



# 电阻转变型非挥发性存储器概述

李颖弢<sup>①②</sup>, 龙世兵<sup>②</sup>, 吕杭炳<sup>②</sup>, 刘琦<sup>②</sup>, 刘肃<sup>①</sup>, 刘明<sup>②\*</sup>

① 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000;

② 中国科学院微电子研究所纳米加工与新器件集成技术实验室, 北京 100029

\* 联系人, E-mail: liuming@ime.ac.cn

2011-01-17 收稿, 2011-07-13 接受

国家重点基础研究发展计划(2010CB934200, 2011CBA00602)和国家自然科学基金(60825403, 50972160)资助项目

**摘要** 随着材料科学以及半导体技术的高速发展, 电阻转变型存储器(RRAM)器件由于其具有非挥发特性、高读写速度、低功耗、高集成度、多值存储能力、低成本等优势, 引起了人们极大的兴趣并一度成为现阶段研究的热点. 和所有产品一样, RRAM 器件也需要一些性能参数来评判其优缺点. 对 RRAM 器件来说, 评判其性能的主要参数包括操作电压、操作速度、电阻比率、耐受性、保持特性、多级存储、器件良率. 此外, 还对导致 RRAM 器件发生电阻转变的主要机理, 不同电极材料、掺杂以及不同器件结构对电阻转变特性的影响进行了总结. 最后, 对 RRAM 存在的主要问题以及研究的重点作了简单评述.

## 关键词

电阻转变存储器  
电阻转变  
特性参数

存储器器件可以分为挥发性和非挥发性两大类. 挥发性存储器在断电时存储的信息立即丢失, 它需要持续的电源供应以维持存储的信息. 常见的挥发性存储器有动态存储器(DRAM)和静态存储器(SRAM). 对 DRAM 而言, 由于构成 DRAM 的存储单元具有简单的 1T1C 结构, 使得 DRAM 的存储密度高, 存储容量大. 然而, DRAM 需要通过不停地刷新来保持数据, 因此其功耗较大. 与 DRAM 相比, SRAM 具有较快的存取速度, 但是构成 SRAM 的存储单元具有复杂的 6T 结构, 这使得 SRAM 的存储密度较低.

与挥发性存储器相反, 非挥发性存储器在无电源供应时存储的数据仍能长时间保持下来, 因此非挥发性存储器在存储器市场中所占的比例越来越大. 目前存储器市场上的非挥发性存储器以闪存(FLASH)为主, 它占半导体存储器市场的绝大份额. 但是随着半导体技术节点的不断向前推进, 基于传统浮栅结构的 FLASH 技术正遭遇到严重的技术瓶颈, 其中最主要的问题就是 FLASH 存储器在器件尺寸不断缩小化过程中存在操作电压大、操作速度慢、功耗高等缺

点<sup>[1~3]</sup>, 这在很大程度上限制了其在市场以及高科技领域的应用. 鉴于此, 业界对下一代非挥发性存储器技术进行了大量的研究, 目前已研制出多种有望取代 FLASH 存储器的新兴非挥发性存储器, 如铁电存储器(FRAM)、磁存储器(MRAM)、相变存储器(PRAM)以及阻变存储器(RRAM)<sup>[4~25]</sup>. 在这些存储器当中, 阻变存储器由于其具有简单的结构、优越的可缩小性、快的读写速度、高集成度以及与 CMOS 工艺兼容等优势<sup>[6~10]</sup>, 被认为是下一代通用存储器的有力竞争者.

到目前为止, 已经有大量研究工作报道了不同材料的电阻转变特性、器件发生电阻转变的阻变机制、改善电阻转变特性的方法<sup>[11~36]</sup>. 在本文中, 我们对 RRAM 进行了综述. 首先, 介绍了 RRAM 器件的基本工作原理、影响 RRAM 器件的主要特性参数. 其次, 对引起 RRAM 器件发生电阻转变的主要物理机制、改善 RRAM 器件电阻转变性能的主要因素进行了简单总结. 最后, 我们对 RRAM 器件目前存在的主要问题以及研究的重点作了简单评述.

