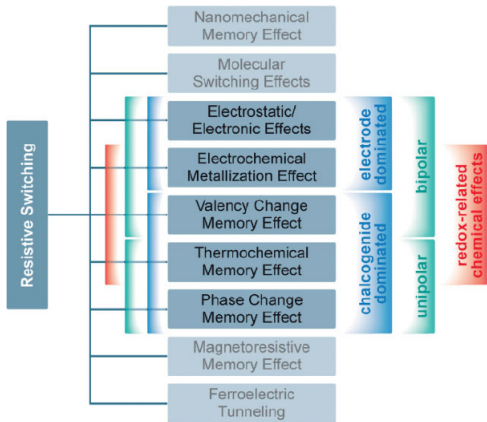


Memrezisztív anyagok kapcsolási mechanizmusai

Nanofizika Szeminárium - Gubicza Ági

2012. április 19.

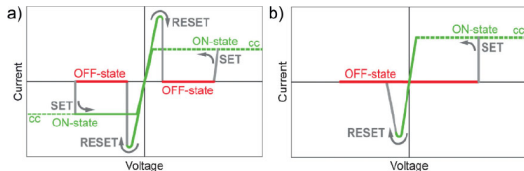
Kapcsolási jelenségek osztályozása [1]



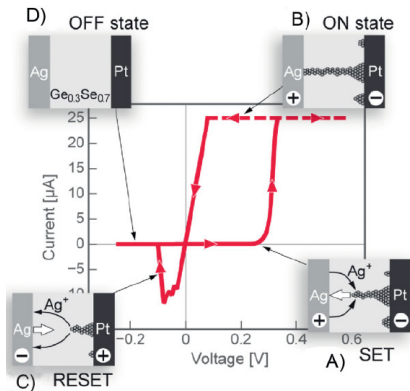
←Fizikai háttér alapján

Kapcsolás típusa alapján: →

a) unipoláris, b) bipoláris



- egyik elektróda: elektrokémiailag aktív (M), másik inert
- köztük szilárd elektrolit vékonyréteg
- SET:
 - i) $M \rightarrow M^{z+} + Ze^{-}$
 - ii) M^{z+} feszültség hatására az inert elektróda felé vándorol
 - iii) $M^{z+} + Ze^{-} \rightarrow M$, az inert elektróda felszínén M kristályosodik
 \Rightarrow galvanikus fémes kontaktus alakul ki
- RESET: a fémes csatorna lebomlik az ellentétes polaritás miatt \Rightarrow bipoláris rendszer
- forming procedure: az első csatorna kialakítása (easy transport channel)



Tipikus IV görbe Ag/Ag-Ge-Se/Pt cella esetén

- V_{SET} : vastagságfüggetlen,
 $V_{formSET}$: vastagságfüggő
 $(\sim 1 - 10nm)$

- egy vagy több vezetési csatorna is kialakulhat
- kristálytani hibák, vakanciák M^{z+} gyors transzportját teszik lehetővé
 \Rightarrow kapcsolási idő $< 10\text{-}100$ ns
 \Rightarrow forming szerepe: a szigetelő eredetileg nem feltétlen tartalmaz M^{z+} -t

Modell:

- M^{z+} az egyetlen töltéshordozó
- az amorf anyag által képezett mátrix fix, ebben mozog a kation

$E = \frac{\Delta\varphi_{SE}}{d}$: elektromos térerősség a d vastag szigetelőben

W_a^0 : szimmetrikus potenciálgát,

c : M^{z+} koncentrációja,

a : jump distance

ν : frekvencia faktor

ekkor az ii) lépésben az áram [3]:

$$i = 2zeca\nu \cdot \exp\left(-\frac{W_a^0}{kT}\right) \sinh\left(\frac{azeE}{2kT}\right) \quad (1)$$

$E \gg kT/aze$ esetben:

$$i = zecav \cdot \exp\left(-\frac{W_a^0}{kT}\right) \exp\left(\frac{azeE}{2kT}\right) \quad (2)$$

$E \ll kT/aze$: Ohm-törvény, $i(E)$:

$$i = \frac{(ze)^2 cE}{kT} a^2 \nu \exp\left(-\frac{W_a^0}{kT}\right) = \frac{(ze)^2 cD \Delta \varphi_{SE}}{kTd} \quad (3)$$

ahol $D = a^2 \nu \exp\left(-\frac{W_a^0}{kT}\right)$ a diffúziós állandó.

