

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sábato”

Caracterización eléctrica y modelado de
memorias no volátiles basadas en óxidos (*)

por Néstor Ghenzi

Directores

Dr. Pablo Levy

Dra. María José Sánchez

(*) Tesis para optar por el título de *Doctor en Ciencia y Tecnología,*
menção Física

República Argentina

2014

a...

Susana, Gonzalo, Santiago y Renzo.

*"Cuando el fuego crezca...
quiero estar allí"*
—Carlos Solari

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio sobre la conmutación de la resistencia eléctrica en dispositivos formados por estructuras metal - óxido -metal. Se estudiaron dos óxidos paradigmáticos por el tipo de mecanismo que exhiben, la manganita $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO) y el óxido simple TiO_2 .

En la primera parte de la Tesis se analizaron los mecanismos de la conmutación resistiva en dispositivos milimétricos basados en LPCMO cerámico a través de un enfoque teórico - experimental. A partir de la comprensión de la respuesta microscópica utilizando un modelo de migración de defectos, se interpretaron resultados experimentales novedosos con potencial uso tecnológico, como la reducción del umbral necesario para la conmutación, la optimización en el proceso de inicialización, el incremento en la durabilidad de los dispositivos y la mejora de la relación entre los valores de resistencia alta y baja.

La segunda parte de la Tesis está dedicada a junturas metal - óxido - metal basadas en películas de TiO_2 obtenido por técnicas de dip coating y sputtering reactivo. En este último caso se realizó la microfabricación de dispositivos, utilizando Au, Al y Cu para los electrodos, con áreas de hasta $4 \times 4 \text{ } \mu\text{m}^2$.

Se fabricaron arreglos de junturas de Au/TiO₂/Al, y se caracterizaron sus procesos de inicialización y los dos modos de conmutación de la resistencia (unipolar y bipolar) obteniendo durabilidades de hasta 10⁴ ciclos de conmutación y retentividades de hasta 10⁵ segundos. Por otra parte se reformuló el modelo de migración de vacancias de oxígeno previamente usado en celdas basadas en manganitas, para reproducir los resultados experimentales obtenidos en dispositivos de TiO₂ en configuración de corriente perpendicular al plano de la película.

Asimismo, se estudiaron junturas de Au/TiO₂/Cu con diferentes procesos de inicialización, encontrando que éstos determinan el tipo de filamento responsable de la conmutación resistiva.

A partir de la capacidad implementada para la microfabricación de dispositivos con memoria permanente, se estudió su respuesta en presencia de irradiación con iones de oxígeno, y se desarrolló una plataforma para su estudio en condiciones aeroespaciales.

Palabras clave: Conmutación Resistiva, Manganitas, Dióxido de Titanio, Memristores.

Abstract

In this work we present an experimental and theoretical study of the resistive switching (RS) phenomena in a complex oxide, $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO), and a simple oxide, TiO_2 .

In the first part of this Thesis we studied the RS in ceramic manganite LPCMO through a theoretical - experimental approach. Microscopic profiles of oxygen vacancy concentration was revealed by the enhanced oxygen vacancy migration (VEOV) model. We found that RS on manganite based devices has a great potential for this novel technology. The understanding of the underlying mechanism allowed to produce a reduced threshold for switching, to control the initialization process, to obtain the increase of the durability by three orders of magnitude, and to attain an improved relationship between high and low resistance values.

In the second part, we designed and micro-fabricated memory cell arrays. Tests were conducted using TiO_2 obtained by the dip coating and reactive sputtering techniques. Au, Al, Cu and Ag were used for the electrodes. The devices were characterized (i) morphologically by AFM, ellipsometry, x-ray diffraction, and SEM in parallel and transversal view and (ii) electrically by the pulsed and dc measurements resulting in a durability of 10^4 cycles and

a retention of 10^5 s. The reformulated VEOV migration model of oxygen vacancies reproduced the experimental results sufficiently in TiO_2 .

$\text{Au/TiO}_2/\text{Cu}$ junctions were studied with different electroforming polarities, which determines the nature of the conductive filament responsible of the resistive switching. In this configuration three stable states were achieved.

Based in the microfabricated devices with memory properties, we studied its response under heavy ions irradiation and we designed and built a fully functional prototype for testing in aerospace conditions.

Key words: Resistive Switching, Manganites, Titanium Dioxide, Memristor.

Índice general

Resumen	v
Abstract	vii
Índice general	xi
1 Introducción	1
1.1 Motivación	2
1.2 Categorías y mecanismos	4
1.3 Conmutación resistiva bipolar	7
1.4 Conmutación resistiva unipolar	12
1.5 Objetivos y organización de la Tesis	13
I Conmutación resistiva en $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	17
2 Fenomenología experimental	19
2.1 Manganitas	20
2.2 Mediciones eléctricas.	24
2.3 Movimiento de vacancias de oxígeno	31

3	Modelado del movimiento de vacancias de oxígeno	35
3.1	Hipótesis	36
3.2	Ciclos de histéresis	42
4	Comparación entre experimentos y simulaciones	51
4.1	Más allá de la conmutación binaria	52
4.2	Disminución del umbral de conmutación	56
4.3	Umbrales asimétricos	62
4.4	Relación HR/LR	66
5	Conclusiones parciales: $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$	75
II	Conmutación resistiva en TiO_2	81
6	Conmutación resistiva en muestras de $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Si}$	83
6.1	Fases del TiO_2	84
6.2	Modos de conmutación	86
6.3	Discusión de resultados	94
7	Microfabricación y caracterización	99
7.1	Microfabricación	100
7.2	Estructura de barra cruzada	108
7.3	Caracterización	113
8	Junturas metal/TiO_2/metal	123
8.1	Proceso de inicialización	124
8.2	Junturas $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Au}$: régimen unipolar	137
8.3	Junturas $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Au}$: régimen bipolar	140
8.4	El modelo VEOV revisitado	154

ÍNDICE GENERAL

XI

8.5	Implicancias de la respuesta bipolar	163
8.6	Junturas Au/TiO ₂ /Cu	170
9	Conclusiones parciales: TiO ₂	181
	Conclusiones Generales	194
	MeMOSat	208
	Agradecimientos	209

"There's plenty of room at the bottom."

Richard P. Feynman

1

Introducción

Este Capítulo provee una perspectiva de los últimos desarrollos en memorias no volátiles, específicamente en aquellas basadas en la conmutación resistiva utilizando óxidos de metales de transición. Se discuten aspectos relacionados con la estructura cristalina, el tipo de material y el tipo de conmutación resistiva de acuerdo a los procedimientos de operación. Finalmente, se detallan los objetivos y el contenido de esta Tesis.

Motivación

La creciente demanda en el uso de dispositivos electrónicos portátiles y de sistemas electrónicos embebidos está promoviendo el uso de diversos tipos de memorias no volátiles (MNV) de bajo consumo y alta densidad. Las actuales tecnologías de MNV, basadas en el almacenamiento de carga en la compuerta de un transistor, se acercan rápidamente a su tamaño crítico mínimo. Como consecuencia, el mercado de consumo electrónico está exigiendo tecnologías alternativas. Las investigaciones realizadas durante la última década hicieron emerger diversas tecnologías de memoria, muchas de ellas en la categoría de memoria de acceso aleatorio (RAM). Recientemente, la *International Technology Roadmap Society* [1] para semiconductores ha identificado a las RAM basadas en la conmutación de la resistencia (RAM resistivas, RRAM) como la principal tecnología emergente de memoria recomendada para la aplicación inmediata en los dispositivos electrónicos actuales.

El fenómeno de conmutación resistiva por pulsos eléctricos, observado en diferentes interfaces óxido - metal, consiste en el cambio abrupto de la resistencia eléctrica de un material debido a la aplicación de un pulso eléctrico. El cambio de resistencia es no -volátil, es decir permanente o semi - permanente, y reversible. Ésto permite utilizar a sistemas con interfaces óxido - metal como dispositivos de memoria, donde la información está codificada en términos del nivel de resistencia eléctrica. Por el tiempo de acceso reportado (algunos nanosegundos) y el formato de las muestras (posibilidades de disminuir el tamaño lateral hasta el rango nanométrico), el estudio de tales dispositivos encarado en el escenario de la nanociencia y la nanotecnología posee una interesante perspectiva de aplicabilidad.



Figura 1.1: Celda típica metal - óxido - metal donde se observa la conmutación resistiva. El óxido se deposita entre dos electrodos metálicos, electrodo superior TE e inferior BE.

El intenso interés en las memorias RRAM está motivado por las limitaciones de la tecnología de compuerta flotante (FLASH), el tipo de memoria predominante en el mercado de consumo electrónico. Una disminución en el tamaño de ésta tecnología se estima difícil para tamaños menores que 16 nm (siendo éste el tamaño del bit de memoria proyectado para el mercado durante el año 2016) mientras que una o más tecnologías emergentes RRAM permiten tamaños de 8 nm [2]. Existen incentivos adicionales para su implementación, como lo son: bajo costo por bit [3], consumo de energía mínimo, alta densidad de información [4] y la oportunidad para la integración de diversas capas de memoria en una configuración 3D [5].

En la Figura 1.1 se muestra una celda típica metal - óxido - metal MOM, donde generalmente se mide el cambio de resistencia. La CR es un descubrimiento relativamente reciente [6, 7], aunque hay reportes en los años 50 donde se observan efectos similares [8]. La CR se está revelando como inusualmente universal y ya ha sido reportada tanto en óxidos binarios como el CuO [9], NiO [10], ZnO [11], WO [12], etc. como en perovskitas ternarias SrTiO₃ [13], SrZnO₃ [14] y LaCuO₃ (compuesto madre de un Cuprato superconductor) [15] y aún en complejas perovskitas de cuatro y cinco componentes [16, 17], los

cuales incluyen una variedad de Manganitas ampliamente estudiadas debido a sus propiedades de magnetoresistencia colosal [18].

Se recomienda consultar las primeras revisiones de Sawa [3], Waser [4] sobre este fenómeno hasta llegar a las más recientes hechas por Hwang [19], Yang [20] y Jeong [21].

1.2

Categorías y mecanismos

La implementación comercial de la CR se ve obstaculizada por cuestiones diversas tales como: (a) la falta de un conocimiento detallado de los mecanismos que originan la CR, (b) las fluctuaciones en las tensiones y corrientes umbrales (fiabilidad), (c) los cambios estructurales que se producen en las celdas de memoria durante la operación de escritura de la información. Es evidente que un conocimiento detallado de estos procesos y sus dependencias es esencial para el desarrollo y aplicación futura de esta tecnología.

En la Figura 1.2 se esquematiza una clasificación de los diversos mecanismos que pueden dar origen a la CR [4]. Siguiendo esta clasificación, esta Tesis se enfocará en los mecanismos debidos al movimiento de vacancias de Oxígeno VO por la aplicación de campos eléctricos (cambio de valencia), como también en aquellos mecanismos originados en cambios de temperatura debido al efecto Joule (termoquímicos), y los debidos a la difusión del electrodo metálico dentro de la matriz aislante (metalización electroquímica). En este punto es interesante enfatizar que todos estos mecanismos tienen en común el movimiento de los átomos constituyentes de la celda de memoria debido a la aplicación de un cierto estímulo eléctrico.

Además de los mecanismos mencionados, existen otras causas posibles que pueden dar origen a la conmutación resistiva: transición metal - aislante [22],

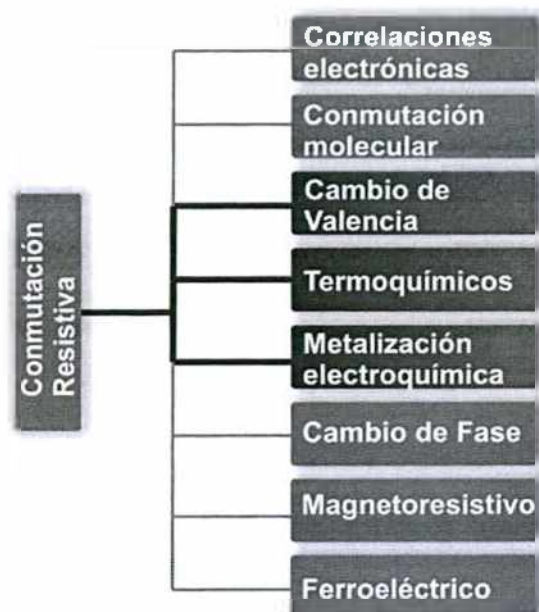


Figura 1.2: Clasificación de los diversos mecanismos de memoria dando origen a la CR de acuerdo al mecanismo básico que la origina. Esta Tesis se enfocará en los mecanismos debidos al movimiento de vacancias de oxígeno VO por la aplicación de campos eléctricos (cambio de valencia), como también en aquellos originados en cambios de temperatura debido al efecto Joule (termoquímicos), y los debidos a la difusión del electrodo metálico (metalización electroquímica). Figura extraída de la Referencia [4].

transición de fase [23], conmutación molecular [24], modificación del *gap* semiconductor [25], etc., tal cómo se esquematiza en la Figura 1.2, aunque no serán de interés en el estudio de esta Tesis.

Migración de defectos

El mecanismo típico responsable de la CR bipolar en óxidos simples y complejos es la migración iónica de vacancias de oxígeno VO en la interfaz óxido - metal debido al campo eléctrico aplicado. Suele atribuirse como origen de la CR en las perovskitas ternarias SrTiO_3 , SrZnO_3 y LaCuO_3 y aún en complejas perovskitas de cuatro y cinco componentes [16,17]. Se cree que controlando la densidad de vacancias en la interfaz del óxido con el metal se modula la resistencia de los dispositivos. De esta forma se pueden lograr dos estados de resistencia diferentes que dan lugar a dos estados de memoria. Es decir, los niveles lógicos se logran a partir de tener diferentes densidades de defectos en la interfaz. A este tipo de conmutación, se la clasifica

como conmutación bipolar, ya que se necesitan ambas polaridades de tensión aplicada de forma de mover los iones desde y hacia la interfaz.

Electroformado

Por otra parte el mecanismo de formación de filamentos conductores suele atribuirse como origen de la CR en las celdas basadas en los óxidos simples como CuO, NiO, MnO, Fe₂O₃ [3]. La formación de filamentos se logra mediante la aplicación de una tensión de inicialización alta que da origen a un campo eléctrico aplicado del mismo orden de magnitud, aunque menor que el campo de ruptura dieléctrica, fenómeno que tiene lugar en un material aislante. Un campo eléctrico aplicado da lugar a pequeños desplazamientos de las cargas ligadas en los átomos del dieléctrico. Si el campo eléctrico al que se ve sometido es muy fuerte, superando un valor crítico E_{br} , las corrientes eléctricas se incrementan rápidamente y los electrones de los átomos son ionizados por el campo eléctrico aplicado, que se acelerarán bajo la acción del campo eléctrico. De este modo, se da lugar a la ruptura dieléctrica del material (ha tenido lugar una descarga eléctrica), con lo que el dieléctrico se puede volver conductor en alguna región. Este campo crítico fija el límite de utilización del material como aislante. La ruptura dieléctrica puede ser reversible, el material recupera su carácter aislante al bajar el campo eléctrico por debajo del umbral E_{br} (modo de ruptura suave) ó irreversible cuando ya no se recupera el carácter aislante (modo de ruptura dura).

Luego de este proceso de inicialización (o electroformado) se puede inducir tanto conmutación bipolar como unipolar (aquella en que se logra la conmutación reversible utilizando la misma polaridad del estímulo). En cada modo de conmutación la evolución del filamento conductor generado durante el electroformado es diferente y se detalla en la respectiva sección. A continuación

se describe más detalladamente la conmutación resistiva bipolar.

1.3

Conmutación resistiva bipolar

En la Figura 1.3 (a) se muestra un gráfico corriente - tensión característico del comportamiento bipolar. Se observan dos estados, uno de resistencia alta HR y otro de resistencia baja LR, marcados en la Figura 1.3(a) con las etiquetas HR y LR respectivamente. En el caso exhibido, si se empieza en el estado HR es necesaria una tensión de 4 V para que el dispositivo conmute a LR. Por otra parte es necesario una tensión opuesta de -4 V para volver al estado HR desde el LR. Es importante notar que tanto la respuesta de la corriente producto del estado LR como del estado HR con la tensión aplicada es no lineal.

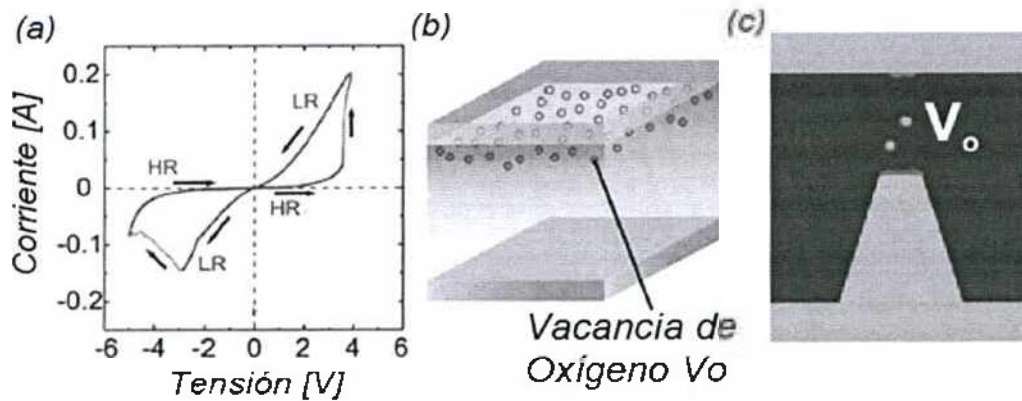


Figura 1.3: (a) Respuesta I-V en el modo de conmutación resistiva bipolar. Mecanismos de movimiento de vacancias de oxígeno VO (b) extendido y (c) localizado en alguna región de la muestra. Figura extraída de la Referencia [3].

La evidencia experimental apunta a que el efecto de la CR bipolar en estructuras metal - óxido - metal MOM tiene lugar en la interfaz entre el electrodo metálico y el óxido, y que está originada por la redistribución de las

vacancias de oxígeno bajo la acción de los campos eléctricos aplicados [3,4,20]. Este movimiento de vacancias aparece tanto en los óxidos simples como en los óxidos complejos. Dependiendo del tipo de óxido, el lugar donde aparece el movimiento de VO puede estar extendido (Figura 1.3(b)) o localizado (Figura 1.3(c)) en alguna región de la muestra.

Barrera Schottky

Los electrodos metálicos y la interfaz con el óxido juegan un rol clave en la aparición del fenómeno de la CR. La aparición o no de la CR están ligados en muchos casos con la formación de una barrera Schottky en la interfaz metal - óxido. Esta barrera se forma al poner en contacto un dado semiconductor con un dado metal. En el caso de los óxidos que actúen como un semiconductor tipo p hay que elegir metales con función trabajo baja, mientras que en el caso de los que actúen tipo n se necesitan metales con función trabajo alta. [4]. Los electrodos metálicos y la interfaz con el óxido juegan un rol clave en la aparición del fenómeno de la CR. La aparición o no de la CR están ligados en muchos casos con la formación de una barrera Schottky en la interfaz metal - óxido. Esta barrera se forma al poner en contacto un dado semiconductor con un dado metal. En el caso de los óxidos que actúen como un semiconductor tipo p hay que elegir metales con función trabajo baja, mientras que en el caso de los que actúen tipo n se necesitan metales con función trabajo alta. [4].

Una barrera Schottky, denominada en honor a Walter H. Schottky, es una barrera de potencial (ver Figura 1.4(a)) formada en una juntura metal - semiconductor que tiene características rectificadoras, adecuadas para su uso como diodo [26]. Las diferencias más grandes entre una barrera Schottky y una juntura p - n son que la tensión de juntura es más baja, y la disminución de la longitud de la zona de agotamiento. No todas las juntas metal -

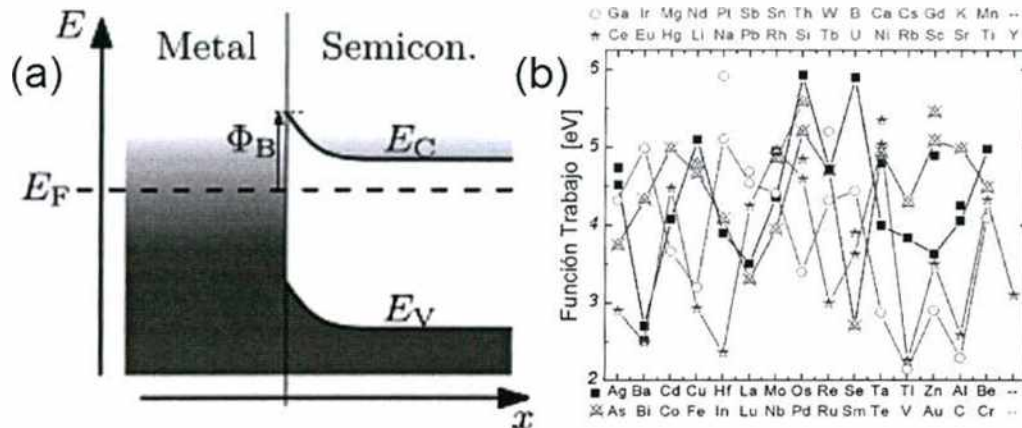


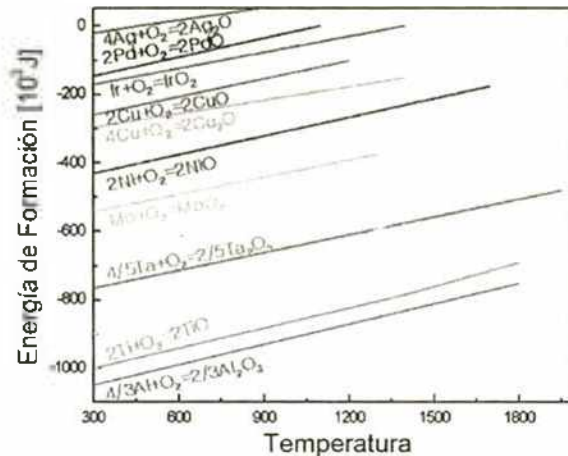
Figura 1.4: (a) Esquema del perfil de energía en una interfaz de un semiconductor tipo n con un metal. Se observa la formación de una barrera debido a la redistribución de los portadores. (b) Función trabajo de diversos metales al estar en contacto con vacío. Figura extraída de la Referencia [27].

semiconductor forman barreras Schottky. Una juntura metal-semiconductor que no rectifica se llama un contacto óhmico. Las propiedades de rectificación dependen de la función de trabajo del metal, el *gap* del semiconductor, el tipo y la concentración de dopantes en el semiconductor. En la Figura 1.4 (b) se muestra la función trabajo de diversos metales al estar en contacto con el vacío.

Energía de oxidación

En la Figura 1.5 se muestra el diagrama de Ellingham de la energía libre como función de la temperatura para la formación del óxido de varios metales. Un diagrama de Ellingham muestra la dependencia de la estabilidad de los compuestos con la temperatura [27]. Este análisis se utiliza generalmente para evaluar la facilidad de la reducción de los óxidos metálicos y sulfuros. Estos diagramas surgen de la termodinámica, y omití la cinética de la reacción. Así,

Figura 1.5: (a) Diagrama de Ellingham de la energía libre como función de la temperatura para la formación del óxido de varios metales. Figura extraída de la Referencia [27].



aunque los procesos de oxidación o reducción sean favorables energéticamente por el diagrama de Ellingham, todavía pueden tener un tiempo de respuesta lento. En diversos trabajos [28, 29] se atribuye el comportamiento de la CR bipolar a la formación de una capa interfacial del óxido del metal del electrodo.

Memristor

Basado en el comportamiento bipolar de la conmutación resistiva, en el año 2008 la empresa Hewlett Packard presentó un dispositivo denominado Memristor (contracción de memoria y resistor) [30]. El dispositivo presentado consistió en una juntura de TiO_2 con electrodos de Pt de área de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ que presenta CR bipolar. Se trata de un dispositivo capaz de variar su resistencia eléctrica en base a la magnitud y polaridad de la tensión aplicada, tal como se deduce de la definición de un memristor. Además, puede retener su estado de resistencia aún estando sin alimentación. Cuando se lo combina con transistores, los memristores pueden usarse para crear circuitos nuevos y singulares que funcionan exactamente igual que otros circuitos más antiguos con muchos más transistores. Los nuevos circuitos son más pequeños, más

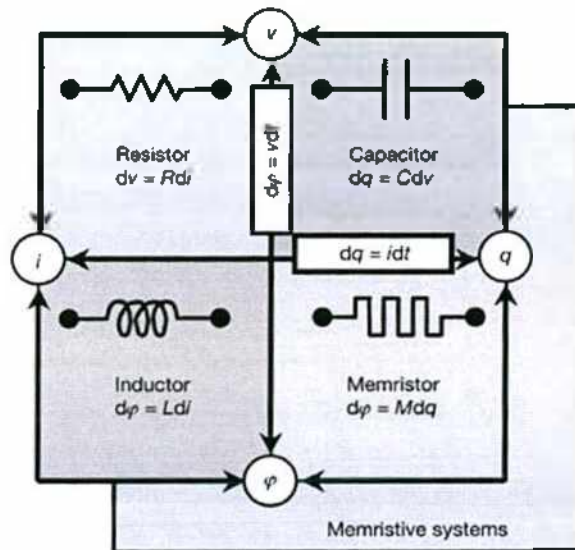


Figura 1.6: Esquema de los componentes pasivos reflejando la simetría de la cual aparece el Memristor (contracción de memoria y resistor). Se muestran las relaciones entre las 4 variables fundamentales de cualquier circuito electrónico: carga, corriente, tensión y flujo. Figura extraída de la Referencia [30].

rápidos y consumen mucha menos energía. El concepto de Memristor apareció por primera vez en un artículo teórico publicado en 1971 por el profesor León Chua [31].

En la Figura 1.6 se pueden observar los 3 componentes pasivos usuales: resistencia, capacitor e inductancia. También se observan las 4 variables fundamentales de cualquier circuito electrónico: carga, corriente, tensión y flujo. Si se relaciona a estos 3 componentes pasivos por las definiciones de voltaje y de corriente y se usan las definiciones de los valores de resistencia, capacidad e inductancia, es fácil notar la falta de un elemento que vincule la carga y el flujo. El Memristor parece ser ese elemento pasivo faltante. De acuerdo a su definición ($V=M(t)I$, siendo V la tensión aplicada, I la corriente que circula en el dispositivo y $M(t)$ la memristencia), el Memristor es un resistor que depende de la historia previa, es decir una resistencia con memoria.

1.4

Conmutación resistiva unipolar

El comportamiento de la conmutación resistiva unipolar se asemeja al de un fusible, por la formación y ruptura de un filamento conductor que cortocircuita los electrodos. La conmutación unipolar generalmente aparece en todos los óxidos binarios, aunque también existen reportes en SrTiO_3 [32]. Al aplicar un campo eléctrico cercano al del ruptura dieléctrica, se genera un camino percolativo de tamaño nanométrico [33]. Este camino percolativo puede ser considerado como un fusible, al cual si se le aplica una determinada cantidad de potencia, se produce un aumento de temperatura que hace desaparecer una parte o todo el filamento.

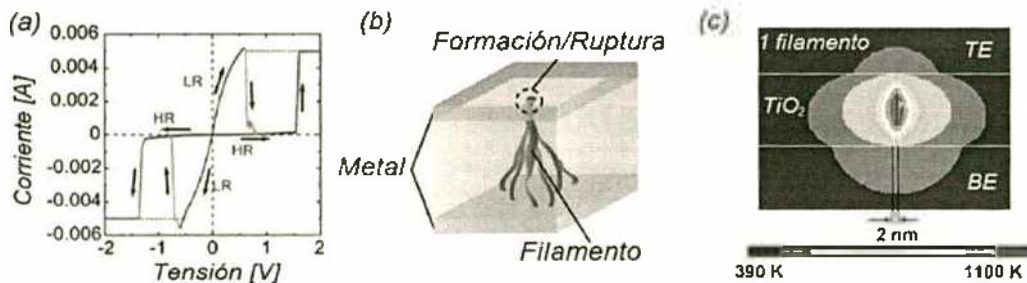


Figura 1.7: (a) Respuesta corriente tensión en modo unipolar. (b) Esquema del filamento conductor y zona de ruptura. (c) Cálculo de elementos finitos donde se puede ver un incremento de temperatura hasta 900 K, el cual rompe el filamento conductor. Figuras extraídas de las Referencias [3,37].

En la Figura 1.7 (a) se muestra un gráfico corriente - tensión característico del comportamiento unipolar. Se observan dos estados, uno de resistencia alta HR y otro de resistencia baja LR. Las tensiones umbrales de set (transición desde el estado HR al LR) y reset (transición desde el estado LR al HR) pueden ser logradas con la misma polaridad de tensión aplicada. Es notable que la

tensión de set siempre es mayor que la tensión de reset. En el caso contrario podría suceder que luego del reset se produzca un set automáticamente, conduciendo a inestabilidades no deseadas.

En la Figura 1.7 (b) se muestra un esquema del filamento conductor que origina el fenómeno de la conmutación resistiva unipolar. Dependiendo del sistema en estudio, el filamento conductor puede tener forma cilíndrica, o cónica [34], cambiando la región donde este filamento es más delgado, y por lo tanto la zona donde va a romperse debido al incremento de temperatura. Varios reportes muestran cálculos de elementos finitos [35–37] para estimar la distribución de temperatura en las junturas MOM. En dichos cálculos se observa que para filamentos cilíndricos la ruptura del camino percolativo sucede en el medio del material, tal cómo se puede ver en la Figura 1.7(c).

1.5

Objetivos y organización de la Tesis

En este trabajo se estudiará la conmutación resistiva debida al movimiento de defectos en diversos óxidos, y a la formación - ruptura de filamentos conductores. Para ello, se utilizarán muestras de óxidos de manganeso con valencia mixta del tipo perovskita (manganitas) y en el óxido binario TiO_2 . Se intentará entender los mecanismos que originan el efecto de memoria. Se explorará la posibilidad de una reducción de la corriente de escritura y de ese modo una disminución del consumo de energía, la investigación de múltiples estados en el mismo bit de memoria y su escalabilidad en tamaño de una celda de memoria.

Se caracterizará experimentalmente el efecto de memoria que presentan distintas interfaces óxido - metal. También se realizará una descripción fenomenológica utilizando modelos semi-empíricos para explicar la migración de

defectos en el óxido y así reproducir los resultados experimentales encontrados. Por último, se contrastarán los experimentos con un modelo fenomenológico de migración de vacancias de oxígeno [38].

Debido a la diferencia de comportamiento entre la manganita utilizada y el TiO_2 , se dividirá la Tesis en dos partes, cada una de ellas correspondiente a uno de los dos materiales. La Tesis estará organizada como se detalla a continuación.

El Capítulo 1 ofrece una visión general de diversos aspectos de la conmutación resistiva, celdas resistivas y los materiales típicos utilizados. Se desarrolló una breve descripción de los modos de conmutación y su origen físico.

La parte I se dedica al estudio de la conmutación resistiva en una pastilla cerámica de $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ policristalina. En el Capítulo 2 se ofrece una introducción a las manganitas magnetoresistentes [17] y una visión general sobre los aspectos experimentales y teóricos de la conmutación resistiva en este compuesto. Estos materiales se utilizan como electrolitos sólidos en electroquímica y celdas de combustibles [39]. Se muestran mediciones de la respuesta corriente - tensión ($I - V$) y de la resistencia remanente y se explica en detalle el mecanismo de memoria.

En el Capítulo 3 se desarrollan las hipótesis básicas del modelo de migración de vacancias de oxígeno que se usará durante toda la Tesis. Se muestran algunos resultados y predicciones y la comparación con los experimentos.

En el Capítulo 4 se presentan resultados con potencial uso tecnológico como la disminución del umbral necesario para la conmutación, diferentes procesos de inicialización, durabilidad de la memoria y mejoras en la relación entre los valores de resistencia de los estados HR y LR. Todos estos resultados serán mostrados experimentalmente y contrastados con los obtenidos de simulaciones numéricas a partir del modelo de migración de vacancias de

oxígeno [38].

En el Capítulo 5 se esquematizan las conclusiones parciales sobre la manganita estudiada, cerrando de esta forma la primer parte de la Tesis.

En la segunda parte de la Tesis se estudia una celda de memoria basada en TiO_2 , cuya CR está asociada a la formación y ruptura de filamentos conductores. En el Capítulo 6 se explican los mecanismos básicos de la formación de los filamentos conductores. Se dan detalles de los diversos materiales y se explicitan los parámetros más importantes. En este Capítulo se muestran mediciones de TiO_2 en forma de película delgada depositada por *dip coating* con contactos metálicos milimétricos.

En el Capítulo 7 se da una introducción a los procesos de micro-fabricación para la miniaturización de los dispositivos, como también una visión general de las técnicas de análisis utilizadas para películas delgadas. También se describe la caracterización eléctrica para probar la funcionalidad de las celdas de memoria.

Los resultados de las mediciones sobre las junturas micro - fabricadas se presentan y discuten en el Capítulo 8. Se muestran los resultados obtenidos de las junturas con electrodos de Al, Au y Cu. El mecanismo de conmutación propuesto en las celdas resistivas, es decir, la formación de filamentos metálicos y su disolución, está apoyada por los resultados de la caracterización eléctrica y de imagen SEM y topográfica. También se re - adapta el modelo desarrollado en el Capítulo 3 para aplicarlo al sistema $\text{Al}/\text{TiO}_2/\text{Au}$.

En el Capítulo 9 se exponen las conclusiones asociadas al estudio de los dispositivos de memoria basados en TiO_2 .

En el Capítulo 10 se detallan las conclusiones generales de este trabajo. Se mencionan los contratiempos al estudiar dispositivos que exhiben CR y se da una perspectiva en las líneas futuras que merecen ser investigadas según

el autor de este manuscrito.

En el Apéndice se describe un proyecto para caracterizar el funcionamiento de las juntas de TiO_2 dentro de un satélite en una órbita terrestre a 650 km de altura. Se detallan el diseño, la construcción y la caracterización del sistema hardware, software y memoria basada en juntas $\text{Al/TiO}_2/\text{Au}$ de una forma integrada. El proyecto descrito en el Apéndice representa un salto importante desde el estado de arte en los dispositivos CR a la implementación de un prototipo para pruebas en condiciones aeroespaciales.

Parte I

Conmutación resistiva en
 $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$

"What we observe is not nature itself, but nature exposed to our method of questioning."

Werner Heisenberg

2

Fenomenología experimental

Se presenta el compuesto estudiado ($\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$) en la primera parte de la Tesis, y el mecanismo físico que da origen a la conmutación resistiva CR en este tipo de compuestos. En particular, se expone una breve introducción a las manganitas, se describe cómo se produce el transporte eléctrico a través de las cadenas Mn-O-Mn y se detalla su diagrama de fases.

Se reportan los detalles experimentales de las mediciones eléctricas para medir resistencias de interfaces, se discute cómo obtener la CR y se explican los resultados básicos de la caracterización de las propiedades de memoria. Por último, se describe la imagen microscópica de la conmutación.

Manganitas

Un óxido es un compuesto que contiene uno o varios átomos de oxígeno (el cual presenta un estado de oxidación -2), y otros elementos. Los metales de transición adquieren diversos estados de oxidación en sus compuestos mediante la pérdida de uno o más electrones. En el caso de mezclar oxígeno con un único metal se tiene el óxido de ese metal. Si ahora se mezclan dos tipos de metal con oxígeno se puede tener un óxido compuesto.

Los compuestos de valencia mixta contienen uno o más iones metálicos en diferentes estados de oxidación y proporcionan un sistema interesante para estudiar los procesos de transferencia de electrones intermetal a través del análisis de su transferencia de carga [40,41]. Los óxidos mixtos existen en la naturaleza en algunos minerales como la espinela MgAl_2O_4 , la perovskita CaTiO_3 o la magnetita Fe_3O_4 . En el último caso, los átomos de hierro son diferentes, unos están en estado de oxidación +2, y otros en -3. En el laboratorio, los óxidos mixtos se consiguen por fusión a altas temperaturas de los óxidos correspondientes.

Las manganitas son óxidos mixtos con Mn dentro de la composición, cuya fórmula general es $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$, donde A es un lantánido y A' una tierra alcalina divalente (por ejemplo Ca, Ba, Sr). La estructura cristalina de estos compuestos usualmente es del tipo perovskita, tal cómo se muestra en la Figura 2.1(a). Estos compuestos pueden considerarse como una solución sólida entre los compuestos de dopaje extremo, como por ejemplo LaMnO_3 y CaMnO_3 cuyos estados de valencia son $\text{La}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}_3^{-2}$ y $\text{Ca}^{+2}\text{Mn}^{+4}\text{O}_3^{-2}$ respectivamente. A modo de ejemplo, se presenta el diagrama de fases de la mezcla de los dos últimos compuestos en la Figura 2.1(b).

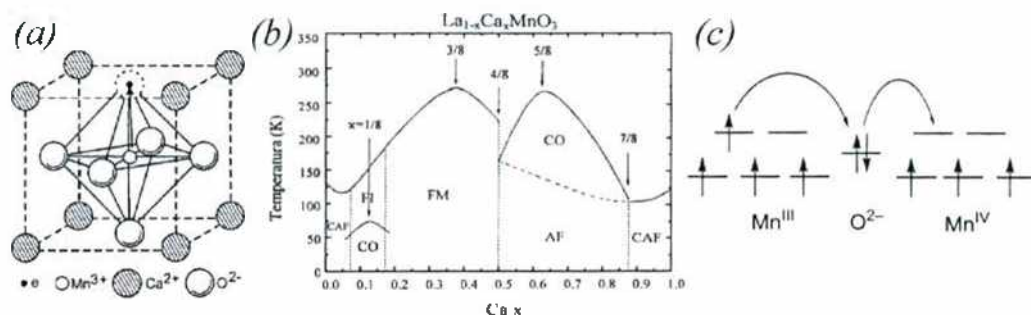


Figura 2.1: (a) Celda unidad típica de una estructura Perovskita de un compuesto de valencia mixta. (b) Diagrama de fases de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. (c) Mecanismo de doble intercambio en cadenas Mn-O-Mn.

La totalidad del Mn se encuentra con valencia $+3$ en $\text{La}^{+3}\text{Mn}^{+3}\text{O}_3^{-2}$, y si se sustituye una fracción de La^{+3} por Ca^{+2} , una parte del Mn tendrá valencia $+4$. Este reemplazo catiónico lleva al material a un sistema de valencia mixta del tipo $(\text{La}_{1-x}^{+3}\text{Ca}_x^{+2})(\text{Mn}_{1-x}^{+3}\text{Mn}_x^{+4})\text{O}_3^{+2}$ en donde la cantidad de Mn^{+3} y Mn^{+4} dependerá de la cantidad de La que haya sido sustituida por Ca. Las configuraciones electrónicas del Mn^{+3} y el Mn^{+4} son $3d^4$ y $3d^3$ respectivamente, esto quiere decir que el Mn^{+3} posee un electrón de más respecto del Mn^{+4} , y es el responsable del transporte eléctrico en manganitas, tal cómo se esquematiza en la Figura 2.1(c). El mecanismo de doble intercambio establece que este electrón del Mn^{+3} puede pasar al estado respectivo en el ión Mn contiguo, en caso de que: (i) dicho estado se encuentre vacío (Mn^{+4}), (ii) haya un oxígeno cuyos orbitales permitan el solapamiento de los orbitales de los Mn y (iii) haya alineamiento ferromagnético con los electrones del Mn contiguo. En consecuencia, el oxígeno en la cadena Mn - O - Mn a través del mecanismo de doble intercambio permite a los electrones pasar de un Mn al otro. Si el material tiene una cierta cantidad de vacancias de oxígeno VO (ya sea por las condiciones de crecimiento o introducidas posteriormente), las cadenas

sin el átomo de oxígeno entre los manganesos no van a permitir el flujo de electrones, degradando las propiedades eléctricas del material. Este efecto será uno de los ingredientes principales en el modelo que se presentará en el Capítulo 3.

El cambio de resistencia por la aplicación de pulsos eléctricos en una celda compuesta por una película delgada de la manganita $\text{Pr}_{0.3}\text{CaMnO}_3$ sobre una película delgada conductora de Pt fue reportado por primera vez por Liu y col. [42], en un estudio realizado a temperatura ambiente y bajo campo magnético aplicado nulo.

En esta primera parte de la Tesis, se estudia una celda de memoria en base al compuesto $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO), el cual presenta características similares al $\text{Pr}_{0.3}\text{CaMnO}_3$. Sin embargo, como el radio iónico del La y el Pr son diferentes, aparece un fenómeno conocido como “Separación Intrínseca de Fases” [43], donde en el mismo material coexisten una fase ferromagnética conductora y una antiferromagnética aislante. En estudios previos [43] se encontró que la manganita con La y Pr estabiliza dicho fenómeno por debajo de 100 K. En la misma composición se inician los estudios de la CR en nuestro laboratorio [44] y es la que se continua utilizando en esta Tesis.

Los resultados experimentales que se mostrarán a lo largo de este Capítulo se realizaron a temperatura ambiente. Según el diagrama de fases de la Figura 2.1(b), se observa que el LPCMO tiene muchas fases (ferromagnéticas, de orden de carga, anti - ferromagnéticas y otras) [43] por debajo de temperatura ambiente, por lo que se centrará a esta temperatura nuestro estudio relacionado con los mecanismos de la CR, dejando de lado la inter-relación entre la CR y las otras fases. El $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ utilizado a temperatura ambiente se comporta como un semiconductor tipo p [43].

En la Figura 2.2(a) se esquematiza la dependencia temporal del estímulo

aplicado (I o V , proceso de escritura) y (b) la resistencia remanente de una manganita con electrodos de Ag que obtuvimos por medio de la aplicación de una corriente de polarización pequeña para no afectar el estado alcanzado luego de aplicar el pulso (proceso de lectura). Comenzando en un dado valor de resistencia de $100\ \Omega$, al aplicar un pulso de polaridad negativa, la resistencia conmuta a $20\ \Omega$. Luego de este pulso la resistencia permanece constante, “recordando” el valor de $20\ \Omega$.

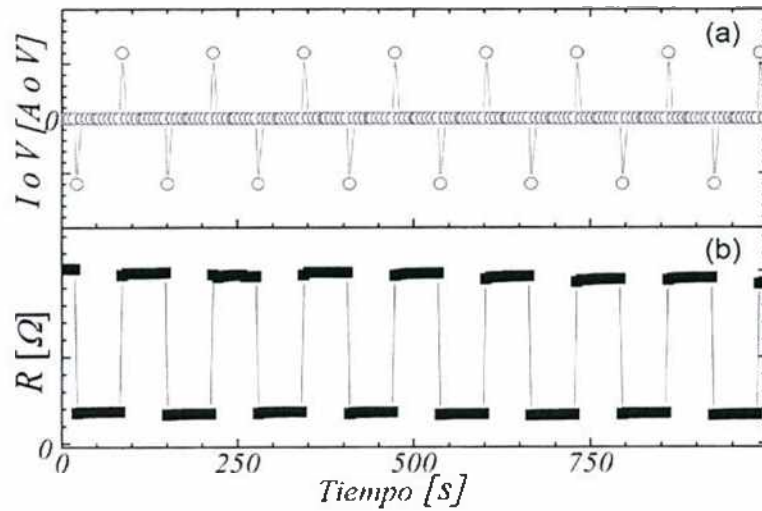


Figura 2.2: (a) Dependencia temporal del estímulo aplicado (I o V) y la resistencia remanente que obtuvimos en una muestra LPCMO/Ag. (b) Al aplicar pulsos eléctricos (sean de I o V) con polaridades opuestas la resistencia remanente de la muestra cambia entre dos estados bien definidos.

En la escala de tiempo descripta no hay procesos de relajación, es decir, la muestra permanece en un estado de resistencia baja, que se mantiene si se desconecta cualquier fuente de alimentación eléctrica. Si se aplica un pulso de la polaridad opuesta al anterior, la resistencia vuelve a su estado inicial de $100\ \Omega$, es decir, la muestra alcanza un estado de resistencia alta. La CR puede ser repetida varias veces sin que se observe una alteración significativa en

los valores de resistencia HR y LR. Tal procedimiento es el que comúnmente se hace en las memorias comerciales para escribir y borrar los datos. En la próxima Sección se describirá en detalle la caracterización eléctrica.

2.2

Mediciones eléctricas.

La resistencia de una muestra policristalina de $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO) se midió por medio de una configuración multi - terminal. En la referencia [45] se presentan detalles de la fabricación y caracterización magnética. En la Figura 2.3(a) se presenta un esquema de la disposición de los contactos metálicos en la muestra, los cuales eran de pintura de plata Ag, y fueron hechos “a mano”, con un área de 0.018 cm^2 cada uno.

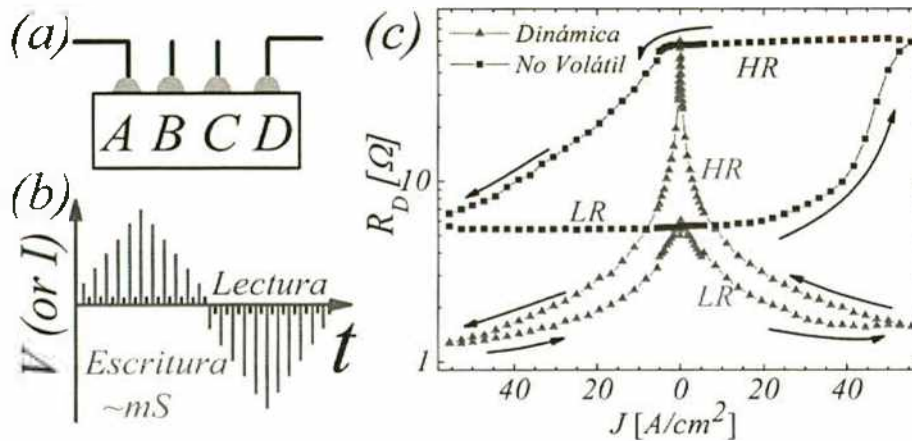


Figura 2.3: (a) Esquema de la configuración multi-terminal de forma de medir la resistencia de los contactos A y D. (b) Dependencia temporal de los pulsos para medir las resistencia dinámica (escritura) y remanente (lectura). (c) Resistencia remanente y dinámica en función de la amplitud J de los pulsos aplicados para un contacto Ag/LPCMO.

La forma usual de caracterizar eléctricamente cualquier tipo de material es

inyectando una corriente conocida por los terminales AD mientras que se mide la caída de tensión en los terminales BC (V_{BC}). Este método es denominado de cuatro puntas. Con este método se eliminan los potenciales termoeléctricos (efecto de termocupla), resistencia de los cables y contactos, etc. y permite medir la resistividad propia del material en estudio.

En la medición del cambio de resistencia por pulsos eléctricos es fundamental medir **la resistencia de contacto y/o de la interfaz**. Para tal fin, se midió la caída de potencial entre los terminales CD (V_{CD}) y AB (V_{AB}). A través de un análisis de las resistencias involucradas en la medición se puede notar que los valores de V_{CD} y V_{AB} están relacionadas con la caída de tensión en los contactos D y A.

La corriente se aplicó mediante una fuente - multímetro Keithley 2400 - por los terminales AD mientras que se miden las caídas de potencial producidas entre los terminales AB (V_{AB}), BC (V_{BC}) y CD (V_{CD}) con el mismo instrumento. Una corriente positiva es definida como corriente entrando al contacto A y saliendo del contacto D. Las caídas de potencial en los respectivos terminales fueron detectadas en dos tiempos diferentes, mientras que se pulsaba (proporcional a la resistencia dinámica) y un cierto tiempo después de realizado el pulsado (proporcional a la resistencia remanente). Este protocolo se esquematiza en la Figura 2.3(b).

A continuación se describe un experimento donde se obtuvieron simultáneamente las tensiones V_{AB} , V_{BC} y V_{CD} . Los valores de tensión medidos entre los terminales AB y CD fueron al menos 3 órdenes de magnitud mayores que V_{BC} . Las tensiones V_{AB} y V_{CD} son la suma de la tensión en la respectiva interfaz más la tensión correspondiente al *bulk* del material. Ya que las tensiones en el *bulk* son muchos más chicas que las interfaces, se puede despreciar la resistencia intrínseca del material con respecto a la resistencia de cada una de

las dos interfaces. Por lo tanto, de aquí en adelante, referirse a la tensión V_{AB} o V_{CD} es lo mismo que referirse a las tensiones del contacto A o del contacto D, respectivamente. Es por ello, que comúnmente se nombrará la resistencia del contacto A o del contacto D.

Además, la resistencia del material, o sea la tensión entre los terminales B y C (V_{BC}), no fue afectada por el pulsado eléctrico, manteniéndose en un valor constante de $80\text{ m}\Omega$ durante todas las mediciones realizadas. Es decir, el efecto de la CR está originado en las interfaces metal-óxido y no en el óxido. Ésto descarta la posibilidad de que el fenómeno de la conmutación sea por un cambio de fase del óxido.

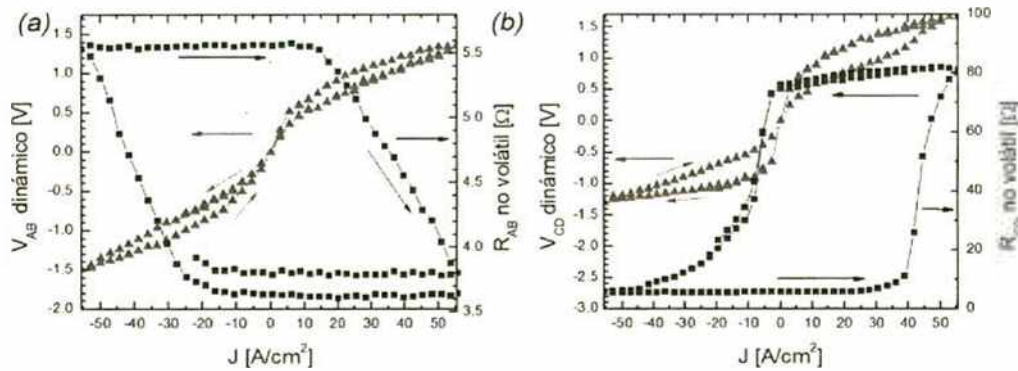


Figura 2.4: (a) Respuesta I-V y HSL del contacto A (b) y del contacto D esquematizados en la Figura 2.3 (a). Notar que la resistencia del contacto D es 10 veces más grande que la correspondiente al contacto A. El contacto A presenta una relación HR/LR ≈ 1.6 mientras que el contacto D tiene una relación HR/LR ≈ 10 .

En la Figura 2.3(b) se presentan los resultados de un experimento típico de conmutación resistiva. Se comienza con un pulso negativo de -1 A (que corresponde a una amplitud de densidad de corriente $J_{max} = 55\text{ A/cm}^2$) y con pasos de 50 mA (2.75 A/cm^2), se incrementaba la amplitud del pulso de corriente hasta +1 A ($+55\text{ A/cm}^2$). De forma similar, se disminuye la

amplitud de los pulsos hasta volver a -1 A (ver Figura 2.3.b)). La tensión medida durante el pulsado, o sea la tensión instantánea, se grafica en función de la amplitud de corriente del pulsado, resultando una curva $V - J$ (valores dinámicos). Por otra parte, al graficar el valor de la resistencia remanente (resistencia luego del pulsado) en función de la amplitud de corriente del pulso se obtiene una curva denominada ciclo de histéresis resistivo (HSL, por sus siglas en inglés).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.3(c) en donde para uno de los contactos se puede ver la resistencia dinámica y la resistencia remanente (no volátil). Tanto la resistencia dinámica como la remanente presentan histéresis y dos estados de resistencia para $J \rightarrow 0$, resistencia alta HR y baja LR. Estos dos estados son los que en una eventual aplicación se codifican como "0" y "1" binarios.

En la Figura 2.4 se muestran los resultados de la respuesta $J - V$ y HSL para el contacto A (Figura 2.4 (a)) y para el contacto D (Figura 2.4 (b)). Notar que tanto la resistencia dinámica como la remanente del contacto D es 10 veces más grande que aquella del contacto A. Esto resulta en que la histéresis del contacto D es mayor que la del contacto A, siendo la relación $HR/LR \approx 1.6$ para el contacto A y para el contacto D, $HR/LR \approx 10$.

Vinculado a esto, es necesario hacer una aclaración: la muestra luego de fabricada, tiene valores de resistencia en los contactos A y D similares, dado que los contactos fueron hechos de forma analógica y poseen la misma área. Luego de aplicar varios ciclos de tensión o corriente se observa que uno de los contactos (en este caso el D) predomina el valor de la resistencia sobre el otro contacto. A este efecto en la resistencia de las interfaces se lo denominará configuración de electrodos asimétrica.

Por otra parte, el sentido de circulación de las curvas es en sentido horario

para el contacto A mientras en sentido antihorario para el contacto D. Ésto conlleva que mientras que el contacto A está en resistencia alta, el contacto D está en resistencia baja, y a la inversa. Este fenómeno ya había sido predicho por el grupo antes del comienzo de esta Tesis, en mediciones simples pulsadas y se lo denominó “Complementariedad”. Por último, este fenómeno de complementariedad produce que las tensiones umbrales del proceso de set (transición del estado HR al LR) y del reset (transición del estado LR al HR) tengan polaridades opuestas para cada uno de los contactos.

Degradación - acumulación

Como se observa en la Figura 2.4 (a), luego de un ciclo de tensión aplicada la resistencia no vuelve al estado inicial, sino que se observa una variación en su valor. Para estudiar en forma sistemática este efecto, se pulsó con pulsos de polaridad opuestos de ± 3 V durante 800 ciclos. Luego de cada pulso se midió la resistencia remanente en el contacto D. Las mediciones obtenidas se muestran en la Figura 2.5 (a).

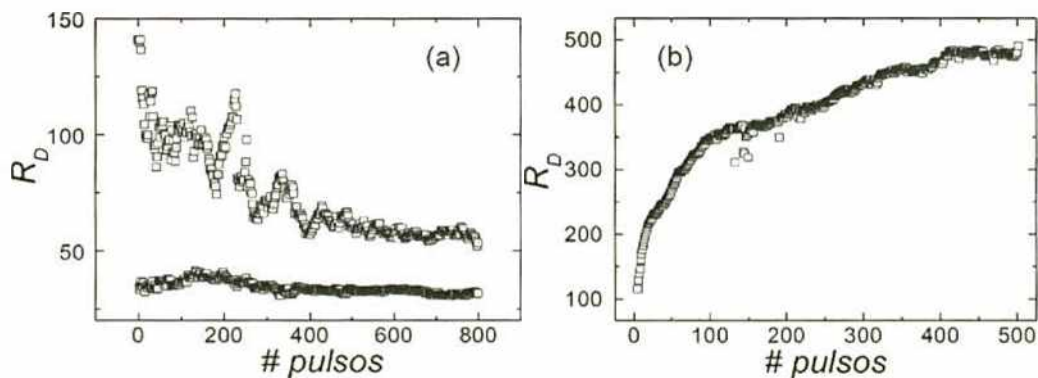


Figura 2.5: (a) Degradación de la amplitud de conmutación resistiva HR/LR al pulsar con pulsos de ± 3 V en contactos LPCMO/Ag. (b) Acumulación de pulsos de $+3$ V, el cual produce un aumento continuo en el valor de la resistencia.

Al principio del protocolo de pulsado, la resistencia conmutaba entre $30\ \Omega$ y $150\ \Omega$. Al aplicar más pulsos se observa que la diferencia entre los dos valores de resistencia va disminuyendo. Luego de los 800 ciclos prefijados, el contacto D conmuta entre $30\ \Omega$ y $50\ \Omega$. El estado LR es estable con el número de pulsos mientras el HR varía, y es el responsable de la disminución de la amplitud de la conmutación resistiva.

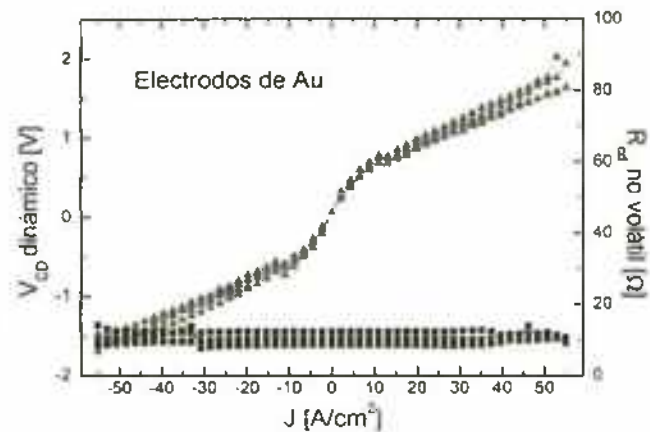
Este efecto, conocido como “degradación” en los valores de resistencia, no es deseado en una aplicación, ya que luego de varios ciclos de escritura/borrado se podrían confundir los estados de memoria. En el Capítulo 3 se describirá el origen de este efecto y en el Capítulo 4 se presentarán dos estrategias para evitarlo: pulsado de tensión asimétrico y acumulación de la cantidad de pulsos.

La acumulación de pulsos consiste en aplicar varios pulsos de la misma polaridad produciendo un cambio de la resistencia en la misma dirección. Por ejemplo, si en el contacto D aplicamos pulsos positivos de 3 V vemos que la resistencia aumenta monótonamente. El resultado de este experimento se muestra en la Figura 2.5 (b). En ese caso se aplicaron 500 pulsos y se observó que la resistencia aumentó desde $100\ \Omega$ hasta $500\ \Omega$. El pulsado asimétrico es un protocolo de pulsado donde se aplican pulsos de polaridad opuesta con diferente amplitud.

Interfaces LPCMO/Au

Todos los resultados mostrados hasta ahora fueron obtenidos en interfaces LPCMO/Ag. Para estudiar la influencia de los electrodos en la CR, se depositaron electrodos metálicos de Au de 1 nm de área por sputtering con una máscara oscura sobre una pastilla policristalina de LPCMO. El esquema de medición fue el mismo que para las interfaces LPCMO/Ag.

Figura 2.6: Respuesta dinámica y remanente de un contacto Au/LPCMO. No se observa conmutación resistiva debido a la ausencia de histéresis.



Se aplicaron pulsos de corriente entre valores de J de $\pm J_{max}=55 \text{ A/cm}^2$ de una duración de 10 ms de forma de medir la respuesta $J - V$, tal como se observa en la Figura 2.6. También se midió la respuesta HSL de los contactos. Se muestran los resultados para el contacto D en la Figura 2.6 (el contacto A presenta un comportamiento similar). No se observó ninguna histéresis que indique algún cambio de resistencia. La ausencia de histéresis también se observa en la respuesta HSL, donde la resistencia se mantiene en un valor constante de 13Ω . En la Introducción se describió que un requisito necesario para la CR bipolar pareciera ser la formación de una barrera Schottky en alguna de las interfaces. En este caso como el LPCMO a temperatura ambiente actúa como un semiconductor tipo p, el Au forma un contacto óhmico con el LPCMO (ver Capítulo 1). Se especula que debido al contacto óhmico no hay evidencia de CR.

Eligiendo el material del electrodo metálico, se pueden obtener interfaces que conmuten y otras que no conmuten. Este hecho se explorará en los Capítulos 7 y 8, en virtud de que al realizar dispositivos miniaturizados, será importante tener la mayor amplitud de conmutación, por lo que será de utilidad tener una sola interfaz activa.

2.3

Movimiento de vacancias de oxígeno

Las características de la respuesta eléctrica de la CR bipolar pueden ser entendidas cualitativamente en términos del movimiento de vacancias de oxígeno en las cercanías de la interfaz óxido metal y el *bulk* del óxido. La región de la interfaz es una zona de alto valor de resistividad mientras que la región del *bulk* una zona de bajo valor de resistividad. Tal esquema se muestra en la Figura 2.7 (b).

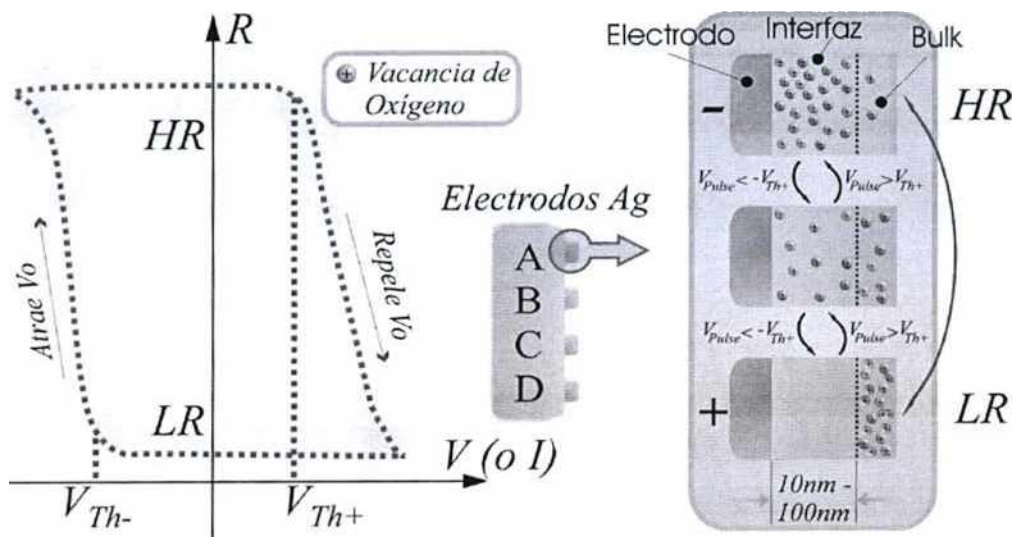


Figura 2.7: (a) Respuesta HSL donde se observan los dos estados de resistencia HR y LR. (b) Esquema del movimiento de vacancias entre la interfaz y el *bulk* del óxido.