## 1 阻变存储器的基本工作原理

构成 RRAM 器件的存储单元具有简单的金属/阻变存储层/金属(MIM)三明治结构,由上电极、电阻转变材料构成的阻变存储层、下电极组成. RRAM 作为一种新兴的非挥发性存储器,是以薄膜材料的电阻可以在高阻态(HRS)和低阻态(LRS)之间实现可逆转换为基本工作原理并作为记忆的方式. 在适当的电压作用下,器件的电阻会在高阻态和低阻态之间相互转换,从而能够实现‘0’和‘1’的存储. 其中,将器件由高阻态向低阻态转变的过程定义为 Set 过程,将器件由低阻态向高阻态转变的过程定义为 Reset 过程. 根据发生电阻转变所需电压极性的不同,RRAM 器件的电阻转变可以分为单极性(Unipolar)和双极性(Bipolar). 所谓的单极性是指器件发生 Set 和 Reset 过程所需要的电压极性相同,如图 1(a)所示. 所谓的双极性是指器件发生 Set 和 Reset 过程所需要的电压极性相反,如图 1(b)所示. 除了单极性和双极性转变外,还存在一种被称作无极性(Nonpolar)的电阻转变特性,是指器件在正负电压下均能够实现 Set 和 Reset 操作<sup>[21]</sup>,如图 1(c)所示. 为了防止电流过大将器件永久击穿,Set 过程中通常需要加入一定的限流.

## 2 阻变存储器的特性参数

阻变存储器的特性参数是用来评判其阻变存储性能好坏的标准. 主要包括:操作电压、操作速度、电阻比率、耐受性、保持特性、多级存储、器件良率.

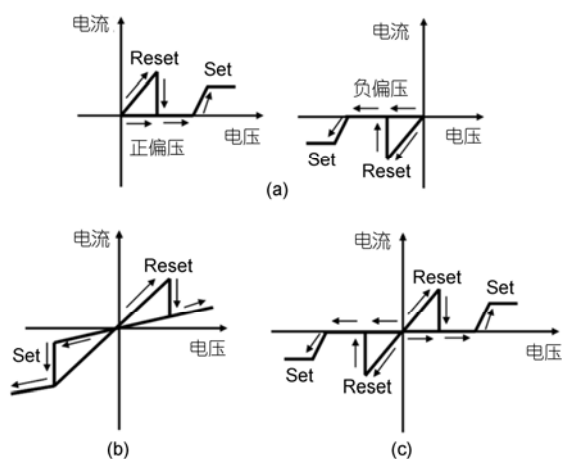


图1 阻变存储器器件的电阻转变特性

(a) 单极; (b) 双极; (c) 无极

(i) 操作电压. 对存储器器件而言,过大的操作电压一方面使得存储器器件本身的可靠性性能降低. 此外,大的操作电压意味着更大的功耗. 所以,为了比 FLASH 存储器具有更大的优势,RRAM 器件的操作电压应该控制在 1 V 左右,甚至更小.

(ii) 操作速度. 操作速度被定义为器件写入或擦除所需的最短时间,目前占市场主导地位的 FLASH 存储器的写入/擦除时间仍在微秒至毫秒的等级. 对 RRAM 器件而言,操作速度一般为几十到几百纳秒, Lee 等人<sup>[22]</sup>在研究具有 TiN/TiO<sub>x</sub>/HfO<sub>x</sub>/TiN 结构 RRAM 器件时发现,这种器件的操作速度能够达到 5 ns.

(iii) 电阻比率. 电阻比率是指器件高阻态电阻值与低阻态电阻值的比值. 电阻比率是否足够大直接影响判读数据的准确性,如果电阻比率太小,将无法从外围电路中准确地判读数据. 通常情况下,RRAM 器件的电阻比率大于 10 即可<sup>[23]</sup>. 在一些已经报道的 RRAM 器件当中,电阻比率高达 10<sup>6</sup> 或者 10<sup>7</sup> <sup>[21]</sup>,如此大的电阻比率有利于实现多值存储<sup>[21,22]</sup>.

(iv) 耐受性. RRAM 器件在每次进行高低阻态之间的相互转变时都会或多或少对器件有所损伤. 耐受性,也被称作疲劳特性,是指 RRAM 器件所能发生高低阻态转变的周期数. 依据不同的类型,FLASH 存储器能够实现 10<sup>3</sup> 到 10<sup>7</sup> 次写入操作,为了比 FLASH 存储器具有更大的优势,RRAM 器件应该具有更好的耐受性,至少应该具有与 FLASH 存储器相等的操作次数<sup>[23]</sup>.

(v) 保持特性. 保持特性是指存储在存储单元中的数据能够被保持多长时间. 一般商业化的存储器产品都需要保证其保持时间能够达到 10 年以上.

