

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2413066

忆阻式传感器的研究进展与展望*

胡伟,王又弘,康开进,董彩丽,何邕
(重庆大学光电工程学院 重庆 400044)

摘要:忆阻器作为第4类无源电子器件,具有结构简单、存储速度快、集成密度高等优点,被认为是下一代非易失性存储器和人工突触器件的有力竞争者。目前,基于电阻、电容、电感3种无源电子器件构建的电阻式、电容式、电感式传感器原理清晰、研究深入、应用广泛。然而,基于忆阻器的忆阻式传感器的研究却处于起步阶段。首先从简要介绍忆阻器的性能、材料、机理和应用出发,基于忆阻器在传感领域的探索研究引出并阐明忆阻式传感器的概念;然后重点综述利用忆阻器进行物理参量、化学参量、生物参量等传感特性研究的国内外进展;最后,根据忆阻式传感器发展现状的分析总结,指出其面临的挑战与相应的展望,为未来忆阻式传感器研究提供可行的方向。

关键词:忆阻器;阻变存储器;忆阻式传感器;阻变特性;传感性能

中图分类号: TP212 TH89 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 510.10

Progress and prospect of memristive sensor

Hu Wei, Wang Youhong, Kang Kaijin, Dong Caili, He Yong

(College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: As the fourth type of passive electronic device, memristor is considered to be a strong competitor of the next generation of non-volatile memory and artificial synaptic device due to its simple structure, fast storage speed and high integration density. Currently, resistive, capacitive, and inductive sensors have clear principles, and are extensively investigated and widely applied, which are constructed based on the three types of passive electronic devices—resistor, capacitor, and inductor. However, the research of memristor based memristive sensor is still in the preliminary stage. In this paper, the properties, materials, mechanism and applications of memristor are introduced briefly. Based on the research of memristor in sensing field, the concept and definition of the memristive sensor are proposed. Then, the research progress on the sensing characteristics of physical quantity, chemical quantity and biological quantity by memristor is reviewed. Finally, the challenges and future prospects of memristive sensors are discussed, providing feasible directions for the future research of memristive sensor.

Keywords: memristor; resistive random access memory; memristive sensor; resistive switching property; sensing performance

0 引言

传感器作为各类测量与控制系统的核心部件之一,深刻影响着科学技术、生命健康和国防安全等领域的发展。随着微机电系统(micro electro mechanical system, MEMS)技术的出现,传感器正在朝着微型化、集成化、智

能化等方面快速发展。目前,研制新型传感器也是传感技术发展的重要方向。

重点综述近年来研发的新型传感器——忆阻式传感器,以忆阻器(Memristor)介绍为切入点,基于忆阻器在传感技术领域的探索研究,引出并阐明忆阻式传感器的概念,通过分类忆阻器构建的各种传感器,重点探讨忆阻式传感器的研究现状,最后总结分析忆阻式传感器面临的挑战及展望。

收稿日期:2024-07-16 Received Date: 2024-07-16

*基金项目:国家自然科学基金(92471207)、重庆市自然科学基金创新发展联合基金(市教委)(CSTB2022NSCQ-LZX0075)、中央高校基本科研业务费(2024CDJGF-020)项目资助

1 忆阻器简介

1.1 忆阻器及忆阻系统的定义

1971年,Chua^[1]从电路理论完备性的角度,预测除了电阻、电容、电感之外,还存在第4种无源电路元器件,并将其命名为忆阻器。2008年Strukov等^[2]报道Pt/TiO₂/Pt结构阻变存储器的电流-电压(current-voltage, I-V)捏滞回线现象就是忆阻特性,并构建了该器件的忆阻模型。惠普实验室的研究工作首次将阻变存储器与忆阻器的物理实现建立了直接联系。2011年Chua^[3]提出:不论两端电子器件基于何种电阻转变材料和物理机制,只要其表现出I-V捏滞回线特征就是忆阻器。

忆阻器的电阻值随着输入电流或电压的历史发生改变,即通过电阻值的变化记忆流经的电荷,这也是忆阻器由“记忆体”和“电阻器”组合而成的缘由。电路中涉及的基本物理变量主要包括电流*i*、电压*v*、电荷*q*和磁通量 φ ,电路元件可由这4种基本变量之间不同的代数关系来定义。其中电压*v*与电流*i*的比值定义了电阻,电压*v*与电荷*q*的比值定义了电容,磁通量 φ 与电流*i*的比值定义了电感,然而,缺少了将电荷*q*与磁通量 φ 联系起来的电路元器件。蔡少棠指出忆阻器能够表征电荷*q*与磁通量 φ 之间的关系,并提供了缺失的理论方程: $v = \frac{d\varphi}{dt}$

$= \frac{d\varphi(q)}{dq} \frac{dq}{dt} = M(q)i$, 忆阻值 $M(q)$ 与电阻具有相同的量纲^[3]。

2015年Chua^[4]完善了忆阻器理论,将忆阻器分为理想型忆阻器、理想通用型忆阻器、通用型忆阻器和拓展型忆阻器4类。由 φ - q 关系推导的忆阻器称为理想型忆阻器;等价于 φ - q 关系但数学表达形式不同的忆阻器称为理想通用型忆阻器;忆阻值由一个或多个状态变量决定的忆阻器称为通用型忆阻器;最广义的,忆阻值由输入电流和一个或多个状态变量同时决定的忆阻器称为拓展型忆阻器。

1.2 忆阻器性能、材料、机理及应用

忆阻器内涵丰富,种类繁多,目前大部分报道具有忆阻特性的器件归属于拓展型忆阻器,如阻变存储器、相变存储器、铁电存储器、磁阻存储器等。尽管在阻变存储器的早期发展阶段,研究人员并未将其与忆阻器的物理实现联系起来,但阻变存储器已获得较为成熟的研究结果,阻变存储器的发展也可以较好地反映忆阻器物理实现的探究历程。因此,本文选择以阻变存储器为代表,介绍忆阻器的性能、材料、机理、应用以及相应忆阻式传感器的研究现状与挑战。

阻变型忆阻器具有电极/介质层/电极三明治结构,在外加电信号作用下,其电阻值可在两个或多个稳定的电阻态之间发生切换,当断电之后,电阻态仍能够保持。其主要性能参数包含开关电压、保持时间、存储窗口、开关速率、耐久特性、多级存储等。根据器件发生电阻转变所需的电压幅值和电压极性,可将电阻转变性能分为单极性和双极性两类。单极性电阻转变主要取决于施加电压的幅值;双极性电阻转变发生在不同极性的电压扫描过程中。