Az ionizáció ütemét (i) lépés/ a Butler-Volmer egyenlet írja le [4]:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha ze \eta}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) ze \eta}{kT}\right) \right] \quad (4)$$

ahol α : a töltésáram a katód felé, $\eta = \varphi_{eq} - \varphi$

Az energia grafikusán:

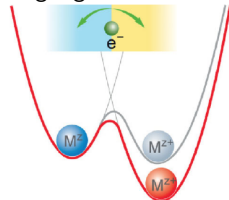


Figure 8. Sketch of the energy diagram of a charge transfer reaction at the interface between a metal cation at the surface of the metal electrode and a corresponding cation within the electrolyte as described by the Butler-Volmer equation. The grey line represents the situation with an overpotential η applied.

A harmadik lépés:

- a töltésáramon túl nukleáció megy végbe, a fémes fázis növekedése
- Faraday-törvény [5]:

$$i = \frac{zeR}{V_M} \quad (5)$$

ahol i : galvanizálódó áramsűrűség, R : a fémes fázis normál növekedési rátája, V_M : a fématom térfogata

- 1d modell esetén a két elektróda összekötéséhez szükséges idő:

$$t_{SET} = \frac{zed\pi r_f^2}{V_M I_f} \quad (6)$$

I_f : növekedési áram, r_f : a növekvő „fémhenger” sugara

- az inert elektródához való kötődésnek is van egy karakterisztikus ideje (sztochasztikus folyamat):

$$\bar{\tau}_n = \frac{1}{JA} \quad (7)$$

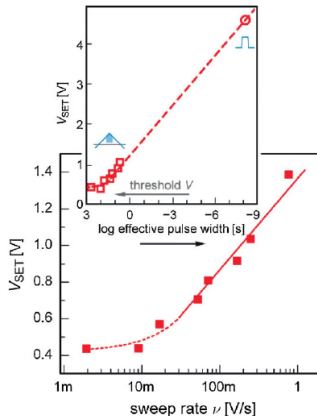
A: inert elektróda felszíne, J : nukleációs ráta ($cm^{-2}s^{-1}$)

- J : kritikus potenciálkülönbség (anyag- és megfigyelési időfüggő) kell a nukleáció megkezdődéséhez, afölött exponenciális jelleget mutat

$$J = K(Z_0, N_c) \exp\left(\frac{(N_c + \alpha)ze}{kT} \eta\right) \quad (8)$$

Z_0 : nukleációs helyek számsűrűsége, N_c : a kritikus gócot alkotó atomok száma

Jobb oldali ábra:
 Cu/SiO₂/Ir rendszeren végzett mérés
 $\nu = dV/dt$: volage sweep rate



Összefoglalva:

- kritikus feszültség, exponenciális függés: feszültség-idő dilemma feloldása:
- mindhárom lépés exponenciális összefüggést mutat a kapcsolási ráta és az alkalmazott feszültség között
- i) lépés mindig gyors, nincs szükség a koncentrációkülönbség vagy a kristályosodás miatti feszültségkülönbségre
- ii) lépés: a fém ionok elektromos tér által hajtott, termikusan aktivált hoppingja, karakterisztikus ideje nagyban függ a rendszer paramétereitől
- iii) lépés: a legtöbb esetben a szűk keresztmetszet, a kapcsolási idő meghatározója

RESET:

- hol kezd el a kialakult híd lebomlani?
- mitől lesz bipoláris a rendszer, ha az inert elektróda felületére is M fém kötődik?

- aktív fém: Ag, Cu, inert: Pt, Ir
- elektrolit: amorf szelenid, szulfid, oxid: Ge-Se, Ge-S, (Zn, Cd)S, SiO₂, Ag₂S, Cu₂S
- : Cu/SiO₂/Pt: Cu-dopolt SiO₂

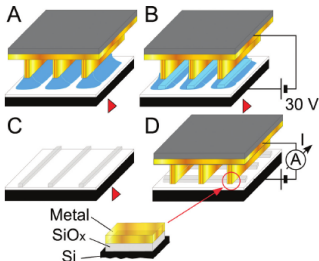


Figure 1. Schematic drawing of the system. A) A nano-electrochemical cell was formed in an environment rich in water vapor (RH>80%) by placing a stamp in contact with a Si surface. B) The Si is oxidized by applying to it a positive bias. It grows in conformity with the stamp protrusions. C) Parallel nanostripes of electrochemical SiO₂ (SiO_x) were formed. D) A cross-bar like device is fabricated by rotating the stamp by 90°. The inset shows the detail of the Metal/e-SiO₂/Si junction.