(vi) 多级存储. 阻变存储器的多级存储特性是指器件能够实现多个电阻态之间的相互转变,因此能够实现在一个存储单元中存储多个数据. 在实现单一存储单元中存储多个数据时,必须考虑各个存储状态之间是否有足够大的电阻比率足以让外围电路判读出不同阻态之间的差异. 目前主要通过控制限制电流和控制操作电压两种方法来实现 RRAM 的多级存储<sup>[22,24~26]</sup>. 在我们的研究工作中发现<sup>[5]</sup>, Cu/WO<sub>3</sub>/Pt 结构 RRAM 器件具有多级存储特性. 在器件由高阻态向低阻态转变的过程中,采用不同的限制电流,至少能够得到 4 个不同的电阻态,这些不

同的电阻态在室温下具有很好的保持特性,如图 2 所示.

(vii) 器件良率. 器件良率对于任意产品来说都很重要. 通常情况下,由非化学配比的氧化物构成的 RRAM 器件具有比较低的良率,主要是由于无法很好地控制氧的浓度. 为了解决这个问题, Wu 等人<sup>[14]</sup>用完全化学配比的  $\text{ZrO}_2$  材料代替非化学配比的  $\text{ZrO}_2$  材料制备了具有高器件良率的 RRAM 器件. 此外,选取合适的电极材料<sup>[4]</sup>、采用掺杂技术<sup>[17]</sup>、在阻变材料中植入纳米晶<sup>[28]</sup>等都可以有效提高 RRAM 器件的良率.

### 3 阻变存储器的电阻转变机制

结合大量的研究工作<sup>[27-33]</sup>,可以将引起 RRAM 器件发生电阻转变的主要机制分为以下 5 类: 导电细丝的形成与断裂、空间电荷限制电流效应、缺陷能级的电荷俘获和释放、肖特基发射效应、普尔-弗兰克效应.

#### 3.1 导电细丝的形成与断裂

导电细丝的形成和断裂主要分为热化学效应和电化学效应两大类. 对热化学效应而言,导电细丝的形成和断裂是由焦耳热作用下外部电子注入,或者由金属电极与氧化物之间发生反应所引起的. 这种导电细丝主要由氧空位或者进入氧化物薄膜的金属电极离子组成<sup>[16]</sup>. 图 3 所示为热化学效应引起的导电细丝形成和断裂示意图<sup>[8]</sup>,在外加 Set 电压的作用下,薄膜中的缺陷不断捕获电子并形成导电通道,如图 3(a)所示,导电通道的形成使得器件由高阻态转变为低阻态. 当器件处于低阻态时,施加 Reset 电压之

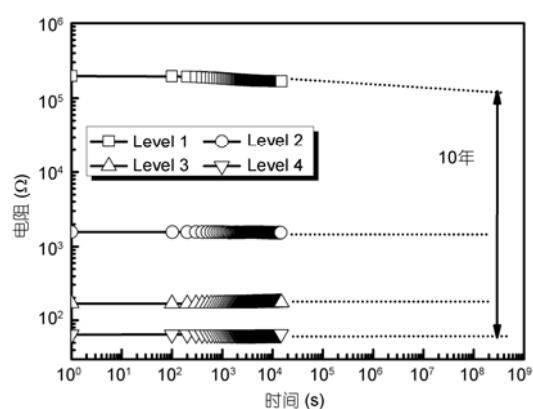


图 2  $\text{Cu}/\text{WO}_3/\text{Pt}$  结构器件不同电阻态在室温下的保持特性

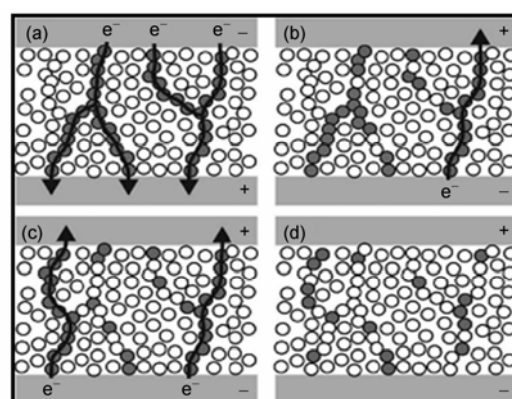


图 3 基于热化学效应的导电细丝形成(a)和断裂(b)~(d))示意图<sup>[8]</sup>

后,较大电流产生的焦耳热导致导电细丝断裂,电阻由低阻态转变回高阻态,如图 3(b)~(d)所示.

