方式更接近人脑^[68]。

和电信号相比，光信号速度超快、带宽大，用于调控电导态，不仅能有效降低能耗，而且能避免焦耳热的产生和微结构变化^[34,139,145]。此外，光电忆阻器可直接感受外界光信号，实现感/存/算一体，从而大幅提升人工视觉系统的效率^[139]。由于半导体材料固有的光电效应，光照一般只能增大器件电导^[137-138]，或者通过熔断之前利用电刺激形成的导电通道来降

低器件电导^[135], 因此, 实现全光控忆阻器^[34]是忆阻器发展历史上的一大突破。但是, 光照下氧化物忆阻器电导态变化的微观机理还不够清晰, 难以精准调控电导态; 尤其是全光控忆阻器, 其光致电导降低的确切机理, 仍然需要进一步合理阐释。另外, 光电忆阻器光信号的引入方式又决定了器件的集成规模。

由于在类脑计算领域的应用前景广阔, 氧化物忆阻器正吸引着越来越多研究者的关注。自 2000 年以来, 众多半导体公司也布局了这一新兴领域。未来氧化物忆阻器的发展, 亟需多领域交叉合作, 包括物理、材料、微电子、光电子、计算机、神经科学等。相信在不久的将来, 基于氧化物忆阻器的类脑计算芯片将能满足人类社会对海量信息的实时处理需求。

参考文献:

- [1] DRACHMAN D A. Do we have brain to spare? *Neurology*, 2005, **64(12)**: 2004.
- [2] LI Z X, GENG X Y, WANG J, *et al.* Emerging artificial neuron devices for probabilistic computing. *Frontiers in Neuroscience*, 2021, **15**: 717947.
- [3] MEAD C. Neuromorphic electronic systems. *Proceedings of the IEEE*, 1990, **78(10)**: 1629.
- [4] MEROLLA P A, ARTHUR J V, ALVAREZ-ICAZA R, *et al.* A million spiking-neuron integrated circuit with a scalable communication network and interface. *Science*, 2014, **345(6197)**: 668.
- [5] DIORIO C, HASLER P, MINCH B A, *et al.* A single-transistor silicon synapse. *IEEE Transactions Electron Devices*, 1996, **43(11)**: 1972.
- [6] FULLER E J, KEENE S T, MELIANAS A, *et al.* Parallel programming of an ionic floating-gate memory array for scalable neuromorphic computing. *Science*, 2019, **364(6440)**: 570.
- [7] WANG Z, JOSHI S, SAVEL'EV S, *et al.* Fully memristive neural networks for pattern classification with unsupervised learning. *Nature Electronics*, 2018, **1(2)**: 137.
- [8] WANG J, ZHUGE F. Memristive synapses for brain-inspired computing. *Advanced Materials Technologies*, 2019, **4(3)**: 1800544.
- [9] WANG Z, ZENG T, REN Y, *et al.* Toward a generalized Bienenstock-Cooper-Munro rule for spatiotemporal learning via triplet-STDP in memristive devices. *Nature Communications*, 2020, **11**: 1510.
- [10] SENGUPTA A, AZIM Z A, FONG X, *et al.* Spin-orbit torque induced spike-timing dependent plasticity. *Applied Physics Letters*, 2015, **106(9)**: 093704.
- [11] CHUA L. Memristor—the missing circuit element. *IEEE Transactions on Circuit Theory*, 1971, **18(5)**: 507.
- [12] CHUA L. Resistance switching memories are memristors. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2011, **102**: 765.
- [13] STRUKOV D B, SNIDER G S, STEWART D R, *et al.* The missing memristor found. *Nature*, 2008, **453**: 80.
- [14] PI S, LI C, JIANG H, *et al.* Memristor crossbar arrays with 6-nm half-pitch and 2-nm critical dimension. *Nature Nanotechnology*, 2019, **14**: 35.
