

## Ag Nanocrystal이 적용된 $\text{Ge}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -based ReRAM 소자의 Uniformity 특성 향상에 대한 연구

정홍배<sup>1,a</sup>, 김장한<sup>1</sup>, 남기현<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 광운대학교 전자재료공학과

### Improved Uniformity of Resistive Switching Characteristics in $\text{Ge}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ -based ReRAM Device Using the Ag Nanocrystal

Hong-Bay Chung<sup>1,a</sup>, Jang-Han Kim<sup>1</sup>, and Ki-Hyun Nam<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received July 8, 2014; Revised July 14, 2014; Accepted July 18, 2014)

**Abstract:** The resistive switching characteristics of resistive random access memory (ReRAM) based on amorphous  $\text{Ge}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  thin films have been demonstrated by using Ti/Ag nanocrystals/ $\text{Ge}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ /Pt structure. Ag nanocrystals (Ag NCs) were spread on the amorphous  $\text{Ge}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  thin film and they played the role of metal ions source. As a result, comparing the conventional Ag/ $\text{Ge}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ /Pt structure, this Ti/Ag NCs/ $\text{Ge}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ /Pt ReRAM device exhibits the highly uniform bipolar resistive switching (BRS) characteristics, such as the operating voltages, and the resistance values. At the same time, a stable DC endurance (> 100 cycles), and the excellent data retention (>  $10^4$  sec) properties were found from the Ti/Ag NCs/ $\text{Ge}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ /Pt structured ReRAM device.

**Keywords:** ReRAM, Resistance switching, Chalcogenide, Solid-electrolyte, Nanocrystal

### 1. 서론

최근 전하 트랩형 플래쉬 메모리는 미세화 또는 용량 증가를 위한 스케일링 다운의 물리적 한계에 빠르게 직면하고 있다 [1]. 따라서 차세대 비휘발성 메모리 응용을 위한 PRAM (phase change random access memory), MRAM (magnetic random access memory), 또는 ReRAM (resistive random access

memory)으로의 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 그 중에서도 ReRAM은 비휘발성, 간단한 구조, 높은 집적도, 낮은 전력 소비, 높은 안정성 등의 특성으로 차세대 비휘발성 메모리 소자의 유력한 후보군으로 주목을 받고 있다 [2]. 이러한 ReRAM 소자의 핵심적인 재료로서는  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_x$ ,  $\text{TiO}_x$  등과 같은 이원계 산화물 등이 있지만, 이 재료들의 저항 변화 메커니즘에 대해서는 아직까지도 명확히 밝혀져 있지 않은 상태이다 [3].

한편,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$ ,  $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$  등 칼코지나이드 기반 고체 전해질의 ReRAM에 대한 연구들도 보고되고 있다 [4,5]. 이러한 칼코지나이드 기반 ReRAM은 산화할 수 있는 금속 (Ag 또는 Cu)과 이온 전도를 위한 칼코지나이드 고체 전해질, 그리고 불활성 금속

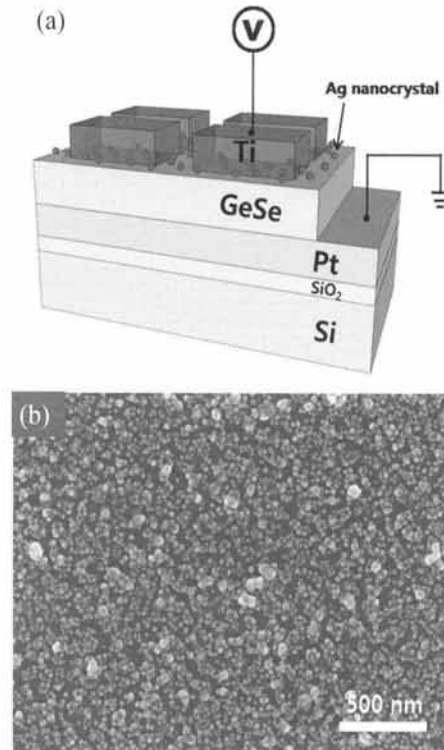
a. Corresponding author: hbchung@kw.ac.kr