Debido a las condiciones de crecimiento en una atmósfera con poco contenido de oxígeno, la manganita estudiada tiene una densidad de VO considerable. Se especula que cuando un pulso positivo por encima del umbral para el desanclaje de VO se aplica al contacto A, las vacancias de oxígeno (iones positivos) son expulsadas de la proximidad del electrodo A dejando la re-

gión de la interfaz metal - óxido con un contenido de oxígeno considerable (capa de agotamiento) que posee un valor alto de resistividad comparado con la resistividad del *bulk*. Esto mejora la conducción eléctrica a través de las cadenas Mn-O-Mn. Por lo tanto, al aplicar un estímulo positivo al contacto A, se tiende a disminuir su resistencia, llevándola hasta el estado LR. Al disminuir la amplitud del estímulo desde el valor máximo alcanzado del estímulo (estado LR), el estado LR permanece constante. No se inyectan más defectos a la interfaz, ya que probablemente la cantidad de oxígenos en la interfaz es cercana a la máxima. Después que la polaridad del estímulo cambia, se inicia un relleno suave y gradual de las vacancias ya que éstas se ven atraídas hacia el contacto A por la polaridad negativa. Los oxígenos móviles son removidos de la interfaz, produciendo un proceso de conmutación opuesto al anterior. A la inversa: empezando por el electrodo A completo de vacancias de oxígeno, cuando los pulsos negativos disminuyen su amplitud, no se observa cambio neto hasta que se alcanza el umbral de campo eléctrico para desanclaje de los defectos. Esta imagen apoya la respuesta dinámica (J-V), así como los datos remanentes (HSL). Por lo tanto, la conmutación resistiva puede entenderse como debida al movimiento de vacancias entre la zona del *bulk* de la manganita y la interfaz metálica, tal como se esquematiza en la Figura 2.7 (b).

Como se verá en el Capítulo 4, este tipo de fenómeno que puede llevar a un dispositivo de memoria no volátil, no es solamente binario, sino que cada uno de los estados alcanzados es un estado no volátil. En consecuencia, se podría disponer de una memoria multi-nivel codificada en la densidad de vacancias que hay en la interfaz metal-óxido, llegando incluso a una memoria analógica. Por otro lado, se puede tener un dispositivo de 3 terminales también, donde cada dispositivo (en el caso binario) va a dar 2 bits, es decir 4 estados posibles

de memoria diferente. En el próximo Capítulo se verá cómo modelar este fenómeno basado en el movimiento de vacancias de oxígeno descrito en esta Sección.

"Prediction is very difficult, especially if it's about the future."

Niels Bohr

3

Modelado del movimiento de vacancias de oxígeno

En el Capítulo 2 se adelantó que la conmutación resistiva bipolar en óxidos compuestos parece estar asociada al movimiento de vacancias de oxígeno (entre un entorno del bulk y las interfaces óxido metal). En este Capítulo se presentará un modelo fenomenológico que describe la migración de VO por campos eléctricos internos en torno a la interfaz. Se describirán las hipótesis relevantes y las predicciones, que se contrastarán con los experimentos en el Capítulo 4.

Hipótesis

En esta Sección se presentan los principales aspectos del modelo VEOV desarrollado por M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez y R. Weth [47] para la descripción del cambio bipolar de resistencia por pulsos eléctricos, que es observado generalmente en óxidos complejos, como las manganitas y los cupratos.

El aspecto clave del modelo VEOV es el efecto que genera la aplicación del campo eléctrico en el movimiento de las vacancias de oxígeno (VO) en un entorno de las interfaces de un metal con un óxido complejo de un metal de transición. En las interfaces se desarrollan fuertes campos eléctricos, ya que son regiones con un valor alto de resistividad y generalmente se forman barreras Schottky.

El modelo VEOV considera una red unidimensional de N dominios dentro de una matriz aislante, donde cada uno de los dominios tiene una cierta densidad de vacancias δ_i , tal como se esquematiza en la Figura 3.1 (b). De forma de moverse entre dominios las VO tendrán que superar una cierta barrera de energía, de forma similar a la imagen presentada en la Figura 3.1 (a). Si se considera una cierta VO en un material, para mover su posición de un sitio a otro, la VO tiene que interactuar con los restantes átomos y defectos del material. En la Figura 3.1 (a), se esquematiza el perfil de energía unidimensional que una cierta VO tendría que atravesar para moverse de un sitio a otro en función de la posición x , para dos valores diferentes de campo eléctrico externo aplicado: $E=0$ y $E=\Delta V/2a$, con ΔV la tensión aplicada entre los dos electrodos y a el parámetro de red. La altura de la barrera es V_0 . Si se aplica un campo eléctrico de valor $E=\Delta V/2a$, el potencial creado por éste

genera una contribución lineal a la energía, por lo que V_0 se ve disminuida en un factor $q E a/2$, siendo q la carga de la vacancia y E el campo eléctrico aplicado. El modelo unidimensional se justifica debido a que el estado de baja resistencia presenta una alta inhomogeneidad espacial. Otro aspecto que justifica esta suposición es el hecho que debido a los valores altos del campo eléctrico aplicado, la conducción eléctrica es cuasi-direccional en la dirección del campo eléctrico aplicado.

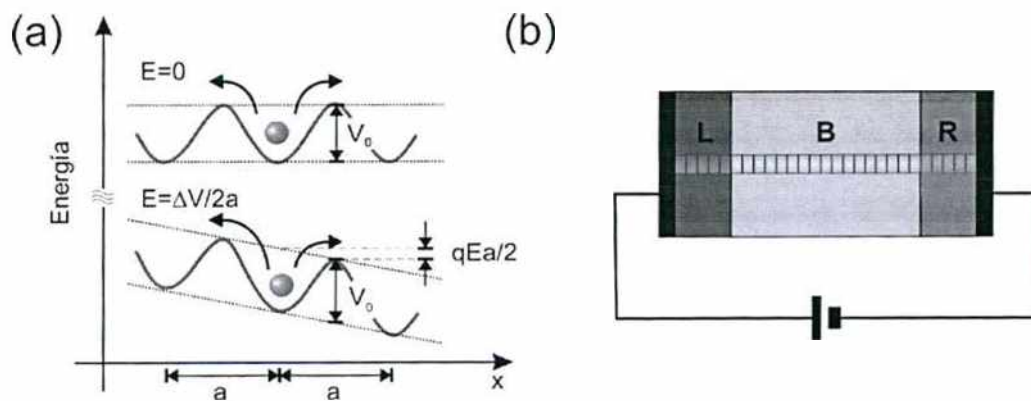


Figura 3.1: (a) Perfiles de energía para la difusión de defectos para campo eléctrico nulo $E=0$ y de valor finito $E=\Delta V/2a$. (b) Cadena unidimensional para el modelo de migración VEOV de vacancias de oxígeno. Se consideraron 3 zonas diferentes, la interfaz izquierda L y derecha R y la zona del medio o del *bulk* del material B. En negro se dibujan los electrodos.

El factor clave en el modelo es considerar el rol jugado por las interfaces. A tal efecto se definen 3 regiones características en la red unidimensional; el dominio derecho (R), el *bulk* y el izquierdo (L), tal como se observa en la Figura 3.1 (b). Los dominios laterales son las regiones próximas a los electrodos, los cuales son diferentes al *bulk* debido a la diferencia en los parámetros de red entre el metal y el semiconductor, densidad de defectos aumentada por un número diferente de coordinación, diferencia entre las funciones trabajo

del metal y semiconductor, etc. Las mediciones realizadas en el Capítulo 2 certifican el hecho de que las interfaces son las regiones donde se produce la CR. En cada una de las regiones de la red unidimensional considerada se propone un coeficiente de proporcionalidad entre la resistividad local de los dominios y la densidad de VO denominado A_α . Se definen 3 valores diferentes del valor A_α , dependiendo si el dominio correspondiente pertenece a la zona de una de las interfaces o al *bulk* de la cadena unidimensional.

La segunda característica más importante incorporada en el modelo es el papel relevante de los defectos y las interfaces dentro del dieléctrico. La resistividad de los óxidos de metales de transición TMO depende fuertemente de la estequiometría del óxido, siendo una característica cuasi-universal. La dependencia de la resistividad con el contenido de oxígeno fue demostrada en la Referencia [48]. Para ello se crecieron varias muestras con diferente presión de oxígeno. De este modo, se cambió la densidad de defectos en la resistencia eléctrica [49]. La concentración de VO es el parámetro más significativo controlando la resistividad local. Esta característica se incluye en el modelo suponiendo que cada nano - dominio del camino conductor se caracteriza por una cierta concentración de VO. Se supone la relación más simple entre la resistividad local y la densidad de VO presentes en cada dominio, es decir una relación lineal, ($\rho_i = A_\alpha * \delta_i$). Esta relación se deduce del hecho de que en perovskitas TMO la presencia de VO produce que las cadenas Mn-O- Mn no puedan conducir, por lo que se empeoran las propiedades de conducción eléctrica. Tal relación respeta el hecho que cuantas más VO existan, más cadenas dificultan el paso de la corriente eléctrica, incrementando la resistividad. Sin embargo, la forma específica de la relación adoptada no es crucial para los resultados que se describirán más adelante. Notar que esta relación no es válida para un óxido simple, ya que en ellos a mayor cantidad

de VO la resistividad disminuye. Es más, en el caso de los óxidos simples en el Capítulo 8 se usará otra relación para modelar las propiedades de memoria en TiO_2 .

Los primeros y últimos N_I dominios corresponden a las regiones de las interfaces con valores altos de resistividad próximas a los electrodos externos. En el centro, $N - 2N_I$ dominios describen la zona media de la muestra o *bulk*, tal como se observa en la Figura 3.1 (b). Dada la ecuación $\rho_i = A_\alpha * \delta_i$, para las diferentes zonas de la interfaz se tiene $\alpha = B$ si i está en la zona del *bulk*, $\alpha = L$ si i está en la interfaz izquierda y $\alpha = R$ si i está en la interfaz derecha.

La siguiente ecuación determina la probabilidad de transferencia de VO a través de los dominios de la red en respuesta a un dado valor de campo eléctrico E :

$$p_{ab} = \delta_a(1 - \delta_b)e^{(V_0 + qEd)/k_bT}, \quad (3.1)$$

siendo a y b dominios vecinos. La probabilidad es proporcional a la concentración de VO presentes en el dominio de partida y a la concentración de VO disponibles en el dominio de llegada. El factor de Arrhenius $e^{V_0/(k_bT)}$, está controlado por una constante V_0 , la energía de activación para la difusión de VO. El otro factor exponencial, $e^{qEd/(k_bT)}$ da cuenta de la disminución o aumento de la migración de los defectos debido al campo eléctrico originado por la tensión aplicada $V(t)$. Los campos eléctricos debido a la densidad de carga local no se tienen en cuenta.

De la Ecuación 3.1, V_0 constante conduce a una densidad de VO inicial constante δ_0 a lo largo de todo el camino unidimensional. Se adoptó en las simulaciones un perfil de densidad inicial constante de valor δ_0 . El valor de la concentración constante inicial δ_0 , debe ser mucho menor que uno, ya que representa físicamente la concentración de defectos (VO) dentro de un

dominio.

Al igual que en los experimentos de conmutación resistiva, el protocolo de tensión aplicada (protocolo $V_{(t)}$) se simula por rampas lineales que siguen la secuencia $0 \rightarrow V_{max} \rightarrow -V_{max} \rightarrow 0$. La convención utilizada es que el electrodo derecho está conectado a tierra. La duración es de τ pasos de tiempo. La secuencia se puede repetir un número de ciclos n , dando una duración total máxima $= n\tau$.

A modo de resumen, las hipótesis del modelo son:

- Las interfaces metal óxido son regiones con valores altos de resistividad, y son las zonas donde se desarrollan los campos eléctricos más importantes.
- Se considera un modelo unidimensional con una cierta cantidad de dominios, y cada uno de ellos tiene una densidad de VO, δ_i , asociada.
- La probabilidad de transferencia entre dos dominios está dada por $p_{ab} = \delta_a(1 - \delta_b)e^{(V_0 + qEd)/k_bT}$, donde el campo eléctrico aplicado juega un rol fundamental.

En la próxima Sección se detallan paso a paso las ecuaciones utilizadas en las simulaciones numéricas.

Simulaciones numéricas

Las simulaciones numéricas se realizan a través de los siguientes pasos:

(i) en cada paso de tiempo de simulación t una tensión externa dada $V_{(t)}$ se aplica a la red resistiva (los electrodos se suponen perfectamente conductores, por lo que el campo eléctrico es nulo). La corriente a través del sistema se

calcula como $I(t) = V(t)/R_T$, con R_T siendo la resistencia total del sistema :

$$R_{T(t)} = c \sum_{i=1}^N \rho_i = c \sum_{\alpha} \sum_{i \in \alpha} A_{\alpha} \delta_i, \quad (3.2)$$

donde i ($= R, B$ o L) indica las tres regiones de la red resistiva dibujada en la Figura 3.1 (b), y c denota una constante geométrica relacionada con las dimensiones de los dominios (que vale 1 para los casos estudiados).

Se calculan las caídas de tensión locales en cada uno de los sitios a partir del producto de la corriente por la resistividad local del dominio; $\Delta V_{i(t)} = I(t) \rho_i$, ya que ρ_i es igual al valor de la resistencia local. Luego, usando la Ecuación 3.1, se calculan todas las transferencias de vacancias de oxígeno entre dominios vecinos, y se actualizan los valores $\delta_{i(t)}$ a un nuevo conjunto de concentraciones $\delta_{i(t+1)}$. Se usan estos nuevos valores de densidades de vacancias de oxígeno para calcular las resistividades y la corriente $I_{(t+1)}$ bajo la nueva tensión aplicada $V_{(t+1)}$, donde se considera la cantidad de vacancias disponibles para saltar del dominio de partida y la cantidad de sitios permitidos a ocupar en el dominio de llegada.

Para mayor claridad los pasos de las simulaciones pueden ser resumidos como:

1. Se calcula $R_{T(t)}$ según la Ecuación 3.2, o sea la resistencia total es la suma de las resistividades de cada uno de los dominios.
2. Con un dado $V(t)$ aplicado, se calcula la corriente del sistema, $I(t)$.
3. Como $I(t)$ es la misma en todo el sistema, puedo calcular la caída de potencial como $\Delta V_i = \rho_i I(t)$ en cada uno de los dominios.
4. Con la ecuación de la dinámica de difusión (p_{ij} , Ecuación 3.1) se puede calcular la cantidad de VO que se transfieren entre dominio y dominio.

5. A partir de las nuevas densidades de vacancias en cada uno de los dominios se comienza con el algoritmo desde el paso 1.

Una diferencia entre los experimentos y el modelo es cómo se define el valor de R no volátil. En el caso experimental después de la aplicación de un pulso eléctrico, se sensa el estado del sistema con un estímulo que no perturba el estado determinado por el pulso de escritura. En el caso del modelo, se considera que la resistencia no volátil está determinada en cada iteración temporal por la posición de las vacancias de oxígeno.

3.2

Ciclos de histéresis

En la Sección anterior se introdujeron los principales ingredientes del modelo. Utilizando el modelo descripto, y ciclando V entre $V_{max} = \pm 1000$ u.a.. La cantidad de sitios totales se fijó en $N = 100$ mientras que la cantidad de sitios en las interfaces $N_I = 10$. La densidad de vacancias inicial se adoptó $\delta_0 = 10^{-4}$. Se utilizó un valor $A_B = 1$ mientras que en las interfaces $A_R = A_L = 1000$. La constante de difusión se eligió $V_0/V_{max} = 0.016$, que proporciona un proceso difusivo no despreciable pero lento con respecto a la duración total de las simulaciones (es decir, el número de pasos de tiempo de una rampa de tensión). Como se verá más adelante, los resultados cualitativos son bastante robustos con respecto a la elección de los parámetros del modelo.

En la Figura 3.2 se presentan los resultados obtenidos para el contacto izquierdo (Figura 3.2 (a)) y el derecho (Figura 3.2 (b)). Se puede observar que los dos contactos presentan conmutación resistiva. Además la histéresis en cada ciclo es considerable.

A continuación se describe un ciclo de histéresis. Si se considera el caso

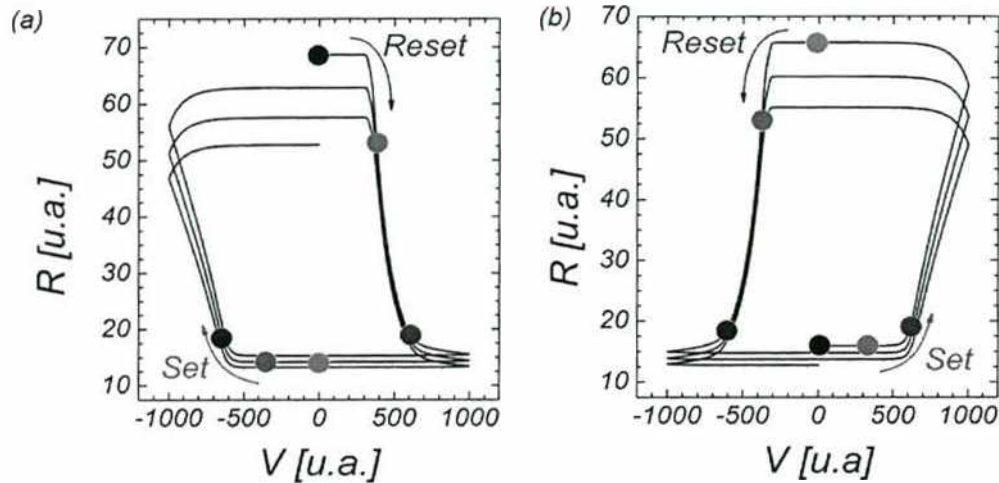


Figura 3.2: (a) Ciclos de histéresis resistivos HSL del contacto A (b) y del contacto D. Se observa un comportamiento similar a la Figura 2.4 obtenida a partir de los experimentos de CR. Ambos resultados (experimental y simulados) presentan complementariedad, niveles altos y bajos, histéresis y umbrales para la conmutación no nulos.

de la interfaz derecha (contacto D, Figura 3.2 (b)), se comienza en un estado de resistencia baja LR de valor 10 u.a.. Al superar una tensión aplicada de 700 u.a., la resistencia comienza a aumentar gradualmente hasta un valor aproximado de 40 u.a. (alta resistencia HR) cuando la tensión aplicado es máxima. Luego, mientras que la polaridad no se cambia el valor máximo de resistencia alcanzado se mantiene. Al cambiar la polaridad, en un valor de tensión de -400 u.a. se observa que la resistencia comienza a disminuir hasta alcanzar nuevamente el valor del estado LR.

Una descripción similar puede ser hecha para la respuesta de la resistencia como función de la tensión aplicada en la interfaz izquierda (contacto A), siempre y cuando se invierta la polaridad de la tensión aplicada. Es decir, en las simulaciones numéricas, también se observa el efecto de complementariedad: cuando uno de los contactos está en alta resistencia el otro está en baja

resistencia. Los umbrales de conmutación de set y reset son no nulos y opuestos en los HSL de ambos contactos, A y D. En las mediciones presentadas de los HSL en el Capítulo 2 de los contactos A y D, sobre una muestra de LPCMO/Ag, se observaba el mismo efecto. Este es otro resultado que verifica la validez del modelo presentado.

Notemos también que los umbrales de set y reset son diferentes en amplitud para las dos polaridades, de igual forma que en el resultado experimental. Mientras que en la interfaz derecha el reset está en $V = -400$ u.a., el set está en $V = 700$ u.a. En el experimento se observa un comportamiento similar, resultando una tensión para el reset $= -0.5$ V mientras que el set se encuentra en $V = 1.5$ V. Más adelante, al analizar la dinámica de las vacancias de oxígeno, se verá que esta asimetría puede estar vinculada con el proceso de anclaje - desanclaje de vacancias en diferentes zonas de las muestras.

El proceso de set se puede asociar con el movimiento de VO desde la interfaz metal óxido hacia el bulk del material. En cambio, en el proceso de reset, dado que el campo eléctrico está en el sentido opuesto, las VO se mueven en el sentido inverso. En el set, debido a que el campo eléctrico en la interfaz es mucho mayor que en el *bulk*, un valor menor de tensión aplicada es más eficiente para expulsar las VO de la interfaz. En cambio, al tratar de moverlas desde el *bulk* hacia la interfaz, el proceso necesita de mayor tensión externa aplicada. Esto es consistente con el hecho experimental que la tensión umbral de reset presente un valor más alto que la tensión umbral de set. Es importante notar el acuerdo de la Figura teórica con la Figura 2.4 experimental, es decir que el modelo presentado, basado en unas pocas y simples hipótesis, reproduce los principales aspectos de los resultados experimentales.

Perfiles microscópicos

En la Figura 3.3 (a) se muestran 6 perfiles de densidad de vacancias en un ciclo de una rampa triangular de tensión desde $V = 0 \rightarrow 1000 \rightarrow -1000 \rightarrow 0$ u.a. Se seleccionaron en lugares específicos de la curva para esquematizar el movimiento de vacancias entre el *bulk* de la muestra y las dos interfaces.

En los 6 perfiles observamos una distribución irregular en las interfaces mientras que en el medio de la muestra (*bulk*) se mantiene constante en el valor inicial de 10^{-4} . Notar que en la zona entre el *bulk* y las interfaces aparece un pico de vacancias de oxígeno. Las interfaces son las zonas con un valor alto de resistividad, por lo que al aplicar una tensión externa se generan altos campos eléctricos. La zona del *bulk* es una zona de valor bajo de resistividad, por lo que se generan bajos campos eléctricos. Es decir, recordando la Ecuación 3.1, las zonas de campo eléctrico alto favorecerán la migración de VO mientras que las zonas de campos eléctricos bajos no. De esto, se deduce que las VO tienden a moverse en las cercanías de las interfaces, pero al llegar a la zona del *bulk* se quedan “congeladas” debido a la disminución en el valor del campo eléctrico (Ecuación 3.1). Al pico de densidad de vacancias en la zona entre las interfaces y el *bulk* se lo denominará zona de acumulación de VO. Tal zona jugará un rol importante en el efecto de la degradación a través del ciclado con tensión y permitirá predecir como mejorar el comportamiento de este tipo de muestras como dispositivos de memoria.

En trazo negro se muestra el perfil correspondiente al estado de resistencia baja de la interfaz derecha y de resistencia alta de la interfaz izquierda para $V=0$. Notar que la densidad de vacancias en la interfaz izquierda es alta comparada con la densidad de vacancias en la interfaz derecha. Esto produce que la interfaz izquierda esté en alta resistencia mientras que la interfaz derecha esté en baja resistencia, de acuerdo con el fenómeno de

“Complementariedad”.

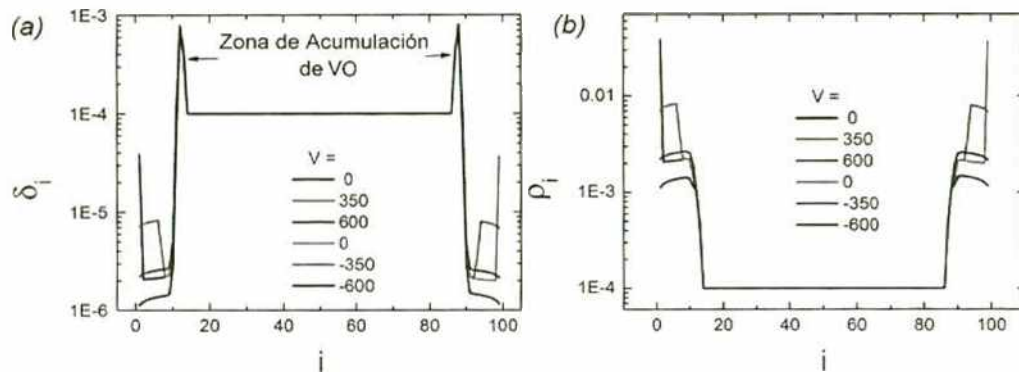


Figura 3.3: (a) Perfiles de densidad de vacancias y (b) resistividad como función del $|N|$ de sitio i en 6 estados diferentes a lo largo de todo los ciclos de histéresis HSL.

A partir de la Figura 3.3 es posible también analizar el movimiento de vacancias desde la interfaz izquierda hacia el *bulk*. Si partimos del perfil dibujado con trazo negro (correspondiente a $V=0$) y se empieza a aplicar una tensión positiva a ese electrodo, las VO serán repelidas moviéndose hacia el *bulk* del material. De ahí se ve que el pico de vacancias en el perfil negro se distribuye en toda la interfaz izquierda así como también en el perfil dibujado en trazo rojo ($V=350$). Al seguir aumentando la tensión aplicada se observa que la densidad de vacancias sigue disminuyendo para pasar al perfil dibujado en trazo azul ($V=600$). Por último, al aumentar aún más la tensión aplicada la densidad de VO disminuye uniformemente hasta alcanzar la máxima tensión aplicada. Al disminuir la tensión manteniendo la misma polaridad el perfil de VO permanece igual hasta que se invierte la polaridad.

Del modelo también se pueden extraer otros parámetros relevantes como: los perfiles de campo eléctrico, resistividad local y altura de las barreras tanto en función de la posición como la dependencia temporal de cada una de estas variables. Tal versatilidad es lo poderoso de tener un modelo simple el cual

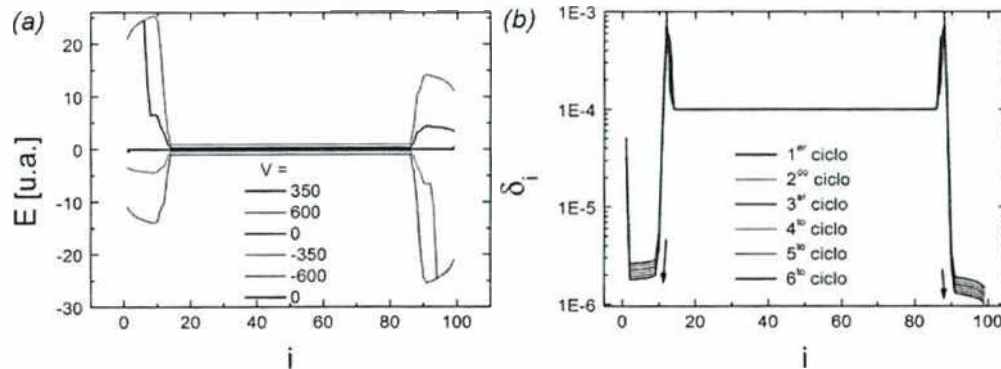


Figura 3.4: (a) Perfiles de campo eléctrico en 5 estados diferentes de los correspondientes estados HR y LR de cada una de las interfaces y las dos transiciones. (b) Evolución del perfil de densidad de VO en el mismo estado durante 6 ciclos de tensión. Se observa el efecto de degradación de los valores de resistencia en ambas interfaces por una disminución en la densidad de vacancias.

da información sobre todas las variables microscópicas imposibles de acceder experimentalmente.

En la Figura 3.3 (b) se muestra el perfil de resistividad local para cada uno de los perfiles de densidad de vacancias ya descritos. Se observa que la resistividad es mayor en las interfaces que en el *bulk* del material. Esto se seleccionó a través de los valores de los coeficientes de proporcionalidad A_α elegidos para cada una de las zonas de la muestra.

En la Figura 3.4 (a) se muestran los perfiles de campo eléctrico no nulos para los mismos lugares del HSL que los perfiles de densidad de VO y resistividad presentados en la Figura 3.3. Se observa que las zonas de campos eléctricos altos se desarrollan en las interfaces. Esto se debe a la presencia de junturas Schottky.

En la Figura 2.5 se observó que al realizar muchos ciclos de tensión en una de las junturas metal - óxido, el valor de resistencia disminuye a medida que

el número de ciclos aumenta. A este fenómeno se lo denominó degradación, y no es deseado en una aplicación. Tal desvío en los valores de resistencia hace que los estados binarios de memoria no puedan ser diferenciados luego de varios ciclos.

Se realizó la simulación de ciclado y se obtuvieron los perfiles de densidad de VO obtenidos para la misma tensión aplicada en cada uno de 6 ciclos consecutivos. En la Figura 3.4 (b) se muestran cada uno de los 6 perfiles obtenidos. Se observa, tanto en la interfaz izquierda como en la derecha, la densidad de vacancias disminuye y se acumulan en la zona de acumulación de VO.

La pérdida de VO en la interfaz se entiende debido a que el campo eléctrico en la interfaz es grande, por lo que las vacancias salen fácilmente de ella. Al llegar a la zona de acumulación de vacancias, el campo eléctrico es bajo y quedan congeladas en esa zona. Es decir en cada ciclo sale una cierta cantidad de VO de la interfaz pero entra una cantidad menor. La cantidad neta de vacancias que se van perdiendo en cada ciclo es la responsable de la variación en los valores de la resistencia (recordar que $R_a = A_a \cdot \delta_i$).

Más adelante se verá cómo evitar este efecto seleccionando los valores de tensión o la cantidad de pulsos que son aplicados a la muestra. Es decir, basados en el conocimiento de los perfiles microscópicos de VO, se desarrollará un procedimiento para compensar la pérdida de vacancias de la zona deseada.

En resumen, basados en las características claves de la CR: (i) la existencia de una cantidad importante de VO y (ii) el rol predominante de las interfaces metal óxido, se introdujo un modelo simple de movimiento de VO. Por medio de simulaciones numéricas se mostró que el modelo, bajo los protocolos típicos utilizados en los experimentos, reproduce los ciclos de histéresis resistivos en muestras de LPCMO con electrodos de Ag. En el próximo Capítulo se

realizará una comparación de diversos resultados experimentales (algunos no triviales) con el comportamiento predicho por las simulaciones donde se podrá observar el excelente acuerdo alcanzado.

"In Physics, your solution should convince a reasonable person. In Math, you have to convince a person who's trying to make trouble. Ultimately, in Physics, you're hoping to convince Nature. And I've found Nature to be pretty reasonable. "

Frank Wilczek

4

Comparación entre experimentos y simulaciones

En este Capítulo se presenta la compilación de los resultados teóricos y experimentales más relevantes sobre el fenómeno de la conmutación resistiva obtenidos en el compuesto $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO).

Los experimentos fueron realizados en contactos milimétricos en interfaces Ag - LPCMO. Se presentan resultados sobre: i) la disminución del umbral para la conmutación, ii) mejoras en el proceso de inicialización de la memoria, mejoras en iii) la relación HR/LR y iv) en la durabilidad de la memoria.

4.1

Más allá de la conmutación binaria

En los Capítulos 2 y 3 se mostró que a través de rampas (o pulsos) de tensión o corriente pueden obtenerse dos estados de resistencia, HR y LR (lógica binaria). En esta Sección se verá que a través de un delicado protocolo de pulsado pueden obtenerse varios estados de resistencia no volátiles, constituyendo memorias multi-nivel.

Se aplicaron varias rampas de corriente a la muestra Ag/LPCMO, presentada en el Capítulo 2, con una amplitud máxima de densidad de corriente $J_{max} = \pm 55 \text{ A/cm}^2$. Luego se seleccionó uno de los estados, por ejemplo, el contacto A en resistencia alta HR mientras que el contacto D en resistencia baja LR. Luego de este proceso, que se denominó de “ciclos mayores”, se aplicaron rampas de corriente con una máxima amplitud menor que en la primer rampa correspondiente al ciclo mayor. A este proceso se lo denominó de “ciclos menores”.

Luego de pulsar con valores extremos (es decir, pulsos ente $\pm J_{MAX} = 55 \text{ A/cm}^2$), el electrodo D tiene valores de resistencia remanente baja (LR) y alta (HR) alrededor de $8 \text{ } \Omega$ y $80 \text{ } \Omega$ respectivamente, mientras que los valores correspondientes para el electrodo A están alrededor de $3.6 \text{ } \Omega$ y $5.5 \text{ } \Omega$, respectivamente. Esta asimetría se relaciona con los valores iniciales de pulsado (procedimiento de inicialización, ver Sección 2.2). Los resultados para este primer caso se muestran en la Figura 4.1 (a) para el contacto A y en la Figura 4.1 (b) para el contacto D.

Es importante notar que la transición entre los estados de resistencia alta y baja evidencia la posibilidad de múltiples niveles de resistencia entre ellos. Para ello es que se realizó el protocolo de ciclos menores, que se describe a

continuación.

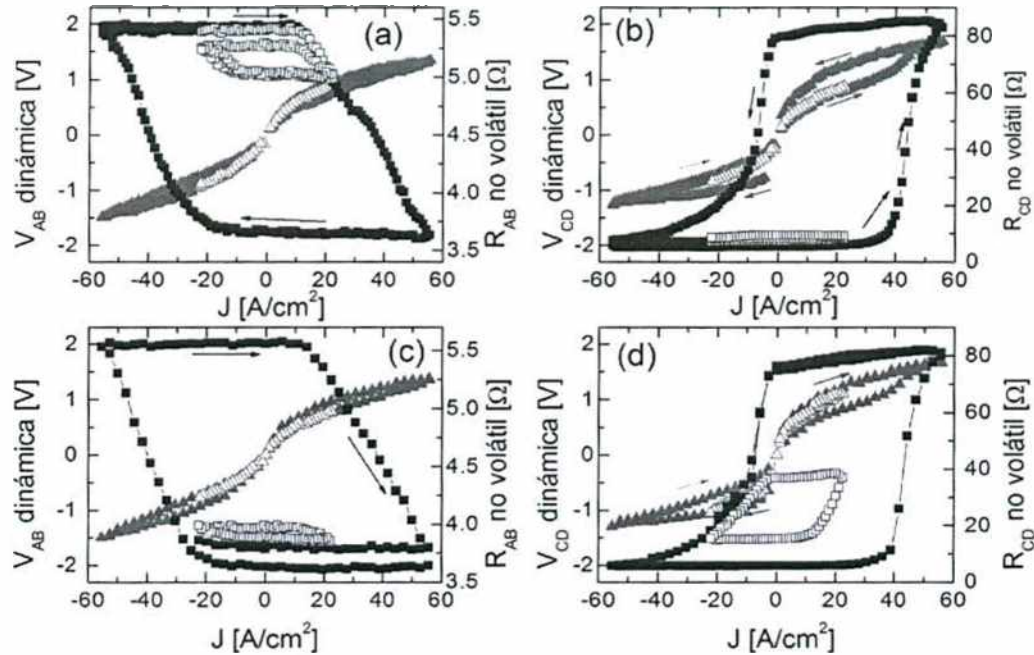


Figura 4.1: Estudio de la respuesta (a) HSL y J-V del contacto A y (b) del contacto D tal como se esquematiza en la Figura 2.3 (a). Los ciclos mayores se realizaron para valores de J entre $J_{max} = \pm 55 \text{ A/cm}^2$. Luego de 3 ciclos mayores se hizo uno de ciclos menores, donde el contacto A estaba en el estado de alta resistencia y el contacto D en baja resistencia. El protocolo es similar a los resultados mostrados en (a) y (b) pero ahora (c) el contacto A estaba en el estado de baja resistencia y (d) el contacto D en alta resistencia.

Como puede observarse de la Figura 4.1 (a), para iniciar la transición del estado LR al estado HR para el contacto D (ver 4.1 (b)) se necesita un umbral $J \approx 20 \text{ A/cm}^2$. Sin embargo, el cambio de HR a LR se produce tan pronto como la densidad de corriente adopta valores negativos. Esta asimetría está relacionada con el hecho de que para un dado valor de J , el campo eléctrico en la interfaz es más alto en el estado HR que en el estado LR. Una situación similar ocurre para el contacto A, aunque con diferentes valores numéricos de

resistencia y densidad de corriente.

Como se demostró en los Capítulos 2 y 3, la respuesta eléctrica puede ser entendida en términos del movimiento de VO entre la interfaz óxido - metal y el *bulk* del material. Esa descripción sugiere que un campo eléctrico umbral en la interfaz gobierna el mecanismo de desanclaje y que la resistencia no volátil está etiquetada por las VO. Para probar estas hipótesis, se considera el siguiente experimento: después de ciclar periódicamente la muestra dentro de $\pm J_{MAX} = 55 \text{ A/cm}^2$, se realizan ciclos menores entre $\pm J_{min} \approx 22 \text{ A/cm}^2$ a partir de dos estados iniciales muy diferentes, los estados de resistencia no volátiles HR y LR. Cuando el estado inicial es el LR de uno de los electrodos, tanto la respuesta dinámica J-V como la respuesta HSL son estados reversibles de resistencia (véase la Figura 4.1 (b) y (c), símbolos abiertos). En esta situación, el electrodo complementario está en el estado HR, y presenta histéresis en las respuestas J-V y HSL (véase la Figura 4.1 (a) y (d), símbolos abiertos). Estos HSL menores tienen estados de resistencia no volátil intermedios, es decir, mayores a los que están en el estado inicial LR. Notablemente, el umbral de estímulo para la conmutación resistiva en estos ciclos menores se reduce drásticamente, en comparación con los valores de J obtenidos previamente para el ciclo principal o mayor (pasa de 20 A/cm^2 a 10 A/cm^2) aunque la amplitud de la histéresis disminuye. En la Sección 4.2 se explorará este efecto en forma detallada.

En la situación en que comienza la CR, el campo eléctrico que actúa durante un pulso eléctrico en la interfaz es proporcional tanto a la corriente aplicada como al valor de resistencia de contacto, es decir, es proporcional al valor de V obtenido en el umbral de un ciclo mayor. Cuando se realiza un ciclo menor, se alcanza el mismo valor umbral de campo eléctrico, pero a un estímulo menor de corriente. De esta manera, el reordenamiento de

las VO debido a la historia de pulsado (es decir, un ciclo mayor seguido de uno menor) permite acceder a un umbral de estímulo reducido. A la inversa, cuando el experimento se lleva a cabo con el electrodo en el estado HR, se produce un ciclo menor de histéresis (Figura 4.1, símbolos abiertos), mientras que el contacto D se mantiene en una trayectoria reversible con curvas JV dinámicas reversibles. Una vez más, se obtienen estados de resistencia no volátil intermedios, en torno a 5.3Ω y 5.0Ω .

Por lo tanto, se puede obtener conmutación a estímulo reducido mediante la correcta elección del estado inicial para el ciclo menor. La presencia de estados no volátiles en niveles intermedios se relaciona con la estabilidad de las VO una vez que el protocolo del estímulo determina su disposición local entre la interfaz y el *bulk*. De esta manera, se pueden elegir las características de los estados intermedios. Dependiendo de la historia de pulsado (es decir, del ciclo mayor y la formación posterior de distribución de VO en la región de la interfaz con el ciclo menor), se puede disminuir el umbral para la conmutación. Este hecho da una clara estrategia para reducir el consumo de energía durante la operación de escritura para dispositivos de resistencia no volátiles RRAM. Recientemente, Xing *et. al.* [54] utilizaron una capa ferroeléctrica entre la manganita y el metal para mejorar la amplitud de conmutación resistiva y de ese modo disminuir el umbral para la conmutación. En ese caso, la densidad de defectos y el campo eléctrico, se ven afectados por la inversión de polarización cerca de la interfaz. En el caso explorado, la posibilidad de alcanzar los estados intermedios y reducir los umbrales de conmutación al actuar en los perfiles microscópicos de densidad de VO, campo eléctrico y resistividad local conduce a un resultado similar.

En resumen, en esta Sección, se presentaron las respuestas dinámica y no volátil de los múltiples estados de resistencia exhibidos por la conmutación

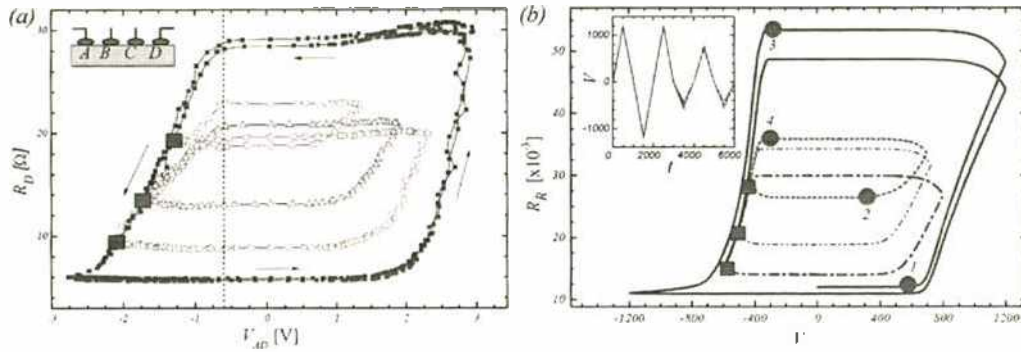


Figura 4.2: Ciclos menores experimentales (izquierda) y simulados (derecha). Notar el excelente acuerdo entre ambos enfoques.

bipolar de la resistencia. En la próxima Sección se estudiará en detalle la disminución del umbral de conmutación y se comparará con resultados de las simulaciones, lo que permitirá explorar en profundidad la respuesta microscópica del sistema.

4.2

Disminución del umbral de conmutación

Los resultados experimentales de la Sección 4.1 muestran que el umbral de conmutación y la amplitud de la conmutación resistiva dependen tanto del estado de resistencia inicial de la interfaz como de la historia previa, lo que sugiere que la distribución local de vacancias cerca de la interfaz óxido- metal determina las principales características de la respuesta de la conmutación. [55]

Para caracterizar mejor la estructura de los múltiples estados de resistencia, se midieron ciclos menores en 3 estados iniciales diferentes, tal como se observa en la Figura 4.2. Con el fin de verificar que los cambios introducidos fuesen reversibles, después de medir 3 ciclos menores, siempre se realizaban 3 ciclos

mayores.

Como se observa, al realizar ciclos menores se obtienen nuevos conjuntos de resistencia LR y HR estables y de valor intermedio. El valor HR correspondiente resulta ser siempre menor que el correspondiente al ciclo principal debido a la menor amplitud de los pulsos de corriente aplicados. Vale la pena mencionar algunos aspectos adicionales:

1. La presencia de múltiples estados de resistencia en niveles estables es notable. Los ciclos menores tienen la misma forma cualitativa que el ciclo mayor, con la amplitud de conmutación proporcional a la amplitud de barrido del estímulo.
2. Para estímulos positivos, el umbral para la conmutación es mayor cuando el valor de resistencia inicial del ciclo menor es menor debido al menor valor de campo eléctrico efectivo en la interfaz metal - óxido. Al analizar los resultados con el modelo VEOV, ésto se verá más en detalle.
3. Sin embargo, para el estímulo negativo la situación es diferente. La línea de puntos en la Figura 4.2 indica que al invertir la polaridad del estímulo, la resistencia remanente comienza a disminuir a un valor de tensión que es casi *independiente del nivel de resistencia inicial*.

En la Figura 4.2 (b), se comparan los resultados experimentales obtenidos con las simulaciones realizadas en base al modelo VEOV del Capítulo 3 . Un resultado crucial del modelo, mostrado en la Figura 3.4, predice que los campos eléctricos locales creados en las inmediaciones de las interfaces son mucho más intensos que en el *bulk*. Así, como se verá más adelante, el movimiento de las VO es mayor en las proximidades de las interfaces, produciendo cambios dramáticos en la resistividad local. Como consecuencia de ello, el cambio en la resistencia a dos terminales, R_T , se debe principalmente a las variaciones

de la resistencia interfacial, $R_L + R_R$. Ésto está en perfecto acuerdo con los resultados experimentales que sugieren que las interfaces son las regiones activas para la conmutación resistiva.

Para comparar los resultados obtenidos con las simulaciones y los resultados experimentales ya descritos, se centrará el análisis en la resistencia de la interfaz derecha R_R , que por analogía corresponde a la interfaz del electrodo D en el dispositivo experimental. En nuestras simulaciones se adopta el número total de sitios $N = 100$, donde los primeros $N_I = 10$ sitios definen las interfaces L y R. Se analizó una configuración simétrica, suponiendo las interfaces idénticas para ambos electrodos (Ag), estableciendo $A_R = A_L = 1000 \gg A_B = 1$. Además se eligió $V_0/(k_b T) = 16$, para proporcionar una contribución difusiva no despreciable, pero lenta para la evolución de δ_i .

Se eligieron los diferentes valores iniciales de resistencia, indicados por los cuadrados a lo largo del ciclo mayor en la Figura 4.2, con el fin de imitar el protocolo experimental. Cada punto de partida tiene asociado un perfil de VO determinado, el cual funciona como condición inicial para las simulaciones numéricas que reproducen cada HSL menor. Las principales características de los estados intermedios del HSL simulado están en buen acuerdo con los resultados experimentales.

En perfecta coincidencia con el HSL experimental, el umbral de tensión para la transición LR a HR es menor para los valores de resistencia iniciales más altas (ver puntos 1 y 2 en la Figura 4.2). Por otra parte, la tensión umbral para la transición HR a LR (puntos 3 y 4 de la Figura 4.2) es casi independiente del valor de la resistencia HR. Este comportamiento se puede correlacionar con los perfiles de VO y los campos eléctricos locales desarrollados en las interfaces como veremos en la siguiente Sección.

Perfiles de densidad de vacancias de oxígeno y campo eléctrico local

En la Figura 4.3 se presentan los perfiles de campo eléctrico E en los sitios $i = 1, \dots, N$ para un conjunto de tensiones aplicadas V cerca de los valores umbrales para las transiciones LR a HR (paneles 1 y 2) y las transiciones HR a LR (paneles 3 y 4) de los ciclos mayores y menores presentados en la Figura 4.2. En coincidencia con los experimentos se observa que las interfaces son las regiones en las que los campos eléctricos locales promueven el movimiento de las vacancias de oxígeno. Por otro lado, debido a la menor resistividad del *bulk* ($A_B \ll A_R = A_L$), los campos eléctricos allí generados son insignificantes.

En los respectivos *insets* de la Figura 4.3, se muestran los perfiles de concentración de vacancias (normalizado al valor inicial constante $\delta_i(0)$) a lo largo de la interfaz R (sitios $i = 90$ a 100) para el mismo conjunto de valores de V empleados en los paneles principales.

A continuación se analizarán cómo evolucionan los perfiles de vacancias y campo eléctrico cerca de las transiciones LR (HR) a HR (LR).

En los paneles 1 y 2 de la Figura 4.3 se comparan los perfiles de vacancias y de campo eléctrico para tres valores de V cercanos al umbral de $V_{th+} \sim 510$ (punto 2 de la Figura 4.2) en el que la transición LR a HR se produce para el ciclo menor seleccionado. Además, en el panel 1 se incluye el perfil de vacancias para el umbral de voltaje de $V_{th+} \sim 715$ (punto 1 de la Figura 4.2) para la transición LR a HR en el ciclo principal. En las respectivas tensiones umbral, las densidades de vacancias saturan en ambos casos a un valor constante, que es más alto en el panel 2 que en el panel 1 debido al valor de resistencia mayor en el ciclo menor. Comparando el campo eléctrico local en la interfaz R, se encuentra con que **un valor similar** $E_{th} \sim 22 - 27$ u.a. se alcanza en las transiciones LR a HR. Además, también se comprobó que se obtienen los mismos valores de E_{th} para los otros ciclos menores en

las respectivas transiciones LR a HR. Teniendo en cuenta que en nuestras simulaciones se tomó $V_0 = 16$ como la energía de activación para la difusión (y que q y d en la ecuación 3.1 toman valor de la unidad), este valor de E_{th} proporciona una migración significativa de las vacancias en la interfaz R con el fin de producir la transición LR a HR en los diferentes HSL.

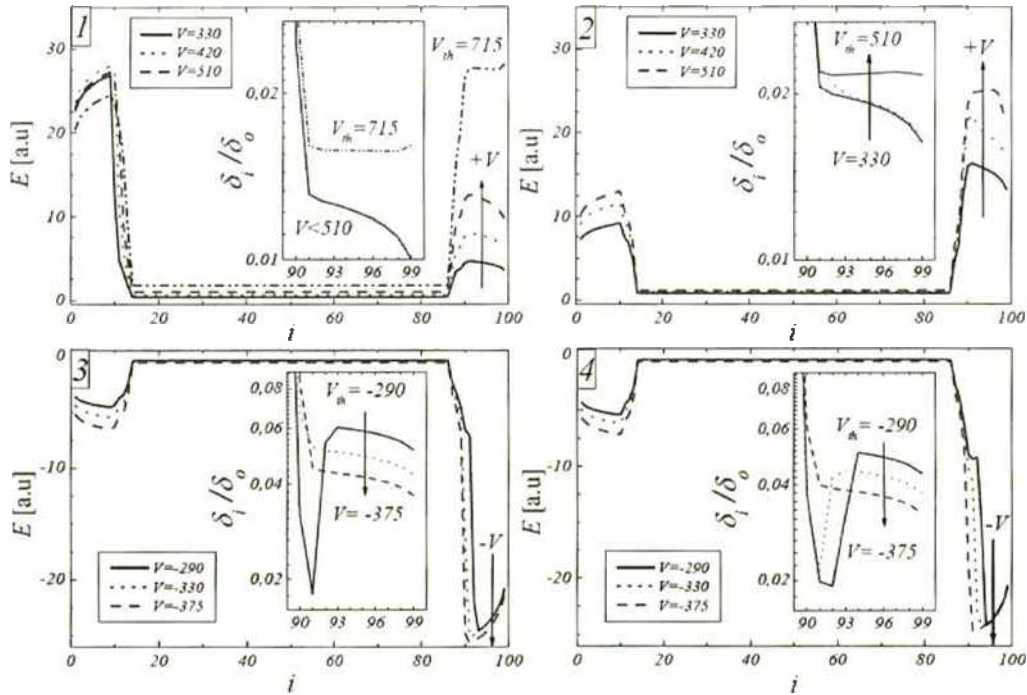


Figura 4.3: Paneles $i=1,2,3,4$: Perfiles de campo eléctrico a lo largo de la muestra para diferentes valores de V , cercanos al valor umbral para la conmutación. Los *insets* en cada panel muestran la densidad de vacancias (normalizada con el valor inicial $\delta_i(0 = 10^{-4})$) a lo largo de la interfaz R para los valores seleccionados de V . (ver texto para detalles).

El campo eléctrico local en la interfaz R presenta importantes variaciones relativas de los distintos valores aplicados de V en comparación con las variaciones más pequeñas en la interfaz izquierda. Sin embargo, tanto las tensiones umbrales ($V_{th+} \sim 715$ y $V_{th-} \sim 510$ respectivamente) como el campo eléctrico local en la interfaz de la izquierda en el panel 1 casi duplican los

valores en la misma interfaz en el panel 2. Por lo tanto el valor del campo eléctrico local en la interfaz izquierda influye drásticamente en las tensiones umbrales obtenidas para la transición LR a HR, dando valores más altos en el panel 1 que en el panel 2.

A continuación, se analiza la transición HR a LR. Se muestran los perfiles de VO y de campo eléctrico para los estados marcados por los puntos 3 y 4 de la Figura 4.2. Se muestran los resultados en los paneles 3 y 4 de la Figura 4.3, para tres valores de V cerca de la tensión umbral $V_{th-} \sim -290$ para la transición HR a LR en cada HSL. Los perfiles de campo eléctrico obtenidos son cualitativamente similares. Los valores grandes (y negativos) de E a lo largo de la interfaz R son característicos del estado de resistencia HR.

Los perfiles de VO que se muestran en los recuadros de los paneles 3 y 4 de la Figura 4.3 también son cualitativamente similares, aunque el perfil en el panel 3 presenta una distribución más uniforme que en el panel 4, consistente con un valor de resistencia más alta. Los perfiles de vacancias para las transiciones LR a HR (paneles 1 y 2) son bastante suaves, mientras que las transiciones HR a LR (paneles 3 y 4) son más nítidas y no monótonas. Así, el estado de resistencia HR en cada HSL tiene asociado una distribución de VO bastante compleja como consecuencia del mayor campo eléctrico desarrollado en la interfaz.

Al ciclar periódicamente las muestras con varias rampas de tensión, una pequeña concentración de vacancias migran desde las interfaces hacia el *bulk* y permanecen confinadas o congeladas en la zona del *bulk* debido a los campos eléctricos relativamente pequeños que actúan fuera de la interfaz y no contribuyen al efecto de conmutación resistiva. Esto explica la variación en los valores de resistencia obtenida, de forma experimental y en las simulaciones, en los HSL después de finalizar cada ciclo (ver Figura 4.2). A este efecto se lo

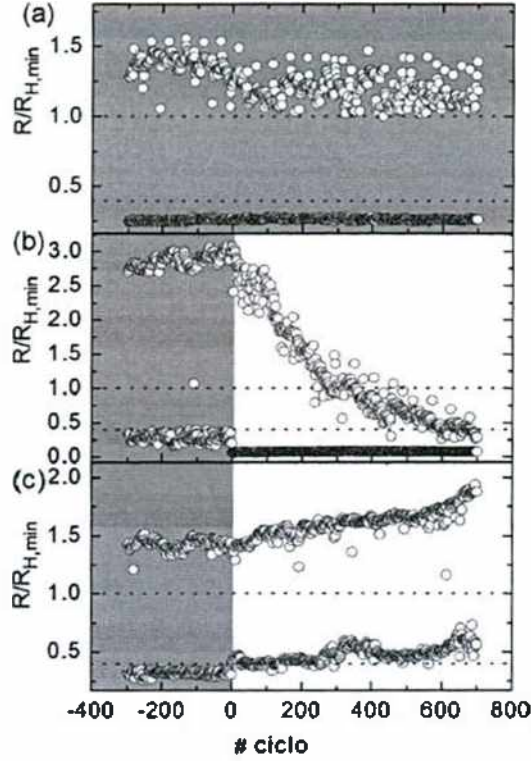


Figura 4.5: Estados de resistencia HR y LR como función del número de pulso para diferentes relaciones I_{set}/I_{reset} . (a) $I_{set} / I_{reset} \approx 2.6$, da la relación óptima para una operación estable. (b) Si $I_{set} / I_{reset} > 2.6$ el estado HR disminuye mientras que si (c) $I_{set} / I_{reset} < 2.6$.

Para el desarrollo del algoritmo de pulsado, se definieron dos niveles de resistencia correspondientes a los niveles lógicos necesarios para utilizar las muestras como elemento de memoria binario, tal como se muestra en la Figura 4.4 (b). Se definió un nivel alto HR que tiene que ser mayor que R_{Hmin} y un nivel bajo LR que siempre tiene una resistencia inferior a $R_{Lmax} = 0.39 R_{Hmin}$. Estos valores se normalizaron con un valor de resistencia característico del rango de conmutación de la muestra. El factor 0.39 imita los niveles del producto de la familia lógica CMOS de baja tensión. La definición de los niveles de esta manera presenta una brecha en los valores de resistencia. Se define una operación exitosa como aquella donde la conmutación supera esta brecha.

Basados en la hipótesis de los campos eléctricos asimétricos para evitar

el efecto de degradación se implementó un algoritmo (Figura 4.4 (a)) [57] que busca los valores óptimos de corrientes de set y reset para lograr una conmutación resistiva con el *gap* propuesto, con los criterios generales de mantener un número bajo de pulsos y la amplitud más baja posible. Se pretenden estas dos características ya que en una memoria se quiere el menor tiempo posible de escritura (más alta velocidad) y el menor valor de potencia disipada posible (menor consumo de la batería). El algoritmo, trata de establecer los estados resistivos mediante la aplicación de un solo pulso de corriente. Si no lo consigue, es decir, sino supera el *gap* de la resistencia, un segundo pulso idéntico se aplica con el fin de establecer el estado deseado. Si este segundo intento falla, se aumenta el valor de la corriente y el algoritmo continúa con la aplicación de pulsos incrementando el valor aplicado hasta que finalmente se consigue la conmutación resistiva deseada. La corriente es incrementada en pasos de 50 mA. Los valores de estos pasos se fijan a través de todo el experimento y se establecen como un pequeño porcentaje de la corriente de conmutación esperada, típicamente 5 % - 10 %. La muestra se considera defectuosa si después de aumentar el valor de corriente 20 veces el nivel de resistencia no cambia. Si 5 procedimientos consecutivos requieren estas segundas oportunidades, entonces la corriente es aumentada de todos modos. Un criterio análogo se aplica para el procedimiento de reset. Los valores de los diferentes parámetros fueron elegidos de forma de minimizar la corriente de escritura (menor potencia disipada) y el menor número de pulsos (mayor velocidad de escritura). Finalmente, el algoritmo encuentra dos valores independientes para I_{set} y I_{reset} requeridos para un funcionamiento estable.

El histograma presentado en la Figura 4.4 muestra la distribución típica de los valores de resistencia cuando se conmuta el dispositivo con el algoritmo propuesto durante 120000 ciclos. Es importante notar que el protocolo no

produce ningún evento dentro del *gap*. Por último es importante remarcar que la durabilidad típica de estos dispositivos cuando se aplicaba un único pulso era alrededor de 500 ciclos como mostramos en la Figura 2.5 en la página 28. Por lo tanto se mejoró la durabilidad de los dispositivos en tres órdenes de magnitud.

Para probar la robustez del algoritmo descrito anteriormente, se realizaron una serie de experimentos que cambian deliberadamente la relación alcanzada I_{set} / I_{reset} . La Figura 4.5 muestra los primeros 300 ciclos aunque siempre fueron aplicados un mínimo de 3000 ciclos, con el fin de lograr el correcto I_{set} / I_{reset} antes de hacer la prueba. Como referencia, la Figura 4.5 (a) muestra un dispositivo que se ha mantenido en operación bajo las mismas condiciones 700 ciclos más. Estadísticamente, la corrección de la amplitud de los pulsos termina dentro de los primeros 3000 ciclos, alcanzando una relación $I_{set} / I_{reset} \approx 2.6$. Incluso si después de estas correcciones la primera amplitud de los pulsos no requiere más correcciones, una vez cada 5.400 ± 300 intentos de conmutación se necesita aplicar un segundo pulso con el fin de conmutar adecuadamente el dispositivo entre los valores deseados.

En el dispositivo de la Figura 4.5 (b) se detuvo la operación del algoritmo y se aumentó la amplitud de I_{set} . Este aumento en la relación I_{set} / I_{reset} da como resultado una deriva evidente de los valores de resistencia durante la conmutación y el valor del estado HR eventualmente cae en el interior del *gap*, es decir, el dispositivo ya no cambia entre los niveles predefinidos. Para la Figura 4.5 (c) la relación I_{set} / I_{reset} se disminuyó por un factor de 1.5, produciendo el efecto complementario a aquel mostrado en la Figura 4.5 (b).

4.4

Relación HR/LR

En la Figura 4.6 (a) se presentan los valores de resistencia para una de las interfaces óxido metal como función del número de pulsos. El protocolo de pulsado comienza alternando la polaridad de los pulsos con una amplitud $I_p = 200$ mA durante los primeros 500 pulsos. Como se observa, la resistencia R exhibe dos estados bien diferentes que presentan el proceso de degradación mostrado en la Figura 2.5 en la página 28. Después de la primera secuencia de pulsos, se aplica una segunda secuencia, que consiste en pulsos positivos (reset) de la misma amplitud, pero siempre con la misma polaridad. Esto lleva al estado HR a evolucionar hacia estados de resistencias más altas, llegando a alrededor de 90Ω después de 125 pulsos, con una tendencia a la saturación [59].

Cuando la secuencia de pulsos con polaridad alternada se vuelve a aplicar en $N_p = 625$, se recuperan los estados iniciales HR y LR, aunque a un valor ligeramente mayor para el LR y uno más pequeño para el HR, respectivamente. Como la secuencia de pulsos se repite, se obtiene una tendencia similar, tal cómo se muestra en la Figura 4.6 (a). Sin embargo, como consecuencia del proceso de degradación y las ligeras diferencias en los valores iniciales HR y LR, la siguiente secuencia de pulsos positivos requiere una mayor cantidad de pulsos para alcanzar un valor predeterminado para el valor de HR (es decir, 90Ω en la Figura 4.6 (a)).

El protocolo de pulsado descrito anteriormente se simuló utilizando el modelo de migración VEOV introducido en el Capítulo 3. Como se muestra en la Figura 4.6 (b), se capturaron las principales características experimentales. La Figura 4.6 (c) presenta los perfiles de vacancias en puntos seleccionados

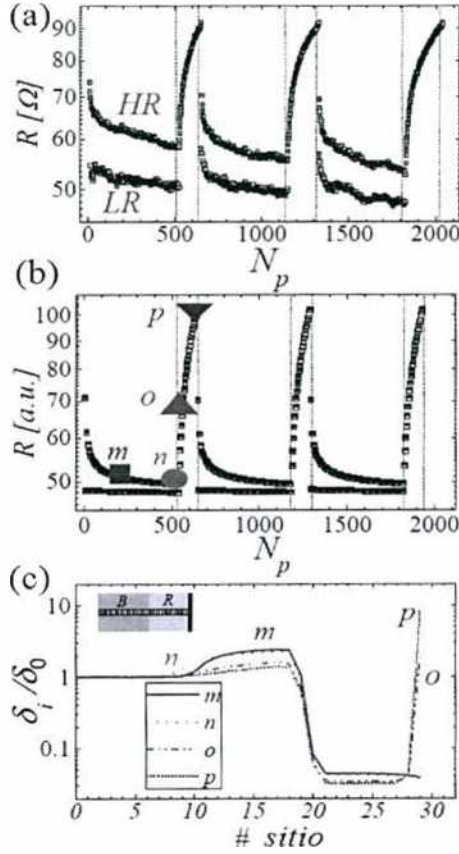


Figura 4.6: Ciclado de varios pulsos con pulsos de polaridad opuesta e idéntica: (a) Experimental y (b) Simulaciones numéricas. (c) Perfiles de densidad de VO en los estados seleccionados en (b).

de la respuesta de la resistencia a lo largo del *bulk* y la interfaz derecha. La migración de vacancias de oxígeno desde la interfaz hacia el *bulk* (causante de la degradación de los dispositivos) se reduce, dependiendo de la polaridad del estímulo aplicado.

El efecto de la aplicación de pulsos sucesivos con polaridades alternadas puede describirse de la siguiente manera: a partir de un dado estado resistivo, las VO migran de la interfaz derecha hacia el *bulk* con un pulso de set. Dado que en el *bulk* el campo eléctrico es mucho menor que en la interfaz, un pulso de la misma intensidad pero polaridad opuesta que el anterior no puede reinyectar la totalidad de las vacancias de oxígeno en la interfaz nuevamente, lo que evita alcanzar el mismo valor HR inicial. Los ciclos sucesivos producen

un efecto neto acumulativo, con un agotamiento de las VO en la interfaz y una acumulación en el *bulk* (véase perfil in en la figura 4.6 (c)). Por lo tanto, para la polaridad opuesta, la disminución monótona del estado HR inicial y los estados LR corresponde a un proceso efectivo de deriva en la que las VO migran desde la interfaz de la derecha hacia la región del *bulk*. Una descripción detallada de este proceso se mostró en la Sección 3.4 al describir el modelo VEOV.