- [15] WANG T Y, MENG J L, RAO M Y, *et al.* Three-dimensional nanoscale flexible memristor networks with ultralow power for information transmission and processing application. *Nano Letters*, 2020, **20(6)**: 4111.
- [16] WILLIAMS R S. What's next? *Computing in Science & Engineering*, 2017, **19(2)**: 7.
- [17] YANG C, SUN B, ZHOU G, *et al.* Photoelectric memristor-based machine vision for artificial intelligence applications. *ACS Materials Letters*, 2023, **5(2)**: 504.
- [18] WU X, DANG B, WANG H, *et al.* Spike-enabled audio learning in multilevel synaptic memristor array-based spiking neural network. *Advanced Intelligent Systems*, 2021, **4(3)**: 2100151.
- [19] WANG C, YANG Z, WANG S, *et al.* A braintenberg vehicle based on memristive neuromorphic circuits. *Advanced Intelligent Systems*, 2020, **2(1)**: 1900103.
- [20] WANG Y, GONG Y, HUANG S, *et al.* Memristor-based biomimetic compound eye for real-time collision detection. *Nature Communications*, 2021, **12**: 5979.
- [21] PARK S-O, JEONG H, PARK J, *et al.* Experimental demonstration of highly reliable dynamic memristor for artificial neuron and neuromorphic computing. *Nature Communications*, 2022, **13**: 2888.
- [22] LIU Z, TANG J, GAO B, *et al.* Neural signal analysis with memristor arrays towards high-efficiency brain-machine interfaces. *Nature Communications*, 2020, **11**: 4234.
- [23] HAMDIOUI S, XIE L, NGUYEN H A D, *et al.* Memristor based computation-in-memory architecture for data-intensive applications. Design, Automation and Test in Europe Conference and Exhibition, Grenoble, 2015: 1718.
- [24] PREZIOSO M, MERRIKH-BAYAT F, HOSKINS B D, *et al.* Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide memristors. *Nature*, 2015, **521**: 61.
- [25] SHERIDAN P M, CAI F X, DU C, *et al.* Sparse coding with memristor networks. *Nature Nanotechnology*, 2017, **12**: 784.
- [26] HU M, GRAVES C E, LI C, *et al.* Memristor-based analog computation and neural network classification with a dot product engine. *Advanced Materials*, 2018, **30(9)**: 1705914.
- [27] YAO P, WU H Q, GAO B, *et al.* Face classification using electronic synapses. *Nature Communications*, 2017, **8**: 15199.
- [28] YAO P, WU H Q, GAO B, *et al.* Fully hardware-implemented memristor convolution neural network. *Nature*, 2020, **577**: 641.
- [29] ZHUGE F, LI K, FU B, *et al.* Mechanism for resistive switching in chalcogenide-based electrochemical metallization memory cells. *AIP Advances*, 2015, **5(5)**: 057125.
- [30] ZHANG S R, ZHOU L, MAO J Y, *et al.* Artificial synapse emulated by charge trapping-based resistive switching device. *Advanced Materials Technologies*, 2019, **4(2)**: 1800342.
- [31] ZHUGE F, DAI W, HE C L, *et al.* Nonvolatile resistive switching memory based on amorphous carbon. *Applied Physics Letters*, 2010, **96(16)**: 163505.
- [32] ZHUGE F, HU B, HE C, *et al.* Mechanism of nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films. *Carbon*, 2011, **49**: 3796.
- [33] ZHUGE F, LI J, CHEN H, *et al.* Single-crystalline metal filament-based resistive switching in a nitrogen-doped carbon film containing conical nanopores. *Applied Physics Letters*, 2015, **106(8)**: 083104.
- [34] HU L, YANG J, WANG J, *et al.* All-optically controlled memristor for optoelectronic neuromorphic computing. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(4)**: 2005582.
- [35] YANG J, HU L, SHEN L, *et al.* Optically driven intelligent computing with ZnO memristor. *Fundamental Research*, DOI: 10.1016/j.fmre.2022.06.019.