[8]

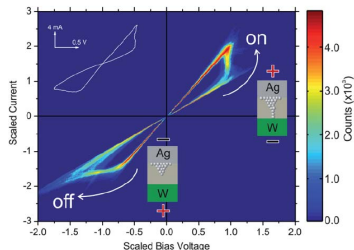


Fig. 3 Color density plot of 3500 independent $I-V$ curves normalized to fixed zero bias conductance values. Details of the scaling are given in the supplementary material.† The color scale represents the probability of the scaled $I-V$ values. The inset shows a typical switching characteristic.

[7]

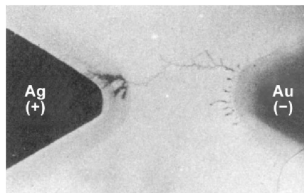


Figure 6. Optical microscopy image of a Ag dendrite grown from the (-)Au electrode towards to (+)Ag electrode within a As₂S₃ thin film on a glass substrate. Reproduced with permission from [22]. Copyright 1976, AIP.

- alkalmazott rendszer: Ag₂S nanovezeték Ag elektródák között [6]
- 10K-en 0.1V folyamatos alkalmazásával kapcsolás az ellenállás nagyságában
- kapcsolási idő sokkal nagyobb, mint a korábbi rendszerek esetén

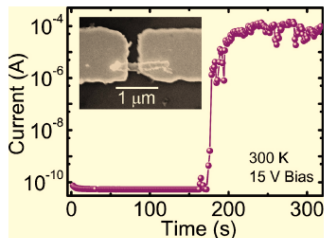


FIG. 1. (Color online) The current as a function of time with applying a voltage bias of 15 V at temperature of 300 K. Inset: SEM image of single Ag₂S nanowire device.

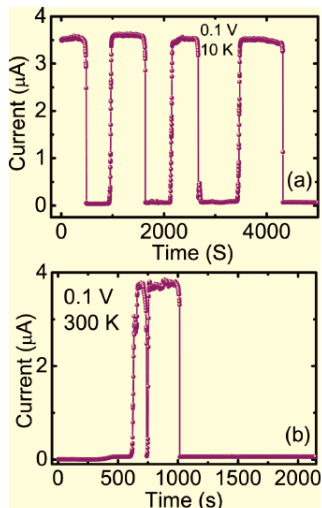


FIG. 3. (Color online) The current-time dependence measured under 0.1 V bias (a) at 10 K and (b) at 300 K. The rate of recording data is about one data point per second.

- bipoláris kapcsolás, de az elektródák inerte
- forming step: lassabb (1-100 ms) folyamat, mint a kapcsolási mechanizmus
- két alcsoport: csak elektronok, vagy ionok is részt vesznek a folyamatban

Tisztán elektronok:

- töltéscsapda modell
(szerves/szervetlen szigetelőkben
fém nanorészecskék)
- erősen kölcsönható
elektronrendszerben végbemenő
átalakulás: töltésinjektálás =
dopolás ((Pr,Ca)MnO₃,
SrTiO₃:Cr)
- feszültség-idő dilemma feloldásra
vár

Ionok:

- anionok transzportja
- átmeneti fém oxidokban az
O-vakanciák mobilitása \gg
átmeneti fém kationjai \Rightarrow az
O-vakancia koncentráció a fémek
vegyértékállapotán keresztül az
elektromos vezetőképességet
befolyásolja (SrTiO₃)
- geometriai eltérés:
filamentary/distributed switching
scenario

