阻变存储器研究进展

龙世兵^{①②}, 刘琦^{①②}, 吕杭炳^{①②}, 刘明^{①②*}^① 中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室, 北京 100029;^② 江苏先进生物与化学制造协同创新中心, 南京 210023

*联系人, E-mail: liuming@ime.ac.cn

收稿日期: 2016-06-08; 接受日期: 2016-08-26; 网络出版日期: 2016-09-13

国家自然科学基金(编号: 61521064, 61322408, 61422407, 61522048, 61334007, 61574169, 61274091, 61474136, 61574166, 61376112)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFA0201803, 2016YFA0203800, 2014AA032900)、科技北京百名领军人才培养工程项目(编号: Z15110000315008)、中国科学院前沿科学重点研究项目(编号: QYZDY-SSW-JSC001)和中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室课题基金资助项目

摘要 阻变存储器(Resistive Random Access Memory, RRAM)是最具应用前景的下一代非易失性存储器之一, 与传统浮栅闪存相比在器件结构、速度、可微缩性、三维集成潜力等方面都具有明显的优势, 本文对RRAM技术进行了综述. 首先简单介绍了阻变存储器的工作原理、技术优势、发展历程和面临的基础科学问题. 然后深入总结了RRAM的材料体系, 包括固态电解质、多元金属氧化物、二元金属氧化物3类传统的阻变介质材料, 总结了纳米线、二维材料等低维纳米材料在RRAM运用方面的近期研究进展, 分析了绝缘/导电的低维材料分别用作阻变介质、平面电极层/纳米电极/侧边电极、界面插层所带来的微缩性、阻变性能和稳定性等的改善效果. 总结和分析了细丝型电阻转变的3类物理机制: 热化学机制(Thermochemical Mechanism, TCM)、电化学金属化(Electrochemical Metallization, ECM)机制、化合价变化机制(Valence Change Mechanism, VCM), 详细分析了3种机制的SET/RESET转变原理和基本电学特性、透射电镜观测关键实验验证、对阻变机制的认识发展过程等. 在阻变机制分析的基础上, 接着阐述了RRAM电阻转变过程中由于纳米尺度下材料微观结构和能带结构的变化导致的一些新奇的物理现象, 包括量子效应、磁电效应、光电效应等. 最后针对RRAM实现应用的关键——集成技术, 总结分析了存储阵列架构、二维/三维集成等关键问题及其研究进展.

关键词 阻变存储器, 阻变材料, 阻变机制, 导电细丝, 三维集成, 选通管

PACS: 85.30.-z, 85.40.-e, 72.20.-I, 73.23.-b, 82.45.-h

半导体存储器是集成电路产业中最为重要的技术之一, 广泛应用于信息、社会安全、航空/航天、军事/国防、新能源和科学研究的各个领域, 是国家竞争力的重要体现. 随着大数据、云计算、物联网等技术

的兴起, 需要存储分析的信息正在爆炸式增长, 因此存储器有着巨大的市场. 如何不断提高存储的性能成为信息科学领域的一个关键性基础问题.

半导体存储器中的非易失存储器主要是浮栅结

引用格式: 龙世兵, 刘琦, 吕杭炳, 等. 阻变存储器研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 107311

Long S B, Liu Q, Lv H B, et al. Research progresses of resistive random access memory (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 107311, doi: 10.1360/SSPMA2016-00293

构的闪存(Flash)存储器^[1,2]. 浮栅闪存在近30年来没有大的变化, 演进主要体现在特征尺寸的缩小. 当前闪存器件特征尺寸已经缩小到16 nm以下, 继续缩小将面临物理极限上的诸多限制, 主要包括: 存储电荷数量将少于100个, 很难满足可靠性和多值存储的要求; 栅的高度远大于间距, 带来严重的相邻存储单元相互串扰效应; 字线间介质击穿问题日益严峻等^[3,4].

目前主流硅基浮栅存储技术面临理论和技术限制, 尺寸难以持续缩小, 同时平面集成架构难以进一步提高存储密度来满足大数据时代对存储器的需求. 基于新材料、新结构、新原理和新集成架构的新型存储技术成为未来高密度存储发展的趋势, 阻变存储器(RRAM)是可以解决传统多晶硅浮栅技术瓶颈的代表性候选技术之一, RRAM通过材料电阻的可逆转变实现存储, 与传统闪存相比具有明显优势, 包括器件结构简单、单元尺寸小、可微缩性好、操作速度快、功耗低、与互补金属氧化物(Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS)工艺兼容、易于三维集成等, 成为重要的下一代存储技术, 并被认为是最适合三维集成的新型存储器之一^[5-29], 在不同的应用领域展现了可大规模市场化的前景. RRAM经历了十多年的快速发展, 但目前还未能获得大规模产业化应用, 其根本在于RRAM在机理、可靠性、集成方案等方面还存在一些关键问题有待解决.

本文将综述近年来国内外阻变存储器的研究进展, 并对RRAM材料、机制与物理效应、集成中存在的一些关键科学问题进行阐述分析.

1 阻变存储器简介

1.1 阻变存储器的工作原理

阻变存储器全称为阻变随机存取存储器(RRAM), 利用某些薄膜材料在电激励的作用下会出现不同电阻状态(高、低阻态)的转变现象来进行数据的存储^[5-28], 其基本结构为上、下电极以及电阻转变层组成的三明治结构. 图1给出了一种双极性导电细丝(Conductive Filament, CF)型RRAM器件的*I-V*曲线示意图及电阻和细丝的转变过程^[30]. 大多数情况下, 刚制备的RRAM器件通常表现出具有极少缺陷和很高电阻的初始阻态(Initial Resistance State, IRS), 如图1插图(1)所示, 这就需要实施Forming过程在阻变层中产生缺陷(金属阳离

图1 (网络版彩图)双极性导电细丝型RRAM器件的*I-V*曲线示意图. 插图(1)–(3)显示了阻变过程中3种不同的电阻状态^[30]

Figure 1 (Color online) Schematic *I-V* curves of a CF-type bipolar RRAM device. Insets (1)–(3) show the different resistance states of the device during the resistive switching process^[30].

子或氧阴离子)来获得可重复的阻变效应. 施加正极性电压进行扫描, 当电压增大到相对很高的程度(V_{Forming})时, 器件转变到低阻态(Low Resistance State, LRS), 阻变层中导电缺陷连通形成了导电细丝, 如图1插图(2)所示, 这就是Forming过程. 在随后的负极性电压扫描过程中, 当电压增大到临界值 V_{RESET} 时, 器件发生RESET转变, 细丝断裂, 从低阻态转变为高阻态(High Resistance State, HRS), 如图1插图(3)所示. 在接下来的正极性扫描中, 器件从高阻态转变为低阻态, 细丝再次连通, 如图1插图(2)所示, 这就是SET转变, 对应的转变电压 V_{SET} 通常低于Forming电压. 若器件具有很好的耐受性(Endurance), 上述SET和RESET转变可以大量次数地重复连续执行. 电阻转变具有双极性转变和单极性转变两种操作模式, 相应的转变机制将在后面进行介绍.

1.2 阻变存储器的技术优势

RRAM具有取代现有主流Flash存储器的潜力, 受到工业界和学术界的高度重视. 概括起来, RRAM主要具有以下几个方面的优势:

(1) RRAM可以做到不引入与常规CMOS技术不兼容的材料, 对标准的CMOS工艺不产生破坏性的污染, 这意味着研发和生产成本中无需巨大的专用设备投资, 研发和成果转化周期都可大大缩短.

(2) 由于RRAM的操作电流小, 0.18 μm 工艺已可达到 μA 量级, 解决方案不以必须将存储单元做得非常

小为前提,非常适应嵌入式应用中低功耗的需求,并有很强的成本竞争优势(可与NAND型闪存相比拟).同时,存储单元基于后端互连,在前端逻辑结构和工艺发生巨大变化的纳电子时代,可与其快速兼容,使其有很强的技术拓展能力.

(3) 已经报道的一些材料的电阻转变速度可与静态随机存取存储器(Static Random Access Memory, SRAM)匹敌,使RRAM具有作为工作内存的潜力.

(4) 与逻辑工艺兼容并具有三维堆叠海量存储的能力.

(5) RRAM利用存储介质的电阻在电信号作用下,高阻和低阻间可逆转换的特性来存储信号,不存在Flash遭遇的在相邻单元电场作用下存储信号被改变的问题.

1.3 阻变存储器的发展历程

早在1967年, Simmons和 Verderber^[31]就报道了Au/SiO/Al中的电阻转变现象.但是受实验手段和需求的限制,并未引起广泛重视.2000年,美国休斯顿大学的Liu等人^[32]报道了氧化物薄膜 $\text{Pr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$ 中出现的电阻转变现象,在不同极性的电脉冲作用下薄膜的电阻值会在相差10倍以上的两个状态间变化,并且这种转变是非挥发的,这项工作引起了工业界的广泛关注,引发了研究RRAM的风潮.早期的RRAM研究集中于阻变薄膜材料的探索和阻变器件性能的改进.2000年,国际商业机器公司(International Business Machines Corporation, IBM)苏黎世实验室的Beck等人^[33]制备出了基于Cr掺杂的 SrZrO_3 钙钛矿材料的RRAM器件($\text{Au/SrZrO}_3\text{:Cr/SrRuO}_3$),并用不同振幅的电压实现多值存储.2002年Ma等人^[34]报道了采用AIDCN/Al/AIDNC夹层结构作为有机存储层的RRAM器件,其转变速度可达10 ns,高、低阻态比值大于 10^4 ,可达 10^6 次的擦写次数并且高、低阻态在断电的情况下可以保持数月之久. RRAM技术因为简单的两端器件特点近年来得到了学术界和业界的大力关注,特别是过渡金属氧化物RRAM在近两年内得到包括三星、夏普、IBM、NEC等国际重要大公司同时力推.夏普公司2002年率先在国际电子器件会议(International Electron Devices Meeting, IEDM)上发表关于RRAM的论文,之后2004年和2005年国际电子器件会议(IEDM)上韩国三星公司^[35]、美国Spanion公

司^[36]分别发表了采用镍氧化物和铜氧化物薄膜制成RRAM的论文.2005年亚利桑那州立大学的Kozicki小组^[37]采用固态电解质材料GeS夹入易氧化金属电极(如Ag和Cu等)和惰性金属电极中制备出了性能优良的RRAM.多个研究组针对多元氧化物材料^[38-47]、有机材料^[34,48,49]、二元氧化物材料^[50-110]、固态电解质材料^[37,111]以及非晶碳薄膜^[112,113]等不同材料的RRAM开展了深入研究.其中组分简单的二元氧化物易于制备且能与CMOS工艺兼容,因而更受产业界青睐.从2005年起,在日本新能源产业技术综合开发机构资助下,夏普、ULVAC、大阪大学、产业技术综合研究所4家开始合作开发RRAM.欧洲的IMEC和STMicroelectronics等合作,进入了这个方向的研究.在性能优良存储器件的基础上,研究者们尝试将RRAM扩展到阵列.2005年三星公司制备了交叉阵列的50 nm技术的阻变存储阵列^[114],并且具有较小的工作电流和改善的转变电压分布.2007年富士通提出Ti掺杂NiO组成的1T1R型阻变存储单元^[115],速度可达5 ns,重置电流小于100 μA .三星公司于2007年报道了采用Ti掺杂NiO组成的双层1D1R型结构 8×8 阵列来演示RRAM高密度集成.台湾工研院在2009年的IEDM会议上报道了采用台积电0.18 μm 标准工艺成功制备的存储密度为1 Kb的RRAM阵列电路^[116],存储单元尺寸为30 nm $\times$ 30 nm、成品率达到100%、可在40 ns宽脉冲工作模式下转变 10^6 次以上、保持特性可达10年等良好的非挥发性存储特性.2010年日本夏普报道了基于 TaO_x 存储材料的128 kb的RRAM样品,擦写速度分别达到120和105 ps.2010年国际固态电路会议(IEEE International Solid-State Circuits Conference, ISSCC)上美国的Unity Semiconductor报道了90 nm工艺制造的64 Mb测试芯片^[117].2011年三星公司在*Nature Materials*上报道了基于 $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}/\text{TaO}_{2-x}$ 双层结构的RRAM器件^[118],其在10 ns宽脉冲工作模式下可以转变 10^{12} 次以上.在2013年的ISSCC会议上,美国闪迪(Sandisk)公司和日本东芝公司联合报道了24 nm工艺制造的32 Gb RRAM测试芯片^[119].这些研究成果正促进RRAM技术的成熟和可商用化.

1.4 阻变存储器面临的科学问题

RRAM技术目前均尚未完全成熟和走向大规模的市场应用. RRAM在实现应用的过程中在器件性能、

存储机理、可靠性和集成等方面仍面临一些基础性的科学问题需要解决:

(1) 器件工作机理不够明晰, 需要深入研究影响新型存储器材料和器件结构优化的介观物理机制和模型.

(2) 器件可靠性仍需改善, RRAM的参数均匀性和可靠性问题比较严重, 需要提出改善可靠性的方法, 建立可靠性预测模型.

(3) 二维集成工艺需要投入开发, 在工程上芯片良率有待提高, 需要深入研究集成阵列中的性能和可靠性, 为实现应用需要在企业生产线上开发新型存储材料/器件/工艺/电路/可靠性等成套技术.

(4) 三维集成方案不明确, 需要揭示新型存储器高密度三维集成的本质性限制因素, 需要设计适于高密度三维集成的选通管并改善性能从而克服交叉阵列结构中的串扰问题, 需要探索三维阵列存储架构的设计、寻址方法、操作模式、热电串扰等问题.

2 阻变存储器的材料体系

很多介质材料都表现出电阻转变性能, 包括无机薄膜材料、有机薄膜材料、纳米材料等. 考虑到阻变材料的实用性, 本文重点介绍4类薄膜材料: 固体电解质材料、多元金属氧化物、二元金属氧化物、低维纳米材料.

2.1 固态电解质阻变材料

固态电解质材料通常是快离子导体, 一般为含有Ag和Cu的硫系化合物^[37,111,120-122]. 将固态电解质材料夹入易氧化金属电极(如Ag和Cu等)和惰性金属电极(Pt, W和IrO等)形成的三明治结构组成了RRAM领域内非常重要的一种存储器类型, 通常被称为PMC (Programmable Metallization Cell)^[37]或CBRAM (Conductive Bridging RAM)^[122]. CBRAM具有非常优越的性能, 如: 可缩小性好(<20 nm)、低的操作电压(<1 V)、低的工作电流(<1 nA)、高的操作速度(<5 ns)、较好的耐久性(>10⁸次)、较长的数据保持时间(>10年)和多值存储潜力^[37,111,120-122]. CBRAM的阻变机理比较清晰, 导致其电阻转变现象的原因是由易氧化金属电极材料的电化学反应和阳离子迁移引起的金属性导电细丝的形成和破灭^[5,6,12]. 鉴于CBRAM器件优秀的存储特性, Dietrich

等人基于Ag掺杂的硫系化合物制备了一个2 Mb的测试芯片.