阻变型忆阻器的阻变特性与介质和电极材料密切相关^[5]。介质材料体系主要分为以下几种:二元金属氧化物、三元与复杂金属氧化物、金属氮化物与硫化物、有机物、低维纳米材料、卤素钙钛矿等。电极材料体系主要包括惰性金属电极、电学活性金属电极、氧离子吸附/脱附电极、特殊应用电极等。除了介质和电极材料外,衬底材料对阻变型忆阻器的性能也具有重要的影响。

阻变型忆阻器的机理模型主要有导电丝模型和界面模型。导电丝模型是通过调控器件内部导电丝的形成和断裂,从而导致其电阻态变化。导电丝模型的忆阻机理可进一步分为电学金属化机制、价态转变机制和热化学机制等。此外,与导电丝模型不同,界面模型是通过调控器件电极/介质层或异质结的界面势垒高度或宽度进而调节器件的电阻态。

近年来,国内外学术界与产业界正积极探索研究新型忆阻材料、多层集成结构、先进工艺技术、性能优化方案和忆阻物理机制,以推动忆阻器在信息存储器件、可编程逻辑器件、人工突触器件、存算一体器件等领域的广泛应用^[6-7]。

2 忆阻式传感器简介

传感器可将物理参量、化学参量、生物参量等非电参量按一定规律转换成便于处理和传输的电参量信号。按照物理原理分类,传感器主要可以分为电参量式传感器、磁电式传感器、压电式传感器、光电式传感器等,其中电参量式传感器包括电阻式传感器、电容式传感器、电感式传感器^[8]。电阻式、电容式、电感式传感器是基于电阻、电容、电感这3种无源电子器件构建与实现的传感器,其原理清晰、研究深入、应用广泛^[9-12]。如图1所示,这3类基于无源电子器件的传感器引发人们思考:忆阻器作为第4类无源电子器件,是否能够运用到传感器领域?

随着忆阻器、传感器、微纳加工、感存算技术等蓬勃发展,研究人员在忆阻特性和传感性能的交叉领域已做出了较多的研究工作。主要包括两方面的研究,一方面,通过微纳加工技术集成传感器和忆阻器,实现传感器感性能与忆阻器存算一体特性的结合,从而形成感存算

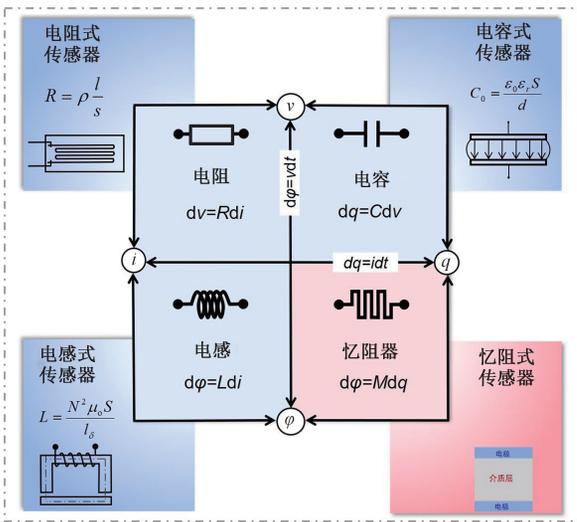


图1 4类无源器件及相应传感器关系

Fig. 1 Relationship diagram of four types of passive devices and the corresponding sensors

集成器件或芯片^[13];另一方面,通过器件材料与结构的优选设计,直接利用忆阻器进行非电参量的传感,进而构筑感存算一体器件或芯片^[14]。

在忆阻器直接应用于传感性能研究方面,目前的研究工作可分为两类,一类是研究传感参量与忆阻器电阻态之间的关联,重点研究传感性能与存算一体性能的融合,进而分析探讨感存算一体特性,即感存算一体器件;另一类为忆阻式传感器,直接利用忆阻器传感不同非电参量,侧重于研究器件的传感性能。感存算一体器件与忆阻式传感器这两类概念器件的共同点均需直接利用忆阻器实现非电参量的传感,然而区别在于感存算一体器件需要融合传感性能和存算一体特性,忆阻式传感器主要研究器件不同电阻态的传感特性差异。本文主要从基于忆阻器构建各类传感器的角度出发,重点探讨忆阻式传感器的研究现状与挑战。

目前,忆阻式传感器的研究处于起步阶段,忆阻式传感器不仅可为感存算一体器件研究提供参考,而且是无源电子器件式传感器的一个重要补充,已逐渐成为微纳电子器件领域的研究热点,也必将拓展忆阻器在传感技术和感存算一体技术等领域的广阔应用。

3 忆阻式传感器国内外研究现状

忆阻式传感器没有明确的分类体系,其传感原理、传感参量、材料结构均较多。因此,为了便于全面分析忆阻式传感器的研究动态,根据忆阻式传感器对物理、化学、生物等目标参量的传感差异及应用前景,本文将忆阻式传感器主要分为以下3类:忆阻式物理传感器、忆阻式化

学传感器和忆阻式生物传感器。以下主要介绍这3类忆阻式传感器的研究现状。

3.1 忆阻式物理传感器

忆阻式物理传感器是指器件可有效地感知物理参量,已涵盖对压力、光照、辐射、应变等常见物理参量的传感特性研究。

在应力应变等忆阻式物理传感器的研究方面,2011年Wu等^[15]研究了基于ZnO纳米线的压电调制型忆阻器,研究表明通过应力调控Au/ZnO界面极化电荷可实现器件电阻转变特性的调节。2016年Liu等^[16]制备了基于GaN微米线的多级存储忆阻器,通过GaN微米线压电效应与半导体特性的耦合,实现了应变调制器件的置位电压和忆阻性能。2017年Zhang等^[17]提出了基于蓝蛋白单层薄膜的力传感器,薄膜电导变化由所施加力对时间的积分决定,将其定义为力学调制忆阻行为。2018年Yang等^[18]制备出基于银掺杂热塑性聚氨酯和聚二甲硅氧烷的可拉伸高柔性突触忆阻器,并测试了不同拉伸状态下的I-V特性以及突触功能,如图2所示。

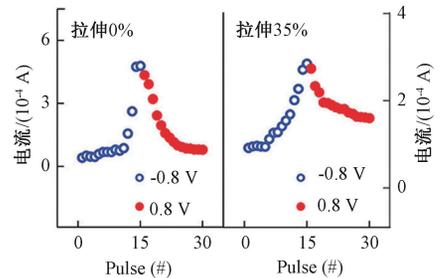
图2 可拉伸忆阻器不同拉伸状态下的突触特性^[18]