- [36] STRACGAN J P, PICKETT M D, YANG J J, *et al.* Direct identification of the conducting channels in a functioning memristive device. *Advanced Materials*, 2010, **22(32)**: 3573.
- [37] KWON D, KIM K, JANG J H, *et al.* Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory. *Nature Nanotechnology*, 2010, **5**: 148.
- [38] NAGASHIMA K, YANAGIDA T, OKA K, *et al.* Unipolar resistive switching characteristics of room temperature grown SnO₂ thin films. *Applied Physics Letters*, 2009, **94(24)**: 242902.

- [39] CAO X, LI X, GAO X, *et al.* Forming free colossal resistive switching effect in rare-earth-oxide Gd_2O_3 films for memristor applications. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106(7)**: 073723.
- [40] SUN X, SUN B, LOU L, *et al.* Resistive switching in CeO_x films for nonvolatile memory application. *IEEE Electron Device Letters*, 2009, **30(4)**: 334.
- [41] HUANG H H, SHIH W C, LAI C H. Nonpolar resistive switching in the Pt/MgO/Pt nonvolatile memory device. *Applied Physics Letters*, 2010, **96(19)**: 193505.
- [42] ZHANG H, GAO B, SUN B, *et al.* Ionic doping effect in ZrO_2 resistive switching memory. *Applied Physics Letters*, 2010, **96(12)**: 123502.
- [43] CHIEN W C, CHEN Y C, LAI E K, *et al.* Unipolar switching behaviors of RTO WO_x RAM. *IEEE Electron Device Letters*, 2010, **31(2)**: 126.
- [44] YANG M K, PARK J W, KO T K, *et al.* Resistive switching characteristics of TiN/MnO₂/Pt memory devices. *Physics Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2010, **4(8/9)**: 233.
- [45] GAO X, XIA Y, JI J, *et al.* Effect of top electrode materials on bipolar resistive switching behavior of gallium oxide films. *Applied Physics Letters*, 2010, **97(19)**: 193501.
- [46] TULINA N A, BORISENKO I Y, IONOV A M, *et al.* Bipolar resistive switching in heterostructures: bismuth oxide/normal metal. *Solid State Communications*, 2010, **150(43/44)**: 2089.
- [47] CHEN S C, CHANG T C, CHEN S Y, *et al.* Bipolar resistive switching of chromium oxide for resistive random access memory. *Solid-State Electronics*, 2011, **62(1)**: 40.
- [48] YAO J, ZHONG L, NATELSON D, *et al.* Intrinsic resistive switching and memory effects in silicon oxide. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2011, **102**: 835.
- [49] HSU C H, LIN J S, HE Y D, *et al.* Optical, electrical properties and reproducible resistance switching of GeO_2 thin films by Sol-Gel process. *Thin Solid Films*, 2011, **519(15)**: 5033.
- [50] ARITA M, KAJI H, FUJI T, *et al.* Resistive switching properties of molybdenum oxide films. *Thin Solid Films*, 2012, **520(14)**: 4762.
- [51] AHN Y, LEE J H, KIM G H, *et al.* Concurrent presence of unipolar and bipolar resistive switching phenomena in pnictogen oxide Sb_2O_3 films. *Journal of Applied Physics*, 2012, **112(11)**: 114105.
- [52] PI C, REN Y, LIU Z Q, *et al.* Unipolar memristive switching in yttrium oxide and RESET current reduction using a yttrium interlayer. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2012, **15(3)**: G5.
- [53] LIN Y S, ZENG F, TANG S G, *et al.* Resistive switching mechanisms relating to oxygen vacancies migration in both interfaces in Ti/HfO₂/Pt memory devices. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113(6)**: 064510.
- [54] CHOI D, KIM C S. Coexistence of unipolar and bipolar resistive switching in Pt/NiO/Pt. *Applied Physics Letters*, 2014, **104(19)**: 193507.
