

特约专栏

阳离子基阻变存储器的研究进展

刘琦, 刘森, 龙世兵, 吕杭炳, 刘明

(中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

摘要: 基于电荷存储的传统非易失存储技术越来越难以满足大数据时代对海量信息的存储需求, 亟需发展基于新材料、新原理的非易失存储技术。基于阳离子电化学效应的阻变存储器具有结构简单、速度快、功耗低、可缩小性好、易于三维集成等优点, 被认为是下一代非易失存储器的有力竞争者。然而, 器件参数离散性大以及阻变机制不清晰严重阻碍了该类器件的快速发展。近几年, 国内外学者通过材料和结构的优化设计显著提高了器件的性能, 借助先进的表征技术阐明了器件电阻转变的微观机制, 为阳离子基阻变存储器的大规模生产和应用奠定了科学基础。从材料改性、器件结构设计和微观机制表征三个方面综述了阳离子基阻变存储器的研究进展, 并对其未来的研究方向和发展趋势进行了展望。

关键词: 非易失存储器; 阻变存储器; 固态电解液; 电化学效应; 导电细丝

中图分类号: O472.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)02-0081-07

Progress of Cation-Based Resistive Random Access Memory

LIU Qi, LIU Sen, LONG Shibing, LV Hangbing, LIU Ming

(Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The traditional charge-based nonvolatile memory technology is hardly satisfying to the tremendous storage requirement of mass data information in the big data era. Hence, it is urgent to develop nonvolatile storage technology based on new materials and mechanisms. Resistive Random Access Memory (RRAM), based on electrochemical metallization effect, is considered to be a strong competitor for the next generation nonvolatile memory due to its outstanding performance, including simple structure, fast speed, low power, excellent scalability and three-dimensions integration. However, some disadvantages such as the large dispersion of RRAM parameters and the unclear switching mechanism obstacle the real application of RRAM. Recently, the devices performance has been greatly improved by optimization of RRAM materials and device structure, and the microscopic mechanism of resistive switching has been deeply understood with advanced in-situ characterization techniques. In this review, we sum and discuss the recent research progress of cation-based RRAM from three aspects: material optimization, device structure design and physical mechanism illustration. Finally, we predict and outlook the future research direction and development trend of cation-based RRAM.

Key words: nonvolatile memory; resistive switching memory; solid-state-electrolyte; electrochemical effect; conductive filament

1 前言

存储器是信息技术的重要载体, 是现代计算机系统的基础。非易失存储器掉电后数据不会丢失, 被广泛地应用于军事航天、社会安全、信息系统和科学研究中。在过去30年中, 非易失存储器的发展都主要集中于浮栅结构的

闪存(Flash)存储器, 主要体现在其特征尺寸按照摩尔定律不断的缩小。但是随着物联网、云计算、大数据等信息技术的快速发展, 全球需要处理和存储的数据量每年将以60%的速度递增, 到2020年将达到40 ZB^[1]。目前Flash半导体存储器的特征尺寸已经缩小到14 nm, 继续缩小将面临物理机理上的诸多限制, 例如由隧穿氧化层中的缺陷引起的电荷泄漏限制了垂直方向按比例缩小、相邻单元之间的浮栅耦合效应限制了水平方向按比例缩小^[2]。普遍认为Flash半导体存储器将在12 nm的技术节点上达到其物理极限^[3]。为了满足后摩尔时代对海量数据存储的需求, 亟需发展基于新材料、新原理的非易失存储技术。

收稿日期: 2016-12-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61422407, 61474136)

第一作者: 刘琦, 男, 1980年生, 研究员, 硕士生导师,

Email: liuqi@ime.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.02.01

阳离子基阻变存储器 (Cation-Based Resistive Random Access Memory, C-RRAM) 是全新的非易失存储技术。其结构通常是由一个电化学活跃金属电极和一个惰性电极以及阻变层组成^[4-6]。阳离子基阻变存储器的阻变机理是由活性金属电极在电场下发生的氧化还原反应和电迁移过程主导的。和传统的 Flash 存储器相比, 阳离子基阻变存储器具有非常优良的综合存储性能, 包括器件结构简单、转变速度快、功耗低、可缩性好、易于三维集成以及 CMOS 工艺兼容等优点, 被国际半导体发展路线图选为最具发展潜力的下一代非易失存储技术之一^[7-12]。但是目前的阳离子基阻变存储器还存在若干问题: 包括阻变参数离散性较大、阻变机制不清楚和可靠性问题等, 严重制约其进一步的发展应用^[13-15]。最近, 国内外众多的研究学者通过材料和结构改进, 显著提高了器件的性能, 并借助于先进的表征技术进一步阐明了器件电阻转变的微观机制, 为阳离子基阻变存储器的大规模生产和应用奠定了科学基础。本文从材料改性、器件结构设计和微观机制表征 3 个方面综述了阳离子基阻变存储器的研究进展, 并对其未来的研究方向和发展趋势进行了展望。