Fig. 2 Synaptic characteristics of stretchable memristor at different tensile states

2019年Le等^[19]制备了基于NiO薄膜的柔性结构忆阻器,探究了外部应力对忆阻性能的影响,并对不同弯曲半径下的高低阻态进行了表征。2022年Humood等^[20]制备了一种基于Cu/HfO₂/p⁺-Si忆阻器的真空传感器,研究结果表明该器件的高电阻态与真空压力成反比。2023年Chen等^[21]制备出一种基于MoTe₂的多功能忆阻器,可作为应变传感器和突触,在5%背景噪声条件下,其构建的神经网络实现手势识别准确率达到98.56%。

在射线辐照和光照等忆阻式物理传感器的研究方面。2018年Abunahla等^[22]研制了用于辐射传感的Ag/TiO₂/Cu忆阻式传感器,并将其命名为MemSens,该器件可实现Cs-137 662 keV γ射线的传感能力,并构建相关电路实现低功耗与实时辐射检测。2016年Wang等^[23]研制出具有光敏开关功能的MoS₂忆阻器,白光照射下偏置6 V时可充当光忆阻器,从高电阻态切

换到低电阻态,开/关比为10。2019年Hassan等^[24]研究了Au/HfO_x/ITO结构的忆阻式可见光传感器,通过利用可见光作为复位信号,实现了器件电阻态的切换。2019年Yalagala等^[25]在纤维素纸衬底上制备了V₂O₅基忆阻器,并将其用于宽波段光探测,紫外和可见光的响应度分别为31.5和20.2 mA/W。2021年Li等^[26]研制出可完全由光触发的Au/Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_{3-x}Br_x/PEDOT:PSSI/Au忆阻器,通过光脉冲刺激将器件从高阻态设置为低阻态,实现了置位过程,通过电脉冲实现复位过程。其示意图如图3所示^[26]。

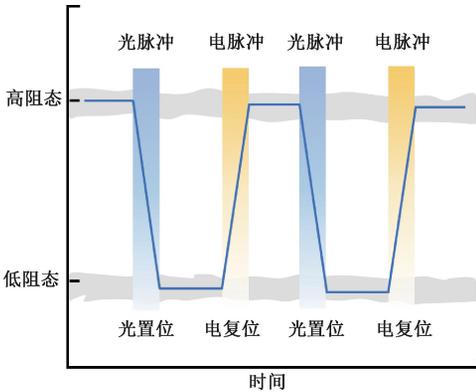


图3 光脉冲和电脉冲刺激分别实现忆阻器的置位和复位过程^[26]

Fig. 3 Diagram of Synaptic characteristics of stretchable memristor at different tensile states

2022年Kumar等^[27]制备出一种具有优异忆阻性能和光敏特性的双层ZnSnO₃/ZnSnO_x忆阻式传感器,在90℃下保持特性超过10⁵ s,蓝光超过2 200次、绿光和红光超过1 800次开关循环,其示意图如图4所示^[27],器件在3种不同波长光照和不同光照强度照射下,其电阻态可发生转变,发生相同电阻态转变所需的光照强度随着波长的增大而增大。2019年Xie等^[28]和2021年Zhao等^[29]分别构建了Pt/CeO₂/Nb:SrTiO₃和Pt/Co₃O₄/Nb:SrTiO₃异质结的界面型忆阻式传感器,并研究了器件对405 nm激光的传感特性。2022年Yan等^[30]研制了一种Ag/TiO_x/FTO忆阻器,该器件的电阻态对405 nm波长光敏感,且具有持续光电导效应。2024年Hu等^[31]制备了基于InGaZnO薄膜的全光控忆阻器,器件在350 nm短波辐照可完成Set操作,650 nm长波辐照可完成Reset操作,实现了视觉图像的存储、加密、解密、降噪等功能,具有神经形态视觉传感器的应用前景。

部分忆阻式物理传感器不仅可实现光电传感特性,还可将传感和存算一体性能结合起来实现感存算一体特性。2024年Keshari等^[32]研制了具有优异光传感和压力传感能力的Ag/AgO_x/Ag忆阻器,研究了光和压力对阻

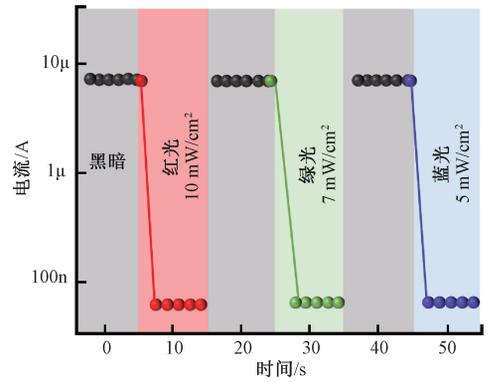


图4 忆阻器在不同波长光照和不同光照强度下的电流变化^[27]

Fig. 4 Diagram of the current change of memristor under different light wavelengths and intensities

变性能的影响,并深入研究了忆阻器传感的物理机制,结合忆阻特性,光和压力引起的电流变化可看作“与”和“或”逻辑运算,Keshari等^[32]将该器件称为Memlogic device,表明该器件不仅具有简化可编程逻辑电路和图像处理潜力,而且可实现多功能光电子和压电电子忆阻器。2023年Liu等^[33]制备了基于CuAlAgCr/TiO₂/W结构的光电忆阻器,研究了其光响应能力以及逻辑运算能力,并揭示了光电忆阻器的工作机理。2024年Zheng等^[34]研究了基于ZnO/MoO_x异质结的全光调制忆阻器,其在紫外和可见光照射下分别表现出增强和抑制的突触行为,实现了底层图像预处理以及逻辑运算,这为开发高效逻辑运算和神经形态计算提供了参考。

对部分忆阻式物理传感器的研究结果进行统计,如表1所示。光电忆阻器、光控忆阻器等概念被陆续提出。但部分忆阻式物理传感器缺乏传感性能的系统表征,后续研究可全面评测传感特性,构建忆阻物理传感器的外围电路,推动忆阻式传感器的实际应用验证。