- [55] CHEN X, ZHANG H, RUAN K, *et al.* Annealing effect on the bipolar resistive switching behaviors of BiFeO₃ thin films on LaNiO₃-buffered Si substrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **529**: 108.
- [56] WASER R, DITTMANN R, STAIKOV G, *et al.* Redox-based resistive switching memories-nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Advanced Materials*, 2009, **21(25/26)**: 2632.
- [57] YANG J J, STRUKOV D B, STEWART D R. Memristive devices for computing. *Nature Nanotechnology*, 2013, **8**: 13.
- [58] YANG J J, STRACHAN J P, XIA Q F, *et al.* Diffusion of adhesion layer metals controls nanoscale memristive switching. *Advanced Materials*, 2010, **22(36)**: 4034.
- [59] YANG J J, PICKETT M D, LI X, *et al.* Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**: 429.
- [60] YANG J J, MIAO F, PICKETT M D, *et al.* The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches. *Nanotechnology*, 2009, **20(21)**: 215201.
- [61] YANG J J, STRACHAN J P, MIAO F, *et al.* Metal/TiO₂ interfaces for memristive switches. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 2011, **102**: 785.
- [62] PICKETT M D, BORGHETTI J, YANG J J, *et al.* Coexistence of memristance and negative differential resistance in a nanoscale metal-oxide-metal system. *Advanced Materials*, 2011, **23(15)**: 1730.
- [63] MIAO F, YANG J J, BORGHETTI J, *et al.* Observation of two resistance switching modes in TiO₂ memristive devices electroformed at low current. *Nanotechnology*, 2011, **22(25)**: 254007.
- [64] YOON K J, LEE M H, KIM G H, *et al.* Memristive tri-stable resistive switching at ruptured conducting filaments of a Pt/TiO₂/Pt cell. *Nanotechnology*, 2012, **23(18)**: 185202.
- [65] JEONG H Y, LEE J Y, CHOI S Y. Interface-engineered amorphous TiO₂-based resistive memory devices. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20(22)**: 3912.
- [66] YANG J J, ZHANG M X, STRACHAN J P, *et al.* High switching endurance in TaO_x memristive devices. *Applied Physics Letters*, 2010, **97(23)**: 232102.
- [67] QI J, OLMEDO M, REN J, *et al.* Resistive switching in single epitaxial ZnO nanoislands. *ACS Nano*, 2012, **6(2)**: 1051.
- [68] WANG W, PEDRETTI G, MILO V, *et al.* Learning of spatiotemporal patterns in a spiking neural network with resistive switching synapses. *Science Advances*, 2018, **4(9)**: eaat4752.
- [69] WANG W, PEDRETTI G, MILO V, *et al.* Computing of temporal information in spiking neural networks with ReRAM synapses. *Faraday Discussions*, 2019, **213**: 453.
- [70] CHANDRASEKARAN S, SIMANJUNTAK F M, SAMINATHAN R, *et al.* Improving linearity by introducing Al in HfO₂ as memristor synapse device. *Nanotechnology*, 2019, **30(44)**: 445205.
- [71] SUN X, ZHANG T, CHENG C, *et al.* A memristor-based in-memory computing network for Hamming code error correction. *IEEE Electron Device Letters*, 2019, **40(7)**: 1080.
- [72] PARK J, PARK E, KIM S, *et al.* Nitrogen-induced enhancement of synaptic weight reliability in titanium oxide-based resistive artificial synapse and demonstration of the reliability effect on the neuromorphic system. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(35)**: 32178.
- [73] WU P Y, ZHENG H X, SHIH C C, *et al.* Improvement of resistive switching characteristics in zinc oxide-based resistive random access memory by ammoniation annealing. *IEEE Electron Device Letters*, 2020, **41(3)**: 357.