(Pt, Ir, W 또는 Au)의 MIM (metal-insulator-metal) 구조를 가진다. 이러한 칼코지나이드 기반 ReRAM 소자는 인가하는 전압에 의해 HRS (high resistive state)와 LRS (low resistive state)의 두 가지 안정한 저항상태를 가질 수 있는데, 그것은 전계에 의해 상부전극의 금속원자 (Ag, Cu)가 금속이온 ( $Ag^+$ ,  $Cu^+$ )으로 산화되어 하부전극으로 확산되고, 확산된 금속이온은 하부전극에서 다시 환원되어 고체 전해질 박막 내부에 전도성 필라멘트 (conductive filament, CF)를 형성하거나, 또는 그 반대의 경우로 소멸되기 때문이다 [6]. 그러나 CF의 형성은 금속이온의 불규칙한 확산 때문에 각 사이클마다 서로 다른 CF 경로를 형성하고, 이에 따라 스위칭 파라미터의 넓은 산포를 초래한다 [7]. 이는 차세대 비휘발성 메모리 소자로서 ReRAM을 응용하는데 있어 중요한 문제점 중의 하나이다 [8]. 이러한 문제를 해결하기 위해 제안된 방법으로는 조성비의 변화, 상·하부 전극재료의 변화, 불순물 도핑 등이 보고되었다 [9].

본 연구에서는 그동안 시도된 적이 없는 Ag nanocrystals (Ag NCs)을 칼코지나이드 기반 ReRAM에 적용하여 저항 변화 스위칭 특성의 균일성을 향상시키는 연구를 진행하였다. 비정질  $Ge_{0.5}Se_{0.5}$  고체전해질을 사용하였고,  $Ge_{0.5}Se_{0.5}$  박막과 상부전극 사이에 금속이온의 공급원으로 작용하는 Ag NCs을 국부적으로 위치시켜 CF 형성의 불균일성을 제어할 수 있도록 한 새로운 구조의 Ti/Ag NCs/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt ReRAM device를 제작 및 평가하였다. 또한, 금속이온 공급원의 형태에 따른 메모리 특성 비교를 위해 Ag/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt-ReRAM 소자 역시 제작하여 Ag NCs의 효과를 확인하였다. Ag NCs의 크기와 밀도는 SEM (scanning electron microscope)을 통해 각각 약 30 nm,  $1,190 \text{ ea}/\mu\text{m}^2$ 임을 확인하였고, 제안된 구조의 ReRAM 소자는  $\pm 0.3 \text{ V}$  이하의 매우 낮은 동작 전압을 가지는 BRS (bipolar resistive switching) 특성을 나타내었다. 동작전압 및 각 상태 별 저항의 높은 균일도와 DC 100 cycles 이상의 endurance,  $10^4 \text{ sec}$  이상 동안의 retention 테스트를 통해 안정적인 저항변화 특성을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 제안한 ReRAM 소자를 제작하기 위하여 300 nm의  $SiO_2$  층이 성장된 p-type Si 기판을



**Fig. 1.** (a) Schematic view of the resistive switching memory device of the Ti/Ag NCs/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt structure and (b) SEM image of the Ag NCs. The Ag NCs are dispersed on the surface of amorphous  $Ge_{0.5}Se_{0.5}$  solid-electrolyte layer. The diameter and density of Ag NCs are approximately 30 nm and  $1,190 \text{ ea}/\mu\text{m}^2$ , respectively.