对于电化学效应,导电细丝的形成是由固态电解液中电化学氧化还原反应引起的<sup>[29,30,36]</sup>. 基于固态电解液材料的 RRAM 器件是由易氧化的金属电极(Ag 或 Cu)和绝缘的金属电极(Pt 或 W)之间夹入一薄层的固态电解液材料构成. 在正电压的作用下,易氧化的金属电极(Ag 或 Cu)失去电子,被氧化成为金属离子. 由于浓度梯度和电场的存在,被氧化了的金属离子通过扩散和漂移向绝缘的阴极(Pt 或 W)移动,当到达阴极时,又被阴极的电子还原为金属原子,这个过程不断进行就能够形成金属的导电细丝,器件由高阻态转变为低阻态. 当改变电压的极性,在焦耳热的援助下电化学分解使得导电细丝断裂,器件又转变回高阻态. 图 4 所示为电化学效应下 Ag 导电细丝的形成和断裂示意图<sup>[31]</sup>.

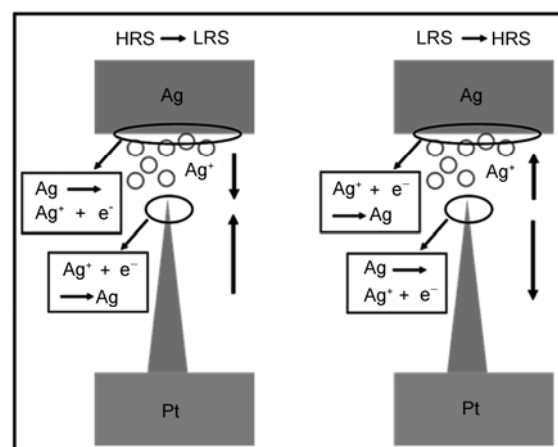


图 4 基于电化学效应的 Ag 导电细丝的形成和断裂示意图

### 3.2 空间电荷限制电流效应

对由空间电荷限制电流效应主导的 RRAM 器件, 其电流与电压特性一般包括两部分, 如图 5 所示<sup>[33]</sup>. 在低压范围, 器件的电流与电压成线性关系( $I \propto V$ ). 在高压范围, 器件的电流与电压的平方成正比( $I \propto V^2$ ).

### 3.3 缺陷能级的电荷俘获和释放

缺陷能级的电荷俘获和释放机制与电阻转变材料中的缺陷和陷阱有很大关系<sup>[27,28]</sup>. 当 RRAM 器件的电阻转变特性由缺陷能级的电荷俘获和释放机制主导时, RRAM 器件通常表现出明显的负微分电阻现象<sup>[27,34,35]</sup>.

### 3.4 肖特基发射效应

肖特基发射效应符合热电子发射理论. 由这种机制引起的电阻转变特性与外加电场有关. 若 RRAM 器件的电阻转变特性是由肖特基发射效应主导, 则电场的平方根( $E^{1/2}$ )与  $\ln J$  成线性关系.

### 3.5 普尔-弗兰克效应

普尔-弗兰克效应也是一种与陷阱有关的发射机制, 与外加电场有很大的关系. 若电场的平方根( $E^{1/2}$ )与  $\ln(J/E)$  成线性关系, 则将 RRAM 器件的电阻转变机制归结为普尔-弗兰克效应.

通常情况下, RRAM 器件的电阻转变不仅仅是由单一的机制导致的, 而是由不同机制引起的. 如图 6 所示, 我们在研究 Cu/WO<sub>3</sub>/Pt 结构 RRAM 器件