- [74] ALIBART F, ZAMANIDOOST E, STRUKOV D B. Pattern classification by memristive crossbar circuits using *ex situ* and *in situ* training. *Nature Communications*, 2013, **4**: 2072.
- [75] YANG J J, ZHANG M-X, PICKETT M D, *et al.* Engineering nonlinearity into memristors for passive crossbar applications. *Applied Physics Letters*, 2012, **100(11)**: 113501.
- [76] KIM S, ABBAS Y, JEON Y R, *et al.* Engineering synaptic characteristics of TaO_x/HfO₂ bi-layered resistive switching device. *Nanotechnology*, 2018, **29(41)**: 415204.
- [77] LIU L, XIONG W, LIU Y, *et al.* Designing high-performance storage in HfO₂/BiFeO₃ memristor for artificial synapse applications. *Advanced Electronic Materials*, 2020, **109(22)**: 1901012.
- [78] LEE M-J, LEE C B, LEE D, *et al.* A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures. *Nature Materials*, 2011, **10**: 625.
- [79] LIU J, YANG H, JI Y, *et al.* An electronic synaptic device based on HfO₂/TiO_x bilayer structure memristor with self-compliance and deep-Reset characteristics. *Nanotechnology*, 2018, **29(41)**: 415205.
- [80] YIN J, ZENG F, WAN Q, *et al.* Adaptive crystallite kinetics in

- homogenous bilayer oxide memristor for emulating diverse synaptic plasticity. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(19)**: 1706927.
- [81] WANG R, SHI T, ZHANG X, *et al.* Bipolar analog memristors as artificial synapses for neuromorphic computing. *Materials*, 2018, **11(11)**: 2102.
- [82] HANSEN M, ZAHARI F, KOHLSTEDT H, *et al.* Unsupervised Hebbian learning experimentally realized with analogue memristive crossbar arrays. *Scientific Reports*, 2018, **8**: 8914.
- [83] DANG B, WU Q, SONG F, *et al.* A bio-inspired physically transient/biodegradable synapse for security neuromorphic computing based on memristors. *Nanoscale*, 2018, **10(43)**: 20089.
- [84] BANG S, KIM M H, KIM T H, *et al.* Gradual switching and self-rectifying characteristics of Cu/ α -IGZO/p⁺-Si RRAM for synaptic device application. *Solid-State Electronics*, 2018, **150**: 60.
- [85] KIM H J, KIM M, BEOM K, *et al.* A Pt/ITO/CeO₂/Pt memristor with an analog, linear, symmetric, and long-term stable synaptic weight modulation. *APL Materials*, 2019, **7(7)**: 071113.
- [86] ZHOU Y, WU H Q, GAO B, *et al.* Associative memory for image recovery with a high-performance memristor array. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(30)**: 1900155.
- [87] SOKOLOV A S, JEON Y R, KIM S, *et al.* Bio-realistic synaptic characteristics in the cone-shaped ZnO memristive device. *NPG Asia Materials*, 2019, **11**: 5.
- [88] XU H, ZHAI X, WANG Z, *et al.* An epitaxial synaptic device made by a band-offset BaTiO₃/Sr₂IrO₄ bilayer with high endurance and long retention. *Applied Physics Letters*, 2019, **114(10)**: 102904.
- [89] SOKOLOV A S, JEON Y R, KU B, *et al.* Ar ion plasma surface modification on the heterostructured TaO_x/InGaZnO thin films for flexible memristor synapse. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **822**: 153625.
- [90] MAHATA C, LEE C, AN Y, *et al.* Resistive switching and synaptic behaviors of an HfO₂/Al₂O₃ stack on ITO for neuromorphic systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **826**: 154434.
- [91] CHEN J Y, WU M C, TING Y H, *et al.* Applications of p-n homojunction ZnO nanowires to one-diode one-memristor RRAM arrays. *Scripta Materialia*, 2020, **187**: 439.