由于导致固态电解质材料发生阻变现象的微观机理可以归结于原子的移动, 因此, 通过控制原子的移动数量就有可能产生量子化的电阻转变^[121]. 2005年, Terabe等人^[121]在*Nature*杂志上报道了一种具有量子化电导转变的原子开关器件(Quantized Conductance Atomic Switch, QCAS), 这种器件的结构是基于Ag/Ag₂S/Pt交叉阵列, 如图2(a)所示. QCAS器件的工作原理是基于Ag原子导电桥的形成和破灭, 如图2(b)所示. 通过控制编程电压的幅值, 器件的电导呈现量子化的变化, 如图2(c)所示. 通过设计不同阵列结构的QCAS器件可以组成逻辑电路所需的NOR, OR和AND逻辑门, 使QCAS器件有希望在未来的新型纳米电子器件和量子计算机等领域内得到应用^[122].

最初的PMC或CBRAM器件都是基于富Ag或Cu的硫系化合物材料, 但是这种材料与当前的CMOS工艺不兼容, 为了解决这个问题, Schindler等人^[52]采用掺Cu的WO_x和SiO₂薄膜与Cu和W电极组成MIM结构, 发现这类掺Cu的氧化物也具有固态电解质材料的性质, 可以构成与CMOS工艺兼容的PMC器件. 随后, ZrO₂, Ta₂O₅, MnO_x和ZnO等其他一些氧化物材料^[54,107]和非晶Si材料^[123,124]也被验证可以用来制备PMC器件, 这些研究使PMC器件更具有被工业界应用的前景.

2.2 多元金属氧化物阻变材料

目前已报道的具有电阻转变效应的多元金属氧化物主要有Pr_xCa_{1-x}MnO₃ (PCMO), La_xCa_{1-x}MnO₃和La_xSr_{1-x}MnO₃等四元金属氧化物^[32,39,41,43,125]和SrTiO₃, SrZrO₃和SrRuO₃等三元金属氧化物^[33,40,126,127].

2000年, 美国休斯顿大学的Liu等人^[32]报道了多元金属氧化物薄膜Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃在不同极性的电脉冲激励下会发生可逆电致电阻效应(Electric-Pulse-Induced Resistance, EPIR), 其电阻值会在相差10倍以上的两个状态间变化. 随后, PCMO和其他类似的巨磁阻材料的EPIR效应受到广泛的关注^[43,125]. 夏普在购买休斯顿大学的专利后, 于2002年的IEDM会议上报道了基于PCMO薄膜的64 bit的RRAM测试芯片, 并将器件的高、低阻态的比值提高到了10⁴倍^[128]. 国内的科研院所, 如中国科学院上海硅酸盐研究所(陈立东、李效民等)、中国科学院物理研究所(孙继荣、尚大山等)和

图2 (网络版彩图) QCAS器件的结构(a)、机理示意图(b)和量子化电导转变特性(c)^[121]

Figure 2 (Color online) Structure (a), switching mechanism (b) and quantized conductance characteristics of QCAS device [121].

南京大学(刘治国、殷江、夏亦东等)等单位在四元金属氧化物的RRAM上也开展了大量的工作^[39,42].

IBM苏黎世实验室的Beck等人^[33]也在2000年报道了基于Cr掺杂的SrZrO₃钙钛矿材料的RRAM器件(Au/SrZrO₃:Cr/SrRuO₃),这种器件在±0.5 V左右的直流偏压下可以出现10倍左右的高、低阻态变化,并且在不同的脉冲幅值下,这种器件具有2 bit的多值存储的能力.随后,其他一些研究小组也报道了多种基于掺杂(Cr或者V)的SZO材料的电阻转变特性^[127],和其他钙钛矿类型的三元金属氧化物材料(如STO和SRO等)^[33,40,126].

尽管多元金属氧化物材料构成的RRAM器件也表现出了较好的存储特性,但是考虑到多元金属氧化物材料的制备工艺比较复杂、成分比例难以控制并与当前CMOS工艺不兼容,因此这类材料在RRAM存储领域的应用前景并不明朗.

2.3 二元金属氧化物阻变材料

与其他阻变材料相比,二元金属氧化物具有结构简单、材料组分容易控制和制备工艺与CMOS工艺兼容等优点,因此更加受到产业界的关注,如三星公司采用NiO薄膜^[114]、Spansion公司采用CuO_x薄膜^[36]、NEC公司采用TaO_x薄膜^[129]和中国台湾的Macronix公司采用WO_x薄膜^[130]来研究RRAM存储技术.

国内多家科研单位也在基于二元金属氧化物的阻变研究领域开展了大量的工作.中国科学院微电子研究所刘明院士课题组^[53-92]对ZrO₂和HfO₂等高 k 薄膜材料的阻变特性和机理开展了大量的研究工作,是国际

上较早采用掺杂来提高阻变薄膜存储特性的小组之一.复旦大学周鹏教授课题组^[131-135]系统地研究了CuO_x材料的阻变特性,并与SIMC公司合作制备了1 Mb的测试芯片.清华大学潘峰教授课题组和北京大学康晋锋教授课题组^[107,136-141]对ZnO等材料的阻变特性和阻变机理做了很多有价值的工作.中国科学院宁波材料技术与工程研究所李润伟和刘钢研究员课题组^[142]深入研究了透明的全氧化物异质结RRAM器件,研制出的ITO/HfO₂/ITO器件具有优异的阻变性能、透光性及热稳定性.除了以上这些,还有许多二元金属氧化物材料如TiO_x, MnO_x, CrO₃, Al₂O₃和CoO等^[60,143-145]也被发现具有电阻转变效应.影响二元氧化物的阻变特性除了与材料本身相关以外,还和所使用的电极材料^[51]、材料的制备工艺和材料的掺杂元素^[53-56,58,59,65,73]等因素有很大的关系.

刘明课题组^[53-56,58,59,65,73]基于ZrO₂和HfO₂阻变功能材料,深入研究了功能层掺杂调控存储性能的规律和机制.在早期的氧化物RRAM器件中,通常需要较高的电激励(Electroforming)、器件良率低、器件整体性能差,阻碍了氧化物RRAM的应用.通过电激励可以在阻变材料中产生或引入缺陷(如氧空位或金属阳离子等),这些阴阳离子的充放电或在电场作用下的再分布改变了阻变材料的传输特性及电学行为.本征材料中的缺陷分布不均匀是影响氧化物RRAM性能的重要因素,人为引入纳米晶、氧空位或金属离子是实现阻变功能层缺陷分布均匀性的重要方法.基于密度泛函理论,采用第一性原理计算系统研究了掺杂调控阻变性能的机理,阐明了缺陷分布对载流子输运特性的影

响规律,发现掺杂金属原子能够显著降低功能层中缺陷(阴离子或阳离子)的形成能和迁移势垒,有利于在功能层材料中形成均匀的缺陷分布,提升器件的存储性能.通过引入一定量(如注入剂量为 $10^{12}\sim 10^{15}\text{ cm}^{-2}$)的杂质(如Zr, Au, Cu, Ti, Al等掺杂元素),电致阻变的存储性能表现出共同的优化趋势,即降低或消除了初始电激励、降低了操作电压、数据保持时间和擦写次数等性能也进一步提高.依据掺杂物质在阻变材料体系中的作用,结合第一性原理计算结果,将引入的掺杂物质归纳为3种类型:(1)固定电荷陷阱,充当捕获与释放电子陷阱的作用;(2)可动金属阳离子,辅助金属通路的形成;(3)可动阴离子或氧空位,辅助氧空位通路的形成.在上述研究基础上,发展了功能层掺杂的制备方法,首次采用离子注入技术有效控制掺杂元素在阻变材料中的浓度和分布的均匀性,采用离子注入技术制备的Cu/ZrO₂:Ti/Pt器件具有优越的综合存储性能:操作电压<4 V、转变速度<50 ns、存储窗口> 10^4 、保持时间>10年(图3).

2.4 低维纳米材料在RRAM中的应用

RRAM的一个显著特点是可微缩性好,导电细丝中的转变区域小至单原子尺度.利用纳米材料在某些维度的纳米至原子尺度特点可获得RRAM器件的优异的微缩性能,并且利用纳米材料本身的特殊结构及透明、柔性、阻挡原子扩散、超薄、导电或绝缘等内在特性可以进一步提高和拓展RRAM的性能.

采用金属氧化物纳米线等作为RRAM的阻变材料以及采用碳纳米管等导电一维纳米材料作为RRAM的电极是降低RRAM器件面积的理想方法,可以获得相比于传统光刻方法更小的面积^[146,147].到目前为止,人们探索研究了多种结构的纳米线RRAM器件,包括:(1)单根纳米线RRAM器件^[148-150];(2)分段异质结构纳米线RRAM器件^[151];(3)核-壳结构纳米线RRAM器件^[152,153](图4);(4)交叉结构纳米线RRAM器件^[154],并获得了良好的阻变性能,证明了纳米线材料用作高可微缩性、高密度、低成本、柔性RRAM的构造单元的潜力.

只有一个或几个原子层厚的二维薄膜材料,是最近发展起来的一类新型低维纳米材料,由于其独特的电子、物理、化学、力、光、磁、热特性,在电子器件等领域中已获得广泛应用.将二维材料引入RRAM

图3 掺Ti前后Cu/ZrO₂/Pt器件特性的变化. (a), (b)掺杂前后器件的电压扫描模式阻变重复性(10次循环); (c), (d)掺杂前后器件操作电压、高低阻态的分布^[59]

Figure 3 Switching performances of the Cu/ZrO₂/Pt RRAM device before and after implanting Ti element. Reproducibility of resistive switching (10 cycles) in voltage sweeping mode of the Cu/ZrO₂/Pt (a) and Cu/ZrO₂:Ti/Pt memory cells (b); variations of operation voltage (c) and distribution of both states resistance (d) in Cu/ZrO₂/Pt and Cu/ZrO₂:Ti/Pt devices ^[59].

图4 (网络版彩图) Ni/NiO核壳纳米线RRAM器件的结构示意图及高分辨率透射电镜照片(a)和电阻转变特性(b)^[152]

Figure 4 (Color online) Schematic and HRTEM image (a) and resistive switching characteristics (b) of Ni/NiO core-shell nanowire RRAM device ^[152].

器件从而提高及拓展器件性能的想法正越来越受到研究人员的重视^[155-158].石墨烯通常可以用作RRAM的电极^[159-161]、纳米尺寸电极^[162,163]或者侧边电极(图5)^[164,165],也可以用作电极与阻变层之间的界面插层^[166-169],具有纳米孔洞的石墨烯可以用来实现导电细丝的限域生长^[170,171],还可以通过在石墨烯中形成纳米缝隙构造RRAM器件^[172].石墨烯RRAM器件的主要优点包括:(1)提供柔性透明功能;(2)通过避免电极材料和阻变层间的原子扩散来稳定阻变性能;(3)降

图 5 (网络版彩图)采用石墨烯作为侧边电极的三维交叉点结构RRAM器件。(a) 多层RRAM器件的结构示意图;(b) 单层RRAM器件的横截面结构示意图;(c) 两层堆叠RRAM结构的高分辨透射(TEM)电镜照片;(d), (e) 第一和第二层器件的TEM照片^[165]

Figure 5 (Color online) Grapheme-based RRAM devices in a vertical 3D cross-point architecture. (a) Illustration of the RRAM devices; (b) the schematic cross-section of the graphene-based RRAM; (c) high-resolution TEM image of the two-stack graphene-RRAM structure; (d), (e) first and second layer of graphene-RRAM ^[165].

低操作电流和功耗;(4) 通过避免化学吸附/光解吸以及表面能带弯曲来抑制表面效应;(5) 通过石墨烯层功能化来调控器件性能;(6) 降低电极厚度, 提高三维堆叠能力. 石墨烯氧化物^[173–178]、二维过渡金属硫化物(2D/TMD)^[179]、二维氮化硼^[180]等材料可用做功能层产生电阻变化, 从而获得单极性或双极性电阻转变. 发生阻变的原因是本征缺陷(如石墨烯氧化物中的氧空位、MoS₂中的硫空位)的迁移或者由电极金属离子在二维阻变材料中的迁移. 一些方法也将一维、二维、三维材料相结合, 从而获得多值操作等功能. 总体来说, 很多报道只是提供了一些初步想法和原型器件, 在可靠性、稳定性方面的深入分析还比较缺乏, 需要投入更多的研究.

中国科学院宁波材料所李润伟和刘钢课题组^[181–185]在柔性RRAM领域做出了一系列的重要工作, 利用石墨烯纳米复合材料、有机高分子, 以及金属有机框架材料等柔性阻变介质, 大幅提高了RRAM器件的弯折失效极限, 为开发柔性存储乃至可穿戴器件提供了材料和技术积累.

3 电阻转变机制

从材料中发生阻变现象的区域来进行划分, 可以

将目前所提出的阻变机制分为整体效应和局域效应两大类^[7]. 整体效应是指发生阻变的区域在材料体内是均匀的, 产生的原因可能是电极与阻变材料界面势垒的变化^[186]; 也可能是材料体内的缺陷对电荷的捕获和释放, 包括陷阱控制的空间电荷限制传输(Space Charge Limited Current, SCLC)模型^[55,187]、Frenkel-Pool发射模型^[188]和SV模型. 这类RRAM器件的高、低阻态电阻都与器件的面积有紧密的关系. 而局域效应是指材料体内部分区域发生阻变现象, 产生的原因是在材料体内形成导电能力很强的导电细丝, 这类阻变器件的低阻态电阻与器件的面积关系不大, 因此具有更好的可缩小性, 目前观测到的导电细丝尺寸最小可到几个纳米^[189].

尽管导电细丝的机制得到RRAM研究领域的广泛认可, 但是, 目前对于导电细丝的形成和破灭的微观过程、成分和形状等关键问题, 都还存在较大的争议. Waser等人^[5]在2009年的综述论文中, 将导电细丝的形成和破灭机制分成3大类: (1) 热化学机制(Thermochemical Mechanism, TCM); (2) 金属阳离子的氧化还原反应主导的电化学金属化(Electrochemical Metallization, ECM)机制; (3) 氧离子的氧化还原反应主导的化合价变化机制(Valence Change Mechanism, VCM). 下面详细介绍这3种阻变机制.

3.1 热化学机制

热化学机制主要用来解释单极电阻转变现象, 这种现象经常出现在一些过渡族金属氧化物中, 如NiO^[50,190,191], CoO^[145], TiO_x^[192], MnO_x^[60]等. 通常情况下, 这类氧化物的初始状态为高阻态, 并需要一个较大的电压来激活器件的电阻转变现象, 这一Forming过程类似于场效应晶体管(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor, MOSFET)中栅介质薄膜的软击穿(Soft Breakdown)过程, 即氧化物薄膜在强电场的作用会产生一些缺陷, 这些缺陷可能是晶格缺陷也可能是氧化物分解后得到的氧空位或者金属空位, 在强电场的作用下这些缺陷会在氧化物薄膜中渗透并形成一些由缺陷组成的连接上下电极的局域性导电通道, 从而大大提高了氧化物薄膜的导电能力, 这时器件由高阻态转变为低阻态. 在Forming过程中需要设置一个较小的限制电流来防止氧化物薄膜被永久性的击穿. 随后, 重新使用同方向的电压对器件进行扫描(不限流), 这

时由于薄膜中的电流主要通过尺寸很小的局域性导电通道进行传输,并且由于没有进行限流,这时流过导电通道的电流很大,将产生大量的焦耳热,使得导电通道附近的氧化物的温度急剧上升,并最终导致导电细丝熔断,使器件重新回到高阻状态.这个由低阻态转变为高阻态的编程过程被称为RESET过程.当再加一个限流的同方向电压扫描时,熔断的细丝将在电场作用下重新连接,使器件重新由高阻态编程到低阻态,这个过程被称为SET过程.由于SET和RESET过程类似于电路中的保险丝连接和熔断的过程,因此这种机制又被称为熔丝与反熔丝机制.