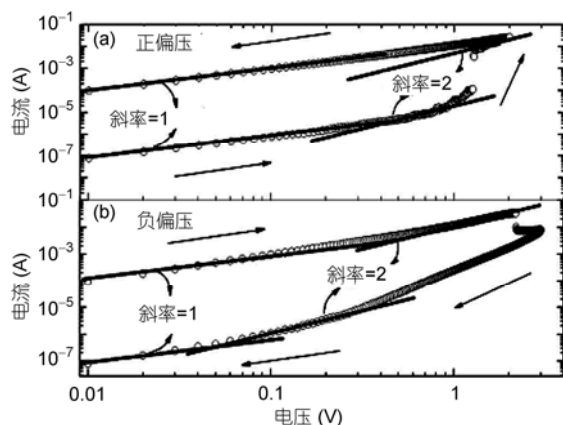


图 5 双对数坐标下, Ti/ZrO<sub>2</sub>/Pt 器件的电流-电压特性曲线<sup>[33]</sup>

(a) 正偏压范围; (b) 负偏压范围

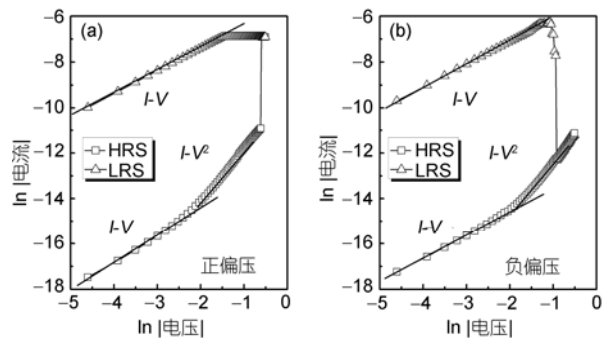


图 6 正偏压(a)和负偏压(b)范围 Cu/WO<sub>3</sub>/Pt 器件高阻态和低阻态的电流-电压特性曲线

的电阻转变特性时, 通过对器件高低阻态电流-电压曲线的拟合, 将低阻态的电阻转变机制归结为导电细丝机制( $I$ - $V$  曲线成线性关系), 而将高阻态的电阻转变机制归结为空间电荷限制电流效应.

## 4 改善 RRAM 器件电阻转变特性的主要因素

### 4.1 电极材料

大量研究发现, 采用不同的电极材料能够得到不同的电阻转变特性<sup>[4,15,37]</sup>. 对一些 RRAM 器件而言, 不同电极材料导致的不同电阻转变特性可以归结为电极与电阻转变层之间形成不同的界面势垒高度. 当电极和电阻转变存储层材料之间形成欧姆接触时, 电极和电阻转变存储层界面的电压降可以忽略, 当采用一个较小的电压时, 电阻转变存储层内的有效电场足够高, 进而引起电阻转变<sup>[12,13]</sup>. 对肖特基接触而言, 如果电极和电阻转变存储层材料之间形成较低的肖特基势垒, 电极和电阻转变存储层界面的电压降不能忽略, 因此器件发生电阻转变需要一个较高的电压<sup>[12]</sup>. 如果电极和电阻转变存储层材料之间形成较高的肖特基势垒, 电极和电阻转变存储层界面的电压降较大, 使得电阻转变存储层内的有效电场较低, 不能导致器件发生电阻转变<sup>[13]</sup>.

通常情况下, 当 RRAM 的初始状态为高阻态时, 在器件第一次由高阻态向低阻态转变时需要一个较大的电压来激活器件的电阻转变现象, 这个过程被称为 Forming 过程. 由于 Forming 过程所需要的电压比器件发生正常电阻转变所需要的电压高很多, 因此不易于在实际中的应用. 最近, 我们在研究不同电

极材料对掺杂  $\text{ZrO}_2$  薄膜材料电阻转变特性的影响时发现, 选取合适的电极材料可以避免 Forming 现象的发生, 如图 7 所示. 当采用 Au 和 Pt 作为下电极(BE)时,  $\text{Au/ZrO}_2\text{:Cu/BE}$  结构器件在发生电阻转变之前需要一个高电压的 Forming 过程, 如图 7(a)和(b)所示. 然而, 当我们选择 Al 作为下电极时, 器件不需要 Forming 过程, 如图 7(c)所示. 这可能是由于 Al 和 Pt 以及 Au 相比具有更好的夺氧能力. 在发生 Set 时, Al 能够从  $\text{ZrO}_2$  薄膜中夺取大量的氧离子, 使得  $\text{ZrO}_2$  薄膜中存在大量诸如氧空位的缺陷, 这些缺陷使得导电细丝的形成更加容易, 因此避免了 Forming 现象的发生. 此外, 我们研究了不同上电极对基于  $\text{WO}_3$  材料 RRAM 器件电阻转变特性的影响<sup>[4]</sup>. 与  $\text{Al/WO}_3\text{/Pt}$  和  $\text{Cr/WO}_3\text{/Pt}$  器件相比,  $\text{Cu/WO}_3\text{/Pt}$  器件表现出更好的电阻转变特性, 如好的可重复性、低功耗、多级存储等.  $\text{Cu/WO}_3\text{/Pt}$  器件所具有的这种优越的电阻转变特性可能是由于 Cu 在  $\text{WO}_3$  材料中发生了电化学氧化还原反应<sup>[4]</sup>.