- [92] HUANG X D, LI Y, LI H Y, *et al.* Forming-free, fast, uniform, and high endurance resistive switching from cryogenic to high temperatures in W/AlO_x/Al₂O₃/Pt bilayer memristor. *IEEE Electron Device Letters*, 2020, **41(4)**: 549.
- [93] YIN X, WANG Y, CHANG T H, *et al.* Memristive behavior enabled by amorphous-crystalline 2D oxide heterostructure. *Advanced Materials*, 2020, **32(22)**: 2000801.
- [94] ZHANG L, XU Z, HAN J, *et al.* Resistive switching performance improvement of InGaZnO-based memory device by nitrogen plasma treatment. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, **49**: 1.
- [95] BOUSOULAS P, MICHELAKAKI I, SKOTADIS E, *et al.* Low power forming free TiO_{2-x}/HfO_{2-x}/TiO_{2-x}-trilayer RRAM devices exhibiting synaptic property characteristics. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2017, **64(8)**: 3151.
- [96] YU S, GAO B, FANG Z, *et al.* A low energy oxide-based electronic synaptic device for neuromorphic visual systems with tolerance to device variation. *Advanced Materials*, 2013, **25(12)**: 1774.
- [97] BESSONOV A A, KIRIKOVA M N, PETUKHOV D I, *et al.* Layered memristive and memcapacitive switches for printable electronics. *Nature Materials*, 2015, **14(2)**: 199.
- [98] WANG C, HE W, TONG Y, *et al.* Memristive devices with highly repeatable analog states boosted by graphene quantum dots. *Small*, 2017, **13(20)**: 1603435.
- [99] TAO Y, WANG Z, XU H, *et al.* Moisture-powered memristor with interfacial oxygen migration for power-free reading of multiple memory states. *Nano Energy*, 2020, **71**: 104628.
- [100] SCHINDLER C, THERMADAM S C P, WASER R, *et al.* Bipolar and unipolar resistive switching in Cu-doped SiO₂. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2007, **54(10)**: 2762.
- [101] HAEMORI M, NAGATA T, CHIKYOW T. Impact of Cu electrode on switching behavior in a Cu/HfO₂/Pt structure and resultant Cu ion diffusion. *Applied Physics Express*, 2009, **2(6)**: 061401.
- [102] LI Y, LONG S, ZHANG M, *et al.* Resistive switching properties of Au/ZrO₂/Ag structure for low-voltage nonvolatile memory applications. *IEEE Electron Device Letters*, 2010, **31(2)**: 117.
- [103] YAN X B, LI K, YIN J, *et al.* The resistive switching mechanism of Ag/SrTiO₃/Pt memory cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, **13(3)**: H87.
- [104] LI Y, LONG S, LIU Q, *et al.* Nonvolatile multilevel memory effect in Cu/WO₃/Pt device structures. *Physics Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2010, **4(5/6)**: 124.
- [105] PENG S, ZHUGE F, CHEN X, *et al.* Mechanism for resistive switching in an oxide-based electrochemical metallization memory. *Applied Physics Letters*, 2012, **100(7)**: 072101.
- [106] VALOV I, LINN E, TAPPERTZHOFEN S, *et al.* Nanobatteries in redox-based resistive switches require extension of memristor theory. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1771.
- [107] TSUNODA K, FUKUZUMI Y, JAMESON J, *et al.* Bipolar resistive switching in polycrystalline TiO₂ films. *Applied Physics Letters*, 2007, **90(11)**: 113501.
- [108] TSURUOKA T, TERABE K, HASEGAWA T, *et al.* Forming and switching mechanisms of a cation-migration-based oxide resistive memory. *Nanotechnology*, 2010, **21(42)**: 425205.
- [109] WEDIG A, LUEBBEN M, CHO D Y, *et al.* Nanoscale cation motion in TaO_x, HfO_x and TiO_x memristive systems. *Nature Nanotechnology*, 2016, **11**: 67.