Por otro lado, para la secuencia de pulsos positivos consecutivos, es decir, pulsos con polaridad no alternada, las vacancias tienden a acumularse en el extremo derecho de la interfaz de la derecha en un proceso acumulativo, con un aumento concomitante de la resistencia por encima del valor inicial de HR. Como era de esperar, en este caso, la concentración de vacancias en *bulk* gradualmente disminuye, presentando una tendencia a la saturación para un dado número de pulsos. Ésto se observa claramente en los perfiles de vacancias de la figura 4.6 (c) asociado a los valores más altos de resistencia, puntos o y p, respectivamente, en la Figura 4.6 (b).

También se probó que el estado LR es mucho menos susceptible a la acumulación de pulsos negativos. Como su resistencia es menor que la del estado HR, los campos eléctricos asociados son más pequeños, produciendo efectos menos pronunciados.

Con el objetivo de alcanzar los valores más altos de amplitud de conmutación resistiva, surge la pregunta sobre la mejor estrategia para tal fin: *i*) aumentar la amplitud de los pulsos o *(ii)* aplicar varios pulsos de la misma tensión eléctrica.

Para caracterizar mejor la acumulación de vacancias en los diferentes estados de alta resistencia obtenidos con pulsos de una sola polaridad, se realizaron mediciones adicionales variando la amplitud del estímulo. El proto-

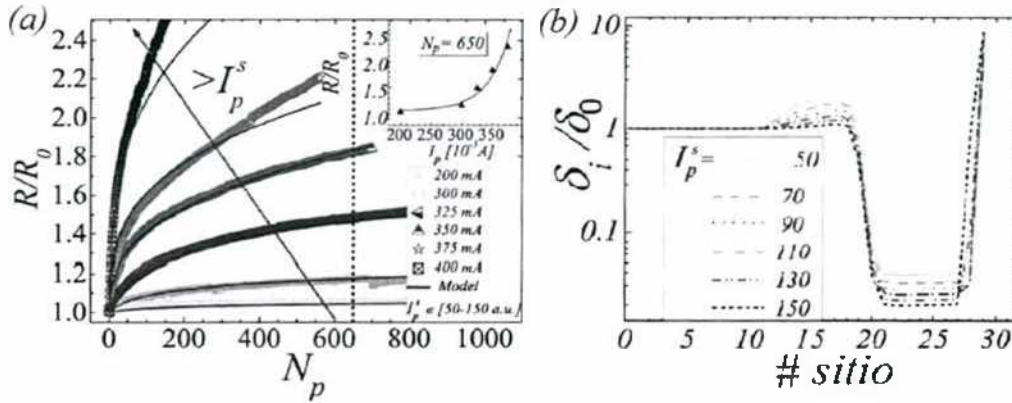


Figura 4.7: (a) Acumulación para el mismo estado inicial con diferentes amplitudes del pulso de corriente para la resistencia de una única interfaz LPCMO/Ag. Recuadro: Resistencia normalizada al valor inicial en función de la amplitud de corriente para $N_p=650$. (b) Perfiles de densidad de VO para cada una de las amplitudes de corriente a $N_p=650$.

colo de acumulación comienza siempre desde el mismo estado inicial HR, con valor de resistencia R_0 , obtenida después de realizar la conmutación resistiva bipolar varias veces. La Figura 4.7 (a) representa los valores de resistencia obtenidos como una función del número de pulsos de reset N_p , para el rango de amplitudes de corriente desde 200 hasta 400 mA. Los datos se normalizaron al correspondiente valor de la resistencia R_0 inicial para permitir comparación. Todas las amplitudes utilizadas exhiben una respuesta monótona. El crecimiento de la resistencia con el número de pulsos aplicado es coherente con el aumento de la densidad de VO en la interfaz. La tendencia a la saturación en el estado HR es coherente con que el material no permite más VO, siendo esto más evidente para las amplitudes más bajas. Para mayores amplitudes de pulsos, se obtuvieron valores de resistencia más altos. Esto se muestra en el recuadro de la Figura 4.7 (a) para $N_p = 650$, donde el aumento del estado HR con la amplitud de la corriente I_p sigue una dependencia exponencial. Además, la cantidad de pulsos necesarios para alcanzar un determinado valor

de resistencia parece ser inversamente proporcional a la amplitud del pulso eléctrico (ver Figura 4.8 y discusión más adelante).

Las simulaciones correspondientes, representados por líneas continuas, están en excelente acuerdo con los resultados experimentales. Los diferentes valores de resistencia alcanzados por el aumento del estímulo pueden ser correlacionados con los perfiles de densidad de VO asociados. La Figura 4.7 (b) muestra que la densidad de vacancias en el lado más cercano a la interfaz derecha tiende a aplanarse, alcanzando con las amplitudes más grande de pulso una distribución casi uniforme. Los valores alcanzados son casi indistinguibles de los correspondientes al *bulk*. Las vacancias en la interfaz derecha muestran una acumulación notable cerca del electrodo de la derecha. En ambos, experimentos y simulaciones, se mostró que se pueden obtener estados de mayor resistencia, ya sea mediante el aumento de la amplitud de los pulsos, o al insistir con la acumulación de pulsos. Por lo tanto, se puede obtener un dado estado de resistencia alta con diferentes combinaciones de I_p y N_p . Los resultados generales muestran que I_p y N_p están vinculados por una dependencia exponencial, $N_p \propto e^{I_p \alpha}$, con el parámetro α casi independiente de la relación R/R_0 . Este resultado se muestra explícitamente en la Figura 4.8, donde la respuesta expuesta se construyó mediante la determinación de la cantidad de pulsos N_p requerido para llegar a un cierto valor normalizado de la resistencia $R = R_0$ para cada amplitud del pulso I_p . Como se muestra, los datos experimentales pueden ser razonablemente ajustados por una dependencia exponencial con $\alpha \propto 20$ mA. Además, los datos simulados están en completo acuerdo con los resultados experimentales.

El modelo VEOV presentado en el Capítulo 3 proporciona una imagen clara de los resultados experimentales. En este caso se simuló un camino unidimensional de 30 sitios, con los primeros 20 sitios para el *bulk* del material

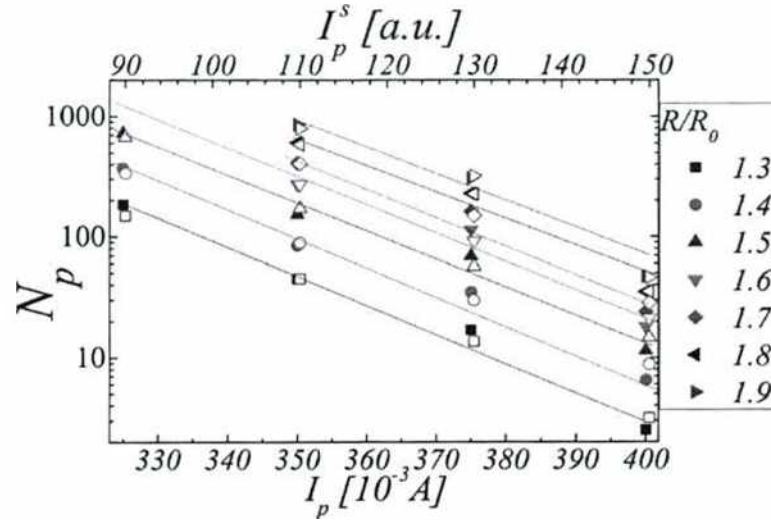


Figura 4.8:
Relación exponencial entre el número de pulsos y la amplitud de corriente de los pulsos. Tal comportamiento es similar al observado en la relación exponencial tiempo-tensión [60].

B y los últimos 10 la interfaz metal óxido derecha R (ver Figura 4.7).

Los perfiles de densidad de VO obtenidos permiten inferir que: (i) las vacancias de oxígeno se mueven a través del límite entre la región *bulk* y la región de la interfaz metal óxido (los sitios 18 - 21 en las simulaciones de la Figura 4.7 (b)), donde su contribución al cambio en la resistencia total se incrementa significativamente. Partiendo desde el modelo VEOV, $\delta_{int}^{tot} \propto \Delta R$, es decir, el aumento de la resistencia es directamente proporcional al aumento en el número total de vacancias que entran en la región de la interfaz; (ii) La probabilidad de saltar desde la interfaz en un solo pulso es $\propto e^{e\Delta V/kT}$, donde ΔV es la caída de tensión (e es la carga del electrón) y $\Delta V \propto \delta_{bdy} I_p$, donde δ_{bdy} es la densidad media de las vacancias en el lado del *bulk* de la frontera con la interfaz metal óxido, que se puede aproximar como $\delta_{bdy} \approx \delta_0$.

A partir de (i) y (ii), el cambio acumulado de la resistencia después de la aplicación de N_p pulsos positivos y consecutivos (de RESET) puede ser descripto simplemente como:

$$\Delta R \propto N_p e^{(cI_p)}, \quad (4.1)$$

donde c es una constante que tiene unidades de inversa de la corriente. La expresión anterior describe bien el aumento exponencial del estado de resistencia alta con la intensidad de corriente aplicada para un número fijo de pulsos, que se muestra en el recuadro de la Figura 4.7 para $N_p = 650$. Además, tomando logaritmo en ambos lados de la ecuación 4.1, se obtiene (a menos de una constante), $\ln(N_p) = -c I_p + \ln(\Delta R)$, en acuerdo con los datos experimentales de la Figura 4.8.

Se puede argumentar, de (ii), que la constante c debe depender inversamente de la temperatura (como se ha mencionado se obtuvo $c = 20 \text{ mA}^{-1}$ a partir de datos experimentales a temperatura ambiente). El rol de la temperatura tiene un papel adicional en el efecto de la conmutación, discutido en la Referencia [58] (véanse también las Referencias [60] y [61]), es una cuestión importante para extender el estudio presentado en esta Sección.

Por otra parte, para una dada amplitud del pulso, la variable N_p podría asociarse al ancho de tiempo efectivo de pulsado. Por lo que varios pulsos podrían tener el mismo efecto que uno sólo más largo. La Figura 4.8 sugiere que los datos, tanto experimentales como de las simulaciones, seguirían una dependencia exponencial estímulo - ancho temporal del pulso.

La relación exponencial estímulo - ancho temporal del pulso fue previamente observada en celdas de memoria basadas en óxido binarios tales como ZnO [62], TaO [63], y HfO/AlO [64]. El origen de la conmutación dinámica se atribuyó a procesos asistidos por salto de iones y/o calentamiento Joule a través de los pozos de potencial dentro de la matriz del óxido [65]. Aquí se demostró explícitamente que para Ag- LPCMO, las interfaces son las regiones con mayores valores de campo eléctrico local, donde debido a la redistribución de VO se manifiesta un comportamiento dinámico responsable de las características de conmutación observada en todos los óxidos.

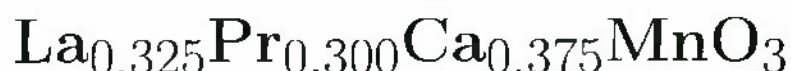
En la referencia [60], se sugirió que el mecanismo de conmutación debe implicar una fuerte no linealidad en la dependencia de la probabilidad de movimiento de los defectos involucrados con el campo eléctrico. Ésto figura explícitamente en el modelo VEOV a través de la ecuación para la probabilidad en el salto de las vacancias de oxígeno ($\propto e^{e\Delta V/kT}$). Por lo tanto, se mostró que el modelo de migración VEOV proporciona información detallada sobre el origen del cambio de resistencia cuasi-universal observado en todos los óxidos de metales de transición.

"If you can't explain it simply, you don't understand it well enough."

Albert Einstein

5

Conclusiones parciales:



A lo largo de los Capítulos presentados en la primer Parte de la Tesis, se estudiaron las propiedades eléctricas de interfaces Ag-LPCMO en una configuración multi-terminal. Por un lado, se midieron las resistencias dinámica y remanente frente a la aplicación de estímulos eléctricos, encontrando diversas y novedosas propiedades. Por otro lado, por medio del desarrollo y aplicación de un modelo fenomenológico de movimiento de VO dentro del óxido, se reprodujeron cualitativamente todos los resultados experimentales.

En el Capítulo 2, usando técnicas y protocolos de transporte eléctrico muy simples, se reveló que el núcleo del mecanismo detrás de la conmutación resistiva en interfaces Ag/ LPCMO es el movimiento de VO por la aplicación de campos eléctricos. Se observó que al elegir el metal del electrodo, se puede activar o desactivar la conmutación resistiva en esa interfaz. Diversas características encontradas en este Capítulo clarifican el rol de las interfaces y los defectos dentro del óxido: dependencia con la polaridad del estímulo, complementariedad y amplitud de la conmutación.

En el Capítulo 3 se presentó el modelo VEOV, de migración de VO inducida por la aplicación de campos eléctricos altos. Las simulaciones numéricas basadas en el modelo se encuentran cualitativamente en muy buen acuerdo con los datos experimentales. Tanto los resultados experimentales como los numéricos dan cuenta del papel clave que desempeñan las vacancias de oxígeno en el mecanismo de conmutación resistiva en las manganitas. El modelo proporciona, entre otras, información valiosa sobre la distribución de las VO a lo largo de la muestra que puede ser de ayuda para el diseño de dispositivos.

Se relacionaron los múltiples estados de resistencia encontrados en interfaces Ag - manganita con diferentes perfiles de vacancias de oxígeno y los campos eléctricos locales en la interfaz. La fuerte dependencia del umbral del estímulo para el proceso de reset con el estado de la resistencia inicial, evidencia la función desempeñada por la migración de vacancias de oxígeno debido al mayor campo eléctrico efectivo en la interfaz. Se pudieron obtener múltiples estados resistivos y controlarlos experimentalmente a través de un protocolo de ciclo. Se encontró un excelente acuerdo entre los datos experimentales y los correspondientes a las simulaciones en ese tipo de mediciones y se mostró un excelente control de las características del set y reset, además

de la coercitividad y la amplitud de la conmutación resistiva.

Los resultados presentados en el Capítulo 3 sugieren que las diferentes configuraciones iniciales de los perfiles de las vacancias de oxígeno podrían ser optimizadas para la aplicación de otros protocolos de tensión diferente al utilizado aquí de ciclos mayores y menores. Así, se puede concebir un estímulo umbral óptimo con una amplitud mínima para una dada relación HR/LR deseada. Por otra parte, la validación del modelo abre el camino para una prueba rápida de diferentes configuraciones iniciales de VO, lo que sugiere procedimientos de inicialización alternativos. También se mostró la utilidad del modelado teórico de los fenómenos de CR como una ayuda valiosa para proporcionar orientación en el análisis de los resultados experimentales y, finalmente, para el diseño y optimización de los diversos dispositivos de memoria basados en esta tecnología.

En el Capítulo 4 se implementó un procedimiento para estudiar la conmutación resistiva en términos de ciclos mayores y menores de estímulo. Esto nos permitió entender el hecho que una amplitud grande de tensión eléctrica aplicada pueda no dar lugar a alguna respuesta de conmutación. El estudio sistemático presentado identifica las transiciones rápidas entre estados saturados de vacancias de oxígeno como las situaciones en las que se pueden obtener amplitudes de CR óptimas. El trabajo presentado es una contribución a la comprensión de la pocas veces abordada y mal entendida cuestión de activar la CR. Con el conocimiento obtenido se ha propuesto un procedimiento práctico y sencillo para el funcionamiento casi óptimo de los dispositivos de memoria de óxidos que presenta CR bipolar.

La diferencia entre los valores del campo eléctrico en el *bulk* del material y en las interfaces explica la necesidad de pulsos no simétricos para obtener una operación estable. Se entendió que la deriva de la resistencia para pulsos

simétricos es debido a la progresiva inyección de vacancias de oxígeno en la zona del *bulk* próxima a la interfaz (acumulación de VO) donde quedan congeladas y sin volver a la interfaz. El campo eléctrico local es mucho menor en la región del *bulk* que en la interfaz. Como consecuencia, la cantidad de VO en la interfaz disminuye gradualmente con la repetición de varios ciclos, lo que reduce la resistencia en la interfaz. A fin de que las VO que se inyectan en la región de *bulk* durante un pulso, vuelva a la interfaz durante un subsiguiente pulso de reposición, es necesario aplicar un pulso de mayor amplitud. Si este segundo pulso es más fuerte que lo que se requiere para una operación libre de deriva en los niveles resistivos, entonces la cantidad de vacancias en la interfaz aumenta lentamente en cada ciclo, con el posterior incremento de la resistencia de la interfaz.

A partir de la comprensión de estos mecanismos, se ha propuesto un protocolo experimental basado en pulsado asimétrico, que tiene éxito en la búsqueda de una conmutación estable y repetitiva entre estados definidos HR y LR de resistencia hasta 10^5 ciclos. Este protocolo mejora las características de conmutación del sistema mediante la cancelación de la desviación en los valores de resistencia. A su vez, el modelo VEOV proporciona una explicación física de la degradación de la resistencia en términos de la inyección de vacancias en la región *bulk* desde las interfaces. El protocolo propuesto parte de una predicción del modelo VEOV y las simulaciones numéricas que reprodujeron los experimentos, validando las hipótesis del modelo y su utilidad como una ayuda valiosa en el análisis de los resultados experimentales .

Por otro lado, se ha propuesto un protocolo multi-pulso de una sola polaridad que permite el estudio de la dinámica de la conmutación resistiva en una interfaz metal - LPCMO. Basado en el modelo de migración VEOV descrito en el Capítulo 3, se predijo y luego se encontró experimentalmente

la relación $\Delta R \propto N_p e^{cI_p}$. Esta sencilla relación física revela que, para lograr un dado estado de resistencia alta (una relación HR / LR de mayor valor), es más eficiente aumentar la amplitud del pulso en lugar de acumular pulsos de una amplitud dada (o incrementar el ancho del pulso). Por lo tanto, un número desequilibrado de pulsos set / reset demuestra ser una estrategia plausible para optimizar la respuesta real de un dispositivo.

En conclusión, basándonos en cuatro protocolos singulares (ciclos mayores y menores, umbral, degradación y acumulación), se mostró experimentalmente el excelente control que se posee de la conmutación resistiva en interfaces metal - manganita. Además, por medio de las simulaciones, se reprodujeron cada uno de los resultados experimentales, obteniendo un excelente acuerdo entre experimentos y simulaciones numéricas. Este hecho valida el modelo propuesto, sus supuestos y las ecuaciones asociadas.

Parte II

Conmutación resistiva en TiO_2

"The most incomprehensible thing about the world is
that it is comprehensible."

Albert Einstein

6

Conmutación resistiva en muestras de Ag/TiO₂/Si

En este Capítulo se presenta al óxido binario TiO₂. Se describen los detalles del mecanismo físico que da origen a la conmutación de la resistencia en los óxidos simples. Se estudia el cambio de resistencia inducido por pulsos eléctricos en muestras Ag/TiO₂/Si a temperatura ambiente, explorando los modos de conmutación unipolar y bipolar. Por último, se describe el mecanismo subyacente de la conmutación, basado en la formación y ruptura de los filamentos, y el movimiento de las vacancias de oxígeno.

6.1

Fases del TiO₂

El dióxido de titanio es el óxido de titanio que se forma naturalmente, de fórmula TiO₂. Las estructuras usuales del TiO₂ encontradas en la naturaleza son rutilo (ver Figura 6.1(a)), anatasa y brookita, y, además, a alta presión, una forma del tipo badeleyita monoclinica y otra del tipo alfa ortorrómbica [66]. Rutilo es la fase más abundante del TiO₂ y se sintetiza por encima de los 800 °C. Las fases metaestables anatasa y brookita se convierten a rutilo luego de un calentamiento por encima de los 800 °C. Todas estas fases pertenecen al compuesto estequiométrico, es decir, dos átomos de oxígeno por cada uno de titanio.

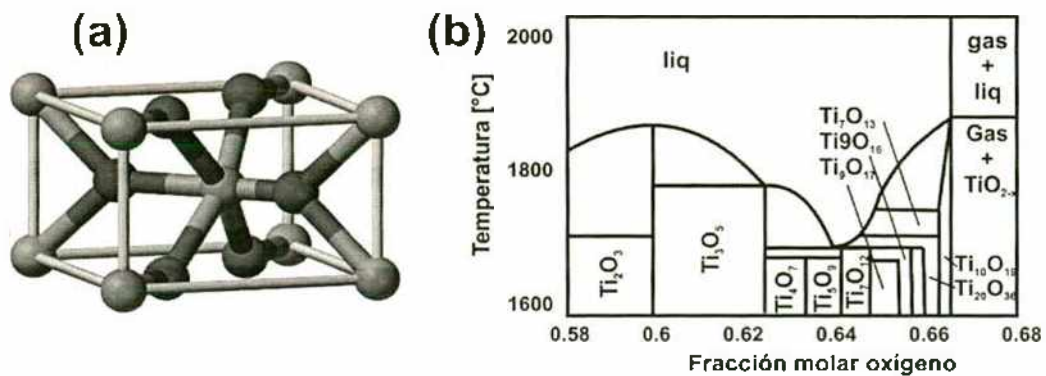


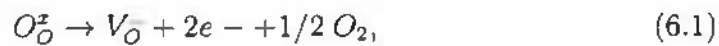
Figura 6.1: (a) Celda unidad del TiO₂ en la fase rutilo. En rojo se muestran los átomos de oxígeno y en gris se muestran los átomos de titanio. (b) Diagrama de fases del TiO₂, donde se observan distintas fases debido a la presencia de vacancias de oxígeno. Figura extraída de la Referencia [66].

El sistema titanio - oxígeno desempeña un papel importante en el estudio de los compuestos del tipo TiO_{2-x}, que en su forma no estequiométrica tiene una complicada estructura de defectos. Para valores de x pequeños, los defectos

puntuales que dominan son las vacancias de oxígeno y los intersticiales de titanio. A medida que la muestra se reduce, se forman estructuras de defectos con orden de largo alcance, produciendo las fases de Magneli mostradas en el diagrama de fases en la Figura 6.1(b) cuya fórmula general es $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$.

TiO_{2-x} tiene muchas aplicaciones tecnológicas: por ej. es usado como fotocatalizador [67], sensor de gas [68], como pigmento [69] y como recubrimiento óptico [70]. En todas estas aplicaciones las fases de Magneli aparecen e influyen la propiedad física de interés aunque los efectos de tales fases no están completamente entendidos en muchos casos. Hay varias aplicaciones tecnológicas donde se explota esta sub-estequiometría como la electroquímica [71] y la tribología [72]. En este estudio se verá que las fases de Magneli aparecen debido a la generación de defectos por la aplicación de campos eléctricos. Tales fases cumplen un rol relevante en los estados de memoria.

La estructura de defectos en el TiO_{2-x} tiene profundas consecuencias para la estructura de la celda y la estructura electrónica. Por ej., en la Referencia [73] se estudió la dependencia en temperatura de $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ para el rango de temperatura de 4 a 320 K para n entre 4 y 9, encontrando diferentes mecanismos de conducción para las diferentes composiciones. Se demostró que las vacancias de oxígeno son el defecto mayoritario en TiO_{2-x} . La formación de una vacancia de oxígeno en la notación de Kroger Vink [74] es:



donde algunos de los electrones libres pueden ser capturados por el ión de Ti vecino:



Las bandas de conducción y de valencia del TiO_{2-x} tienen las características

de los orbitales Ti3d y O2p, respectivamente, por lo que la reducción del ión Ti produce un incremento en la cantidad de electrones libres en la banda de conducción. Por lo tanto, la conductividad del material se incrementa al incrementar x . En su estado estequiométrico, TiO₂ es prácticamente un aislador, mientras que al tener una dada cantidad vacancias de oxígeno, el material pasa a comportarse como un semiconductor y al seguir incrementando el valor de x , como un metal.

La película de dióxido de titanio estudiada en este Capítulo se depositó por una técnica química denominada Sol Gel. La misma consiste en preparar una solución de TiO₂ líquida. Luego, se sumerge una oblea de Si dopada tipo p en un recipiente con esta solución. Al extraer la oblea de Si de la solución a una velocidad controlada, se deposita una película de TiO₂ de espesor totalmente uniforme en toda la oblea. El espesor de la película puede ser determinado cambiando la velocidad de extracción. [80] Las películas obtenidas tienen estructura anatasa nanocristalina con un espesor de ~ 100 nm. El detalle de la deposición y la caracterización de la película de TiO₂ pueden ser encontradas en la Referencia [81]. En la próxima Sección se detallan las mediciones eléctricas de la CR en el sistema estudiado.

6.2

Modos de conmutación

Las características de la conmutación resistiva CR aparecen tanto en óxidos binarios como complejos, tal como se mencionó en la Sección 1.3. Sin embargo, a diferencia de los sistemas basados en óxidos complejos, los sistemas basados en óxidos simples generalmente exhiben conmutación resistiva unipolar, que se produce a través de un mecanismo del tipo “formación - ruptura” de un filamento conductor [75]. La ruptura de filamentos conductores se asemeja

a la operación de un FUSIBLE. Este mecanismo es inhomogéneo, ya que se producen filamentos en regiones determinadas de la muestra ante la presencia de inhomogeneidades. Por otro lado, como se describió en la primera parte de la Tesis, los óxidos complejos [76, 77] exhiben CR del tipo bipolar. En este caso, la migración de vacancias de oxígeno es considerada como el mecanismo subyacente [75, 78, 79] y la CR bipolar se produce a través de un mecanismo de tipo de interfaz [3]. En esta Sección se mostrará que un óxido simple puede tener los dos tipos de conmutación, el unipolar y el bipolar.

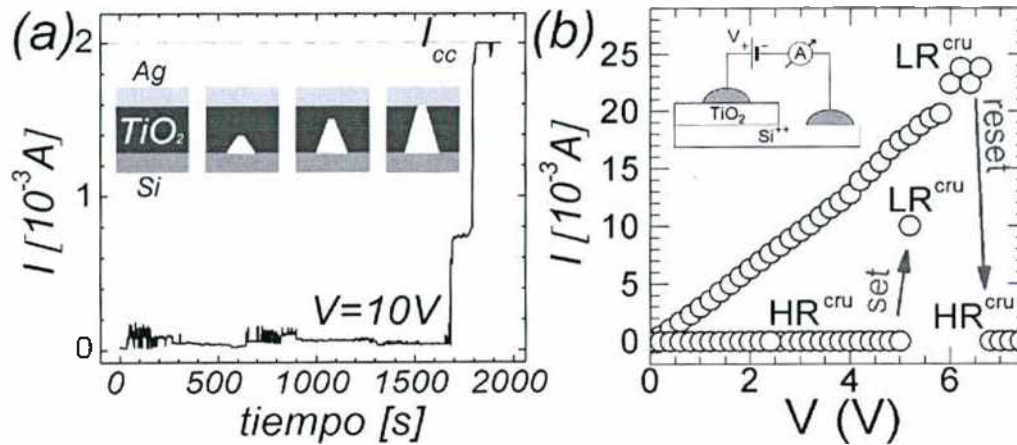


Figura 6.2: (a) Proceso de electroformado con una tensión constante de 10 V aplicada durante 2000 s. Un incremento abrupto de la corriente se observa en 1700 s, valor que aumenta hasta un valor límite prefijado en la fuente del estímulo. Recuadro: Imagen donde se muestra la evolución de la formación del filamento conductor. (b) Estudio del TiO_2 en el modo de CR unipolar. Recuadro: Configuración de medición eléctrica en geometría perpendicular a la película del óxido. El área de los contactos era de 1 mm^2 .

Para estudiar el comportamiento resistivo se eligió una geometría de medición eléctrica perpendicular. El electrodo superior TE fue hecho de pintura de Ag mientras que como electrodo inferior BE se usó Si dopado tipo p. El área de los contactos de Ag utilizados era de 1 mm^2 y fueron hechos

“a mano”. Una fuente Keithley 2400 se utilizó para las medidas eléctricas. Pulsos de tensión de amplitud variable se aplicaron a la muestra a través de los terminales de Ag y Si. La duración de los pulsos era 300 ms con un tiempo entre pulsos de 1 s. En el recuadro de la Figura 6.2 (b) se esquematiza el arreglo experimental. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Se obtuvo respuesta estable de conmutación a través de un procedimiento de inicialización o de electroformado. Este procedimiento de inicialización consistió en aplicar una tensión constante de 10 V durante 2000 segundos, tal como se muestra en la Figura 6.2 (a) [83–85]. Al aplicar una tensión de 10 V se observa que la corriente no permanece constante (es decir, la variable es la resistencia), sino que presenta ruido y variaciones. El cambio más notable se produce alrededor de 1700 s después de comenzado el experimento, cuando la corriente aumenta bruscamente su valor desde ≈ 0.1 mA hasta 2 mA.

Se especula que el ruido observado aparece por la creación de defectos dentro de la matriz aislante de TiO₂. A los 1700 segundos todos los defectos generados se unen formando un camino percolativo o filamento conductor, el cual une ambos electrodos. Se produce un aumento abrupto en la intensidad de la corriente. Un esquema de la imagen propuesta para el proceso de electroformado se muestra en el recuadro de la Figura 6.2 (a). En el momento en que el valor de la corriente se dispara, entra en funcionamiento en el equipo de medición un limitador de la corriente máxima, que funciona de forma similar a una resistencia limitadora en serie al dispositivo, limitando el paso de corriente a un valor preestablecido. Éste es denominado corriente de complianza I_{cc} .

Evidencia de los filamentos conductores en la literatura

En el electroformado se forman una gran cantidad de defectos dentro de la película aislante y al unirse, formando conglomerados de defectos, se generan filamentos conductores que conectan ambos electrodos. En varios trabajos [4,33,86–88] se mostró la existencia de los filamentos.

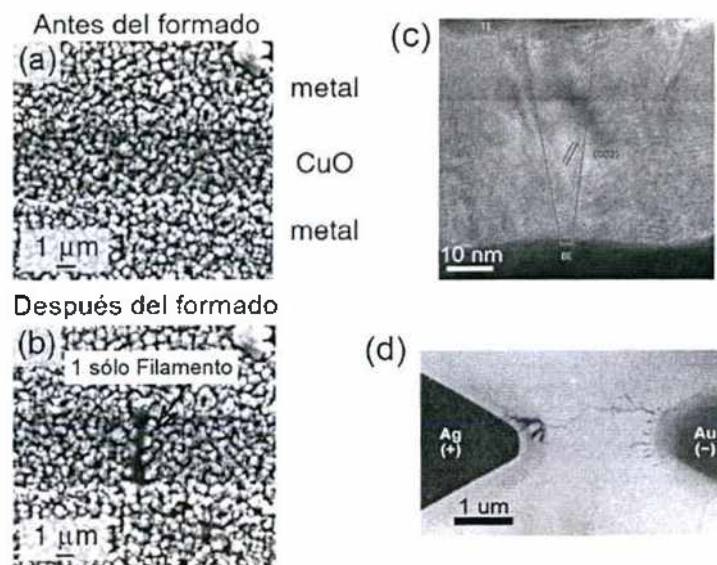


Figura 6.3: (a) Celda de Pt/CuO/Pt antes (b) y después del proceso de electroformado. Se observa un sólo filamento con la misma estructura granular que presenta la celda. (c) Celda de Pt/TiO₂/Pt luego del proceso de electroformado, conteniendo un filamento de la fase de Magneli. (c) Celda de Ag/GeSe/Au donde se observa un filamento metálico con forma de dendrita. Figuras extraídas de las Referencias [4,88].

En la Referencia [86] se estudió la conmutación resistiva en estructuras Pt/CuO/Pt. En la Figura 6.3(a) se observa la sección transversal de una celda típica. Luego del proceso de electroformado en este tipo de celdas, en la misma sección transversal se observa la aparición de un filamento conductor con estructura granular, tal como se muestra en la Figura 6.3(b). Se observó

un único filamento cilíndrico de tamaño ≈ 500 nm. Este filamento conductor se atribuyó a un conglomerado metálico de Cu. Con respecto al TiO₂, en la Referencia [33] se estudió una celda Pt/TiO₂/Pt con la fase anatasa. Luego del proceso de electroformado se observaron filamentos inmersos dentro de la estructura compuestos por la fase de Magneli. Los filamentos conductores observados en este caso eran cónicos, con su base mayor de tamaño ≈ 10 nm y la base menor de tamaño ≈ 4 nm. Por último, en la referencia [87] se estudió una celda de Ag/GeSe/Au. En la misma se observó un filamento metálico compuesto por iones Ag con forma de dendrita.

Conmutación unipolar

Luego del procedimiento de electroformado, se exploró la conmutación unipolar, tal como se muestra en la Figura 6.2 (b). Después del proceso de electroformado, se observó un estado remanente de alta resistencia HR^{cu} de ~ 4 M Ω (leído a 0.1V). Se aplicaron pulsos positivos de tensión entre 0 y 7 V en pasos de 0.2 V. Se observó un aumento abrupto en la corriente en un nivel de tensión de $V_{set}^{cu} = 5$ V. La corriente de complianza fue prefijada en un valor de 10 mA. En esta tensión umbral el sistema pasa al estado de resistencia baja LR^{cu} , ~ 400 Ω .

Con el fin de conmutar la resistencia de la muestra desde el estado LR al HR se aplicaron pulsos positivos a partir de 0 V sin ninguna corriente máxima prefijada. En este caso se observa un valor mayor de corriente respecto al estado anterior hasta alcanzar una tensión de 6.5 V en el que la muestra transiciona a un estado HR^{cu} . Este comportamiento de CR unipolar en óxidos binarios ya fue reportado en varias publicaciones [4, 85]. En nuestro caso fue posible ciclar el dispositivo entre los dos estados de resistencia sólo un número limitado de veces (~ 100 veces). Luego el dispositivo no

conmutó más, permaneciendo en un estado LR^{cru} de forma estable. Notar que la conmutación obtenida no es del tipo habitual, en que $V_{set} > V_{reset}$. El caso obtenido, con $V_{set} < V_{reset}$, es altamente inestable: al producirla la conmutación reset, el sistema ya se encuentra en la condición de volver a conmutar, lo que debería desencadenar un nuevo proceso de set.

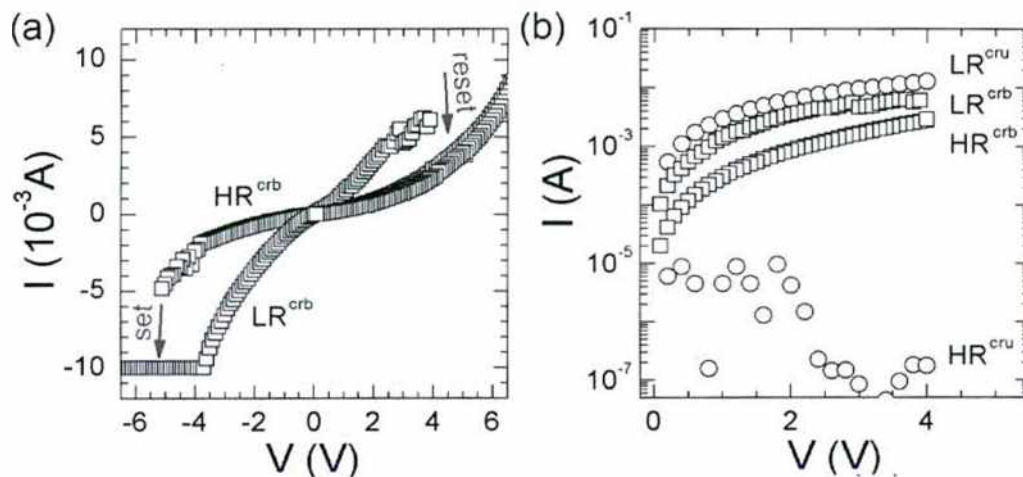


Figura 6.4: (a) Estudio de la respuesta eléctrica de TiO_2 en el modo de CR bipolar. (b) Comparación de los niveles de corriente entre los 4 niveles de resistencia no volátil obtenidos. b) Comparación de la respuesta $I - V$ correspondiente a los primeros cuadrantes de las características CR unipolar y CR bipolar. Los estados LR en ambos modos de funcionamiento son similares. El comportamiento CR unipolar presenta una relación de HR/LR de 10^4 , mientras que el modo CR bipolar sólo produce un cambio pequeño en la resistencia, de un factor ≈ 10 .

Conmutación bipolar

A continuación se analizó el efecto de la aplicación de campos eléctricos con ambas polaridades sobre la misma muestra. Se aplicaron pulsos de tensión desde 0 a 6 V, luego disminuyendo hasta -6 V y por último se volvió a 0 V para completar el ciclo (Figura 6.4 (a)). La corriente de complianza se

mantuvo en un nivel de ± 10 mA. El paso entre los pulsos fue de 0.1 V. Se observó una conmutación bipolar típica de los óxidos complejos, tal como se muestra en la Figura 6.4 (a). En este régimen, los niveles de tensión umbrales fueron de -5 V para el set (transición HR^{crb} a LR^{crb}) y de 4 V para el reset (transición LR^{crb} a HR^{crb}). La relación $HR/LR = 10$ en el régimen bipolar es mucho menor que $HR/LR = 10^4$ obtenida en el régimen CR unipolar, tal como puede verse en la comparación entre ambos regímenes en la Figura 6.4 (b).

Los 4 estados de resistencia, correspondientes a los modos unipolar y bipolar, fueron no volátiles, con tiempos de retención superiores a 72 horas a temperatura ambiente. La Figura 6.4 (b) muestra la respuesta I - V de la CR unipolar presentada en la Figura 6.2 y el primer cuadrante de la Figura 6.4 (a) en escala logarítmica, donde es posible comparar la relación HR / LR para ambos regímenes. Cuando el dispositivo permanece en LR^{cu} , la aplicación del protocolo CR bipolar produce un cambio relativamente pequeño, entre el LR^{crb} de ese estado (que es básicamente el mismo valor que LR^{cu}) y el HR^{crb} .

Dependencia en temperatura del estado LR^{cu}

Se exploró la respuesta eléctrica como función de la temperatura luego del proceso de electroformado con una I_{cc} de 10 mA. Para ello, se utilizó un crióstato de nitrógeno líquido, que permite realizar excursiones entre 300 y 80 K.

A temperatura ambiente, la respuesta eléctrica al aplicar $V = 1$ V resultó en ≈ 15 mA. Este valor se asocia a un estado de baja resistencia de 66 Ω . Al descender la temperatura, este valor permanece constante hasta $T_0 = 133$ K, valor para el que se observa una brusca disminución en el valor de la corriente

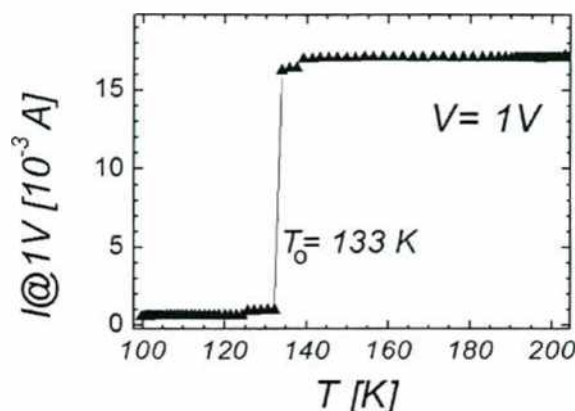


Figura 6.5: Dependencia en temperatura luego del proceso de inicialización entre 80 K y 200 K. Se observa una transición a 133 K relacionada con una de las fases del TiO_2 , la fase de Magneli (ver Sección 6.1).

(aumento del valor de la resistencia), tal como se observa en la Figura 6.5.

Debido al elevado valor de I_{cc} usado en el electroformado se presume que el transporte eléctrico está gobernado por el filamento conductor que une ambos electrodos. El sistema se puede modelar con dos resistencias en paralelo, una de valor alto debido al TiO_2 y otra de valor mucho más chico, correspondiente al filamento. En tal caso, siempre se mide la respuesta de la resistencia más chica, es decir, la correspondiente al filamento conductor que se desea estudiar.

La transición observada al disminuir la temperatura en 133 K desde un estado conductor a un estado aislante es consistente con una fase de TiO_2 , la Ti_4O_7 , denominada fase de Magneli [66]. Esta fase presenta una densidad alta de vacancias de oxígeno, tal como se mostró en la Sección 6.1. La transición observada al variar la temperatura es una transición electrónica sin ningún tipo de cambio estructural ni reordenamiento atómico. El cambio observado en el valor de la corriente, desde 17 mA a $T = 300 K$ a 1 mA a $T = 120 K$, se produce por esta transición electrónica en la zona del filamento conductor. O sea que la respuesta eléctrica obtenida como función de la temperatura clarifica que los defectos involucrados en este caso son las vacancias de oxígeno, las cuales se nuclean dando origen a un filamento conductor. Dicha nucleación

se produce durante el proceso de inicialización eléctrica, ya que el alto valor de campo eléctrico aplicado durante ese proceso genera filamentos conductores.

6.3

Discusión de resultados

En la Figura 6.6 se presenta el esquema de los filamentos que originan el régimen (a) unipolar y el (b) bipolar en la conmutación resistiva. Mientras que en el modo unipolar el filamento cortocircuita ambos electrodos otorgando una respuesta lineal en el estado de resistencia baja en el modo bipolar el filamento presenta una constricción que es la causante de la no linealidad observada en la respuesta I - V en ambos estados de resistencia. Los filamentos esquematizados tienen forma cónica aunque también podrían presentar forma cilíndrica. En el Capítulo 8 se abordará en detalle la naturaleza, la morfología y las características de los filamentos conductores causantes de la conmutación resistiva.

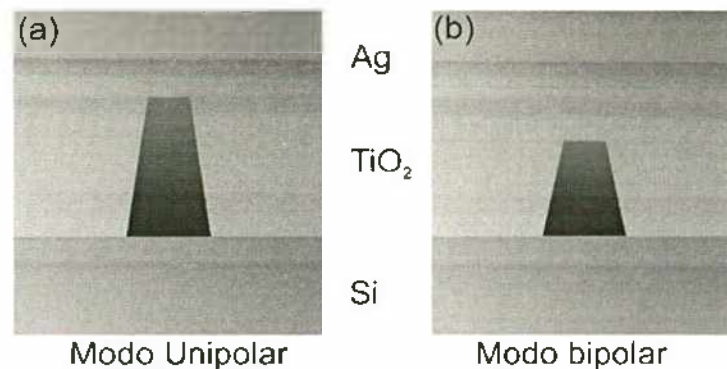


Figura 6.6: Diagrama esquemático de la forma de los filamentos conductores que dan origen a la conmutación resistiva (a) unipolar y (b) bipolar en junturas basadas en TiO₂.

Los valores de resistencia de todos los estados mostrados en la Figura 6.4

(b) se pueden clasificar como:

$$R_{irs}^{cu} \approx R_{irs}^{cb} \approx 400 \, \Omega < R_{hrs}^{cb} \approx 4 \, k\Omega < R_{hrs}^{cu} \approx 4 \, M\Omega \quad (6.3)$$

La diferencia clara en el valor de R_{hrs}^{cu} con respecto a los otros valores en la Ecuación (6.3) puede atribuirse al hecho de que el camino conductor se rompe por la aplicación de una potencia aplicada lo suficientemente alta. En comparación, el balance de potencia para ambos procesos de reset es:

$$P_{reset}^{cb} \approx 25 \, mW < P_{reset}^{cu} \approx 150 \, mW, \quad (6.4)$$

donde P_{reset}^{cb} es la potencia aplicada en el reset del modo CR bipolar y P_{reset}^{cu} es la potencia aplicada en el set del modo CR unipolar.

De acuerdo a la imagen presentada, la ruptura del filamento conductor se produce en el modo CR unipolar por el aumento de temperatura debido al efecto Joule, mientras que en el modo CR bipolar la ruptura del filamento es por la redistribución de las VO. En el primer caso se obtiene un cambio de resistencia de 10^4 mientras que en el segundo sólo un factor 10. Ésto es una consecuencia asociada a que la región donde se produce la conmutación en el modo unipolar es de mayor tamaño que en el caso bipolar. Además, mucha de la potencia aplicada con la corriente se utiliza en el incremento de la temperatura del filamento. Considerando estos ingredientes, parece plausible que la P_{reset}^{cu} tenga un valor mayor que la P_{reset}^{cb} .

Para estimar el efecto de la potencia aplicada en la temperatura del sistema se puede realizar un cálculo simple. La región donde se produzca el aumento de temperatura mayor, será donde la fase Magneli incorpore oxígenos nuevamente, por lo tanto será donde el filamento conductor se rompa. Como ejemplo, supongamos que se tienen dos filamentos metálicos y cilíndricos, de 10 nm y 1 nm de radio r , ambos de 100 nm de largo y con una resistencia de

100 Ω y de 10 k Ω respectivamente. Cada filamento está inmerso en la matriz aislante de TiO₂. El ancho del pulso es $t = 100$ ns con una corriente máxima de 1 μ A mientras que el calor específico de la fase de Magneli es $C = 0.4$ kJ/kg K y la densidad $\rho_m = 8$ g/cm³. Se puede despreciar la conducción de calor hacia el óxido y hacia el metal considerando que todo el calor por efecto Joule debido a la corriente produce un aumento de temperatura, éste último controlado por el calor específico del filamento conductor. Entonces tenemos que el calor generado será $Q = I^2 R_{lr}^{cu} t = I^2 \rho \frac{L}{\pi r^2} t$ mientras que el aumento de temperatura que se genera se puede calcular como $Q = C m \Delta T$, donde la masa $m = \rho_m V = \rho_m \pi r^2 L$. Considerando todo esto, se tiene que el aumento de temperatura en un filamento cilíndrico de radio r está dado por:

$$\Delta T = \frac{I^2 \rho t}{C \rho_m \pi^2 r^4}, \quad (6.5)$$

donde se ve que el aumento de temperatura es inversamente proporcional al radio de filamento a la potencia de 4. O sea que, controlar la formación de los filamentos es clave para poder controlar el modo de conmutación resistiva unipolar. Si ahora ponemos los valores correspondientes, se obtiene que para el filamento de 10 nm, $\Delta T = 0.1$ K, mientras que para el filamento de 1 nm, $\Delta T = 1000$ K. Es decir solo un cambio en un factor de 10 en el radio produce un cambio de temperatura en un factor 10⁴.

Una pequeña diferencia en el tamaño del filamento (9 nm) conduce a un cambio dramático en la temperatura ($\cong 1000$ K). Se cree que a medida que se cicla al dispositivo con rampas de tensión, el filamento conductor causante de la CR unipolar evoluciona incrementando su tamaño, lo que produce que el aumento de temperatura producido por las corrientes aplicadas sea cada vez menor. Hasta que en un dado momento, el filamento conductor no se puede romper más en forma similar a un fusible reversible. Así, el filamento

formado es suficientemente robusto, dejando el sistema en un estado LR.

En el modo CR bipolar, cuando se aplica un pulso positivo a la muestra con los filamentos conductores electroformados, aparece un campo eléctrico cerca de la interfaz Ag/TiO₂ que mueve VO desde la interfaz hacia el *bulk* del TiO₂. Un pulso negativo tiene el efecto contrario. La redistribución de las VO desde y hacia la interfaz produce una pequeña modulación en la resistividad. En esta imagen, el campo eléctrico local que aparece en la proximidad de la interfaz Ag / TiO_{2-x}, el cual es mucho más intenso que el que actúa sobre los filamentos, es la causa del movimiento de las VO. Vale recordar que esta descripción es bastante similar a la que se realizó en los óxidos complejos, con la única diferencia que en este caso la CR sucede en una zona localizada mientras que en los óxidos complejos el movimiento de vacancias de oxígeno se producía en toda el área de la muestra.

En este Capítulo se demostraron las capacidades de CR del TiO₂ depositado por el método Sol-Gel sobre una oblea de Si, y con electrodos depositados a mano. Se observó respuesta estable del sistema, aunque con una cantidad de ciclos de durabilidad limitada. Este hecho puede deberse al área de los contactos metálicos (1 mm²). Dado que a priori la probabilidad de formar defectos en diferentes áreas es la misma, a mayor área del dispositivo aumenta la cantidad de filamentos conductores generados dentro del óxido. Tal hecho puede llevar al sistema a una zona de inestabilidades y de poco control. Para tener un mejor control de la respuesta de la CR, en el próximo Capítulo se mostrarán los resultados obtenidos en la miniaturización de los dispositivos a la escala del um.

*"I learned very early the difference between knowing
the name of something and knowing something."*

Richard P. Feynman

7

Microfabricación y caracterización

La miniaturización de los dispositivos tiene como objetivo general incrementar la densidad de empaquetamiento. En el caso de las celdas de CR fabricadas en base a TiO_2 , un objetivo particular adicional es controlar la región donde se generan los filamentos conductores. En este Capítulo se describen los procesos utilizados para la fabricación de las memorias resistivas y las técnicas de caracterización utilizadas para controlar el correcto crecimiento de los dispositivos y sus características morfológicas.

Microfabricación

Se llama microfabricación de circuitos integrados (CI) y sistemas microelectromecánicos (MEMS) al conjunto de técnicas y procesos mediante los cuales se los fabrica en escalas micrométricas, cumpliendo protocolos que aseguran la repetibilidad del dispositivo obtenido. Es un proceso complejo y en el que intervienen numerosas etapas de fotolitografía, deposición de materiales y procesamiento químico, durante las cuales los dispositivos se fabrican sobre una oblea cristalina hecha de materiales semiconductores. Se emplea mayoritariamente el silicio, aunque también se usan semiconductores compuestos para aplicaciones específicas, como el arseniuro de galio. La mayor parte de la electrónica actual está basada en el Si, por lo que cualquier nueva tecnología emergente tiene que ser compatible con los procesos basados en el Si. De esta forma, los nuevos dispositivos pueden llegar a ser integrados con la tecnología actual. En esta Sección de la Tesis se presentan los procesos utilizados para fabricar junturas metal-óxido-metal de TiO_2 sobre sustratos aislantes formados por SiO_2 , crecido sobre Si monocristalino. Todos los procesos descriptos son compatibles con la tecnología de Si.

Sputtering

El proceso de erosión catódica (*sputtering*) consiste en el bombardeo iónico del material a ser depositado (generalmente denominado blanco), con el objetivo de generar la fase vapor de dicho material, la que luego se deposita sobre un sustrato. El bombardeo se produce con iones pesados, en nuestro caso argón, aunque en otros casos se usa una mezcla de gases con oxígeno, por ej. para depositar óxidos. El primero se lo llama “no reactivo” ya que

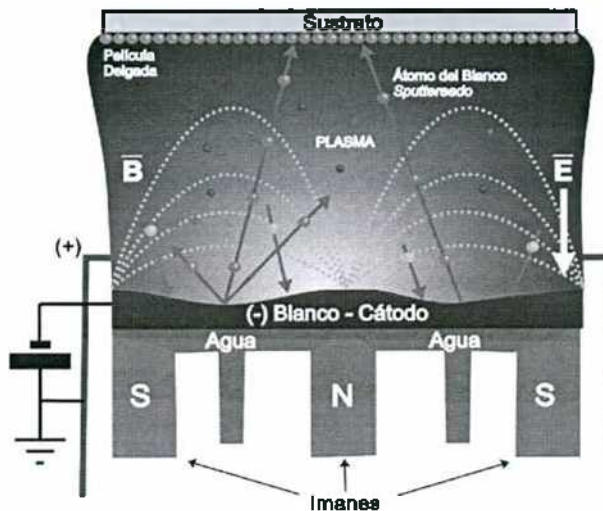


Figura 7.1: Esquema de la cámara de alto vacío donde se produce el plasma de iones utilizado para el proceso de crecimiento de películas delgadas (*Sputtering*) y sus principales componentes. Se observan la distribución de líneas de campos electromagnéticos presentes en la zona del blanco. La inclusión del campo magnético aumenta la eficiencia del proceso.

los iones Ar no reaccionan con el vapor del material y al segundo “reactivo”, ya que el oxígeno reacciona con el vapor del material. El *Sputtering* es una técnica de crecimiento física debido a que su mecanismo de funcionamiento son los choques producidos entre los iones del plasma y los átomos del blanco.

En la Figura 7.1 se puede ver un esquema del dispositivo experimental utilizado para el crecimiento de las películas delgadas. Consiste en una cámara de alto vacío para obtener la mínima cantidad de impurezas posible en la muestra luego de depositada. En la cámara pueden ser inyectados uno o varios gases. Mediante un potencial eléctrico negativo entre el porta-sustrato y el blanco, el/los gases inyectado/s son ionizados y dichos iones son acelerados de manera de producir colisiones con el blanco. Este fenómeno es denominado *Glow Discharge*, actuando el porta-sustrato y el blanco como el ánodo y el cátodo de un diodo, respectivamente. Los átomos así eyectados se van depositando en el sustrato el cual está encima de la región donde se produce el plasma de iones.

El proceso de choque de los iones Ar no es suficiente para generar un plasma de iones auto sostenido. Además de generar una erosión del blanco

también se generan radiación y electrones secundarios. Si se pone un campo magnético $\vec{B}$ los electrones van a permanecer rotando alrededor de las líneas de campo magnético debido a la fuerza de Lorentz. A su vez van a producir más ionizaciones de los átomos de Ar. Por lo tanto, el campo magnético produce que el proceso sea estable y aumenta su eficiencia. Para generar este campo magnético se utilizaban imanes puestos debajo del blanco y un plato de hierro que sirve para cerrar el circuito magnético. El campo eléctrico es generado por las fuentes conectadas a sus respectivos blancos. Estas pueden ser de señal alterna o continua como se verá más adelante. Algunos de los electrones secundarios se vuelven a recombinar con los iones y es por eso que se ve una luz violeta al prender el potencial de aceleración.

La fuente que provee el potencial de aceleración puede ser continua, en ese caso se habla de *Sputtering* DC. Cuando se desea depositar un material aislante o con algún gas reactivo se usan fuentes de radio frecuencia (RF) de manera de que el sustrato no se cargue debido a la continua inyección de carga y se le denomina *Sputtering* RF. El período de la fuente RF debe ser corto comparado con el tiempo que le lleva a los iones utilizados llegar desde donde son ionizados hasta la superficie del aislador. De esta manera los electrones (con masa mucho menor que los iones) pueden responder al campo oscilante de la fuente RF y así neutralizar la superficie del aislador.

En esta Tesis, se realizaron deposiciones por sputtering utilizando los equipos situados en la sala limpia del grupo MEMS de CNEA y en la sala limpia del grupo CMNB del INTI. En ambos equipos se pueden realizar deposiciones de diversos metales. Durante el trabajo de esta Tesis se instalaron los accesorios necesarios (controladores de flujo másico, conectores y cañerías) en ambos laboratorios de forma de poder depositar óxidos. Para ir alternando las películas delgadas de los diferentes tipos de materiales a ser depositados

se pueden abrir los diferentes *shutters* de cada uno de los blancos, para seleccionar el blanco del material que se quiere depositar. El equipo utilizado en la sala limpia dispone de la posibilidad de depositar hasta 5 materiales diferentes, al disponer de 5 cañones.

Antes del crecimiento de las películas delgadas se hacía alto vacío (del orden de 10^{-7} Torr) durante un día para limpiar la cámara de contaminaciones depositadas durante procesos previos y del contacto con la atmósfera. Luego se realizaba un pre-*Sputtering* durante 20 minutos para remover todo tipo de contaminación en los blancos utilizados. Los blancos tenían una pureza de 99.999 %. Después de tener un vacío del orden de $5 \cdot 10^{-7}$ Torr se colocaba el sustrato en el porta-sustrato a través de una cámara de transferencia intermedia, no mostrada en el esquema por simplicidad.

El espesor de las películas se controlaba con el tiempo que el sustrato pasaba sobre cada blanco al estar el plasma prendido, ya que previamente se realizaba una calibración de la velocidad de deposición al depositar películas con varios tiempos de deposición. La presión de Ar utilizada era de 10 mTorr. La potencia de las fuentes DC de los blancos metálicos se fijó entre 250 y 400 W mientras que para los óxidos (fuente RF) fue de 400 W.

Evaporación

Esta técnica consiste en calentar por efecto Joule el material que se desea evaporar dentro de una campana de vacío (típicamente a presiones menores a 10^{-5} Torr). El metal que se quiere depositar se coloca sobre una naveta, en nuestro caso de tungsteno, por la cual se hace pasar una corriente para elevar la temperatura. Dado que la presión de vapor es baja, el material se evapora y llega hasta la muestra que ha sido ubicada expuesta a la naveta. Esta técnica posee la ventaja de ser altamente direccional ya que el camino libre medio de

las partículas del metal es mayor que las dimensiones de la campana de vacío. Por otro lado posee el limitante de que sólo pueden depositarse metales, ya que los óxidos se descomponen durante la evaporación, y disminuye su contenido de oxígeno. Para la deposición de los metales se utilizó tanto Sputtering como evaporación resultando ambos procesos en la misma respuesta de la CR.

Litografía Óptica

La litografía óptica es una técnica utilizada para transferir patrones sobre la superficie de un material y es el proceso que se utiliza en la industria de la electrónica para transferir dibujos de una máscara sobre películas delgadas. Los pasos típicos que involucra el método son los siguientes: primero se deposita sobre un sustrato una resina fotosensible por medio de la técnica de *spin-coating*. Luego se ilumina selectivamente la resina con luz ultravioleta, interponiendo entre la lámpara y la muestra, una máscara con el motivo a transferir. Las regiones de campo oscuro no son iluminadas mientras que las de campo claro son expuestas a la radiación UV. Por último se sumerge el sustrato en un revelador y la resina expuesta a la radiación es removida selectivamente. Las resinas pueden clasificarse según el tono: en las resinas positivas las regiones de campo claro son removidas antes en presencia del revelador, ya que son más solubles que las de campo oscuro. Por el contrario en las resinas negativas las regiones no expuestas son más solubles que las regiones iluminadas y son removidas antes. Se alcanzan típicamente resoluciones del orden de la longitud de onda de la luz, $\lambda_{UV} = 196 \text{ nm}$. El proceso se realiza en una sala limpia clase 1000 en una alineadora óptica que permite controlar el tiempo de iluminación y el alineado de la máscara con la muestra, para combinar distintas etapas litográficas.

Los pasos que se realizan son:

- Se deposita una capa de resina sobre la película, y se la centrifuga a 4000 *rpm* durante 90 segundos. La velocidad de centrifugado es uno de los parámetros que determina el espesor y la homogeneidad de la resina sobre el sustrato. Generalmente se utilizan velocidades de centrifugado entre 3000 y 4000 *rpm* resultando en un espesor de algunos *um*. El tiempo de centrifugado es otro parámetro importante y está relacionado con la viscosidad de la resina utilizada.
- Luego se cocina la resina a 90 °C durante 2 minutos en un plato caliente. La temperatura y el tiempo de cocción dependen de la resina utilizada. La resina es un polímero fotosensible mezclado con un solvente. La cocción se realiza para eliminar el solvente. Este proceso disminuye la viscosidad de la resina pero no es sensible a la luz ultravioleta.
- Se monta la muestra en una alineadora y se ilumina la resina con luz UV a través de una máscara con el diseño deseado.
- Se procesa en revelador *Microposit* simple + H₂O deionizada con una concentración [1:1] durante un minuto. Luego se detiene el efecto del revelador sumergiendo la muestra en H₂O deionizada.

Se realizó un estudio de los perfiles de resina ya revelada en función del tiempo de revelado t_{reve} y del tiempo de exposición t_{expo} . En una primer aproximación se fijó t_{expo} en 50 segundos y se varió t_{reve} entre 60 segundos y 90 segundos en pasos de a 10 segundos. Se encontró que para tiempos mayores a 70 segundos las partes de resina expuestas quedaban totalmente reveladas. Para tiempos mayores que 90 segundos las partes de resinas no expuestas comenzaban a disolverse por el efecto del revelador. De estas dos consideraciones se tomó como tiempo óptimo de revelado 80 segundos.

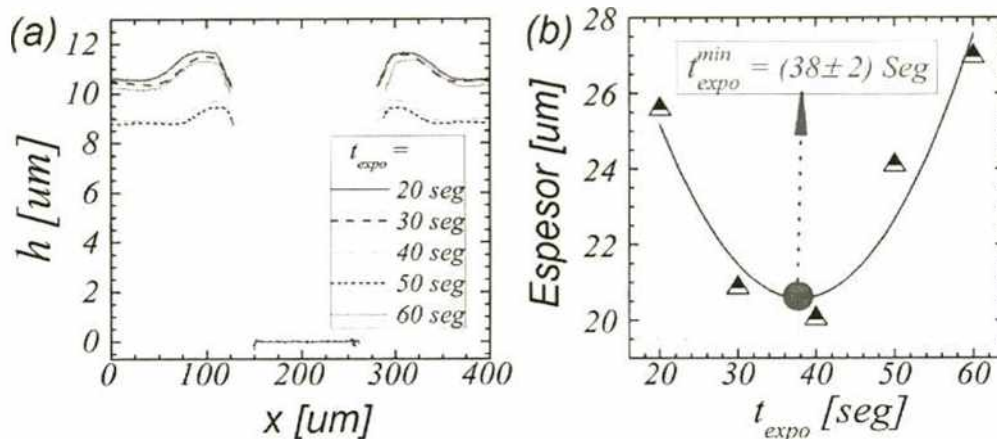


Figura 7.2: (a) Perfiles de altura en función de la posición obtenidos de la resina AZ 4562 con tiempo de exposición entre 20 y 60 segundos con un tiempo de revelado de 80 segundos. (b) Ancho de las paredes obtenidos para cada uno de los tiempos de exposición. En línea sólida se observa un ajuste cuadrático del ancho de la pared experimental. Se observa que se obtienen paredes mas verticales para un tiempo de exposición de (38 ± 2) segundos.

Ya conociendo t_{reve} óptimo variamos t_{expo} entre 20 segundos y 60 segundos. En la figura 7.2 (a) se muestran los perfiles de altura de la resina para cada uno de los tiempos de exposición elegidos. Para todos los tiempos de exposición se logró un correcto revelado de la resina en las partes expuestas. A partir de los perfiles de altura obtenidos para cada uno de los tiempos de exposición se calculó el ancho de la pared como se ve en la Figura 7.2 (b). De este gráfico se obtiene que el tiempo de exposición óptimo es de (38 ± 2) segundos.

Lift-Off

Para darle la forma deseada a cada material depositado sobre el sustrato en forma de película delgada, generalmente se utilizaba un proceso denominado *lift-off*. En el mismo, en lugar de dejar la resina donde se quiere tener el patrón, esa parte de la superficie se deja sin resina y todo el resto con resina. Luego se deposita la película delgada del material deseado sobre la resina y sobre el

sustrato por medio de la técnica de deposición elegida. Por último se somete la muestra a la acción de un solvente (Acetona) que remueve la resina y el material depositado sobre la misma, dejando solamente la zona de la película que fue depositada sobre el sustrato, es decir, el diseño geométrico deseado. Los pasos del proceso del depósito de la resina por litografía óptica y del crecimiento de las películas delgadas por medio de *Sputtering* son realizados de la misma forma que se detalló en las Secciones previas. Se obtuvieron imágenes por Microscopía SEM de una de las muestras obtenidas de manera de observar si existía una estructura como la deseada a través de este procedimiento. De esas imágenes (no mostradas aquí) se comprobó el correcto crecimiento de la película obteniendo bordes rugosos, definiendo el ancho dentro del 5 % del valor nominal.