RCA cleaning하여 표면의 오염 제거한 후 e-beam evaporation system을 이용하여 100 nm의 두께를 가지는 Pt 하부 전극 (bottom electrode, BE)을 증착하였다. 비정질  $Ge_{0.5}Se_{0.5}$  고체전해질 형성을 위하여 용융냉각 방식을 이용하여 Ge:Se=1:1 조성비의 증착용 타겟을 제작한 후, thermal evaporation system을 이용하여 200 nm 두께의  $Ge_{0.5}Se_{0.5}$  박막을 Pt BE 위에 증착하였다. 그 후, 금속이온의 공급원 역할을 하는 Ag NCs를 형성하기 위해 Ag nanoparticle (NP) ink를  $Ge_{0.5}Se_{0.5}$  고체전해질 박막 위에 도포시킨 후 1000 RPM으로 스핀-코팅하였다. 형성된 Ag NC의 지름 및 밀도는 약 30 nm와  $1,190 \text{ ea}/\mu\text{m}^2$ 임을 SEM image를 통해 확인하였다. 마지막으로 포토 리소그래피 공정을 이용하여  $250 \times 160 \mu\text{m}^2$  크기의 상부 전극 (top electrode, TE) 패턴을 형성하였고, e-beam evaporator로 TE를 증착한 후 lift-off 공정을 통해

MIM 구조의 Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt-ReRAM 소자를 제작하였다.

그림 1(a,b)에 제작한 Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt-ReRAM 소자의 모식도와 Ag NCs의 SEM 이미지를 나타내었다. 또한, Ag 층을 e-beam evaporator로 증착한 Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt-ReRAM 소자를 제작하여 금속이온 공급원의 형태에 따른 메모리 특성을 비교 및 평가하였다. 각 소자의 current-voltage, endurance, data retention 등의 저항 변화 특성은 HP 4156B precision semiconductor parameter analyzer를 이용하여 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자와 Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자에서의 DC 전압에 따른 current-voltage(I-V) 특성을 나타낸다. 측정은 Pt BE를 접지시킨 후에 TE에 전압을 인가하는 방식을 이용하여 상온에서 실시하였다. 전압 sweep은 0 → +0.4 V → 0 → -0.4 V → 0으로 sweep하여 on/off 사이클을 완료하였다. 두 소자 모두 초기에는 HRS (R<sub>avg</sub> > 10<sup>6</sup> Ω) 상태를 나타내었고, soft break-down을 위한 forming 과정이 없는 forming-free 특성을 확인하였다. TE에 셋 전압 이상의 양의 바이어스가 인가되면, 소자를 통해 흐르는 전류는 급격히 증가하고 저항상태는 HRS에서 LRS로 변화하였다. 이러한 저항상태의 변화는 인가된 전계에 의해 금속이온의 공급원 역할을 하는 Ag NCs (또는 Ag TE)의 Ag 원자가 산화되어 생성된 Ag<sup>+</sup> 이온 (Ag → Ag<sup>+</sup> + e)이 BE으로 확산되고, 확산된 Ag<sup>+</sup> 이온이 BE에서 주입되는 전자와 결합하여 환원 (Ag<sup>+</sup> + e → Ag)되면서 BE과 TE 사이에 CF가 형성되었기 때문이다 [6]. 이때, 셋 동작에서 과도한 전류 흐름에 의한 소자의 파괴를 막기 위해 current compliance(CC)를 100 μA로 제한하였다. 반대로 TE에 음의 바이어스가 인가되면, 형성된 Ag 필라멘트에서 Ag 원자가 산화되어 CF가 소멸하고 HRS 상태로 되돌아가는 리셋 과정이 일어난다.

Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자의 경우 ±0.2 V 이내의 동작 전압을 보이는 반면, 금속이온의 공급원으로 Ag NCs를 사용한 Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자의 경우, 보다 큰 동작전압을 필요함을 확인하였다. 이는 Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자의 NCs에서 Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> 고체전해질로

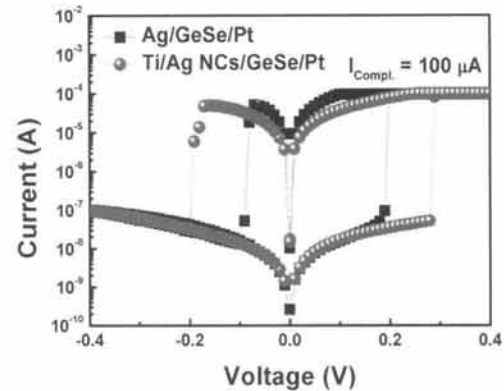


Fig. 2. (a) Typical I-V hysteresis loops under a current compliance of 100 μA for both devices with an area of 250 × 160 μm<sup>2</sup>.