2 材料改性

普遍认为, 薄膜材料中的缺陷和杂质会影响到阳离子

基阻变存储器中的阻变过程。但是目前大多数自然生长的薄膜材料中缺陷和杂质的分布不均匀, 造成了器件良品率较低、均一性和稳定性都较差, 严重限制了阳离子基阻变存储器的大规模应用和进一步发展。为了提高阳离子基阻变存储器的阻变性能, 众多学者从材料改性的角度来提高薄膜材料中缺陷和杂质的均一性。掺杂是一种提高阳离子基阻变存储器阻变特性非常有效的方法, 掺杂的物质主要包含 Cu, Ag, Al, Ti 等^[16-20]。掺杂的途径可以分为以下 3 种: 离子注入、热退火和共溅射。通常来说, 经过掺杂以后, 器件的电铸电压会降低、器件的均一性和良率都有明显提升。

离子注入是利用高能离子束入射到薄膜材料中, 离子束将会与薄膜材料中的原子发生一系列物理和化学反应, 从而实现材料的掺杂。中科院微电子研究所刘明院士团队^[20-21]首次采用了离子注入的方法, 研究了 ZrO_2 中掺杂 Zr, Au, Ti 等离子对器件阻变性能的改善。以 Ti 掺杂为例, 首先在 Pt 电极上生长 70 nm 的 ZrO_2 薄膜, 然后通过离子注入 (注入的剂量为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 50 keV) 将 Ti 离子注入到 ZrO_2 薄膜中, 最后在 400 °C 下退火 120 s。相对于没有离子注入的原始器件 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{Pt}$, 通过离子注入制备的 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2:\text{Ti}/\text{Pt}$ 操作电压明显降低, 而且操作电压和高低阻态的分布也更加集中, 如图 1 所示。并且,

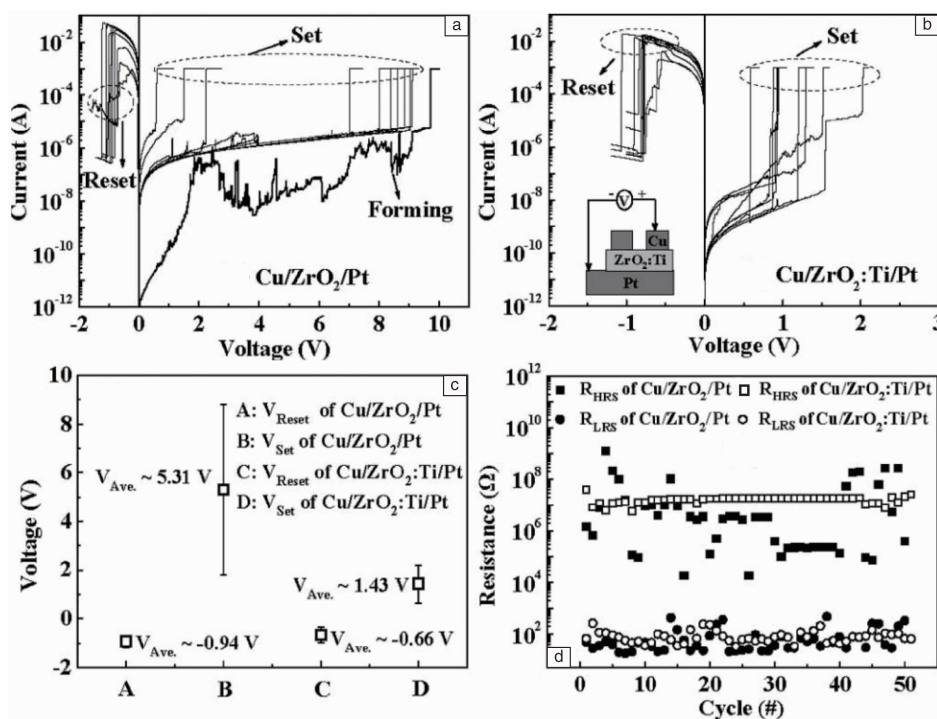


图 1 Ti 离子注入前后器件的阻变特性: (a) ~ (b) Ti 离子注入前和注入后的器件的电压扫描曲线 (10 次循环); (c) ~ (d) Ti 离子注入前和注入后的电压参数和高低阻态的分布^[20]

Fig. 1 The resistive switching characteristics of the $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{Pt}$ and $\text{Cu}/\text{ZrO}_2:\text{Ti}/\text{Pt}$ devices: (a) ~ (b) The DC sweeping characteristics, (c) ~ (d) The operation voltages and resistances distributions^[20]

采用离子注入技术制备的 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2:\text{Ti}/\text{Pt}$ 器件具有非常优越的综合存储性能: 操作电压 $<4\text{ V}$ 、转变速度 $<50\text{ ns}$ 、存储窗口 $>10^4$ 、保持时间 >10 年。

在对器件掺杂的过程中, 器件的阻变性能会发生一些显著的变化。Guan W 等^[22]报道了 Cu 掺杂的 ZrO_2 薄膜中无极性转变的现象。首先通过电子束蒸发工艺在两层 ZrO_2 薄膜中插入一层 3 nm 的 Cu 薄膜, 从而制备成 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2:\text{Cu}/\text{Pt}$ 器件。该器件表现出性能优良的无极性转变特性, 如图 2 所示。并且随后的测试表明, 高低阻态能够在常温下保持 10 年以上。随后, Wang 等在两层 HfO_2 薄膜中插入 3 nm 的 Cu 薄膜, 制备出的 $\text{Cu}/\text{HfO}_2:\text{Cu}/\text{Pt}$ 器件也展现出优良的无极性转变特性, 器件的存储窗口达到 10^7 以上, 超过 100 次以上的循环, 保持性能好, 而且展现出多值存储的潜力。