## 4.2 掺杂氧化物

最近几年, 大量的研究工作集中在采用掺杂的氧化物来改善器件的阻变特性. 首先, 掺杂可以有效提高器件的良率<sup>[17]</sup>. 另外, 与不掺杂的氧化物相比, 采用掺杂材料构成的 RRAM 器件具有更好的可重复性、多级存储、长的保持特性、快的操作速度、低的功耗等<sup>[4,17,28]</sup>. 为了进一步证实金属掺杂对电阻转变特性的改善, Guan 等人<sup>[28]</sup>有意在  $\text{ZrO}_2$  材料中置入金纳米晶, 与没有金纳米晶掺杂的器件相比, 置入金纳

米晶的器件具有更好的电阻转变特性. 这主要是因为金纳米晶的置入相当于在阻变材料中引入了分布更加均匀的缺陷.

## 4.3 器件结构

除了选取合适的电极材料以及采用掺杂的手段外, 改善器件结构也是改善 RRAM 器件电阻转变特性的一个有效方法. 为了研究不同器件结构对 RRAM 器件电阻转变特性的影响, Yu 等人<sup>[38]</sup>基于  $\text{TiO}_x$  材料构造了具有交叉结构和通孔结构的 RRAM 器件. 研究发现, 具有通孔结构器件的电阻比率和电阻转变电压的离散性更小<sup>[38]</sup>. 这主要是因为与交叉结构器件相比, 通孔结构能够避免可能的边界效应<sup>[38]</sup>.

为了进一步改善器件的电阻转变特性, Lee 等人<sup>[22]</sup>在  $\text{ZrO}_2$  与上电极之间加入一薄层的 Ti 作为缓冲层. 与不加 Ti 缓冲层的器件相比, 加入 Ti 缓冲层以后, 器件具有更小的操作电压、更低的电流、快的操作速度以及好的保持特性. 我们在最近的研究工作中同样发现, 通过在  $\text{ZrO}_2$  与 Cu 上电极之间加入一薄层的  $\text{TiO}_x$ (~3 nm)缓冲层以后, 器件的电阻转变特性得到了改善, 尤其是器件发生电阻转变所需要的 Set 电压明显降低, 如图 8 所示. 除此之外, Kinoshita 等人<sup>[39]</sup>制备了具有 1T1R (T 代表晶体管, R 代表阻变单元)结构的 RRAM 器件. 与 1R 结构器件相比, 1T1R 结构器件的电阻转变参数具有更好的一致性. 此外, 1T1R 结构器件由低阻态向高阻态转变所需要的电流更小<sup>[39]</sup>.

## 5 总结和展望

在本文中, 我们对 RRAM 这种新兴非挥发性存储器件的基本工作原理、主要特性参数、电阻转变机制、改善 RRAM 器件电阻转变特性的主要因素

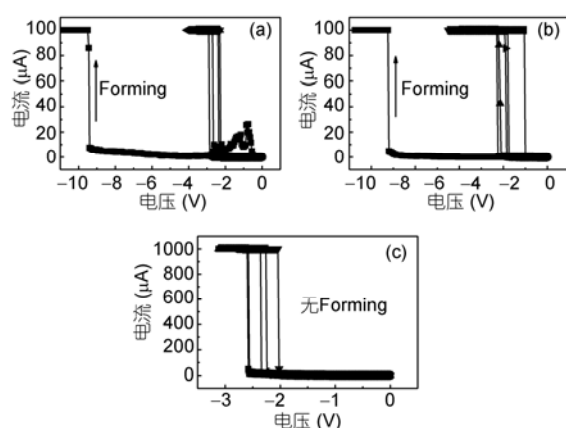


图 7  $\text{Au/ZrO}_2\text{:Cu/BE}$  (BE=Pt, Au, Al) 结构器件的电阻转变特性

(a) Au 作为下电极; (b) Pt 作为下电极; (c) Al 作为下电极

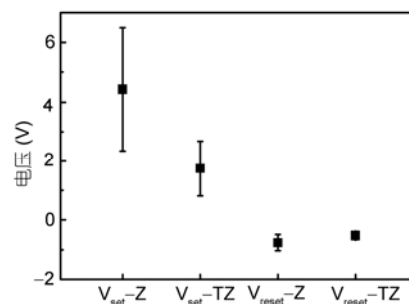


图 8  $\text{Cu/ZrO}_2\text{/Pt(Z)}$  器件和  $\text{Cu/TiO}_x\text{:ZrO}_2\text{/Pt(TZ)}$  器件 Set 和 Reset 电压统计分布图

进行了介绍. 对 RRAM 器件遇到的困难、目前存在的主要问题、研究的重点作了简单评述.