Russo等人^[193]在2007年IEDM会议中报道了一种基于导电细丝自加速热熔断的RESET模型,很好地解释了基于NiO薄膜材料的单极性电阻转变特性.在这个模型中,Russo等人^[194]假设导电细丝是圆柱形的,通过模拟RESET过程中产生的焦耳热对导电细丝温度的改变来计算导电细丝熔断的位置和阈值温度.在圆柱形导电细丝情况下,细丝的中间位置在RESET过程中所获得的热量最大,因此细丝最先在这个位置处断裂.他们在后续的工作中,发现如果细丝是圆台形状时,导电细丝将最先在圆台的顶部断裂,这也说明了在细丝断裂过程中,细丝的形貌也起到很大的作用.

中国科学院微电子研究所刘明、龙世兵研究员和巴塞罗那自治大学Suñé教授^[190,191,195-199]合作进一步采用统计方法详细研究了热化学机制主导的单极性阻变存储器的阻变机理.详细研究了NiO、HfO₂等单极性阻变器件的RESET和SET统计,发现了RESET和SET转变参数分布均匀性受高低阻态影响的规律,并建立了阻变统计的解析模型,其中RESET基于导电细丝的焦耳热熔解机制^[190,191,197],SET基于阻变层击穿机制^[196].进一步通过统计分析和蒙特卡洛模拟等方法研究了导电细丝演化的过程和物理机理^[198],发现细丝变化具有不同的阶段和形态(图6),尤其是在断裂之前显示出量子化特征^[30,195],这些现象和规律都可以用热熔解模型统一解释.后续的研究中发现SET统计模型也适用于ECM^[200]和VCM^[201]机制的阻变器件,RESET统计模型适用于部分ECM^[202-204]器件.根据阻变参数分布受到初始阻态影响的规律和模型,提出了一种脉高脉宽可调节的新型脉冲编程/擦除操作方法,编程擦除电压脉冲的脉宽或脉高从小到中等比例增大直至电阻值达到预设参考值为止,从而实现转变速度的精确

图6 (网络版彩图) Pt/HfO₂/Pt单极性氧空位细丝器件的细丝断裂机制. I - V 和 G - V 曲线可分为3种类型:突变(黑线)、台阶跳变(绿线)、缓变(红线).插图(1)–(4)显示了导电细丝断裂的3个阶段:第一次明显变细(插图(1)至(2))、逐步变细至量子线(插图(2)至(3))、完全断裂(插图(4)).在RESET后期电导的分布存在一定的以 $G_0=2e^2/h$ 为单位的峰值,呈现一系列电导量子化行为,表明导电细丝在断裂前具有量子线性质^[198]

Figure 6 (Color online) Three typical experimental I - V and G - V curves of unipolar Pt/HfO₂/Pt TCM device. The curves show three RESET types, i.e. abrupt RESET (black curves), RESET in several successive jumps (green curves) and progressive RESET (red curves). Insets (1) to (4) show the three stages of the CF during the RESET processes, i.e. an abrupt narrowing of the continuous CF (from Inset (1) to (2)), a successive dissolution of the CF to an intermediate single channel quantum wire state (Inset (2) to (3)), and a complete break of the CF (Inset (4)). In the final phase of RESET, i.e. around the RESET2 point, the distribution of the conductances of all switching cycles presents obvious peaks at approximately half-integer multiples of the quantum of conductance $G_0=2e^2/h$, indicating that the CF behaves as a single channel quantum wire at the final stage of dissolution. ^[198]

测量并实现对阻态的精确调控,显著改善参数分布的均匀性,并使器件在每次转变中受到的损伤降到最低因而大大改善了耐受性^[205-207].

3.2 电化学金属化机制

电化学金属化机制主要是针对固态电解质类型的RRAM提出的,这类存储器需要特殊的上、下电极材料,通常一端为易氧化金属电极(如Ag和Cu等),另一端为惰性金属电极(Pt, W和IrO等)^[6,53,54,57,58,60,61,63-65,71,73,75-78,82,85,88-92].该类RRAM的电阻转变现象产生的原因是在电激励下固态电解质薄膜中会形成或破灭金属性的导电细丝,导电细丝主

要是由易氧化电极(Ag或Cu)材料构成. 导电细丝的生长可以分为以下3个过程进行描述^[5]: (1) 当正向电压加在器件的易氧化电极上(如Ag, Cu等), 电极中的金属原子(M)会发生氧化反应($M - ze \rightarrow M^{z+}$), 从而产生带 z 个正电荷的金属离子(M^{z+}); (2) 这些 M^{z+} 离子会在电场的驱动下向阴极(如Pt, W等)移动; (3) 在阴极处, M^{z+} 离子得到电子被还原成M原子, 即发生还原反应 $M^{z+} + ze \rightarrow M$, 随着阴极处被还原金属原子的增多将形成由M原子构成的沉淀体, 这个氧化-还原-沉淀的过程类似于电镀过程, 因此被称为电镀效应. 随着阳极氧化和阴极还原过程的持续进行, 最终金属性的沉淀体将到达阳极, 形成金属性的导电通道, 在这种情况下器件由高阻态转变成低阻态(SET过程). 当在易氧化电极上加负偏压时, 相同的氧化还原过程会发生在金属性的导电细丝上, 从而使导电细丝溶解并断裂, 在这种情况下器件由低阻态转变为高阻态(RESET过程). 通常, 这类阻变存储器的电阻转变现象与所加的电压极性相关, 即SET和RESET过程需要在相反的电电压下才能实现^[5].

Guo等人^[208]采用H₂O作为固态电解质材料, 并在横向Ag/H₂O/Pt器件中获得Ag导电细丝生长过程的SEM照片, 直观地证明了固态电解质理论的正确性. Ag的导电细丝为树枝状, 并且最终连接到上、下电极的Ag的导电细丝只有一个. 但是, 水中得到的导电细丝形貌可能与真实的阻变器件中形成的导电细丝形貌有很大的差别, 这主要基于以下两个方面的考虑: (1) 这个器件是平面结构, 两个电极之间的距离(相当于阻变材料的厚度)为几个微米, 这与纵向结构的阻变器件中的阻变材料厚度(一般为几十纳米)有很大的差别; (2) 考虑到水和固体薄膜之间的差异, 也可能导致细丝生长的形貌会有所不同.

为了研究导电细丝的形貌和成分, 清华大学潘峰教授课题组与中国科学院微电子研究所刘明研究员课题组^[107]合作研究了Ag/ZnO:Mn/Pt器件的电阻转变特性, 并成功地获得了Ag的导电细丝的TEM照片(图7), 在50 nm厚的ZnO薄膜中, Ag的导电细丝形貌基本上为类圆柱形或圆锥形, 并没有观察到树枝状的结构, 另外, 与上、下电极连接的细丝数量也不只一个, 说明电阻转变现象是由多根细丝的生长和破灭导致的. 多个课题组也都采用TEM观测到了金属性导电细丝的存在^[63,71,75,82,84,88,108,110].

图7 Ag/ZnO:Mn/Pt器件导电细丝的TEM照片^[107]

Figure 7 TEM images of CF in Ag/ZnO:Mn/Pt device ^[107].

中国科学院微电子研究所刘明和刘琦课题组^[75]进一步发展了纳米器件原位表征的透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)制样方法, 在纳米尺度下观察到RRAM导电细丝形貌、结构、成分、生长/断裂等微观信息, 揭示了氧化物导电桥阻变存储器中电子传输对阻变的作用机理, 建立了局域氧化/还原效应主导的导电细丝生长/断裂模型. 先进的原位TEM可以实验获得电阻转变中的材料微观结构及伴随的电学特性的变化, 是开展纳米器件机理研究的重要手段. TEM制样方法是开展原位分析的关键前提, 常规TEM制样方法, 如电解双喷、超薄切片、离子减薄和聚焦离子束(Focused Ion Beam, FIB)等, 更适合于材料表征的制样. 相对于单纯的材料, 纳米器件的结构更加复杂, 常规制样方法在制备原位表征纳米器件TEM样品时在保证器件结构的完整性和保证器件与TEM样品杆形成良好电接触方面遇到一些挑战. 该课题组创新发展了在TEM金属探针上制备小尺寸(<100 nm) RRAM阵列的制样方法, 如图8所示. 在原位TEM测试时, 含有RRAM样品的金属探针直接插入样品杆的固定端, 另一金属探针插入样品杆的可动端, 并与TEM样品的上电极相连形成良好电学回路, 解决了器件与TEM样品杆难以形成良好电接触的难题. 该方法不仅为RRAM的原位表征提供了重要实验

手段, 还可直接应用到其他纳米器件的TEM原位表征制样中. 基于上述制样方法, 成功制备了多种不同结构的RRAM器件阵列开展阻变机理研究, 实验揭示了RRAM高/低阻态转变的物理机理. 在RRAM样品上施加编程/擦除电压, 获得阻变过程中材料体系的微观结构变化, 在垂直结构的RRAM获得了导电细丝生长/断裂的动态过程, 并确定了导电细丝的形貌和生长/断裂的方向. 图9清楚地表明了细丝是从阳极(Cu)向阴极(Pt)生长, 与Peng等人^[209]的研究结果是一致的, 但传统的固态电解质CBRAM器件是不一样的. 进一步通过对导电细丝的能谱和晶格条纹的分析, 获得了导电细丝的成分和晶格结构的微观信息, 发现导电细丝由活性电极元素构成, 证明了氧化物导电桥型阻变存储

器的阻变效应由活性电极的氧化-还原效应主导.

Waser等人^[5]提出的ECM机制将导电细丝生长过程概括为以下3个步骤: (1) 氧化: 阳极金属原子失电子形成离子; (2) 电迁移: 金属离子在电场作用下向阴极迁移; (3) 还原: 金属离子在阴极得到电子被还原. 还原的金属原子逐渐淀积, 形成连通阴极和阳极的导电细丝, 即导电细丝的生长方向从阴极向阳极生长, 如图10(a)所示. 但在RRAM中观察到导电细丝的生长方向是从阳极向阴极生长(图9), ECM模型无法解释. 针对上述问题, 对氧化物和固态电解质材料体系的RRAM的金属离子在阻变功能层材料中的电迁移进行了系统研究, 发现不同材料体系电子和离子传输对阻变的贡献不同. 而离子电流和电子电流的比 η 对导电

图8 (网络版彩图) RRAM原位透射电镜样品制备技术. (a)制样方法示意图; (b)制样过程对应的扫描电镜照片^[75]

Figure 8 (Color online) In situ fabrication technique used to prepare RRAM TEM samples. (a) Schematic of the methods; (b) corresponding SEM images in each fabrication processes ^[75].

图9 细丝生长的动态过程. (a)–(e) Cu/ZrO₂/Pt器件的细丝生长动态过程的TEM照片; (f)–(j) 从图(a)–(e)的原始TEM图片转换得到的黑白图片^[75]

Figure 9 Dynamics of CF growth. (a)–(e) A series of TEM images capturing the dynamic CF growth processes in the Cu/ZrO₂/Pt device; (f)–(j) black-and-white images converted from the raw TEM images of (a)–(e) to highlight the filaments ^[75].

图10 (网络版彩图) (a) 传统电化学金属化(ECM)模型下导电细丝生长过程示意图; (b) 局域氧化/还原效应模型下导电细丝的生长过程示意图

Figure 10 (Color online) (a) Schematics of CF growth processes under the conventional ECM model; (b) schematics of CF growth processes under the localized redox model.

细丝的生长方向起重要作用, 基于上述理论分析和实验结果, 建立了局域氧化/还原效应主导的导电细丝生长/断裂模型. 当电子电流远大于离子电流时($\eta \ll 1$), 金属离子在阳极附近就有很大的几率捕获电子被还原, 导电细丝从阳极向阴极生长, 如图10(b); 而对于传统电解质材料体系, 离子的传输主导了电输运, 离子只有到达阴极才能捕获到电子被还原, 因此导电细丝从阴极向阳极生长(图10(a)). 局域氧化/还原效应主导的导电细丝生长/断裂模型得到实验验证, 导电细丝的两端生长方向分别在 H_2O , GeTe 和 ZrO_2 , SiO_2 中被证实.

3.3 化合价变化机制

VCM模型与ECM模型类似, 都与离子的电化学反应和电迁移过程相关, 但ECM模型是基于易氧化金属离子(Cu 或 Ag)的电化学反应, 而VCM模型是基于过渡族金属氧化物自身存在的与氧相关的缺陷(如氧离子或氧空位)的电化学反应^[5]. 通常情况下, 过渡族金属氧化物中的金属离子存在多种价态, 以 TiO_2 为例, 在 TiO_2 晶格结构中可能会存在 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 离子(相当与一个氧空位), 使 TiO_2 薄膜中存在一些非化学剂量配比的 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (一般 n 为4或5)相, 这种 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 相被称为Magnéli相^[210]. 含有大量氧空位的 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 薄膜的导电能力比 TiO_2 薄膜高很多^[210]. 对于这类的RRAM器件的电阻转变现象产生的原因也被归结为导电细丝的形成和破灭, 只是导电细丝的成分主要是由富含氧空位的非化学配比的过渡族金属氧化物薄膜组成.

下面以 $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$ 结构为例解释VCM电阻转变机

制. 当加正偏压在上电极时, 过渡族金属氧化物在强电场激励下会产生一些氧空位($\text{V}_\text{o}^\bullet$), 这种带正电荷的氧空位会在电场的作用下向阴极迁移, 在阴极处获得电子形成不带电的氧空位(V_o), 这个过程持续进行, 最终形成由氧空位组成的导电通道, 从而提高了氧化物薄膜的导电能力. 当加相反的偏压时, 靠近阴极的 V_o 能够从电极中捕获到一个 O^{2-} , 从而使导电细丝溶解并断裂, 在这种情况下器件由低阻态转变为高阻态(RESET过程).

在2010年的*Nature Nanotechnology*杂志上, Kwon等人^[210]报道了采用TEM方法研究 $\text{Pt/TiO}_2/\text{Pt}$ 器件中导电细丝的形貌和化学成分的工作. 在这个工作中, 他们成功捕获到导电细丝的TEM照片(图11), 并通过电子衍射分析方法, 证明了在 TiO_2 薄膜中观测到的导电细丝的成分是Magnéli相的 Ti_4O_7 结构, 这个工作为VCM转变机制提供了非常有力的证据. 其他课题组随后也采用TEM观测到了各种VCM器件中的导电细丝的微观形貌和结构^[211-214].