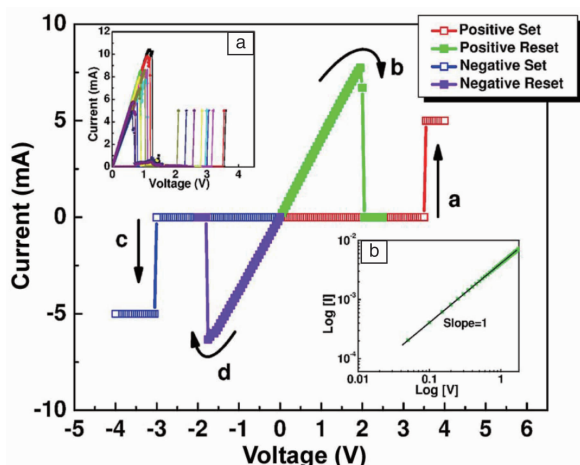


图 2 $\text{Cu}/\text{ZrO}_2:\text{Cu}/\text{Pt}$ 器件的无极性转变特性。插图(a)是器件在直流扫描下的重复特性; 插图(b)是对数坐标的 I - V 曲线^[22]

Fig. 2 The nonpolar switching of $\text{Cu}/\text{ZrO}_2:\text{Cu}/\text{Pt}$. Inset (a) shows the reproducibility of the resistive switching in DC sweeping mode. Inset (b) shows the I - V fitting result in log-log scale^[22]

热退火主要是将材料暴露在高温中一段时间, 然后再慢慢冷却的热处理过程。在加热的过程中, 一部分金属材料的热扩散效应将会加剧, 从而实现掺杂过程。Chen 等^[23]利用热退火的方法制备了 Cu 掺杂的 $\text{Pt}/\text{AlN}:\text{Cu}/\text{Pt}$, 该器件展示出了优良的无极性阻变性能。Luo 等^[24]利用热退火方法制备了掺杂的 $\text{Cu}/\text{Cu-doped-HfO}_2/\text{Pt}$ 器件, 该器件表现出了特殊的阈值开关阻变特性, 可以用在交叉阵列中作为选通管。

在阻变层中实现掺杂的另一种手段是共溅射, 通过控制轰击靶材的能力, 就可以实现不同浓度的掺杂。Tsai 等^[25]利用共溅射的方法在 SiO_x 中掺杂 Zr, 射频溅射

的能量分别为 200 W 和 20 W , 从而制备了 $\text{SiO}_x:\text{Zr}$ 薄膜的阻变器件, 该器件的操作电压较低、电压分布更加紧凑、高低阻态分布更加稳定而且循环次数也更好。

综上所述, 阻变层中缺陷分布的不均匀是影响阳离子基阻变存储器的重要原因, 通过掺杂能够降低阻变层中缺陷的形成能和迁移势垒, 有利于在阻变层中形成均匀的缺陷, 从而显著提高阻变器件的存储性能。

3 器件结构设计

一般认为阳离子基阻变存储器的阻变行为是由阻变层中导电细丝的形成和破灭造成的。但是导电通路在薄膜材料中的生长位置和生长过程是随机的, 这种随机性导致了阳离子基阻变存储器参数离散性较大, 包括操作电压的参数和电阻分布参数。为了改善阳离子基阻变存储器阻变参数的分布, 国内外诸多学者进行了大量研究。结果表明, 通过器件结构的设计, 采用局域电场增强的方法可以改善阻变层内电场的分布, 从而有效降低器件参数的离散系数。

2010 年, Liu Q 等^[26]在阻变层和惰性电极之间中植入一层 Cu 纳米晶 (Nano Crystalline, NC), 制备出 $\text{Ag}/\text{ZrO}_2/\text{Cu NC}/\text{Pt}$ 阻变器件。Cu 纳米晶起到局域性的电场增强作用, 同时也会抑制附近区域的电场强度。随后的透射电子显微镜 (TEM) 实验结果表明, 该器件中的导电细丝更倾向于生长在 Cu 纳米晶的位置, 如图 3 所示。通过在器件中植入纳米晶, 可以有效降低导电通路生长的随机性。在循环操作时, 能够促使导电通路沿着同一路径 (含有 Cu 纳米晶的路径) 生长, 从而提高器件的稳定性和均一性。从而验证了植入纳米晶对电场增强的作用和对导电细丝生长过程诱导的有效性, 能够为后续的器件设计和进一步优化提供指导。