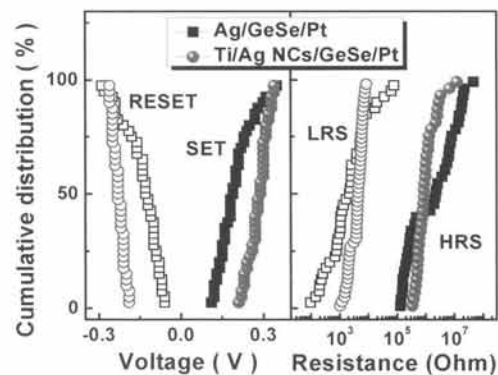


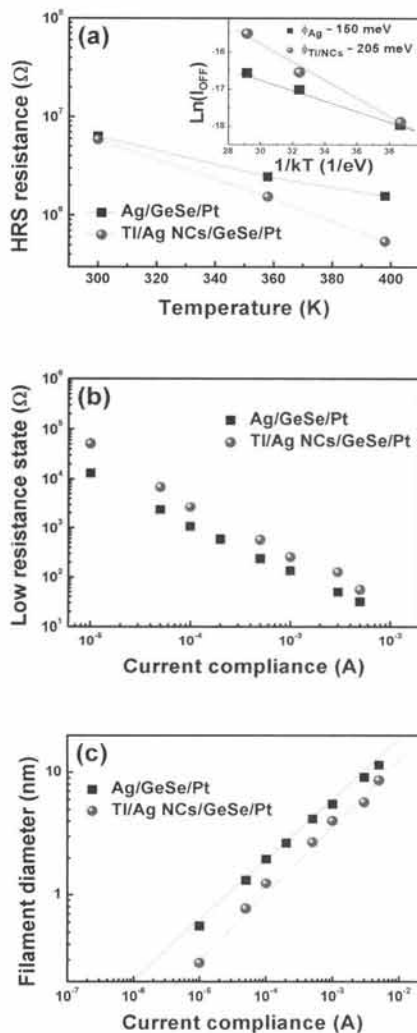
Fig. 3. The cumulative distribution of the set/reset voltage values on Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt device and Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt device.

주입되어 확산되는 Ag<sup>+</sup> 이온의 수가 Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자의 Ag TE로 부터 주입되는 Ag<sup>+</sup> 이온의 수보다 적기 때문에 판단된다. 낮은 동작전압은 ReRAM 셀의 cross-bar 어레이 회로구성 시, read margin의 폭이 좁기 때문에 sneak path에 의한 잦은 에러의 원인이 된다 [10]. 하지만, 본 연구에서 제안한 Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 구조의 ReRAM 소자는 보다 큰 동작전압을 가짐으로써 적당한 read margin을 확보함에 따라 기존의 Ag/Ge<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>/Pt 구조의 메모리 소자보다 회로 구성에 유리한 조건을 갖추고 있음을 확인하였다.

그림 3에 각 소자에서의 동작전압 값의 분포를 나타내었다. Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자와 Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자의 평균 셋 전압 V<sub>SET</sub> (standard deviation, SD)는

**Table 1.** The resistive switching parameters of the Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt device and the Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt device.