3.2 忆阻式化学传感器

在忆阻式化学传感器研究方面,主要集中于不同气体分子的传感研究,如氧气、氢气、NO气体以及混合气体等。

Nyenke等^[35]于2015年制备了用于氧气传感的W/Cu_xO/Cu忆阻式传感器,随后,通过电子束光刻和湿刻蚀法在W/Cu_xO/Cu结构的W顶电极上刻蚀了直径为300和700 nm的孔,顶电极刻蚀孔洞之后的器件表面扫描电子显微镜^[36](scanning electronic microscopy, SEM)如图5所示,并细致探究了两种不同孔径器件在环境空气中的电阻态变化,证实了开孔电极结构可显著改变气体传感性能^[36]。该项工作首次优化了忆阻器传统电极形貌,并研究了开孔电极结构对气体传感性能的影响,为忆阻式传感器的结构与电极形貌设计提供了有益的实验

表 1 忆阻式物理传感器的研究结果统计

Table 1 Statistics of research achievements of memristive sensor for physical quantities

参考文献	器件结构	忆阻特性	传感对象	传感性能
[20]	Cu/HfO ₂ /p ⁺ Si	功耗 = 8 nW	真空压力	灵敏度 = 493 Torr ⁻¹
[21]	Ti/MoTe ₂ /Pt	保持时间 > 10 ⁵ s 开关循环 > 500 次	应变	准确率 > 70%
[22]	Ag/TiO ₂ /Cu	存储窗口 = 10 ⁷ 保持时间 > 10 ⁴ s 开关循环 > 50 次	γ 射线	辐射后 开关时间下降 80%
[23]	Au/MoS ₂ /Au 平面结构	开关循环 > 1 000 次 多级存储	白光	光 set/电 reset: 存储窗口 10
[24]	Au/HfO _x /ITO	存储窗口 = 5 × 10 ⁴ 保持时间 > 10 ³ s	可见光	响应: $R_{\text{photo}}/R_{\text{dark}} = \sim 6 \times 10^3$
[26]	Au/Cs _{0.15} FA _{0.85} PbI _{3-x} Br _x / PEDOT:PSSI/Au	存储窗口 ≈ 5 × 10 ² 开关循环 ≈ 40 次	460 ~ 560 nm 光	光 set/电 reset: 存储窗口 10 ²
[27]	ITO/ZnSnO ₃ /ZnSnO _x /ITO	存储窗口 = 10 ² 保持时间 > 10 ⁵ s 开关循环 > 100 次	可见光	电 Set/光 reset 次数: 蓝光 2 200 次 红光/绿光 1 800 次
[28]	Pt/CeO ₂ /Nb;SrTiO ₃ /In	存储窗口 = 3 × 10 ⁴ 保持时间 > 10 ⁴ s 开关循环 > 100 次	405 nm 激光	响应: $R_{\text{photo}}/R_{\text{dark}} = 1/7$
[29]	Pt/Co ₃ O ₄ /Nb;SrTiO ₃ /In	存储窗口 = 10 ⁴ 开关循环 > 100 次 多级存储	405 nm 激光	响应: $R_{\text{photo}}/R_{\text{dark}} = 1/20$ 持续光电导效应
[30]	Ag/TiO _x /FTO	保持时间 > 10 ⁴ s 开关循环 > 300 次	405 nm 光	多种电导态增强 持续光电导效应
[32]	Ag/AgO _x /Ag	保持时间 = 3 × 10 ³ s 开关循环 > 100 次	可见光 压力	$I_{\text{光}}$ 随曝光次数增加上升 $I_{\text{压力}}$ 随压力增加下降
[33]	CuAlAgCr/TiO ₂ /W	存储窗口 = 10 ² 保持时间 > 10 ³ s 开关循环 > 160 次	可见光	响应电流 $I = 5\ 000$ nA
[34]	ITO/ZnO/MoO _x /W	/	570 nm 光 350 nm 光	电流: 自然光抑制; 紫外光增强

参考。2017 年 Haidry 等^[37]制备了基于 Pt/TiO₂/Pt 结构的氢气传感器,研究了器件在干燥空气和湿度环境下对氢气的传感性能,并探讨了氢气快速传感的机理。

2019 年 Vidiš 等^[38]提出了类似晶闸管的器件结构,将忆阻特性和氢气气体传感性能耦合在 Pt/TiO₂/Pt 结构中,并称此器件为 Gasistor,该器件具有顶电极与底电极的错位结构,如图 6 所示,该结构可使介质薄膜更容易接触到目标气体,克服了传统三明治结构因电极覆盖导致气体难以接触介质层的问题,有效提高了器件的传感能

力,为忆阻式传感器的结构设计与性能优化提供了实验借鉴。

2023 年,Chun 等^[39]研究了 Pt/TiO₂/TiN 交叉结构的气体传感特性,基于氧化性和还原性气体对器件的电导调制,构筑了气体传感与存算一体的人工嗅觉系统,电导调制示意图如图 7 所示。2023 年 Abuhamra 等^[40]报道了基于 Au/rGO/Au 平面结构的忆阻式氢气传感器,研究表明在室温条件下其氢气传感能力优于其他基于 rGO 的氢气传感器。2023 年 Guo 等^[41]制备了基于 V₂CT_x 平面叉

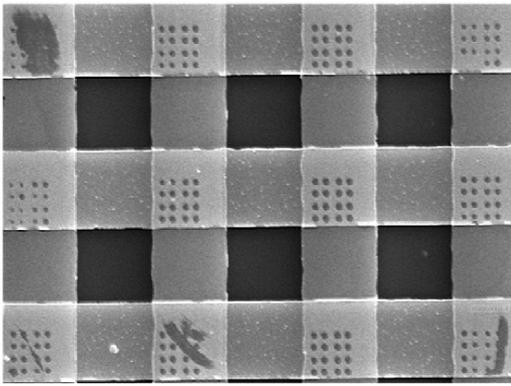


图5 W/Cu_xO/Cu 忆阻器开孔电极结构 SEM 图^[36]

Fig. 5 SEM image of W/Cu_xO/Cu memristor with open holes

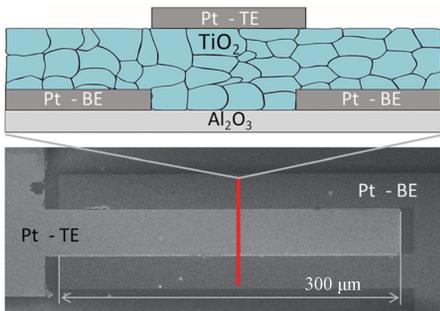


图6 类晶闸管结构器件的截面示意图以及俯视 SEM 图^[38]

Fig. 6 Cross sectional diagram of the thyristorlike device and top view SEM image