Diseño de las máscaras

Los dispositivos electrónicos actuales se realizan apilando diversas películas de metal, óxidos y nitruros. Existen dispositivos con hasta 45 capas diferentes de materiales. Cada una de estas capas tiene un motivo particular, fabricado con las máscaras utilizadas en la litografía correspondiente. En esta Tesis se usará principalmente litografía óptica.

Las máscaras usadas en la litografía óptica son comúnmente diseñadas utilizando algún programa de CAD, como el L-edit o vectorial, como el Corel Draw. Se imprimen en transparencias en una impresora láser con 20000 dpi (puntos por pulgada). La resolución de la impresora determina el tamaño mínimo que se pueda transferir a la oblea de Si. La impresora usada en esta Tesis permitía realizar tamaños de hasta 20 μm . También se utilizaron máscaras de vidrio con el motivo depositado por Cr. Las mismas se realizaban con la utilización de un láser y permiten tamaños de hasta 1 μm . Las máscaras

de Cr se fabricaron en la Universidad Católica de Leuven (KUL), Bélgica.

Wire Bonding - Encapsulado

Una vez fabricada la celda de memoria, es necesario conectarla eléctricamente con los dispositivos comerciales actuales. Para ello se introduce una parte de la oblea de silicio con el dispositivo fabricado dentro de un encapsulado. *Wire bonding* es el método más usado para llevar a cabo las conexiones entre las obleas de Si y la placa de circuito impreso o algún encapsulado. Sin embargo, la utilidad del método *wire bonding* no se limita sólo a este tipo de conexiones, ya que también se puede utilizar para conectar varios circuitos integrados entre sí. Este método consiste en crear cables de interconexión muy finos desde los contactos del dispositivo fabricado sobre Si hasta los contactos existentes en el encapsulado, o entre los contactos de una oblea de Si hasta los contactos de otra oblea de Si. Estos cables de unión suelen estar fabricados de los siguientes materiales: Al, Cu y Au. En nuestro caso se utilizaban cables de Au de 25 μm de diámetro. En cuanto a las soldaduras, éstas pueden ser de dos tipos: (i) soldaduras mediante bolas (con aire en su interior), generalmente usadas para conectar el cable en el origen, (ii) soldaduras en forma de cuña, usadas para conectar el cable con la zona de contacto del destino.

7.2

Estructura de barra cruzada

Para realizar un estudio sistemático del cambio de resistencia en estructuras capacitivas con espesor del orden de algunas decenas de nanómetros realizamos estructuras de electrodos cruzados con una película delgada de óxido de algunos nanómetros separando los dos electrodos metálicos, tal cómo se ve en la Figura 7.3 (a). Tal estructura permite empaquetar a las junturas con alta

densidad de información, y permite acceder de forma fácil a cualquiera de los dispositivos de la matriz.

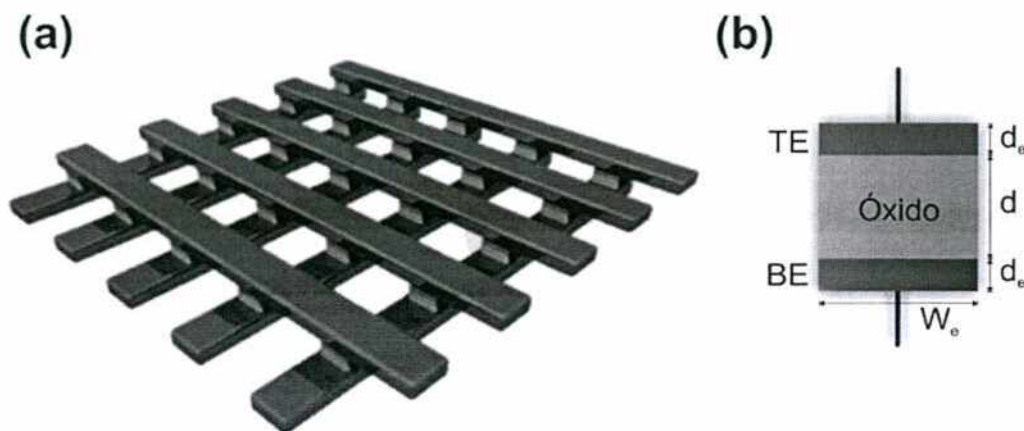


Figura 7.3: (a) Estructura de barra cruzada con una película delgada de un óxido de espesor nanométrico donde están esquematizadas 25 junturas metal-óxido-metal. (b) Detalle de una juntura metal-óxido-metal con electrodo superior TE, dieléctrico en el medio (óxido) y electrodo inferior (BE). Los electrodos pueden ser iguales (juntura simétrica) o diferentes (junturas asimétricas).

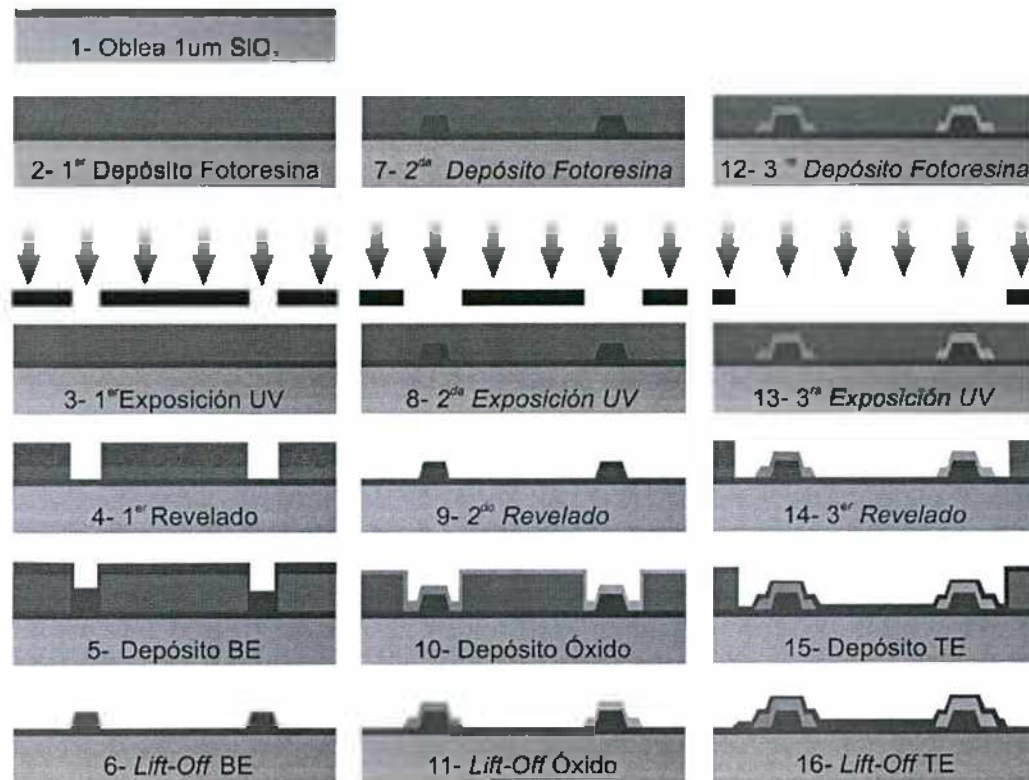
Según la Figura 7.3 (b), el campo eléctrico está dado por $E=V/d$, donde V es la tensión aplicada entre los electrodos y d es el espesor del óxido. Si consideramos que V es del orden de 5 V y d es del orden de los 50 nm tenemos que $E = 1 \cdot 10^8$ V/cm, que es mayor que el campo de ruptura dieléctrica del dióxido de titanio. Este parámetro es clave para el fenómeno que queremos estudiar. Otro parámetro clave en el funcionamiento de las micro-estructuras elegidas es la densidad de corriente que circulará por los electrodos que se puede calcular como $j = I/(W_e \cdot d_e)$, donde W_e es el ancho de los electrodos y d_e es su espesor.

Se muestra en la Figura 7.4 los 16 pasos necesarios para la realización de la matriz esquematizada en la Figura 7.3. Tal Figura esta dividida en 3

columnas indicando los 3 niveles diferentes de los cuales consta la matriz (electrodo superior, óxido intermedio y electrodo superior.) Estos 3 niveles se esquematizan en la vista superior. Tal vista nos permite esquematizar como se ven en el laboratorio cada una de las 3 etapas. Los diferentes niveles los podemos enumerar en la siguiente forma .

1. De una oblea de 3 pulgadas de diámetro, se cortan cuadrados de 2 cm x 2 cm.
2. Se deposita la primer capa de fotoresina positiva a través de un *spinner* a 3000 rpm.
3. Se expone a luz ultravioleta a través de una mascara en una alineadora de máscaras.
4. Se revela en revelador (KOH diluido al 4:1) para dejar las partes expuestas.
5. Se deposita una película delgada metálica que servirá como electrodo inferior BE.
6. Se agita en Acetona removiendo las zonas no deseadas del metal BE. En este proceso quedan definidos los electrodos inferiores tal como se puede ver en la columna izquierda de la vista superior.
7. Se deposita la segunda capa de fotoresina positiva a través de un *spinner* a 3000 rpm.
8. Se expone a luz ultravioleta a través de una mascara en una alineadora de máscaras.
9. Se revela en revelador (KOH diluido al 4:1) para dejar las partes expuestas.

Vista Lateral



Vista Superior

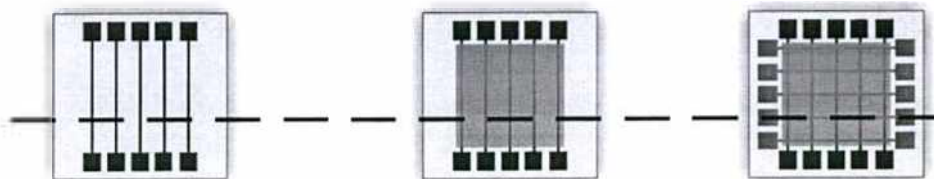


Figura 7.4: Pasos necesarios para realizar la estructura de barra cruzada donde existen 25 juntas metal óxido. En cada una de las 3 columnas se realiza uno de los 3 niveles de la junta metal-óxido-metal. *Vista Superior:* Se observa como se avanza en la oblea de Si luego de depositado cada uno de los 3 materiales. *Vista Lateral:* Corte lateral como se esquematiza en la vista superior con línea cortada. Cada una de las columnas detalla un proceso de *lift-off* compuesto por; el depósito de fotoresina, exposición a radiación ultravioleta ($\lambda_{UV}=196\text{ nm}$) a través de una máscara con el patrón deseado, revelado, depósito del material e inmersión en Acetona para la remoción del material no deseado.

10. Se depositan una película de TiO_2 que servirá como dieléctrico.
11. Se agita en Acetona removiendo las zonas no deseadas de TiO_2 . En este proceso queda definido el óxido intermedio tal como se puede ver en la columna central de la vista superior.
12. Se deposita la tercer capa de fotoresina positiva a través de un *spinner* a 3000 rpm.
13. Se expone a luz ultravioleta a través de una mascara en una alineadora de máscaras.
14. Se revela en revelador (KOH diluido al 4:1) para dejar las partes expuestas.
15. Se depositan una película metálica que servirá como electrodo superior TE.
16. Se agita en Acetona removiendo las zonas no deseadas del metal TE. En este proceso quedan definidos los electrodos superiores y la matriz, tal como se puede ver en la columna derecha de la vista superior.

La deposición de TiO_2 amorfo es más sencilla porque se puede realizar por sputtering reactivo a temperatura ambiente. Cualquiera de las estructuras cristalinas nombradas en la Sección 6.1 en la página 84 necesitarían ser depositadas a alta temperatura (mayor a 550 °C). La ventaja de realizar el proceso a temperatura ambiente es que se puede realizar el proceso de *lift-off* del óxido, ya que si calentásemos a alta temperatura, la resina realiza un proceso de *cross-linking* de sus cadenas poliméricas. Luego es imposible de remover con cualquier solvente. Por esto se eligió dióxido de titanio amorfo como dieléctrico de las juntas MIM fabricadas.

Se cree que el contacto entre el metal y el óxido juega un papel crucial en el cambio de resistencia, ya que dependiendo de las propiedades del metal puede aparecer un contacto óhmico, una barrera schottky o una capa de óxido del metal del electrodo, tal como se mostró en la Sección 1.3 en la página 7. Para explorar estos mecanismos, se utilizaron Au, Cu y Al como electrodos metálicos. Au es uno de los materiales con mayor función trabajo además del Pt, por lo que formará una barrera schottky, mientras que el Al y el Cu pueden formar una capa de óxido nativo que puede mejorar la uniformidad de las características de la CR. Por otra parte el Cu puede difundir como ión generando filamentos metálicos. Notar que se eligió una estructura asimétrica de forma de poder estudiar la conmutación con las dos polaridades y así estudiar ambas interfaces.

7.3

Caracterización

Se estudiaron junturas MOM con TiO_2 actuando como dieléctrico, mientras que los electrodos son de Au, Al y Cu de 50 nm de espesor. El área de los dispositivos está en el rango entre $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$ y $500\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ en un patrón de barra cruzada (en formato de matriz y de vector).

Antes de realizar cualquier tipo de medición eléctrica se necesita saber que el óxido que depositamos tiene la estequiometría deseada. Para determinar las condiciones óptimas del depósito del óxido, se cambió la presión parcial de oxígeno en una mezcla con argón entre 10 y 25 %. En presiones bajas de oxígeno se observa que la película sigue teniendo color metálico mientras que para las presiones parciales más grandes se obtiene un material transparente. Se determinó que la presión parcial óptima para obtener TiO_2 estequiométrico es 25 %. El flujo de oxígeno fue mantenido en 18 sccm (centímetros cúbicos

estandar por minuto) mientras que el flujo de argón era 54 sccm. La potencia del depósito era 400 W con una fuente DC y una distancia entre el blanco y el sustrato de 8.9 cm. Manteníamos el sustrato rotando para obtener un espesor de la película homogéneo en toda la muestra.

Óxido

La elipsometría espectroscópica es una técnica de análisis óptica que se basa en el cambio del estado de polarización de la luz que incide sobre un material. Dicho análisis es no destructivo y es útil para la determinación de espesores de películas delgadas, y constantes ópticas de materiales (índices de refracción, coeficiente de extinción). La técnica consiste en hacer incidir un haz de polarización conocida. Existen diferentes formas de polarización, las que típicamente se estudian en esta técnica son la polarización lineal y la polarización elíptica. La primera de ellas ocurre cuando las componentes E_x y E_y del vector eléctrico se mantienen constantes a través del tiempo. Se ha considerado la dirección de propagación en la dirección x. La segunda cuando existe una variación de ambos componentes que den como vector resultante aquel que traza una elipse. La interacción luz-sólido se relaciona con el hecho de que parte de la luz es reflejada siguiendo las leyes de transmisión y reflexión de ondas planas, los coeficientes de Fresnel y la ley de Snell:

$$\sigma = \frac{R_p}{R_s} e^{i\Delta}, y \quad (7.1)$$

$$\tan\Psi = \frac{|R_p|}{|R_s|} \quad (7.2)$$

Para el ajuste de los datos experimentales se usan las siguientes variables como parámetros: $\tan(\Psi)$, $\cos(\Delta)$, T_p , T_s , R_p y R_s . Para el ajuste se usa el algoritmo de Levenberg-Marquard. Se muestra en la figura 7.5 $\tan(\Psi)$ y

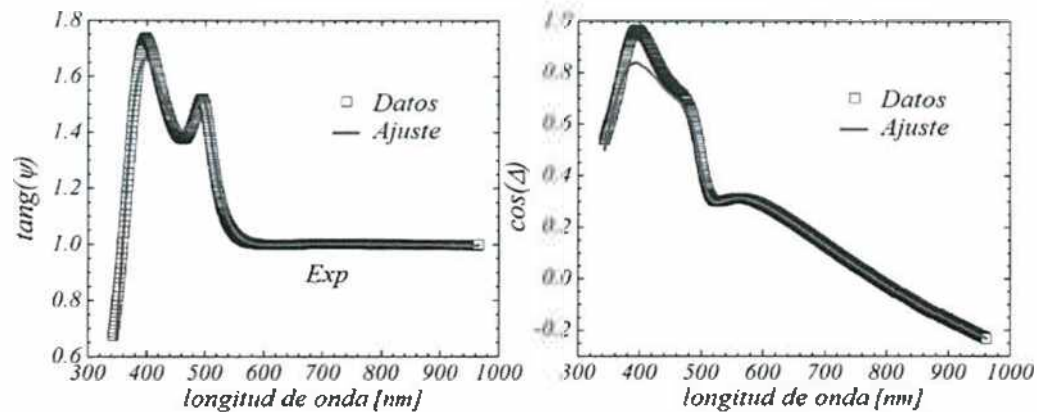


Figura 7.5: Elipsometría de una muestra de prueba de TiO_2 de 37 nm sobre 200nm de óxido térmico de Si y su correspondiente ajuste. Se observa un correcto ajuste, lo que garantiza que el TiO_2 depositado corresponde a la fase amorfa con la estequiometría deseada.

$\text{Cos}(\Delta)$ en función de la longitud de onda del haz incidente en cuadrados azules. Se muestra la curva obtenida por medio del ajuste no lineal con el software comercial provisto por el equipo en línea sólida roja. El espesor de la película resultó ser 35 ± 2 nm. El excelente acuerdo entre los datos experimentales y la curva obtenida del ajuste nos indica la correcta estequiometría de la película de TiO_2 .

En la Figura 7.6 se presentan los resultados de microscopía de (a) barrido electrónico SEM y (b) fuerza atómica AFM de una película de TiO_2 depositada sobre una oblea de Si. La imagen SEM se obtuvo con electrones acelerados a 3 kV y una magnificación de 500000. La superficie exhibe una estructura granular con un tamaño de grano de 70 ± 20 nm. La imagen de microscopía de fuerza está en acuerdo con los resultados de la imagen SEM. Además, indica una rugosidad promedio de ~ 4.78 nm.

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X a las películas depositadas a temperatura ambiente. Los difractogramas obtenidos entre $2\theta = 10$ y 100°

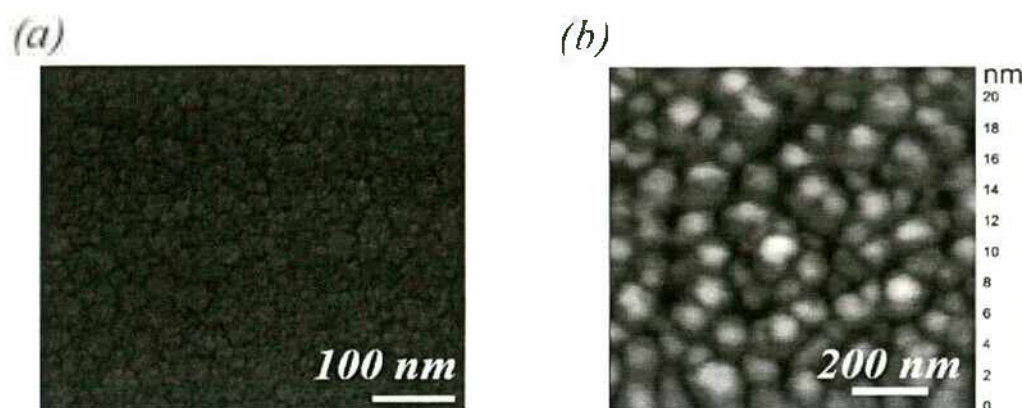


Figura 7.6: Imágenes de (a) Microscopía de Barrido Electrónico SEM y (b) de Fuerza Atómica AFM. Se observa una estructura de nano granos de 70 nm. La fase mayoritaria en estas películas según el espectro de difracción de rayos X es amorfa.

no muestran ningún pico indicando la carencia de una estructura cristalina confirmando la deposición de TiO_2 amorfo. Este hecho también se corroboró con mediciones por espectroscopía Raman realizadas por Beatriz Halac, del grupo de Materia Condensada del laboratorio Tandar, donde no se observaban picos indicativos de alguna estructura con un orden de largo alcance.

De forma de corroborar la estequiometría del óxido en forma adicional a los resultados de elipsometría, se utilizó espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS). XPS es una espectroscopía semi-cuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en la superficie de un material. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una medición de XPS se requieren condiciones de ultra alto vacío ya que a presiones mayores la tasa de contaminación sobre

la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.

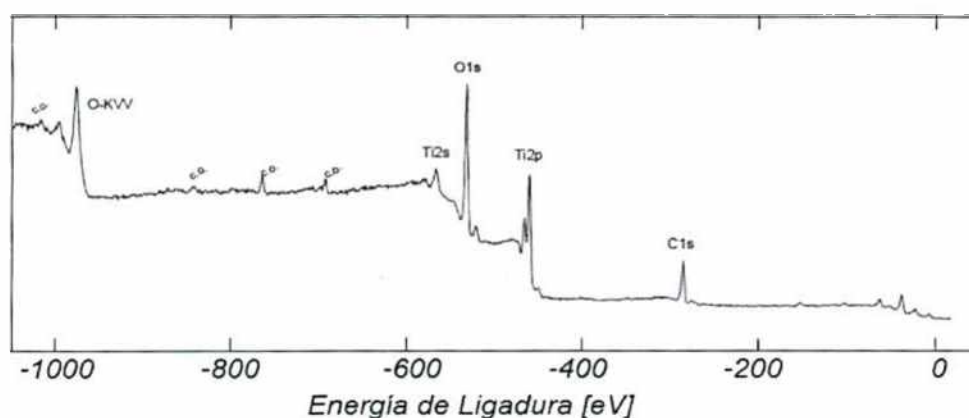


Figura 7.7: Espectroscopía de rayos X de una película de TiO_2 depositada en una presión parcial de Oxígeno del 25 %.

Se obtuvieron mediciones XPS de una película de TiO_2 depositada en una presión parcial del 25 %. Las mediciones fueron realizadas por Guillermo Zampieri, del Grupo de Superficies del Centro Atómico Bariloche.

En la Figura 7.7 se muestran los resultados de las mediciones XPS. Se observaron picos de Ti y de oxígeno. De la relación entre las áreas de los picos se obtuvo un valor de 2. Tal relación nos dice que hay dos veces la cantidad de oxígeno relativa a la cantidad de Ti. Es decir, se depositó TiO_2 estequiométrico. También se observaron picos de carbono. Estos picos son comunes en todos los espectros ya que las muestras están expuestas a condiciones atmosféricas antes de ingresar a la cámara.

Junturas MOM

Luego de obtenidas las junturas MOM se las caracterizó utilizando un perfilómetro óptico. Se muestra una imagen de una de las junturas en la

Figura 7.8 (a). El área de las juntas es de $150\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m}$.

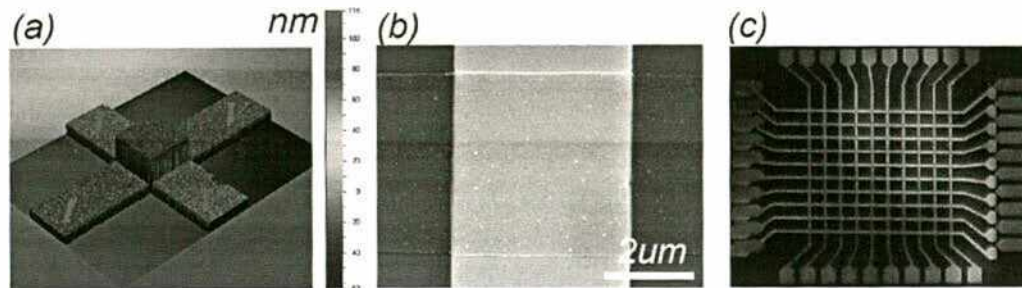


Figura 7.8: a: Imagen de una junta MOM obtenida por medio de un perfilómetro óptico. b: Imagen SEM de la misma junta. c: Imagen óptica de una matriz de barra cruzada con 100 juntas funcionales. Se observa un leve problema de alineamiento entre la máscara de los electrodos superiores e inferiores. .

En la Figura 7.8 (b) se muestra una imagen SEM de una de las juntas donde se observa la correcta fabricación de la junta, debido a la presencia de bordes definidos y ausencia de sobrantes en cada una de las capas depositadas. En la Figura 7.8 (c) se observa una imagen óptica de una matriz de barra cruzada con bajo aumento, de forma de enfocar el conjunto de las 100 juntas. Se observa un leve problema de alineamiento entre la máscara de los electrodos superiores e inferiores. Tal problema estuvo contemplado en el diseño de forma de permitir un ángulo de desalineación hasta 15° y aún así lograr que el total de las juntas funcionen de forma adecuada.

En la Figura 7.9 (a) se muestra una imagen SEM de una estructura de barra cruzada de 7 juntas. En este caso, se cambió el diseño del arreglo de juntas desde un formato similar a una matriz a otro formato como un vector. Tal cambio fue hecho para evitar la interferencia eléctrica al medir varias juntas. En el caso de la matriz, las juntas en el estado de LR proporcionan caminos de baja resistencia no deseados al medir celdas adyacentes. Debido a esto, en una eventual aplicación se necesitarán selectores de las celdas a

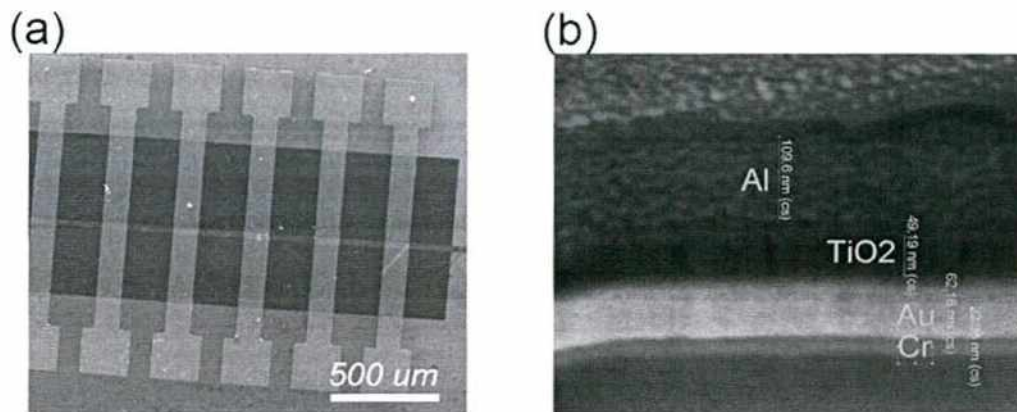


Figura 7.9: (a) Arreglo de 7 junturas Au/TiO₂/Al. El área de las junturas era de 100 μm x 25 μm. (b) Sección transversal de una de las junturas, realizada por medio de un ataque con un haz de iones focalizados. Se observa el correcto crecimiento de la estructura. Se observa el electrodo inferior BE de Au de 50 nm de espesor con una capa de adhesión a la oblea de Si de Cr. Encima del Au, se observan 60 nm de TiO₂ y encima de éste 100 nm de Al.

escribir como transistores (para el caso de CR bipolar) o diodos (para el caso CR unipolar) [4].

Se utilizó un haz de iones focalizados para cortar una de las junturas metal óxido en la sección transversal. Se muestra la imagen obtenida en la Figura 7.9 (b) de la sección transversal. La imagen fue obtenida por Gustavo Giménez, del CMNB en el INTI. Se observan los 60 nm de Au del BE junto con la capa de adhesión del Cr (20 nm). Luego se observan 60 nm de TiO₂, y por último, 100 nm de Al. En esta imagen se observa el correcto crecimiento por capas de cada una de las partes de la estructura MOM. Por otro lado, se observa que los materiales no se mezclan generando una aleación.

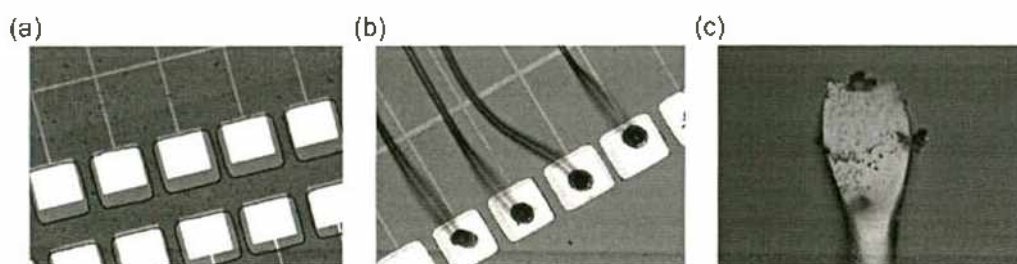


Figura 7.10: (a) Litografía óptica para definir los contactos de Al de 1 μm de espesor para luego poder soldar cables de Au. (b) Contactos de Al de 1 μm de espesor con cables de Au de 25 μm de diámetro soldados por el método de bola. (c) Los mismos cablecitos de Au soldados al encapsulado por el método de cuña.

Encapsulado

Luego de fabricadas las junturas, y ya habiendo comprobado que todos los procesos involucrados fueron hechos de forma correcta, se procedió a encapsular los dispositivos en encapsulados comerciales *DIP* de 14 y 40 patitas. Para ello se necesitó depositar 1 μm de aluminio en la zona de los contactos para tener soldaduras rígidas. Se muestra en la Figura 7.10 (a) una imagen óptica de un arreglo de junturas donde se depositó la resina para luego depositar aluminio.

En la Figura 7.10 (b) se muestra el mismo arreglo de junturas donde ya está el contacto de Al. También se pusieron los hilos de Au de 25 μm de diámetro sostenidos con soldaduras de bola por la técnica de *wire bonding*. Esto era en un extremo del hilo. El otro extremo del hilo se sostuvo al encapsulado por la técnica de soldaduras de cuña (Figura 7.10 (b)).

Por último, en la figura 7.11, se muestran 3 encapsulados (2 de 14 terminales y otro de 40) con los dispositivos microfabricados y las conexiones de Au hechas por *wire bonding* entre la oblea y los encapsulados. Este trabajo permitió poder medir a los dispositivos, ya no en estaciones de prueba espe-

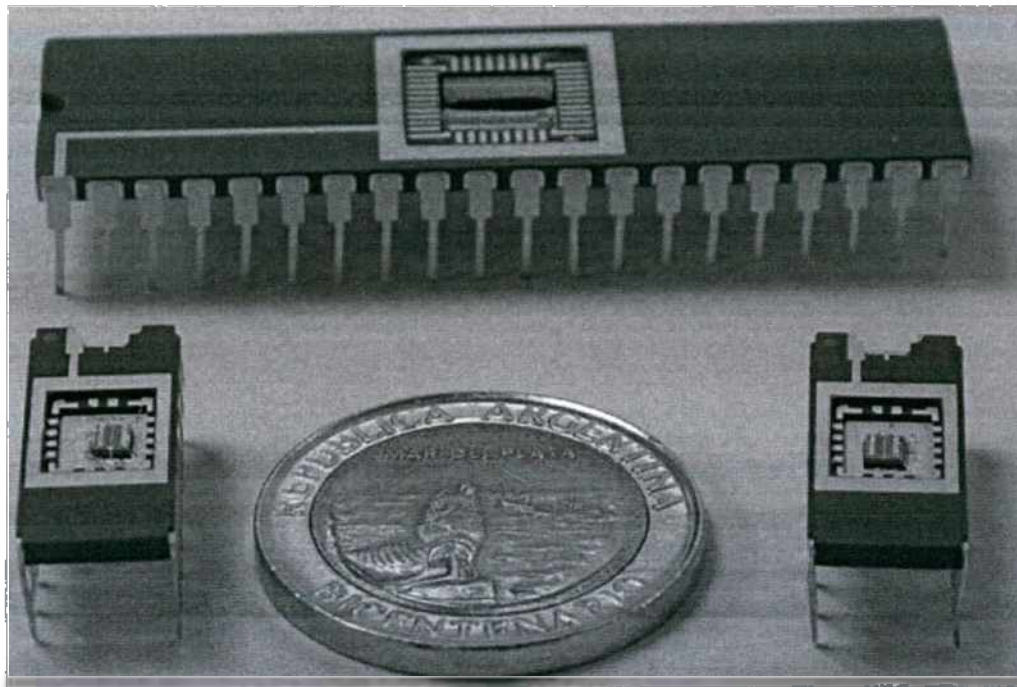


Figura 7.11: Encapsulados de 14 y 40 terminales con las juntas MOM dentro. Se realizaron las conexiones eléctricas entre la oblea de Si y el encapsulado por el método de *wire bonding*.

ciales, sino en tarjetas de prueba (*protoboard*) y circuitos impresos (PCB) de una forma muy cómoda y compatible con las plataformas de uso masivo.

*"The creator of the universe works in mysterious ways.
But he uses a base ten counting system and likes
round numbers."*

Scott Adams

8

Junturas metal/TiO₂/metal

En este Capítulo se estudia la conmutación resistiva CR inducida por pulsos eléctricos en junturas microfabricadas de TE/TiO₂/Au a temperatura ambiente, con TE= Au, Al y Cu. Se analizarán las diversas condiciones para un proceso de electroformado estable, y las características de la CR unipolar y bipolar. Se estudiarán los parámetros tecnológicos que definen el comportamiento de las muestras estudiadas como dispositivos de memoria. Finalmente se presentará una adaptación del modelo VEOV para describir la CR en óxidos simples.

Proceso de inicialización

Como se describió en el Capítulo 6 para activar los dispositivos de memoria resistiva es necesario realizarles un proceso de electroformado o inicialización. El proceso de electroformado consiste en la aplicación de una tensión de valor más alto que los valores de tensión usados durante su operación normal. El dispositivo cambia de una resistencia extremadamente alta correspondiente al estado prístino o virgen ($\approx G\Omega$) a un estado de resistencia menor (que no necesariamente coincidirá con el estado LR). En este proceso se considera que las vacancias de oxígeno se juntan formando conglomerados y luego éstos se unen generando filamentos conductores que tienden a cortocircuitar los dos electrodos metálicos (ver Sección 1.2).

El proceso de formación no sólo es un proceso que consume tiempo, sino que también requiere un valor más alto de tensión de la fuente de alimentación comparado con los valores de tensión de lecto-escritura. Eliminar el proceso de formación puede reducir el tiempo de operación, el consumo y simplificar el diseño del circuito de control de una memoria no volátil. Si bien existen varios métodos que se utilizan para eliminar o suprimir la tensión del electroformado para óxidos de metales de transición TMO, tales como el control de la estequiometría del óxido [89], la reducción del espesor de la película del óxido [90], la deposición de bicapas [30] y el recocido de los dispositivos en alta temperatura [91], estos procesos no siempre son eficientes. Además, son dispositivos de diseño y fabricación compleja.

Los actuales prototipos de dispositivos RRAM reportados en la literatura presentan una gran variación en los valores típicos de sus diversas características (tensiones umbrales, niveles de resistencia, tiempos de escritura y lectura,

etc...), debido a los materiales constituyentes de la celda (combinación del tipo de óxido con los electrodos), su estructura, el bajo rendimiento (*yielding*) debido a defectos intrínsecos y por la necesidad de un proceso de electroformado. Para superar las limitaciones de las memorias basadas en la CR, es necesario entender sus mecanismos y funcionamiento. Para ello, en esta Sección se realizará un estudio del proceso de electroformado de celdas que presentan CR basadas en TiO_2 con respecto al tipo de electrodo metálico utilizado, el área de los dispositivos, el espesor del óxido utilizado como dieléctrico, y las características de la complianza utilizada.

Influencia del electrodo superior (TE)

Los electrodos de la juntura cumplen un rol fundamental en el valor umbral de la tensión de electroformado V_f . El Pt es ampliamente utilizado en estructuras metal óxido metal (MOM) con TiO_2 debido a la estabilidad presentada en las características de la CR [5]; sin embargo presenta la necesidad del proceso de electroformado. Recientemente se estudió la posibilidad de usar W como electrodos de la juntura [92] ya que es un material disponible en todas las líneas de producción masiva de memorias y circuitos integrados y su precio es bajo comparado con el del Pt. En los dispositivos con W se demostró que no se necesita proceso de electroformado. Por lo tanto, se estima que en un futuro se utilice W en lugar de Pt en la fabricación masiva de dispositivos RRAM.

En este estudio se utilizaron Au, Al y Cu como electrodos superiores TE manteniendo el Au como electrodo inferior BE. Tales estructuras permitieron realizar un análisis sistemático sobre la tensión de inicialización o electroformado. La estructura de electrodos asimétrica fue elegida ya que permite la comparación de la tensión de electroformado y la corriente de

fuga y relacionarlas con los diferentes electrodos superiores. Todos los otros parámetros de las estructuras MOM permanecen idénticos. El espesor de TiO₂ utilizado en estos ensayos era de 50 nm.

La Figura 8.1 (a) representa la configuración utilizada para las mediciones eléctricas. Se aplicó la tensión al TE, mientras que el BE fue puesto a tierra. La inicialización en las muestras exploradas generalmente se obtuvo con tensiones negativas.

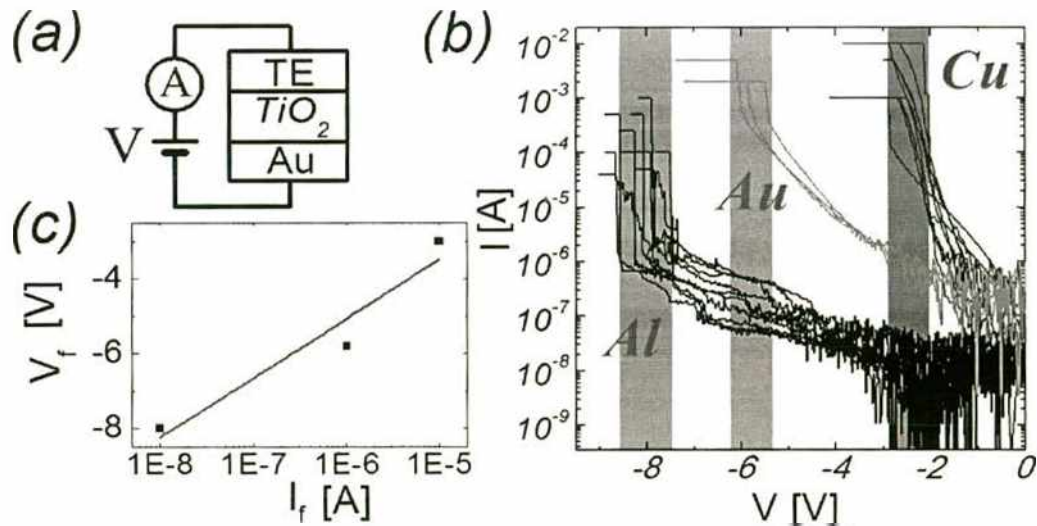


Figura 8.1: (a) Configuración utilizada para las mediciones eléctricas. Se utilizó como electrodo superior TE: Au, Al y Cu. (b) Respuesta I-V controlando tensión para el proceso de inicialización o electroformado de junturas TE / TiO₂ (50 nm)/ Au con los 3 tipos de electrodos. (c) Se observa que a mayor corriente de fuga I_f (valor de corriente leído a -2 V) la tensión umbral en el electroformado V_f es menor. La mayor densidad de defectos preexistentes conlleva a que la tensión umbral para inducir un filamento conductor sea menor.

El proceso de electroformado negativo consiste en aumentar lentamente la tensión, tal como se muestra en la Figura 8.1 (b), hasta que se encuentra una transición a un estado de resistencia notablemente menor que el estado

virgen, evidenciando la inicialización del proceso de conducción. La intensidad de corriente fue baja para valores bajos de tensión aplicada, lo que evidenció la capacidad de aislación del dióxido de titanio en todas las configuraciones de TE. Sin embargo, los tres electrodos presentaron diferentes tensiones de inicialización: -3 V para Cu, -5.8 V para Au y -8 V para Al. Los valores de la tensión umbral para un electroformado exitoso pueden estar relacionados con la función trabajo de cada metal, y por tanto, la formación de una barrera Schottky. Los valores de la función trabajo son 5.2 eV para el Cu, 5 eV para el Au y 4.3 eV para el Al. Los valores de la tensión umbral para cada metal están ordenadas en relación inversa con los respectivos valores de la función trabajo. Esto induce a considerar que haya otros parámetros relevantes para el proceso de electroformado, además de la función trabajo de cada metal y la presencia de una barrera Schottky.

A priori, se espera que el Al forme una capa de óxido nativo de Al_2O_3 , lo que podría mejorar la reproducibilidad de las propiedades de CR entre los dispositivos [29], debido a la uniformidad en el espesor de esta capa en toda el área del dispositivo. Sin embargo, debido a su alto valor de permitividad dieléctrica comparado con el TiO_2 [29], la película de Al_2O_3 puede llegar a introducir una resistencia en serie, la cual produciría un aumento en la tensión umbral para el electroformado. En el caso de dispositivos con electrodo de Cu, los iones Cu^+ podrían migrar durante el proceso de electroformado produciendo un filamento de metal uniendo los dos electrodos, y determinando una baja tensión de inicialización al compararla con Au y Al. Au tiene una función trabajo similar a la del Pt [28], por lo que probablemente sí forme una barrera Schottky. El Au no se oxida como sí lo hacen Al y Cu.

Las corrientes de fuga correspondientes a cada TE (leídas a -2 V) eran 10 μA , 1 μA y 10 nA, para Cu, Au y Al respectivamente. Asimismo, se

encontró una correlación significativa entre las corrientes de fuga y la tensión del electroformado, es decir, a mayor corriente de fuga corresponde una menor tensión de inicialización, tal como se muestra en la Figura 8.1 (c). Un valor más grande de corriente de fuga podría ser producto de una mayor cantidad de defectos preexistentes (vacancias de oxígeno), ya que aportan electrones libres a la banda de conducción del TiO₂ (que actúa como semiconductor tipo n). De esto, se puede concluir que la cantidad de VO que se necesitan formar durante la inicialización será menor cuantos más defectos pre-existentes haya (mayor corriente de fuga), y por ende la tensión de inicialización será menor, tal como se observa en las Figuras 8.1 (b) y (c).

Dependencia con el área

En esta Sección se estudia la relación entre tensión de electroformado, tamaño de los dispositivos y la corriente de fuga en el estado prístino. La razón principal para estudiar el impacto del tamaño de la celda es caracterizar las propiedades de miniaturización de las celdas de memoria. En la Figura 8.2 (a) se presenta el proceso de electroformado negativo para junturas de Al/TiO₂(50 nm)/Au de 3 áreas diferentes.

En la Figura 8.2 (b) se presentan las respuestas de la tensión de electroformado V_f y la corriente de fuga (leída a 4 V) en función del área de la juntura. El valor de la tensión umbral disminuye en amplitud a medida que el área de los dispositivos aumenta, mientras que la corriente de fuga aumenta. En el recuadro de la Figura 8.2 (b) se muestra la relación entre la tensión de electroformado V_f y la corriente de fuga para el rango de áreas explorado. De forma análoga a la dependencia encontrada entre V_f y la corriente de fuga para los diferentes electrodos mostrada en la Figura 8.1 (c), se observa que para un valor más alto de la corriente de fuga, la tensión de electroformado

resulta en una amplitud más pequeña, tal como se muestra en el recuadro de la Figura 8.2 (b) y en la Figura 8.1 (c).

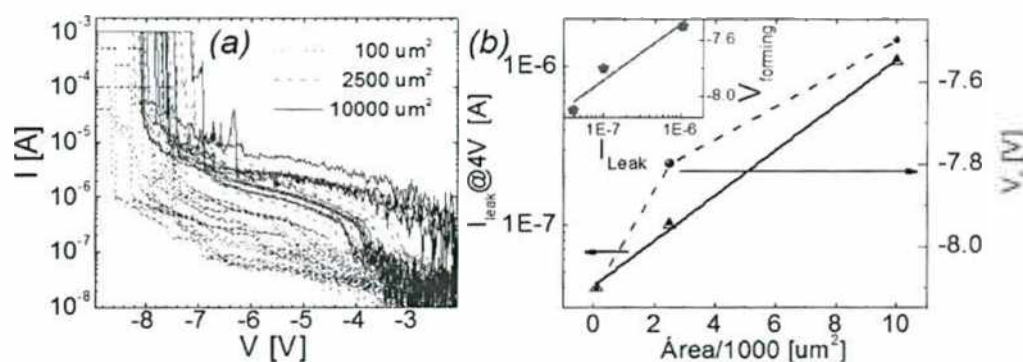
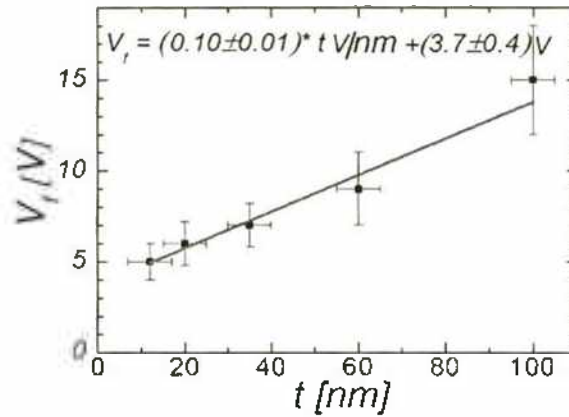


Figura 8.2: (a) Proceso de electroformado negativo para junturas Al/TiO₂ (50 nm)/Au de área 100, 2500 y 10000 μm^2 . (b) Tensión de electroformado y corriente de fuga como función del área del dispositivo. Recuadro: Relación entre tensión de electroformado y corriente de fuga (valor de corriente leída a -4 V). Se observa la misma dependencia que al variar el electrodo superior de la juntura.

Dado que todos los dispositivos fueron fabricados en la misma oblea de Si, la probabilidad de tener una cierta densidad de VO de oxígeno es la misma en las 3 áreas exploradas. Esto conlleva a que para una mayor área de un dispositivo, la cantidad total de VO es mayor para una densidad dada. Sin embargo, notar que la densidad de corriente $J_f = I_f / \text{área}$ no se mantiene constante para las 3 áreas exploradas. Por lo tanto el valor de la corriente de fuga (valor de corriente leída a -4 V) es más alto debido a la mayor cantidad de electrones libres en la banda de conducción. Por otro lado, dada la mayor cantidad de vacancias de oxígeno, la tensión necesaria resulta menor para un incremento en el área del dispositivo, y por lo tanto para un valor más alto de corriente de fuga. La disminución de la tensión de electroformado con el incremento en la densidad de defectos generados, está en acuerdo con diversos modelos de percolación dinámica de defectos, tal como se detalla en

Figura 8.3: Tensión de electroformado como función del espesor de la película del óxido para junturas de Al/TiO₂(el espesor t en nm)/Au. La pendiente del ajuste lineal permite obtener el campo de ruptura dieléctrica. La ordenada al origen no nula se debe probablemente a la formación de una barrera Schottky en la interfaz TiO₂/Au.



la Referencia [93].

Dependencia con el espesor del TiO₂

Con el objetivo de analizar el rol del campo eléctrico establecido entre los electrodos en el proceso de inicialización, se realizó un estudio sistemático de las muestras de Al/TiO₂/Au en función del espesor del óxido. En la Figura 8.3 se presentan los resultados obtenidos. La tensión de electroformado depende linealmente del espesor de la película de TiO₂. Al realizar un ajuste lineal por el método de cuadrados mínimos, se obtiene un valor para el campo de ruptura dieléctrica del óxido de $\approx 1 \cdot 10^6$ V/cm, en acuerdo con los valores en la literatura [94].

La ordenada al origen de la respuesta de la tensión de electroformado como función del espesor del óxido es no nula. La misma puede estar relacionada con la diferencia entre las funciones trabajo de los metales usados como electrodos y del óxido, y también con el tipo de contacto (óhmico o Schottky) [95]. Por ej, en estructuras Al/Al₂O₃/Al o Ti/TiO₂/Ti la ordenada al origen de la dependencia tensión de formado como función del espesor es nula. Ésto se debe a que en ambas estructuras ambas interfaces óxido metal presentan contactos óhmicos. En muestras con Al se forma un contacto óhmico con el

TiO_2 , y entonces la mayor influencia para un valor no nulo de V se debe a la formación de una barrera Schottky debido a su función trabajo. Existe otro factor a tener en cuenta como causa para explicar el valor finito no nulo de la ordenada al origen. En la Figura 8.3 el eje x es el valor nominal del espesor del TiO_2 , controlado a través del tiempo de deposición. Dado que se puede formar una capa de óxido nativo de Al_2O_3 , el espesor de esta capa tendría que sumarse al espesor total. Este valor no está incluido en la Figura 8.3. En la Referencia [29] reportan un valor de 2 nm de la capa de Al_2O_3 . En las juntas de este estudio no se midió el espesor del óxido de aluminio, por lo que no se puede despreciar la influencia de este espesor en un corrimiento rígido del eje x en la Figura 8.3.

Influencia de la corriente de complianza

Por último se estudió la influencia de la corriente de complianza en el proceso de electroformado y el subsecuente modo de conmutación. Para ello se seleccionaron 64 juntas Al/TiO_2 (50 nm)/Au y a cada una de ellas se les realizó un proceso de electroformado negativo con una corriente de complianza diferente. El valor de la corriente de complianza se varió entre 1 μA y 40 mA.

En la Figura 8.4 (a) se muestran los resultados obtenidos para la dependencia de la tensión de electroformado con la corriente de complianza. Se encontraron 3 regímenes de comportamiento luego del proceso de electroformado, (i) no conmuta, (ii) bipolar y (iii) unipolar. Los límites en el valor de la corriente de complianza que se encontraron entre los diferentes comportamientos fueron de 50 μA para la transición entre el régimen “no conmuta” y el “bipolar” y de 1 mA para la transición entre “bipolar” y “unipolar”.

Las transiciones entre los diferentes regímenes no son abruptas, con límites difusos poco definidos. Por ejemplo, para un valor de corriente de complianza

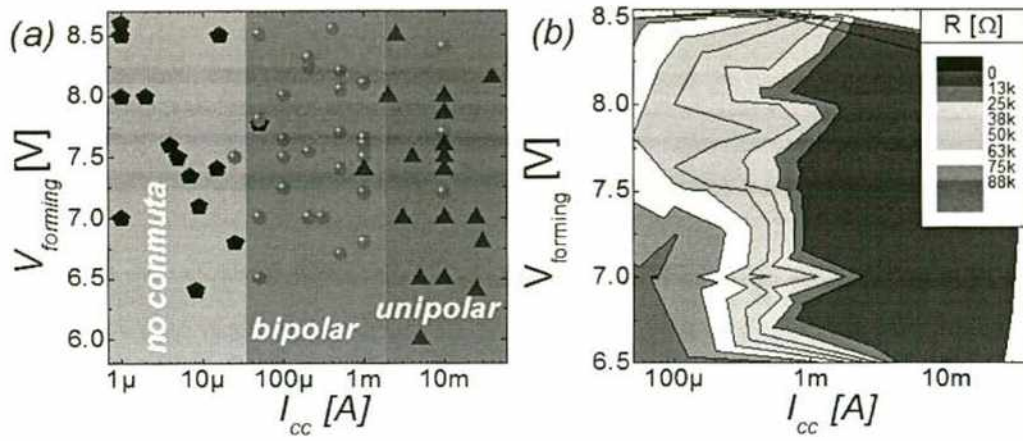


Figura 8.4: (a) Tensión de electroformado como función de la corriente de complianza para 64 junturas Al/TiO₂(50 nm)/Au para distintas áreas. Se encontraron 3 regímenes diferentes: no conmuta, bipolar y unipolar. (b) Valor de resistencia remanente en los regímenes bipolar y unipolar luego del proceso de electroformado.

de 10 mA se encuentran junturas tanto en el régimen unipolar como el bipolar. El comportamiento observado es consistente con la imagen presentada en la Sección 6.3. En el caso “unipolar” se presume que al no haber dependencia con el área, el filamento conductor generado durante el electroformado conecta ambos electrodos, mientras que en el caso “bipolar” se especula que queda una constricción donde el campo eléctrico favorece el movimiento de vacancias en una de las interfaces metal- óxido.

En el caso “no conmuta” se deduce que ese valor de corriente no debe generar una densidad de defectos crítica para producir aglomerados de vacancias de oxígeno que resulten en la formación de un filamento conductor.

Luego del proceso de electroformado, se midió el valor de resistencia remanente en cada una de las junturas. Se observa que a un valor más alto de la corriente de complianza el valor de la resistencia remanente disminuye, tal como se observa en la Figura 8.4 (b). El valor más alto de corriente de

compliance es consistente con una mayor cantidad de vacancias de oxígeno, por ende, puede resultar en un filamento conductor más ancho (ver Sección 6.3). Es decir, la densidad de electrones libres en la banda de conducción tendrá un valor más alto, resultando en un valor de resistencia menor.

Daños estructurales debido al electroformado

Se tomaron imágenes de topografía (perfilómetro óptico) de una juntura Al/TiO₂ (50 nm)/Au de área 10000 μm^2 donde se aplicaron corrientes elevadas durante el electroformado (Figura 8.5 (b)) y otra juntura similar a la que no se le realizó ningún procedimiento eléctrico. Para este caso, en la Figura 8.5 (a) la juntura plana no tiene ningún relieve más allá de la rugosidad debida al procedimiento de fabricación. En la Figura 8.5 (b) se muestran imágenes de la juntura donde se observan protuberancias con forma de cráteres con alturas máximas de $\sim 1 \mu\text{m}$ en conglomerados de $10 \times 20 \mu\text{m}^2$. El relieve donde se presentan las protuberancias es completamente diferente al de las zonas no afectadas, siendo el área de las protuberancias del orden del 35 % del área total de la juntura.

Las protuberancias observadas son probablemente producto de que en esa zona muchos filamentos fueron generados debido a la tensión eléctrica a la que fue sometida la juntura. Dado que los filamentos conductores son zonas con una densidad alta de vacancias de oxígeno, los oxígenos faltantes pueden aglomerarse y formar burbujas de oxígeno en el electrodo. Las burbujas pueden ser liberadas produciendo la elevación del electrodo superior. En este caso va a haber una competencia de fuerzas entre la producida por la tensión superficial de la burbuja y la debida a la película de Al usada como TE. Si, en cambio, la burbuja queda depositada en el electrodo inferior BE, la tensión superficial de la burbuja tiene que vencer la fuerza de la película del óxido

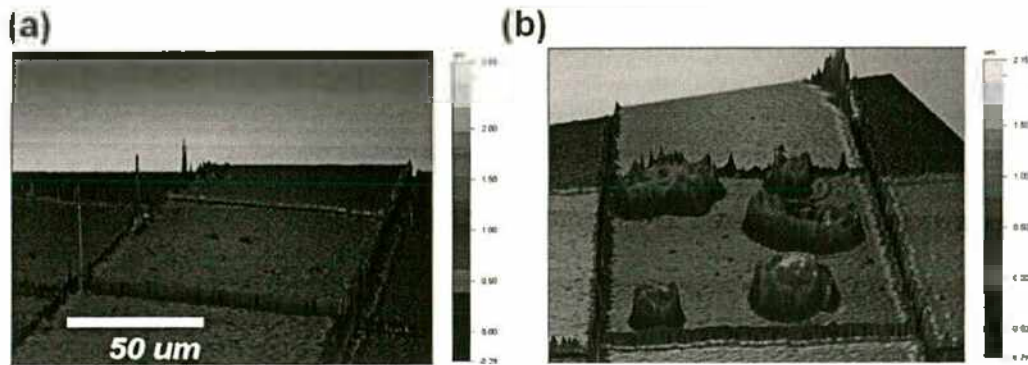


Figura 8.5: (a) Juntura Al/TiO₂(50 nm)/Au luego de fabricada. (b) Juntura luego de realizado el proceso de electroformado e inicializada con $V_f = 8\text{ V}$ y $I_{CC} = 10\text{ mA}$. Se observan protuberancias relacionadas con la creación de filamentos conductores dentro del óxido.

más la correspondiente al Al.

Notar que no se forma una única protuberancia, sino varias. Este comportamiento se relaciona con el valor alto utilizado para la corriente de complianza (10 mA). La zona donde aparecen las protuberancias se debe probablemente a la existencia de inhomogeneidades en la juntura (contaminación debido al proceso de fabricación, dislocaciones, impurezas y/o rugosidades). En la Sección 8.2 se presentará un estudio sistemático de este efecto.

Electroformado con corriente vs. electroformado con tensión

Se estudió la respuesta temporal de las junturas durante el electroformado por medio de la utilización de un osciloscopio. El mismo se conectó con una resistencia de $100\ \Omega$ en serie a la juntura. Esta resistencia permitía medir la respuesta temporal de la corriente circulando durante el pulso de tensión. Se aplicó un pulso de 15 V durante 15 ms al divisor resistivo formado por la juntura y la resistencia serie. En la Figura 8.7(a) se muestra la tensión aplicada (en trazo claro) y la tensión en la resistencia serie (en trazo oscuro).

La tensión aplicada se mantiene en 15 V (valor nominal prefijado) desde los 10 ms hasta los 25 ms mientras que la tensión en la resistencia es casi nula debido al carácter aislador de la junta en el estado prístino.

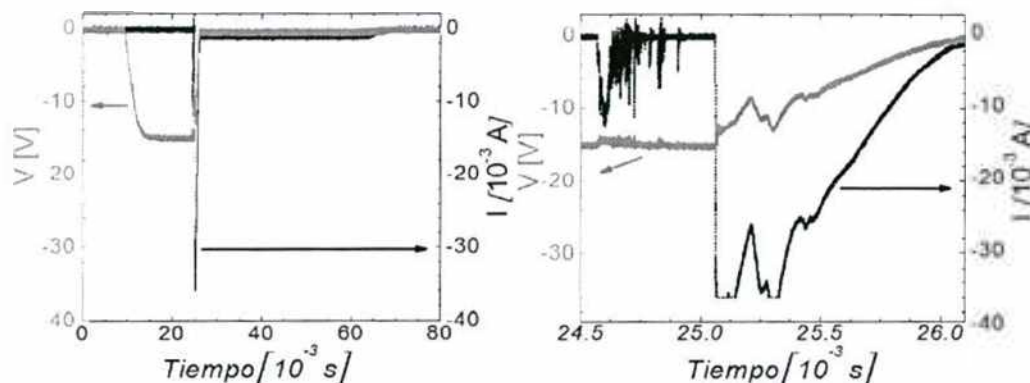
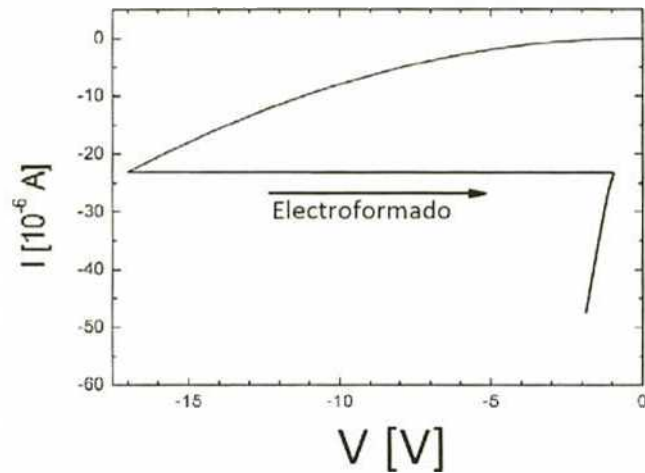


Figura 8.6: (a) Respuesta temporal al aplicar un pulso de tensión de 15 V a un divisor resistivo formado por una junta en el estado prístino y una resistencia serie de 100 Ω . Se observa el pulso de tensión aplicado (línea sólida clara) y la tensión en la resistencia serie (línea punteada oscura). (b) Detalle de la medición mostrada en (a) entre los 24.5 ms y los 26 ms, de forma de mostrar los transitorios observados. Al dividir por el valor conocido de la resistencia serie, se obtiene la corriente que pasó por la junta. Se observa un pico de 35 mA, aunque la corriente máxima prefijada (I_{CC}) en la fuente del estímulo fue 1 mA.

En la Figura 8.7(b) se muestra la corriente y la tensión en la junta. En esta Figura se observa que para un tiempo $t \approx 25$ ms la corriente aumenta de forma abrupta, esto es debido a que la junta es electroformada por la tensión aplicada. La resistencia disminuye de $G\Omega$ a algunos cientos de Ω en un tiempo $\approx$ algunos ns. Como el tiempo de respuesta de la fuente de tensión es del orden de los 500 μ s, la tensión continúa en un valor de 15 V por 500 μ s luego del aumento abrupto de la corriente. En ese momento, la fuente de tensión pasa al modo de control de corriente (corriente de complianza) y la tensión disminuye para limitar la corriente en el valor de I_{cc} previamente prefijado en 1 mA. Durante el lapso de “mal control”, la máxima corriente aplicada al dispositivo

Figura 8.7: (a) Proceso de electroformado controlado por corriente. Este procedimiento proporciona una mejor estabilidad de la CR en comparación con el electroformado con tensión.



fue de 35 mA, mucho más grande que la corriente máxima prefijada. Este efecto produce que el comportamiento luego del electroformado sea poco repetible. En este caso, al controlar la tensión durante el electroformado hasta el momento en que la fuente del estímulo entra en el modo de corriente de complianza, la potencia disipada en la juntura está dada por V^2/R , siendo R la resistencia de la juntura. Ya que la resistencia de la juntura disminuye de los $G\Omega$ a los cientos de Ω (8 o 9 ordenes de magnitud) en un tiempo mucho más corto que el tiempo de respuesta de la fuente del estímulo, la potencia disipada aumenta considerablemente en la juntura. Además, durante el transitorio (hasta que la fuente del estímulo pasa del modo de controlar tensión a controlar corriente), el valor máximo de la potencia aplicada no es controlado. Esto redunda en la falta de control sobre el tamaño del filamento electroformado.