4 阻变存储器中的新奇物理效应

阻变存储器在电阻转变过程中伴随着纳米尺度下的材料微观结构和能带结构的变化, 因此会表现出一些新奇的物理现象, 例如, 可动离子通过场致迁移和电化学作用会形成内嵌的纳米结构(纳米团簇、纳米异质结、纳米磁畴等), 进而产生一些如量子效应、磁电效应、光电效应等新奇的物理效应.

4.1 电导量子化效应

根据第3节中介绍的3种细丝阻变机制, 无论是金属细丝机制还是氧空位细丝机制, 本质上都是起源于原子的局域移动和再分布, 因此, 通过特定的操作方式ECM, TCM, VCM 3种器件在电阻转变过程中细丝都可能会被调控至原子尺度, 从而表现出量子尺寸效应, 下面依次介绍这3种器件中的电导量子化效应.

中国科学院微电子研究所刘明院士课题组^[89]、中国科学院宁波材料技术与工程研究所李润伟研究员课题组^[215]、东北师范大学刘益春和徐海阳教授课题组都在ECM器件的电阻转变过程中观测到电导量子化现象^[216]. 刘明院士课题组在1R器件电流扫描操作模式^[70]的基础上, 进一步发展了1T1R结构的晶体管栅

图 11 (网络版彩图) Pt/TiO₂/Pt器件中的Magnéli相(Ti₄O₇)导电细丝HRTEM照片. (a)–(e)为完全连通的导电细丝的高分辨形貌、选区电子衍射花样、暗场照片、Ti₄O₇高分辨照片的快速傅里叶变换衍射花样、布洛赫波方法模拟得到的衍射花样; (f)–(j)为未完全连通导电细丝的对应该结果^[210]

Figure 11 (Color online) Magnéli structures in the SET sample of the Pt/TiO₂/Pt device. High-resolution TEM image of a Ti₄O₇ nanofilament (a), selected-area diffraction pattern of the film (b), dark-field image obtained from the diffraction spot marked as a circle in the diffraction pattern (c), a fast Fourier transformed micrograph of the high resolution image of Ti₄O₇ (d), and the corresponding simulated diffraction pattern (e). The Bloch-wave method was used to simulate the diffraction patterns; (f)–(j) disconnected Ti₄O₇ structure in the conical shape. The images are presented in the same manner as for the connected filament in (a)–(e) [210].

压扫描操作模式^[83], 在1T1R结构的Cu/HfO₂/Pt RRAM器件中观测到了Cu导电细丝从开始的分立式生长, 到量子电导形成, 以及最后完成晶化形成完整的导电通道的完整过程, 在原子尺度揭示了导电通道生长的精细动力学过程^[89], 导电细丝在生长过程中每次改变一定的单元长度, 与Cu离子在HfO₂相邻晶格之间的跃迁电导匹配, 通过HRTEM直接观察到器件中形成的细丝, 细丝中的Cu浓度从中心向边缘逐渐降低, 为RRAM的阻变机制提供了一个完整清晰的物理图像. 李润伟课

题组在Nb/ZnO/Pt器件中通过适当的SET和RESET操作方式, 即在SET中采用不同的限流, 在RESET中采用不同的电压扫描范围, 观测到电导的分布存在量子电导 $G_0=2e^2/h$ 的整数倍或半整数倍位置存在显著的峰值, 呈现一系列电导量子化行为(图12). 结合导电原子力显微镜纳米尺度局域导电图像、低阻态器件的低温输运特性以及宏观电学参数的统计分析, 证实所观察到的室温量子电导效应与离散的量子化导电通道密切相关. 通过对阻变功能层中电场分布的模拟, 进一

图 12 (网络版彩图) Nb/ZnO/Pt器件中的电导量子化效应. (a) SET过程中采用不同限流得到的 I - V 曲线; (b) RESET过程中采用不同电压扫描范围测量得到的 I - V 曲线. (a)和(b)的插图为0.03, 0.04, 0.05 V读电压下测得的相应电导值; (c) 两个分立量子电导态之间的双极性电阻转变, 插图为低电压下读出的相应电导值; (d) 大量SET和RESET操作后在0.03 V读电压下记录的电导值的柱状分布图, 虚线为相应的高斯拟合线^[215]

Figure 12 (Color online) Quantized conductance behaviors in Nb/ZnO/Pt devices. (a), (b) Current-Voltage characteristics with various current compliances and voltage ranges in the SET (a) and RESET (b) processes, respectively. Inset: Corresponding conductance values read at 0.03, 0.04 and 0.05 V showing the conductance value is insensitive to the read voltage at low bias; (c) bipolar resistance switching behaviors between two discrete quantum conductance states. Inset: Corresponding conductance values read at low voltages; (d) histogram of the conductance values recorded at 0.03 V from a large number of SET and RESET processes. Dotted line: Gaussian fitting curve of the histogram as a guide to the eye ^[215].

步发现通过减小顶电极面积可以极大地增强固体介质中的电场强度, 使金属离子加速向顶电极定向迁移. 相应地, 该课题组采用“电场工程”的策略, 在制备金属/氧化钨/金属三明治结构器件的过程中预加局域电场, 通过控制金属离子向局域电场增强的区域移动, 诱导导电细丝优先在该位置处形核、生长并可控构建单个金属纳米点接触结构, 从而精确、连续地获得了 G_0 – $10G_0$ 的绝大部分量子化电导, 解决了金属导电细丝的生长与通断过程存在随机性、器件阻态离散度大的问题, 为研发多值存储技术提供了普适的理论依据.

中国科学院微电子研究所刘明和龙世兵研究员课题组^[195,198]揭示了单极性氧空位细丝器件(TCM器件)中导电细丝热熔断裂机制及量子化效应, 观测到单极性Pt/HfO₂/Pt RRAM器件在RESET后期呈现一系列以量子电导 $G_0=2e^2/h$ 为单位的量子化电导行为. 结合参数统计分析、低温输运特性测试以及第一性原理

计算, 揭示了室温量子化电导效应的机理.

VCM器件在电阻转变过程中也具有电导量子化现象. 清华大学潘峰和曾飞课题组^[217]在(Ti, Ta, W)/Ta₂O₅/Pt器件中通过直流电压扫描和脉冲操作方法在SET和RESET过程中均观测到了氧空位细丝的电导量子化效应.

上述发现表明通过电学操作等手段可以控制导电细丝的直径降低至原子尺寸, 使器件的电导值表现为单原子接触时的电导值 G_0 的整数倍. 3种电学操作方法可以实现原子尺度的导电细丝: (1) 直流电压扫描, 控制SET过程中的限流、RESET过程中的停止电压; (2) 直流电流扫描, 适于SET过程中细丝生长的精细控制; (3) 脉冲操作, 调控电压脉冲的幅值、脉冲的宽度以及相邻电压脉冲间的时间间隔. 通过这些操作方法, 可以实现电导量子化台阶的精确控制, 从而构造高效多值存储器, 在超高密度数据存储领域具有很好

的应用前景^[30]. RRAM器件的连续性的SET和RESET转变具有丰富的外在宏观表象和内在物理内涵, 这种连续性变化表现出的独特电阻记忆特性也可以模拟人类大脑中神经突触的权重变化行为, 因而在类神经元网络的智能计算等方面也具有显著的应用潜力.

4.2 磁电效应

除RRAM以外, 磁阻随机存储器(Magnetoresistive Random Access Memory, MRAM)也是一类新兴的非易失性阻变存储技术, 由于其具有读写速度快、耐受性和集成度高等优点而受到了学术界和产业界的广泛关注. 若能同时操控电子的电荷和自旋两种属性, 构造新型存储器, 将大大提高信息存储器件的效率, 若将磁效应引入到RRAM中来, 就会衍生出新奇的物理现象, 磁电耦合效应是信息领域受关注的一个研究热点. RRAM中的磁电耦合效应具体包括以下几种类型:

(1) 阻变效应与磁调制效应通过磁性导电细丝或氧空位含量的耦合^[218-226]. 这种耦合能够在同一个器件中通过电场同时实现阻态和铁磁性的可控调制, 获得新型多功能存储器件. 具体包括两种情况: 以磁性金属细丝为载体, 细丝的形成和断裂分别对应于低/高阻态和强/弱磁性^[219]; 以氧空位为载体, 氧空位含量的高低对于不同的阻态和磁性^[218,220-226]. 南京大学都有院士课题组^[219]开展了Au/NiO/Pt单极性阻变器件的磁性研究, 金属Ni细丝导致高低阻态和磁性的变化, 而且磁态具有非挥发性. 清华大学潘峰和宋成教授课题组^[225]报道了双极性Pt/Co:ZnO/Pt阻变器件中氧空位细丝导致高低阻态和磁性的变化, 并给出了一些定性的磁性变化机制分析.

(2) 铁磁性导电细丝与反铁磁性氧化物阻变材料的交换耦合作用. 韩国浦项科技大学的研究人员^[227]研究了Pt/NiO/Pt单极性阻变器件的阻变效应和磁性变化及其联系, 器件在高阻态具有反铁磁性, 在低阻态则转变为铁磁性, 表明铁磁性Ni细丝和反铁磁性NiO阻变材料之间存在交换偏置效应.

(3) 阻变效应与隧道磁电阻效应(Tunnel Magnetoresistance, TMR)^[228-231]或巨磁电阻效应(Giant Magnetoresistance, GMR)^[232]的耦合. 山东大学的Li等人^[229]利用CoO-ZnO纳米组分薄膜作为势垒层, 在Co/CoO-ZnO/Co双极性阻变器件结构中同时获得了大的阻变/忆阻效应和隧道磁电阻效应. 高阻态器件具有磁性隧

道结的特征, 室温下的TMR达到8%; 低阻态下则没有TMR现象. 他们认为氧离子迁移导致CoO_{1-x}层的金属绝缘体转变从而导致阻变效应, 并提出了自旋忆阻器的概念. 另外, 美国Nebraska大学的研究人员^[231]生长了具有磁性隧道结的纳米线, 并证实了电致阻变和磁致阻变的共存.

(4) 阻变效应与各向异性磁电阻效应(Anisotropic Magnetoresistance, AMR)的耦合^[233]. AMR效应指的是磁性材料中电阻随电流方向和磁化方向之间的夹角变化而改变的现象, 广泛存在于各种磁性材料中, 与其他自旋相关的磁电阻效应(如GMR, TMR等)不同, 其微观机制是基于自旋轨道耦合作用诱导的电子态密度及自旋相关散射的各向异性. AMR效应在高密度磁存储、磁传感器等在工业界得到广泛应用. 日本学者^[233]在Ni/TiO₂/Pt器件中观测到了低阻态导电细丝的AMR效应, 结合电阻温度系数测量和透射电镜能损谱测量, 证实了Ni细丝的反铁磁性.

(5) 通过电场诱导离子输运调控阻变介质磁化方向. 中国科学院宁波材料材料技术与工程研究所李润伟课题组^[234]提出了在纳米尺度下通过电场诱导离子输运调控铁氧体材料磁化方向的方法. 通过第一性原理计算发现, 具有铁缺陷的铁酸钴材料(CoFe_{2-x}O₄)中的钴离子可以在电场作用下发生迁移与重排, 从而诱导单向磁各向异性. 在实验上, 利用扫描探针技术在纳米尺度上对CoFe_{2-x}O₄薄膜施加电压, 并原位观测其微区磁畴的演变规律, 证实外加电场能够使CoFe_{2-x}O₄薄膜的磁化方向发生非易失性的可逆翻转, 且功耗仅为0.1皮焦/字节, 从而在纳米尺度下实现了电场对磁学性能的调控^[235,236]. 这种实现电控磁的方法无需低温环境以及磁场的辅助, 具有可局域化和低功耗的特点, 为高效自旋电子器件(如低能耗、高密度电写磁读存储器)的研究提供了一种新途径.

4.3 光电效应

李润伟和刘钢等人发现阻变前后功能层的荧光光谱发生显著变化, 证实电场作用下的氧化还原反应改变了材料体系的能带结构和电荷传输模式, 影响体系的阻变行为. 他们进一步提出了利用光照和电场协同作用对金属-氧化物半导体肖特基结的能带结构和电阻状态进行精准调控, 从而研发多功能阻变器件的方法. 实验发现, 光照和电场能够连续可逆地改变

CeO_{2-x}/AlO_y/Al界面缺陷的电荷俘获状态,从而有效改变器件能级结构并获得电场可擦除的持续光电导效应.该持续光电导效应对光照时间、强度、以及频谱范围(可见到紫外的宽谱响应)的响应均具有较高的灵敏度.基于此,他们设计了一种新型信息处理与存储器件^[237,238],利用其对光束强度和频谱(颜色)双重响应的特性实现了光-电二位数字信号的解码;利用器件阻态对所施加的光脉冲个数的线性响应特性,实现了光电信号的计数和数值运算;利于光电导效应和阻变效应协同调控器件阻态,根据光/电输入信号和电阻输出信号之间的对应关系,实现了与、或、非三种逻辑门之间的可重构操作.另外,由于该光电导效应具有可持续性,上述解码及运算结果能够直接存储在同一器件单元中.

5 阻变存储器的集成

5.1 阻变存储器的存储阵列架构

RRAM的存储阵列架构可以分为无源阵列(1R或1D1R)和有源阵列(1T1R).在无源阵列中,每个存储单元由相互交叉的字线(Word Line, W/L)和位线(Bit Line, B/L)构成的上、下电极所确定^[239],在平面结构中可以实现最小的存储单元面积—— $4F^2$ (F 为特征尺寸),无源阵列由于不依赖于CMOS工艺的前段制程,可以进行多层堆叠,实现三维存储结构,每个存储单元的有效单元面积仅为 $4F^2/N$ (N 为堆叠的层数)^[114].在有源阵列中,场效应晶体管(MOSFET)作为选通管,与RRAM器件一起构成1T1R结构,每个存储单元所占据的面积主要由晶体管决定,每个存储单元所占面积为 $6F^2$.相比于无源阵列,有源阵列不仅单元面积大,而且需要

占用衬底硅的面积,因而不利于三维集成.目前已有的关于超高密度RRAM存储阵列的报道无一例外都是采用了无源阵列架构,如HP公司利用纳米压印技术实现的 $5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$ 的交叉阵列结构^[240].

但无源阵列架构RRAM低阻态的欧姆导电特性,在读取相邻交叉点的阻值时容易产生串扰效应(Cross-Talk)^[114],以图13所示的 2×2 交叉阵列^[241]为例,如果3个相邻的交叉节点处于低阻状态,那么(1,1)点的实际电阻不论处于高阻态还是低阻态,其读出的电阻都为低阻.当存储阵列变大或多层阵列堆叠时,漏电现象将更加严重.为解决串扰问题引起的误读现象,目前主要的解决方法有:(1)串联一个具有整流特性的二极管,构成1D1R(D是二极管,R是阻变单元)结构;(2)串联一个非线性电阻构成1S1R(S是非线性电阻)结构;(3)串联一个具有阈值开启(Threshold Switching, TS)特性的开关器件,构成1TS1R结构;(4)自整流RRAM器件.