指电极结构的忆阻式气体传感器,不仅可用于 SO₂ 气体的超快检测,而且实现了其他种类气体的传感和记忆功能。

2022~2023 年 Qiu 等^[42-44]研究了基于 TiO₂ 纳米线及其异质结的忆阻式气体传感器,分别实现对 NH₃、甲醇、甲醇-乙醇混合气体等传感。2021 年 Kim 研究组^[45]研究了 SnO₂、Ta₂O₅、HfO₂ 等二元金属氧化物薄膜基忆阻器的 NO 气体传感性能,证明了忆阻式气体传感器在室温下具有快速响应与恢复能力。

近年来, Kim 研究组^[46-50]还利用 InGaZnO 薄膜、金属氮化物、二维 BN、碳纳米管等材料构建忆阻器,并系统研究了器件的气体传感特性。基于二维 BN 忆阻器的 NO 气体传感性能示意图如图 8 所示,当气体通入时,器件的电流从初始状态开始减小,且电流值的变化比例随着通入 NO 气体浓度的增加而增加。

忆阻式化学传感器主要应用于各种气体分子的传感,大部分研究对响应时间、响应度等传感性能进行了表征分析,证明了忆阻式气体传感器应用的良好前景。对

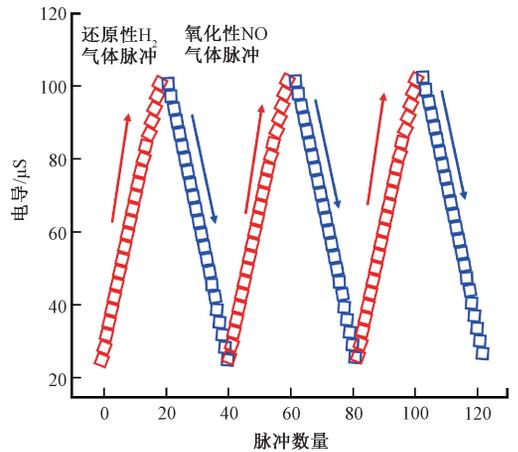


图7 忆阻式传感器基于氧化性与还原性气体的电导调制^[39]

Fig. 7 Conductance modulations of memristive sensor based on reducing or oxidizing gas

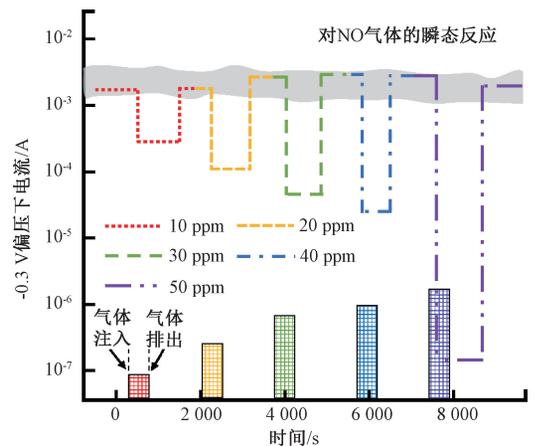


图8 基于二维 BN 忆阻器阵列的 NO 气体传感性能^[48]

Fig. 8 The sensing performance of NO gas based on a two-dimensional BN memristor array

部分忆阻式化学传感器的国内外研究现状进行统计,如表 2 所示。同时,研究人员创新性地提出了忆阻式传感器的开孔电极结构、类晶闸管结构,突破了传统忆阻器三明治结构的限制,为忆阻式传感器的微纳加工、结构与性能优化等提供了有益的参考与借鉴。

3.3 忆阻式生物传感器

忆阻式生物传感主要利用低维纳米材料进行器件构筑,现已实现对抗体、病毒、癌症生物标记物等生物参量的传感与检测。

2012 年 Carrara 等^[51]开展了忆阻效应的生物传感研究,通过硅 (silicon, Si) 纳米线与兔多克隆抗体共价功能化,实现了兔抗原的检测。Tzouvakaki 等^[52]利用 Si 纳米线忆阻器构建适配体生物传感器,实现了前列腺特异性

表 2 忆阻式化学传感器的研究现状统计

Table 2 Statistics of research achievements of memristive sensor for chemical quantities

参考文献	器件结构	忆阻特性	传感对象	传感性能
[37]	Pt/TiO ₂ /Pt	R _{OFF} /R _{ON} >10 ³ 开关速率=10 ns	氢气	响应时间=100 s
[39]	Pt/TiO ₂ /TiN	开关循环>100 次 保持特性>10 ⁴ s	氢气	响应时间=200 s 恢复时间=5 s
[40]	Au/rGO/Au 平面结构	单极性开关 保持时间>72 h	氢气	响应时间=2 s 恢复时间=8 s 响应: (R _{air} -R _{gas})/R _{air} ×100=0.32%
[41]	V ₂ CT _x (叉指电极结构)	开关循环>100 次 保持时间>10 ⁵ s	SO ₂ 气体	响应时间=400 μs 响应: (R _{gas} -R _{air})/R _{air} ×100=59.8%
[42]	W/TiO ₂ /Ti	保持时间>10 ⁴ s 存储窗口=10 ²	稀 NH ₃ 气体	响应/恢复时间<1 s 响应 I _{gas} /I _{air} =164.2
[43]	W/SnS/TiO ₂ /Ti	保持时间>10 ³ s 存储窗口=10	甲醇气体	响应/恢复时间<1.2 s 响应 R _{air} /R _{gas} =85.2
[44]	Ag/TiO ₂ /FTO	保持时间>10 ³ s 开关循环>50 次	甲醇/乙醇混合气体	恢复时间=0.7 s 甲醇响应/乙醇响应=2.55
[45]	Ti/SnO ₂ /Pt Ti/Ta ₂ O ₅ /Pt	保持时间>10 ³ s	NO 气体	响应时间<1 s 恢复时间=90 ns
[46]	Ti/InGaZnO/Pt	保持时间>10 ⁴ s 开关循环>200 次	异丙醇气体	响应时间=10 ⁵ s 恢复时间=50 μs
[47]	Ti/Zr ₃ N ₄ /Pt	保持时间>10 ⁴ s	NO 气体	恢复时间=1.6 μs 响应: R _{gas} /R _{air} =25.8
[48]	Ti/BN/Pt	保持时间>10 ⁴ s 开关循环>50 次	NO 气体	响应=8 922 检测极限=0.5 ppb
[49]	CNT/HfO ₂ /Pt	保持时间>10 ⁴ s	NO 气体	响应增强