- SrTiO₃: két alrács, TiO₂ és SrO, számunkra a TiO₂ releváns
- n-típusú félvezető oxid
- vezetési sáv: a Ti ionok üres 3d pályái, vegyérték sáv: az O ionok 2p pályái, gap: 3,3 eV
- ABO₃ perovszkit rácsban kristályosodik, aminek széles homogenitási tartománya van
- jellemző kristálytani hibák: vakanciák
- $\mu_{kation} \ll \mu_{anion} \Rightarrow$ a fém atomok fix háttérben mozognak az oxigén vakanciák és ionos vezetés jöhet létre
- mobilitás hőmérsékletfüggése ($z_{Ox.vak} = 2$, W_D aktivációs energia 1.0-1.1 eV):

$$\mu_{Ox.vak.} = \frac{z_{Ox.vak} e}{kT} D_0 \exp\left(-\frac{W_D}{kT}\right) \quad (9)$$

- az oxigén vakanciák koncentrációja hőkezeléssel szabályozható
- rácshibák speciális elhelyezkedése: forming elősegítése, μ akár 4 nagyságrendet is nőhet

- gyors migráció a rácshibák mentén
- az átfolyó mA-es áramtól a lokális hőmérséklet néhány 100 K-t emelkedik, ami a drift sebességet jelentősen megemeli
- a kapcsolási felületen nagyon nagy térerősségek alakulnak ki
- ellenben a számottevő gyorsításhoz szükséges tér sokszor megközelíti vagy meghaladja az átütési feszültséget \Rightarrow nem minden esetben egyértelmű a dilemma feloldása

SrTiO₃ kapcsolására vonatkozó példák

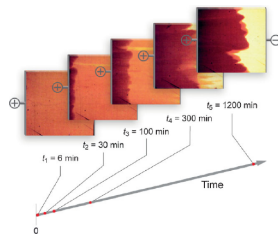
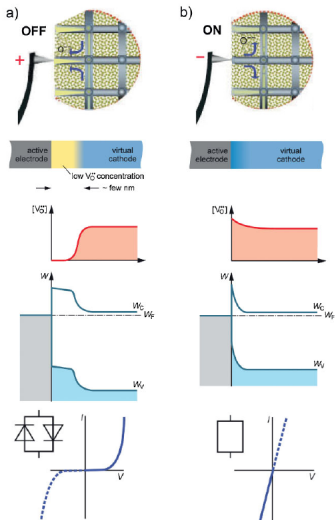


Figure 22. Optical micrographs in transmission light showing the time evolution of the electrocoloration of a 0.15 at % Fe-doped SrTiO₃ crystal (5 × 5 mm, thickness 0.5 mm) at $T = 453$ K and $E = 1$ kV cm⁻¹. The crystal has been initially annealed in oxygen at 973 K for 1 h. Electrodes at the edges of the crystal were prepared by burning in Pt paste [110].

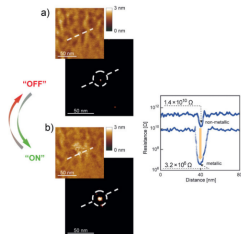


Figure 29. A conductivity map of the surface of a SrTiO₃ single crystal in the vicinity of a conducting filament as recorded by LC-AFM. The arrows (left) indicate that the filament can be switched between an ON and OFF state by applying appropriate bias voltages to the LC-AFM tip. The resistance profiles are line scans before and after the first SET scan [104]. The RESET of a single filament has been shown in [123]. Reproduced with permission from [104] and [123]. Copyright 2007, Springer, and 2007, Wiley-VCH, respectively.

- a kapcsolat a disszipálódó Joule-hő függvénye \Rightarrow unipoláris karakterisztika
- például PCM - phase change effect [2]
- termokémiai kapcsolat: Pt/NiO/Pt rendszeren:

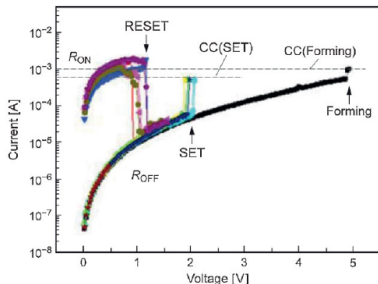


Figure 33. Unipolar current–voltage characteristic of a Pt/NiO/Pt stack with a NiO film thickness of 50 nm and $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ Pt top electrodes. Reproduced with permission from [146]. Copyright 2007, Wiley. For a reason described below, the top electrodes were fabricated with a thickness of only 5 nm. The “Forming”, “SET”, and “RESET” processes are indicated. During the forming cycle, a compliance current of 1 mA has been set, while for all subsequent SET processes it is reduced to 0.5 mA.