相比于其他3种结构,关于1D1R结构的研究报道最多、起步最早,寻找具有高正向电流密度、高整流比和低制备温度的二极管是其需要解决的主要问题.由于Si基二极管的制备温度比较高,不利于后端工艺的集成,研究者们更多的将目光放在具有低制备温度、与CMOS工艺兼容性好的金属氧化物二极管上面.三星公司^[242]2005年率先在IEDM会议上报道了完全基于金属氧化物材料的1D1R存储单元,将基于金属氧化物材料的pn结型二极管(p-NiO/n-TiO₂)与RRAM器件构成1D1R存储单元.2007年,三星公司^[114]又在IEDM会议上报道了基于p-CuO_x/n-InZnO_x的pn二极管和基于NiO材料RRAM器件的1D1R存储单元,并将其成功地应用到了双层 8×8 交叉阵列结构中.此外,日本产业技术综合研究所与东京大学^[243]合作开发了基于TiO_x材料的1D1R存储单元.意大利的CNR-INFN^[244]

图13 (网络版彩图) 1R交叉阵列读过程中的串扰问题. (a) 2×2 交叉阵列结构示意图; (b) “误读”现象示意图,蓝色箭头表示漏电通道; (c) 读出的 2×2 交叉阵列中每个器件的电阻值,可以看出(1,1)器件被误读成导通状态^[241]

Figure 13 (Color online) The crosstalk in the reading operation in 1R crossbar array. (a) The schematic of a 2×2 crossbar array; (b) the sneak path in the crossbar array; (c) the readout resistance values, with the device (1,1) being misread as LRS ^[241].

将基于ZnO的肖特基二极管与基于NiO材料的RRAM器件构成1D1R存储单元. 目前基于金属氧化物的二极管的电流密度还不是很高, 为提供足够大的驱动电流, 通常需要将二极管的尺寸做的比RRAM器件大, 这样就会使存储单元的面积大于 $4F^2$, 削弱了交叉阵列的高密度优势. 此外, 由于二极管单向导通性, 使1D1R结构只适用于单极RRAM器件, 因而限制了双极型RRAM器件在1D1R结构中的应用. 台湾交通大学^[245]在2011年的IEDM会议上报道了另外一种概念的选通结构, 即1S1R结构, 与此类似的还有三星公司^[246]提出的1TS1R结构(TS是双向阈值转变选通器件). 相比于1D1R结构, 1S1R和1TS1R由于选通器件的双极对称性, 对RRAM器件的极性没有限制, 而且这两种结构对RRAM的编程和读取可以在同向进行, 在减少泄漏电流路径和功耗控制方面要明显优于1D1R结构. 因此, 1S1R或1TS1R被认为是非常有希望在RRAM三维堆叠中最终得到应用的存储结构.

5.2 阻变存储器的二维集成

在1T1R结构中, 当对某个单元进行操作时, 对应的晶体管打开, 而其他单元对应的晶体管关闭, 这样就避免了对周围单元的误操作以及产生读取串扰的问题. 国际上的大公司开展了基于1T1R结构的二维集成RRAM芯片的研发. 中国科学院微电子研究所在前期解决了材料和结构对器件性能的影响规律、电阻转变的物理机理等关键科学问题的基础上, 在中芯国际生产线上完成RRAM外围电路的研制, 在实验室环境中成功开发了RRAM阵列与外围电路的混合集成的工艺, 实现了RRAM集成关键技术突破, 研制成功基于HfO₂材料的1 kb RRAM电路(图14). 这种集成工艺方案一方面为企业生产提供了前期技术储备, 另一方面也建立了可供多种新材料、新结构器件与大生产CMOS集成的验证实验平台. 基于研制的1 kb RRAM电路, 系统开展了RRAM可靠性的研究^[83,88,90-92,200,203].

5.3 阻变存储器的三维集成

三维集成技术是RRAM实现超高密度存储的必然选择. RRAM的三维集成方法主要有两种: 一种是交叉阵列多层堆叠结构, 即把二维交叉阵列结构重复制备, 堆积多层形成^[247]; 另一种方法是垂直交叉阵列结构, 把传统的水平交叉阵列结构转90°, 并在水平方向

重复延伸形成垂直结构三维阵列^[248-251]. 多层堆叠结构需要对每层交叉阵列结构分别制备, 在提高单位面积存储密度的同时, 其生产成本也将显著提升, 以堆叠 N 层交叉阵列为例, 通常需要经过 $2N+1$ 次光刻完成(光刻步骤约占整个半导体生产成本的30%), 而垂直结构三维阵列, 只需经过 $N+1$ 次光刻, 相比于多层堆叠结构, 其工艺成本大大降低.

针对RRAM的三维集成技术, 中国科学院微电子研究所刘明和吕杭炳研究员课题组^[249-256]、北京大学康晋锋教授课题组^[257]、清华大学钱鹤和吴华强教授课题组^[248]开展了相关的研究工作. 在高性能选通器件研制方面, 针对自限流双极性1D1R存储结构, 通过将双极性Pt/HfO₂/Cu RRAM器件与Ni/TiO_x/Ti肖特基二极管集成, 2011年首次提出了一种新型的自限流双极型1D1R (Bi-1D1R)存储结构^[252], 相比于传统1D1R, Bi-1D1R利用肖特基二极管的反向电流来充当钳制电流, 利用正向电流来完成擦除过程, 该结构为克服1D1R结构固有的缺陷(无限流功能及不适用于双极性RRAM)提供了新的思路. 这种新型的1D1R结构具有自限流特性、较好的一致性和整流特性、长的保持特性、优越的可缩小型. 此外, 低温(250°C)的制备过程使这种新型的双极性结构适合于三维高密度集成. 进一步设计并实现了兼容铜互连工艺的具有高非线性比、高电流密度的Cu-HfO₂基选通器件^[250], 利用阈值转变选通器件的高度非线性来抑制交叉阵列中的漏

图14 (网络版彩图) 1 kb RRAM试验芯片. (a) 芯片实物图; (b) 写入“IME”字样的阵列二进制位图; (c) 芯片中RRAM器件与MOS晶体管的集成结构的TEM照片

Figure 14 (Color online) 1 kb RRAM test chip. (a) Image of the chip; (b) bitmap of the array after writing into the logo “IME”; (c) TEM image of the 1T1R integration structure.

电. 阈值开关特性是由Cu掺杂的HfO₂的导电细丝自断裂造成的. 通过引入隧穿层, 进一步使选通器件的漏电流降低了5个数量级($\sim$ pA), 并使选通器件的非线性系数达到了 10^7 , 耐久性高于 10^{10} , 开态电流密度大于 4 MA/cm^2 .

利用非对称电极的肖特基接触可直接在阻变单元中获得整流效应, 而无需额外集成二极管, 发现硅基电极和阻变功能层之间的肖特基接触是RRAM低阻态自整流效应的物理本质^[253], 提出了Au/ZrO₂:nc-Au/n⁺-Si结构^[254]和Pt/ZrO₂/n⁺-Si结构^[255]的自整流阻变器件. 基于对自整流阻变行为物理本质的认识, 通过阻变材料与电极材料的优化组合, 提出了一种利用a-Si插层实现自整流特性的Cu/a-Si/WO₃/Pt器件结构^[256], 利用阻变材料层与非晶硅层的肖特基接触实现自整流特性. 2×2 交叉阵列测试结果表明, 在最坏情况下(选通单元周围的3个存储单元都为低阻态), 与普通RRAM器件相比, 自整流RRAM器件构成的交叉阵列中选通单元的高低阻态读取比值提高了100倍以上, 显著抑制了交叉阵列的串扰. 传统晶体Si电极的制备均需高温条件($>700^\circ\text{C}$), 难以实现三维集成, 针对这个难题, 开发了无定型Si电极薄膜的低温制备工艺($<300^\circ\text{C}$). 研制的高性能自整流RRAM器件, 有效抑制了交叉阵列的串扰, 为RRAM高密度集成奠定科学基础, 使自整流RRAM器件的高密度三维集成成为了可能.

垂直结构的交叉阵列为阻变存储器的高密度三维集成提供了一种更为有效且经济的方案, 但垂直结构的阻变存储阵列的发展被缺少适合的自选择器件所限制. 针对这一问题, 刘明和吕杭炳课题组提出了采用HfO₂作为阻变功能层、采用CuGeS这种离子电子混合导体(Mixed Ionic and Electronic Conductor, MIEC)材料作为选择层的高性能自选通器件设计思想, CuGeS具有低漏电阈值转变功能从而具有高性能选通功能. 研制成功的HfO₂/CuGeS高性能双向非线性自选择阻变器件具有漏电流 $<0.1 \text{ pA}$ 、非线性比 >1000 、操作电流 $<1 \text{ nA}$ 的特性^[249].

在RRAM三维集成技术研究方面, 基于交叉结构的三维集成是RRAM实现高密度应用的必然选择. 刘明课题组开展了三维集成工艺研究开发, 经过多层字线刻蚀、阻变功能层及位线材料的沟槽式填充、各层位线的开窗等关键工艺步骤, 在研制成功多种具有自选择功能的RRAM器件、高性能选通器件的基础

上, 在国际上首次实现了具有4层堆叠结构的阻变存储器垂直交叉阵列. 基于上述HfO₂/CuGeS双向自选择阻变器件, 制作了一个4层 8×32 的垂直结构V-RRAM交叉阵列^[249](图15), 获得了很好的一致性、极低的漏电、低于nA的操作电流、自限流以及很好的读写抗干扰的特性.

6 结论

本文介绍了RRAM的基本原理并回顾了对RRAM技术中关键问题的研究进展. RRAM作为一个新兴的研究方向和存储候选技术, 除了已在独立式和嵌入式存储领域展现了显著的应用价值之外, 还在基于存储技术的新功能电路(包括非易失逻辑、可重构编程、内容可寻址存储器、代码存储、逻辑运算)领域具有很好的应用潜力^[258-260]. 另外, 阻态连续可调的阻变存储器(也称为忆阻器)也具有类似神经突触的可塑性, 因此忆阻器及其集成阵列在并行处理、类脑计算等方

图15 (网络版彩图) (a)–(d) 4层堆叠三维RRAM垂直交叉阵列的加工工艺流程; (e)–(g) 加工工艺中相应的在线检测结果; (h) 4层3D V-RRAM阵列的结构示意图; (i) 4层 8×32 3D V-RRAM阵列的光学照片^[249]

Figure 15 (Color online) (a)–(d) The process flow of 3D integration of V-RRAM on 8 inch wafer; (e)–(g) the inline check at each step of process flow; (h) the schematic of 4 layer 3D V-RRAM array; (i) the optical image of 4 layer 8×32 3D V-RRAM array^[249].

面也初步表现出很好的应用前景^[261,262]. 当然, RRAM 在器件性能调控、参数均匀性和可靠性等方面, 还需要更深入的研究.

参考文献

- 1 Kahng D, Sze S M. A floating gate and its application to memory devices. *Bell Syst Tech J*, 1967, 46: 1288–1295
- 2 Sze S M. Non-volatile semiconductor memory in retrospect and prospect. In: *Proceeding of the International Symposium on Nonvolatile Memory*. Hsinchu: National Chiao Tung University, 2012
- 3 Bez R, Camerlenghi E, Modelli A, et al. Introduction to flash memory. *Proc IEEE*, 2003, 91: 489–502
- 4 Pavan P, Bez R, Olivo P, et al. Flash memory cells—An overview. *Proc IEEE*, 1997, 85: 1248–1271
- 5 Maier J, Kern K, Waser R, et al. Redox-based resistive switching memories-nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Adv Mater*, 2009, 21: 2632–2663
- 6 Waser R, Aono M. Nanoionics-based resistive switching memories. *Nat Mater*, 2007, 6: 833–840
- 7 Sawa A. Resistive switching in transition metal oxides. *Mater Today*, 2008, 11: 28–36
- 8 Yang Y, Lu W. Nanoscale resistive switching devices: Mechanisms and modeling. *Nanoscale*, 2013, 5: 10076–10092
- 9 Pan F, Gao S, Chen C, et al. Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2014, 83: 1–59
- 10 Valov I, Waser R, Jameson J R, et al. Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology*, 2011, 22: 254003
- 11 Valov I. Redox-based resistive switching memories (ReRAMs): Electrochemical systems at the atomic scale. *Chemelectrochem*, 2014, 1: 26–36
- 12 Wong H S P, Lee H Y, Yu S, et al. Metal-oxide RRAM. *Proc IEEE*, 2012, 100: 1951–1970
- 13 Burr G W, Kurdi B N, Scott J C, et al. Overview of candidate device technologies for storage-class memory. *IBM J Res Dev*, 2008, 52: 449–464
- 14 Yang J J, Inoue I H, Mikolajick T, et al. Metal oxide memories based on thermochemical and valence change mechanisms. *MRS Bull*, 2012, 37: 131–137
- 15 Tian X Z, Wang L F, Li X M, et al. Recent development of studies on the mechanism of resistive memories in several metal oxides. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2013, 56: 2361–2369
- 16 Szot K, Rogala M, Speier W, et al. TiO_2 —a prototypical memristive material. *Nanotechnology*, 2011, 22: 254001
- 17 Pan F, Chen C, Wang Z, et al. Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges. *Prog Nat Sci-Mater Int*, 2010, 20: 1–15
- 18 Shang D S, Sun J R, Shen B G, et al. Resistance switching in oxides with inhomogeneous conductivity. *Chin Phys B*, 2013, 22: 067202
- 19 Lin W P, Liu S J, Gong T, et al. Polymer-based resistive memory materials and devices. *Adv Mater*, 2014, 26: 570–606
- 20 Li Y T, Long S B, Liu Q, et al. An overview of resistive random access memory devices. *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 3072–3078
- 21 Lanza M. A review on resistive switching in high- k dielectrics: A nanoscale point of view using conductive atomic force microscope. *Materials*, 2014, 7: 2155–2182
- 22 Jeong D S, Thomas R, Katiyar R S, et al. Emerging memories: Resistive switching mechanisms and current status. *Rep Prog Phys*, 2012, 75: 076502
- 23 Kim K M, Jeong D S, Hwang C S. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system: A review on the present status and outlook. *Nanotechnology*, 2011, 22: 254002
- 24 Aono M, Hasegawa T. The atomic switch. *Proc IEEE*, 2010, 98: 2228–2236
- 25 Hino T, Hasegawa T, Terabe K, et al. Atomic switches: Atomic-movement-controlled nanodevices for new types of computing. *Sci Tech Adv Mater*, 2011, 12: 013003
- 26 Hasegawa T, Terabe K, Tsuruoka T, et al. Atomic switch: Atom/ion movement controlled devices for beyond von-neumann computers. *Adv Mater*, 2012, 24: 252–267
- 27 Akinaga H, Shima H. Resistive random access memory (ReRAM) based on metal oxides. *Proc IEEE*, 2010, 98: 2237–2251
- 28 Hu S G, Wu S Y, Jia W W, et al. Review of nanostructured resistive switching memristor and its applications. *Nanosci Nanotech Lett*, 2014, 6: 729–757
- 29 Zhu X J, Shang J, Li R W. Resistive switching effects in oxide sandwiched structures. *Front Mater Sci*, 2012, 6: 183–206
- 30 Li Y, Long S, Liu Y, et al. Conductance quantization in resistive random access memory. *Nanoscale Res Lett*, 2015, 10: 420