- [110] JIANG H, HAN L, LIN P, *et al.* Sub-10 nm Ta channel responsible for superior performance of a HfO₂ memristor. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 28525.
- [111] CHEN W, FANG R, BALABAN M B, *et al.* A CMOS-compatible electronic synapse device based on Cu/SiO₂/W programmable metallization cells. *Nanotechnology*, 2016, **27(25)**: 255202.
- [112] WANG Z, JOSHI S, SABEL'EV S E, *et al.* Memristors with diffusive dynamics as synaptic emulators for neuromorphic computing. *Nature Materials*, 2017, **16(1)**: 101.
- [113] LUBBEN M, CUPPERS F, MOHR J, *et al.* Design of defect-chemical properties and device performance in memristive systems. *Science Advances*, 2020, **6(19)**: eaaz9079.
- [114] GUO X, WANG Q, LV X, *et al.* SiO₂/Ta₂O₅ heterojunction ECM memristors: physical nature of their low voltage operation with high stability and uniformity. *Nanoscale*, 2020, **12(7)**: 4320.
- [115] ALI A, ABBAS Y, ABBAS H, *et al.* Dependence of InGaZnO and SnO₂ thin film stacking sequence for the resistive switching characteristics of conductive bridge memory devices. *Applied Surface Science*, 2020, **525**: 146390.
- [116] CHANG C F, CHEN J Y, HUANG G M, *et al.* Revealing conducting filament evolution in low power and high reliability Fe₃O₄/Ta₂O₅ bilayer RRAM. *Nano Energy*, 2018, **53**: 871.
- [117] HU Q, LI R, ZHANG X, *et al.* Lithium ion trapping mechanism of SiO₂ in LiCoO₂ based memristors. *Scientific Reports*, 2019, **9**: 5081.
- [118] IOANNOU P S, KYRIAKIDES E, SCHNEEGANS O, *et al.* Evidence of biorealistic synaptic behavior in diffusive Li-based two-terminal resistive switching devices. *Scientific Reports*, 2020, **10**: 8711.
- [119] YAN X, ZHANG L, CHEN H, *et al.* Graphene oxide quantum dots based memristors with progressive conduction tuning for artificial synaptic learning. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(40)**: 1803728.
- [120] LIM S, KWAK M, HWANG H. Improved synaptic behavior of CBRAM using internal voltage divider for neuromorphic systems.

- IEEE Transactions Electron Devices*, 2018, **65(9)**: 3976.
- [121] LIM S, KWAK M, HWANG H. One transistor-two resistive RAM device for realizing bidirectional and analog neuromorphic synapse devices. *Nanotechnology*, 2019, **30(45)**: 455201.
- [122] LIM S, SUNG C, KIM H, *et al.* Improved synapse device with MLC and conductance linearity using quantized conduction for neuromorphic systems. *IEEE Electron Device Letters*, 2018, **39(2)**: 312.
- [123] YAN X, PEI Y, CHEN H, *et al.* Self-assembled networked PbS distribution quantum dots for resistive switching and artificial synapse performance boost of memristors. *Advanced Materials*, 2019, **31(7)**: 1805284.
- [124] LU Y F, LI Y, LI H Y, *et al.* Low-power artificial neurons based on Ag/TiN/HfAlO₃/Pt threshold switching memristor for neuromorphic computing. *IEEE Electron Device Letters*, 2020, **41(8)**: 1245.
- [125] KUMAR M, ABBAS S, LEE J-H, *et al.* Controllable digital resistive switching for artificial synapses and pavlovian learning algorithm. *Nanoscale*, 2019, **11(33)**: 15596.
- [126] YAN X, QIN C, LU C, *et al.* Robust Ag/ZrO₂/WS₂/Pt memristor for neuromorphic computing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(51)**: 48029.
- [127] CHOI Y, LEE C, KIM M, *et al.* Structural engineering of Li based electronic synapse for high reliability. *IEEE Electron Device Letters*, 2019, **40(12)**: 1992.