- compliance current: kritikus paraméter: TiO_2 bipoláris kapcsolat a jell., de nagy cc esetén unipolárisra tehető

- OFF állapot: félvezető jelleg, kriogén hőmérsékleten gyengén fémes vezetés
- ON: vezetési csatornák kialakulása /egy csatorna: azokban a rendszerekben, ahol R_{ON} független az elektróda felszínének méretétől, több csatorna: nem független/
- fizikai folyamat: az oxid rétegben hő hatására gyengén vezető csatorna alakul ki, ami a RESET folyamat során lebomlik
- számos kérdés még nem tisztázott (hőmérséklet túl alacsony, karakterisztikus idő, mi okozza a lebomlást, stb.)

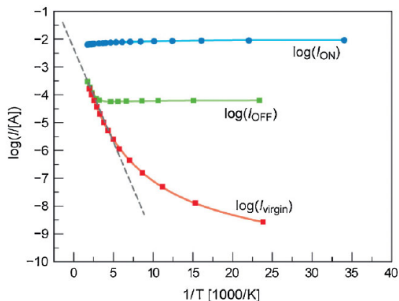


Figure 35. Temperature dependence of the conductivity of Pt/NiO(300 nm)/Pt thin films in the virgin state (red), the OFF state (green), and the ON state (blue). Data are redrawn and assembled from [155]. Copyright 2007, AIP.

- SET: elektromos letörés, az oxigén a magas hőmérsékletű tartományból a számára kedvezőbb állapotok felé driftel, struktúrális átalakulás
- RESET: „thermal dissolution”, a Joule-hő pozitív visszacsatolással bontja a csatornát

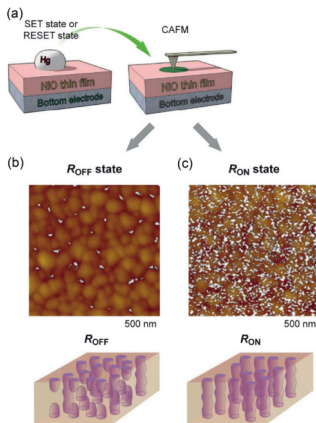


Figure 39. Mapping of the conductivity of the ON and OFF state of a NiO thin film. a) sketch of a removable Hg top electrode on a NiO thin film for resistive switching studies and of the LC-AFM study after switching. b) and c) LC-AFM image of the NiO film recorded at 0.1V after 100 switching cycles and model of the multifilament scenario in which the filaments are disconnected (OFF state (b)) or connected (ON state (c)). Reproduced with permission from [162]. Copyright 2008, AIP. The images represent overlays of the topography and the local conductivity where the white areas indicate regions of high conductivity.

- [1] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot
Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects and Challenges
Adv. Mater 2009, 21, 2632-2663.
- [2] J.P. Starchan, G. Medeiros-Ribeiro, J.J. Yang, M-X. Zhang, F. Miao, I. Goldfarb, M. Holt, V. Rose and R. S. Williams
Spectromicroscopy of tantalum oxide memristors
Appl. Phys. Lett. 98 242114 (2011).
- [3] J. J. O'Dwyer
The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics
Clarendon, Oxford 1973.
- [4] A. Bard, L. Faulkner
Elektrochemical Methods: Fundamentals and Applications
Wiley, New York, 2001.
- [5] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorentz
Electrochemical Phase Formation and Growth
VCH, Weinheim, 1996.

- [6] Zhin-Min Liao, Chong Hou, Hong-Zhou Zhang, Ding-Sheng Wang, Da-Peng Yu
Evolution of resistive switching over bias duration of single Ag_2S nanowires
App.Phys.Lett. 96, 203109, 2010.
- [7] A. Geresdi, A. Halbritter, A. Gyenis, P. Makk, Gy. Mihály
From stochastic single atomic switch to nanoscale resistive memory device
Nanoscale, 2011, 3, 1504.
- [8] M. Cavallini, Z. Hemmatian, A. Riminucci, M. Prezioso, V. Morandi, M. Murgia
Regenerable Resistive Switching in Silicon Oxide Based Nanojunctions
Adv. Mater. 2012, 24, 1197-1201

Köszönöm a figyelmet!