- 31 Simmons J G, Verderber R R. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films. [Proc R Soc A-Math Phys Eng Scis](#), 1967, 301: 77–102
- 32 Liu S Q, Wu N J, Ignatiev A. Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films. [Appl Phys Lett](#), 2000, 76: 2749–2751
- 33 Beck A, Bednorz J G, Gerber C, et al. Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications. [Appl Phys Lett](#), 2000, 77: 139–141
- 34 Ma L P, Liu J, Yang Y. Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells. [Appl Phys Lett](#), 2002, 80: 2997–2999
- 35 Baek I G, Lee M S, Seo S, et al. Highly scalable nonvolatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses. In: *Proceedings of International Electron Devices Meeting*. San Francisco: IEEE, 2004. 587–590
- 36 Chen A, Haddad S, Wu Y C, et al. Non-volatile resistive switching for advanced memory applications. In: *Proceedings of International Electron Devices Meeting*. Washington: IEEE, 2005. 746–749
- 37 Kozicki M N, Balakrishnan M, Gopalan C, et al. Programmable metallization cell memory based on Ag-Ge-S and Cu-Ge-S solid electrolytes. In: *Proceedings of Non-Volatile Memory Technology Symposium*. Dallas: IEEE, 2005. 83–89
- 38 Hsu D, Lin J G, Wu W F, et al. Voltage-current hysteretic characteristics in $\text{ME}/\text{Nd}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films with $\text{ME}=\text{Au, Pt, Ag, Cu}$. [IEEE Trans Magn](#), 2007, 43: 3067–3069
- 39 Shang D S, Wang Q, Chen L D, et al. Effect of carrier trapping on the hysteretic current-voltage characteristics in $\text{Ag}/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Pt}$ heterostructures. [Phys Rev B](#), 2006, 73: 245427
- 40 Szot K, Speier W, Bihlmayer G, et al. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3 . [Nat Mater](#), 2006, 5: 312–320
- 41 Tokunaga Y, Kaneko Y, He J P, et al. Colossal electroresistance effect at metal electrode/ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{MnO}_4$ interfaces. [Appl Phys Lett](#), 2006, 88: 223507
- 42 Xiang W, Dong R, Lee D, et al. Heteroepitaxial growth of Nb-doped SrTiO_3 films on Si substrates by pulsed laser deposition for resistance memory applications. [Appl Phys Lett](#), 2007, 90: 052110
- 43 Xing Z W, Wu N J, Ignatiev A. Electric-pulse-induced resistive switching effect enhanced by a ferroelectric buffer on the $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin film. [Appl Phys Lett](#), 2007, 91: 052106
- 44 Syu Y E, Chang T C, Tsai T M, et al. Redox reaction switching mechanism in RRAM device with $\text{Pt}/\text{CoSiO}_x/\text{TiN}$ structure. [IEEE Electron Device Lett](#), 2011, 32: 545–547
- 45 Syu Y E, Chang T C, Tsai C T, et al. Improving resistance switching characteristics with $\text{SiGeO}_x/\text{SiGeON}$ double layer for nonvolatile memory applications. [Electrochem Solid-State Lett](#), 2011, 14: H419–H421
- 46 Tsai Y T, Chang T C, Huang W L, et al. Investigation for coexistence of dual resistive switching characteristics in DyMn_2O_5 memory devices. [Appl Phys Lett](#), 2011, 99: 092106
- 47 Syu Y E, Chang T C, Tsai T M, et al. Asymmetric carrier conduction mechanism by tip electric field in WSiO_x resistance switching device. [IEEE Electron Device Lett](#), 2012, 33: 342–344
- 48 Billen J, Steudel S, Müller R, et al. A comprehensive model for bipolar electrical switching of CuTCNQ memories. [Appl Phys Lett](#), 2007, 91: 263507
- 49 Reddy V S, Karak S, Dhar A. Multilevel conductance switching in organic memory devices based on AlQ_3 and $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ core-shell nanoparticles. [Appl Phys Lett](#), 2009, 94: 173304
- 50 Seo S, Lee M J, Seo D H, et al. Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films. [Appl Phys Lett](#), 2004, 85: 5655
- 51 Lin C Y, Wu C Y, Wu C Y, et al. Effect of top electrode material on resistive switching properties of ZrO_2 film memory devices. [IEEE Electron Device Lett](#), 2007, 28: 366–368
- 52 Schindler C, Thermadam S C P, Waser R, et al. Bipolar and unipolar resistive switching in Cu-doped SiO_2 . [IEEE Trans Electron Devices](#), 2007, 54: 2762–2768
- 53 Guan W, Liu M, Long S, et al. On the resistive switching mechanisms of $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{Cu}/\text{Pt}$. [Appl Phys Lett](#), 2008, 93: 223506
- 54 Guan W, Long S, Liu Q, et al. Nonpolar nonvolatile resistive switching in Cu doped ZrO_2 . [IEEE Electron Device Lett](#), 2008, 29: 434–437
- 55 Liu Q, Guan W, Long S, et al. Resistive switching memory effect of ZrO_2 films with Zr^+ implanted. [Appl Phys Lett](#), 2008, 92: 012117
- 56 Liu Q, Guan W, Long S, et al. Resistance switching of Au-implanted- ZrO_2 film for nonvolatile memory application. [J Appl Phys](#), 2008, 104: 114514
- 57 Liu M, Abid Z, Wang W, et al. Multilevel resistive switching with ionic and metallic filaments. [Appl Phys Lett](#), 2009, 94: 233106
- 58 Liu Q, Dou C, Wang Y, et al. Formation of multiple conductive filaments in the $\text{Cu}/\text{ZrO}_2/\text{Cu}/\text{Pt}$ device. [Appl Phys Lett](#), 2009, 95: 023501

- 59 Liu Q, Long S, Wang W, et al. Improvement of resistive switching properties in ZrO₂-based ReRAM with implanted Ti ions. *IEEE Electron Device Lett*, 2009, 30: 1335–1337
- 60 Zhang S, Long S, Guan W, et al. Resistive switching characteristics of MnO_x-based ReRAM. *J Phys D-Appl Phys*, 2009, 42: 055112
- 61 Li Y, Long S, Liu Q, et al. Nonvolatile multilevel memory effect in Cu/WO₃/Pt device structures. *Phys Stat Sol*, 2010, 4: 124–126
- 62 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 Lett*, 2010, 31: 117–119
- 63 Liu Q, Long S, Lv H, et al. Controllable growth of nanoscale conductive filaments in solid-electrolyte-based ReRAM by using a metal nanocrystal covered bottom electrode. *ACS Nano*, 2010, 4: 6162–6168
- 64 Liu Q, Long S, Wang W, et al. Low-power and highly uniform switching in ZrO₂-based ReRAM with a Cu nanocrystal insertion layer. *IEEE Electron Device Lett*, 2010, 31: 1299–1301
- 65 Wang Y, Liu Q, Long S, et al. Investigation of resistive switching in Cu-doped HfO₂ thin film for multilevel non-volatile memory applications. *Nanotechnology*, 2010, 21: 045202
- 66 Wang Y, Lv H, Wang W, et al. Highly stable radiation-hardened resistive-switching memory. *IEEE Electron Device Lett*, 2010, 31: 1470–1472
- 67 Li Y, Long S, Lv H, et al. Reset instability in Cu/ZrO₂/Cu/Pt RRAM device. *IEEE Electron Device Lett*, 2011, 32: 363–365
- 68 Li Y, Long S, Lv H, et al. Improvement of resistive switching characteristics in ZrO₂ film by embedding a thin TiO_x layer. *Nanotechnology*, 2011, 22: 254028
- 69 Li Y T, Long S B, Lv H B, et al. Investigation of resistive switching behaviours in WO₃-based RRAM devices. *Chin Phys B*, 2011, 20: 017305
- 70 Lian W, Lv H, Liu Q, et al. Improved resistive switching uniformity in Cu/HfO₂/Pt devices by using current sweeping mode. *IEEE Electron Device Lett*, 2011, 32: 1053–1055
- 71 Long S, Liu Q, Lv H, et al. Resistive switching mechanism of Ag/ZrO₂/Cu/Pt memory cell. *Appl Phys A*, 2011, 102: 915–919
- 72 Lv H, Tang T. Performance improvement of Cu₂O resistive switching memory by surface modification. *Appl Phys A*, 2011, 102: 1015–1018
- 73 Wang Y, Liu Q, Lu H B, et al. CMOS compatible nonvolatile memory devices based on SiO₂/Cu/SiO₂ multilayer films. *Chin Phys Lett*, 2011, 28: 077201
- 74 Li Y, Wang Y, Liu S, et al. Improvement of resistive switching uniformity in TiO_x film by nitrogen annealing. *J Korean Phys Soc*, 2011, 58: 407–410
- 75 Liu Q, Sun J, Lv H, et al. Real-time observation on dynamic growth/dissolution of conductive filaments in oxide-electrolyte-based ReRAM. *Adv Mater*, 2012, 24: 1844–1849
- 76 Wang M, Lv H, Liu Q, et al. Investigation of one-dimensional thickness scaling on Cu/HfO₂/Pt resistive switching device performance. *IEEE Electron Device Lett*, 2012, 33: 1556–1558
- 77 Xie H, Liu Q, Li Y, et al. Nitrogen-induced improvement of resistive switching uniformity in a HfO₂-based RRAM device. *Semicond Sci Tech*, 2012, 27: 125008
- 78 Xie H, Liu Q, Li Y, et al. Effect of low constant current stress treatment on the performance of the Cu/ZrO₂/Pt resistive switching device. *Semicond Sci Tech*, 2012, 27: 105007
- 79 Zheng Z W, Cheng C H, Chou K I, et al. Improved current distribution in resistive memory on flexible substrate using nitrogen-rich TaN electrode. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 243507
- 80 Li Y, Lv H, Liu Q, et al. Bipolar one diode-one resistor integration for high-density resistive memory applications. *Nanoscale*, 2013, 5: 4785–4789
- 81 Sun H, Lv H, Liu Q, et al. Overcoming the dilemma between RESET current and data retention of RRAM by lateral dissolution of conducting filament. *IEEE Electron Device Lett*, 2013, 34: 873–875
- 82 Sun J, Liu Q, Xie H, et al. *In situ* observation of nickel as an oxidizable electrode material for the solid-electrolyte-based resistive random access memory. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 053502
- 83 Liu H, Lv H, Yang B, et al. Uniformity improvement in 1T1R RRAM with gate voltage ramp programming. *IEEE Electron Device Lett*, 2014, 35: 1224–1226
- 84 Sun H, Liu Q, Li C, et al. Direct observation of conversion between threshold switching and memory switching induced by conductive filament morphology. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 5679–5686
- 85 Sun H, Liu Q, Long S, et al. Multilevel unipolar resistive switching with negative differential resistance effect in Ag/SiO₂/Pt device. *J Appl Phys*, 2014, 116: 154509
- 86 Wang M, Bi C, Li L, et al. Thermoelectric Seebeck effect in oxide-based resistive switching memory. *Nat Commun*, 2014, 5: 4598
- 87 Banerjee W, Xu X, Liu H, et al. Occurrence of resistive switching and threshold switching in atomic layer deposited ultrathin (2 nm) aluminium oxide crossbar resistive random access memory. *IEEE Electron Device Lett*, 2015, 36: 333–335