Una posibilidad para evitar este aumento no controlado de la potencia entregada a la juntura durante el proceso de electroformado es controlar la corriente en lugar de la tensión. Al controlar la corriente la potencia será $I^2 R$, y como la R de la juntura disminuye, al formarse el filamento la potencia disminuirá también. Es decir que la máxima potencia entregada al dispositivo

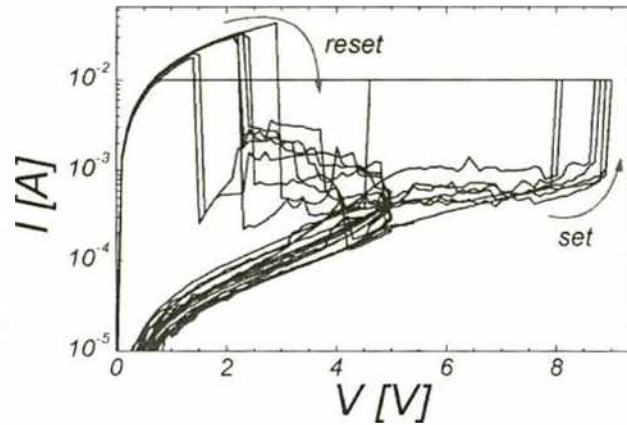
será en el momento anterior al electroformado, el cual no depende del tiempo de repuesta de la fuente del estímulo y se puede controlar experimentalmente. En la Figura 8.7 (b) se muestra el proceso de electroformado controlado por corriente. En este caso todas las junturas luego de electroformado conducían a un respuesta de CR estable, a diferencia del electroformado controlado por tensión donde el 20 % de las junturas permanecían en un estado de baja resistencia irreversible. En la literatura además del electroformado por corriente se reportan otras estrategias para evitar los efectos indeseados sobre el control de la potencia entregada al dispositivo en el electroformado, como dos celdas en serie [96], o un transistor limitador de corriente [97] .

8.2

Junturas Al/TiO₂/Au: régimen unipolar

En esta Sección se presentarán los resultados de la conmutación resistiva unipolar en junturas Al/TiO₂/Au con un área de 10000 μm^2 y electroformado negativo (ver diagrama de estados en la Figura 8.4). En la Figura 8.8 se muestran los resultados de las mediciones para tensiones de polaridad positiva al controlar tensión. Se obtienen resultados similares para tensiones de polaridad negativa. La relación entre el valor de la resistencia de los estados HR y LR es de 3 órdenes de magnitud. El proceso set se observa alrededor de una tensión de (8 ± 1) V, al fijarse una corriente de complianza de 10 mA. El reset se observa a una tensión de (2.5 ± 0.5) V con una corriente máxima de 45 mA. La corriente de reset siempre tuvo una amplitud más grande que la corriente de complianza prefijada en el proceso set. En cambio, la tensión de reset siempre fue menor que la tensión de set, conduciendo a una respuesta estable del sistema. La dependencia del estado LR con la tensión aplicada es lineal. Esto es consistente con la imagen de un filamento conductor cortocircuitando

Figura 8.8: Conmutación resistiva unipolar en junturas Au/TiO₂(50 nm)/Al con un electroformado negativo. La tensión umbral set es más grande que la tensión umbral de reset, lo que conduce al dispositivo a un comportamiento estable de conmutación.



ambos electrodos.

Una comprensión más profunda sobre el efecto de la aparición de las protuberancias mostradas en la Sección 8.2 puede obtenerse estudiando el comportamiento al cambiar la corriente máxima I_{cc} aplicada a los dispositivos, tal como se muestra en cada uno de los perfiles de altura en la Figura 8.9 (a), para valores de I_{cc} entre 2 mA hasta 70 mA. Se observa que a medida que la corriente aumenta, el área de los cráteres dentro de la juntura se incrementa. La dependencia entre ambas variables es aproximadamente lineal, tal como se aprecia del ajuste por cuadrados mínimos (línea sólida, Figura 8.9 (b)).

La dependencia encontrada predice que la densidad de corriente $J = I/\text{área}$ se mantiene constante, siendo I la corriente máxima aplicada. Si se adopta como valor del área, el obtenido por las imágenes de topografía, se obtiene un valor $J = 10^3 \text{ A/cm}^2$. De acuerdo a la Referencia [98], el valor crítico para mover vacancias de oxígeno dentro del TiO₂ es de $J = 10^6 \text{ A/cm}^2$. Es decir, el valor de área medido por las imágenes de topografía probablemente sea (al menos) 3 órdenes de magnitud más grande que el valor real donde se desarrollan los filamentos conductores. Esto sugiere que los cráteres o protuberancias poseen una estructura interna (los filamentos). La fracción del

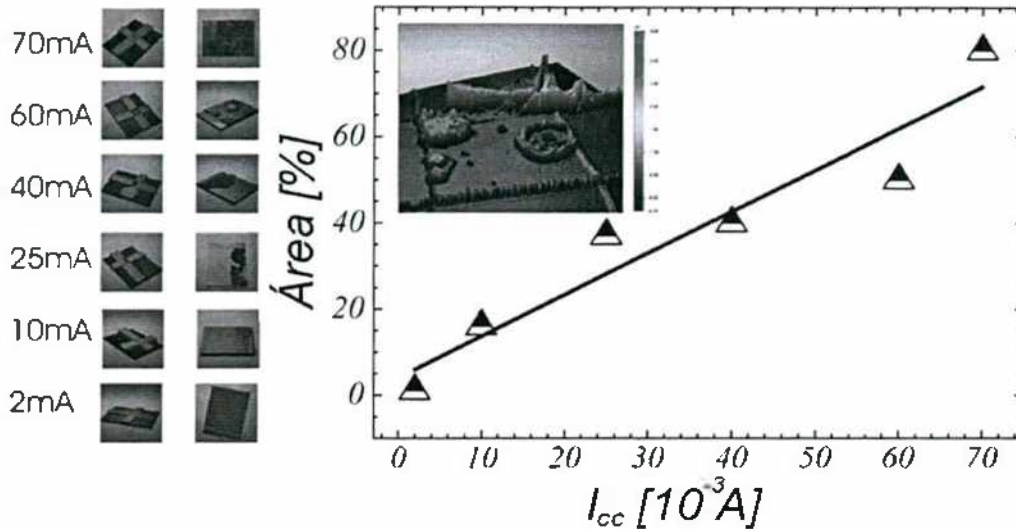


Figura 8.9: (a) Perfiles de alturas de las junturas formadas con corriente de complianza entre 2 y 70 mA. (b) Dependencia del área de los crateres relativa al área total de las junturas en función de la corriente máxima aplicada a cada uno de los dispositivos.

área observada probablemente esté relacionado con la liberación de burbujas de O₂. Para clarificar estos aspectos, sería interesante realizar un estudio para encontrar zonas de comportamiento no lineales, diferentes al observado en la Figura 8.9 (b).

Al comparar con el comportamiento unipolar de las muestras de TiO₂ crecidas por Sol-Gel (Capítulo 6), se observa aquí que la conducción en el estado de resistencia baja es lineal, mientras que la relación HR/LR $\sim 10^3$. Por otra parte, en el caso de las junturas microfabricadas, la tensión umbral de set siempre es mayor que la tensión umbral de reset, lo que resulta en un comportamiento estable de la CR unipolar. Sin embargo, la durabilidad del ciclado en la CR unipolar fue bastante baja (alrededor de 100 ciclos). Se verá que la CR bipolar provee una durabilidad, al menos, 1 o 2 órdenes de magnitud mayor que la correspondiente a la CR unipolar. En la próxima Sección se mostrarán los resultados obtenidos sobre la conmutación bipolar

en junturas Al/TiO₂/Au.

8.3

Junturas Al/TiO₂/Au: régimen bipolar

En esta Sección se estudia la respuesta bipolar de la conmutación resistiva en junturas de Al/TiO₂/Au para el electroformado negativo (ver diagrama de estados en la Figura 8.4). Para ello se aplicaron rampas de tensión entre 1.6 V y -2.2 V con un valor de corriente de complianza de 10 mA en polaridad positiva y sin límite de complianza en polaridad negativa. En la Figura 8.10 se muestran las curvas I-V de la respuesta de la CR bipolar obtenidas en escala lineal (a) y en escala logarítmica (b). Se observa que la transición de resistencia alta a baja (set) se produce para tensiones positivas y que la transición de resistencia baja a alta (reset) sucede para tensiones negativas. Los dos estados presentan una respuesta no lineal de la corriente con la tensión.

De acuerdo a la polaridad observada de los procesos de set y reset y considerando que las VO son defectos con carga positiva, la interfaz activa donde se produce la conmutación resistiva debe ser la interfaz Au/TiO₂, la cual probablemente presenta una barrera Schottky. La presencia de una barrera es consistente con una respuesta no lineal en la dependencia de la corriente con la tensión.

En la Figura 8.11 (a) se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de los HSL. En la misma se observan los dos estados de resistencia remanentes estables, HR y LR. Comenzando en el estado HR (baja corriente), un estímulo positivo tiene que ser aplicado para iniciar un cambio en la resistencia. Al aumentar aún más el estímulo, se observa una transición gradual del estado HR al estado LR. La conmutación resistiva total produce un factor de 10 entre los dos estados de resistencia. Una vez que el estado LR ha sido alcanzado, al

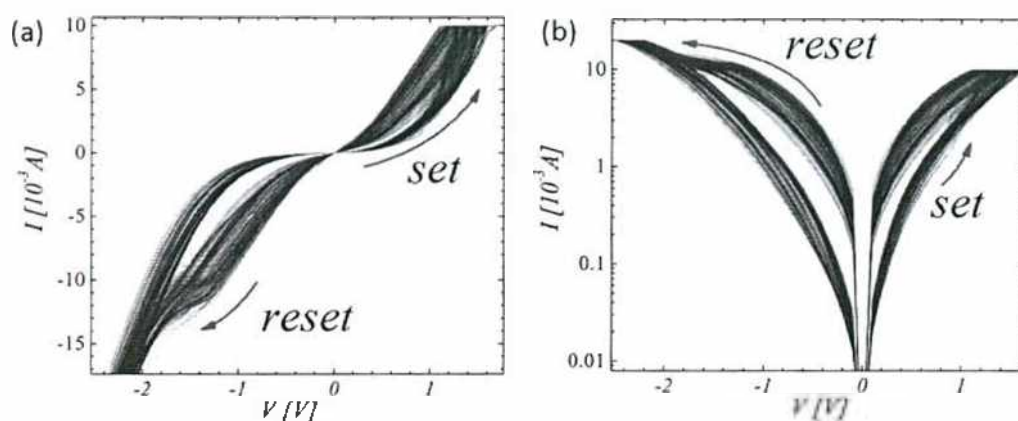


Figura 8.10: 500 curvas I-V de una juntura metal óxido metal Al/TiO₂ (50 nm)/Au de área 10000 μm^2 en escala lineal (a) y logarítmica en módulo (b) obtenidas a temperatura ambiente.

seguir pulsando con la misma polaridad y amplitud decreciente se prueba la capacidad de retentividad del estado. La resistencia no presenta ningún cambio apreciable mientras que la polaridad del estímulo se mantiene positiva. Por otro lado, después de que la polaridad es invertida, se observa una disminución de la señal con múltiples estados intermedios durante la transición de LR a HR. Al aumentar el estímulo de nuevo y después de superar el umbral para producir la conmutación, el ciclo principal es formado en una manera reversible y repetitiva.

Mientras que el estado HR no presenta grandes variaciones, la resistencia del estado LR muestra una tendencia a aumentar su valor a medida que se realizan ciclos sucesivos. Se obtuvo el valor de la corriente para los dos estados en función del número de ciclos, tal como se muestra en la Figura 8.11 (b). La amplitud de la conmutación resistiva disminuye a medida que se cicla el dispositivo. Tal efecto puede deberse a que haya menos filamentos, los filamentos ya formados disminuyen su tamaño o las vacancias de oxígeno

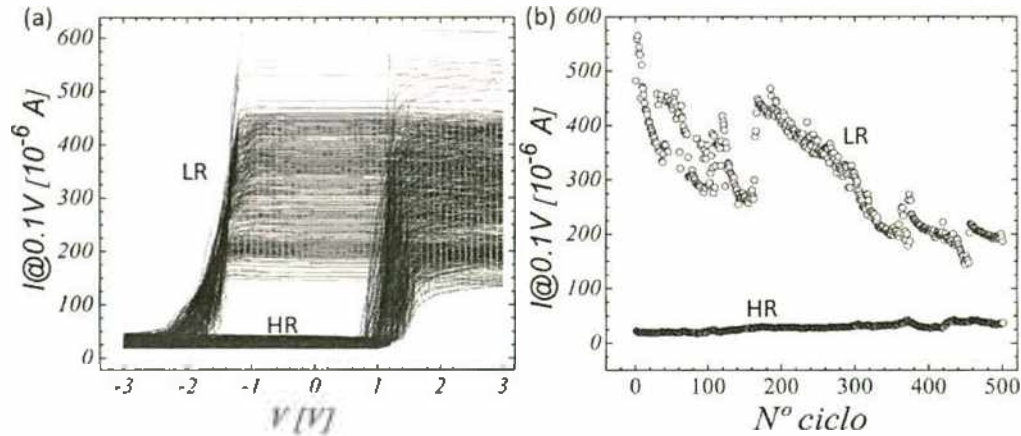


Figura 8.11: (a) Resistencia remanente leída a 0.1 V en función de la amplitud del pulso. (b) Evolución en función del N° de ciclo de la corriente del estado LR y HR. Se observa que el estado de alta resistencia se mantiene constante mientras que el estado de baja resistencia aumenta su valor.

existentes quedan congeladas en la zona de campos eléctricos bajos. En la Sección 8.4 se argumentará que el último mecanismo mencionado es el causante de la deriva observada.

La conmutación resistiva bipolar se describe de la siguiente manera (ver esquema de la Figura 8.1 (a)) : al aplicar una tensión al sistema con un valor por encima de un cierto umbral y la polaridad positiva, las vacancias de oxígeno se mueven desde el *bulk* del filamento no cortocircuitado hacia la interfaz Au/ TiO₂ y llevan al dispositivo a un estado con un valor bajo de resistencia. Al aplicar tensión en la otra dirección se produce el efecto opuesto. Las VO salen de la interfaz quedando una zona con un valor más alto de resistividad y ahora el sistema está de nuevo en el estado de resistencia inicial. Realizando esto varias veces se puede conmutar entre estados de resistencia alta y de resistencia baja, tal como se observa en las Figuras 8.11 y 8.10.

Tensiones umbrales

En la Figura 8.12 (izquierda) se muestra el V_{set} y el V_{reset} en función del número de ciclos para los 500 ciclos mostrados en la Figura 8.11 (a). Se observa una tendencia de los dos voltajes umbrales a aumentar su amplitud en valor absoluto. En el recuadro de la Figura 8.12 (a) se muestra un histograma de las dos tensiones umbrales, donde se observa una distribución gaussiana en ambos comportamientos. De este gráfico se puede obtener el valor medio, en este caso $V_{set}=1.15$ V y $V_{reset}=-1.8$ V.

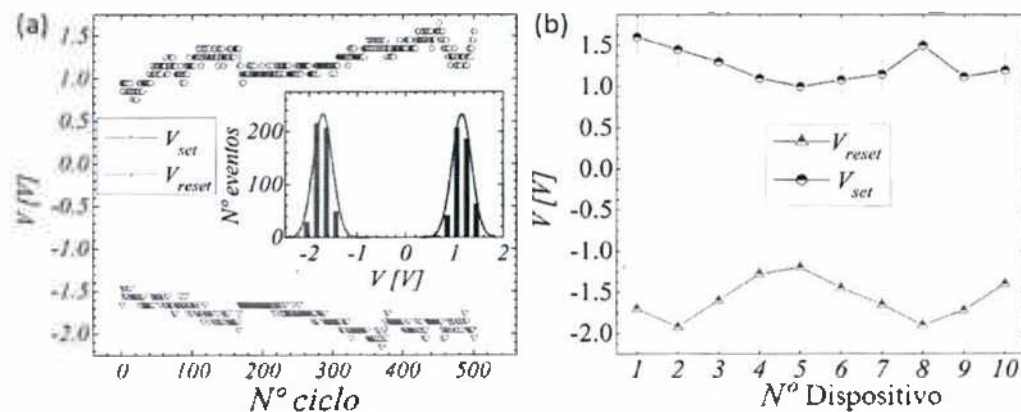
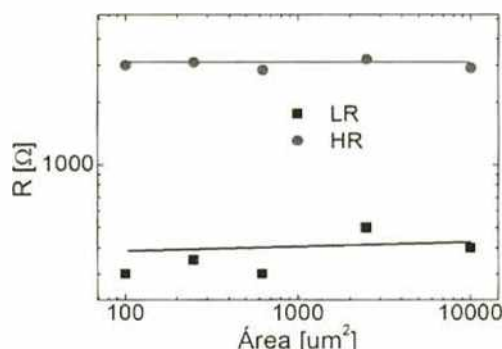


Figura 8.12: (a) Evolución del V_{set} y V_{reset} en función del número de ciclo para un sólo dispositivo. (b) Valor más probable de ambas tensiones umbrales para 10 dispositivos.

Para 10 dispositivos crecidos sobre la misma oblea, y cercanos se obtuvieron 500 curvas I-V y HSL a las cuales se les realizó el mismo análisis sobre los valores de tensión umbral. En la Figura 8.12 (b) se muestran los resultados obtenidos. Se observa un comportamiento estable al comparar los diferentes dispositivos. Existe una correlación entre los V_{set} y V_{reset} , si la amplitud de una de las tensiones umbrales disminuye, la otra amplitud también. Esto tiene que ver posiblemente con la estructura de los filamentos formados en cada una de las junturas.

Figura 8.13: Dependencia del valor de resistencia de los estados de resistencia alta HR y baja LR. Los valores constantes de resistencia en ambos casos son consistentes con la presencia de filamentos conductores.



Dependencia con el área

Con el objetivo de analizar la dependencia con el tamaño de la celda, se estudiaron los valores de resistencia de los estados de resistencia alta y baja para valores de área entre 100 μm^2 y 10000 μm^2 . Los dos estados de resistencia se mantienen casi constante para las diferentes áreas como puede verse en la Figura 8.13. El estado de resistencia alta se mantiene en un valor alrededor de los 3 k Ω , mientras que el estado de resistencia baja alrededor de los 300 Ω . La relación HR/LR es aproximadamente 10.

En general, la resistencia es inversamente proporcional al área debido a que los campos eléctricos generados que desanclan las VO son un fenómeno de la interfaz metal óxido. En el caso del TiO₂ probablemente existan filamentos conductores dentro del óxido, los cuales tengan una constricción o barrera en alguna zona del filamento para producir las no linealidades observadas en la respuesta I - V de la Figura 8.10. Volveremos sobre esta descripción en la Sección 8.4. Por otra parte, en el Capítulo 1 se mostró que el comportamiento bipolar, originado por el movimiento de VO en torno a las interfaces óxido metal, presenta dependencia con el área.

Retentividad y durabilidad

Las características de retentividad y durabilidad son altamente deseables para (cualquier dispositivo funcionando como) una memoria no volátil y se definen como: (i) Retentividad: el tiempo que cierto estado de memoria permanece bien diferenciado dentro de un margen de ruido pre-establecido, y (ii) Durabilidad: la cantidad máxima de ciclos escritura/borrado que puede soportar la memoria sin que dos estados adyacentes se degraden de forma tal de no poder ser diferenciados. En la Figura 8.14 (a) se muestra la retentividad de los estados de alta y de baja resistencia a temperatura ambiente. Para ello se aplicaron pulsos de tensión de escritura a una de las junturas hasta lograr una corriente de lectura de 90 μA a 0.1 V (estado de alta resistencia) y se esperó 10^5 s midiendo el valor de la corriente a 0.1 V en intervalos regulares. Luego de ese tiempo la corriente cayó solamente 10 μA (11 %). Luego de esto se volvieron a aplicar pulsos de tensión a la juntura hasta llegar a una corriente de 692 μA , la cual al cabo de 10^5 s mostró una disminución solamente del 0,02 %.

Con el fin de explorar el número máximo de ciclos que los dispositivos pueden sufrir manteniendo una brecha significativa entre los estados HR y LR, se testeó una juntura MOM por medio de un protocolo consistente en aplicar un único pulso negativo y luego otro positivo, ambos con una amplitud de 3 V. Tal protocolo fue utilizado para obtener el ciclado máximo donde se puede definir una ventana de resistencias prohibidas; es decir, con este experimento se logra una medición de la durabilidad de la memoria. Se muestran los resultados en la Figura 8.14 (b). Se logró un ciclado máximo de 10^4 veces. Luego, los estados de alta y de baja resistencia empiezan a superponerse sin que resulte posible definir una ventana de estados prohibidos. Estas medidas sugieren que los dispositivos micro-fabricados estudiados en esta Tesis pueden

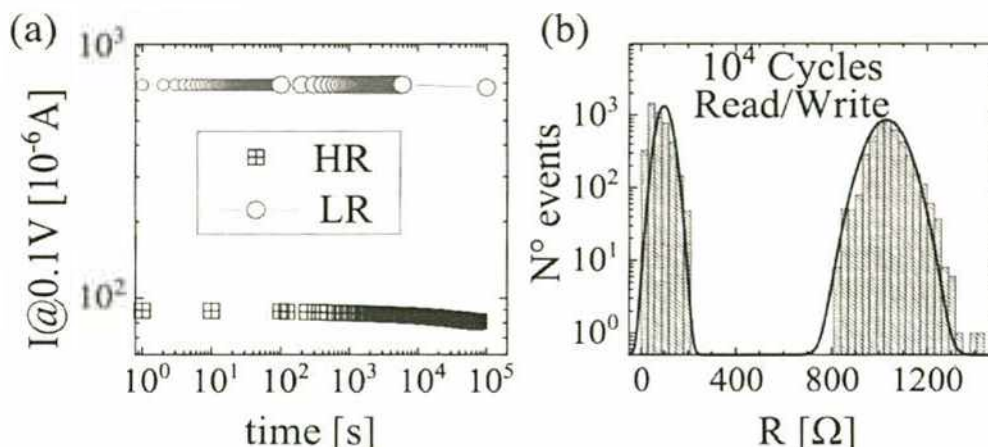


Figura 8.14: (a) Retentividad: Características de no volátilidad en los estados HR y LR de una celda de memoria Al/TiO₂/Au a temperatura ambiente, (b) Durabilidad a temperatura ambiente. Los dispositivos soportan una cantidad máxima de ciclos de 10^4 veces antes de que los estados se solapen entre ellos.

utilizarse como una memoria no volátil con la relación HR/LR= 10 durante 10^4 ciclos.

Se estudiaron las características de conmutación de estos dispositivos como una función del ancho temporal de los pulsos utilizados para la transición set. Se exploró el intervalo entre 10 ns y 1 μs , mientras que la transición reset siempre se llevó a cabo con pulsos de 100 ns. Con el fin de garantizar la transición set de forma segura, se utilizó una tensión de 3 V en estos experimentos, es decir, un valor 3 veces más alto que la tensión de set reportada en la Figura 8.10, donde los pulsos eran de 10 ms de ancho.

Los resultados se muestran en la Figura 8.16 (a). En todos los casos se obtuvo una transición set exitosa, sin embargo, la relación HR/LR fue más grande para los pulsos más largos. Aplicar tensión durante tiempos más largos es consistente con la aparición de más filamentos conductores o filamentos más grandes que crecen dentro del óxido. Este efecto está relacionado con el

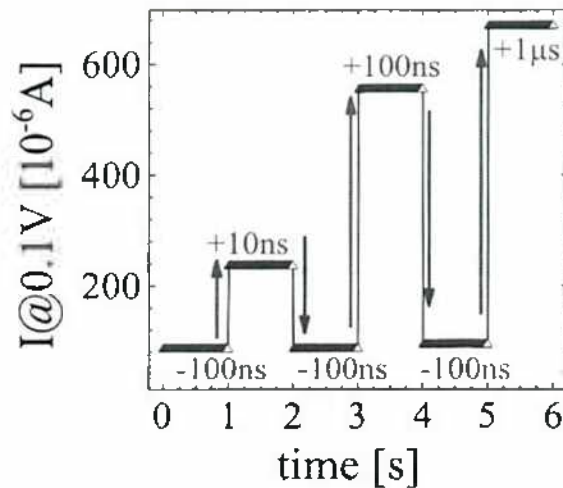


Figura 8.15: Evolución de la conductividad cuando se aplicaban pulsos de duración en el rango de los nano-segundos en una celda de memoria de Al/TiO₂(50 nm)/Au de 100 µm x 100 µm. Se observa que a mayor duración del pulso de tensión en el proceso de set se logra una mayor amplitud de conmutación resistiva.

hecho de que un pulso de corriente de mayor amplitud produce un estado LR de menor resistencia [4]. El tipo de respuesta encontrado (aumento de la relación HR/LR al aumentar la duración del pulso) sugiere experimentos de acumulación de pulsos. Dada la duración de los pulsos, se evita el efecto Joule que se ocasionaría por aplicar un tiempo largo una corriente de valor considerable.

En la Sección 8.5 se verán las implicancias de la respuesta bipolar en la acumulación de pulsos de tensión y corriente.

Resistencia a la Radiación

Los ambientes con niveles altos de radiación ionizante crean desafíos para el diseño de los dispositivos electrónicos. Una sola partícula cargada puede ionizar miles de electrones, causando ruido y picos en las señales durante el funcionamiento del dispositivo. En el caso de las memorias digitales, la radiación puede llevar a lecturas de información imprecisas, e incluso, la pérdida de la información.

Los dos principales efectos de la radiación ionizante son los efectos de un

solo evento (SEE) y los efectos de dosis total ionizante (TID). Los efectos de un sólo evento afectan principalmente a los dispositivos digitales. Se producen cuando una partícula de alta energía deja un camino ionizante detrás de su movimiento. En cambio, los efectos de dosis total son causados por la radiación ionizante sobre un largo período de tiempo, degradando la performance del dispositivo gradualmente.

Con el fin de probar la resistencia a la radiación de los dispositivos de TiO₂, éstos se irradiaron con iones oxígeno. Básicamente, la potencia de frenado de iones pesados (la cantidad de energía depositada por unidad de distancia) aumenta a medida que la velocidad de los iones disminuye. De hecho, el llamado “pico de Bragg”, que indica la posición en la que se deposita la energía máxima, se produce al final de la trayectoria del ion. Se seleccionó oxígeno como el ión del haz, ya que era el ión con mayor peso atómico disponible en el momento de realizar los experimentos y por lo tanto, maximizaba el daño por irradiación en los dispositivos. Se introdujeron 200 dispositivos en una cámara de irradiación (en ultra alto vacío) en una de las líneas del acelerador electrostático Tandem, donde 100 de ellos se irradiaron con ¹⁶O a 25 MeV. El estado de ionización de los iones era 5+. Los dispositivos restantes estaban protegidos por una lamina de Al de 1 mm de espesor y se utilizaron como sistema de comparación, es decir, fueron expuestos a las mismas condiciones atmosféricas y al protocolo de pruebas eléctricas, pero no a los iones. El haz se desenfocó con una lente magnética para asegurar una distribución de dosis uniforme a lo largo de todos los dispositivos. Se utilizó una matriz de 9 copas de Faraday, el instrumento para medir el flujo de iones, para comprobar la uniformidad del haz y medir la dosis aplicada a los dispositivos, que se fijó a 10¹² iones/cm². La energía de los iones (25 MeV) no es suficiente para producir reacciones nucleares, de modo que los dispositivos

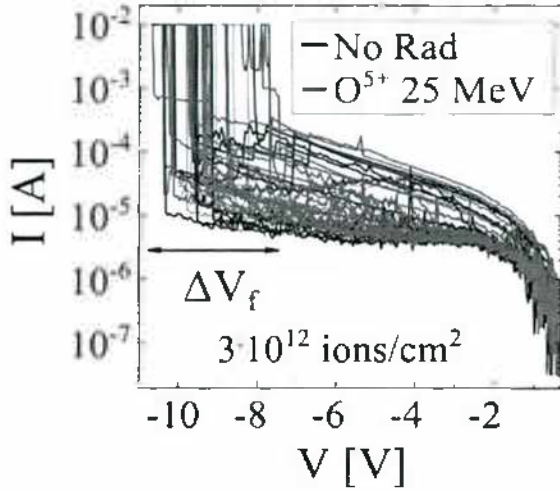


Figura 8.16: Características de la resistencia a la radiación en dispositivos de TiO₂ irradiados con iones de Oxígeno con una energía de 25 MeV. La dosis fue de 10^{12} iones/cm².

no se convierten en radiactivos después de la irradiación, lo que produciría errores en la dosimetría si la muestra se mantiene en condiciones de auto-irradiación. Los iones incidieron en los dispositivos en dirección perpendicular al electrodo superior, creando defectos por pérdida de energía a través de colisiones electrónicas.

A una energía de 25 MeV, los iones de oxígeno depositan 85 keV en el TE aluminio, 125 keV en la capa dieléctrica, 230 keV en el BE Au, y finalmente penetran ~ 17 μm en el sustrato. Estos valores se calcularon con el software SRIM [99]. Debido a la energía inicial de los iones, la deposición de energía en estas 3 capas es casi uniforme (en la dirección de avance de los iones) a través de cada capa. Los iones se detuvieron dentro del sustrato de Si, de modo que no permanecieron como dopantes de oxígenos en la película de TiO₂. De hecho, cada ión de oxígeno que queda en TiO₂ deja un sendero lineal de defectos electrónicos que resultó de la transferencia de 125 keV de su energía cinética. Los iones generan un total de $2.5 \cdot 10^8$ defectos columnares en cada dispositivo mientras viajan a través de esta capa dieléctrica [100].

La dosis total de iones no es lo suficientemente alta como para esperar que

se hayan producido efectos macroscópicos. Por otro lado, la tasa de dosis puede producir un cambio significativo en los mecanismos de formación de filamentos durante el proceso de inicialización. Por lo tanto, después de la irradiación, evaluamos las características de electroformados de ambos lotes, es decir, los dispositivos irradiados y las muestras vírgenes (para comparación). La Figura 8.16 presenta las características de inicialización de estos 200 dispositivos en escala semi -log. Ni el valor umbral para la inicialización, ni la corriente de fuga antes del electroformado ($V < V_F$) presenta cambios significativos después de la irradiación. Ambas tendencias indican que, en el nivel de dosis de 10^{12} iones / cm², no es posible generar grupos de defectos que generen filamentos conductores que conecten los dos electrodos de una manera eficaz. En ese caso la presencia de los defectos inducidos por la radiación degradaría las características de la CR.

Además, se verificaron las curvas I-V y HSL de dispositivos seleccionados al azar (datos no mostrados), y no se encontró una diferencia entre dispositivos irradiados y no irradiados. Esto sugiere que la cantidad de defectos, es decir las vacancias de oxígeno, después de la irradiación con los iones de oxígeno es mucho menor que los producidos durante la aplicación de tensión eléctrica en el electroformado. En el futuro es necesario realizar un estudio con iones más pesados de forma de maximizar el daño producido. El hecho de que no se encontró ninguna diferencia después de la irradiación en las curvas IV y HSL es consistente con una imagen donde todas las características de la CR son dictadas principalmente por el proceso de electroformado.

Respuesta con Tensión y/o Corriente

Se estudió la respuesta tensión - corriente con ambos tipos de estímulo como variable de control, tensión y corriente. En la Figura 8.17 se compara

la respuesta con los dos tipos de estímulo. En ambos casos se observa un comportamiento no lineal en ambos estados de resistencia (HR y LR). Por otra parte las polaridades de set en ambos casos se producen en polaridad positiva mientras que el reset se produce en polaridades negativas.

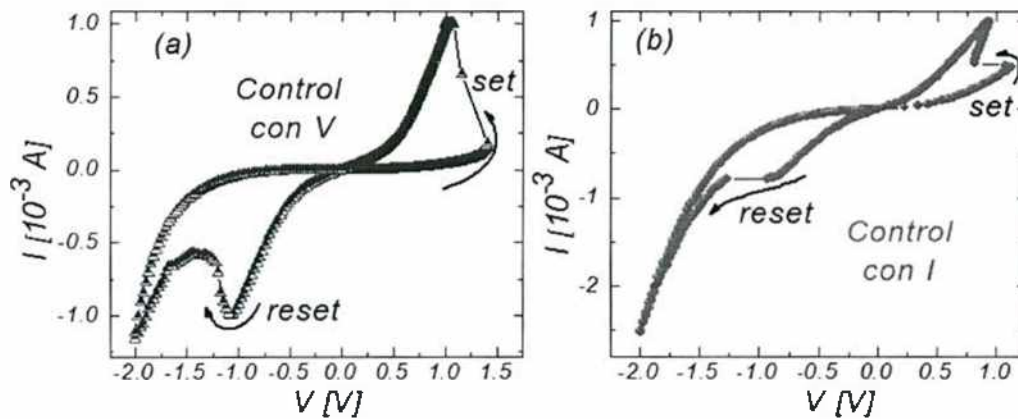
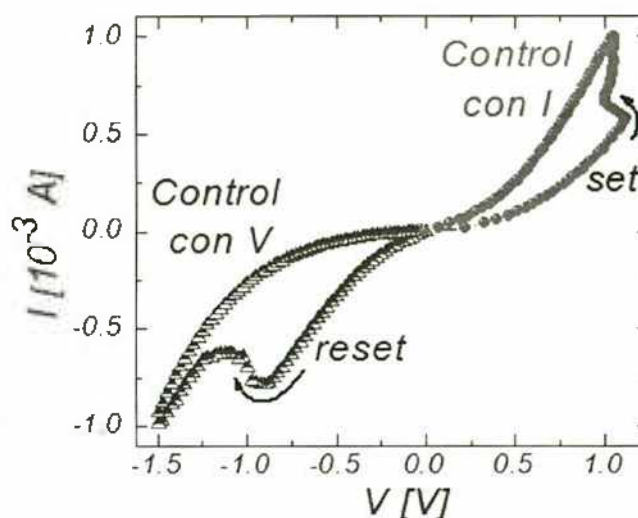


Figura 8.17: Estudio de la respuesta I-V en junturas Al/TiO₂/ Au con estímulo de (a) tensión y de (b) corriente.

La diferencia más notable entre ambos comportamientos se relaciona con cuan abruptas o graduales son ambas transiciones. Por ejemplo, se observa que el set realizado con tensión como estímulo, la resistencia conmuta del estado HR al estado LR de forma abrupta. En cambio durante el proceso de set realizado con corriente como estímulo, la resistencia conmuta del estado HR al estado LR de forma gradual. En cada uno de los estados por los que pasa la resistencia se puede parar y obtener un estado de resistencia estable. Si ahora pasamos al caso de reset se produce un efecto similar, aunque con el rol de los estímulos cambiados. El proceso de reset con corriente se produce de forma abrupta mientras que el correspondiente a haber aplicado tensión se produce de forma gradual.

La diferencia de comportamiento entre ambos estímulos está relacionada

Figura 8.18: (a) Estímulo de la respuesta I - V en junturas Al/TiO₂/ Au con el proceso set controlado por corriente y el reset controlado por tensión. De esta forma, luego de cada una de las dos transiciones observadas, el sistema conmuta a un estado más estable.



con la potencia entregada al dispositivo y la zona de estabilidad frente a la variable del estímulo. Algo similar se producía al estudiar el proceso de electroformado con corriente o tensión, tal como se mostró en la Figura 8.7. En la transición set la resistencia pasa de un estado de resistencia alta a otro de resistencia baja. Si el estímulo es la tensión, la potencia disipada en el dispositivo es V^2/R , por lo que al disminuir la resistencia, la potencia aumenta de forma concomitante. En cambio si el estímulo es corriente la potencia es $I^2 \cdot R$, por lo que al disminuir la resistencia, la potencia disminuye. Es decir, el sistema conmuta de forma estable al ir hacia un estado donde la potencia entregada por el equipo de medición es menor. El mismo análisis puede ser hecho para el reset intercambiando el rol de los estímulos. De ese nuevo análisis, surge que el reset conduce a una respuesta estable al controlar tensión. En la Figura 8.18 se muestra la respuesta I - V combinando ambos estímulos. El proceso de set se realizaba por medio del control de corriente mientras que el proceso reset se realizaba por medio del control de la tensión.

Influencia de la corriente de complianza

Se seleccionaron 3 dispositivos y se estudió cómo afecta la corriente de complianza del electroformado a la respuesta bipolar I-V posterior. Se utilizaron valores de I_{cc} de 50, 100 y 200 μ A. En la Figura 8.19 se muestran los resultados de la respuesta (a) I - V y (b) HSL para los 3 dispositivos. Se observa que la corriente de reset y set aumentan a medida que se aumenta la corriente de complianza en el electroformado. Las tensiones umbrales de set y de reset también cambian para los 3 dispositivos.

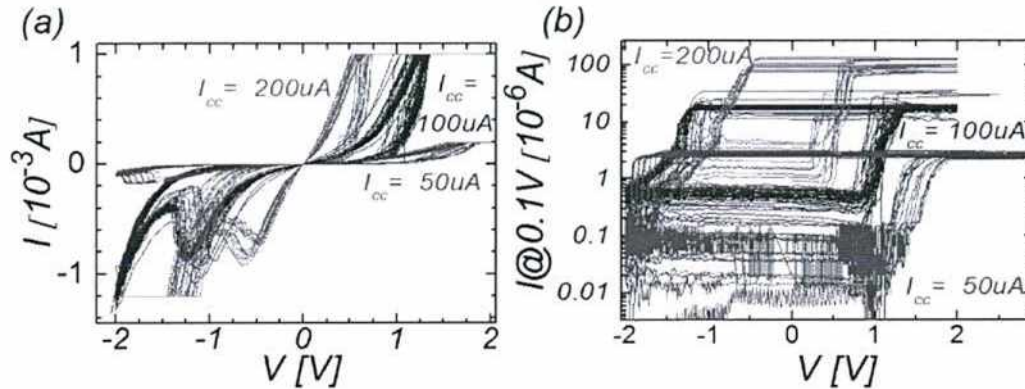


Figura 8.19: Respuesta (a) I-V y (b) HSL para 3 dispositivos Al/ TiO₂/Au electroformados con corrientes de complianza I_{cc} de 50, 100 y 200 μ A.

En un único dispositivo se estudió el efecto de la corriente de complianza en el proceso de set, al cambiar su valor desde 200 μ A hasta 600 μ A, tal como se ve en la Figura 8.20. Se observa que para todos los valores de corriente de complianza la forma de la respuesta IV y de los HSL se mantiene similar. A medida que la corriente de set aumenta se observa que tanto el estado de LR como el estado HR disminuyen su valor de resistencia. La corriente de reset aumenta en la misma escala que la corriente de set. En este caso las tensiones umbrales de set y reset se mantienen en un valor similar de 0.5 V para el set

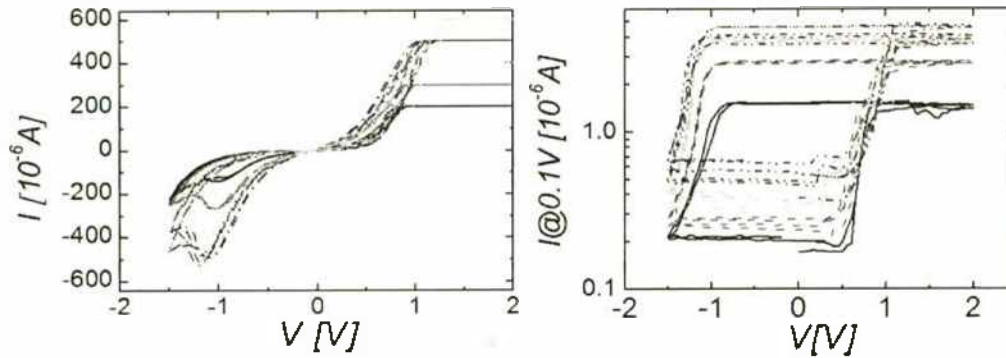


Figura 8.20: Evolución de la respuesta (a) I-V y (b) HSL para una junta Al/ TiO₂ (50 nm)/ Au al ir aumentando la I_{cc} desde 200 uA hasta 600 uA.

y -1 V para el reset para todo el rango de corriente de complianza utilizado.

El cambio en las tensiones umbrales y corrientes máximas evidencia el rol de la I_{CC} en la inicialización, al determinar las características físicas de la estructura de filamentos (que pueden poseer diferentes V_{set} y V_{reset} , ver Figura 8.4). En cambio, una vez determinada dicha estructura, la I_{CC} limita la máxima I , sin alterarla ($V_{set} \cong \text{constante}$ y $V_{reset} \cong \text{constante}$)

8.4

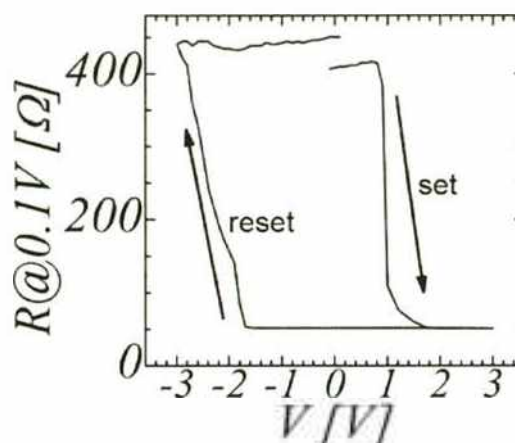
El modelo VEOV revisitado

En esta Sección se reformulará el modelo VEOV previamente presentado en el Capítulo 3 para analizar la CR en TiO₂. En esta nueva versión del modelo se conserva la hipótesis principal de que el campo eléctrico favorece la migración de vacancias de oxígeno VO cerca de la interfaz metal - óxido, sin embargo se introducen nuevas hipótesis para explicar la CR en los óxidos binarios.

Como se mencionó en varias partes de la Tesis, el origen físico de la

CR probablemente se deba a la migración de VO a lo largo de las regiones nanométricas en la interfaz del BE durante la aplicación de tensión. La observación directa de la migración de VO durante las transiciones set / reset fue reportada en diversos trabajos en TiO_2 en la literatura [88, 127]. A continuación, se explicará el proceso de set de la CR bipolar. Cuando se aplica un pulso al dispositivo, el campo eléctrico local en la interfaz del óxido con el BE es más fuerte que en la interfaz con el TE, debido al gran valor de la resistividad local de la primer interfaz con respecto a la segunda. La polaridad del campo eléctrico define la dirección de la migración de iones. Un pulso positivo lo suficientemente intenso producirá la migración de las VO hacia el BE, aumentando el contenido de VO en la interfaz con el BE y por lo tanto disminuyendo su resistencia local. Ésto da lugar a la transición set hacia el estado de baja resistencia LR, durante la cual la corriente de complianza I_{cc} se mantiene constante y por debajo de un valor umbral que evita la formación completa del filamento conductor. De una manera similar a la ruptura dieléctrica débil y permanente [128], el parámetro clave para seleccionar el modo de CR, CR bipolar y/o CR unipolar, es la disipación de potencia, que determina la intensidad de la ruptura dentro del óxido. Así, el control de la I_{cc} (la disipación de potencia) es crucial para operar en el modo bipolar como se demostró en la Sección 8.3. Una vez en el estado LR, y después de invertir la polaridad de la tensión aplicada, un pulso negativo por encima del umbral mueve las VO situadas en las cercanías de la interfaz con el BE, hacia la región del *bulk*, lo que genera una configuración de VO bastante similar a la obtenida después del electroformado (panel (c) de la Figura 8.22). De este modo los pulsos negativos inducen la transición reset del estado LR hacia el estado de resistencia alta (HR), que es caracterizado por la interrupción del camino conductor creado en la transición set. Sin embargo,

Figura 8.21: Respuesta remanente (HSL) medida después de cada pulso de escritura, con una tensión de polarización constante $V = 0.1$ V. Ver texto para más detalles.



al aplicar un pulso nuevo con la polaridad opuesta, el perfil de densidad de VO puede ser levemente diferente del inicial. En este caso, el estado HR obtenido es levemente diferente del estado HR inicial. Este hecho origina una deriva en los valores de resistencia al aumentar el número de ciclos de tensión, generando la degradación de la resistencia del dispositivo (ver Figura 8.11 (b)).

De forma de comparar con los resultados de las simulaciones, en la Figura 8.21 se muestra la resistencia remanente en función de la amplitud de cada pulso de tensión aplicado para una juntura Al/TiO₂ (100 nm)/ Au de área 100 $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Se observan los dos estados de resistencia usuales y transiciones abruptas entre ellos (set y reset).

A continuación se describe una imagen del mecanismo del proceso de electroformado. En la Figura 8.22 se esquematiza el movimiento de vacancias de oxígeno VO (puntos azules vacíos) hacia el electrodo superior TE, y los iones oxígeno (puntos rojos) hacia el electrodo inferior BE, durante el transitorio del proceso de electroformado con tensiones de polaridad negativa (paneles a-b)), y el camino conductor final una vez que la muestra ya fue electroformada (panel c)). El filamento en forma de cono representa una fase de un sub-óxido

del TiO_2 que contiene VO en densidades más altas al acercarse a la interfaz del óxido con el TE. De esta manera, la interfaz con el TE ($\text{Al} / \text{TiO}_{2-x}$) se convierte en una interfaz con una resistencia de contacto baja, mientras que la interfaz con el BE ($\text{Au} (50 \text{ nm}) / \text{TiO}_2$) se convierte en la interfaz rectificante con un contacto no-ohmico, debido a la abundancia de iones de oxígeno [3]. En consecuencia, la interfaz entre el óxido y el BE será la interfaz activa para la CR debido a la formación de campos eléctricos altos que favorecen la migración de VO.

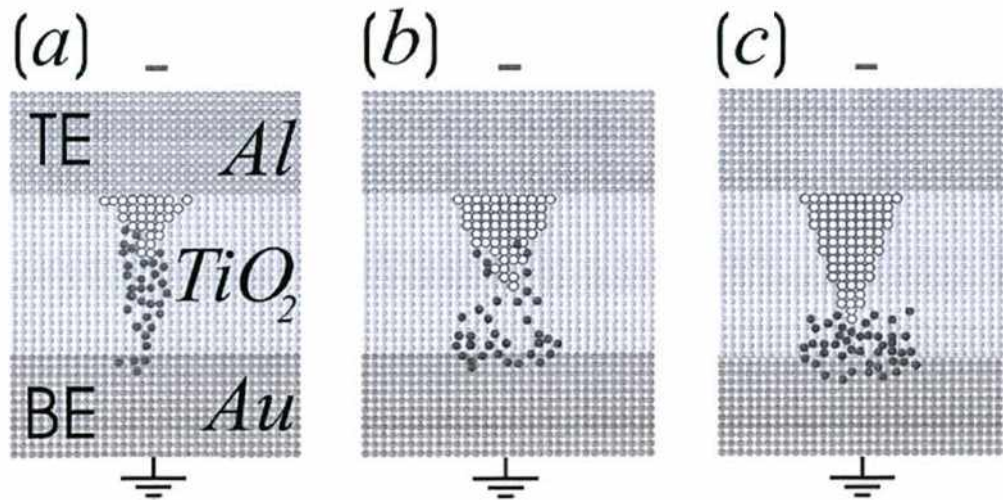


Figura 8.22: Diagrama del movimiento de iones oxígeno (círculos rojos sólidos) y vacancias de oxígeno (círculos vacíos azules) durante el transitorio del proceso de electroformado negativo (paneles (a)-(b)) y la distribución final después que la muestra está electroformada con el filamento conductor (panel (c)). Algunos iones oxígeno penetran dentro del BE.

Motivado por los resultados experimentales (Figura 8.21) se reformuló el modelo de migración de vacancias de oxígeno VEOV originalmente propuesto para explicar la CR bipolar en óxidos complejos y mangánitas. [117, 119, 120, 130]. A continuación se introducirán los ingredientes específicos y modificaciones que se incorporaron con el objetivo de explicar la CR bipolar en muestras basadas en óxidos binarios.

La región activa para la conducción se considera como una cadena unidimensional de N dominios, tal como se muestra en la Figura 8.23 (b). La cadena unidimensional es una simplificación del filamento conductor creado durante el proceso de electroformado (Figura 8.22). Los dominios están físicamente asociados a pequeñas regiones en la fase del sub-óxido luego del proceso de electroformado.

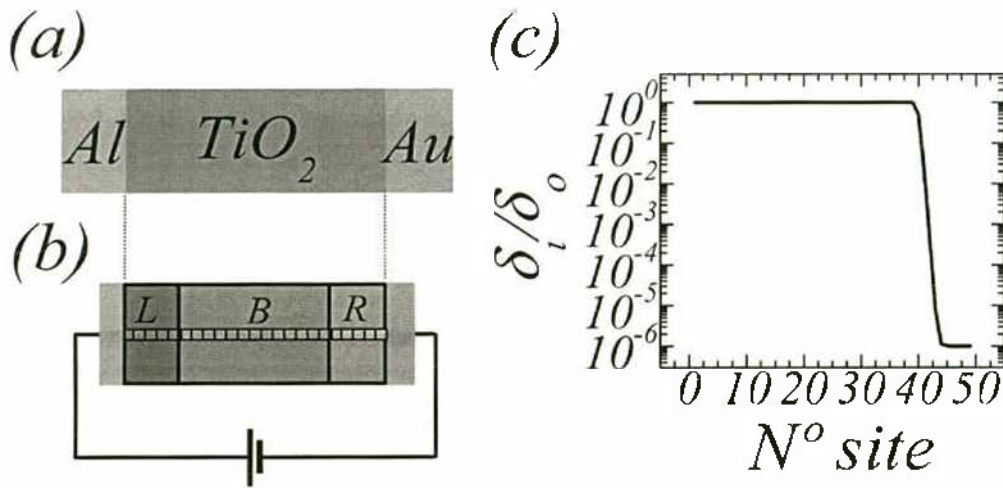


Figura 8.23: (a) Esquema de la muestra experimental mostrando el electrodo superior TE de Al, la película de 100 nm de TiO₂ y el electrodo inferior BE. La junta es graficada horizontalmente para comparar en (b) con la muestra del modelo empleada en las simulaciones, donde 50 sitios son asignados para el dispositivo: los primeros 10 sitios son asignados a la interfaz Al/TiO₂ (L) mientras que los últimos 10 sitios corresponden a la interfaz Au/TiO₂ (R). El resto de los sitios corresponden al TiO₂ central (bulk) (B). (c) Perfil de densidad de vacancias de oxígeno inicial utilizado para simular el filamento conductor generado durante el electroformado.

En analogía con el Capítulo 3, como la resistividad del TMO se ve afectada drásticamente por la estequiometría precisa de oxígeno, se caracteriza cada dominio de la cadena por una resistividad ρ_i , que es una función de la *densidad local de VO* (δ_i) en el sitio i a lo largo de la cadena.

El TiO_2 es un aislante en el estado virgen, tal como se mostró en la Figura 8.1. Las VO actúan como dopantes tipo n, entregando electrones libres a la banda de conducción y por lo tanto disminuyendo la resistividad del material. En consecuencia, se propone la relación más simple entre la conductividad (σ_i) y la densidad de VO (δ_i); $\sigma_i = \sigma_\alpha^0 + B_\alpha \delta_i$, donde σ_α^0 es la conductividad residual para una densidad de VO nula y B_α es un factor que es específico para cada región $\alpha = L, B, \text{ y } R$. Ahora, si $\rho_i = 1/\sigma_i$ la resistividad local se puede escribir

$$\rho_i = \frac{\rho_\alpha^0}{1 + A_\alpha \delta_i}, \quad (8.1)$$

que disminuye con el aumento de la densidad de VO. De la definición $\rho_\alpha^0 \equiv 1/\sigma_\alpha^0$, se nota que los prefactores $A_i \equiv B_\alpha \rho_\alpha^0$ son independientes de δ_i , aunque son específicos para cada región L, B, y R.

Se adopta $A_i = A_L$ para $i = 1$ hasta 10 ; $A_i = A_B$ para $i = 11$ hasta 40 , $A_i = A_R$ para $i = 41$ hasta 50. Además, ya que la interfaz R (TiO_2/Au) es la más resistiva debido a la formación de una barrera del tipo Schottky, se utiliza $A_R < A_L \sim A_B$. Por el contrario, la interfaz Al/ TiO_2 presenta un contacto óhmico debido a la función trabajo baja del electrodo de Al. De esta manera, cuando se aplica un pulso de tensión a la muestra el campo eléctrico cerca de la interfaz TiO_2 / Au es mucho mayor que en la interfaz óhmica Al/ TiO_2 . Ésto es consistente con los resultados del HSL mostrado en la Figura 8.21, que sugiere que sólo una interfaz del dispositivo participa en el efecto de la CR.

La Ecuación (8.1) es uno de los nuevos ingredientes del modelo VEOV utilizado para los óxidos simples como el TiO_2 . Se diferencia de la relación lineal $\rho_i \propto \delta_i$ utilizada en la versión del modelo VEOV para los óxidos complejos (perovskitas), discutido en el Capítulo 3 [111]. De la Ecuación

8.1 se calcula la resistencia total a lo largo de la muestra $R = c \sum_{i=1}^N \rho_i$. La constante geométrica c , relacionada con las dimensiones de los dominios, no es esencial para el modelo (que tendrá un valor igual a 1 en todas las simulaciones presentadas en esta Sección).

Otra nueva hipótesis del modelo se basa en la distribución inicial de las VO. En la Figura 8.23 (c) se muestra el perfil de densidad de VO inicial $\delta_i(0)$ utilizado para simular el filamento generado en el proceso de electroformado. Este perfil tiene en cuenta el hecho de que la mayor cantidad de VO se encuentra cerca de la interfaz L (Al/ TiO₂), tal como se esboza en la Figura 8.22 panel (c). Dado un estímulo externo $V(t)$ (el protocolo de tensión aplicado entre los electrodos), el perfil de densidad de VO en el sitio i se actualiza en cada paso de simulación de acuerdo con la probabilidad de transferencia desde el sitio de i a un vecino más cercano $j = i \pm 1$ dada por la siguiente ecuación: $P_{ij} = \delta_i(1 - \delta_j) \exp(-V_\alpha + \Delta V_i)$, que es proporcional a la concentración de VO presentes en el sitio i , y a la concentración disponible en el dominio vecino j . En el factor de Arrhenius, $\exp(-V_\alpha + \Delta V_i)$, ΔV_i es la caída del potencial local en el sitio i , $\Delta V_i(t) = V_{i1}(t) - V_i(t)$ con $V_i(t) = V(t)\rho_i/R$. Además, V_α es una constante adimensional relacionada con la energía de activación para la difusión de VO en la ausencia de tensión aplicada externa. A lo largo del filamento conductor generado inmediatamente después del electroformado la velocidad de migración debe ser más grande que a lo largo de la interfaz R (véase la Figura 8.22 (c)), se utiliza $V_\alpha = V_0$, para los sitios de la cadena perteneciente a la interfaz L y la región B, y $V_\alpha = V_1 > V_0$ para aquellos sitios que pertenecen a la interfaz R.

Dados los nuevos ingredientes y las modificaciones, la implementación numérica es equivalente a la presentada en el Capítulo 3 y se detalla a continuación por completitud: a partir del perfil de la concentración inicial de

VO $\delta_i(0)$, en cada paso de tiempo de simulación t se calcula el perfil de tensión local $V_i(t)$ y la tensión que cae $\Delta V_i(t)$ en cada dominio. La transferencia de VO entre los sitios vecinos más próximos se obtiene a partir de las probabilidades de transferencia P_{ij} . A continuación, los valores de $\delta_i(t)$ se actualizan a una nueva serie de concentraciones $\delta_i(t+1)$, con lo que se calcula, en el momento $t+1$, las resistividades locales $\rho_i(t+1)$ y la tensión local $V_i(t+1)$, como se indica en el primer paso.

Resultados numéricos

La Figura 8.24 (a) muestra el HSL obtenido a partir de las simulaciones como una función de la tensión aplicada $V(t)$. Se observan dos estados estables (HR y LR). También se observó la misma tendencia en las tensiones umbrales que las obtenidas en los resultados experimentales, es decir, dos umbrales coercitivos en polaridades opuestas y transiciones abruptas entre los dos estados de resistencia obtenidos. Además, el HSL con forma cuadrada está en excelente acuerdo con la curva experimental (Figura 8.21 (b)), e incluso exhibe una deriva en el valor de la resistencia después de la finalización de cada ciclo. La deriva se origina por un cambio local del campo eléctrico en la interfaz R, debido a la redistribución de VO (ver más abajo).

La deriva *acumulativa* en los valores de los estados HR y LR a medida que aumenta la cantidad de ciclos de tensión aplicados está en buen acuerdo con los datos experimentales, obtenidos de los estados HR y LR de ciclos HSL medidos repetidamente, ver la Figura 8.25. La migración iónica no penetra en el medio del filamento de Magneli (*bulk* de Magneli), ya que el valor alto de la conductividad en esa región previene el desarrollo de campos eléctricos elevados. Por lo tanto, el principal cambio producido durante la CR se mantiene confinado en la región cerca a la interfaz R (Figura 8.24 (b)).

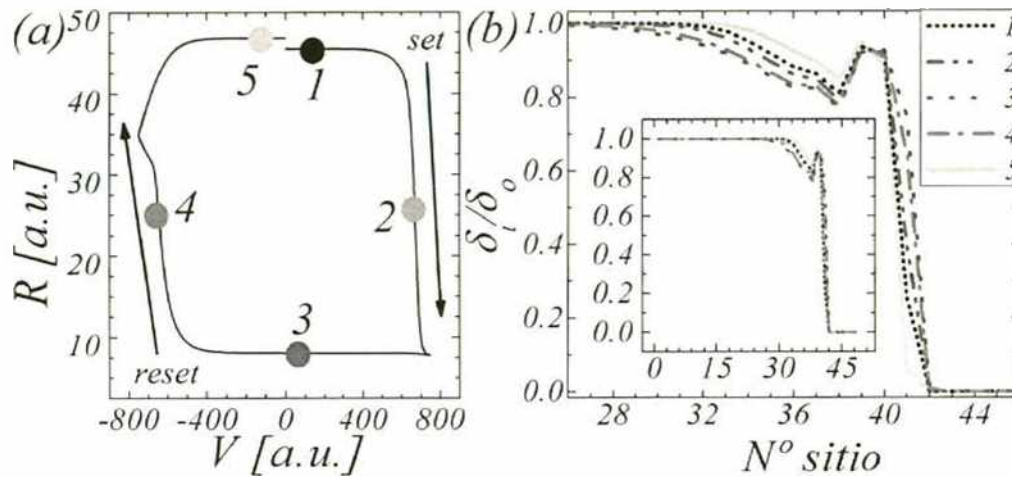


Figura 8.24: (a) HSL obtenido de simulaciones numéricas. (b) Perfiles de densidad de VO en la región activa en el centro del filamento conductor, asociados a los diferentes estados de resistencia marcados en (a). El perfil etiquetado "1" corresponde al estado HR a $V = 0$, mientras que el "3" corresponde al estado LR a $V \approx 0$, respectivamente. En el recuadro se muestran los perfiles de densidad de vacancias a lo largo de la cadena 1D completa.

La Figura 8.24 (b) representa los perfiles de la densidad de VO a lo largo de la cadena 1D asociados a los estados LR y HR en $V = 0$, y para los estados seleccionados intermedios. Una zona de acumulación de VO se forma cerca de la interfaz activa, como se muestra entre los sitios número 38 y 42. Como se observa, el perfil en el estado LR exhibe una acumulación de densidad de VO en la interfaz con el metal, lo que resulta en el valor LR. Por otro lado, el estado HR presenta menor contenido de VO, en buen acuerdo con los supuestos del modelo y la ecuación 8.1.

La degradación experimental observada después del ciclado (ver Figura 8.25 y 8.11 (b)) puede entenderse al comparar los perfiles de VO 1 y 5 de la Figura 8.24 (b). Después de un solo ciclo la densidad de VO en la interfaz R es ligeramente más pequeña que la inicial. Esto es debido al campo eléctrico inferior en la región del *bulk* B en comparación con la región R, lo que impide

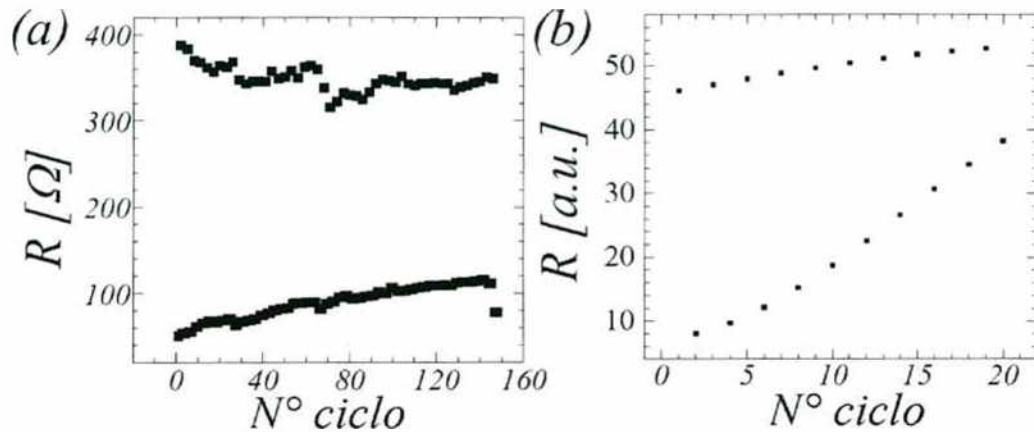


Figura 8.25: Degradación de los valores de resistencia de los estados HR y LR como función del número de ciclos de la tensión aplicada: Resultados (a) experimentales y (b) numéricos.

la reinyección completa de VO de la zona del *bulk* a la interfaz R. Luego, al aplicar varios ciclos de tensión al dispositivo, se produce una deriva neta de VO lejos de la interfaz R hacia el bulk.

El modelo propuesto reproduce los resultados experimentales en el sistema memristivo típico de TiO_2 . Se demostró que la migración de VO inducida por el campo eléctrico en las interfaces es el mecanismo que permite reproducir las principales características de las curvas experimentales. En la próxima Sección se explotará el control de la dinámica de las VO para demostrar algunas de las capacidades de los dispositivos memristivos basados en TiO_2 , como lo son, el carácter analógico de la CR y su capacidad de procesamiento.

8.5

Implicancias de la respuesta bipolar

Ya se mostró que las vacancias de oxígeno se mueven dentro de la estructura MOM en las regiones cerca de la interfaz metal - óxido y que es posible

controlar la densidad de vacancias de oxígeno en la interfaz del óxido con el Au variando la amplitud del estímulo. Tal control sobre la densidad de VO se puede lograr a través de un protocolo de pulsos de igual polaridad. En esta Sección se mostrarán los resultados sobre el carácter multi - nivel de las junturas de Al/TiO₂/Au al usar el modo de CR bipolar. Se explorará la acumulación de varios pulsos de tensión y/o corriente de la misma polaridad y con diferentes amplitudes en junturas Al/TiO₂/Au. De esta forma se chequeará el carácter memristivo de los dispositivos fabricados. Por último se estudiará la factibilidad de construir un tipo de memoria analógica basado en este tipo de junturas.