Switching parameters	Ti/Ag NCs/Ge <sub>0.5</sub> Se <sub>0.5</sub> /Pt	Ag/Ge <sub>0.5</sub> Se <sub>0.5</sub> /Pt
V <sub>SET</sub> (SD)	+0.28 V (0.03)	+0.19 V (0.06)
V <sub>RESET</sub> (SD)	-0.23 V (0.02)	-0.14 V (0.07)
R <sub>HRS</sub> (SD)	1.45 × 10 <sup>6</sup> Ω (1.86 × 10 <sup>6</sup> )	6.09 × 10 <sup>5</sup> Ω (8.25 × 10 <sup>5</sup> )
R <sub>LRS</sub> (SD)	4.47 × 10 <sup>3</sup> Ω (2.03 × 10 <sup>3</sup> )	2.36 × 10 <sup>3</sup> Ω (2.32 × 10 <sup>3</sup> )



**Fig. 4.** Temperature dependency and average LRS, filament diameter of Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt device and Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt device. (a) temperature dependency of HRS resistance of both devices, (b) average LRS resistance under current compliance from 10 μA to 5 mA, and (c) filament diameter versus current compliances for the Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt device and Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt device.

+0.28 (0.03) V, +0.19 (0.06) V, 평균 리셋전압 V<sub>RESET</sub> (SD)는 -0.23 (0.02) V, -0.14 (0.07) V임을 확인하였다. Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 구조의 소자에서 더 작은 SD를 보이는 것을 통해 Ag<sup>+</sup> 이온의 공급원을 nanocrystal 형태로 함으로써 동작전압의 산포가 개선됨을 확인하였다. 또한, Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자의 평균 HRS 및 LRS 저항 (R<sub>HRS</sub>, R<sub>LRS</sub> (SD))은 R<sub>HRS</sub>= 1.45 × 10<sup>6</sup> Ω (1.86 × 10<sup>6</sup>), R<sub>LRS</sub>= 4.47 × 10<sup>3</sup> Ω (2.03 × 10<sup>3</sup>)이고, Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자의 평균 HRS 및 LRS 저항은 R<sub>HRS</sub>= 6.09 × 10<sup>5</sup> Ω (8.25 × 10<sup>5</sup>), R<sub>LRS</sub>= 2.36 × 10<sup>3</sup> Ω (2.32 × 10<sup>3</sup>)를 나타내었다. Ag NCs를 금속이온 공급원으로 사용한 Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자에서 저항의 SD가 낮아짐을 통해 동작 전압뿐만 아니라 각 상태의 저항의 균일성도 개선되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 동작 전압 및 저항의 균일성 증가는 CF의 형성 경로와 관계되어 있을 것으로 추측된다. CF는 금속이온의 공급원, 즉 Ag NCs가 있는 곳에서 형성되기 때문에 Ag<sup>+</sup> 이온의 불규칙한 확산을 줄일 수 있고, 이로 인하여 CF의 형성이 비교적 비슷한 경로로 형성되어 스위칭 파라미터의 산포가 개선된 것으로 판단된다.

표 1에 각 소자의 저항 변화 파라미터를 정리하여 나타내었다.

그림 4(a)는 HRS 저항의 온도 의존성에 대한 그래프이다. 두 소자 모두 온도가 증가할수록 저항이 감소하는 반도체적 저항 특성을 확인하였고, off-state의 전류는  $I_{off} = I_0 \exp(-\phi_t/kT)$ 를 따르는 것을 확인하였다 ( $k$ : 볼츠만 상수,  $T$ : 절대온도,  $\phi_t$ : 활성화에너지). 이를 통해 얻은  $\ln(I_{off})$  vs.  $1/kT$  plot의 그래프를 그림 4(a) inset에 나타내었고, 활성화에너지  $\phi_t$ 는 Ag/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자의 경우 150 meV, Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자의 경우 205 meV임을 확인하였다. 즉, 상태 변화에 필요한 에너지가 Ag NC를 금속이온의 공급원으로 하는 Ti/Ag NCs/Ge<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub>/Pt 소자에서 더 크기 때문에 그림 2에서 확인한 바와 같이 CF 형성에 필요한 V<sub>SET</sub>이 더 큰 것으로 판단된다.