- 88 Lv H, Xu X, Liu H, et al. Evolution of conductive filament and its impact on reliability issues in oxide-electrolyte based resistive random access memory. *Sci Rep*, 2015, 5: 7764
- 89 Lv H, Xu X, Sun P, et al. Atomic view of filament growth in electrochemical memristive elements. *Sci Rep*, 2015, 5: 13311
- 90 Xu X, Lv H, Li Y, et al. Degradation of gate voltage controlled multilevel storage in one transistor one resistor electrochemical metallization cell. *IEEE Electron Device Lett*, 2015, 36: 555–557
- 91 Xu X, Lv H, Liu H, et al. Superior retention of low-resistance state in conductive bridge random access memory with single filament formation. *IEEE Electron Device Lett*, 2015, 36: 129–131
- 92 Xu X, Lv H, Liu H, et al. Investigation of LRS dependence on the retention of HRS in CBRAM. *Nanoscale Res Lett*, 2015, 10: 61
- 93 Bai Y, Wu H, Zhang Y, et al. Low power W:AlO_x/WO_x bilayer resistive switching structure based on conductive filament formation and rupture mechanism. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 173503
- 94 Zhang Y, Wu H, Bai Y, et al. Study of conduction and switching mechanisms in Al/AlO_x/WO_x/W resistive switching memory for multilevel applications. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 233502
- 95 Wu H, Li X, Wu M, et al. Resistive switching performance improvement of Ta₂O_{5-x}/TaO_y bilayer ReRAM devices by inserting AlO₃ barrier layer. *IEEE Electron Device Lett*, 2014, 35: 39–41
- 96 Zhang Y, Deng N, Wu H, et al. Metallic to hopping conduction transition in Ta₂O_{5-x}/TaO_y resistive switching device. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 063508
- 97 Zhang Y, Wu H, Wu M, et al. Random telegraph noise analysis in AlO_x/WO_y resistive switching memories. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 103507
- 98 Wu H, Li X, Huang F, et al. Stable self-compliance resistive switching in AlO₃/Ta₂O_{5-x}/TaO_y triple layer devices. *Nanotechnology*, 2015, 26: 035203
- 99 Chang K C, Tsai T M, Chang T C, et al. Reducing operation current of Ni-doped silicon oxide resistance random access memory by supercritical CO₂ fluid treatment. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 263501
- 100 Syu Y E, Chang T C, Tsai T M, et al. Silicon introduced effect on resistive switching characteristics of WO_x thin films. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 022904
- 101 Su Y T, Chang K C, Chang T C, et al. Characteristics of hafnium oxide resistance random access memory with different setting compliance current. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 163502
- 102 Syu Y E, Chang T C, Lou J H, et al. Atomic-level quantized reaction of HfO_x memristor. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 172903
- 103 Chu T J, Tsai T M, Chang T C, et al. Ultra-high resistive switching mechanism induced by oxygen ion accumulation on nitrogen-doped resistive random access memory. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 223514
- 104 Ji L, Chang Y F, Fowler B, et al. Integrated one diode-one resistor architecture in nanopillar SiO_x resistive switching memory by nanosphere lithography. *Nano Lett*, 2014, 14: 813–818
- 105 Lanza M, Bersuker G, Porti M, et al. Resistive switching in hafnium dioxide layers: Local phenomenon at grain boundaries. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 193502
- 106 Lanza M, Zhang K, Porti M, et al. Grain boundaries as preferential sites for resistive switching in the HfO₂ resistive random access memory structures. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 123508
- 107 Yang Y C, Pan F, Liu Q, et al. Fully room-temperature-fabricated nonvolatile resistive memory for ultrafast and high-density memory application. *Nano Lett*, 2009, 9: 1636–1643
- 108 Yang Y, Gao P, Gaba S, et al. Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories. *Nat Commun*, 2012, 3: 732
- 109 Gao S, Chen C, Zhai Z, et al. Resistive switching and conductance quantization in Ag/SiO₂/indium tin oxide resistive memories. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 063504
- 110 Yang Y, Gao P, Li L, et al. Electrochemical dynamics of nanoscale metallic inclusions in dielectrics. *Nat Commun*, 2014, 5: 4232
- 111 Zhuge F, Li K, Fu B, et al. Mechanism for resistive switching in chalcogenide-based electrochemical metallization memory cells. *AIP Adv*, 2015, 5: 057125
- 112 Chen H, Zhuge F, Fu B, et al. Forming-free resistive switching in a nanoporous nitrogen-doped carbon thin film with ready-made metal nanofilaments. *Carbon*, 2014, 76: 459–463
- 113 Zhuge F, Li J, Chen H, et al. Single-crystalline metal filament-based resistive switching in a nitrogen-doped carbon film containing conical nanopores. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 083104
- 114 Baek I G, Kim D C, Lee M J, et al. Multi-layer cross-point binary oxide resistive memory (O₂RRAM) for post-NAND storage application. In: Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting. Washington: IEEE, 2005. 750–753
- 115 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. In: Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting. Washington: IEEE, 2007. 767–770
- 116 Chen Y S, Lee H Y, Chen P S, et al. Highly scalable hafnium oxide memory with improvements of resistive distribution and read disturb immunity. In: Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting. Baltimore: IEEE, 2009. 95–98
- 117 Christophe C J, Siau C H, Lim S F, et al. A 0.13 μm 64 Mb multi-layered conductive metal-oxide memory. In: Proceedings of IEEE International Solid State Circuits Conference. San Francisco: IEEE, 2010. 259–261
- 118 Lee M J, Lee C B, Lee D, et al. A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}/\text{TaO}_{2-x}$ bilayer structures. *Nat Mater*, 2011, 10: 625–630
- 119 Liu T, Yan T H, Scheuerlein R, et al. A 130.7-mm² 2-layer 32-Gb ReRAM memory device in 24-nm technology. *IEEE J Solid-State Circuits*, 2014, 49: 140–153
- 120 Sakamoto T, Sunamura H, Kawaura H, et al. Nanometer-scale switches using copper sulfide. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 3032
- 121 Terabe K, Hasegawa T, Nakayama T, et al. Quantized conductance atomic switch. *Nature*, 2005, 433: 47–50
- 122 Symanczyk R, Bruchhaus R, Dittrich R, et al. Investigation of the reliability behavior of conductive-bridging memory cells. *IEEE Electron Device Lett*, 2009, 30: 876–878
- 123 Jo S H, Lu W. CMOS compatible nanoscale nonvolatile resistance switching memory. *Nano Lett*, 2008, 8: 392–397
- 124 Jo S H, Kim K H, Lu W. High-density crossbar arrays based on a Si memristive system. *Nano Lett*, 2009, 9: 870–874
- 125 Baikalov A, Wang Y Q, Shen B, et al. Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the Ag- $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ interface. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 957–959
- 126 Shibuya K, Dittmann R, Mi S, et al. Impact of defect distribution on resistive switching characteristics of Sr_2TiO_4 thin films. *Adv Mater*, 2010, 22: 411–414
- 127 Watanabe Y, Bednorz J G, Bietsch A, et al. Current-driven insulator-conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO_3 single crystals. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 3738–3740
- 128 Zhuang W W, Pan W, Ulrich B D, et al. Novel colossal magnetoresistive thin film nonvolatile resistance random access memory (RRAM). In: Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting. San Francisco: IEEE, 2002. 193–196
- 129 Kaeriyama S, Sakamoto T, Sunamura H, et al. A nonvolatile programmable solid-electrolyte nanometer switch. *IEEE J Solid-State Circuits*, 2005, 40: 168–176
- 130 Ho C, Lai E K, Lee M D, et al. A highly reliable self-aligned graded oxide WO_3 resistance memory: Conduction mechanisms and reliability. In: Proceedings of IEEE Symposium on VLSI Technology. Kyoto: IEEE, 2007. 228–229
- 131 Lv H B, Yin M, Fu X F, et al. Resistive memory switching of Cu_xO films for a nonvolatile memory application. *IEEE Electron Device Lett*, 2008, 29: 309–311
- 132 Lv H B, Yin M, Song Y L, et al. Forming process investigation of Cu_xO memory films. *IEEE Electron Device Lett*, 2008, 29: 47–49
- 133 Yin M, Zhou P, Lv H B, et al. Improvement of resistive switching in Cu_xO using new RESET mode. *IEEE Electron Device Lett*, 2008, 29: 681–683
- 134 Lv H, Wang M, Wan H, et al. Endurance enhancement of Cu-oxide based resistive switching memory with Al top electrode. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 213502
- 135 Zhou P, Yin M, Wan H J, et al. Role of TaON interface for Cu_xO resistive switching memory based on a combined model. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 053510
- 136 Yang Y C, Pan F, Zeng F, et al. Switching mechanism transition induced by annealing treatment in nonvolatile Cu/ZnO/Cu/ZnO/Pt resistive memory: From carrier trapping/detrapping to electrochemical metallization. *J Appl Phys*, 2009, 106: 123705–123705
- 137 Chao Y, Pan F, Zeng F. Bipolar resistance switching in high-performance Cu/ZnO:Mn/Pt nonvolatile memories: Active region and influence of joule heating. *New J Phys*, 2010, 12: 023008
- 138 Gao B, Yu S, Xu N, et al. Oxide-based RRAM switching mechanism: A new ion-transport-recombination model. In: Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting. San Francisco: IEEE, 2008. 563–566
- 139 Xu N, Gao B, Liu L F, et al. A unified physical model of switching behavior in oxide-based RRAM. In: Proceedings of IEEE Symposium on VLSI Technology. Hsinchu: IEEE, 2008. 100–101
- 140 Xu N, Liu L, Sun X, et al. Characteristics and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memories. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 232112
- 141 Gao B, Zhang H W, Yu S, et al. Oxide-based RRAM: Uniformity improvement using a new material-oriented methodology. In: Proceedings of IEEE Symposium on VLSI Technology. Kyoto: IEEE, 2009. 30–31
- 142 Shang J, Liu G, Yang H, et al. Thermally stable transparent resistive random access memory based on all-oxide heterostructures. *Adv Funct*

- [Mater](#), 2014, 24: 2171–2179
- 143 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. [J Appl Phys](#), 2009, 106: 073723–073723
- 144 Sun X, Sun B, Liu L, et al. Resistive switching in CeO_x films for nonvolatile memory application. [IEEE Electron Device Lett](#), 2009, 30: 334–336
- 145 Shima H, Takano F, Muramatsu H, et al. Local chemical state change in Co-O resistance random access memory. [Phys Stat Sol](#), 2008, 2: 99–101
- 146 Sun X, Sun B, Liu L, et al. Nanowire-based resistive switching memories: Devices, operation and scaling. [J Phys D-Appl Phys](#), 2013, 46: 074006
- 147 Ouyang J. *Emerging Resistive Switching Memories*. Berlin: Springer, 2016
- 148 Zhang R, Pang W, Zhang Q, et al. Enhanced non-volatile resistive switching in suspended single-crystalline ZnO nanowire with controllable multiple states. [Nanotechnology](#), 2016, 27: 315203
- 149 Nagashima K, Yanagida T, Oka K, et al. Resistive switching multistate nonvolatile memory effects in a single cobalt oxide nanowire. [Nano Lett](#), 2010, 10: 1359–1363
- 150 Wang B, Ren T, Chen S, et al. Resistive switching in Ga- and Sb-doped ZnO single nanowire devices. [J Mater Chem C](#), 2015, 3: 11881–11885
- 151 Herderick E D, Reddy K M, Sample R N, et al. Bipolar resistive switching in individual Au-NiO-Au segmented nanowires. [Appl Phys Lett](#), 2009, 95: 203505
- 152 He L, Liao Z M, Wu H C, et al. Memory and threshold resistance switching in Ni/NiO core-shell nanowires. [Nano Lett](#), 2011, 11: 4601–4606
- 153 Dong Y, Yu G, McAlpine M C, et al. Si/a-Si core/shell nanowires as nonvolatile crossbar switches. [Nano Lett](#), 2008, 8: 386–391
- 154 Cagli C, Nardi F, Harteneck B, et al. Resistive-switching crossbar memory based on Ni-NiO core-shell nanowires. [Small](#), 2011, 7: 2899–2905
- 155 Chen Y, Zhang B, Liu G, et al. Graphene and its derivatives: Switching ON and OFF. [Chem Soc Rev](#), 2012, 41: 4688–4707
- 156 Tan C, Liu Z, Huang W, et al. Non-volatile resistive memory devices based on solution-processed ultrathin two-dimensional nanomaterials. [Chem Soc Rev](#), 2015, 44: 2615–2628
- 157 Wang X, Xie W, Xu J B. Graphene based non-volatile memory devices. [Adv Mater](#), 2014, 26: 5496–5503
- 158 Hui F, Grustan-Gutierrez E, Long S, et al. A review on the use of two dimensional materials in resistive random access memories. *Adv Electron Mater*, 2016
- 159 Park W I, Yoon J M, Park M, et al. Self-assembly-induced formation of high-density silicon oxide memristor nanostructures on graphene and metal electrodes. [Nano Lett](#), 2012, 12: 1235–1240
- 160 Qian M, Pan Y, Liu F, et al. Tunable, ultralow-power switching in memristive devices enabled by a heterogeneous graphene-oxide interface. [Adv Mater](#), 2014, 26: 3275–3281
- 161 Yang Y, Lee J, Lee S, et al. Oxide resistive memory with functionalized graphene as built-in selector element. [Adv Mater](#), 2014, 26: 3693–3699
- 162 He C, Shi Z, Zhang L, et al. Multilevel resistive switching in planar graphene/ SiO_2 nanogap structures. [ACS Nano](#), 2012, 6: 4214–4221
- 163 He C, Li J, Wu X, et al. Tunable electroluminescence in planar graphene/ SiO_2 memristors. [Adv Mater](#), 2013, 25: 5593–5598
- 164 Bai Y, Wu H, Wang K, et al. Stacked 3D RRAM array with graphene/CNT as edge electrodes. [Sci Rep](#), 2015, 5: 13785
- 165 Lee S, Sohn J, Jiang Z, et al. Metal oxide-resistive memory using graphene-edge electrodes. [Nat Commun](#), 2015, 6: 8407
- 166 Lübken M, Karakolis P, Ioannou-Sougleridis V, et al. Graphene-modified interface controls transition from VCM to ECM switching modes in Ta/ TaO_x based memristive devices. [Adv Mater](#), 2015, 27: 6202–6207
- 167 Tian H, Chen H Y, Gao B, et al. Monitoring oxygen movement by raman spectroscopy of resistive random access memory with a graphene-inserted electrode. [Nano Lett](#), 2013, 13: 651–657
- 168 Wang X, Xie W, Du J, et al. Graphene/metal contacts: Bistable states and novel memory devices. [Adv Mater](#), 2012, 24: 2614–2619
- 169 Liu S, Lu N, Zhao X, et al. Eliminating negative-SET behavior by suppressing nanofilament overgrowth in cation-based memory. *Adv Mater*, 2016
- 170 Lee J, Du C, Sun K, et al. Tuning ionic transport in memristive devices by graphene with engineered nanopores. [ACS Nano](#), 2016, 10: 3571–3579
- 171 Lee K, Hwang I, Lee S, et al. Enhancement of resistive switching under confined current path distribution enabled by insertion of atomically thin defective monolayer graphene. [Sci Rep](#), 2015, 5: 11279
- 172 Zhang H, Bao W, Zhao Z, et al. Visualizing electrical breakdown and ON/OFF states in electrically switchable suspended graphene break junctions. [Nano Lett](#), 2012, 12: 1772–1775
- 173 He C L, Zhuge F, Zhou X F, et al. Nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films. [Appl Phys Lett](#), 2009, 95: 232101
- 174 Liu G, Chen Y, Li R W, et al. Resistance-switchable graphene oxide-polymer nanocomposites for molecular electronics. [Chemelectrochem](#), 2014, 1: 514–519
- 175 Liu G, Zhuang X, Chen Y, et al. Bistable electrical switching and electronic memory effect in a solution-processable graphene oxide-donor polymer complex. [Appl Phys Lett](#), 2009, 95: 253301

- 176 Liu J, Yin Z, Cao X, et al. Fabrication of flexible, all-reduced graphene oxide non-volatile memory devices. *Adv Mater*, 2013, 25: 233–238
- 177 Wang L H, Yang W, Sun Q Q, et al. The mechanism of the asymmetric SET and RESET speed of graphene oxide based flexible resistive switching memories. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 063509
- 178 Zhuge F, Fu B, Cao H. Advances in Resistive Switching Memories Based on Graphene Oxide. INTECH Open Access Publisher, 2013
- 179 Yin Z, Zeng Z, Liu J, et al. Memory devices using a mixture of MoS₂ and graphene oxide as the active layer. *Small*, 2013, 9: 727–731
- 180 Ji Y, Pan C, Zhang M, et al. Boron nitride as two dimensional dielectric: Reliability and dielectric breakdown. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 012905
- 181 Liu G, Wang C, Zhang W, et al. Organic biomimicking memristor for information storage and processing applications. *Adv Electron Mater*, 2016, 2: 1500298
- 182 Pan L, Ji Z, Yi X, et al. Nonvolatile memory: Metal-organic framework nanofilm for mechanically flexible information storage applications. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 2630
- 183 Pan L, Liu G, Li H, et al. A resistance-switchable and ferroelectric metal-organic framework. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 17477–17483
- 184 Chen Y, Liu G, Wang C, et al. Polymer memristor for information storage and neuromorphic applications. *Mater Horiz*, 2014, 1: 489–506
- 185 Hu B, Zhu X, Chen X, et al. A multilevel memory based on proton-doped polyazomethine with an excellent uniformity in resistive switching. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17408–17411
- 186 Tsui S, Baikalov A, Cmaidalka J, et al. Field-induced resistive switching in metal-oxide interfaces. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 317–319
- 187 Niu J, Zhang M, Li Y, et al. Highly scalable resistive switching memory in metal nanowire crossbar arrays fabricated by electron beam lithography. *J Vac Sci Tech B*, 2016, 34: 02G105
- 188 Liu C, Wu P, Wang A, et al. Bistable resistive switching of a sputter-deposited Cr-doped SrZrO₃ memory film. *IEEE Electron Device Lett*, 2005, 26: 351–353
- 189 Lee M J, Han S, Jeon S H, et al. Electrical manipulation of nanofilaments in transition-metal oxides for resistance-based memory. *Nano Lett*, 2009, 9: 1476–1481
- 190 Long S, Cagli C, Ielmini D, et al. Reset statistics of nio-based resistive switching memories. *IEEE Electron Device Lett*, 2011, 32: 1570–1572
- 191 Long S, Cagli C, Ielmini D, et al. Analysis and modeling of resistive switching statistics. *J Appl Phys*, 2012, 111: 074508
- 192 Chae S C, Lee J S, Kim S, et al. Random circuit breaker network model for unipolar resistance switching. *Adv Mater*, 2008, 20: 1154–1159
- 193 Russo U, Ielmini D, Cagli C, et al. Conductive-filament switching analysis and self-accelerated thermal dissolution model for reset in NiO-based RRAM. In: Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting. Washington: IEEE, 2007. 775–778
- 194 Russo U, Ielmini D, Cagli C, et al. Self-accelerated thermal dissolution model for reset programming in unipolar resistive-switching memory (RRAM) devices. *IEEE Trans Electron Devices*, 2009, 56: 193–200
- 195 Long S, Lian X, Cagli C, et al. Quantum-size effects in hafnium-oxide resistive switching. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 183505
- 196 Long S, Lian X, Cagli C, et al. A model for the set statistics of RRAM inspired in the percolation model of oxide breakdown. *IEEE Electron Device Lett*, 2013, 34: 999–1001
- 197 Long S, Lian X, Ye T, et al. Cycle-to-cycle intrinsic RESET statistics in HfO₂-based unipolar RRAM devices. *IEEE Electron Device Lett*, 2013, 34: 623–625
- 198 Long S, Perniola L, Cagli C, et al. Voltage and power-controlled regimes in the progressive unipolar RESET transition of HfO₂-based RRAM. *Sci Rep*, 2013, 3: 2929
- 199 Zhang M, Long S, Wang G, et al. An overview of the switching parameter variation of RRAM. *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 5324–5337
- 200 Zhang M, Long S, Wang G, et al. Set statistics in conductive bridge random access memory device with Cu/HfO₂/Pt structure. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 193501
- 201 Zhang M, Wang G, Long S, et al. A physical model for the statistics of the set switching time of resistive RAM measured with the width-adjusting pulse operation method. *IEEE Electron Device Lett*, 2015, 36: 1303–1306
- 202 Yang X, Long S, Zhang K, et al. Investigation on the RESET switching mechanism of bipolar Cu/HfO₂/Pt RRAM devices with a statistical methodology. *J Phys D-Appl Phys*, 2013, 46: 245107
- 203 Zhang M, Long S, Wang G, et al. Statistical characteristics of reset switching in Cu/HfO₂/Pt resistive switching memory. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9: 694
- 204 Zhang M, Long S, Li Y, et al. Analysis on the filament structure evolution in reset transition of Cu/HfO₂/Pt RRAM device. *Nanoscale Res Lett*, 2016, 11: 269
- 205 Wang G M, Long S B, Zhang M Y, et al. Operation methods of resistive random access memory. *Sci China Tech Sci*, 2014, 57: 2295–2304
- 206 Wang G, Long S, Yu Z, et al. Impact of program/erase operation on the performances of oxide-based resistive switching memory. *Nanoscale Res Lett*, 2015, 10: 39