A continuación se presenta la posibilidad de obtener memorias multi-nivel en junturas Al/TiO₂/Au utilizando protocolos de ciclos de histéresis. En la Figura 8.26 se testeó el protocolo de ciclos menores en 20 casos diferentes. El procedimiento utilizado fue similar al presentado en la Figura 4.2. En este caso se partió siempre del estado de baja resistencia de valor 600 Ω . Se lograron 20 estados de resistencia diferentes entre 600 Ω y 6 k Ω . La forma de los HSL obtenidos fue cualitativamente la misma en los 20 casos, solamente cambiando la relación entre los estados de resistencia alta y baja. Este experimento demuestra de forma simple, y con protocolos conocidos, las características multi-nivel de las junturas fabricadas. El concepto de dispositivos de memoria multi-nivel puede incrementar la capacidad de memoria para el mismo tamaño de oblea semiconductora, ya que para la misma área se puede tener más cantidad de datos guardados. Otra posibilidad que provee es realizar procesos de redundancia donde el guardado de los datos es crítico. Permite guardar los datos en diversos lugares del eventual dispositivo, lo que aumentaría la confiabilidad frente a estímulos agresivos, como por ej. radiación ionizante.

Los protocolos de escrituras de memorias comerciales no utilizan ciclos de

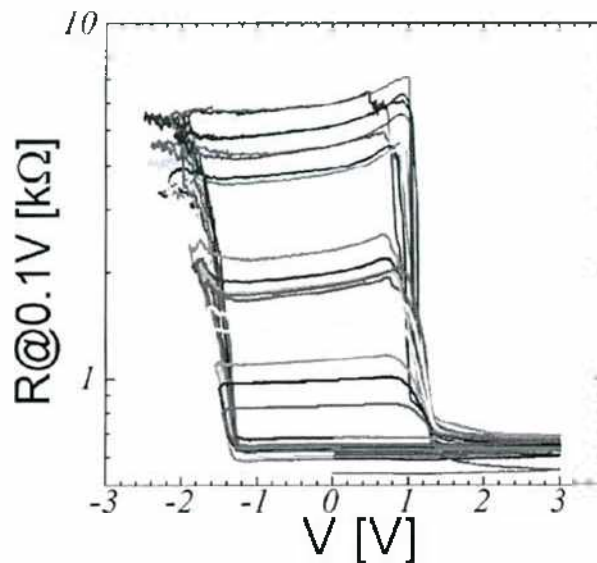
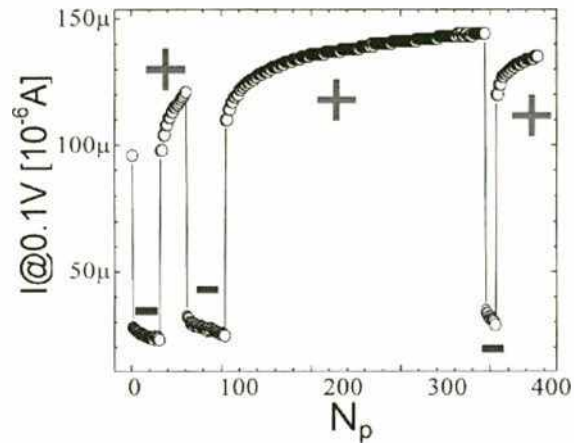


Figura 8.26: Demostración del efecto multivoltaje en uniones Al/TiO₂/Au, ya observado en LPCMO con pulsos de tensión en la Sección 4.2. Se obtuvieron 20 estados diferentes de resistencia a través del protocolo de ciclos menores. Los valores de resistencia obtenidos estuvieron entre 600 Ω y 6 $k\Omega$. Notar que las tensiones umbrales de set y reset tienen el mismo valor en todos los ciclos menores.

tensión en forma de rampas sino que utilizan uno o varios pulsos de tensión debido a su mayor simplicidad. A continuación se presenta un estudio del comportamiento de la resistencia remanente frente a la aplicación de varios pulsos de tensión de la misma amplitud en uniones Al/TiO₂/Au. En la Figura 8.27(a) se muestra la respuesta de la corriente leída a una tensión constante de 0.1 V como función del número de pulso. El protocolo de pulsado comenzó con el dispositivo en un estado de corriente 100 μA leída a 0.1 V. A este estado se le aplicaron 40 pulsos de tensión negativos con una amplitud de 3 V. El primer pulso presenta un salto abrupto en el valor de corriente de $\approx 70 \mu A$. Al seguir aplicando pulsos negativos de 3 V la muestra disminuye la corriente remanente de forma monótona. Luego de la aplicación de un pulso de +3 V se observa otro salto abrupto, pero hacia corrientes de valor más alto, aproximadamente 100 μA .

Nuevamente al seguir aplicando pulsos de la misma polaridad se observa un incremento suave y monótono de la corriente. Esto fue repetido varias

Figura 8.27: Demostración del efecto de acumulación en junturas Al/TiO₂/Au, ya observado en LPCMO, con pulsos de distinta polaridad. El primer pulso con polaridad opuesta al anterior produce un efecto de “avalancha de VO” resultando en un cambio abrupto en el valor de la resistencia. Al seguir aplicando pulsos de tensión similares se produce un efecto de “acumulación”.



veces variando la cantidad de pulsos de la misma polaridad obteniendo cualitativamente el mismo resultado. Luego de 100 pulsos aparece una tendencia a la saturación del fenómeno de acumulación. Notar los dos regímenes diferentes dada la historia previa del dispositivo. Por un lado, si el dispositivo está en un estado de baja resistencia remanente (alta resistencia remanente) y se aplica un pulso negativo (positivo) se observa un salto abrupto de la resistencia hacia el otro estado de resistencia posible. Según lo mostrado en la Sección 8.4 este comportamiento se asocia a la migración de VO desde y hacia la interfaz metal óxido. En este salto abrupto probablemente se produzca un efecto de “avalancha” de VO moviéndose de una zona de la muestra hacia la otra. Una vez que se produjo el movimiento de la mayor cantidad de VO móviles disponibles, al seguir aplicando pulsos de la misma polaridad y amplitud, se registran cambios pequeños en el valor de la resistencia .

Los resultados presentados en la Figura 8.27 fueron obtenidos con estímulos claramente superiores a los valores umbrales de conmutación, por lo que es de interés estudiar la dependencia del efecto de acumulación con la amplitud de los pulsos. En la Figura 8.28(a) se inicializó otra juntura con una I_{CC} de

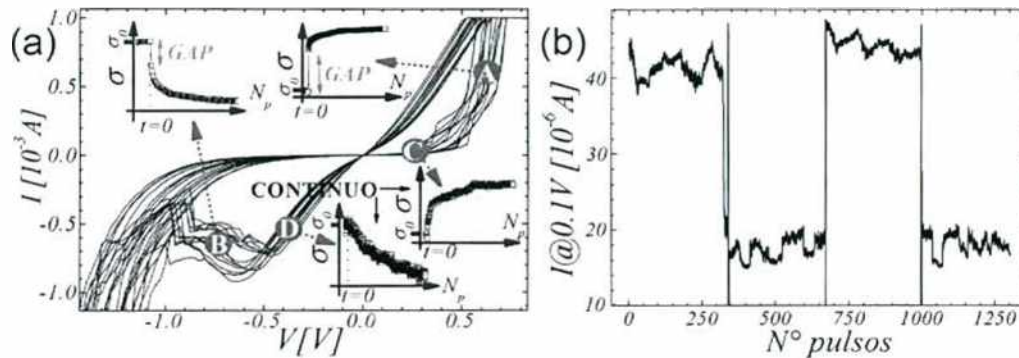


Figura 8.28: (a) Respuesta I - V de una junta Al/TiO₂/Au. (Recuadros) Respuesta de la conductancia frente a la acumulación de pulsos con diferente amplitud de tensión marcada por las letras A, B, C y D. (b) Respuesta de la conductancia frente a pulsos de diferente amplitud.

1 mA y se muestra la respuesta I - V obtenida. La respuesta I - V exhibe los dos estados usuales de resistencia, alto HR y bajo LR. Luego de repetir la respuesta I - V 11 veces y observar un comportamiento cualitativamente similar en todos los ciclos, se eligió un estado inicial de conductividad σ_0 . A este mismo estado, se le aplicó en 4 oportunidades pulsos de 4 valores de amplitud de tensión diferentes, marcados en la curva I - V con las letras A, B, C y D. Los pulsos etiquetados como A y B (supra-umbrales) tienen una amplitud de tensión mayor que los valores umbrales de tensión de set (V_{set}) y de reset (V_{reset}) respectivamente. En cambio los pulsos C y D (sub-umbrales) tienen un valor de amplitud ligeramente por debajo de los valores umbrales (una amplitud 0.1 V por debajo en los dos casos). Como se muestra en los recuadros internos de la Figura 8.28 (a), los pulsos con una amplitud por sobre el umbral (A y B) producen un salto abrupto en el valor de conductividad. En cambio, los pulsos con una amplitud por debajo de los respectivos umbrales producen un cambio continuo en la conductividad.

Con el objetivo de explorar con mayor detalle los diferentes regímenes

del cambio de la resistencia con la amplitud de los pulsos de tensión en las cercanías de la tensión umbral de conmutación, se estudió la conductancia en función del número de pulsos para los dos regímenes (A,B y C,D). En la Figura 8.28(b) se muestran los resultados obtenidos. Al aplicar pulsos con amplitudes correspondientes a los puntos C y D se observa que se puede aumentar o disminuir la conductancia en forma continua ($\Delta I_{rem} \sim 10^{-6} A$). En contraposición, al aplicar un solo pulso correspondiente a los valores A y B se observa que la conductancia disminuye abruptamente a un valor completamente diferente ($\Delta I_{rem} \sim 20 \cdot 10^{-6} A$). En este nuevo estado se puede volver a cambiar continuamente la conductancia al pulsar con pulsos de amplitud correspondientes a los pulsos C y D. Este comportamiento se repitió 4 veces diferentes obteniendo el mismo resultado.

Por último se estudió la dependencia del fenómeno de acumulación con pulsos de corriente. Para un dado valor de intensidad de corriente, se observó un aumento monótono de la corriente leída a 0.1 V para pulsos de polaridad positiva, y por el contrario, una disminución monótona de la corriente leída a 0.1 V para pulsos de polaridad negativa. Este comportamiento fue observado para pulsos de corriente con amplitudes desde 300 μA hasta 1 mA de a pasos de a 100 μA , véase Figura 8.29(a). Por otra parte se muestran los mismos resultados en escala log-log en la Figura 8.29(b). Se observa que todos los casos presentan una respuesta lineal con la misma pendiente. Es decir el mecanismo de acumulación observado es el mismo en todo el rango de intensidad de corriente explorado.

Ya desde el año 2000 se reconoció la capacidad multi- nivel de los dispositivos RRAM [7]. En el caso estudiado, se demostró la existencia de los estados intermedios accesibles mediante la acumulación de pulsos en la interfaz Au/TiO₂, entre los estados de resistencia alta y baja "digitales", dando origen

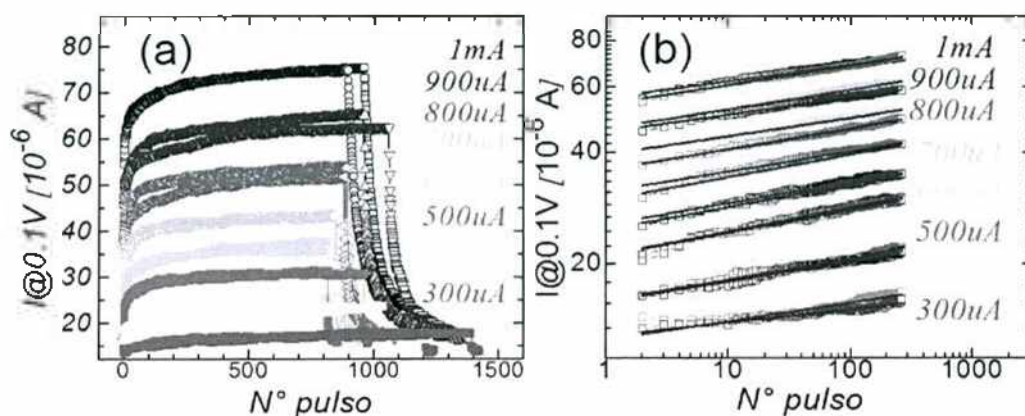


Figura 8.29: Demostración del efecto de acumulación ya observado en LPCMO con pulsos de corriente en escala (a) lineal y (b) logarítmica.

a dispositivos de memoria “analógicos”. Además, se demostró que la tensión umbral de set y reset permite dividir a la operaciones de escritura y lectura en dos regímenes, supra y sub-umbral. El proceso de acumulación se realizó debido a la aglomeración de los defectos en grupos de diversos tamaños de VO, al variar la intensidad del estímulo. La marcada diferencia de la respuesta según el estímulo sea sub- o supra-umbral está asociado al desanclaje de VO. Un estímulo sub-umbral probablemente mueva pocas VO mientras que un estímulo supra-umbral puede provocar un movimiento de VO en forma de avalancha.

De igual forma, se determinó que la lectura de una eventual memoria se debe realizar muy por debajo de los respectivos valores umbrales para evitar la deriva en los valores de la resistencia remanente. Existe una región donde se observan cambios en el valor de la resistencia pero son reversibles con ese mismo estímulo. Notablemente, mediante la inyección de un estímulo cerca pero por debajo del umbral de tensión produce un dispositivo “sub-umbral”.

La fuerte dependencia encontrada de la conductancia con la amplitud de los pulsos puede ser usada para el diseño de circuitos de baja señal en forma

análoga a los transistores de baja señal [115]. Este tipo de comportamiento también puede servir para realizar circuitos electrónicos que simulen comportamiento neuronal [116]. El efecto de acumulación (cambio de resistencia R al acumular estímulos) se puede asociar en un circuito electrónico a un “aprendizaje”, de manera que una componente del circuito (en este caso R) es modificada por la reiteración de pulsos eléctricos. Este modo de operación se asemeja al comportamiento de las sinápsis entre neuronas.

8.6

Junturas Au/TiO₂/Cu

En esta Sección se discutirán los resultados obtenidos sobre la conmutación resistiva en junturas Au/TiO₂/Cu. Debido a problemas en la fabricación de las junturas en el momento de realizar este estudio, en este caso se utilizó Au como TE. Es importante notar ésto, ya que en los análisis de tensión todos los resultados aparecerán en la polaridad opuesta respecto a los mostrados previamente. En la presente juntura, el Cu puede contribuir con iones Cu⁺ que difunden dentro del dióxido de titanio, resultando en la eventual formación de un filamento de Cu metálico. Ésta es la principal diferencia con el sistema estudiado con Al como TE. Los resultados obtenidos en esta Sección corresponden a junturas de 400 μm^2 .

Se estudiaron ambas polaridades de electroformado. Para ello se seleccionaron dos junturas similares a las cuales se les realizó el mismo tipo de proceso de electroformado (rampa de tensión) aunque con polaridad opuesta. Una de las junturas fue electroformada con polaridad positiva (F+) mientras que la otra con polaridad negativa (F-). En la Figura 8.30 se muestran los resultados de ambos procesos de electroformado. Las dos junturas en el estado prístino muestran una resistencia muy alta (en el rango de los $G\Omega$). Luego

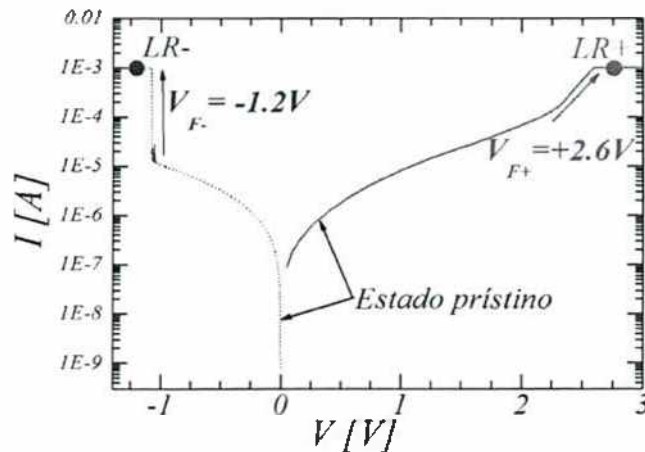


Figura 8.30: Respuesta I - V para dos junturas similares de Au/TiO₂/Cu: una electroformada con tensión de polaridad negativa (línea punteada) y otra con polaridad positiva (línea sólida).

del electroformado, la resistencia disminuye al rango de los cientos de Ω .

En el proceso de electroformado F-, la amplitud de la tensión aplicada se aumentó gradualmente desde 0 V hasta -1.3 V, en pasos de 25 mV. La intensidad de corriente presentó un aumento abrupto en un valor $V_{F-} = -1.1$ V, tal como se muestra en la Figura 8.30 (línea punteada azul). La corriente de complianza I_{cc} se fijó en un valor de 1 mA. Luego del proceso de electroformado, la resistencia del dispositivo conmutó a un estado de resistencia baja con un valor de resistencia $\approx 100 \Omega$, al cual se lo denominará LR-. Luego del proceso del electroformado, para explorar la CR, se eligió comenzar las rampas de tensión con la polaridad opuesta a la utilizada en el electroformado.

La juntura electroformada con polaridad negativa se sometió a una tensión variable en forma de rampa triangular entre 0 y ± 1.3 V, comenzando con valores de tensión positivos (polaridad opuesta a la del electroformado, Figura 8.31 (a)). La corriente de complianza I_{cc} fue dejada libre en la rama positiva de la rampa de tensión, mientras que en la rama negativa el valor de I_{cc} se mantuvo en un valor de 5 mA para evitar la ruptura dieléctrica permanente de la juntura. El estado LR- presenta una dependencia lineal de la corriente

con la tensión para valores de V entre -0.5 V y 0.75 V, tal como se muestra en la Figura 8.31 (a). La transición del estado de baja resistencia LR- al estado de alta resistencia HR- se produce alrededor de $+0.75$ V a un valor máximo de la intensidad de corriente ≈ 7 mA. Ninguna transición adicional se observa hasta una tensión de $+1.3$ V. Al cambiar la polaridad del estímulo, se observa el proceso de conmutación opuesto (transición desde HR- a LR-) en torno a una tensión aplicada de -1.1 V, limitada por el valor de $I_{cc} = 5$ mA previamente fijado.

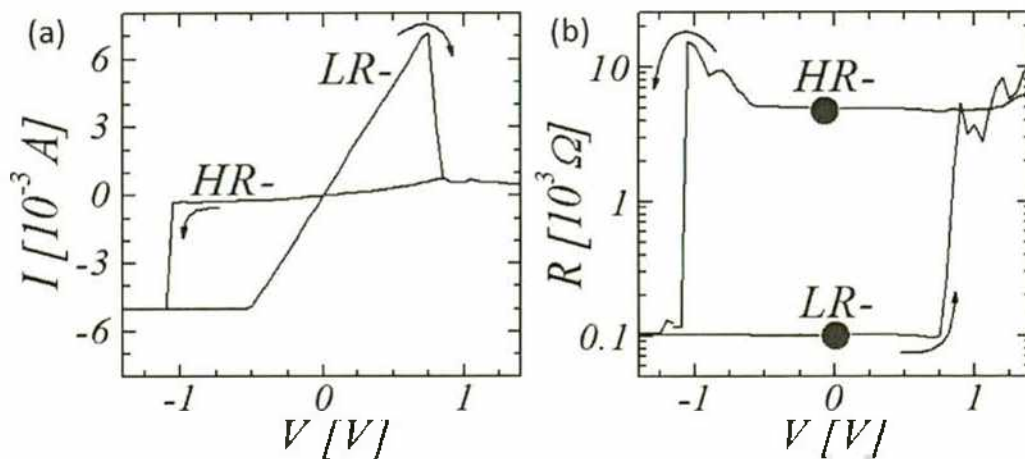


Figura 8.31: Respuesta (a) I-V y (b) remanente HSL de la muestra electroformada de Au/TiO₂/Cu con tensión de polaridad negativa, F-.

La curva de la respuesta HSL de la muestra F- proporciona información adicional sobre los estados remanentes o no volátiles. Como se observa en la Figura 8.31 (b), la resistencia remanente presenta dos estados bien definidos alrededor de 100Ω y $5 \text{ k}\Omega$, es decir, los estados LR- y HR-, y dos transiciones abruptas entre ellos. Después del proceso de electroformado, el dispositivo comienza en el estado LR-, en el cual se observa una tensión umbral positiva ($+0.75$ V) requerida para iniciar el cambio en la resistencia hacia el estado HR-. La relación entre los valores de los dos estados de resistencia observados,

HR- y LR-, está en un valor $R_{HR-}/R_{LR-} \approx 50$.

En el caso del proceso de electroformado F+ la tensión de inicialización o electroformado es $V_{F+} = 2.6$ V (Figura 8.30, línea sólida). La intensidad de corriente tiene un valor más alto para la misma amplitud de tensión evidenciando las características rectificantes de la juntura. La tensión umbral de electroformado positivo presenta un valor más grande que la correspondiente al proceso de electroformado negativo. Los valores de tensión de electroformado serán comparados al final de esta Sección con cálculos de primeros principios.

Las Figuras 8.32 (a) y (b) presentan las respuestas I - V y HSL en una juntura Au/TiO₂/Cu luego del procedimiento de electroformado positivo F+. La corriente de complianza se mantuvo en un nivel de 2 mA para los procesos de set y reset.

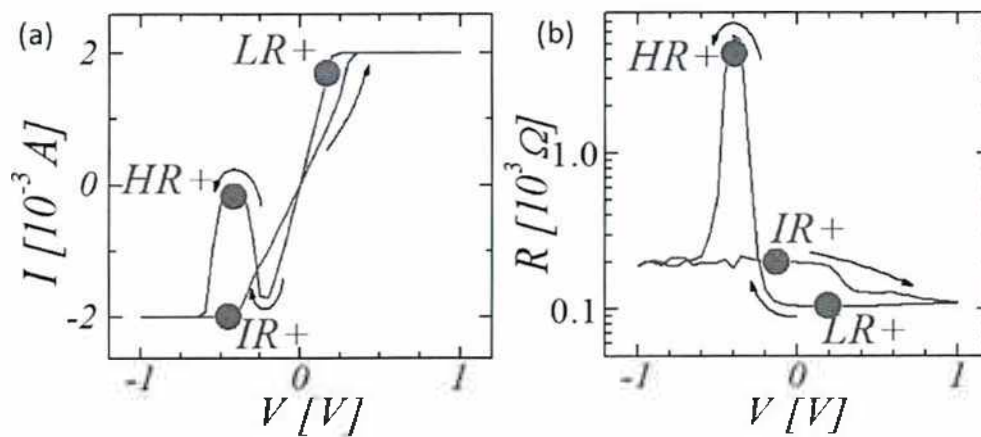


Figura 8.32: Respuesta (a) I-V y (b) remanente HSL de una juntura Au/TiO₂/Cu electroformada con tensión de polaridad positiva, F+.

Después del proceso de electroformado positivo F+, el sistema permanece en un estado de baja resistencia LR+ tal como se muestra en la respuesta HSL (Figura 8.32 (b)). Al aumentar la amplitud de la tensión negativa aplicada, la respuesta remanente presenta un aumento repentino de la resistencia,

alcanzando el estado HR+. Al seguir aumentando esta amplitud la resistencia presenta una disminución parcial llevando a la juntura a un estado intermedio IR+. Cuando la tensión cambia a polaridad positiva, aparece un nuevo proceso de set y la resistencia llega al estado inicial LR+. Este proceso de set es el “estándar”, ya que tiene la misma polaridad que el proceso de electroformado F+, mientras que el observado en el voltaje negativo es “anómalo”. El estado IR+ obtenido se desarrolla en torno a -0.4 V, y se representa en la curva I - V de forma concomitante como la región con “forma de N”. Notar que por debajo de 0.25 V la respuesta I-V presenta características simétricas en el origen, ya que la transición reset tiene la misma amplitud que la transición set alrededor de ± 0.25 V.

En la Figura 8.33 se presenta un esquema de la CR basada en la formación / ruptura de filamentos conductores. El proceso F- conduce el dispositivo al estado LR- (Figura 8.30), que puede en principio ser producido por un filamento compuesto de vacancias de oxígeno (Figura 8.33(i)) o iones de cobre (Figura 8.33(ii)). Como el TE es negativo, los iones Cu+ podrían ser atraídos hacia el electrodo de Au por medio de la migración a través de la película de TiO₂. En varios trabajos [131, 132] se reportó que los óxidos simples actúan como un electrolito sólido al estar en contacto con electrodos activos solubles (Ag, Cu), pero no con metales nobles. Es importante notar que un filamento compuesto por una fase magneli conductora podría producir el mismo comportamiento, ya que las VO son defectos positivos [133]. En ambos casos los dos estados estables de resistencia baja se obtendrían a través de la formación - desconexión del filamento conductor debido al mecanismo de fusible [5]. Análisis posteriores darán evidencia que el filamento formado en el caso del proceso de F- está constituido de iones Cu+.

Los 3 niveles de resistencia estables constituyen un resultado novedoso

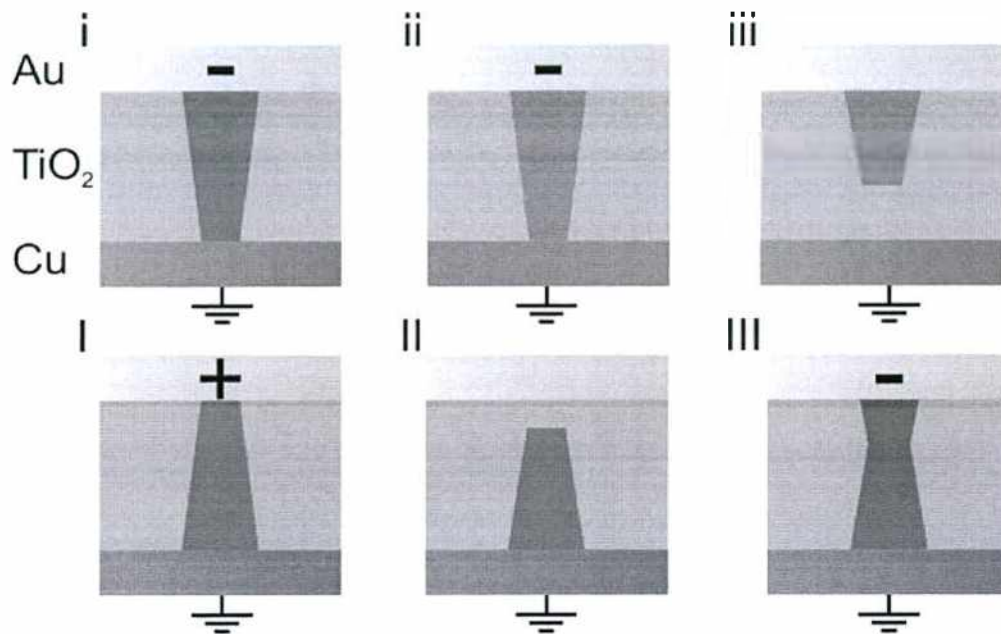


Figura 8.33: Fila Superior Electroformado negativo F⁻: filamento compuesto de (i) vacancias de oxígeno o (ii) iones cobre. (iii) El proceso de reset rompe el filamento de Cu en su parte más delgada. **Fila inferior** Electroformado positivo F⁺: (I) filamento compuesto de VO. (II) El proceso reset desconecta el filamento de cobre en su parte más delgada. (III) Debido a la dirección opuesta del campo eléctrico aplicado, un filamento de cobre se forma en serie con el previo, compuesto de VO.

no reportado previamente en la literatura. Si bien respuestas HSL con forma de “Mesa con patas” se observaron en dispositivos simétricos [117,130]. En manganitas, la presencia de transiciones abruptas en la curva de HSL se explica por la activación alternada de la CR en cada una de las dos interfaces óxido-metal, de acuerdo a la polaridad de la tensión (modo de CR bipolar) [119,120].

En el procedimiento de electroformado F⁺, está claro que la migración de iones Cu⁺ no es factible debido al sentido del campo eléctrico aplicado. En consecuencia, un filamento conductor (CF) de VO es la única posibilidad que explica el estado de baja resistencia LR⁺ (Figura 8.33(I)). En un escenario de

conducción por filamentos, al considerar los tres estados observados en el caso F+ (Figura 8.32(b)), es necesario tener en cuenta que, después de la formación inicial del CF de VO, un proceso reset se produce para tensiones de *polaridad negativa*. Este proceso podría estar originado por la liberación brusca de las VO menos ancladas, interrumpiendo así la conexión entre ambos electrodos, y produciendo la transición al estado HR+ (Figura 8.33(II)). Cuando la tensión negativa aumenta su amplitud, se observa una transición desde el estado HR+ al estado IR+. Teniendo en cuenta que los iones Cu+ se mueven fácilmente por el campo eléctrico negativo es factible que éstos migren completando el CF de VO parcialmente interrumpido (véase la Figura 8.33 (III), el estado IR+). En consecuencia, se podría formar un filamento de un material compuesto cuya parte más delgada o débil estaría posicionada en el interior de la matriz aislante de TiO₂ y no cerca de los electrodos [34]. La transición del estado IR+ al estado LR+ que se observa cuando una tensión de polaridad positiva se aplica nuevamente, puede estar asociada al fortalecimiento de los filamentos debido a la redistribución de las especies móviles.

El carácter lineal de los dos estados de resistencia baja (LR- y LR+) en la respuesta I - V descarta la presencia de cualquier constricción (para proporcionar el comportamiento interfacial) o energía de desanclaje relacionada con el movimiento de las VO o iones Cu en el modo de conmutación resistiva bipolar.

El mecanismo descrito en el párrafo anterior produciría que la región más débil del CF esté dentro de la película del óxido, lo que aumente la durabilidad del dispositivo, al realizar procesos repetidos de formación-ruptura. Por lo tanto, esta configuración garantiza la eficiencia del calentamiento Joule durante el proceso reset [34]. La eficiencia del calentamiento Joule se asocia a la temperatura máxima alcanzada para una cierta potencia aplicada. La

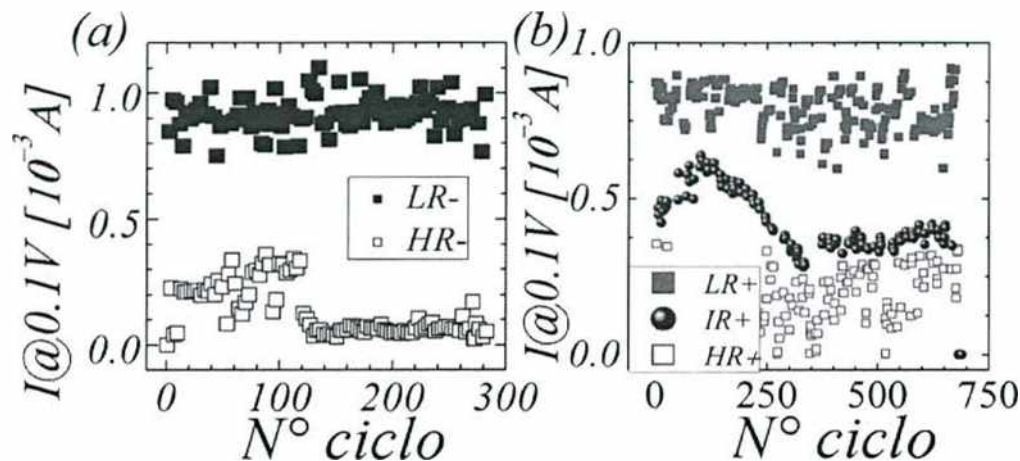


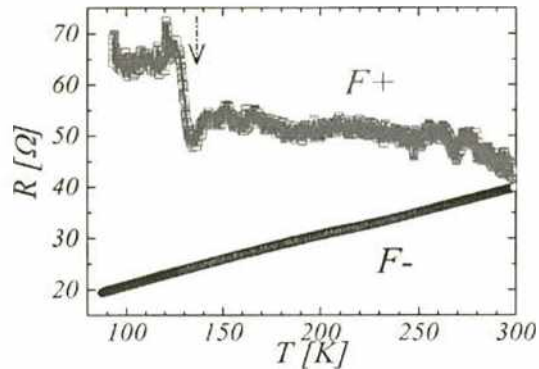
Figura 8.34: Características típicas de durabilidad de las muestras electroformadas con polaridad (a) positiva y (b) negativa. Los dispositivos se declaran agotados al no poder conmutarlos más entre dos estados de resistencia diferentes luego de aplicar rampas de tensión triangulares entre $\pm 2V$.

distribución de temperaturas dentro de la celda de memoria está dada por la capacidad calorífica del TiO₂ amorfo, de la fase del filamento correspondiente (sea Cu metálico, la fase de magneli o un filamento compuesto) y de los electrodos metálicos. Por otro lado hay que tener en cuenta las conductividades térmicas entre los diferentes materiales, tal como se detalló en la Sección 1.4.

Como una manera de verificar la hipótesis sobre la estructura de los filamentos se estudiaron en ambos dispositivos electroformados, F- y F+, las características de durabilidad de la CR. Tal como se muestra en la Figura 8.34 (a) y (b), el dispositivo electroformado positivo F+ exhibe el doble número de ciclos que el dispositivo electroformado negativo F- (antes de que los dispositivos no conmuten más).

Otra alternativa para dilucidar la naturaleza de los filamentos implicados en los casos F+ y F- es medir la dependencia de la resistencia como función de la temperatura. En el proceso de electroformado se utilizó $I_{cc} = 10$ mA. Se

Figura 8.35: Dependencia de la resistencia con la temperatura de los dos estados de resistencia bajos, LR+ y LR-, correspondientes a los procesos de electroformado positivo F+ y negativo F-.



probó con valores de I_{cc} más bajos, pero se observaron respuestas inestables en todos los casos.

La dependencia de la resistencia con la temperatura exhibe características típicas de sistemas metálicos (F-) y aislantes (F+), (véase la Figura 8.35). En el primer caso (F-), la migración de los iones de Cu cruza la matriz aislante de TiO₂, al introducir iones Cu como intersticiales. De la dependencia de temperatura se extrae un coeficiente de temperatura $(\Delta R / (R_0 \Delta T)) \approx 0.0022 \text{ K}^{-1}$, con R_0 la resistencia a temperatura ambiente. Este valor está en buen acuerdo con el reportado para Cu macroscópico (0.0039 K^{-1}).

En el segundo caso (F+), se mide un coeficiente de temperatura bajo, característico de un material mal conductor. A 130 K, la muestra F+ exhibe una transición brusca inducida por la temperatura, en acuerdo con varios reportes [133]. Esta transición y el coeficiente de temperatura son característicos de la fase de magneli del TiO₂, y también fue observada en las muestras depositadas por Sol-Gel en el Capítulo 6.

Por lo tanto, la dependencia de la resistencia con la temperatura revela la naturaleza del filamento conductor en cada proceso de electroformado, siendo los iones de cobre o las VO el defecto predominante para los casos F+ y F-, respectivamente.

Para estimar teóricamente la probabilidad relativa de formación de cada

tipo de filamento conductor se realizaron cálculos ab initio de las barreras de energía para la migración de átomos intersticiales de Cu y VO a lo largo de la dirección (001) de rutilo de TiO₂. En los cálculos se utilizó una supercelda 2x2x2, de 48 átomos, con sólo un defecto en ella, de modo que éstos puedan estar muy separados unos de otros [134]. Los cálculos se basan en la teoría del funcional de la densidad mediante el código WIEN2k [135] con los parámetros dados en la referencia [136].

Se calculó la energía total de la supercelda de TiO₂ con un cobre intersticial tanto en su posición más estable, con cuatro primeros vecinos de oxígeno, y en la parte superior de la barrera a lo largo de la dirección (001), con dos primeros vecinos de oxígeno. Esta segunda posición está 0.75 Å alejada de la más estable. A todos los átomos excepto al Cu se les permitió relajarse a su posición más estable. La diferencia de energía obtenida define la altura de la barrera de migración, cuyos valores dependen sensiblemente de la relajación de las posiciones, de 0.8 eV en el cálculo no relajado a 0.1 eV después de la relajación. Sin embargo, la carga de los iones Cu no afecta a la altura de la barrera, que fue de 0.1 eV tanto para Cu⁰ y Cu¹. El caso cargado se calculó utilizando la aproximación usual de la eliminación de un electrón de la celda unidad colocando una distribución de carga homogéneamente distribuida para conservar la neutralidad de carga. La migración directa de VO a lo largo de la dirección (001) debe tener una probabilidad baja, ya que la altura de la barrera cuando un oxígeno se mueve a una posición equivalente (3.0 Å de diferencia) es 1.34 eV en nuestro cálculo, en acuerdo con trabajos anteriores [137]. La trayectoria más probable será una del estilo zig - zag, que se mueve 1.5 Å a lo largo de la dirección (001) en cada paso. Suponiendo que la máxima altura de la barrera se encuentra en el punto medio entre los dos planos a lo largo de la dirección (001), los cálculos dieron una energía de

migración de 0.9 eV. En este caso no se calcularon para diferentes estados de carga de las VO, sino que se asumió que las barreras serían del mismo orden que las de VO neutrales.

La diferencia obtenida en las barreras de energía de iones Cu y VO, 0.1 y 0.9 eV respectivamente, puede estar relacionada con las diferentes tensiones umbrales del proceso de electroformado presentados en la Figura 8.30. Sin embargo producen una relación entre las tensiones eléctricas umbrales en el proceso de electroformado de 2.6 mientras que en los resultados de los cálculos se obtiene un cociente de 9.

Los cálculos para Ti₄O₇ muestran que por encima de 130 K el material no es más un aislante, sino un mal conductor [138], en acuerdo con la dependencia de la resistencia con la temperatura obtenida para el proceso de electroformado positivo. Aunque un acuerdo cuantitativo está mas allá de la profundidad del trabajo propuesto.

En resumen, en esta Sección se estudió la dependencia de la conmutación resistiva con la polaridad del electroformado en junturas Au/TiO₂/Cu. La comparación entre los dos esquemas de electroformado permitió desentrañar los diferentes mecanismos subyacentes. A partir de la misma muestra, se puso de manifiesto el papel de la polaridad de la tensión aplicada en el electroformado, lo que produce la migración de iones Cu o VO desarrollando los respectivos filamentos conductores.

Este tipo de muestras puede sentar las bases para el diseño de un dispositivo con tres estados estables (LR+, IR+ y HR+), obtenidos después de un único procedimiento de electroformado.

"Nature uses only the longest threads to weave her patterns, so that each small piece of her fabric reveals the organization of the entire tapestry."

Richard P. Feynman

9

Conclusiones parciales: TiO_2

A lo largo de la segunda Parte de la Tesis, se estudiaron las propiedades eléctricas de interfaces TiO_2 /metal, con el metal = Ag, Au, Al y Cu. El TiO_2 se depositó por medio de procesos de sol - gel y de sputtering reactivo. Por medio del control de los procesos de microfabricación se obtuvieron novedosas características de las memorias. Luego, mediante el conocimiento de los mecanismos que gobiernan la conducción eléctrica, se pudo controlar el modo de conmutación y las características principales del efecto de memoria no volátil. Finalmente, se reformuló el modelo VEOV que reprodujo los resultados de la CR bipolar en TiO_2 .

En el Capítulo 6 se estudió el cambio de resistencia inducido por pulsos eléctricos en muestras $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{Si}$ a temperatura ambiente, explorando los modos de conmutación unipolar y bipolar que se obtienen al realizar un electroformado sobre la muestra virgen. Luego del proceso de inicialización se observó respuesta unipolar. Después de aproximadamente cien ciclos de rampas triangulares de tensión, el comportamiento unipolar desapareció y el dispositivo continuó funcionando, pero en el régimen de conmutación bipolar. Se presentó una imagen de la CR basada en la formación y ruptura de los filamentos, y el movimiento de las VO. El sistema presentó respuesta estable con una cantidad de ciclos de durabilidad limitada, probablemente debido al área de los contactos metálicos (1 mm^2). Dentro de la región delimitada por el contacto, se pudo haber formado una cantidad de filamentos considerable. Tal hecho llevaba al sistema a una zona de inestabilidades y de poco control. Para tener un mejor control de la respuesta de la CR, en el Capítulo 7 se mostraron los resultados obtenidos al realizar la miniaturización de los dispositivos a la escala del μm .

En el Capítulo 7 se diseñó una estructura de barras cruzadas para fabricar junturas metal óxido metal de tamaño micrométrico. Se optimizaron los parámetros para depositar TiO_2 en su estado estequiométrico por pulverización catódica. Para ello, se cambió la presión parcial de oxígeno en la cámara de deposición entre 5 % y 25 %. El valor más alto de contenido de oxígeno resultó en la condición óptima de deposición. La película de TiO_2 en su estado estequiométrico se caracterizó por elipsometría, rayos X y XPS. Tales mediciones permitieron confirmar la relación de 2 átomos de oxígeno por cada átomo de titanio dentro de las películas depositadas. Por otro lado se optimizaron los parámetros de la litografía óptica para poder realizar un *lift off* exitoso. Se cambió tanto el tiempo de exposición como el de revelado. Se

determinaron los dos tiempos óptimos que otorgaban un perfil más abrupto de la resina fotosensible utilizada en los procesos litográficos. Por último se determinaron las velocidades de deposición de varios materiales (Au, Al, Cu, Ag, Cr, Ti, TiO_2), de forma de depositar el espesor deseado al fabricar las junturas. Con todos los ingredientes previamente mencionados se fabricaron estructuras MOM de dióxido de titanio utilizando tres electrodos diferentes. Se caracterizó la morfología de los dispositivos por medio de mediciones de microscopía AFM y SEM. Las dos microscopías utilizadas permitieron determinar el correcto crecimiento estructural de las junturas. Por último, las junturas fabricadas se cortaron por medio de una sierra diamante en porciones de 3mm x 4.5 mm. Las mismas se pegaron con indio a encapsulados comerciales de 16 y 40 terminales. Por medio de *wire bonding* se conectaron con hilos de oro desde la juntura hasta el encapsulado. El trabajo desarrollado en este Capítulo permitió estandarizar el proceso de fabricación, miniaturizar los dispositivos obtenidos y testear los dispositivos con electrónica convencional, al utilizar las junturas como dispositivos electrónicos usuales (ver Apéndice MeMOSat).

En el Capítulo 8 se estudiaron las dependencias de los diferentes parámetros eléctricos con el espesor, área y electrodos metálicos de las junturas metal/ TiO_2 /metal. Se obtuvo un diagrama de estados (no conmuta, bipolar y unipolar) según la corriente de complianza utilizada. Para el caso unipolar se obtuvo $V_{set} > V_{reset}$ y una relación $HR/LR=10^3$, valores que conducen a una respuesta estable, aunque con durabilidad limitada. Para el caso bipolar, se aumento 2 órdenes de magnitud la durabilidad comparada con la correspondiente al caso unipolar. Se obtuvo una relación entre los valores de los estados de resistencia $HR / LR \approx 8$. Mediante el análisis de los ciclos de histéresis resistivos obtenidos, se determinó una única interfaz activa como

la responsable del efecto de CR. El análisis realizado apoya dos procesos de conmutación totalmente diferentes: (1) una ruptura dieléctrica suave resultando en la formación de filamentos conductores, y (2) la difusión de las VO debido a la aplicación de campos eléctricos. Se obtuvo una remanencia de 10^5 s, una autonomía de 10^4 ciclos y un cambio en la resistencia con el tiempo de los pulsos aplicados por debajo de 10 ns. Por último, se expusieron los dispositivos a radiación de iones oxígeno con una dosis de 10^{12} ions/cm² y una energía de 25 MeV. Los iones oxígeno no degradaron el V_f de los dispositivos. Estos resultados sugieren que los dispositivos basados en TiO_2 pueden ser la próxima generación de memorias no volátiles resistentes a la radiación. Para más detalle sobre esta posibilidad, se puede ver el Apéndice MeMOSat al final de la Tesis.

Se reformuló el modelo de migración de VO debido al campo eléctrico VEOV, desarrollado originalmente para interfaces metal - óxidos de metal de transición complejos, para incluir la conmutación bipolar de una interfaz metal - óxido binario. Las principales hipótesis nuevas ad - hoc introducidas para hacer frente a este caso son relativamente simples y generales: (i) la relación inversa entre el número de VO y la resistividad local y (ii) los perfiles de ocupación de VO a lo largo del filamento electroformado. La falta de dependencia del efecto de CR con el área de las junturas MOM apoya la hipótesis del movimiento de VO a lo largo de caminos conductores. El modelo basado en la migración de VO debido al campo eléctrico reproduce las principales características de las curvas experimentales en junturas memristivas típicas de TiO_2 . Los parámetros obtenidos de las simulaciones pueden ayudar al diseño eficiente de dispositivos de memoria. Además, los perfiles simulados de VO ofrecen la posibilidad de probar procesos de electroformado alternativos para mejorar las propiedades de la CR.

A partir del control de los procesos de fabricación, de caracterización eléctrica y del entendimiento de los mecanismos de CR en Al/TiO₂/Au se realizaron experimentos que permitieron “poner a prueba” algunas de las características del movimiento de VO utilizando las muestras microfabricadas, sobre las que se tiene un alto nivel de control. Así, se exploró:

- La acumulación de vacancias en una de las interfaces, asociada a la aplicación repetida de pulsos de la misma polaridad.
- La respuesta para estímulos de escritura cercanos al umbral. Este hecho permite tener dispositivos sub- y supra-umbral.
- La posibilidad de tener dispositivos multi nivel brinda un claro aumento en la densidad de información posible de ser guarda en un dispositivo.
- La posibilidad de producir eventos de CR de manera controlada al elegir estimular con V o I en el set o reset, respectivamente.

Por último, se estudiaron las características de la CR dependiendo de la polaridad del electroformado en junturas Cu/TiO₂/Au que exhiben propiedades memristivas. Se consideraron las dos polaridades de electroformado, y se estudiaron sus características eléctricas (respuesta tanto dinámica como remanente) y su dependencia con la temperatura. La comparación entre ambos esquemas de electroformado permitió desentrañar los mecanismos subyacentes que conducen a diferentes tipos de filamentos conductores. A partir de la misma muestra, se puso de manifiesto la migración de iones Cu o VO en la misma muestra. Además, se demostró un dispositivo con tres estados estables (LR+, IR+, y HR+), que depende de la presencia de filamentos híbridos (compuestos por dos tipos de defectos diferentes) obtenidos después de un único procedimiento de electroformado.

En síntesis, en la segunda parte de la Tesis se ha demostrado la factibilidad de microfabricación de memorias resistivas utilizando TiO_2 como óxido constitutivo. El tipo de electrodo metálico utilizado determina el mecanismo de transporte eléctrico y las características de la CR. En todos los casos resultó necesario inicializar eléctricamente cada dispositivo. Estas etapas de optimización de procesos de fabricación y estudio de mecanismos son los pasos iniciales para la obtención de un prototipo que cumpla con requisitos de prestaciones para su uso en aplicaciones tipo nicho.

Conclusiones Generales

En la primer parte de la Tesis se estudió la conmutación resistiva en juntas formadas por un óxido complejo de manganeso ($\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$) y un metal, a través de un enfoque teórico - experimental. A partir de la comprensión de los perfiles microscópicos de concentración de vacancias de oxígeno simulados en base a un modelo de migración (modelo VEOV) se interpretaron resultados experimentales novedosos con potencial uso tecnológico; como la reducción del umbral necesario para la conmutación [139], la optimización del proceso de inicialización [140], el incremento en 3 órdenes de magnitud en la durabilidad de los dispositivos [141] y la mejora de la relación entre los valores de resistencia alta y baja de una memoria no volátil digital [142]. Asimismo, se mostró que es posible utilizar estos dispositivos como memorias analógicas [143]. Estas pruebas de concepto señalan el potencial de las memorias resistivas basadas en manganitas. Los estudios realizados dieron lugar a la fabricación de dispositivos basados en películas delgadas de manganitas, en una primer etapa de la estandarización - miniaturización.

En la segunda parte de la Tesis se fabricaron arreglos de juntas microfabricadas metal- óxido- metal con hasta 480 bits. Se realizaron pruebas usando TiO_2 obtenido por técnicas de *dip coating*, oxidación térmica y *sputtering*

reactivo. Se utilizaron Au, Al y Cu para los electrodos. Los dispositivos fabricados se caracterizaron: (i) morfológicamente por AFM, elipsometría, rayos X, SEM en vista paralela y transversal, (ii) eléctricamente con mediciones DC y pulsadas, logrando la conmutación con pulsos de 10 ns, durabilidad de 10^4 ciclos, y retenciones de 10^5 s, (iii) mediante ciclado con temperatura y (iv) por radiación con iones oxígeno [144]. Se mostró el rol determinante del electroformado en el comportamiento posterior de la CR, controlado la existencia de estados que no presentan conmutación o que presentan el modo unipolar, el modo bipolar o coexistencia de ambos modos de la CR [145]. Se reformuló el modelo de migración de VO previamente usado en manganitas, logrando reproducir cualitativamente los resultados experimentales en TiO_2 [146]. Por último se lograron memorias con tres estados estables al utilizar Cu como uno de los electrodos [147].

En esta Tesis se estudiaron los compuestos paradigmáticos asociados a los mecanismos presentes en la CR: un óxido complejo que exhibe conmutación bipolar basada en el movimiento de VO (LPCMO) y un óxido simple que exhibe ambos modos de conmutación basados en la conexión / des-conexión de filamentos conductores (TiO_2). Se estudiaron dispositivos de muy diferente tamaño, desde muestras cerámicas con electrodos milimétricos pintados a mano, hasta junturas de tamaño micrométrico. Se desarrollaron todas las etapas del proceso de fabricación, desde el diseño hasta el encapsulado del dispositivo, pasando por la caracterización y prueba de concepto.

Todos los resultados presentados en esta Tesis estuvieron basados en la excelente sinergia que se desarrolló entre los aspectos experimentales y el modelado teórico, la que permitió clarificar el mecanismo básico de la conmutación, y como éste puede ser utilizado para mejoras en la aplicación tecnológica de la CR. Es interesante remarcar que, a pesar de las notables

diferencias en cada uno de los materiales y modos de CR estudiados, el movimiento de iones debido al campo eléctrico que se genera dentro de la muestra es el aspecto común asociado a la CR.

Por último, se demostró que las muestras fabricadas en el marco de esta Tesis, son robustas y fiables para ser testeadas en un ambiente hostil como es un satélite (fuera de las condiciones de laboratorio), a ser puesto en órbita en mayo del 2014 (ver Apéndice). Este proyecto representa un salto importante desde el estado de arte en los dispositivos CR a la implementación de un prototipo para pruebas de las características de la CR.

Perspectivas

En esta última parte se comentarán diversas alternativas para continuar con este trabajo de Tesis. Algunas están asociadas a resultados preliminares y otros son propuestas de proyectos posibles de ser realizados.

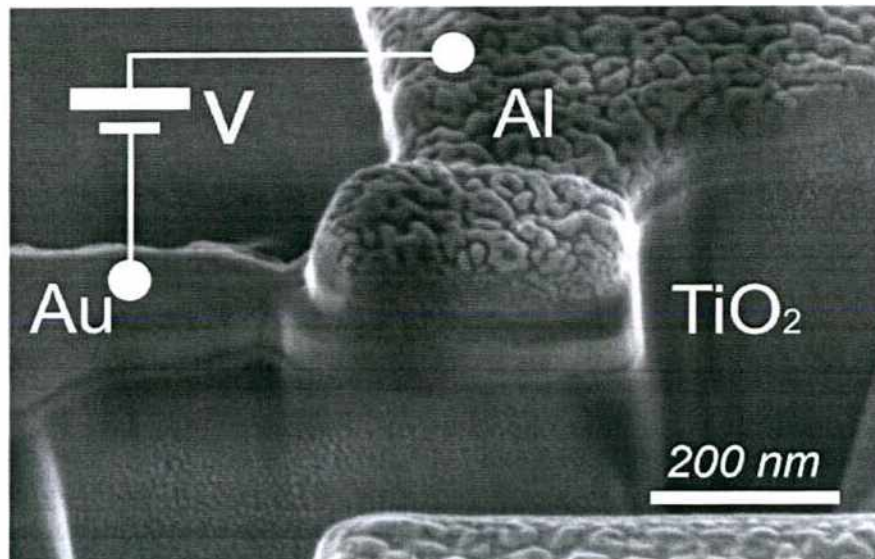


Figura 9.1: Juntura de tamaño nanométrico obtenido a través de un FIB (focused ion beam). La erosión selectiva se realizó en el INTI, con la colaboración de Gustavo Giménez.

En el Capítulo 7 y 8 se describieron las etapas de fabricación y caracterización de junturas de Au/TiO₂/Al de tamaño micrométrico y se presentó un compendio (resumen) de los resultados obtenidos.

Con el objetivo de continuar mejorando la respuesta de los dispositivos, es factible seguir achicando el tamaño de las junturas al rango de los nanómetros. Para ello varias rutas son posibles. La primera es erosionar una de las junturas micrométricas con un haz de iones focalizados. En la Figura 9.1, se muestra el resultado de una prueba preliminar donde se obtuvo una juntura con un área de 200*300 nm². La misma se realizó atacando todos los bordes no deseados de una juntura de tamaño inicial 2*2 μm^2 con iones Ga.

Luego de fabricada, se probó la respuesta eléctrica de esta juntura. La resistencia inicial tenía un valor de 200 k Ω , correspondiendo al estado de resistencia alta de la CR. Es notable que no hizo falta el proceso de electroformado para inicializar la juntura. Se logró conmutar la muestra en el modo bipolar durante 6 ciclos. Luego de eso, la juntura quedo en el estado LR de forma permanente. El valor inicial para la resistencia de la juntura nanométrica luego de fabricada es mucho más bajo que la resistencia inicial de las junturas micrométricas (en todas las áreas exploradas es del orden de los G Ω). Probablemente los iones galio se depositen como impurezas dentro del óxido, aumentando la corriente de fuga en el dispositivo, lo que resulta en una disminución de la resistencia de la juntura nanométrica.

Otras posibilidades para miniaturizar las junturas es usar litografía con un haz de electrones o *nano imprinting*. Durante una estadía en el laboratorio JARA (Julich, Alemania), se pudieron testear este tipo de estructuras de tamaño 20*20 nm²(ver Figura 9.2(a)). Las junturas estaban constituidas por Pt/TiO₂/Pt. Estas estructuras presentan un comportamiento similar a las junturas de Al/TiO₂/Au, debido en parte a la naturaleza similar de los

electrodos. En dicha estadía se estudió la respuesta pulsada I-V y HSL con pulsos de 5 ns. De forma de medir la tensión y la corriente dinámica sobre la juntura (DUT), se utilizó un osciloscopio con un conexionado eléctrico como el mostrado en la Figura 9.2(b). Los amplificadores operacionales estaban en configuración inversora con ganancias de 11 y 200, seleccionadas a través de la relación de la resistencia R_1 , R_2 , R_3 y R_4 .

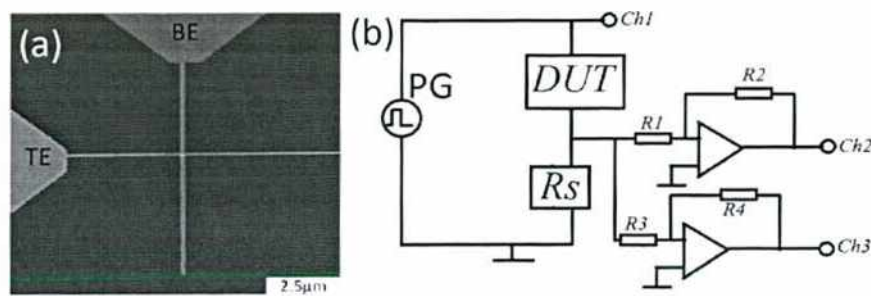


Figura 9.2: (a) Nano juntura obtenida a través de *nano-imprinting* y litografía electrónica fabricada en el laboratorio JARA (Julich, Alemania). (b) Conexionado eléctrico para mediciones dinámicas con pulsos de duración en el rango de los nanosegundos.

En la Figura 9.3 se muestran los pulsos de tensión y corriente en la juntura durante los procesos de set (a) y de reset (b). Se muestran los valores de la resistencia remanente antes y después del pulso de escritura respectivo. En trazo sólido se muestra la tensión aplicada mientras que en trazo punteado la corriente medida. En ambos procesos (set y reset) se observa un cambio de la resistencia en un factor ≈ 10 .

En la Figura 9.4 se muestran la respuesta I-V pulsada (a) y HSL (b) de la celda Pt/TiO₂/Pt con la duración de los pulsos de 5 ns. No se usó ninguna corriente de complianza en este proceso, ya que la cantidad de carga que circulaba por el dispositivo estaba limitada por el tiempo de los pulsos. Solamente se utilizaron los cuadrantes de amplitud creciente en la rampa de la tensión aplicada. Se incrementó el valor de la tensión positiva aplicada

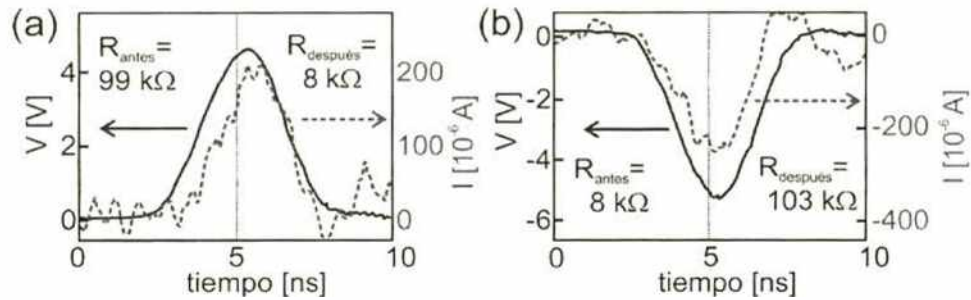


Figura 9.3: Procesos de (a) set y (b) reset con un pulso de 5 ns en junturas Pt/TiO₂/Pt de área 20*20 nm².

hasta que la resistencia remanente presentaba un valor por debajo de los 20 k Ω . En el proceso de reset se incrementaba la amplitud de la tensión negativa hasta que la resistencia remanente presentó un valor por encima de los 100 k Ω .

El proceso de set se producía en una tensión umbral de +1.8 V mientras que el proceso de reset en un valor umbral de -2.6 V. El set era un proceso abrupto mientras que el reset era un proceso gradual. Es importante mencionar que la respuesta obtenida (tensiones umbrales, valores de resistencia, respuesta I-V y HSL) son cualitativamente similares a las obtenidas en las junturas micrométricas basadas en TiO₂ presentadas en el Capítulo 8, aún con las diferencias en el tipo de electrodo, área y espesor de las junturas.

En un futuro sería interesante estudiar cómo varía la respuesta I-V frente a pulsos de diferente tiempo de duración, de forma de considerar el efecto de la cantidad de carga que circula sobre el dispositivo. Por otro lado, se puede estudiar la separación entre los pulsos, de forma de considerar el efecto del calentamiento Joule sobre la estabilidad de las VO. En la misma línea, con pulsos cortos se podría estudiar el comportamiento tipo ‘‘sinapsis’’ que exhiben las junturas utilizadas.

Basados en el comportamiento sub- y supra-umbral, se podría cambiar la

resistencia de los dispositivos de forma continua con el objeto de explorar las características de variar el peso sináptico de neuronas electrónicas. Esto se lograría utilizando dos pulsos con características subumbrales, pero que al llegar en coincidencia tendrían características supra-umbrales. Este trabajo podría ser usado en computación analógica. Otro aspecto a tener en cuenta, es la adición de ruido a las señales de excitación de las memorias. El ruido aumenta la relación entre los valores de los estados HR y LR, además de que puede disminuir las tensiones umbrales necesarias para lograr la conmutación.

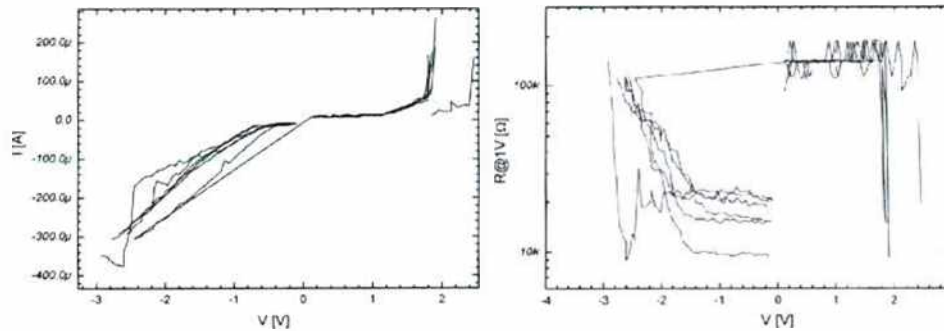


Figura 9.4: (a) Respuesta I-V y (b) HSL con pulsos de duración de 5 ns en junturas Pt/TiO₂/Pt de área 20*20 nm².

Para revelar la naturaleza de los filamentos conductores en cada tipo de junta MOM basada en TiO₂, una alternativa es utilizar algún tipo de espectroscopía local o microscopía de transmisión de electrones para determinar experimentalmente los tipos de defectos involucrados.

Se empezó a trabajar en depositar películas delgadas de óxidos complejos, tal como se mostró en las referencias [150, 151]. El próximo paso sería la miniaturización de los dispositivos basados en este tipo de materiales. Para realizar junturas micrométricas en una forma similar a las junturas de TiO₂ es necesario incluir una capa adicional de SiO₂ en la estructura. Tal capa es necesaria ya que hay que aislar la zona de conducción del óxido complejo.

Estos óxidos generalmente son buenos conductores, por lo que se necesita delimitar la región de conducción transversal.

Con respecto al modelado teórico de la CR, es factible extender el modelo VEOV a 2 o 3 dimensiones, de forma de considerar la dependencia con el área de los dispositivos. Esto permitiría estudiar la dependencia con la cantidad de filamentos dentro del óxido aislante. Se puede incorporar estudios de dependencia con la temperatura que permitan analizar los efectos de la migración y la difusión por separado.