抗原的高灵敏检测,检测极限低至 23 aM。2018 年 Ibarlucea 等^[53]通过构建基于 Si 纳米线阵列的门控生物忆阻器,首次验证纳米级忆阻式生物传感器检测埃博拉病毒蛋白。2020 年 Mohamad^[54]研制了具有微流控通道的忆阻式传感器,成功检测了登革病毒非结构蛋白生物标志物。2021 年 Duwarah 等^[55]制备了基于 ZnS 量子点的 Cu/ZnS/ITO 忆阻式传感器,成功检测了大肠杆菌。2017 年 Tzouvadaki 等^[56]通过忆阻式生物传感器的 Si 纳米线与 DNA 适配体功能化,有效地用于抗病毒药物替诺福韦的超灵敏、高特异性检测,器件结构 SEM 图和忆阻效应的检测原理如图 9 所示^[56]。

Tzouvadaki 等^[57]于 2020 年对 Pt/TiO₂/Al₂O₃/Pt 结构的忆阻器进行了生物功能化,通过利用生物标志物浓度与忆阻器的离散电阻态之间的关联,实现了前列腺特异性抗原的临床检测水平。基于忆阻效应和适配体技术

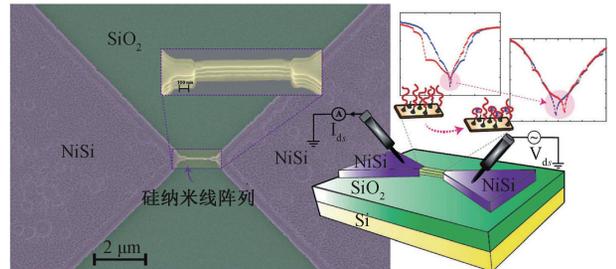


图 9 用于替诺福韦药物检测的忆阻式生物传感器的 SEM 图和检测原理^[56]

Fig. 9 SEM image and schematic diagram of detection principle of memristive biosensor for tenofovir drug detection

的忆阻式生物传感器可实现超高灵敏度的癌症标志物检测,2023 年 Homsy 等^[58]对忆阻式生物传感器应用于癌症标记物的检测进行了综述讨论。

4 结 论

忆阻器具有结构简单、存储速度快、集成密度高等优点,是近年来非易失性存储和存算一体技术的研究热点,本文首先简要回顾了忆阻器的定义、材料、性能、机理及应用。基于电阻式、电容式、电感式传感器的启发以及 Memsensor、MemSens、Gasistor 等忆阻特性与传感性能融合的概念,本文引出并介绍了忆阻式传感器的概念。通过分类用于传感物理、化学和生物等参量的研究结果,综述了忆阻式传感器的国内外研究进展。目前的研究结果为忆阻式传感器的材料选取、器件研制、性能表征、忆阻机理和传感机制等研究构筑了初步模型,但是忆阻式传感器的研究仍处于起步阶段,缺乏全面系统深入的研究。据此,本文基于忆阻式传感器的发展现状,提出了以下几点研究挑战与相应的展望。

1) 忆阻式传感器的研究集中于导电丝模型忆阻器,主要探究导电丝形成与断裂两种电阻态下的传感性能或传感参量对电阻态及其转变的影响。然而,导电丝形成与断裂具有随机性,导电丝模型忆阻器存在忆阻性能参数不均匀、重复性较差等缺点。因而将导电丝模型忆阻器用于传感特性研究时,难以判定忆阻式传感器的电阻态变化是由于忆阻性能的不均匀性引起还是传感特性导致。从忆阻器的电阻转变机理出发,相较于导电丝模型忆阻器,界面模型忆阻器的忆阻性能参数具有更高的均匀性和稳定性,因此,可拓展研究基于界面模型忆阻器的忆阻式传感器。

2) 忆阻式传感器的研究主要是将忆阻器直接应用于传感特性的性能表征和机理分析。然而,传统电极/介质层/电极三明治结构忆阻器的顶电极覆盖了相应的介质层,直接将传统忆阻器结构应用于忆阻式传感器研究时,其传感区域主要是穿透电极区域和电极周围的介质层。一方面降低了器件的有效传感区域,另一方面难以准确判定器件实际的传感区域和传感能力。因此,从器件结构优化的角度出发,综合考虑忆阻式传感器兼具忆阻性能和传感特性的特点,探究忆阻式传感器的电极形貌和器件结构与器件性能之间的变化规律,优化设计忆阻式传感器的电极形貌和器件结构。

3) 忆阻式传感器的研究一方面已经实现对较多物理、化学、生物参量的传感,另一方面也表征了器件大部分忆阻性能和传感特性的指标。忆阻性能和传感特性的输出变化都是器件的电阻态差异。因此,应深入研究忆阻性能和传感特性的内在机制,围绕器件忆阻过程的微结构、界面特性、缺陷分布、局域导电特性等变化研究,阐释忆阻机理。通过探究器件传感过程的能带结构、界面性质和载流子运输机制等变化,揭示传感机制,并探明器

件实现忆阻性能和传感特性的物理机制和内在关联,为改进器件结构,改善器件工艺,优化器件忆阻性能和传感特性奠定理论基础。

参考文献

- [1] CHUA L. Memristor the missing circuit element [J]. IEEE Transactions on Circuit Theory, 1971, 18(5):507-519.
- [2] STRUKOV D B, SNIDER G S, STEWART D R, et al. The missing memristor found [J]. Nature, 2008, 453(7191):80-83.
- [3] CHUA L. Resistance switching memories are memristors [J]. Applied Physics, A Materials Science and Processing, 2011, 102(4):765-783.
- [4] CHUA L. Everything you wish to know about memristors but are afraid to ask [J]. Radioengineering, 2015, 24(2):319-368.
- [5] HU W, YANG B, ZHANG Y M, et al. Recent progress in physically transient resistive switching memory [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(42):14695-146710.
- [6] 赵益波,蒋文,孟若禹,等. 基于忆阻器卷积神经网络的表情识别 [J]. 电子测量技术, 2022, 45(16):93-101.
ZHAO Y B, JIANG W, MENG R Y, et al. Facial expression recognition based on memristor convolutional neural network [J]. Electronic Measurement Technology, 2022, 45(16):93-101.
- [7] 徐顺,陈冰. 基于 28 nm MOSFET 集成 RNVM 的 1T1R 纳米阵列器件可靠性研究 [J]. 电子测量技术, 2024, 47(14):18-25.
XU SH, CHEN B. Research on the reliability of 1T1R nano-device in array integrated RNVM with 28 nm MOSFET [J]. Electronic Measurement Technology, 2024, 47(14):18-25.
- [8] 唐文彦,张晓琳. 传感器 [M]. 北京:机械工业出版社, 2020.
TANG W Y, ZHANG X L. Sensors [M]. Beijing: China Machine Press, 2020.
- [9] 谷可欣,李红,李坤阳,等. 软体仿生机械手柔性触觉感知技术研究进展 [J]. 电子测量与仪器学报, 2022, 36(8):13-27.
GU K X, LI H, LI K Y, et al. Research progress of flexible tactile sensing technology for soft biomimetic manipulator [J]. Journal of Electronic Measurement and