- [128] PAN R, LI J, ZHUGE F, *et al.* Synaptic devices based on purely electronic memristors. *Applied Physics Letters*, 2016, **108(1)**: 013504.
- [129] WANG J, PAN R, CAO H, *et al.* Anomalous rectification in a purely electronic memristor. *Applied Physics Letters*, 2016, **109(14)**: 143505.
- [130] KUZMICHEV D S, CHERNIKOVA A G, KOZODAEV M G, *et al.* Resistance switching peculiarities in nonfilamentary self-rectified TiN/Ta₂O₅/Ta and TiN/HfO₂/Ta₂O₅/Ta stacks. *Physics Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2020, **217(18)**: 1900952.
- [131] XU Z, LI F, WU C, *et al.* Ultrathin electronic synapse having high temporal/spatial uniformity and an Al₂O₃/graphene quantum dots/Al₂O₃ sandwich structure for neuromorphic computing. *NPG Asia Materials*, 2019, **11**: 18.
- [132] MA F, XU Z, LIU Y, *et al.* Highly-reliable electronic synapse based on Au@Al₂O₃ core-shell nanoparticles for neuromorphic applications. *IEEE Electron Device Letters*, 2019, **40(10)**: 1610.
- [133] KWON D E, KIM J, KWON Y J, *et al.* Area-type electronic bipolar resistive switching of Pt/Al₂O₃/Si₃N_{3.0}/Ti with forming-free, self-rectification, and nonlinear characteristics. *Physics Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2020, **14(8)**: 2000209.
- [134] PARK J, LEE S, YONG K. Photo-stimulated resistive switching of ZnO nanorods. *Nanotechnology*, 2012, **23(38)**: 385707.
- [135] ZHOU Y, YEW K S, ANG D S, *et al.* White-light-induced disruption of nanoscale conducting filament in hafnia. *Applied Physics Letters*, 2015, **107(7)**: 072107.
- [136] ZHOU F, ZHOU Z, CHEN J, *et al.* Optoelectronic resistive random access memory for neuromorphic vision sensors. *Nature Nanotechnology*, 2019, **14**: 776.
- [137] BERA A, PENG H, LOUREMBAM J, *et al.* A versatile light-switchable nanorod memory: wurtzite ZnO on perovskite SrTiO₃. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23(39)**: 4977.
- [138] HU D-C, YANG R, JIANG L, *et al.* Memristive synapses with photoelectric plasticity realized in ZnO_{1-x}/AlO_y heterojunction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(7)**: 6463.
- [139] ZHUGE X, WANG J, ZHUGE F. Photonic synapses for ultrahigh-speed neuromorphic computing. *Physics Status Solidi-Rapid Research Letters*, 2019, **13(9)**: 1900082.
- [140] ZHU J, ZHANG T, YANG Y, *et al.* A comprehensive review on emerging artificial neuromorphic devices. *Applied Physics Reviews*, 2020, **7**: 011312.
- [141] SHAN X, ZHAO C, WANG X, *et al.* Plasmonic optoelectronic memristor enabling fully light-modulated synaptic plasticity for neuromorphic vision. *Advanced Science*, 2022, **9(6)**: 2104632.
- [142] HICKMOTT T W. Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films. *Journal of Applied Physics*, 1962, **33(9)**: 2669.
- [143] CHOI B J, TORREZAN A C, NORRIS K J, *et al.* Electrical performance and scalability of Pt dispersed SiO₂ nanometallic resistance switch. *Nano Letters*, 2013, **13(7)**: 3213.
- [144] KUZUM D, YU S, WONG H S P. Synaptic electronics: materials, devices and applications. *Nanotechnology*, 2013, **24(38)**: 382001.
- [145] 沈柳枫, 胡令祥, 康逢文, 等. 光电神经形态器件及其应用. *物理学报*, 2022, **71(14)**: 148508.