Se trabajó en la obtención de ecuaciones analíticas para la respuesta I-V continua de óxidos complejos [148] y de óxidos simples [149]. Tales ecuaciones permiten ser incluidas en programas de simulación de circuitos electrónicos complejos, ya que la obtención de modelos analíticos para la respuesta de la CR es una de las claves para implementar este fenómeno en memorias no volátiles comerciales. Sería interesante adaptar este modelo para considerar la respuesta dinámica en todos los rangos de tiempo.

Si bien para comprender el origen microscópico de la CR aún quedan muchos aspectos a estudiar, tanto experimental como teóricamente, en esta Tesis se mostró un excelente control experimental de los parámetros más significativos de la CR, y se pudieron revelar las causas del comportamiento en cada caso expuesto.

MeMOSat

En este Apéndice se describe el sistema construido para testear una de las muestras fabricadas en el proceso de esta Tesis en un satélite de baja órbita a 650km de altura sobre el planeta Tierra. El proyecto MeMOSat fue el trabajo de un grupo de 5 personas; Néstor Ghenzi, Fernando Gomez Marlasca, Leandro Arcusin, Mariano Barella y Federico Golmar.

Muchos de los sistemas electrónicos de alto perfil tecnológico requieren dispositivos de memoria capaces de operar en ambientes hostiles; temperaturas altas (cercanas a un volcán o un horno), la presencia de radiación ionizante (reactores nucleares, satélites), vibración mecánica extrema (satélites), la exposición al exterior con agentes agresivos y falta de energía no planificada. La fiabilidad es fundamental en la mayoría de estas aplicaciones, en muchos casos basándose en memorias no volátiles que conservan información sobre el estado del sistema después de la parada inesperada (es decir, durante operación a prueba de fallas). Por otra parte, este tipo de situaciones ocurren a menudo en combinación, lo que aumenta aún más los requisitos de fiabilidad para el dispositivo de memoria en uso [152].

Este Proyecto se centró en el uso de las RRAM en aplicaciones en las que el tema clave es la robustez y fiabilidad cuando la memoria funciona

en ambientes hostiles, a expensas del costo, la velocidad o escalabilidad. Su acrónimo, MeMOSat, se refiere a mecanismos eléctricos en óxidos para dispositivos de memoria en aplicaciones satelitales. En particular, se propone el desarrollo de celdas RRAM de tamaño micrométrico (como las mostradas en el Capítulo 7) para ser utilizadas en satélites artificiales de experimentación, con el objetivo concreto de explorar el comportamiento de los dispositivos basados en la CR. La premisa del Proyecto se basa en la diferencia conceptual en la forma de almacenamiento de la información entre los dispositivos de memorias no volátiles convencionales (FLASH) y los basados en el efecto de la CR. En el primer caso, la información se almacena como carga en un condensador (puerta de un transistor óxido de metal - semiconductor MOS), mientras que en el último los estados binarios lógicos están codificados en el valor de resistencia no volátil de una juntura metal óxido metal. La re-localización controlada de las VO en las interfaces de los óxidos metálicos no son sensibles a la radiación ionizante y a la interferencia electromagnética (EMI), en comparación con la acumulación de carga en las memorias FLASH. Esta hipótesis se apoya en gran medida por la labor científica dentro del grupo donde se realizó esta Tesis, por este trabajo de Tesis, la Referencia [144], y los informes de los premios DuPont - CONICET 2010 e INNOVAR 2012, así como varios informes de otros grupos: Referencias [154–157]. Los diferentes mecanismos de la CR (y la diferencia radical con respecto a las memorias comerciales FLASH) han reformulado todos los conceptos de eventos únicos destructivos, efectos producidos por un único evento o colisión, tanto destructivos como no destructivos en materiales semiconductores, especialmente críticos en este campo [158].

Satellogic, una empresa argentina que fabrica satélites CubeSat [160], será la encargada del desarrollo del satélite y la puesta en órbita. Este tipo de

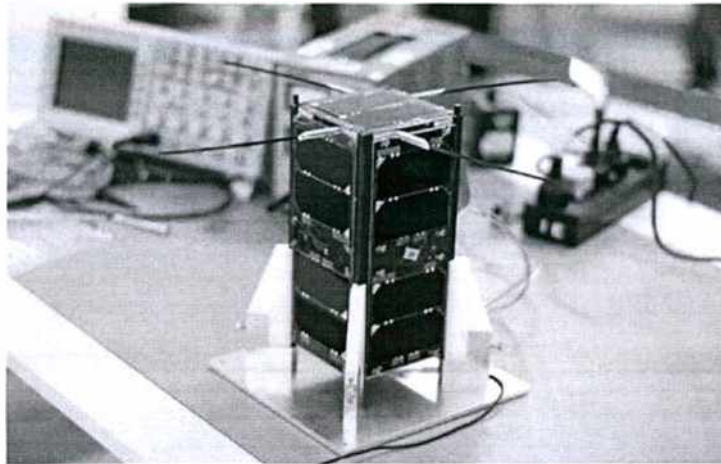


Figura A.1: Satélite Cubesat construido por la empresa Satellogic. El mismo consiste en 3 cubículos de 10cmx10cmx10cm.

satélites de investigación se utiliza actualmente en un número considerable de laboratorios en todo el mundo [161], aunque la tecnología RRAM será testeada por primera vez en condiciones aeroespaciales. En la Figura A.1 se muestra el primer satélite Cubesat construido por la empresa Satellogic. CubeSat es el nombre genérico de un tipo de microsátélites de investigación, estandarizado a un volumen de 1 litro, un peso de no más de 1 kg y que se caracterizan por ser contruidos habitualmente con elementos y componentes comerciales de relativo bajo costo, al compararlo con aquellos que utilizan elementos validados para aplicaciones aeroespaciales. Los Cubesats pueden ser usados para diversidad de misiones, sean científicas o personales. En este caso, se usará el Cubesat para enviar datos de las mediciones de las junturas memristivas para testear su resistencia a la radiación. La calidad tecnológica del proyecto se ve reforzada por los altos niveles de fiabilidad y calidad impuesta por las normas del espacio [159].

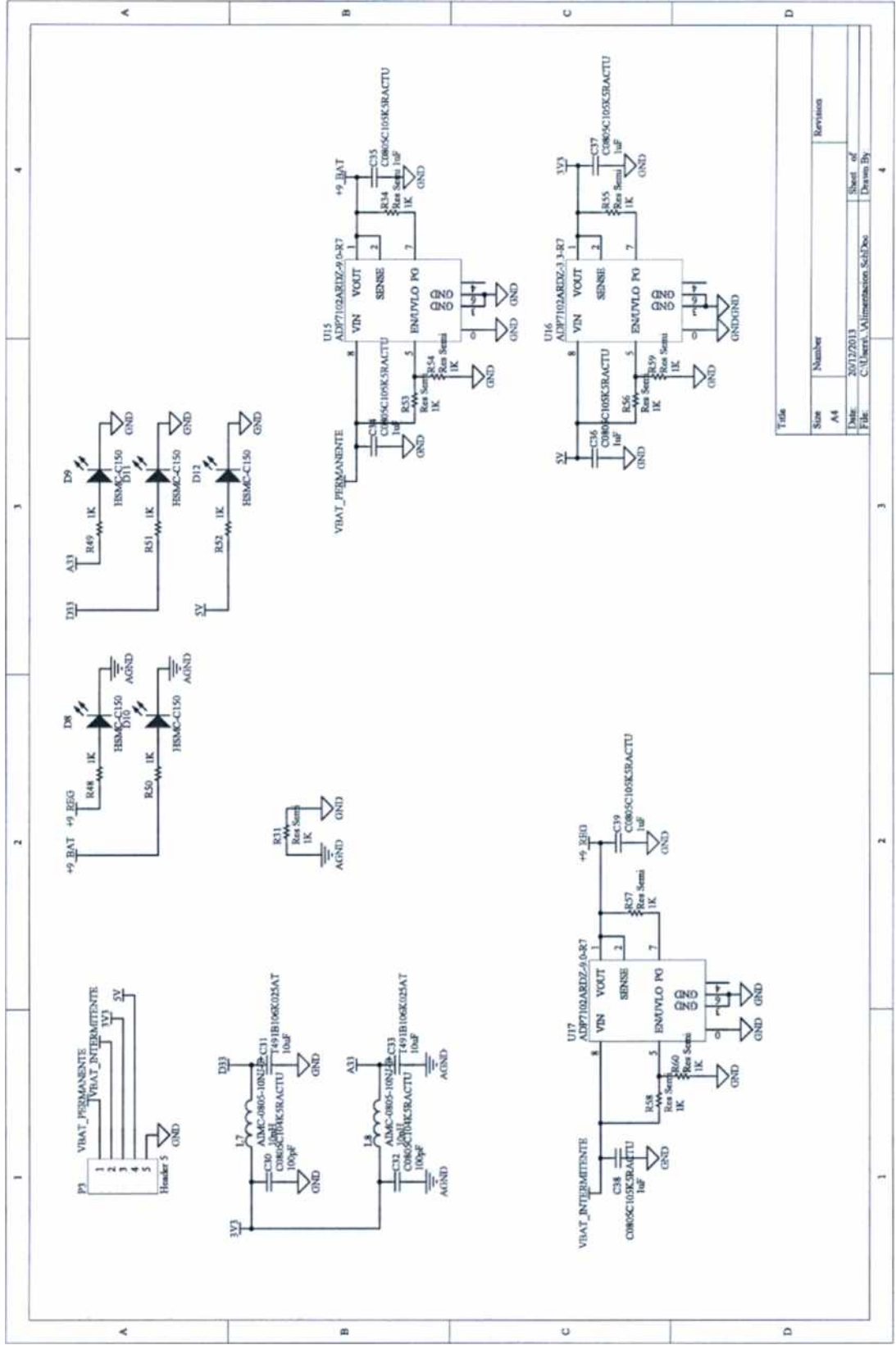
Diagrama en bloques y esquemático

La clave científica para lograr el objetivo principal del Proyecto se basó en las propiedades de resistencia a la radiación inherentes de los dispositivos

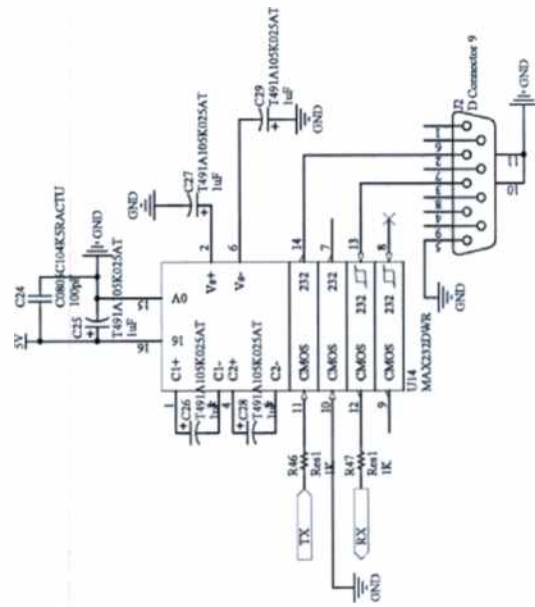
alimentaciones de 9 V, de 5V y de 3.3 V. Por otro lado se incluyeron bobinas y capacitores a la línea de 3.3 V para filtrar esa alimentación. También se incluyeron reguladores de tensión para asegurar la estabilidad de las diferentes tensiones de alimentación. En el plano de “Comunicación” se muestra el esquema de pines del conector utilizado para programar el microcontrolador.

Los dosímetros son transistores comerciales, los cuales son obtenidos y medidos por José Lipovetsky, perteneciente a Facultad de Ingeniería de la UBA. Él nos proveyó con 4 dosímetros para poder caracterizar la cantidad de radiación que le llegará a la placa electrónica, según se puede ver en el plano “Dosímetro”. El sensor de temperatura está basado en un DS600, con un rango entre -20 °C y 100 °C y una precisión ± 0.5 °C.

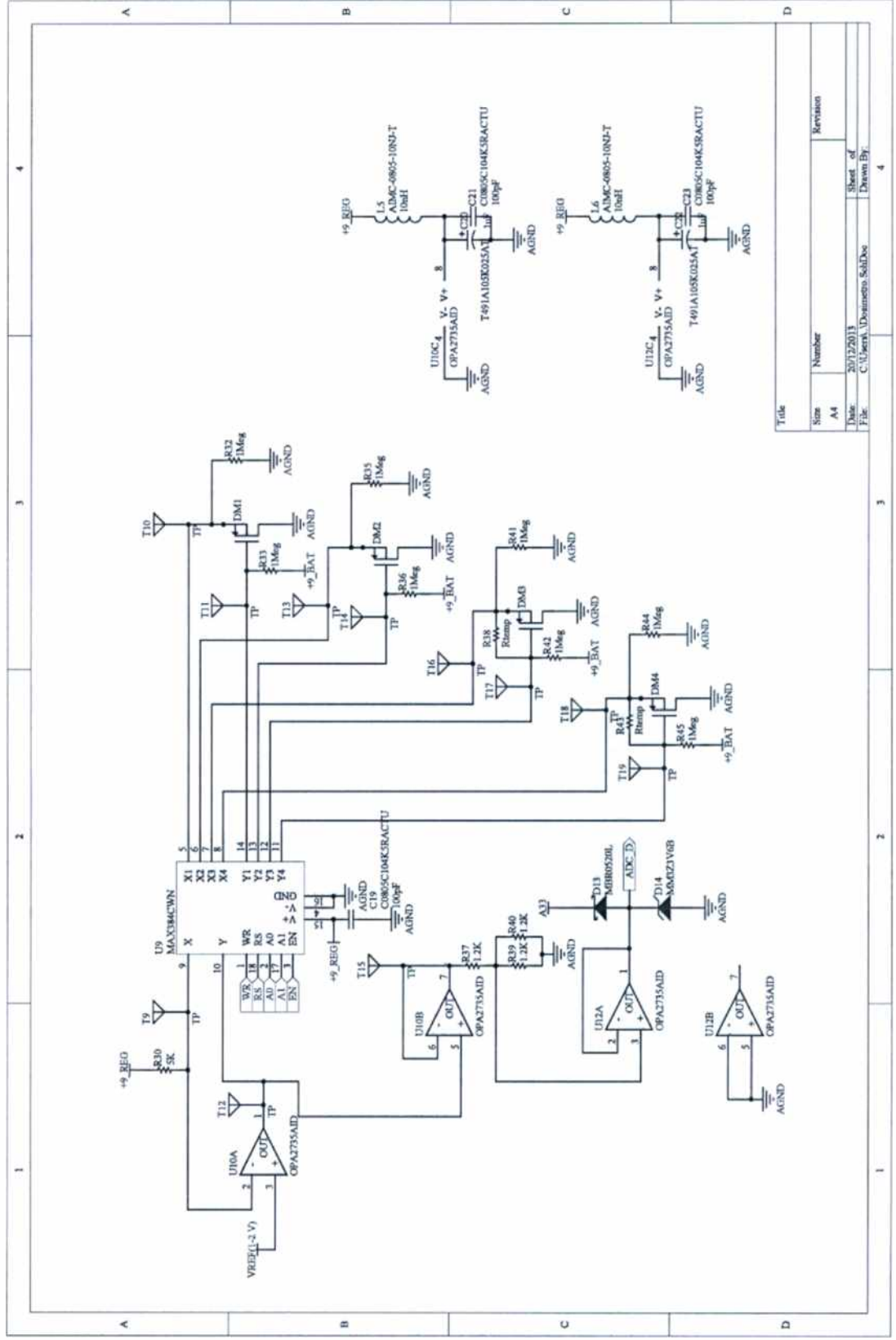
En el plano “Memristor” se muestra el esquema utilizado para caracterizar la respuesta I-V de las junturas. El mismo se basó en el DAC (convertor digital-analógico) interno del microcontrolador para aplicar tensiones a los dispositivos estudiados. Por otro lado se usó una resistencia en serie a la juntura en conjunto con un ADC (convertor analógico-digital) para medir la corriente que pasaba por la juntura. Se usaron multiplexores para seleccionar la juntura a medir (hay 12 de ellas) y para invertir la polaridad de la tensión aplicada.



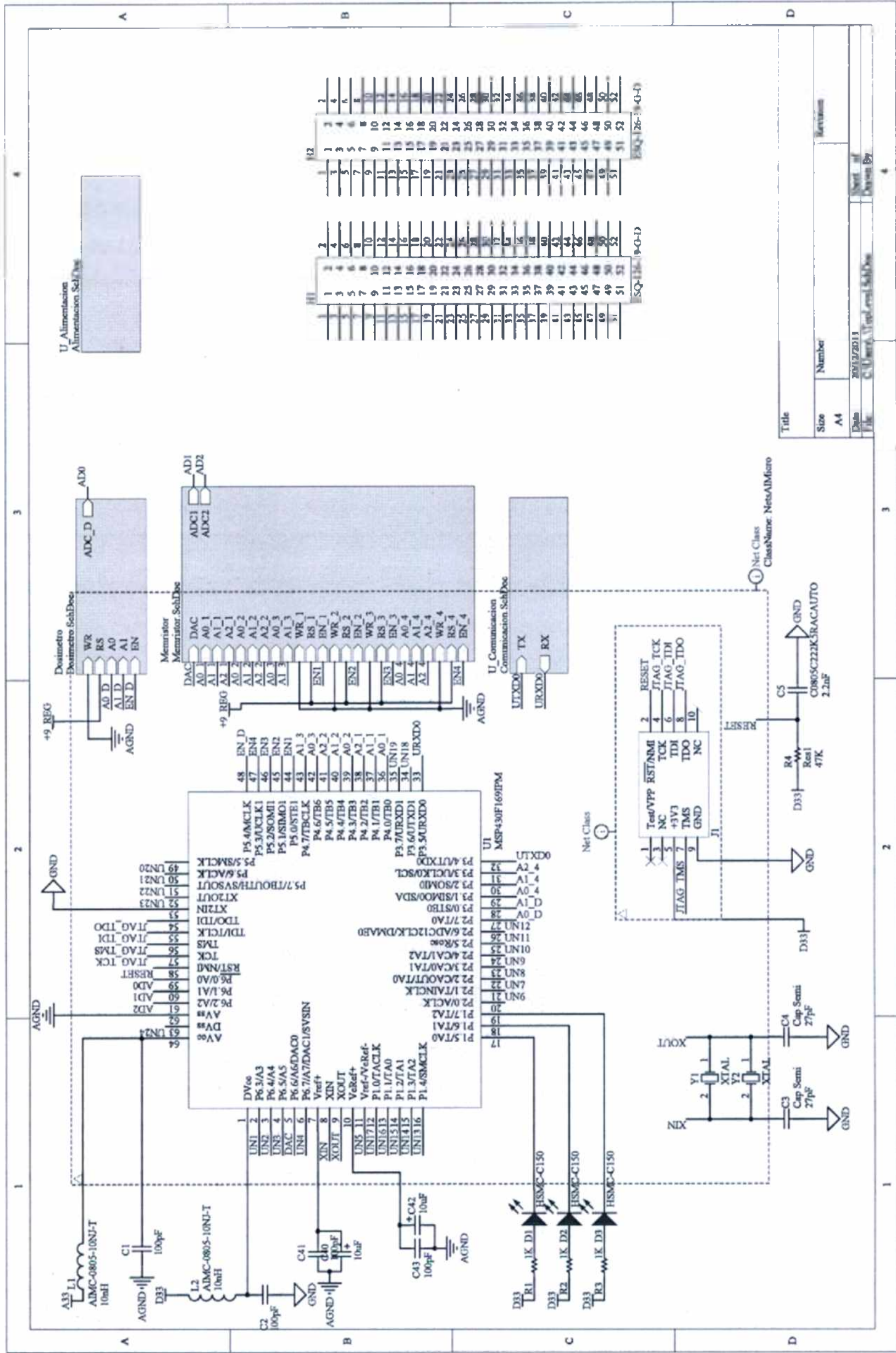
Title		Revision	
Size	Number		
A4			
Date	2012/2013	Sheet of	
File:	C:\Users\Alimentacion\Sch2\Doc	Drawn By:	



Title		Author	Revision
Sum	A4		
Rev	1	2011	2011
Rev	2	2011	2011
Rev	3	2011	2011
Rev	4	2011	2011
Rev	5	2011	2011
Rev	6	2011	2011
Rev	7	2011	2011
Rev	8	2011	2011
Rev	9	2011	2011
Rev	10	2011	2011
Rev	11	2011	2011
Rev	12	2011	2011
Rev	13	2011	2011
Rev	14	2011	2011
Rev	15	2011	2011
Rev	16	2011	2011
Rev	17	2011	2011
Rev	18	2011	2011
Rev	19	2011	2011
Rev	20	2011	2011
Rev	21	2011	2011
Rev	22	2011	2011
Rev	23	2011	2011
Rev	24	2011	2011
Rev	25	2011	2011
Rev	26	2011	2011
Rev	27	2011	2011
Rev	28	2011	2011
Rev	29	2011	2011
Rev	30	2011	2011
Rev	31	2011	2011
Rev	32	2011	2011
Rev	33	2011	2011
Rev	34	2011	2011
Rev	35	2011	2011
Rev	36	2011	2011
Rev	37	2011	2011
Rev	38	2011	2011
Rev	39	2011	2011
Rev	40	2011	2011
Rev	41	2011	2011
Rev	42	2011	2011
Rev	43	2011	2011
Rev	44	2011	2011
Rev	45	2011	2011
Rev	46	2011	2011
Rev	47	2011	2011
Rev	48	2011	2011
Rev	49	2011	2011
Rev	50	2011	2011
Rev	51	2011	2011
Rev	52	2011	2011
Rev	53	2011	2011
Rev	54	2011	2011
Rev	55	2011	2011
Rev	56	2011	2011
Rev	57	2011	2011
Rev	58	2011	2011
Rev	59	2011	2011
Rev	60	2011	2011
Rev	61	2011	2011
Rev	62	2011	2011
Rev	63	2011	2011
Rev	64	2011	2011
Rev	65	2011	2011
Rev	66	2011	2011
Rev	67	2011	2011
Rev	68	2011	2011
Rev	69	2011	2011
Rev	70	2011	2011
Rev	71	2011	2011
Rev	72	2011	2011
Rev	73	2011	2011
Rev	74	2011	2011
Rev	75	2011	2011
Rev	76	2011	2011
Rev	77	2011	2011
Rev	78	2011	2011
Rev	79	2011	2011
Rev	80	2011	2011
Rev	81	2011	2011
Rev	82	2011	2011
Rev	83	2011	2011
Rev	84	2011	2011
Rev	85	2011	2011
Rev	86	2011	2011
Rev	87	2011	2011
Rev	88	2011	2011
Rev	89	2011	2011
Rev	90	2011	2011
Rev	91	2011	2011
Rev	92	2011	2011
Rev	93	2011	2011
Rev	94	2011	2011
Rev	95	2011	2011
Rev	96	2011	2011
Rev	97	2011	2011
Rev	98	2011	2011
Rev	99	2011	2011
Rev	100	2011	2011



Title		Revision	
Size	Number	Sheet	of
A4	20/12/2013	1	4
Date	20/12/2013	Sheet	of
File	C:\Users\Domestico\Documents\SchDoc	Drawn By	



Title	
Size	A4
Number	
Date	2013/2/20
File	C:\Users\Victor\OneDrive\Documents\...

SQ-126-19-G-12	
1	2
3	4
5	6
7	8
9	10
11	12
13	14
15	16
17	18
19	20
21	22
23	24
25	26
27	28
29	30
31	32
33	34
35	36
37	38
39	40
41	42
43	44
45	46
47	48
49	50
51	52

Prototipo físico

Una vez aprobados los esquemáticos de los circuitos de prueba, se realizó el diseño de la placa física y se la simuló. En la Figura A.3 se muestran los resultados obtenidos en la (a) vista superior y (b) en perspectiva de la placa. En la misma, en la zona del centro a la izquierda, se observa el microcontrolador mientras que en la zona de abajo a la derecha, los multiplexores y el puente H realizados con los circuitos integrados max382. Encima de ellos se observan los dos DIP 16 similares a los mostrados en la Figura 7.11 en la página 121.

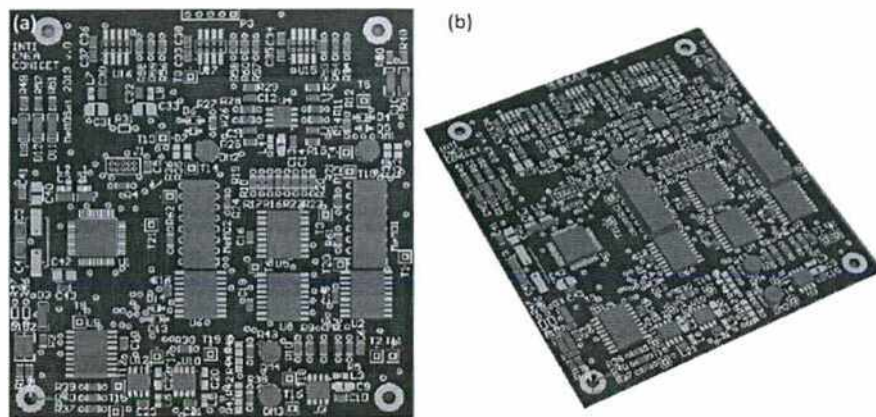


Figura A.3: (a) Vista superior y (b) en perspectiva de la placa simulada.

Luego de finalizada la parte de diseño, se mandó a construir la placa a un proveedor argentino el cual entregó la placa ya construida. Se muestra la parte frontal y posterior en la Figura A.4. Se eligió construir en dos caras de la placa este prototipo, aunque la versión final será hecha con una placa de entre 3 a 5 caras.

En la Figura A.5 se muestra la placa electrónica luego de soldados todos los componentes. Fernando Gomez Marlasca fue el encargado del programa de medición y de comunicación que se cargó en el microcontrolador para el manejo de la lógica de la placa. El software desarrollado se cargó por medio de

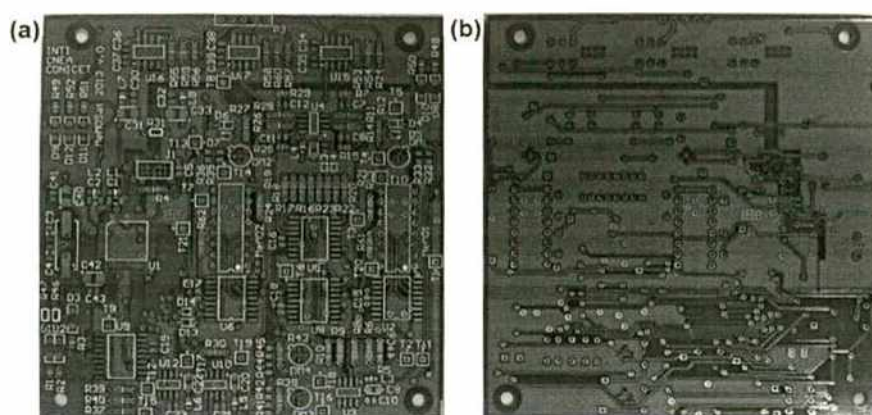


Figura A.4: (a) Vista superior y (b) posterior del prototipo de placa electrónica.

un programador comercial, se ve el conector utilizado para unir el programador del microcontrolador con la placa. Por medio de uno de los leds de prueba se testeó el correcto diseño y funcionamiento de la placa. Se puede observar el led prendido en la Figura A.5 a modo de testeo del correcto funcionamiento del conjunto placa electrónica + programa del microcontrolador.

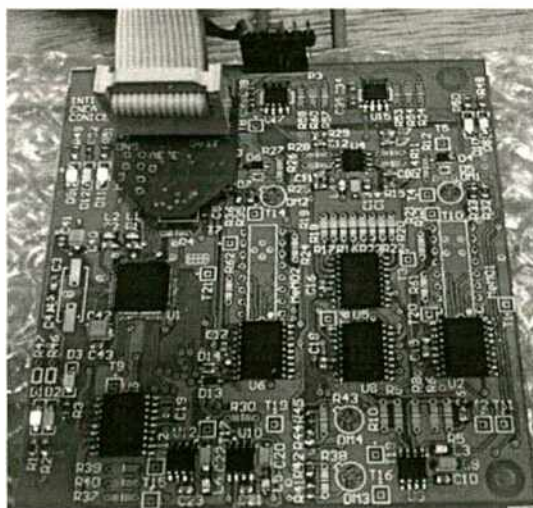


Figura A.5: Prototipo de placa con los componentes ya soldados al probar prender un led para corroborar el correcto funcionamiento de la placa.

Se inicializó una junta con un equipo de medición comercial Keithley 4200 obteniendo respuestas similares a las descritas en el Capítulo 8. La junta ya inicializada se conectó a la placa de prueba y se obtuvieron los datos de la respuesta I-V mostrados en la Figura A.6 (a). Se muestran los datos crudos obtenidos del DAC y ADC en unidades de la cantidad de niveles respectivos (4096 es el máximo). Se procesaron los datos considerando las ganancias de cada amplificador operacional y las resistencias series obteniendo la respuesta de la Figura A.6 (b). Notablemente la respuesta es similar a la obtenida en la Figura 8.10 en la página 141.

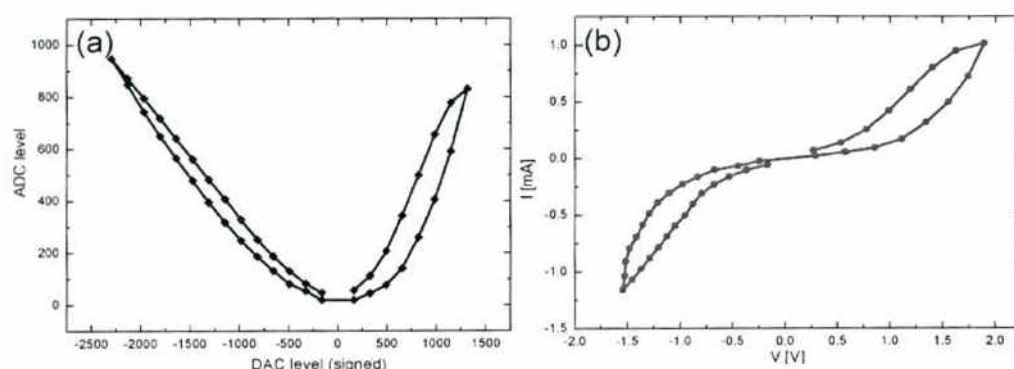


Figura A.6: (a) Datos crudos de la respuesta I - V de una junta Al/TiO₂/Au obtenida a través de la placa electrónica. Se muestra la tensión del ADC vs. la tensión del DAC. (b) Respuesta I - V obtenida luego de calcular los valores de tensión y corriente aplicados sobre la junta. No se diferencia de la respuesta obtenida a través de un equipo comercial.

Estas pruebas certifican la prueba de concepto de la placa electrónica. En paralelo se realizarán pruebas de vibraciones mecánicas, vacío y de temperatura para verificar su correcto funcionamiento antes de ser lanzado. Adicionalmente todavía se está desarrollando la versión final del software para ser incluido en el microcontrolador.

En este Apéndice se mostró el grado de avance para probar juntas memristivas de TiO₂ en condiciones del espacio exterior. Se obtuvo un excelente

comportamiento tanto de la placa electrónica, del programa del microcontrolador y de las juntas al probar todos los elementos funcionando en conjunto. Se espera en mayo del 2014 poder poner todo el desarrollo presentado en órbita.

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
CENTRO DE INFORMACIÓN CAC

Agradecimientos

Creo que estas son las palabras más difíciles de escribir de cualquier texto, aunque también las más gratificantes. Es una satisfacción poder materializar un pequeño reconocimiento a la gente que contribuyó a mi formación. También a aquellos que me ayudaron a pasar los días un poco más alegre.

Quiero empezar con Pablo y Majo, mis directores en este trabajo, gracias por la paciencia y la comprensión conmigo. A Pablo, por ser el más involucrado en el día a día, me aguantaste todas las boludeces con las que te iba y siempre sacábamos algo bueno de ellas.... Da gusto hacer el doctorado con un Director así. A Majo, a pesar de la distancia, establecimos una excelente sinergia en esto de la coexistencia de teoría y experimentos y siempre estuviste en todo momento aportando los consejos justos. Gracias a los dos por terrible ayuda que me dieron durante este tiempo !!!

También les quiero agradecer a todos los que me ayudaron en la realización de la tesis y en paralelo posibilitaron pasar tan buenos momentos...

A Fernando por todo el aguante al principio y la buena onda. Luego por las discusiones super enriquecedoras y motivantes. Siempre tenés un punto de vista único y esclarecedor. A Pablo Stoliar por el poco tiempo que pasaste por el CAC pero que tanto disfruté laburando con vos. A Diego y

Marcelo por estar siempre dispuestos a responder mis preguntas y haberme despejado todas las dudas que me iban surgiendo. Del LPEyM a Cynthia, Ariel, Mercedes, Mariano B., Fede G. y Fede T..

De la oficina a Sebas por los consejos, las charlas y la buena onda. También a Pablo, Hustavo, Christian y Mariano por soportarme a pesar de lo pesado (...) que soy.

Del grupo Mens a Alejandro, Juan, Dante, Julián, Karina, Santiago, Bruno, Patricia, Cynthia, Daniel y Emanuel.

Del Inti a Gustavo, Eliana, Laura, Liliana, Pablo, Mijail, Leandro y todos los del grupo de microelectrónica por la buena onda y los asados.

Del PRH74 a Lia, Diego, Fede, Rene, Julio, Eva, Florencia, Laura, Carlos y Ernesto.

Del Grupo de Materia Condensada a Rubén, Gabriela, Daniel, Griselda, Joaquín, Cecilia F., Mariana, Laura, Hugo m y Hugo G., Ana y muchos más.

A los que quedaron de la licenciatura, en especial al Emi por aguantarme estos 5 años aca en Baires. Al Nacho por las visitas cósmicas en Barcelona, al Eze por las visitas relámpagos.... También a Sebas, el Cordobés, Román, el Saltita, Danilo,

A Corina por ser mi Compañera todo este tiempo :-), por aguantarme mis locuras y contradicciones, por Berlin y también por el día a día.

A mi Vieja, mi hermano y mis abuelos porque siempre me apoyaron en esta aventura de la Física. Además de haberme dado un ejemplo siendo ellos mismos. También a Luis, Santi y Renzo.

A los "Desmusicos", Pancho, Pato, Alejo, Vero, Vicky, Coki, Gaby, Edu y Samy. Tambien a Tato por ser incondicional.

A Dimas, Ricardo, ET, Lily, Willy, Maru, Ivie, Luis, Silvana, Mica y Thomy por estar siempre.

Bibliografía

- [1] www.itrs.net
- [2] G. I. Meijer, Science **319**, 1625 (2008).
- [3] A. Sawa, Materials Today **11**, 28 (2008).
- [4] R.Waser, R.Dittmann, G.Staikov and K.Szot, Adv. Materials **21**, 2632 (2009).
- [5] J.Joshua Yang *et al.*, MRS Bulletin **37**, 131 (2012).
- [6] A. Q. Liu *et al.*, APL **76**, 2749 (2000).
- [7] Beck *et al.*, APL **77**, 139 (2000).
- [8] G. Dearnaley A. M. Stoneham and D. V. Morgan, Rep. Prog. Phys. **33**, 1129 (1970).
- [9] K. Fujiwara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 6266 (2008).
- [10] D. Ielmini *et al.*, J. Appl. Phys. **109**, 3 (2011).
- [11] Z. Liu, J. Gan, and T. Yew, Appl. Phys. Lett. **100**, 153503 (2012).
- [12] C. Kugeler *et al.*, 9th IEEE Conference on Nanotechnology 900 (2009).

- [13] Muenstermann *et al.*, Adv. Mat. **22**, 4819 (2010).
- [14] R. Oligschlaeger, Appl. Phys. Lett. **88**, 042901 (2006).
- [15] I. W. Chen, Y. Wang and S. G. Kim, U.S. patent, <http://www.google.co.in/patents/US8106375>.
- [16] A. Ignatiev *et al.*, Phase Transitions **81**, 791 (2008).
- [17] M. Quintero *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98** 116601 (2007).
- [18] J. M. Coey, M. Viret y S. Von Molmar, Adv. in Phys. **48**, 167 (1999).
- [19] S. K. Kim *et al.*, J. of Materials Research **28**, 313 (2012).
- [20] J. Yang *et al.* Nature Nanotechnol. **8**, 13 (2013).
- [21] D. S. Jeong *et al.*, Rep. Prog. Phys **75**, 076502 (2012).
- [22] H. Yamada *et al.* , Scientific Reports **3**, 2834 (2013).
- [23] D. Ielmini *et al.*, IEEE Electron Device Letters **25**, 507 (2004).
- [24] N. Simonian, arXiv:1210.5253 (2012).
- [25] R. Nouchi, arXiv:1401.2616 (2012).
- [26] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Ed. Wiley, New York (1981).
- [27] C. B. Lee *et al.*, Appl. Phys. Lett. **93**, 042115 (2008).
- [28] N. D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B **3**, 1215 (1971).
- [29] S. Kim and Y. K. Choi, IEEE Trans. Elec. Dev. **56**, 3049 (2009).
- [30] D. B. Strukov, Nature **453**, 80 (2008).

- [31] L. O. Chua, IEEE Trans. on Circuit Theory **5**, 507 (1971).
- [32] A. Koehl *et al*, APL Mat. **1**, 042102 (2013).
- [33] D. H. Kwon *et al*, Nature Nanotechnology **5**, 148 (2010).
- [34] G. H. Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 262901 (2011).
- [35] S. Kim *et al*, Scientific Reports **3**, 1680 (2013).
- [36] A. T. Ramu, IEEE Trans. on Elec. Dev. **60**, 1938 (2013).
- [37] J. P. Strachan *et al.*, Nanotechnology **22**, 254015 (2011).
- [38] M. J. Rozenberg, I. Inoue y M. J. Sánchez, Phys. Rev. Lett. **92**, 178302 (2004).
- [39] S. T. Aruna, Solid State Ionics **120**, 275 (1999).
- [40] M. B. Salamon, Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [41] E. Dagotto, Phys. Rep. **344**, 1 (2001).
- [42] A. Q. Liu *et al.*, APL **76**, 2749 (2000).
- [43] M. Quintero, Tesis en Física, Universidad de Buenos Aires (2008).
- [44] M. Quintero, A. G. Leyva y P. Levy, Appl. Phys. Lett. **86**, 242102 (2005).
- [45] M. Quintero *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98** 116601 (2007).
- [46] A. Ignatiev *et al.*, Phase Transitions **81**, 791, (2008).
- [47] M. Rozenberg *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 115101 (2010).
- [48] Y. B. Nian *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 146403 (2007).

- [49] R. Waser and M. Aono, *Nature Mater.* **6**, 833 (2007).
- [50] H. Schroeder *et al.*, *J. Appl. Phys.* **107**, 054517 (2010).
- [51] M. G. Cao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 203502 (2012)
- [52] R. Waser *et al.*, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
- [53] F. G. Marlasca *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 249902 (2011).
- [54] Z. W. Xing, N. J. Wu y A. Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 52106 (2007).
- [55] N. Ghenzi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **107**, 093719 (2010).
- [56] F. Gomez-Marlasca *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 123502 (2011).
- [57] R. Kowssari and M. Magdaluyo, Application Note No 10156, Philips Semiconductors (2002).
- [58] S. Menzel *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4487 (2011).
- [59] N. Ghenzi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **111**, 84512 (2012).
- [60] R. Waser *et al.*, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
- [61] M. Janousch *et al.*, *Adv. Mater.* **19**, 2232 (2007).
- [62] B. Gao *et al.*, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **53** (2008).
- [63] T. Tsuruoka *et al.*, *Nanotechnology* **21**, 425205 (2010).
- [64] S. Yu, Y. Wu, and H.S. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 103514 (2011).
- [65] N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Clarendon, Oxford, 1948).
- [66] L. Liborio y N. Harrison, *Phys. Rev. B* **77**, 104104 (2008).

-
- [67] A. Fujishima y K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [68] Jawar Nisad *et al*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 8516 (2013).
- [69] www.specialchem4coatings.com/tc/tio2
- [70] U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* **48**, 53 (2003).
- [71] J. R. Smith, F. C. Walsh y R. L. Clarke, *J. of Appl. Electrochemistry* **28**, 1021 (1998).
- [72] O. Storz, H. Gasthuber y M. Woydt, *Surface and Coatings Technology* **140**, 76 (2001).
- [73] A. D. Inglis, Y. L. Page, P. Strobel y C. M. Hurd, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 317 (1983).
- [74] F.A. Kroger and H.J. Vink, *Solid State Physics* **3**, 307 (1956).
- [75] R. Waser and M. Aono, *Nature Materials* **6**, 833 (2007).
- [76] M. Quintero *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116601 (2007).
- [77] F.Gomez-Marlasca and P.Levy, *J. Phys.: Conf. Ser.* **167**, 012036 (2009).
- [78] Z. Szot *et al*, *Nature Materials* **5**, 312 (2006).
- [79] S. Q. Liu, N. J. Wu and A.Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2749 (2000).
- [80] E. L. Crepaldi *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9770 (2003).
- [81] Paula C. Angelome, tesis de doctorado en química, Universidad de Buenos Aires (2008).
- [82] J. E. Atwater, *Appl. Phys. A* **75**, 555 (2002).

- [83] D. S. Jeong *et al*, Electrochem. Solid-State Lett. **10**, G51 (2007).
- [84] D. S. Jeong *et al*, J. Appl. Phys **104**, 123716 (2008).
- [85] I. H. Inoue *et al*, Phys. Rev. B **77**, 035105 (2008).
- [86] K. Fujiwara *et al*, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 6266 (2008).
- [87] Q. Liu *et al*, ACS nano **4**, 6162 (2010).
- [88] D. H. Kwon *et al.*, Nature Nanotechnology **5**, 148 (2010).
- [89] K. B. Lee y K. H. Lee, J. of the Korean Phys. Soc., Vol. **53**, 1996 (2008).
- [90] K. Imai, S. Takeno y Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 6064 (2002).
- [91] Y. Shuai, Scientific Reports **3**, 1 (2013).
- [92] C. Hermes, R. Bruchhaus y R. Waser, IEEE El. Dev. Lett. **32**, 1588 (2011).
- [93] K. C. Ryoo, J. Nanosci. Nanotechnol. **12**, 5263 (2012).
- [94] S. Hyunjung *et al*, J. App. Phys. **83**, 3311 (1998).
- [95] H. Jin *et al*, J. Appl. Phys. **110**, 054516 (2011).
- [96] E. Linn, R. Rosezin y R. Waser, Nature Materials **9**, 403 (2010).
- [97] K. Kinoshita *et al.*, App. Phys. Lett. **93**, 033506 (2008).
- [98] J. Yongfeng J. of Mat. Sc. **23**, 1188 (2012).
- [99] J. F. Ziegler and J. P. Biersack, "SRIM - The Stopping and Range of Ions in Solids" (1985).,
- [100] G. Pasquini *et al.*, Phys. C **274**, 165 (1997).

-
- [101] F. Palumbo *et al.*, IEEE El. Dev. Lett. **33**, 1057 (2012).
- [102] R. Ebrahim, N. Wu, and A. Ignatiev, J. Appl. Phys. **112**, 123905 (2012).
- [103] H. Kim and D.W. Kim, Appl. Phys. A **102**, 949 (2011) .
- [104] J. Joshua Yang *et al.*, Nature Nanotechnology **3**, 429 (2008).
- [105] S. Yu and H. Wong, 2010 IEEE International Memory Workshop (IMW) 1 (2010).
- [106] J. H. Hur *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 155321 (2010).
- [107] A. Makarov, V. Sverdlov, and S. Selberherr, J. Vac. Sci. Technol. B **29**, 1 (2011).
- [108] S. Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 033508 (2010).
- [109] Y. S. Lin *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 064510 (2013)
- [110] S. Larentis, IEEE Trans. on El. Dev. **59**, 2468 (2012).
- [111] M. Rozenberg *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 115101 (2010).
- [112] N. Ghenzi *et al.*, submitted to Thin Solid Films (2013).
- [113] J.Joshua Yang *et al.*, Nature Nanotechnology **8**, 13 (2012).
- [114] J. J. Yang, D. B. Strukov and D. R. Stewart, Nature Nanotechnology **8**, 13 (2013).
- [115] T. Serrano-Gotarredona *et al.*, Front Neurosci. **7**, 2 (2013).
- [116] S. H. Jo *et al.*, Nano Lett. **10**, 1297 (2010).
- [117] N. Ghenzi *et al.*, J. Appl. Phys. **107**, 093719 (2010).

-
- [118] D. S. Jeong, H. Schroeder and R. Waser, Phys. Rev. B **79**, 195317 (2009).
- [119] F. Gomez-Marlasca *et al.* Appl. Phys. Lett. **98**, 123502 (2011).
- [120] N. Ghenzi *et al.*, J. Appl. Phys. **111**, 084512 (2012).
- [121] X. Chen *et al.*, Appl. Phys. Lett. **87** 233506 (2005); R. A. Ignatiev *et al.*, Phase Transitions **81**, 791 (2008).
- [122] J. F. Gregg *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, R121-R155 (2002).
- [123] E. Linn *et al.*, Nature Materials **9**, 403 (2010).
- [124] N. Zhong, H. Shima and H. Akinaga, Appl. Phys. Lett. **96**, 42107 (2010).
- [125] M. Pickett *et al.*, J. Appl. Phys. **106**, 074508 (2009).
- [126] S. Kim, Y.K. Choi, IEEE Trans. Electron. Dev. **56**, 3049 (2009).
- [127] H. Schroeder, R. Pandian, and J. Miao, Phys. Status Solidi A **208**, 300 (2011).
- [128] J. C. Jackson *et al.*, J. Electrochem. Soc. **145**, 1033 (1998).
- [129] N. Ghenzi *et al.*, Phys. B **407**, 3096 (2012).
- [130] M. J. Rozenberg *et al.*, Phys. Rev. B **81**, 115101 (2010).
- [131] K Tsunoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 113501 (2007).
- [132] Y. Kang *et al.*, ECS Sol. Stat. Lett. **1**, Q48 (2012).
- [133] D. H. Kwon *et al.*, Nature Nanotechnology **5**, 148 (2010).
- [134] M. C. Urdaniz, M. A. Barral and A. M. Llois, Phys. Rev. B **86**, 245416 (2012).

- [135] P. Blaha *et al.* Wien2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties (K. Schwarz, Tech. Univ. Wien, Austria, 2001).
- [136] For the FP-LAPW calculations we used the GGA exchange and correlation potential, and parameters $R_{K_{max}}=6$, 50 K points and muffin tin radii reduced so that they would not touch at the barrier top.
- [137] H. Iddir *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 073203 (2007).
- [138] M. Weissmann y R. Weht, PRB **84**, 144419 (2011).
- [139] N. Ghenzi *et al.*, J. Appl. Phys. **107**, 093719 (2010).
- [140] F. G. Marlasca *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 042901 (2011).
- [141] F. G. Marlasca *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 123502 (2011).
- [142] N. Ghenzi *et al.*, J. Appl. Phys. **111**, 084512 (2012).
- [143] P. Stoliar *et al.*, IEEE Trans. on Circuits and Systems II, en prensa (2014).
- [144] N. Ghenzi *et al.*, Thin Solid Films **550**, 683 (2014).
- [145] N. Ghenzi *et al.*, Physica B **407**, 3096 (2012).
- [146] N. Ghenzi, M. J. Sánchez y P. Levy. Journal of Physics D: Applied Physics **46**, 415101 (2013)
- [147] N. Ghenzi *et al.*, enviado a Appl. Phys. Lett. (2013).
- [148] F. G. Marlasca *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 114510 (2013).
- [149] J. Blasco *et al.* IEEE Elec. Dev. Lett., en prensa (2014).

- [150] I. Alposta *et al*, IEEE Trans. on Magnetics. **49**, 4582 (2013).
- [151] D. Rubi *et al*, Appl. Phys. Lett. **103**, 163506 (2013).
- [152] J. L. Barth *et al*. IEEE Trans. Nucl. Sci. **50**, 466 (2003).
- [153] M. Rozenberg, Scholarpedia **6**, 11414 (2011).
- [154] Y. Wang *et al*. IEEE Elec . Dev. Lett **31**, 1470 (2010).
- [155] B. Bucher *et al*. Nanotechnology **21**, 475206 (2010).
- [156] W. M. Tong *et al*. IEEE Trans. Nucl. Sci. **57**, 1640 (2010).
- [157] H . J. Barnaby *et al*. IEEE Trans. Nucl. Sci. **58**, 2838 (2011).
- [158] F. W. Sexton , IEEE Trans. Nucl. Sci. **50**, 603 (2003).
- [159] <http://standards.nasa.gov/documents/nasa>.
- [160] <http://www.satellogic.com/>.
- [161] R. Nugent *et al*. Aerospace Engineering **805**, 756 (2008).

Lista de Publicaciones durante el desarrollo de la Tesis.

1. Hysteresis Switching Loops in Ag - Manganite memristive interfaces

N. Ghenzi, M. J. Sánchez, F. G. Marlasca, P. Levy y M. J. Rozenberg.
J. of Appl. Phys. **107**, 093719 (2010).

2. Understanding forming in bipolar resistive switching oxides

F. G. Marlasca, N. Ghenzi, M. J. Rozenberg and P. Levy.
Appl. Phys. Lett. **98**, 042901 (2011).

3. Asymmetric pulsing for reliable operation of titanium/manganite memristors

F. G. Marlasca, N. Ghenzi, P. Stoliar, M. J. Sánchez, M. J. Rozenberg, G. Leyva y P. Levy.
Appl. Phys. Lett. **98**, 123502 (2011).

4. Resistive Switching in Ag-TiO₂ Contacts

N. Ghenzi, F. Gomez Marlasca, P. Stoliar y P. Levy.
Physica B **407**, 3096 (2012).

5. Optimization of resistive switching performance of metal-manganite oxide interfaces by a multipulse protocol

N. Ghenzi, M. J. Sánchez , M. J. Rozenberg , P. Stoliar , F. G. Marlasca , D. Rubi y P. Levy.
J. of Appl. Phys. **111**, 084512 (2012).

6. Electron transport mechanisms in metal-manganite memristive interfaces

F. G. Marlasca, N. Ghenzi, A. G. Leyva, P. Stoliar, D. Rubi y P. Levy,
J. of Appl. Phys. **113**, 114510 (2013).

7. Resistive switching in ferromagnetic La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ thin films

- I. Alposta, A. Kalstein, N. **Ghenzi**, G. Zampieri, D. Rubi y P. Levy.
IEEE Trans. on Magnetism **49**,4582 (2013):
8. **Two resistive switching regimes in thin film manganite memory devices on silicon**
D. Rubi F. Tesler, I. Alposta, A. Kalstein, N. **Ghenzi**, F.G. Marlasca, M.J. Rozenberg y P. Levy.
Appl. Phys. Lett. **103**, 163506 (2013).
9. **A compact model for binary oxides-based memristive interfaces**
N. **Ghenzi**, M. J. Sánchez y P. Levy.
J. of Phys. D: Appl. Phys. **46** (41), 415101 (2013).
10. **Building Memristive and Radiation Hardness TiO₂ based Junctions** N. **Ghenzi**, D. Rubi, E. Mangano, G. Gimenez, J. Lell, A. Zelcer, P. Stoliar y P. Levy.
Thin Solid Films **550**, 683 (2014).
11. **Discrete-time feedback-loop to set the state of memristive devices**
P. Stoliar, P. Levy, M. J.Sánchez, F. G. Marlasca, N. **Ghenzi** y M. Rozenberg.
IEEE Trans. on Circuits and Systems II **61**, 21 (2014).
12. **Modeling of the Hysteretic I-V Characteristics of TiO₂-Based Resistive Switches Using the Generalized Diode Equation**
J. Blasco, N. **Ghenzi**, J. Suñé, P. Levy y E. Miranda.
IEEE Elec. Dev. Lett. **35**, 390 (2014).
13. **Hybrid Conductive Filament in based TiO₂ Junctions**
N. **Ghenzi**, M. J. Sánchez, D. Rubi, M. J. Rozenberg, C. Urdaniz, M. Weissman y P. Levy.
Aceptado en Applied Physics Letters (2014).

Hysteresis switching loops in Ag-manganite memristive interfaces

N. Ghenzi,¹ M. J. Sánchez,² F. Gomez-Marlasca,¹ P. Levy,^{1,a)} and M. J. Rozenberg^{3,4}¹GIA and INN, CAC-CNEA, 1650-San Martín, Argentina²Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, CNEA, 8400 San Carlos de Bariloche, Argentina³Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris-Sud, Orsay 91405, France⁴Departamento de Física Juan José Giambiagi, FCEN, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria Pabellón I, 1428 Buenos Aires, Argentina

(Received 26 February 2010; accepted 28 February 2010; published online 10 May 2010)

Multilevel resistance states in silver-manganite interfaces are studied both experimentally and through a realistic model that includes as a main ingredient the oxygen vacancies diffusion under applied electric fields. The switching threshold and amplitude studied through hysteresis switching loops are found to depend critically on the initial state. The associated vacancy profiles further unveil the prominent role of the effective electric field acting at the interfaces. While experimental results validate main assumptions of the model, the simulations allow to disentangle the microscopic mechanisms behind the resistive switching in metal-transition metal oxide interfaces. © 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3372617]

I. INTRODUCTION

Manganese based oxides with perovskite structure (manganites) are one of the promising families of transition metal oxides that exhibit resistive switching (RS) phenomena,^{1–3} i.e., a reversible and nonvolatile change in the resistance after the application of a pulsed electric stimulus (voltage or current). In addition to two well distinguishable "on" and "off" resistance values, multilevel memory states are found.⁴ This property, together with demonstrated downsizing possibilities, low power consumption, and high speed switching, qualify manganite based devices as possible candidates for resistance random access memories, motivating a huge amount of experimental activity.^{4–8} In contrast, few theoretical publications shed light on the microscopic mechanisms behind the RS in oxide compounds.^{9–15}

Recent experimental evidence indicates that the RS effect in metal-manganite devices is due to the memristive properties of the interface between the metallic electrode and the oxide.¹⁶ Memristance is a property of a material that amounts to a past-history dependence of the current magnitude of its resistance.¹⁷ This effect at the interfaces is believed to be driven by the redistribution of oxygen vacancies under the action of the applied electric fields.^{2,11,13,18,19} In the specific case of conductive manganites, the presence of oxygen vacancies severely disrupts Mn–O links, enhancing the resistivity.¹² A positive electric pulse applied at one electrode may cause the migration of oxygen vacancies located in the vicinity of the interface, producing a decrease in the contact resistance, due essentially to the recombination of Mn–O links.¹¹ On the other hand, negative electric pulses produce vacancies at the interface by repelling oxygen ions.

The hysteresis switching loop (HSL) is a protocol for electrical measurements which was shown to be a powerful tool to test the role of oxygen vacancies in RS phenomena.^{1,5} The HSL consists on the measurement of the remnant resis-

tance state (read operation) obtained after pulsing (write operation) in a loop sequence (i.e., apply increasing positive pulses up to a maximum value, after which the amplitude is decreased, then the polarity is reversed until a negative maximum is reached, to finally return back to zero). The remnant resistance state is measured after every pulse by means of a small bias current. Here we study such resistance states at silver-manganite interfaces, focusing on their multilevel capabilities.

Our experimental results show that the switching threshold and switching resistance amplitude are both nontrivially determined by the past resistance history of the interface, suggesting that the local distribution of vacancies near the contact oxide interface might determine the main features of the switching response. Based on the model proposed in Ref. 11, that incorporates as a key ingredient the migration of oxygen vacancies in a nanoscale vicinity of the metal oxide interfaces, we perform numerical simulations that reproduce the experimental data remarkably well and provide important confirmation to the theoretical assumptions of the model. They indicate that the migration of oxygen vacancies is produced due to the strong electric fields that build up at the electrode-manganite interface, and is at the origin of the most significant resistive changes. This fact could provide valuable guidance to decrease and optimize the strength of stimulus threshold required for switching in practical devices.

II. EXPERIMENTAL RESULTS

We study silver-manganite interfaces by means of a three terminal procedure. Millimeter sized contacts were hand painted on top of a bulk $\text{La}_{0.125}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ polycrystalline sample. A scheme of the electrical contacts is depicted in the inset of Fig. 1. Electric pulses and bias current are applied through A and D contacts, and voltage measurements are independently acquired at the respective terminals. Here we show only results obtained for the D pulsed electrode. Measurements at the A pulsed contact are qualitatively simi-

^{a)}Electronic mail: levy@cnea.gov.ar.

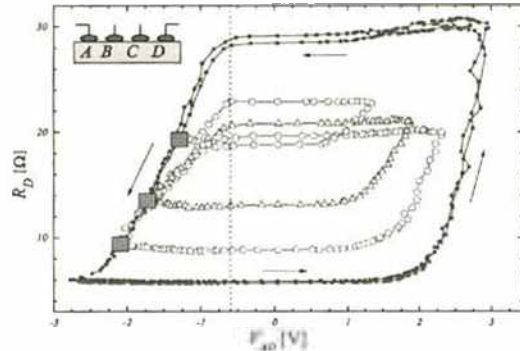


FIG. 1. (Color online) Resistance R_D at the contact D, measured using a bias current of $I_b = 1$ mA, as a function of the voltage drop V_{AD} produced by the electrical pulse previously applied. After performing the major loops (filled symbols), minor HSI's were obtained starting at selected states marked by squares. The vertical dotted line indicates the threshold voltage V_{th} for switching from H to L. Inset: multiterminal electrode configuration used for measuring the interface resistance.

lar and show complementary behavior with respect to contact D.^{20,21} Pulsing was performed with a Keithley 2400 source-meter, while remnant data were acquired with an Agilent 34407 data acquisition/switch unit.

Initially, to induce RS on the virgin sample, a set of pulses of a given amplitude and polarity is applied between electrodes A and D, followed by a similar set with the opposite polarity,^{20,21} and repeating the procedure several times. After this, pulsing in a loop mode (i.e., the HSI) was the electrical protocol used to switch the interface resistance^{13,21} (write operation). Each squared pulse of 10 ms time width was followed by a small bias I_b applied some 10 s after the pulse to obtain the remnant resistance curve (read operation). Heating effects appear to be negligible, as determined from dynamic measurements.

Figure 1 depicts the resistance values $R_D = V_{CD}/I_b$ for the interface at electrode D as a function of the pulsing voltage strength applied between electrodes A and D. I_b is the small bias current applied after each pulsing. We begin the pulsing protocol by performing a major loop that corresponds to the maximal pulsed-voltage excursion. As observed, the resistance R_D exhibits two well defined states (around 30 Ω and 60 Ω), namely the high H and low L resistance states, and two rapid transitions through a multitude of stable intermediate states.

Starting at the L state, we observe a certain threshold voltage of positive pulsing stimulus, $V_{th} \approx 2$ V, that is required to initiate the rapid upward change in the resistance. The total RS produces a factor of 5 change in R_D . Once the H state has been achieved at the maximal positive pulsing strength, the loop mode tests the stability of the state against pulses of gradually decreasing amplitude and then its coercivity, i.e., the stability against pulses of opposite polarity with increasing strength.

We observed negligible changes in R_D while the polarity of the stimulus remains positive. More significantly, the interface resistance also shows a significant coercivity, as the

transition from H to L only begins when a small but nonzero negative pulsing V_{th} is applied (indicated by a vertical dashed line in Fig. 1).

During the rapid transition, the interface traverses a multitude of different resistance states which are all (meta)stable as we shall see later on. This feature is a clear signature of the memristive properties of the interface.

Eventually the L resistance value $R_D = 6$ Ω is reached at the maximum negative polarity pulsing, and it remains stable through the rest of the loop. This is, both, when decreasing negative pulses toward zero, but also upon changing to positive polarity and increasing the pulsing strength up to V_{th} . Again, this fact demonstrates the significant coercivity of the resistance state. Interestingly, the values of V_{th} and V_{th} have different magnitudes and also, as we shall see below, different dependence on the applied voltages. This is not surprising, due to the directional asymmetry of the ionic migration at each interfacial region.

Upon repeating the HSI protocol, a second major loop is formed almost perfectly on top of the previous one, demonstrating a good reproducibility and control of the memristive effect at the interfaces of our device.

To further characterize the intermediate multilevel states during the H to L transition, additional measurements were performed sequentially ranging the pulsing stimulus between lower voltage limits (i.e., "minor loops"). Different initial states on the major loop were used for starting each of the minor loops. After measuring a set of three minor loops for a given voltage excursion, always a set of three new major loops were performed to reset the system. All loops of the same set (minors and major) showed similar reproducibility characteristics as the one already shown for the first major loop. Therefore, for the sake of clarity we only show in Fig. 1 a representative minor loop for each set.

As observed, upon performing minor loops, new sets of intermediate stable L and H resistance states are obtained. Note that these new L states have the same R_D value of the initial intermediate state. The corresponding H value is found to be always lower than that of the major loop. Additional aspects of these sequentially obtained data are to be pointed out.

1. The stability of the multilevel intermediate resistance states is clearly established. Minor loops have the same qualitative shape as the major one, their actual H/L (or on/off) resistance ratio being proportional to the sweep range of the stimulus. In addition, the reversible character of the complete sequence of a major loop followed by a minor one is remarkable.
2. For positive stimulus, the threshold for switching V_{th} is higher when the initial state resistance R_D is lower. Note that this resistance value becomes the L state of the corresponding minor loop.
3. However, for negative stimulus the situation is different. The dotted line on Fig. 1 indicates that upon reversing the pulsing polarity, the remnant resistance starts decreasing at a voltage value V_{th} that is almost independent of the initial resistance level.

We now turn to the comparison of these experimental results with simulations performed using the model introduced in Ref. 11.

III. MODEL SIMULATIONS

We here describe the main ingredients that built up the theoretical model together with the basic equations employed in the numerical simulations. For further details we refer the reader to Ref. 11.

The model mimics the active region for conduction as a one-dimensional (1D) resistive network, or chain, of N links, each one characterized by a certain concentration of oxygen vacancies. This 1D model may be considered as a drastic simplification of the actual three-dimensional geometry. However, this assumption is supported by the fact that experimental evidence indicate that the conduction in the low resistance state is highly inhomogeneous, and takes place along preferential and directional paths.²

The first and last N_L and N_R links define the left (L) and right (R) interfacial regions between each metallic electrode and the bulk material (B) that is described by $N-2N_L$ links.