学者也研究了双层阻变材料对导电细丝的诱导作用。在对阳离子基阻变存储器电铸 (Forming) 后, 将会有导电通路贯穿两层阻变层并且联通上下电极。然而在复位 (RESET) 的过程中, 只有其中一层阻变层中的导电细丝会被溶解掉, 另外一层中的导电细丝则会保留。被保留的那一段导电细丝则会起到电场增强的作用, 诱导导电细丝在该位置生长, 从而减小导电通路生长的随机性。Lv 等^[27]在传统的 $\text{Al}/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 器件中插入一层相变材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST), 制备了双层的 $\text{Al}/\text{GST}/\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}$ 阻变器件。实验结果表明通过插入一层 GST 相变材料, 能够极大地改善器件的阻变参数, 如阻变电压和高低阻态的分布, 如图 4 所示。阻变性能改善的原因是由于 GST 材料中未被溶解的导电通路起到了电场增强作用, 减弱了导电通路生长的随机性, 从而改善了器件的阻变性能。

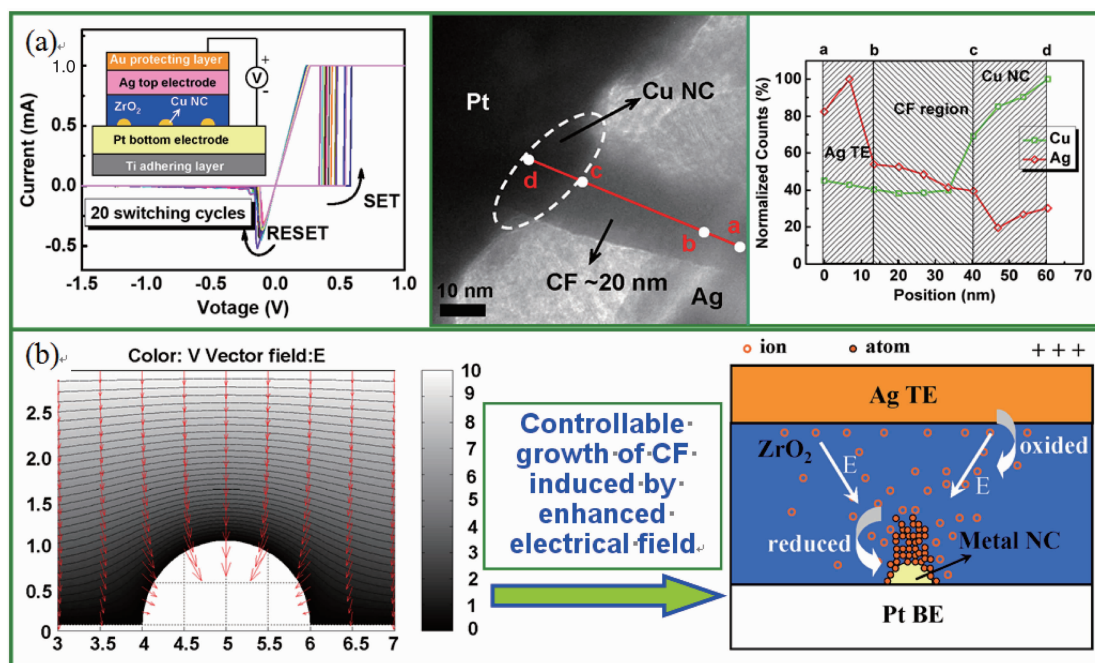


图 3 Ag/ZrO₂/Cu NC/Pt 器件中导电细丝的诱导生长情况: (a) Ag/ZrO₂/Cu NC/Pt 器件的阻变特性和导电通路生长情况; (b) 纳米晶对电场增强的仿真结果^[26]

Fig. 3 The conductive filament induced by Cu NC in Ag/ZrO₂/Cu NC/Pt devices: (a) The resistive switching of the devices and TEM image of the filament, (b) The simulation results of the electric field enhanced by Cu NC^[26]

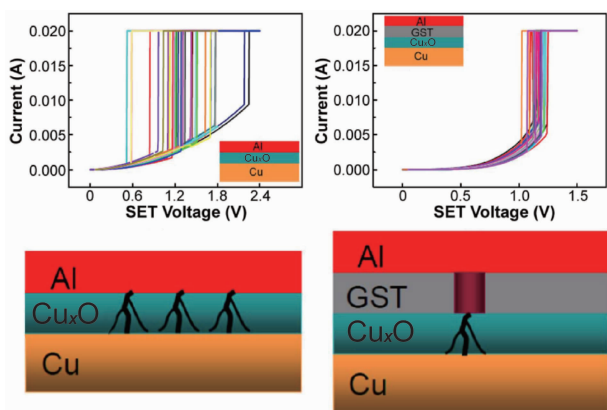


图 4 Al/Cu_xO/Cu 和 Al/GST/Cu_xO/Cu 器件的阻变性能和物理机制^[27]

Fig. 4 Schematics of the resistive switching performance and mechanism of the Al/Cu_xO/Cu and Al/GST/Cu_xO/Cu devices^[27]

综上所述,通过采用植入纳米晶或者采用双层阻变材料能够增强阻变层局部的电场强度,从而诱导导电细丝的生长,进而改善器件的阻变性能。但是以上两种方法,“种子”(纳米晶或者残留的导电细丝)的位置本身就具有一定的随机性,无法精确控制。Kim 等^[28]从另一种角度出发,通过 Si 的各向异性刻蚀,在阻变器件中形成金字塔类型的尖端结构,依次达到电场增强的目的,如图 5 所示。该方法能够有效控制金字塔结构的位置,但是通过各向异性刻蚀工艺无法制备出足够小的金字塔的