그림 4(b)에 CC에 따른 LRS 저항의 의존성을 나타내었다. CC의 증가에 따라 LRS 저항이 선형적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 CC에 변화를 줌으로써 LRS 저항을 조절할 수 있다는 것을 의미하고, 이를 통해 MLC (multi-level cell) data storage로의 응용이 가능하다는 것을 나타낸다. 필라멘트 모델 따르면, LRS 전류는 형성된 CF를 통해 흐르는데

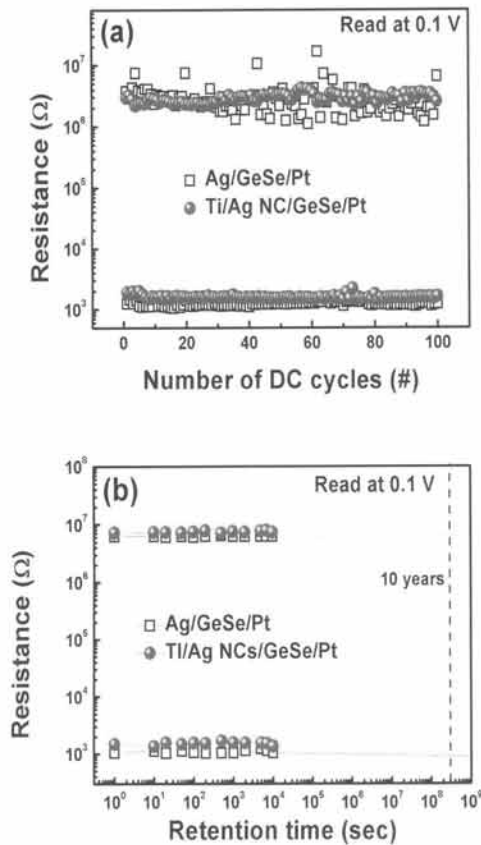


Fig. 5. The changes of  $V_{set}$  by gate bias.

[6], CC에 따라 LRS 저항이 변화한다는 것은 CF의 크기 또한 변화한다는 것을 의미하므로 CF 지름의 CC에 대한 의존성을 그림 4(c)를 통해 확인하였다. 형성된 Ag 필라멘트가 원통형으로 형성되고 LRS 전류는 Ag 필라멘트를 통해 흐른다고 가정하면, Ag 필라멘트의 지름은 다음의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$D = 2 \sqrt{\frac{\rho_{filament} L}{\pi R_{LRS}}} \quad (1)$$

여기서  $L$ 은  $Ge_{0.5}Se_{0.5}$  고체전해질의 두께 (200 nm),  $\rho_{filament}$ 는 Ag의 비저항 ( $1.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$  [11]),  $D$ 는 Ag 필라멘트의 지름을 나타낸다. 그림 4(c)와 같이 Ag 필라멘트의 지름은 CC가 감소함에 따라 감소한다는 것을 보여주고 있다. 특히, Ti/Ag NCs/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt 소자의 필라멘트 지름은 CC가 5 mA에서 10  $\mu A$ 까지 감소함에 따라 8.61 nm에서 0.28 nm까지 선형적으로 감소하는 것을 확인하였다. 또한,

동일한 CC에서는 Ag NC를 금속이온의 공급원으로 하는 ReRAM 소자의 필라멘트 지름이 더 작은 것을 확인할 수 있으며, 100  $\mu A$ 의 CC에서 Ti/Ag NCs/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt 소자와 Ag/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt 소자의 지름은 각각 1.24 nm와 1.96 nm로, Ag NCs를 이용한 소자에서 더 작은 크기의 필라멘트가 형성됨을 확인하였다. 한편, 형성되는 필라멘트가 나노스케일 이하의 크기를 가지는 것을 고려하면 (7.7 Å at CC= 50  $\mu A$ ), 본 연구에서 제안한 Ti/Ag NCs/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt 구조의 ReRAM 소자는 그 집적도가 186 Gbit/in<sup>2</sup>로 기존 문헌 결과보다 (60 Gbit/in<sup>2</sup>) 높은 수치를 얻을 수 있어서 차세대 비휘발성 메모리 소자에 적합할 것으로 기대된다 [12].