- Instrument, 2022, 36(8):13-27.
- [10] 孙英,汪忠晟,韩智昊,等. 镓基液态金属柔性应变传感器的设计优化与实验验证[J]. 仪器仪表学报, 2023,44(1):16-26.
SUN Y, WANG ZH SH, HAN ZH H, et al. Design optimization and experimental validation of the gallium-based liquid metal flexible strain sensor[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2023,44(1):16-26.
- [11] 张洪朋,郑文博,李伟,等. 交叉电容式传感器研究进展综述[J]. 电子测量技术,2022,45(7):117-124.
ZHANG H P, ZHENG W B, LI W, et al. Review of progress in research cross capacitive sensor[J]. Electronic Measurement Technology, 2022,45(7):117-124.
- [12] 秦毅,王阳阳,彭东林,等. 电感式角位移传感器技术综述[J]. 仪器仪表学报,2022,43(11):1-14.
QIN Y, WANG Y Y, PENG D L, et al. Inductive angular displacement sensors technologies: A review[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2022,43(11):1-14.
- [13] BAN CH Y, MIN X J, XU J X, et al. An artificial olfactory memory system for monitoring and recording of volatile organic compounds [J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(11):2100366.
- [14] SHAN X Y, ZHAO CH Y, WANG X N, et al. Plasmonic optoelectronic memristor enabling fully light-modulated synaptic plasticity for neuromorphic vision[J]. Advanced Science, 2022, 9(6):2104632.
- [15] WU W ZH, WANG ZH L. Piezotronic nanowire-based resistive switches as programmable electro-mechanical memories[J]. Nano Letters, 2011, 11(7):2779-2785.
- [16] LIU H T, HUA Q L, YU R M, et al. A bamboo-like GaN microwire-based piezotronic memristor[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(29):5307-5314.
- [17] ZHANG X Y, SHAO J, CHEN Y, et al. The dynamic conductance response and mechanics-modulated memristive behavior of the Azurin monolayer under cyclic loads[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(9):6757-6767.
- [18] YANG M H, ZHAO X L, TANG Q X, et al. Stretchable and conformable synapse memristors for wearable and implantable electronics[J]. Nanoscale, 2018, 10(38):18135-18144.
- [19] LE V Q, DO T H, RETAMAL J R D, et al. Van der Waals heteroepitaxial AZO/NiO/AZO/muscovite (ANA/muscovite) transparent flexible memristor [J]. Nano Energy, 2019, 56:322-329.
- [20] HUMOOD K, SAYLAN S, MOHAMMAD B, et al. A low-cost, nanowatt, millimeter-scale memristive-vacuum sensor[J]. IEEE Sensors Journal, 2022, 22(6):6080-6087.
- [21] CHEN B W, YAO J P, XIA J, et al. A strain-sensitive flexible MoTe₂-based memristor for gesture recognition[J]. IEEE Electron Device Letters, 2023, 44(4):622-625.
- [22] ABUNAHLA H, MOHAMMAD B, MAHMOUD L, et al. MemSens: Memristor-based radiation sensor [J]. IEEE Sensors Journal, 2018, 18(8):3198-3205.
- [23] WANG W, PANIN G N, FU X, et al. MoS₂ memristor with photoresistive switching [J]. Scientific Reports, 2016, 6:31224.
- [24] HASSAN M Y, ANG D S. On-demand visible-light sensing with optical memory capabilities based on an electrical-breakdown-triggered negative photoconductivity effect in the ubiquitous transparent hafnia [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(45):42339-42348.
- [25] YALAGALA B P, SAHATIYA P, KOLLI C S R, et al. V₂O₅ nanosheets for flexible memristors and broadband photodetectors[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(2):937-947.
- [26] LI Y F, CHENG P P, ZHOU L Y, et al. Light-induced nonvolatile resistive switching in Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI_{3-x}Br_x perovskite-based memristors[J]. Solid-State Electronics, 2021, 186:108166.
- [27] KUMAR D, SALEEM A, KEONG L B, et al. Light induced reset phenomenon in invisible memristor for photo sensing[J]. IEEE Electron Device Letters, 2022, 43(7):1069-1072.
- [28] XIE SH, PEI L, LI M Y, et al. Light-controlled resistive switching and voltage-controlled photoresponse characteristics in the Pt/CeO₂/Nb: SrTiO₃ heterostructure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 778:141-147.
- [29] ZHAO M, ZHU Y D, ZHANG Y, et al. Study of resistive switching, photoresponse, and magnetism modulation in the Pt/Co₃O₄/Nb: SrTiO₃ heterostructure[J]. Applied Physics Letters, 2021, 118(15):153501.
- [30] YAN B T, KUANG D L, WANG W H, et al.