结构,该器件在可缩小性能方面尚不具备足够的潜力。

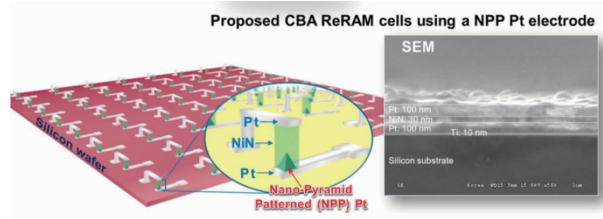


图 5 通过 Si 的各向异性刻蚀形成的金字塔结构及其 SEM 照片^[28]

Fig. 5 Schematic and SEM image of nano-pyramid patterned bottom electrode by anisotropic etching of silicon^[28]

通过器件的结构设计能够有效地减小导电细丝生长的随机性,从而提高器件的阻变性能。但是目前的植入纳米晶、双层结构或者是尖端结构,都还存在若干不足。通常情况下,阳离子基阻变存储器在低阻态时,阻变薄膜中会存在一根或者多根导电细丝,虽然采用如上所示的结构设计能够诱导导电细丝生长的位置,但是并不能阻挡金属阳离子在电场作用下从活性电极注入阻变层中,而这些金属离子的累积将会对器件的可靠性造成问题。未来还需要开发更加有效的结构设计解决这些问题。

4 微观机制表征

阳离子基阻变存储器的阻变机制和金属阳离子的氧

化还原反应和电迁移形成的导电细丝相关。虽然导电细丝机制得到了广泛的研究和认可,但是对于导电细丝的形成和破灭的动态过程、成分和形状等关键问题,还存在较大的争议。围绕这些问题,国内外众多学者开展了大量富有成效的研究工作。

电化学金属化效应机制 (Electrochemical Metallization, ECM) 是针对阳离子基阻变存储器提出的一种阻变的微观机制。该机制认为金属性导电细丝的生长和破灭过程分为以下 3 个部分: ①金属电极 (生长) 或者导电细丝 (破灭) 中的金属原子在电场的作用下发生氧化反应, 形成金属离子 M^{2+} ; ②金属离子在电场下发生的电迁移行为, 导电细丝生长时向惰性电极迁移, 破灭时向活性电极迁移; ③金属离子得到电子发生还原反应形成金属原子 M 。通过施加不同极性的电场, 能够实现导电细丝的生长或者破灭, 对应着器件的 SET 和 RESET 过程。

2007 年, Guo X 等^[29]通过原位的扫描电子显微镜 (*In-Situ* SEM) 在平面结构的 $Ag/H_2O/Pt$ 中观测到了 Ag 导电细丝生长的照片, 直观证明了电化学金属效应机制的正确性。在试验中 Ag 导电细丝的形貌呈现为树状结构, 并且是从 Pt 电极生长到 Ag 电极, 如图 6 所示。

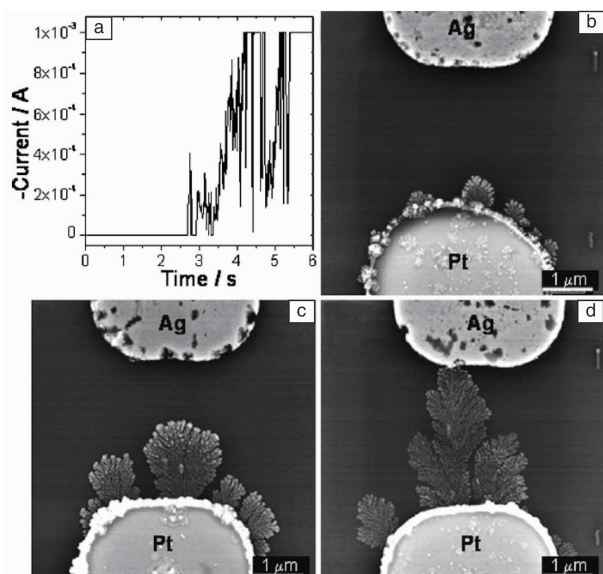


图6 在 1 V 的电压下, $Ag/H_2O/Pt$ 器件的电学转变特性以及导电细丝生长过程的 SEM 照片: (a) 器件从高阻态到低阻态的电学转变特性; (b) ~ (d) 与 $I-t$ 对应的导电细丝在 1, 2, 4 s 时的形貌^[29]

Fig. 6 The switching-on process and SEM images of the conductive filaments in $Ag/H_2O/Pt$ devices after applying 1 V stimuli: (a) The switching-on process, (b) ~ (d) The morphology of the Ag conductive filament at 1, 2 and 4 s, respectively^[29]