对 RRAM 器件来说, 目前已经取得了一些成功, 但更多重要工作仍在进行中, 更多问题仍需解决. 由于 RRAM 是一种全新的存储技术, 作为一种新兴非挥发性存储器器件, 导致电阻转变的物理机制尚不明确, 这已成为制约 RRAM 存储器实用化的主要障碍. 进一步深入研究电阻转变机理对 RRAM 的发展至关重要. 另外, RRAM 器件电阻转变参数的离散性较大, 可以通过选取合适的电极材料、采用不同的工

艺条件、运用掺杂技术、制备新的器件结构等方法来改善 RRAM 器件电阻转变的一致性. 同时, 在众多材料中寻找性能、制备、可缩小性都满足要求的材料仍是 RRAM 发展的关键.

RRAM 器件具有很好的可缩小性、结构简单、容易制备、操作电压低、读写速度快、保持时间长、功耗低、存储密度高、与传统的 CMOS 工艺兼容等优势. 随着科技的不断进步、半导体技术的高速发展、研究工作的不断深入, RRAM 器件将取得巨大突破, 有望在未来主流存储技术中担当重任.

## 参考文献

- 1 Kahng K, Sze S M. A floating gate and its application to memory devices. *IEEE Trans Electr Dev*, 1967, 14: 629
- 2 Masuoka F, Asano M, Iwahashi H, et al. A new flash E<sup>2</sup>PROM cell using triple polysilicon technology. *IEDM Tech Dig*, 1984, 464–467
- 3 Chen A, Haddad S, Wu Y C, et al. Non-volatile resistive switching for advanced memory applications. *IEDM Tech Dig*, 2005, 746–749
- 4 Li Y T, Long S B, Lü H B, et al. Investigation of resistive switching behaviors in WO<sub>3</sub>-based RRAM devices. *Chinese Phys B*, 2011, 20: 017305
- 5 Li Y T, Long S B, Liu Q, et al. Nonvolatile multilevel memory effect in Cu/WO<sub>3</sub>/Pt device structures. *Phys Status Solidi RRL*, 2010, 4: 124–126
- 6 Zhuang W W, Pan W, Ulrich B D, et al. Novel colossal magnetoresistive thin film nonvolatile resistance random access memory (RRAM). *IEDM Tech Dig*, 2002, 193–196
- 7 Liu C Y, Wu P H, Wang A, et al. Bistable resistive switching of a sputter-deposited Cr-doped SrZrO<sub>3</sub> memory film. *IEEE Electron Device Lett*, 2005, 26: 351–353
- 8 Lin C C, Tu B C, Lin C C, et al. Resistive switching mechanisms of V-doped SrZrO<sub>3</sub> memory films. *IEEE Electron Device Lett*, 2006, 27: 725–727
- 9 Fujii T, Kawasaki M, Sawa A, et al. Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at an epitaxial oxide Schottky junction SrRuO<sub>3</sub>/SrTi<sub>0.99</sub>Nb<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub>. *Appl Phys Lett*, 2004, 86: 012107
- 10 Cho B O, Yasue T, Yoon H, et al. Thermally robust multi-layer non-volatile polymer resistive memory. *IEDM Tech Dig*, 2006, 1–4
- 11 Lai Y S, Tu C H, Kwong D L, et al. Charge-transport characteristics in bistable resistive poly (N-vinylcarbazole) films. *IEEE Electron Device Lett*, 2006, 27: 451–453
- 12 Seo S, Lee M J, Kim D C, et al. Electrode dependence of resistance switching in polycrystalline NiO films. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 263507
- 13 Yang W Y, Rhee S W. Effect of electrode material on the resistance switching of Cu<sub>2</sub>O film. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 232907
- 14 Wu X, Zhou P, Li J, et al. Reproducible unipolar resistance switching in stoichiometric ZrO<sub>2</sub> films. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 183507
- 15 Lin C Y, Wu C Y, Wu C Y, et al. Effect of top electrode material on resistive switching properties of ZrO<sub>2</sub> film memory devices. *IEEE Electron Device Lett*, 2007, 28: 366–368
- 16 Choi B J, Jeong D S, Kim S K, et al. Resistive switching mechanism of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic-layer deposition. *J Appl Phys*, 2005, 98: 033715
- 17 Lee D, Seong D, Choi H, et al. Excellent uniformity and reproducible resistance switching characteristics of doped binary metal oxides for non-volatile resistance memory applications. *IEDM Tech Dig*, 2006, 797–800
- 18 Waser R, Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories. *Nat Mater*, 2007, 6: 833–840
- 19 Tsunoda K, Kinoshita K, Noshiro H, et al. Low power and high speed switching of Ti-doped NiO ReRAM under the unipolar voltage source of less than 3 V. *IEDM Tech Dig*, 2007, 767–770
- 20 Schindler C, Therman S C P, Waser R, et al. Bipolar and unipolar resistive switching in Cu-doped SiO<sub>2</sub>. *IEEE Trans Electron Dev*, 2007, 54: 2762–2768
- 21 Guan W H, Long S B, Liu Q, et al. Nonpolar nonvolatile resistive switching in Cu doped ZrO<sub>2</sub>. *IEEE Electron Device Lett*, 2008, 29: 434–436