그림 5(a,b)는 Ag/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt 소자와 Ti/Ag NCs/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt 소자의 endurance와 retention 특성을 나타낸다. 그림 5(a)의 endurance test를 통해 DC 바이어스에 의한 스위칭 동작이 100 사이클 이상의 반복되는 과정에서도 소자의 열화가 보이지 않았고, HRS 저항의 경우 Ti/Ag NCs/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt 소자에서 높은 균일성을 가지는 스위칭 특성을 나타내었다. 한편, 두 소자 모두 10<sup>4</sup> sec 이상의 긴 시간 동안에도 초기의 on/off 비를 유지하는 것을 그림 5(b)의 retention test를 통해 확인하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 비정질  $Ge_{0.5}Se_{0.5}$  박막을 고체전해질로 하고 Ag NCs를 금속이온의 공급원으로 이용하는 Ti/Ag NCs/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt ReRAM 소자에서 동작 전압 및 각 상태별 저항의 산포 개선을 확인하였다.  $Ge_{0.5}Se_{0.5}$  박막 표면에 형성된 Ag NCs는 SEM을 통해 확인하였고, 0.28 V, -0.23 V의 동작전압을 가지는 안정적인 BRS 특성을 보였다. 또한 제안된 구조의 소자는 전압 및 저항의 우수한 균일성과 100 사이클 이상의 endurance 특성, 10<sup>4</sup> sec 이상의 retention 특성을 나타내었다. 이와 같이 NC 형태의 Ag를 금속이온의 공급원으로 이용함으로써 동작전압의 산포개선을 확인할 수 있었는데, 이는 NCs가 위치한 곳에서의 전계의 증가 및 집중으로, 금속이온의 불규칙한 확산이 감소함에 따른 현상으로 추측된다. 뿐만 아니라, 나노스케일 이하의 필라멘트 형성의 가능성을 확인하여 본 연구에서 제안한 Ti/Ag NCs/ $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ /Pt 구조의 ReRAM 소자는 차세대 비휘발성 메모리 소자에 적합한 구조로 생각된다.

### 감사의 글

이 논문은 2013년도 광운대학교 연구년에 의하여 연구되었음.

### REFERENCES

- [1] G. I. Meijer, *Science*, 319, 1625 (2008).
- [2] R. Waser and M. Aono, *Nat. Mater.*, 6, 833 (2007).
- [3] S. Z. Rahaman, S. Maikap, A. Das, A. Prakash, Y. H. Wu, C. S. Lai, T. C. Tien, W. S. Chen, H. Y. Lee, F. T. Chen, M. J. Tsai, and L. B. Chang, *Nanoscale Res. Lett.*, 7, 614 (2012).
- [4] J. H. Kim, K. H. Nam, and H. B. Chung, *J. KIEEME*, 25, 182 (2012).
- [5] K. H. Nam, J. H. Kim, W. J. Cho, and H. B. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 192106 (2013).
- [6] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.*, 21, 2632 (2009).
- [7] Y. C. Yang, F. Pan, Q. Liu, M. Liu, and F. Zeng, *Nano Lett.*, 9, 1636 (2009).
- [8] C. Y. Lin, C. Y. Wu, T. C. Lee, F. L. Yang, C. Hu, and T. Y. Tseng, *IEEE Electron Devices Lett.*, 30, 1335 (2009).
- [9] J. Yoon, H. Choi, D. Lee, J. B. Park, J. Lee, D. J. Seong, Y. Ju, M. Chang, S. Jung, and H. Hwang, *IEEE Electron Lett.*, 30, 457 (2009).
- [10] K. W. Zhang, S. B. Long, Q. Liu, H. B. Lu, Y. T. Li, Y. Wang, W. T. Lian, M. Wang, S. Zhang, and M. Liu, *Science China*, 54, 811 (2011).
- [11] H. H. Lee, K. S. Chou, and K. C. Huang, *Nanotechnology*, 16, 2436 (2005).
- [12] D. Wang, L. Liu, Y. Kim, Z. Huang, D. Pantel, D. Hesse, and M. Alexe, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 243109 (2011).