但是在水中得到的导电细丝的形貌和生长过程和真

实器件中的情况差别很大。首先, 该器件是一个平面结构, 电极之间的距离大概为 3 μm , 而实际的器件中薄膜材料的厚度往往为数纳米到数十纳米之间。另外, 水中电子和离子的迁移率也和实际薄膜材料中有很大的不同。因此为了研究真实器件中导电细丝的形貌、成分和动态过程, Liu 等^[30]用聚焦离子束 (Focused Ion Beam, FIB) 制备了适用于原位透射电子显微镜 (*In-Situ* TEM) 实验的样品 $Ag(or Cu)/ZrO_2/Pt$, 用于实时观测样品中导电细丝生长和破灭的动态过程, 如图 7 所示。该工作观测到了 Cu 导电细丝的形貌、结构、成分、生长和破灭的动态过程, 如图 8 所示。

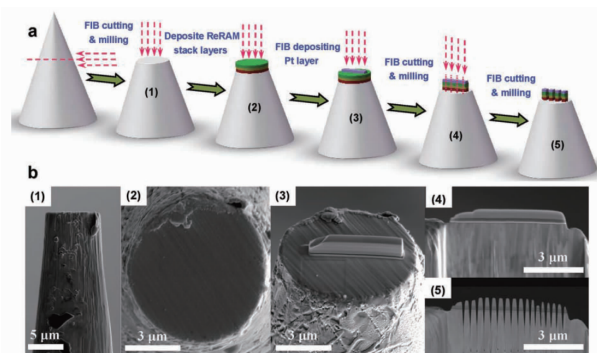


图7 $Ag(or Cu)/ZrO_2/Pt$ 透射电子显微镜实验样本制备: (a) 样品制备示意图; (b) 器件制备的 SEM 照片^[30]

Fig. 7 The fabrication of $Ag(or Cu)/ZrO_2/Pt$ specimen: (a) The illustrations of fabrication processes, (b) The SEM images of the fabrication processes^[30]

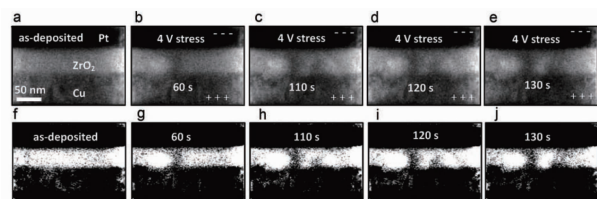


图8 Cu 导电细丝生长的动态过程: (a) ~ (e) $Cu/ZrO_2/Pt$ 器件的细丝生长动态过程的 TEM 照片; (f) ~ (j) 转换得到的黑白照片^[30]

Fig. 8 The growth dynamics of the Cu filament: (a) ~ (e) The TEM images of the growth processes in the $Cu/ZrO_2/Pt$ device, (f) ~ (j) Black and white images converted from the TEM images^[30]

值得注意的是, 根据以上的 *In-Situ* TEM 的实验结果, 在 ZrO_2 中观测到的导电细丝的形貌和动态过程都和 H_2O 中观测到的有明显的差别。首先在 ZrO_2 中观测到的导电细丝的形状为圆柱形, 直径大小约为 20 ~ 30 nm。与在水中观测到的树状的导电细丝有着巨大的差异, 而且尺寸也大不相同。其次, 在 ZrO_2 中导电细丝生长的过程

是从 Ag/Cu 电极向 Pt 电极生长, 而且进一步指出, 器件被 RESET 时, 导电细丝最先从 ZrO_2 和 Pt 的界面处断裂。最后, 文中进一步分析了 ZrO_2 中的导电通路形成的动态过程和传统的固态电解质材料中的动态过程不同的原因是因为金属阳离子的溶解度和迁移率不同。

阳离子基阻变存储器通常表现出双极性转变的特性, 该阻变特性是和电化学金属化效应机制相一致的。但是,

很多研究报道指出, 阳离子基阻变存储器在经过多次循环以后也能表现出无极性转变。特别是无极性转变中的负向 SET 现象, 违背了目前的电化学金属化效应机制, 同时会造成器件的复位失效现象, 如图 9 所示。最近, Liu S 等通过透射电极显微镜技术分析了阳离子基阻变存储器中的复位失效机制。^[31]

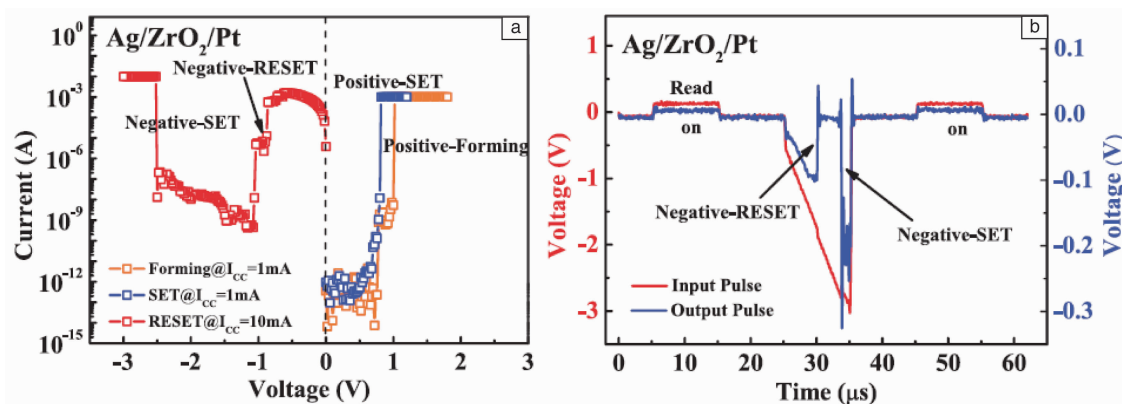


图 9 Ag/ZrO₂/Pt 器件中的复位失效现象: (a) 直流扫描下的复位失效现象; (b) 脉冲下的复位失效现象^[31]