- 207 Wang G, Long S, Yu Z, et al. Improving resistance uniformity and endurance of resistive switching memory by accurately controlling the stress time of pulse program operation. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 092103
- 208 Guo X, Schindler C, Menzel S, et al. Understanding the switching-off mechanism in Ag^+ migration based resistively switching model systems. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 133513
- 209 Peng S, Zhuge F, Chen X, et al. Mechanism for resistive switching in an oxide-based electrochemical metallization memory. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 072101
- 210 Kwon D H, Kim K M, Jang J H, et al. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO_2 resistive switching memory. *Nat Nanotech*, 2010, 5: 148–153
- 211 Miao F, Strachan J P, Yang J J, et al. Anatomy of a nanoscale conduction channel reveals the mechanism of a high-performance memristor. *Adv Mater*, 2011, 23: 5633–5640
- 212 Yao J, Zhong L, Natelson D, et al. *In situ* imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch. *Sci Rep*, 2012, 2: 242. arXiv: 1110.3755
- 213 Chen J Y, Hsin C L, Huang C W, et al. Dynamic evolution of conducting nanofilament in resistive switching memories. *Nano Lett*, 2013, 13: 3671–3677
- 214 Chen J Y, Huang C W, Chiu C H, et al. Switching kinetic of VCM-based memristor: Evolution and positioning of nanofilament. *Adv Mater*, 2015, 27: 5028–5033
- 215 Zhu X, Su W, Liu Y, et al. Observation of conductance quantization in oxide-based resistive switching memory. *Adv Mater*, 2012, 24: 3941–3946
- 216 Zhao X, Xu H, Wang Z, et al. Nonvolatile/volatile behaviors and quantized conductance observed in resistive switching memory based on amorphous carbon. *Carbon*, 2015, 91: 38–44
- 217 Chen C, Gao S, Zeng F, et al. Conductance quantization in oxygen-anion-migration-based resistive switching memory devices. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 043510
- 218 Xu Z, Gao M, Yu L, et al. Co nanoparticles induced resistive switching and magnetism for the electrochemically deposited polypyrrole composite films. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 17823–17830
- 219 Xiong Y Q, Zhou W P, Li Q, et al. Electric field manipulation of nonvolatile magnetization in $\text{Au}/\text{NiO}/\text{Pt}$ heterostructure with resistive switching effect. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 032410
- 220 Ren S X, Sun G W, Zhao J, et al. Electric field-induced magnetic switching in Mn/ZnO film. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 232406
- 221 Wang X L, Ku P S, Shao Q, et al. Magnetism as a probe of the origin of memristive switching in p-type antiferromagnetic NiO . *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 223508
- 222 Chen G, Peng J J, Song C, et al. Interplay between chemical state, electric properties, and ferromagnetism in Fe-doped ZnO films. *J Appl Phys*, 2013, 113: 104503
- 223 Thakare V, Xing G, Peng H, et al. High sensitivity low field magnetically gated resistive switching in $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{MnO}_3$ heterostructure. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 172412
- 224 Rubi D, Marlasca F G, Reinoso M, et al. Magnetism and electrode dependant resistive switching in Ca-doped ceramic bismuth ferrite. *Mater Sci Eng-B*, 2012, 177: 471–475
- 225 Chen G, Song C, Chen C, et al. Resistive switching and magnetic modulation in cobalt-doped ZnO . *Adv Mater*, 2012, 24: 3515–3520
- 226 Chen Y, Lian G, Xiong G, et al. Switching of saturation magnetization by carrier injection in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$ junctions. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 232513
- 227 Son J Y, Kim C H, Cho J H, et al. Self-formed exchange bias of switchable conducting filaments in NiO resistive random access memory capacitors. *ACS Nano*, 2010, 4: 3288–3292
- 228 Zhang Z, Jiang L. Bias voltage induced resistance switching effect in single-molecule magnets' tunneling junction. *Nanotechnology*, 2014, 25: 365201
- 229 Li Q, Shen T T, Cao Y L, et al. Spin memristive magnetic tunnel junctions with CoO-ZnO nano composite barrier. *Sci Rep*, 2014, 4: 3835
- 230 Teixeira J M, Ventura J, Fermento R, et al. Electroforming, magnetic and resistive switching in MgO -based tunnel junctions. *J Phys D-Appl Phys*, 2009, 42: 105407
- 231 Sokolov A, Sabirianov R, Sabirianov I, et al. Voltage-induced switching with magnetoresistance signature in magnetic nano-filaments. *J Phys-Condens Matter*, 2009, 21: 485303
- 232 Pertsev N A, Kohlstedt H. Resistive switching via the converse magnetoelectric effect in ferromagnetic multilayers on ferroelectric substrates. *Nanotechnology*, 2010, 21: 475202
- 233 Otsuka S, Hamada Y, Shimizu T, et al. Ferromagnetic nano-conductive filament formed in $\text{Ni}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ resistive-switching memory. *Appl Phys*

- A, 2015, 118: 613–619
- 234 Zhu X, Ong C S, Xu X, et al. Direct observation of lithium-ion transport under an electrical field in Li_xCoO_2 nanograins. *Sci Rep*, 2013, 3: 1084
- 235 Zhu X, Zhou J, Chen L, et al. *In situ* nanoscale electric field control of magnetism by nanoionics. *Adv Mater*, 2016
- 236 Chen X, Zhu X, Xiao W, et al. Nanoscale magnetization reversal caused by electric field-induced ion migration and redistribution in cobalt ferrite thin films. *ACS Nano*, 2015, 9: 4210–4218
- 237 Tan H, Liu G, Zhu X, et al. Switching memory: An optoelectronic resistive switching memory with integrated demodulating and arithmetic functions. *Adv Mater*, 2015, 27: 2812
- 238 Tan H, Liu G, Zhu X, et al. An optoelectronic resistive switching memory with integrated demodulating and arithmetic functions. *Adv Mater*, 2015, 27: 2797–2803
- 239 Lee M J, Seo S, Kim D C, et al. A low-temperature-grown oxide diode as a new switch element for high-density, nonvolatile memories. *Adv Mater*, 2007, 19: 73–76
- 240 Xia Q, Pickett M D, Yang J J, et al. Two- and three-terminal resistive switches: Nanometer-scale memristors and memistors. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 2660–2665
- 241 Cho B, Kim T W, Song S, et al. Rewritable switching of one diode-one resistor nonvolatile organic memory devices. *Adv Mater*, 2010, 22: 1228–1232
- 242 Shima H, Takano F, Muramatsu H, et al. Control of resistance switching voltages in rectifying $\text{Pt/TiO}_x/\text{Pt}$ trilayer. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 043510
- 243 Tallarida G, Huby N, Kutrzeba-Kotowska B, et al. Low temperature rectifying junctions for crossbar non-volatile memory devices. In: Proceedings of IEEE International Memory Workshop. Monterey: IEEE, 2009. 1–3
- 244 Won Seo J, Baik S J, Kang S J, et al. A ZnO cross-bar array resistive random access memory stacked with heterostructure diodes for eliminating the sneak current effect. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 233505
- 245 Huang J J, Tseng Y M, Luo W C, et al. One selector-one resistor (1S1R) crossbar array for high-density flexible memory applications. In: Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting. Washington: IEEE, 2011
- 246 Chang S H, Lee S B, Jeon D Y, et al. Oxide double-layer nanocrossbar for ultrahigh-density bipolar resistive memory. *Adv Mater*, 2011, 23: 4063–4067
- 247 Baek I G, Park C J, Ju H, et al. Realization of vertical resistive memory (VRRAM) using cost effective 3D process. In: Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting. Washington: IEEE, 2011. 737–740
- 248 Bai Y, Wu H, Wu R, et al. Study of multi-level characteristics for 3D vertical resistive switching memory. *Sci Rep*, 2014, 4: 5780
- 249 Luo Q, Xu X, Liu H, et al. Demonstration of 3D vertical RRAM with ultra low-leakage, high-selectivity and self-compliance memory cells. In: Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting. Washington: IEEE, 2015
- 250 Luo Q, Xu X, Liu H, et al. Cu BEOL compatible selector with high selectivity($>10^7$), extremely low off-current($\sim\text{pA}$) and high endurance($>10^{10}$). In: Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting. Washington: IEEE, 2015
- 251 Xu X, Luo Q, Gong T, et al. Fully CMOS compatible 3D vertical RRAM with self-aligned self-selective cellenabling sub-5nm scaling. In: Proceedings of IEEE Symposium on VLSI Technology. Hsinchu: IEEE, 2016. 81
- 252 Li Y T, Long S B, Lv H B, et al. Novel self-compliance bipolar 1D1R memory device for high-density RRAM application. In: Proceedings of International Memory Workshop. Monterey: IEEE, 2013. 184–187
- 253 Zhang K W, Long S B, Liu Q, et al. Progress in rectifying-based RRAM passive crossbar array. *Sci China Tech Sci*, 2011, 54: 811–818
- 254 Zuo Q, Long S, Liu Q, et al. Self-rectifying effect in gold nanocrystal-embedded zirconium oxide resistive memory. *J Appl Phys*, 2009, 106: 073724
- 255 Zuo Q Y, Long S B, Yang S Q, et al. ZrO_2 -based memory cell with a self-rectifying effect for crossbar WORM memory application. *IEEE Electron Device Lett*, 2010, 31: 344–346
- 256 Lv H, Li Y, Liu Q, et al. Self-rectifying resistive-switching device with a-Si/ WO_3 bilayer. *IEEE Electron Device Lett*, 2013, 34: 229–231
- 257 Yu S, Chen H Y, Gao B, et al. HfO_x -based vertical resistive switching random access memory suitable for bit-cost-effective three-dimensional cross-point architecture. *ACS Nano*, 2013, 7: 2320–2325
- 258 Sacchetto D, De Micheli G, Leblebici Y. Multiterminal memristive nanowire devices for logic and memory applications: A review. *Proc IEEE*, 2012, 100: 2008–2020
- 259 Li Y, Zhong Y, Xu L, et al. Ultrafast synaptic events in a chalcogenide memristor. *Sci Rep*, 2013, 3: 1619
- 260 Li Y, Xu L, Zhong Y P, et al. Associative learning with temporal contiguity in a memristive circuit for large-scale neuromorphic networks. *Adv Electron Mater*, 2015, 1: 1500125

- 261 Borghetti J, Snider G S, Kuekes P J, et al. "Memristive" switches enable "stateful" logic operations via material implication. [Nature](#), 2010, 464: 873–876
- 262 Kim K H, Gaba S, Wheeler D, et al. A functional hybrid memristor crossbar-array/CMOS system for data storage and neuromorphic applications. [Nano Lett](#), 2012, 12: 389–395

Research progresses of resistive random access memory

LONG ShiBing^{1,2}, LIU Qi^{1,2}, LV HangBing^{1,2} & LIU Ming^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Microelectronics Devices & Integrated Technology, Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

² Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM), Nanjing 210023, China

Resistive random access memory (RRAM) is one of the most promising candidates of next-generation non-volatile memories. Comparing with the traditional floating gate Flash memory, RRAM has advantages in cell structure, operation speed, scalability and ease of 3D integration. In this paper, the RRAM technology is systematically reviewed. The operation principle, technological advantages, development history and fundamental scientific issues of RRAM are introduced. Then several key issues in RRAM are summarized and analyzed in detail, including the materials system, resistive switching mechanism, novel physical effects in RRAM, and 2D/3D integration of RRAM. For the materials system in RRAM, traditional resistive switching films, including solid-electrolyte, complex transition metal oxide, binary metal oxide, are first summarized, following with the analyzing of the recent research progress of the applications of nanowires and 2D materials in RRAM devices. These low-dimensional nanomaterials can be used as the switching dielectrics, planar electrode/nano-electrode/edge electrode and can play active role in the improvement of scalability, switching performances and switching uniformity. Next, we summarize and analyze three resistive switching mechanisms in filamentary RRAM device, i.e. thermochemical mechanism (TCM), electrochemical metallization (ECM) mechanism, valence change mechanism (VCM). Their corresponding SET/RESET switching principles and fundamental electrical characteristics, experimental verifications by transmission electron microscope (TEM) observation are elucidated in detail. Subsequently, based on the resistive switching mechanisms, the novel physical phenomena in RRAM induced by the change of the material microstructure and energy band in the process of resistive switching are elaborated. Three physical effects, including conductance quantization effect, magnetoelectric effect, photoelectric effect, are successively analyzed. At last, considering the integration technology of RRAM, we summarize and analyze the key scientific issues in memory array architecture, 2D/3D integration.

resistive random access memory (RRAM), resistive switching materials, resistive switching mechanism, conductive filament (CF), 3D integration, selector

PACS: 85.30.-z, 85.40.-e, 72.20.-I, 73.23.-b, 82.45.-h

doi: [10.1360/SSPMA2016-00293](https://doi.org/10.1360/SSPMA2016-00293)