- 22 Lee H Y, Chen P S, Wu T Y, et al. Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust  $\text{HfO}_2$  based RRAM. IEDM Tech Dig, 2008, 297–300
- 23 Waser R, Dittmann R, Staikov G, et al. Redox-based resistive switching memories—nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. Adv Mater, 2009, 21: 2632–2663
- 24 Chien W C, Chen Y C, Chang K P, et al. Multi-level operation of fully CMOS compatible  $\text{WO}_x$  resistive random access memory (RRAM). In: IMW'09, 2009. 15–16
- 25 Reddy V S, Karak S, Dhar A. Multilevel conductance switching in organic memory devices based on  $\text{AlQ}_3$  and  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  core-shell nanoparticles. Appl Phys Lett, 2009, 94: 173304
- 26 Russo U, Kamalanathan D, Ielmini D, et al. Study of multilevel programming in programmable metallization cell (PMC) memory. IEEE Trans Electron Devices, 2009, 56: 1040–1047
- 27 Lee D, Choi H, Sim H, et al. Resistive switching of the nonstoichiometric zirconium oxide for nonvolatile memory applications. IEEE Electron Device Lett, 2005, 26: 719–721
- 28 Guan W H, Long S B, Jia R, et al. Nonvolatile resistive switching memory utilizing gold nanocrystals embedded in zirconium oxide. Appl Phys Lett, 2007, 91: 062111
- 29 Kim K H, Jo S H, Gaba S, et al. Nanoscale resistive memory with intrinsic diode characteristics and long endurance. Appl Phys Lett, 2010, 96: 053106
- 30 Kund M, Beitel G, Pinnow C U, et al. Conductive bridging RAM (CBRAM): An emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20 nm. IEDM Tech Dig, 2005, 754–757
- 31 Waser R. Electrochemical and thermochemical memories. IEDM Tech Dig, 2008, 289–291
- 32 Lampert M A, Mark P. Current Injection in Solids. New York: Academic Press Inc, 1970
- 33 Lin C Y, Wang S Y, Lee D Y, et al. Electrical properties and fatigue behaviors of  $\text{ZrO}_2$  resistive switching thin films. J Electrochem Soc, 2008, 155: H615–H619
- 34 Simmons J G, Verderber R R. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films. Proc Roy Soc A, 1967, 301: 77–102
- 35 Baek I G, Lee M S, Seo S, et al. Highly scalable non-volatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses. IEDM Tech Dig, 2004, 23.6.1–23.6.4
- 36 Li Y T, Long S B, Zhang M H, et al. Resistive switching properties of  $\text{Au}/\text{ZrO}_2/\text{Ag}$  structure for low-voltage nonvolatile memory. IEEE Electron Dev Lett, 2010, 31: 117–119
- 37 Lee C B, Kang B S, Benayad A, et al. Effects of metal electrodes on the resistive memory switching property of  $\text{NiO}$  thin films. Appl Phys Lett, 2008, 93: 042115
- 38 Yu L E, Kim S, Ryu M K, et al. Structure effects on resistive switching of  $\text{Al}/\text{TiO}_x/\text{Al}$  devices for RRAM applications. IEEE Electron Dev Lett, 2008, 29: 331–333
- 39 Kinoshita K, Tsunoda K, Sato Y, et al. Reduction in the reset current in a resistive random access memory consisting of  $\text{NiO}_x$  brought about by reducing a parasitic capacitance. Appl Phys Lett, 2008, 93: 033506