- Investigation of multi-photoconductance state induced by light-sensitive defect in TiO_2 -based memristor[J]. *Applied Physics Letters*, 2022, 120(25):253506.
- [31] HU L X, SHAO J L, WANG J R, et al. In situ cryptography in a neuromorphic vision sensor based on light-driven memristors [J]. *Applied Physics Reviews*, 2024, 11(1):0185502.
- [32] KESHARI B K, SAHA S, DEBROY S, et al. Light-and pressure-stimulated silver oxide (AgO_x)-based memristors for in-sensor memory and computing applications [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2024, 6(2):1007-1017.
- [33] LIU X Y, YU J H, YE P F, et al. Experimental and first-principles study of visible light responsive memristor based on $\text{CuAlAgCr/TiO}_2/\text{W}$ structure for artificial synapses with visual perception[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2023, 9(5):2201320.
- [34] ZHENG J H, DU Y M, DONG Y J, et al. Fully light-modulated memristor based on ZnO/MoO_x heterojunction for neuromorphic computing [J]. *Applied Physics Letters*, 2024, 124(13):133502.
- [35] NYENKE C, DONG L X. Sensing ambient oxygen using a $\text{W/Cu}_x\text{O/Cu}$ memristor [C]. 10th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2015:254-258.
- [36] NYENKE C, DONG L X. Fabrication of a $\text{W/Cu}_x\text{O/Cu}$ memristor with sub-micron holes for passive sensing of oxygen [J]. *Microelectronic Engineering*, 2016, 164:48-52.
- [37] HAIDRY A A, EBACH-STAHN A, SARUHAN B. Effect of Pt/TiO_2 interface on room temperature hydrogen sensing performance of memristor type $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$ structure [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 253:1043-1054.
- [38] VIDIŠ M, PLECENIK T, MOŠKO M, et al. Gasistor: A memristor based gas-triggered switch and gas sensor with memory[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(9):093504.
- [39] CHUN S Y, SONG Y G, KIM J E, et al. An artificial olfactory system based on a chemi-memristive device[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(35):2302219.
- [40] ABUHAMRA N, ABUNAHLA H, ALI A, et al. rGO-based memristive sensor for rapid hydrogen detection at room temperature [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(24):30093-30101.
- [41] GUO L CH, HAN H R, LI Y, et al. V_2CT_x gas sensor based on memristive effect with ultrafast SO_2 detection[J]. *Applied Physics Letters*, 2023, 123(1):013901.
- [42] QIU P L, QIN Y X, XIA Q. Ultrasensitive memristor-based gas sensor (gasistor) with gas-triggered switch and memory function for dilute NH_3 detection [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2022, 373:132730.
- [43] QIU P L, QIN Y X, XIA Q. Ultrasensitive gas sensor developed from SnS/TiO_2 -based memristor for dilute methanol detection at room temperature[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2023, 392:134038.
- [44] QIU P L, QIN Y X, ZHU L B. Highly sensitive chemoresistor based on $\text{Ag/TiO}_2/\text{FTO}$ sandwich structure for evaluation of component concentration in mixed ambient[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477:146978.
- [45] LEE D, YUN M J, KIM K H, et al. Advanced recovery and high-sensitive properties of memristor-based gas sensor devices operated at room temperature [J]. *ACS Sensors*, 2021, 6(11):4217-4224.
- [46] CHAE M, LEE D, KIM H D. Low-power consumption IGZO memristor-based gas sensor embedded in an internet of things monitoring system for isopropanol alcohol gas[J]. *Micromachines*, 2024, 15(1):77.
- [47] LEE D, JUNG J, KIM S, et al. Gas detection and recovery characteristics at room temperature observed in a Zr_3N_4 -based memristor sensor array [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2023, 376:132993.
- [48] CHAE M, LEE D W, KIM S, et al. NO sensing properties of BN-based memristor sensor array for real-time NO monitoring-systems[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2023, 394:134373.
- [49] CHAE M, LEE D, JUNG J, et al. Enhanced memristor-based gas sensor for fast detection using a porous carbon nanotube top electrode with membrane[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(11):101659.
- [50] CHAE M, LEE D, KIM H D. Influence of en-APTAS membrane on NO gas selectivity of HfO_2 -based memristor gas sensors[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2024, 63(3):7.
- [51] CARRARA S, SACCHETTO D, DOUCEY M A, et al. Memristive-biosensors: A new detection method by using nanofabricated memristors[J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2012(B171/B172):449-457.
- [52] TZOUVADAKI I, JOLLY P, LU X L, et al. Label-free ultrasensitive memristive aptasensor [J]. *Nano Letters*,

2016, 16(7):4472-4476.

- [53] IBARLUCEA B, AKBAR T F, KIM K, et al. Ultrasensitive detection of Ebola matrix protein in a memristor mode [J]. *Nano Research*, 2018, 11(2): 1057-1068.
- [54] MOHAMAD HADIS N S, ABD MANAF A, ABD RAHMAN M F, et al. Fabrication and characterization of simple structure fluidic-based memristor for immunosensing of NSI protein application [J]. *Biosensors*, 2020, 10(10):143.
- [55] DUWARAH H, SHARMA N, DEVI J, et al. Memristive approach for estimation of bacterial pathogen *E. coli* concentration using ZnS quantum dots [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 43(6):3891-3895.
- [56] TZOUVADAKI I, ALIAKBARINODEHI N, DE MICHELI G, et al. The memristive effect as a novelty in drug monitoring [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(27):9676-9684.
- [57] TZOUVADAKI I, STATHOPOULOS S, ABBEY T, et al. Monitoring PSA levels as chemical state-variables in metal-oxide memristors[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1):15281.
- [58] HOMSI R, AL-AZZAM N, MOHAMMAD B, et al. Memristive biosensors for cancer biomarkers detection: A review[J]. *IEEE Access*, 2023, 11:19347-19361.

作者简介



胡伟(通信作者),2010年于中山大学获得学士学位,2015年于中山大学获得博士学位,现为重庆大学副教授,主要研究方向为忆阻器及传感技术。

E-mail: weihu@cqu.edu.cn

Hu Wei (Corresponding author) received his B. Sc. degree from Sun Yat-sen University in 2010, received his Ph. D. degree from Sun Yat-sen University in 2015. Now he is an associate professor at Chongqing University. His main research interests include memristor and sensing technology.



王又弘,2022年于重庆大学获得学士学位,现为重庆大学硕士研究生,主要研究方向为忆阻式传感器。

E-mail: yhwang0515@163.com

Wang Youhong received her B. Sc. degree from Chongqing University in 2022. Now she is a M. Sc. candidate in Chongqing University. Her main research is memristive sensor.



康开进,2017于西华师范大学获得学士学位,2020年于西华师范大学获得硕士学位,现为重庆大学博士研究生,主要研究方向为阻变存储器。

E-mail: kaijinkang163@163.com

Kang Kaijin received his B. Sc. degree and M. Sc. degree from China West Normal University in 2017 and 2020, respectively. Now he is a Ph. D. candidate in Chongqing University. His main research is resistive switching memory.



董彩丽,2023年于山东理工大学获得学士学位,现为重庆大学硕士研究生,主要研究方向为忆阻式气体传感器。

E-mail: dongcaili0201@163.com

Dong Caili received her B. Sc. degree from Shandong University of Technology in 2023. Now she is a M. Sc. candidate in Chongqing University. Her main research is memristive gas sensor.



何邕,2005年于华中科技大学获得学士学位,2008年于华北电力大学获得硕士学位,2011年于中国科学院上海硅酸盐研究所获得博士学位,现为重庆大学研究员,主要研究方向为传感器及精密测量技术。

E-mail: yonghe@cqu.edu.cn

He Yong received his B. Sc. degree from Huazhong University of Science and Technology in 2005, received his M. Sc. degree from North China Electric Power University in 2008, and received his Ph. D. degree from Shanghai Institute of Ceramics in 2011, Chinese Academy of Sciences. Now he is a researcher at Chongqing University. His main research interests include sensor and precision measurement technology.