Fig. 9 The reset failure phenomena in Ag/ZrO₂/Pt: (a) The reset failure in DC sweeping mode, (b) The reset failure in pulse mode^[31]

首先, 利用聚焦离子束将复位失效以后的 Ag/ZrO₂/Pt 器件加工为 TEM 的样品。在随后的实验观测中发现, Ag/ZrO₂/Pt 样品中的导电通路不仅连通了上下电极而且渗透到了 Pt 电极中, 如图 10 所示^[31]。需要注意的是, 该处观测到的导电细丝与之前观测到的导电通路的形貌类似, 也呈现出圆柱形, 直径约 20 ~ 30 nm。但是通过能谱仪分析, 导电通路不仅连通上下电极, 而且渗透到了底电极 Pt 中, 渗透深度约 20 nm。这部分渗透到底电极中的 Ag 原子有可能在负向电压下, 作为额外的金属阳离子源, 使得导电通路在负向电压下能够重新连接, 进而导致了复位失效现象。基于上述分析, Liu S 等提出了在

Pt 电极上增加离子阻挡层来抑制导电通路生长进入到 Pt 电极的现象。利用石墨烯(Graphene, G)的阻挡特性, 制备了 Ag/ZrO₂/G/Pt 器件, 随后的 TEM 实验证明了石墨烯插层能够有效地解决导电通路的过生长现象, 而且电学测试结果也表明通过离子阻挡层的方案可以解决电学测试中的复位失效问题。

综上所述, 阳离子基阻变存储器中的复位失效机制可以解释如下: 在活性电极上施加正电压, 阻变层中会形成导电细丝, 但是一部分导电细丝会渗透进惰性电极中。在负向电压下, 导电通路破灭, 但是在惰性电极中会残留一部分活性电极的原子。随着循环次数的增加, 活性电极的原子在惰性电极累积, 当达到一定数量后, 能够在负向电压下导致导电细丝破灭后的重新连接, 进而导致复位失效。通过在阻变层和惰性电极之间插入一层离子阻挡层, 能够有效解决导电通路的过生长现象, 从而消除了复位失效问题, 如图 11 所示^[31]。该工作指出了阳离子基阻变存储器中的复位失效机制是由于金属性导电细丝的过生长造成的, 通过采用离子阻挡层可以有效消除复位失效问题。

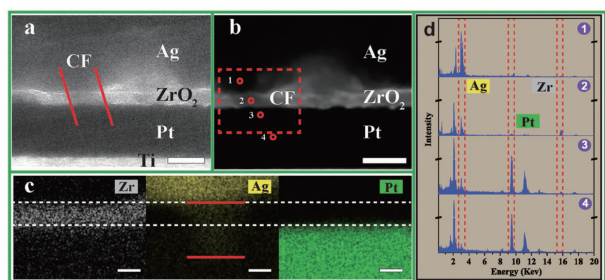


图 10 复位失效以后的 Ag/ZrO₂/Pt 器件的表征测试结果: (a) ~ (b) TEM 测试结果; (c) ~ (d) 导电通路区域的能谱仪分析结果^[31]

Fig. 10 The TEM results of the Ag/ZrO₂/Pt after reset failure^[31]: (a) ~ (b) TEM results, (c) ~ (d) EDS analysis of the filament

5 结 语

阳离子基阻变存储器由于其出色的综合存储性能, 有望替代 Flash 成为下一代非易失存储技术。除了非易失存储应用之外, 阳离子基阻变器件还可以应用于逻辑电路^[32-33]、人工神经形态计算^[34-35]等方面。特别是阳离子

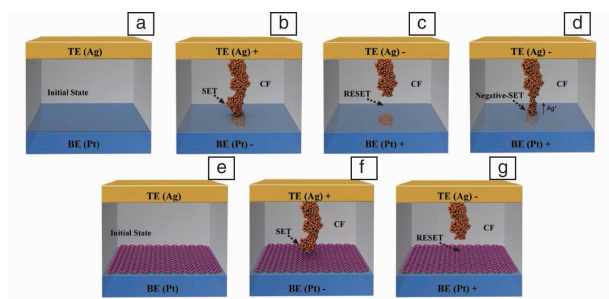


图 11 阳离子基阻变存储器中的复位失效机制及基于离子阻挡层的解决方案示意图^[31]

Fig. 11 The mechanism of reset failure in cation-based memory and the related ion-barrier solution^[31]

基器件中金属离子的电迁移过程与生物神经元突触中的 Ca^{2+} 和 Na^{+} 离子的迁移过程非常类似, 有望能够从物理机理层面模拟生物神经元的计算方式, 从而改变人工神经网络形态计算的物理基础。但是阳离子基阻变器件仍存在一些挑战亟需克服, 例如参数离散性大、均一性不好和可靠性问题。本文从材料改性、器件结构设计和微观机制表征 3 个方面介绍了阳离子基阻变存储器的研究工作, 希望能够对未来的器件优化设计提供指导。

参考文献 References

- [1] Gantz J, Reinsel D. *IDC iView: IDC Analyze the Future* [J], 2012, 2007: 1-16.
- [2] Meijer G I. *Science* [J], 2008, 319: 1625.
- [3] Gargini P. The International Technology Roadmap for Semiconductors 2.0 [EB/OL]. (2015-04-14) [2016-12-31]. [https://www.researchgate.net/publication/260713962_The_International_Technology_Roadmap_for_Semiconductors_\(ITRS\)](https://www.researchgate.net/publication/260713962_The_International_Technology_Roadmap_for_Semiconductors_(ITRS))
- [4] Liu S, Zhao X, Li Q, et al. *Nanoscale Research Letters* [J], 2016, 11: 542.
- [5] Guan W, Liu M, Long S, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2008, 93: 223506.
- [6] Yang Y C, Pan F, Liu Q, et al. *Nano Letters* [J], 2009, 9: 1636-1643.
- [7] Ilia V, Rainer W, John R J, et al. *Nanotechnology* [J], 2011, 22: 254003.
- [8] Pan F, Gao S, Chen C, et al. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [J], 2014, 83: 1-59.
- [9] Waser R, Dittmann R, Staikov G, et al. *Advanced Materials* [J], 2009, 21: 2632-2663.
- [10] Wong H S P, Heng-Yuan L, Shimeng Y, et al. *Proceedings of the IEEE* [J], 2012, 100: 1951-1970.
- [11] Yang J J, Strukov D B, Stewart D R. *Nature Nanotechnology* [J], 2013, 8: 13-24.
- [12] Sun J, Liu Q, Xie H, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2013, 102: 053502.
- [13] Wang Z Q, Xu H Y, Zhang L, et al. *Nanoscale* [J], 2013, 5: 4490-4494.
- [14] Lee S B, Chae S C, Chang S H, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2009, 94: 173504.
- [15] Yin M, Zhou P, Lv H B, et al. *IEEE Electron Device Letters* [J], 2008, 29: 681-683.
- [16] Liu S, Wang W, Li Q, et al. *Mechanics & Astronomy* [J], 2016, 59: 127311.
- [17] Schindler C, Thermadam S C P, Waser R, et al. *IEEE Transactions on Electron Devices* [J], 2007, 54: 2762-2768.
- [18] Li H, Cai K F, Wang H F, et al. *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2009, 182(4): 869-874.
- [19] Yu S, Gao B, Dai H, et al. *Electrochemical and Solid-State Letters* [J], 2010, 13(2): H36-H38.
- [20] Liu Q, Long S, Wang W, et al. *IEEE Electron Device Letters* [J], 2009, 30: 1335-1337.
- [21] Liu Q. Improvement of Resistive Switching Properties in ZrO_2 -Based ReRAM with Implanted Metal Ions [R]. 2009 Proceedings of the European Solid State Device Research Conference, 2009.
- [22] Guan W, Long S, Liu Q, et al. *IEEE Electron Device Letters* [J], 2008, 29: 434-437.
- [23] Chen C, Gao S, Tang G, et al. *IEEE Electron Device Letters* [J], 2012, 33: 1711-1713.
- [24] Luo Q. Cu BEOL Compatible Selector with High Selectivity ($>10^7$), Extremely Low Off-Current ($\sim \text{pA}$) and High Endurance ($>10^{10}$) [R]. 2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), 2015.
- [25] Tsai T M, Chang K C, Zhang R, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2013, 102: 253509.
- [26] Liu Q, Long S, Lv H, et al. *ACS Nano* [J], 2010, 4: 6162-6168.
- [27] Lv H, Wan H, Tang T. *IEEE Electron Device Letters* [J], 2010, 31: 978-980.
- [28] Kim H D, Yun M J, Hong S M, et al. *Nanotechnology* [J], 2014, 25: 125201.
- [29] Guo X, Schindler C, Menzel S, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91: 133513.
- [30] Liu Q, Sun J, Lv H, et al. *Advanced Materials* [J], 2012, 24: 1844-1849.
- [31] Liu S, Lu N, Zhao X, et al. *Advanced Materials* [J], 2016, 28: 10809-10809.
- [32] Borghetti J, Snider G S, Kuekes P J, et al. *Nature* [J], 2010, 464: 873-876.
- [33] Cassinero M, Ciocchini N, Ielmini D. *Advanced Materials* [J], 2013, 25: 5975-5980.
- [34] Jo S H, Chang T, Ebong I, et al. *Nano Letters* [J], 2010, 10: 1297-1301.
- [35] Wang Z, Joshi S, Savel'ev S E, et al. *Nature Materials* [J], 2017, 16: 101-108.

(编辑 吴琛)