The main idea behind the model is that the local oxygen vacancy concentration of a domain, δ_i , determines the resistance of the respective network link $\rho_i = A_\alpha \delta_i$. The constants A_α relate vacancy concentration and resistivity, and depend on the material and on the region. In principle this could be computed from a microscopic approach that incorporates geometrical and material specific information. This important but technically challenging issue is beyond the scope of the present phenomenological modeling. The constants are defined as $\alpha = B$ if i belongs to the bulk ($N_L < i \leq N - N_L$), $\alpha = L$ if i is in the left interface ($i \leq N_L$), and $\alpha = R$ if i is in the right interface ($N - N_L < i \leq N$). The parameters A_α are taken to be $A_{L,R} \gg A_B$ to stress that both interfaces are much more resistive than the bulk region. Indeed, experiments indicate that a Schottky type of barrier formed between a metallic electrode and the oxide could be the origin of the contact resistance.²³⁻²⁵ The total two-terminal resistance is defined as $R_T = c \sum_{i=1}^N \rho_i = c \sum_{i=1}^N A_\alpha \delta_i = R_L + R_B + R_R$, where c is a geometrical factor that we take equal to unity without loss of generality.

Under an external applied stimulus (typical experimental voltage or current protocols), the voltage drops at the network domains create local electric fields that promote the diffusive motion of the positive charged oxygen vacancies. In order to specify the model equations we shall consider as the stimulus a given voltage protocol $V(t)$ applied between L and R electrodes (see below).

The local dynamics for the diffusion of vacancies is ruled by the following equation:

$$p_{ij} = \delta_i (1 - \delta_j) \exp(-V_0 + \Delta V_i), \quad (1)$$

that specifies the probability for transfer of vacancies from domain i to a nearest neighbor domain $j = i \pm 1$.

The probability Eq. (1), is proportional to the concentration of vacancies present in domain i , and to the concentration of "available vacancy sites" at the neighbor domain. In addition, Eq. (1) is also proportional to the Arrhenius factor

$\exp(-V_0 + \Delta V_i)$, where V_0 is a dimensionless constant related to the activation energy for vacancies diffusion and ΔV_i is the local potential drop $\Delta V_i(t) = V_{i+1}(t) - V_i(t)$ with $V_i(t) = V(t) \rho_i / R_T$.

Starting from an initial vacancy concentration profile $\delta_i(0)$, the numerical simulations are performed through the following steps: (i) at each simulation time step t a given external voltage $V(t)$ is applied between the electrodes, that are assumed as perfect conductors, (ii) we compute the local voltage profile $V_i(t)$ and the voltages drops $\Delta V_i(t)$, (iii) we use Eq. (1) to compute all the oxygen vacancy transfers between nearest neighboring domains and update the values $\delta_i(t)$ to a new set of concentrations $\delta_i(t+1)$, and (iv) we use these new values to recompute at time $t+1$, the local resistivities $\rho_i(t+1)$, and the local voltage drops under the applied voltage $V(t+1)$, as indicated in the first step.

A crucial outcome of the model¹¹ is that the local electric fields created in the vicinity of the interfacial regions are much more intense than in the bulk. Thus as we shall show below, the motion of vacancies is enhanced in the vicinity of the interfaces, producing dramatic changes in its local resistivities. As a consequence, the change in the two-terminal resistance, R_T , are mainly due to variations in the interfacial resistances, $R_L + R_R$. This is in perfect agreement with the experimental findings that suggest the interfaces as the active regions for RS.^{11,21,22,25}

To compare results obtained by model simulations with the experimental ones already described, we shall concentrate on the right interfacial resistance R_R , that by analogy corresponds to the interface in contact to the D electrode in the experimental set up. Following Ref. 11, in our simulations we take the total number of sites $N=100$, where the first and last $N_L=10$ sites define the L and R interfaces, respectively. We analyze a symmetric configuration, assuming identical interfaces for both (Ag) electrodes, setting $A_R = A_L = 1000 \gg A_B = 1$. In addition we choose $V_0=16$, to provide a non-negligible but slow diffusive contribution to the evolution of δ_i .

IV. COMPARISON WITH EXPERIMENTAL DATA

Figure 2 shows in a solid line a HSL of the resistance R_R as a function of applied voltage protocol $V(t)$. Each cycle is defined by a linear ramp $0 \rightarrow +V_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow -V_{\max} \rightarrow 0$ of $\tau = 6000$ time steps of duration and $V_{\max}=1200$, to supply a sufficiently large electric stimulus.²⁶

The agreement with the experimental HSL obtained in Fig. 1 is evident. As the voltage is increased from $V=0$, and after surpassing the threshold value (marked by dot no. 1 in Fig. 2) the high resistance state H is stable and is attained at $V_{\max}$, while multiple states are traversed in between, i.e., during the transition from L to H. The H state remains stable when decreasing the voltage from $V_{\max} \rightarrow 0$. Significantly, it also remains stable after the inversion of polarity and up to a small but finite threshold V_{th} that is indicated with the dot no. 3. Similarly to the experimental case described before, beyond V_{th} the transition from H to L state starts and the interface goes through a multitude of stable states of decreasing resistance. At the maximum negative voltage, the inter-

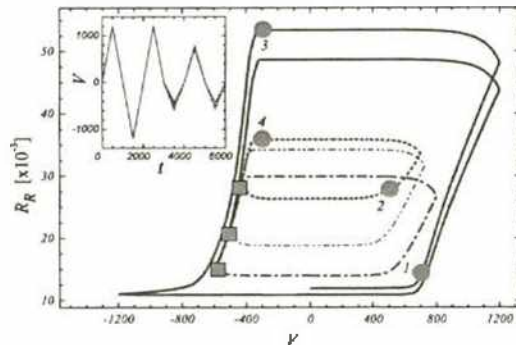


FIG. 2. (Color online) Resistance R_R at the right interface as a function of the stimulus $V(t)$, as obtained from model simulations. Squares depict initial states for minor loops. Numbered dots indicate threshold voltages for L to H and H to L transitions in selected HSL (see text for details). Similarly to the experimental case, the threshold voltages for switching from L to H depend on the initial state. Inset: voltage protocol sequences (major loop followed by a minor loop) as a function of time steps.

face reaches the L state of lowest resistance. Then, it remains stable as the voltage is ramped up from $-V_{\text{max}} \rightarrow 0$, and also after the voltage polarity inversion up to the V_{th_L} . Notice, however, that the new loop does not go precisely on top of the previous one. Thus upon starting a new cycle for the same voltage sequence, a small offset is obtained in the resistance values. We shall come back to this point later when discussing the evolution of the vacancies profiles.

Simulations of minor loops response were also performed ranging the voltage profile in a sequence $-V_{m1} \rightarrow 0 \rightarrow V_{m2} \rightarrow 0 \rightarrow -V_{m1}$. The different initial values indicated by the squares in Fig. 2, where chosen along the major loop in order to mimic the experimental protocol. Each starting point has associated a particular vacancy profile δ_i^* that works as the initial state for the numerical simulations that produce each minor HSL, identified in Fig. 2 with different traces.

Interestingly, several qualitative features of intermediate states in the simulated HSL reproduce nicely the experimental findings. The value of the predicted voltage threshold V_{th} for L to H transition in the model decreases for higher initial resistance values (i.e., higher resistance of the L state). In addition, we also observe that the threshold voltage V_{th} for the H to L transition is almost independent of the H resistance value. These two features are in good qualitative agreement with our experimental findings described above.

Finally, it is interesting to correlate this switching behavior with the respective evolutions of vacancy profiles and local electric fields that develop along the conductive path.

Figure 3 depicts the electric field profile $E_i \propto \rho_i V / R_T$ along the sample, where V is the applied voltage and R_T is the total two-terminal resistance. The data of the figure corresponds to states that are close to the thresholds values for the L to H [panels (1) and (2)] and H to L [panels (3) and (4)] transitions for the selected major and minor loops (panel numbers correlate with the points indicated in Fig. 2). In coincidence with previous studies,¹⁸ Fig. 3 shows that the interfaces are the regions in which locally enhanced electric

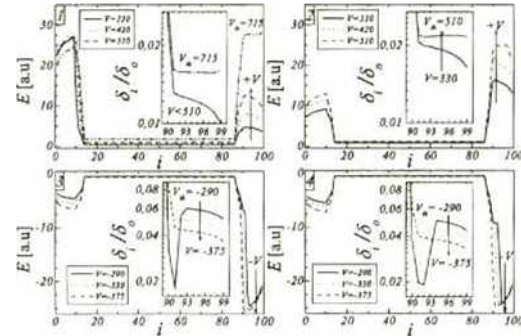


FIG. 3. (Color online) Panel $i=1, 2, 3$, and 4: electric field profiles E_i along the sample for different values of V , close to the threshold voltages labeled in Fig. 2 as no. 1, 2, 3, and 4, respectively. The inset in each panel shows the vacancy concentration profiles [in units of $\delta_i(0) = 10^{-4}$] along the R interface for the selected values of V .

fields built up and promote the motion of vacancies. On the other hand, due to the metallic character of the bulk and its lower resistivities ($A_B \ll A_R = A_L$), negligible electric fields act well inside the bulk region. However, the accumulation of vacancies near the transition regions $L-B$ and $R-B$ lead to significant field in the first few links that enter the bulk.¹¹ This feature can be clearly seen in the insets of each panel of Fig. 3. The continuity and penetration of the field E across these internal interfaces allows for migration of vacancies to and from the bulk reservoir.

We shall concentrate in the vacancy profiles along the R interface, but a similar analysis could be done for the left interface. In the respective insets of Fig. 3, we plot the vacancy concentration profiles [normalized to the constant initial value $\delta_i(0)$] along the R interface (sites $i=90$ to 100).

Below we shall analyze how vacancies and electric field profiles evolve close to the L(H) to H(L) HSL transition.

In panels (1) and (2) of Fig. 3 we compare the vacancies and electric field profiles for values of V close to the threshold $V_{\text{th}_L} \sim 715$ and ~ 510 (dot no. 1 and 2, respectively, in Fig. 2) for the L to H transitions. We observe that at the respective threshold voltages, the vacancies density profiles of the relevant R interfacial region δ_i saturate in both cases to a constant value. This is the state reached before vacancies start to migrate out of the resistive interface into the much less resistive bulk. Notice that the constant value is higher in (2) than in (1), corresponding to the higher resistance value of the L state in the minor loop respect to the major one.

Comparing the local electric field at the R interface, we find that a similar value $E_{\text{th}} \sim 22-27$ a.u. is attained at both L to H transitions. In addition we have also checked that the same values of E_{th} are obtained for other minor HSL at the respective L to H transitions. Taking into account that in our simulations we have taken $V_0=16$ as the activation energy for diffusion, this value of E_{th} provides a significant migration of vacancies into the R interface in order to produce the L to H transition in the different HSL.

Note in addition that, for the different values of applied V 's, the local electric field at the R interface exhibits impor-

stant relative variations in comparison to the left interface. This shows that the switching process occurs rather independently at each interface and that the switching occurs fast when the threshold level is reached.

Although at both threshold voltages the local electric fields at the *R* interface have rather similar values, at the left interface, *E* in panel (1) almost duplicates the values in panel (2). This accounts for a higher value of the threshold voltage in panel (1) as compared to panel (2).

Next, we focus on the H to L transition. Vacancy and electric field profiles for the states labeled by dot nos. 3 and 4 in Fig. 2 are depicted, respectively, in panels (3) and (4) of Fig. 3, for three values of *V* close to the threshold voltage $V_{th} \sim -290$ for the H to L transition in both HSL. Electric field profiles look qualitatively similar for all *V*'s investigated. The large (and negative) values of *E* along the *R* interface are a signature of the H resistance state. In addition due to the similar electric field profiles along the whole sample the same threshold value ($V_{th} \sim -290$) is obtained for both H to L transition in panels (3) and (4), in remarkable agreement with the experimental data.

Vacancy profiles shown in the insets of panels (3) and (4) of Fig. 3 are also qualitatively similar, although the profile in (3) exhibits a higher and broader distribution than in (4), consistent with a higher resistance value.

Note that the vacancy profiles for both L to H transitions [panels (1) and (2)] are quite smooth, while those for the H to L transitions [panels (3) and (4)] are sharper and non-monotonic. Thus the H resistance state in each HSL has associated a rather complex vacancy distribution as a consequence of the enhanced internal electric field at the interface.

Upon cycling periodically, a small concentration of vacancies that migrate from the interfaces toward the bulk remain confined at the bulk due to relatively small electric fields acting at the bulk. Once there, they no longer contribute to interfacial switching. This explains the small offset in the resistance values obtained, experimentally, and in the simulations, in the HSL after each cycle is completed (see Figs. 1 and 2). This effect is possibly responsible for the long time degradation of the switching on/off ratio. A systematic study of this feature is therefore important and will be the focus of future work.

Recently, Das *et al.*²¹ studied the threshold stimulus dependence for switching in manganite thin films with Ag contacts by injecting pulses of opposite polarity. They obtain a sample to sample variation, and they emphasize the sigmoid-like (universal) character of the dependence of the RS behavior with the applied stimulus.²¹ In addition, our results suggest that the choice of the initial state, i.e., the resistance value within the H to L transition branch of the major loop, is a key parameter in order to determine both, threshold stimulus V_{th} value, and the resistive on/off ratio. We have also demonstrated a full control of these features as we were always able to restore back the system from any minor loop to the major one.

V. FINAL REMARKS

Multilevel resistance states in pulsed Ag-manganite contacts have been directly related to different oxygen vacancy

profiles and local electric fields at the interface. The strong dependence of the threshold stimulus V_{th} on the initial state is a signature of the role played by detrapping or electric field enhanced migration of oxygen vacancies in the underlying RS mechanism.

As a summary, we list main findings of this work as follows:

- Stable multilevel states exhibiting RS are obtained and controlled experimentally following a loop pulsing procedure.
- A remarkable qualitative agreement between experimental and simulated data has been obtained, providing further validation to the model introduced in Ref. 11.
- Control of RS switching characteristics such as on/off ratio and coercivity were demonstrated.

Our results suggest that different initial vacancy configurations could be tailored by the application of other voltage protocols than the one used here for the major loop. Thus one may conceive that an optimal low threshold stimulus for a given desired on/off switching ratio could be obtained. Moreover, the model validation shown here opens the way for a rapid testing of other initial vacancy configurations, suggesting alternative electroforminglike procedures. We believe that our work demonstrates the usefulness of theoretical modeling of the RS phenomena as a valuable aid to provide guidance in the analysis of the experimental results and, eventually, for the design and optimization of memory devices.

ACKNOWLEDGMENTS

Support from CONICET (Grant Nos. PIP 5254/05 and PIP 112-200801-00047) and ANCTP (Grant Nos. PICT 483/06 and PICT 837/07) is gratefully acknowledged. We thank R. Weht for his contribution in the early stage of this work. M.J.S., P.L., and M.J.R. are members of CONICET.

¹R. Waser and M. Aono, *Nature Mater.* **6**, 833 (2007).

²A. Sawa, *Mater. Today* **11**, 28 (2008).

³R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **21**, 2632 (2009).

⁴A. Beck, J. G. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 139 (2000).

⁵L. G. Back, M. S. Lee, S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, D.-S. Suh, J. C. Park, S. O. Park, H. S. Kim, I. K. Yoo, U.-I. Chung, and J. T. Moon, *IEDM, Tech. Dig.* **2004**, 587.

⁶S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2749 (2000).

⁷Y. Watanabe, J. G. Bednorz, A. Dietrich, C. Gerber, D. Widmer, A. Beck, and S. F. Wind, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3738 (2001).

⁸B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke, *J. Appl. Phys.* **98**, 033715 (2005).

⁹M. J. Rozenberg, I. H. Inoue, and M. J. Sánchez, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 178302 (2004).

¹⁰M. J. Rozenberg, I. H. Inoue, and M. J. Sánchez, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 033510 (2006).

¹¹M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, E. Gomez-Marlasca, and P. Levy, *Phys. Rev. B* **81**, 115101 (2010).

¹²D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, *Phys. Rev. B* **79**, 195317 (2009).

¹³Y. B. Nian, J. Sroozier, N. J. Wu, X. Chen, and A. Ignatiev, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146403 (2007).

¹⁴N. A. Tulina, *Phys. Usp.* **50**, 1171 (2007).

¹⁵S. C. Chae, J. S. Lee, S. Kim, S. B. Lee, S. H. Chang, C. Liu, B. Kahng,

- H. Shin, D.-W. Kim, C. U. Jung, S. Seo, M.-J. Lee, and T. W. Noh, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **20**, 1154 (2008).
- ¹⁶B. Strukov, G. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nature* **80**, 453 (2008).
- ¹⁷J. O. Chua, *IEEE Trans. Circuit Theory* **18**, 507 (1971).
- ¹⁸K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, *Nature Mater.* **5**, 312 (2006).
- ¹⁹D.-J. Seong, M. Jo, D. Lee, and H. Hwang, *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, H168 (2007).
- ²⁰E. Gomez-Marlasca and P. Levy, *J. Phys.: Conf. Ser.* **167**, 012036 (2009).
- ²¹M. Quintero, P. Levy, A. G. Leyva, and M. J. Rozenberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116601 (2007).
- ²²T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, H. Akoh, Y. Kawazoe, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012107 (2005).
- ²³A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4073 (2004).
- ²⁴X. Chen, N. J. Wu, J. Strozier, and A. Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 233506 (2005).
- ²⁵A. Ignatiev, N. J. Wu, X. Chen, Y. B. Nian, C. Papagianni, S. Q. Liu, and J. Strozier, *Phase Transitions* **81**, 791 (2008).
- ²⁶In the numerical simulations the calculated values of resistance at each simulation time step corresponds to the experimental resistance that is measured with the small bias current.
- ²⁷N. Das, S. Tsui, Y. Y. Xue, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **80**, 115411 (2009).

Understanding electroforming in bipolar resistive switching oxides

F. Gomez-Marlasca,¹ N. Ghenzi,¹ M. J. Rozenberg,^{2,a} and P. Levy¹

¹Grupo Materia Condensada, GIA and INN, GAIANN, CAC, CNEA, Gral Paz 1499 San Martín,

Pcia. Buenos Aires 1650, Argentina

²Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, Orsay 91405, France and Departamento de

Física, FCEN, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Buenos Aires 1428, Argentina

(Received 17 September 2010; accepted 19 December 2010; published online xx xx xxxx)

We study electroforming on the resistive switching (RS) behavior of silver-manganite interfaces. Using the technique of hysteresis switching loops we define an electroforming procedure that enables us to study its influence on the RS behavior in a systematic manner. We show that two similar electroforming procedures may lead to either RS or no RS at all. We explain the observed behavior by associating the forming procedure and the memory switching operation to major and minor hysteresis loops, respectively. With the obtained insight we propose a simple and nearly optimal electroforming procedure. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3537957]

Nonvolatile memory concepts are presently based on resistance change rather than in charge storage.¹ Among several candidate technologies, electric-pulse induced resistance switching (RS) was shown to produce useful retention time capability for massive applications as resistive random access memory (RRAM).² Intense research is being devoted to the study of transition metal oxides (TMOs) contacted through metal electrodes^{3–7} due to demonstrated switching speed and scalability.

For actual RRAM devices, an initial “electroforming” (EF) procedure is usually invoked previous to the actually reported RS behavior. In highly insulating nonpolar binary oxide based RRAM devices, EF consists of the application of strong voltage stress, driving the device close to the dielectric breakdown. Recent work on TiO₂ studied the dependence of the EF on a variety of external parameters.^{8–11} Importantly, unless EF is performed on these insulating oxides, they would not show any RS effect. On the other hand, the RRAM devices based on conducting TMO with perovskite structure are “born switchers,” they may exhibit hysteretic effects even without an initial forming. Unfortunately, non-EF devices generally would not show reproducible I-V characteristics. Thus, also in these materials, an initial EF step is often invoked previous to a RS measurement. The details of the forming procedure are almost never described, rendering the EF a rather “mysterious,” if not “taboo,” subject in the field. A proper understanding on the EF is a key for reliable implementation of RRAM devices. The goal of this letter is to address this issue, namely, by studying the RS behavior that results from a systematic EF protocol.

We adopt for this study the hysteresis switching loop (HSL) methodology,¹ a protocol that consists of a succession of electric pulses of varying amplitudes that follow the sequence $-J_{\text{MAX}} \rightarrow 0 \rightarrow +J_{\text{MAX}} \rightarrow 0 \rightarrow -J_{\text{MAX}}$. The remnant resistance state right after each pulse is read out with a small bias current J_{BIAS} to obtain the HSL curve. We thus define a procedure consisting of two HSLs: one associated to the EF process and the other to the resulting RS. The two HSLs differ in their maximal intensities, with $J_{\text{MAX}}^{\text{EF}} > J_{\text{MAX}}^{\text{RS}}$. The definition of the EF loop in terms of a HSL allows us to

systematize the EF procedure. The maximal intensity of the EF pulsing was chosen to be strong enough so as to “erase” all past pulsing history. We verified that the RS behavior obtained after the application of a given EF sequence always provided the same results, and that they were reproducible on the same sample. This fact validates the definition of the strong HSL as a systematic EF protocol, even if it is applied to a nonpristine sample. We tested over 20 samples always obtaining consistent results. The EF procedure is initiated by performing a set of three successive HSLs with a maximal current density $J_{\text{MAX}}^{\text{EF}}$. Then, the pulsing is stopped at a certain point through the loop. The stopping position defines the specific EF procedure implemented. With this methodology, the RS behavior only depends on the stopping position and not on any past sample history. Using this protocol, we shall show that two seemingly similar forming procedures may surprisingly lead to either RS or no RS at all on the same memory device.

Similarly to previous studies, millimeter sized silver electrodes were hand painted on top of a bulk polycrystalline sample of $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$.^{12,11} The present results qualitatively do not depend on the contact separation (a few millimeters) since the interfacial resistance is much higher than the bulk one. Square pulses of 10 ms were injected at room temperature using a Keithley 2400 source-meter in current control mode (I_{PULSE}). The remnant response, i.e., the nonvolatile behavior after each pulse, was obtained by applying a small bias current density (J_{BIAS}) not affecting the resistance of the interface. Pulse and bias stimuli are injected through terminals A and D, while voltage is simultaneously measured at AB and CD contact pairs (Fig. 1). The current density J_{PULSE} ($J_{\text{PULSE}} = I_{\text{PULSE}}/a$, where a is the area of the electrode) is injected during an electric pulse. We label the interface remnant voltages as $V_{\text{AB}}^{\text{rem}}$ and $V_{\text{CD}}^{\text{rem}}$ and their respective nonvolatile resistance as $R_{\text{AB}}^{\text{rem}} = V_{\text{AB}}^{\text{rem}}/I_{\text{BIAS}}$ and $R_{\text{CD}}^{\text{rem}} = V_{\text{CD}}^{\text{rem}}/I_{\text{BIAS}}$.

A controlled EF procedure is defined as a set of three successive strong HSLs, pulsing between $\pm J_{\text{MAX}}^{\text{EF}}$ values. Starting with negative pulses of $-J_{\text{MAX}}^{\text{EF}} = -55 \text{ A/cm}^2$, their strength was linearly increased in small steps up to $+J_{\text{MAX}}^{\text{EF}}$ and then decreased back to $-J_{\text{MAX}}^{\text{EF}}$. The remnant resistance data for contact D are shown with filled symbols in Fig. 1. 97

^aElectronic mail: rozenberg@lps.u-psud.fr.

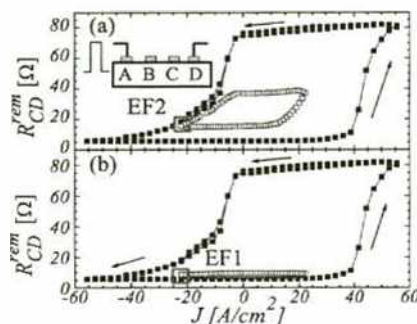


FIG. 1. (Color online) Electrical response at electrode D: remnant resistance ($R_{CD}^{rem} = V_{AB}^{rem}/I_{MAX}$) as a function of J_{HSL} . Filled symbols indicate the EF loop, and open symbols indicate the HSL (minor loop). The HSL (a) starting at EF2 and (b) starting at EF1. Starting points are indicated by large open squares. Inset: schematic multiterminal contact configuration—pulses and bias are injected through A and D contacts.

Those were measured with a small current ($J_{BIAS} = 0.055 \text{ A/cm}^2$) applied 10 s after each J_{EF}^{EP} pulse. The remnant resistance for contact D exhibits a large hysteresis with concomitant low and high resistive states. This is fully consistent with previously reported data in manganite systems.^{6,13} We also note that the behavior during the three forming loops was essentially the same (for clarity data are shown for just a single loop). Contact A has qualitatively similar behavior, and its data—which were acquired simultaneously with those of contact D—are shown in Fig. 2.

To systematically investigate the effect of electroforming, we measured the resistive switching behavior of the system that results from stopping the EF at different points through the cycle. We study the RS by means of a HSL, performed with a significantly smaller intensity than the one used for the EF procedure. We adopt a maximal current density of $J_{MAX}^{RS} = 22 \text{ A/cm}^2$, and all the resistive switching HSLs are initiated with the value $-J_{MAX}^{RS}$. We chose four qualitatively different stopping points of the EF cycle, which define four different EF procedures and are the initial states

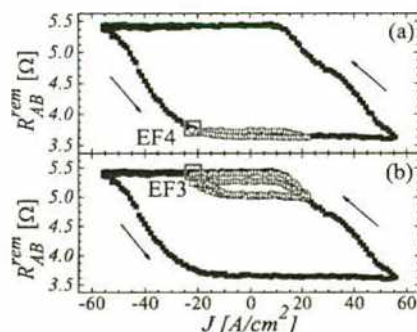


FIG. 2. (Color online) Electrical response at electrode A: remnant resistance ($R_{AB}^{rem} = V_{AB}^{rem}/I_{MAX}$) as a function of J_{HSL} . Filled symbols indicate the EF loop, and open symbols indicate the HSL (minor loop). The HSL (a) starting at EF4 and (b) starting at EF3. Starting points are indicated by large open squares. Data in corresponding panels of both figures were measured simultaneously.

for the RS experiments. These are indicated as EF1, EF2, EF3, and EF4 in Figs. 1 and 2. From the measured remnant resistance data of the EF loops, we see that EF1 corresponds to a low resistance state of the interface, EF3 to a high resistance state, and EF2 and EF4 to intermediate resistance states lying within steep resistive-change regions.

The results of the first procedure EF1 are shown in Fig. 1(b). Strikingly, they show that no RS effect is observed. In contrast, for procedure EF2 [Fig. 1(a)], there is a strong RS with well-differentiated low and high RS states. Interestingly, the third procedure EF3 [Fig. 2(b)] exhibits an intermediate situation with an initial high resistance value similar to the EF one, which does not switch within the sweep interval -22 to $+10 \text{ A/cm}^2$. Upon higher positive pulsing, eventually, the interface begins to show a stable HSL with a clear RS effect. In all cases, after performing several HSLs, a major EF three-loop procedure fully resets the system in a reproducible way.

Our main observation is that, depending on the EF protocol, qualitatively different RS behavior may be obtained. Similarly to the familiar magnetic systems, major and minor loops can be obtained in the RS behavior and can be well described by a theoretical model that takes into account the motion of oxygen vacancies.¹⁴ In magnetic systems,¹⁵ the behavior of a minor hysteresis loop evidently depends on the place where it is performed within a major loop. Thus, we extend the analogy here to rationalize our results and think of the EF and RS as major and minor hysteresis switching loops, respectively. In fact, we observed in the results from the electroforming procedure EF1 [Fig. 1(b)] that, although the interface was strongly poled with solely negative V, there was no ensuing RS response. The interface was first poled to saturation with a negative current density up to $-J_{MAX}^{RS}$, and then it was decreased with the same polarity. The data reveal that the absence of RS is caused by the stress (i.e., $J_{MAX}^{RS} = 22 \text{ A/cm}^2$) beneath the threshold value ($\sim 30 \text{ A/cm}^2$) measured in the EF major loop. The RS of procedure EF3 [shown in Fig. 2(b)] is also consistent with the previous observation. After poling the system to saturation, a small RS nevertheless appears when the strength of the RS stimulus is now sufficient to drive the interface beyond the threshold value of $\sim +12 \text{ A/cm}^2$.

The key difference between the results from procedures EF1 and EF3 is that in the former the EF brought the interface to saturation of its low resistance state R_{LO} , while in the latter EF brought it to its high resistance state R_{HI} . As previous results from model calculations of conducting bipolar memories showed,^{14,16} the R_{LO} state corresponds to a few oxygen vacancies at the interface region, while plenty are present in the R_{HI} state. Vacancies are microscopically associated to broken conductive chains of TM-O-TM producing a resistance increase. Therefore, for the same given current density stress, the electric field that develops at the interface is larger in the R_{HI} state with respect to the R_{LO} one by a ratio of $J^*R_{HI}/J^*R_{LO} = R_{HI}/R_{LO}$. This explains why the RS threshold value is higher in the LO to HI transition than the one in the HI to LO transition.

This discussion seems to imply that a preferable EF procedure would be to pole the interface with a negative potential, to induce there a large concentration of oxygen vacancies and set the system in the R_{HI} state, and so to produce larger electric fields. However, as our results demonstrate,

this choice is not optimal. Interestingly, the results of the electroforming procedure EF2 show that the largest RS behavior is not obtained by saturating the interface with oxygen vacancies, but rather at an intermediate state. The initial state (EF2) for this RS loop was chosen within the fast transition from R_{HI} to R_{LO} . The reason for the observed large RS response is that within the transition regime the vacancies are more prone to diffuse by the action of the applied electric field. In saturated states, in contrast, the vacancies have all found "deep" trapping sites, which are, in fact, the origin of the nonzero threshold values.¹⁶

The behavior revealed by our study clearly identifies the optimal electroforming procedure. One should not simply pole the system to saturation. Instead, one should first pole it to saturation, then invert the polarity, and increase the electric stress until the fast change in the interface resistance is observed. More specifically, the following prescription for an optimal procedure may be defined: the interface is initially poled to saturation with a given polarity and the interface resistance is recorded, then the polarity is inverted and the system is again brought to saturation, and the new resistance state is recorded. Then, the polarity is again inverted and the stress is increased by successive steps until an intermediate value of the resistance, say the average $(R_{HI} + R_{LO})/2$, is attained. Note that in our current experimental setup there are two rather symmetric interfaces that were measured independently and allowed our systematic study. However, the simplest practical setup to adopt is a strongly asymmetric two-terminal one, with one highly resistive interface that dominates the total RS response.¹⁴ This may be obtained with electrodes of different metals, one Ohmic and the other more resistive, of Schottky type.

In conclusion, we implemented a procedure to study the effect of electroforming in TMO memory devices. We rationalized the behavior in terms of a major and a minor loop for the EF and the RS responses, respectively. This allowed us to understand the seemingly paradoxical result where strong same-polarity electroforming stress does not lead to optimal RS response, and may even lead to no response at all. Our

systematic study identified the fast transitions between saturated states as the situations where optimal RS may be obtained. Our work is a contribution to the understanding of the seldom addressed and ill-understood issue of electroforming in conducting TMO. With our gained insight we proposed a simple practical procedure for nearly optimal electroforming of bipolar oxide memory devices.

We acknowledge A. Sawa, M. J. Sánchez, C. Acha, and R. Waser for insightful comments, and support from PIP-0047, CONICET-DuPont "MeMOSAT," and the ANR.

- ¹R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
- ²A. Sawa, *Mater. Today* **11**, 28 (2008).
- ³J. R. Jameson, Y. Fukuzumi, Z. Wang, P. Griffin, K. Tsunoda, G. L. Meijer, and Y. Nishi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 112101 (2007).
- ⁴S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, S. K. Choi, D.-S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. Byun, I. Hwang, S. H. Kim, and B. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 093509 (2005).
- ⁵J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 429 (2008).
- ⁶Y. B. Nian, J. Szozier, N. Wu, X. Chen, and A. Ignatiev, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146403 (2007).
- ⁷S. L. Li, J. L. Gang, J. Li, H. F. Chu, and D. N. Zheng, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 185409 (2008).
- ⁸C. Naueheim, C. Kuegeler, A. Ruediger, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 122902 (2010).
- ⁹J. Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, C. N. Lau, and K. Stanley Williams, *Nanotechnology* **20**, 215201 (2009).
- ¹⁰D. S. Jeong, H. Schroeder, U. Breuer, and R. Waser, *J. Appl. Phys.* **104**, 123716 (2008).
- ¹¹K. M. Kim, G. H. Kim, S. J. Song, J. Y. Seok, M. H. Lee, J. Yoon, and C. S. Hwang, *Nanotechnology* **21**, 305203 (2010).
- ¹²M. Quintero, P. Levy, G. Leyva, and M. Rozenberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116601 (2007).
- ¹³F. Gómez-Marlasca and P. Levy, *J. Phys.: Conf. Ser.* **167**, 012036 (2009).
- ¹⁴M. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. G. Marlasca, and P. Levy, *Phys. Rev. B* **81**, 115101 (2010).
- ¹⁵*Hysteresis in Magnetism*, edited by G. Bertoldi (Academic, New York, 1998).
- ¹⁶N. Ghezi, M. J. Sánchez, F. G. Marlasca, P. Levy, and M. Rozenberg, *J. Appl. Phys.* **107**, 093719 (2010).

Asymmetric pulsing for reliable operation of titanium/manganite memristors

F. Gomez-Marlasca,¹ N. Ghenzi,¹ P. Stollari,^{1,2,a)} M. J. Sánchez,³ M. J. Rozenberg,^{4,5} G. Leyva,¹ and P. Levy¹

¹GIA, CAC-CNEA, Av. Gral Paz 1499, 1650 San Martín, Argentina

²ECYT, Universidad Nacional de San Martín, Campus Miguelete, Martín de Irigoyen 3100, 1650 San Martín, Argentina

³Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, CNEA, 8400 San Carlos de Bariloche, Argentina

⁴Laboratoire de Physique des Solides, UMR8502, Université Paris-Sud, Orsay 91405, France

⁵DF, FCEN, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria Pabellón I, 1428 CABA, Argentina

(Received 28 December 2010; accepted 19 February 2011; published online 22 March 2011)

We present a pulsing protocol that significantly increases the endurance of a titanium-manganite interface used as a binary memory cell. The core of this protocol is an algorithm that searches for the proper values for the set and reset pulses, canceling the drift in the resistance values. A set of experiments show the drift-free operation for more than 10^5 switching cycles, as well as the detrimental effect by changing the amplitude of pulses indicated by the protocol. We reproduced the results with a numerical model, which provides information on the dynamics of the oxygen vacancies during the switching cycles. © 2011 American Institute of Physics.

[doi:10.1063/1.3565431]

Metal–transition metal oxide interfaces exhibiting resistive switching (RS) are prominent candidates for nonvolatile memory applications. Despite many appealing features like retentivity, capability of downscaling, integration in complementary metal-oxide semiconductor (CMOS) architectures and speed, one of the main drawbacks of these systems is the poor endurance.^{1,2}

It is nowadays accepted that the redistribution of oxygen vacancies near the metal oxide interface determine the main features of the bipolar RS response.^{1,3–6} A recent model⁷ that succeeded in reproducing experimental findings⁸ indicates that the migration of oxygen vacancies due to the local electric fields built up in a nanoscale vicinity of the metal oxide interface is at the origin of the most significant resistive changes. Each microscopic region of the sample has a resistivity that is a function of the local oxygen vacancy concentration. When an electrical pulse (i.e., set) is applied to the device, electric fields proportional to the local resistivity and to the current density develop. If these fields are strong enough, the oxygen ions will move, changing the vacancies profile along the interface, and hence the total resistance of the device.

After this redistribution of vacancies, a pulse with the opposite polarity (i.e., reset) might not reproduce the initial profile of electric fields preventing the device to return to the original resistance value after the completion of the pulsing cycle. The repetition of this process will produce a drift of the switching resistance levels (ON/OFF ratio) which eventually fully degrades the memory performance. The strategies reported in literature to overcome this problem are mainly based on the design of the device and the selection of materials.^{1,9–12}

In this work we present a pulsing protocol that allows to obtain more than 10^5 RS switching cycles in manganite-based devices, significantly improving their endurance. We

compare the results with numerical simulations.

We have made RS devices of polycrystalline manganite $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LPCMO) with Ti contacts.⁸ The devices (Fig. 1), were fabricated on a LPCMO sintered bulk 1 mm thick with a diameter of 13 mm. The 300 nm thick, 1.5 mm diameter pads were sputtered through a shadow mask. The nearest distance between pads is ~ 2 mm. The electrical characterization was performed with one of the Source Measurement Units (SMU) of a Keithley 2602.¹⁴ The SMU applies the writing (1 ms) and reading (200 ms) pulses through the A and C pads, and measure the voltage drop between the A and B contacts. In this configuration the resistance of both A and C metal-oxide interfaces change but only the resistance of the A interface is measured.

We define two resistance levels corresponding to two logic levels required to use the RS devices as a binary memory element (Fig. 1). We define a high level (H) that has to be greater than $R_{H, \text{min}}$ and a low level (L) that always has

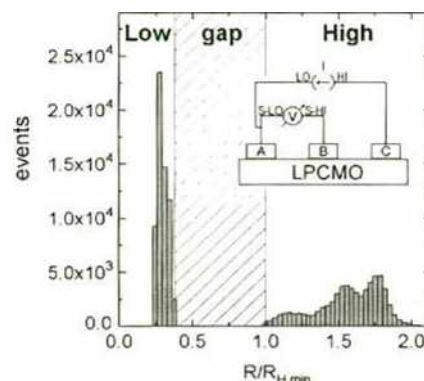


FIG. 1. Histogram of the resistance values in a typical experiment with the definition of the H and L levels. The inset shows the experimental setup.

^{a)}Electronic mail: pstollari@unsam.edu.ar.

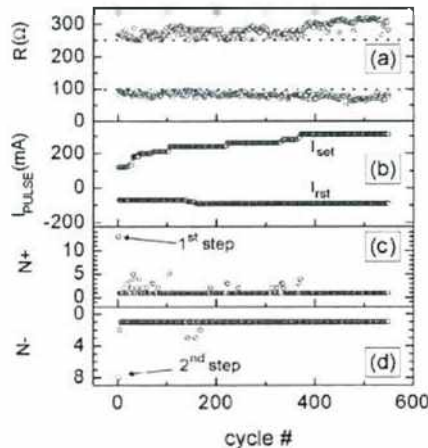


FIG. 2. Initial stage of a typical experiment. The threshold levels were set to $R_{H,max}=254\ \Omega$ and $R_{L,max}=R_{H,max}/0.39=100\ \Omega$, values compatible with the resistance switching capabilities of the device (a). The switching protocol starts with the sample in low resistance level. In the first step, it looks for proper pulse amplitude to set the device, requiring in this case $N_+=14$ positive pulses of increasing amplitude to overcome the $R_{H,max}$ level (c). The amplitude of the 14th pulse was $+110\ \text{mA}$ (b). In the second step, $N_-=8$ negative pulses of increasing amplitude have been needed to reset the device (d), and so on. After ~ 400 cycles the correction to the pulsing amplitudes ceases, reaching a ratio $I_{SET}/I_{RST}=310\ \text{mA}/-90\ \text{mA}$.

a resistance lower than $R_{L,max}=0.39 \cdot R_{H,min}$. Both values are scaled depending on the device switching range. The factor 0.39 mimics the levels of the low-voltage CMOS-logic product family.¹³ Defining the levels in this way introduces a gap in the resistance values. Successful RS operations are defined as those overcoming this gap.

During the experiments, the generator uses three types of current pulses: the read pulse that is used to sense the resistance of the interface, the set pulse that switches from the level L (low resistance) to the level H (high resistance), and the reset pulses that switches from H to L. The read pulse with $I_{RD}=50\ \mu\text{A}$ is low enough to ensure that no displacement of vacancies occurs.

We implement an algorithm that looks for the proper values (for successful RS) for the set and reset current pulses, I_{SET} and I_{RST} , with the general criteria of keeping a low number of pulses and the lowest possible amplitude.¹⁴ The algorithm tries to set the logic state by applying a single current pulse I'_{SET} . If it fails (i.e., it does not overcome the resistance gap), a second identical pulse is applied in order to set the state. If this second attempt fails, the value of I'_{SET} is increased and the algorithm continues applying pulses with increasing value until it eventually succeeds. The current is increased in steps. The values of these steps is fixed through all the experiment and is set to a few percent of the expected switching current, typically 5%–10%. The device is considered defective if after increasing the current value 50 times, the resistance level does not change. If five consecutive set procedures require these second chances then I'_{SET} will be increased anyway. An analogous criteria is applied for the reset procedure. Eventually the algorithm finds two independent values for I_{SET} and I_{RST} required for stable operation.

Figure 2 shows the initial stage of a typical experiment.

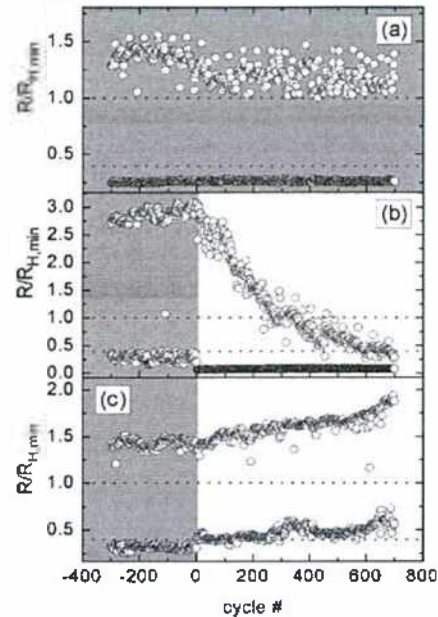


FIG. 3. Effect of changing the I_{SET}/I_{RST} ratio when the device is in stable operation. Shaded in gray, the region where program operates. The horizontal dotted lines indicate $R_{L,max}$ and $R_{H,max}$ values. (a) Figure for reference, no change in the I_{SET}/I_{RST} ratio. (b) The initial $I_{SET}/I_{RST}=110/-20$ changed to $110/-90$ at cycle #0. (c) I_{SET}/I_{RST} changed from $310/-90$ to $310/-60$.

Statistically, the correction to the amplitude of the pulses ceases within the first 3000 cycles, reaching a ratio $|I_{SET}/I_{RST}|=2.6 \pm 1.2$. Even if after these first corrections the amplitude of the pulses require no further corrections, once every 5400 ± 300 switching attempts it is necessary to apply a second pulse in order to properly switch the device. The histogram presented in Fig. 1 depicts the typical distribution of the resistance values when switching the device with the proposed protocol during 120 000 cycles. Notice that the present protocol produces no events in the gap.

To test the robustness of the above described asymmetric pulsing protocol we performed a series of experiments to show the effect of deliberately changing the attained ratio I_{SET}/I_{RST} (Fig. 3). The devices in these experiments correspond to different location of the contacts on the same sample of LPCMO. At the beginning of this set of tests, they were switched a minimum of 3000 cycles (only the last 300 are shown) in order to achieve the proper I_{SET}/I_{RST} , depending on the selected contacts. As a reference, Fig. 3(a) shows a device that has remained in operation under the same conditions 700 cycles more. In the device of Fig. 3(b), we stopped the operation of the algorithm and increased the amplitude of I_{RST} at the cycle #0. This reduction in the I_{SET}/I_{RST} ratio, results in an evident drift of the resistance values and the H resistance value level eventually falls inside the gap, i.e., the device no longer switches between the pre-defined levels. For Fig. 3(c) the $|I_{SET}/I_{RST}|$ ratio was increased by a factor 1.5, producing the complementary drift effect.

We successfully reproduced the experimental results employing the model introduced in Ref. 7. In this model the

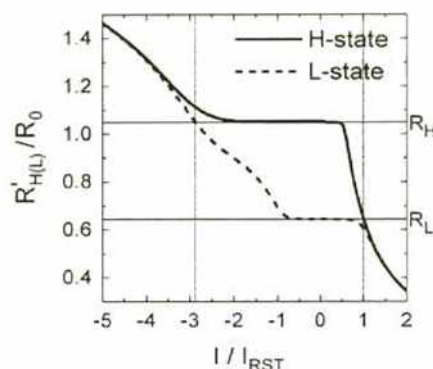


FIG. 4. Model simulation of the achieved resistance for stable operation. The pulse amplitude required to change the vacancy distribution of the L state to the vacancy distribution of the H state is $I_{\text{SET}} = -2.9 I_{\text{RST}}$. The resistance values are normalized to the resistance of a sample with the same number of vacancies uniformly distributed, R_0 .

active region for conduction is a one dimensional resistive network, in which each site corresponds to a (nanoscale) domain, having a local resistivity proportional to the local density of oxygen vacancies, δ_i .¹⁴ The dynamic for the vacancies is governed by the equation

$$p_{i,i+1} = \delta_i(1 - \delta_{i+1})\exp(-V_0 + \Delta V_i),$$

that specifies the probability for transfer of vacancies between two neighboring sites. V_0 is a dimensionless constant related to the activation energy for vacancies diffusion and ΔV_i is the local potential drop $\Delta V_i(t) = V_{i+1}(t) - V_i(t)$ due to the applied electric pulse. For the present analysis we consider one interface (I) in contact with the bulk (B) of the sample. The local resistivity at site i is given by

$$\rho_i = \frac{A_B}{A_i} \left[A_B + \frac{A_I - A_B}{1 + \exp\left(\frac{i - N_I}{w}\right)} \right],$$

where A_B and A_I relate vacancy concentration and resistivity in the B and I regions, respectively ($A_B \ll A_I$), and N_I and w define the length and the width of the interface. First, we simulated the application of triangular sweeps to a flat distribution of vacancies, obtaining hysteresis switching loops similar to those presented in Ref. 8. This step emulated the forming process and provided information on the resistance switching range of the simulated sample. Then, we simulated the proposed pulsing protocol.

The simulation eventually arrived to a stable operation, applying asymmetrical pulses as in the experiments. For the actual parameters of the simulation we obtained a ratio $|I_{\text{SET}}/I_{\text{RST}}| = 2.9$ that smoothly depends on w . In stable operation both L and H states correspond to two well defined profiles of vacancies, $\bar{\delta}_H$ and $\bar{\delta}_L$. The electrical pulses produce a redistribution of vacancies $\bar{\delta}_{H(L)} \rightarrow \bar{\delta}_{H(L)}(I_{\text{pulse}})$, and a subsequent change in the total resistance of the device $R_{H(L)}(\bar{\delta}_{H(L)}) \rightarrow R'_{H(L)}(I_{\text{pulse}}, \bar{\delta}_{H(L)})$. Figure 4 presents the calculated $R'_{H(L)}(I_{\text{pulse}}, \bar{\delta}_{H(L)})$, obtained by

simulating the application of pulses of different intensity to $\bar{\delta}_H$ and $\bar{\delta}_L$. The stable operation is the convergence of I_{SET} and I_{RST} to values where $\bar{\delta}_L = \bar{\delta}_H$ and $\bar{\delta}_H = \bar{\delta}_L$. This condition is presented in Fig. 4: R'_H equals R_L when the amplitude of the pulses is I_{RST} and $R'_L = R_H$ for pulses of amplitude $I_{\text{SET}} = -2.9 I_{\text{RST}}$. The lack of symmetry explains the need of non-symmetric pulses to obtain a stable operation. The drift of the resistance upon symmetric pulsing is due to the gradual injection of vacancies deeply into the bulk where they get stuck never returning to the interface region. The local electric field, $\Delta V_i \propto I_{\text{SET(RST)}}$, is much lower in the bulk region than in the interface. As a consequence, the amount of vacancies in the interface gradually decreases with the repetitive cycles, reducing in the interface resistance. In order that the vacancies that were injected into the bulk region during the former set pulse return to the interface during a subsequent reset pulse, it is necessary to apply a higher current pulse. If this second current pulse is stronger than required for a drift-free operation, then the amount of vacancies in the interface will be slowly increased in each cycle, with the subsequent increment of the interface resistance.

In conclusion, we have proposed an experimental protocol based on asymmetric pulsing, that succeeds in finding a stable and repetitive switching between H and L resistance states up to 10^5 cycles, improving the endurance of the system by canceling the drift in the resistance values. The theoretical model provides a physical explanation of the interface resistance degradation in terms of the injection of vacancies in the bulk region. The proposed protocol applied to the model simulations successfully reproduces experimental findings, validating the model hypothesis and its usefulness as a valuable aid in the analysis of experimental results.

This work was partially supported by CONICET, ANP-CyT and Fundación Balseiro. M.J.S., M.J.R., and P.L. are members of CONICET.

¹A. Sawa, *Nat. Mater.* **11**, 28 (2008).

²R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).

³D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, *Phys. Rev. B* **79**, 195317 (2009).

⁴K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, *Nature Mater.* **5**, 312 (2006).

⁵Y. B. Nian, J. Strozier, N. J. Wu, X. Chen, and A. Ignatiev, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146403 (2007).

⁶J. Joshua Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 429 (2008).

⁷M. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. G. Maríasca, and P. Levy, *Phys. Rev. B* **81**, 115101 (2010).

⁸N. Ghemzi, M. J. Sánchez, F. G. Maríasca, P. Levy, and M. Rozenberg, *J. Appl. Phys.* **107**, 093719 (2010).

⁹W. Shen, R. Dittmann, U. Breuer, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 222102 (2008).

¹⁰D. S. Shang, L. Shi, J. R. Sun, B. G. Shen, F. Zhuo, R. W. Li, and Y. G. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 072103 (2010).

¹¹R. Yang, X. M. Li, W. D. Yu, X. D. Gao, D. S. Shang, and L. D. Chen, *J. Appl. Phys.* **107**, 063703 (2010).

¹²M. K. Yang, J.-W. Park, T. K. Ko, and J.-K. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 042105 (2009).

¹³R. Kowarski and M. Magdaluyo, "Sorting through the low voltage logic maze," Application Note No 10156 (Philips Semiconductors, 2002).

¹⁴See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.3565431> for details about the algorithm, and for details on the model simulations.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physbResistive switching in Ag-TiO₂ contactsQ1 N. Ghenzi^{a,*}, P. Stoliar^{a,b}, M.C. Fuertes^c, F.G. Marlasca^a, P. Levy^a^a Gerencia de Investigación y Aplicaciones, CAC, CNEA, (1650) San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina^b Escuela de Ciencia y Tecnología, Campus Migueletes, UNSAM, Pcia. de Buenos Aires, Argentina^c Gerencia Química, CAC, CNEA, (1650) San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina

A B S T R A C T

We study the electric pulse induced resistance switching of TiO₂-Ag contacts at room temperature, exploring both unipolar and bipolar switching modes. Initially we observed unipolar response. After hundred pulsing cycles the unipolar switching response vanishes but the device can still be operated in bipolar switching regime. The underlying mechanism for resistance switching is modeled in terms of formation and rupture of filament, and movement of oxygen vacancies.

© 2012 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

A reversible and non-volatile change between two stable electric resistance states after the application of a pulsed electric stimulus (voltage or current) is observed in a variety of metal-insulator-metal (MIM) structures. Intense basic research [1,2] focuses on this electric pulse induced Resistance Switching effect as a candidate for memory devices as it allows downscaling and exhibits high retentivity time, multilevel states, reversibility, reliability, and low power consumption [3].

Resistive Switching (RS) characteristics are found both in binary and complex oxides. Unipolar resistive switching (URS) is in general found in MIM structures based on binary oxides, which is produced through a filamentary-type mechanism [4]. On the other hand, complex oxides, as manganites [5,6] and cuprates [7] exhibit bipolar type RS (BRS). In this case, electrochemical migration of oxygen ions and vacancies is regarded as the driving mechanism [4,8,9], and RS takes place through an interface-type mechanism [1].

Recently, titanium dioxide captured the attention of researchers [4,10] as it exhibits robust RS properties. After initial electroforming, the electrical conduction in TiO₂-based MIM structures is presumably controlled by spatially heterogeneous barriers, i.e. filaments, as in many other binary oxides—which have URS, i.e. polarity independent RS [2].

However, there are also reports for TiO₂ stating its bipolar switching nature [10]. Here we demonstrate the RS capabilities of an Ag/TiO₂/Si sample grown using a low cost coating technique, initially exhibiting URS for some hundreds of cycles, and an

ulterior bipolar BRS behavior. We discuss the observed features using a simple model, revealing the importance of the applied power and local electric fields.

2. Experimental

Polycrystalline TiO₂ was deposited on a Si p-type wafer (resistivity $\sim 5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) by a dip coating controlled process followed by a thermal treatment up to 400 °C [11]. Obtained films have nanocrystalline anatase based structure with a thickness of $\sim 100 \text{ nm}$ [12]. Electrical measurements on Ag/TiO₂/Si structures were obtained using a Keithley 2400 source-meter, with millimeter sized hand painted silver paste contacts. Voltage pulses of variable amplitude and 300 ms time width were injected as depicted in the inset of Fig. 1.

A 1 s delay time between pulses was used in order to minimize Joule heating effects at the contacts. All the measurements were performed at room temperature and atmospheric ambient. Stable RS response was obtained after an initial electroforming procedure [13–15].

3. Results

First we explored unipolar switching. After the forming procedure we observed a high resistance state (HR^{un}) of $\sim 4 \text{ M}\Omega$. Applying ascending positive pulses starting from 0 in steps of 0.2 V we observed a jump in the current to the compliance level when the pulses reach the set level $V_{set}^{un} = 5 \text{ V}$ (see Fig. 1). At this V_{set}^{un} the sample switches to the low resistance state (LR^{un}) of $\sim 400 \Omega$. In order to switch the sample from LRS to HRS we applied ascending pulses starting from 0 V without current compliance. In this case we observed higher currents respect to

* Corresponding author.

E-mail addresses: gghenzi@cnea.gov.ar, nghenzi@gmail.com (N. Ghenzi).

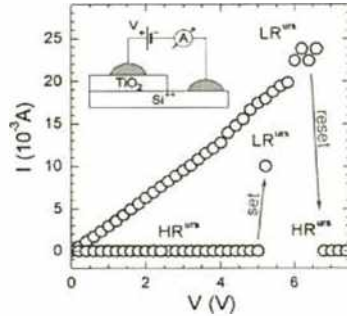


Fig. 1. Unipolar resistive switching characteristics. The set procedure, changing from HR state to LR state, is performed applying incremental pulses of voltage V until the power supply goes in compliance (10 mA). The reset procedure occurs when incremental pulses supplied a total power of 150 mW. The inset shows the experimental setup.

the HR^{un} state until the V_{reset} voltage of 6.5 V is reached, and the device switches back to the LR^{un} state. This behavior of URS in binary oxides is reported by several authors [2,15]. We were able to cycle the device only a limited number of times (~ 100 times). Initially, we obtained $V_{\text{set}} > V_{\text{reset}}$, but after several cycles, cross-overs were observed (Fig. 1). After that it becomes not possible to reset it, remaining eventually in the LR^{un} state.

Next, we analyzed the effect of further applying electric field, including both polarities. Remarkably we observe a typical bipolar switching behavior as shown in Fig. 2. We applied increasing voltage pulses ranging from 0 to 6 V, then decreasing down to -6 V and returning to 0 to complete the cycle. The compliance was kept in a level of ± 10 mA. In this regime, indicated by the superscript “brs”, the set and reset levels were $V_{\text{set}}^{\text{brs}} = -5$ V and $V_{\text{reset}}^{\text{brs}} = 4$ V. Note that the ON/OFF ratio $R_{\text{ON}}^{\text{brs}}/R_{\text{OFF}}^{\text{brs}} = 10$ is much lower than $R_{\text{ON}}^{\text{un}}/R_{\text{OFF}}^{\text{un}} = 10^4$ obtained in the URS regime.

Both unipolar and bipolar induced resistance states are non-volatile, featuring retention times exceeding 72 h at room temperature. Fig. 2(b) shows URS curves presented in Fig. 1 and the first quadrant of Fig. 2(a) in logarithmic scale, where is possible to compare the ON/OFF ratio for both regimes. When the device remains stuck in the LR^{un}, the application of the BRS protocol produces a relatively small change, between the LR^{brs} state (which is basically the same as LR^{un}) and the HR^{brs} state.

4. Discussion

When Ag is deposited on top of the highly insulating TiO₂ sample, a reaction is expected to occur at the metal-oxide interface even without externally applied electric fields [16]. A thin TiO_{2-x} conducting layer grows, because Ag has a moderate affinity for oxidation processes, i.e. some oxygen ions are expected to migrate from the TiO₂ layer to the Ag electrode producing a layer of AgO. Fig. 3(a) presents a schematic resistivity profile with a low resistivity region near the Ag/TiO₂ interface for the pristine sample with the Ag electrode. Nevertheless, we assume that the thin layer of AgO introduces a series resistance that is negligible as compared to the other contributions [17]. The low series resistance of the highly doped Si wafer is negligible as well. Upon these considerations, the total device resistance in the pristine state R_{pristine} comes from integrating:

$$R_{\text{pristine}} = \frac{1}{s} \int_0^L \rho_{\text{pristine}} dz \gg 10 \text{ G}\Omega \quad (1)$$

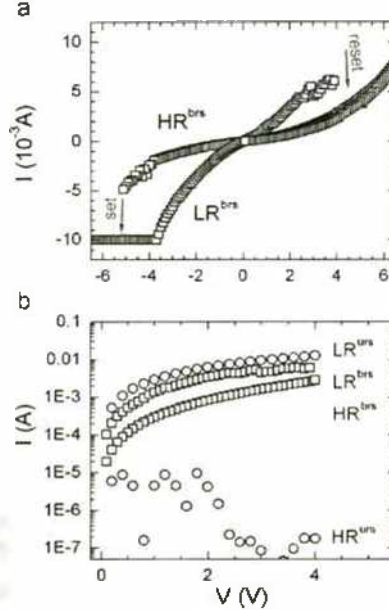


Fig. 2. Bipolar resistive switching characteristics. (a) Typical I - V response. The reset procedure occurs when the electric field is high enough to activate the movement of oxygen vacancies at the interface, which effectively increase the device resistance. Changing the polarity, the electrical field moves the vacancies in the opposite direction, setting the device at voltages about -5 V (b) Comparison of data corresponding to the first quadrants of the URS and BRS characteristics curves.

where s is the surface of the interface, L the TiO₂ layer nominal thickness, ρ_{pristine} the resistivity of the TiO_{2-x} that depends on the z -coordinate perpendicular to the interface. The thin layer of TiO_{2-x} grown naturally at the Ag/TiO₂ interface will determine subsequent transport properties.

The application of a voltage V_{forming} during the forming process generates an electric field:

$$E_{\text{forming}} = \rho_{\text{pristine}} J = \rho_{\text{pristine}} \frac{V_{\text{forming}}}{s R_{\text{pristine}}} \quad (2)$$

where J is the current density at the interface. The profile of E_{forming} is shown in Fig. 3(b). If V_{forming} is big enough, the E_{forming} will overcome the breakdown electric field E_{break} turning the highly insulating TiO₂ into bulk conductive (filaments are created). In this condition,

$$R_{\text{un}}^{\text{un}} = \frac{1}{s} \int_0^L \rho_{\text{un}}^{\text{un}} dz \approx 400 \text{ }\Omega \quad (3)$$

where $\rho_{\text{un}}^{\text{un}}$ is the film resistivity in the LR^{un} state. During the unipolar reset a portion of this filament is blown due to the applied power $P=150$ mW which is evidenced in the resistivity profile presented in Fig. 3(a). The resistance in the HR^{un} state is

$$R_{\text{hr}}^{\text{un}} = \frac{1}{s} \int_0^L \rho_{\text{hr}}^{\text{un}} dz \approx 4 \text{ M}\Omega \quad (4)$$

where $\rho_{\text{hr}}^{\text{un}}$ is the film resistivity in the HR^{un} state. During the unipolar set procedure the E_{break} is overcome in the high resistivity regions either generating new filaments or regenerating the broken ones. The device returns to a LR^{un} state and Eq. (3) holds again. We hypothesize that the limited number of URS cycles is

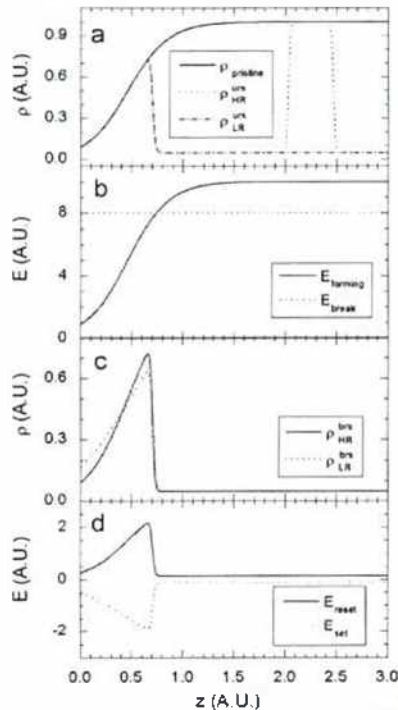


Fig. 3. Qualitative resistivity profiles for the different states of the device assuming a uni-dimensional model. The Ag electrode correspond to $z < 0$, and the TiO_2 bulk correspond to positive z values. The TiO_2/Si interface is not shown. (a) Resistivity profiles for the device after the forming procedure. Near the interface it presents a low resistivity region due to spontaneous incorporation of vacancies. When the filament forms a high conductivity path appears in the bulk, that blows in the reset step as arbitrarily drawn for $2.5 > z > 2$. (b) Presents the corresponding electric field profile of the pristine sample. E_{form} is indicated. (c) Resistivity profiles when the device switches in BRS. The change in resistance is due in small variations near the interface. (d) Corresponding electric field profiles; notice that they are always smaller than E_{break} .

due to the eventual formation of strong filaments that can not be broken with the available power.

In the BRS, when a positive pulse is applied to the sample with the conductive filaments, an electrical field (Fig. 3(d)) appears near the Ag/ TiO_2 interface that moves mobile oxygen vacancies $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ away from it. A negative pulse has the complementary effect. The qualitative profiles of the resistivity for the BRS are presented in Fig. 3(c). The back and forth redistribution of vacancies produce a relative small modulation in the resistivity. In this picture, the local electric field appearing at the vicinity of the Ag/ TiO_2 junction, which is much more intense than the one acting on the conducting filaments within the TiO_2 film, is the cause of the $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ migration [2]. Then, what occurs in the small domain could be regarded as a naive stoichiometry control due to the local oxidation/reduction. More detailed and systematic studies are necessary to unravel the exact nature of vacancy drift in this system.

The resistance values for all the states, associated with different profiles of resistivity described above, can be sorted as

$$R_{\text{BRS}}^{\text{pr}} \approx R_{\text{BRS}}^{\text{set}} \approx 400 \, \Omega < R_{\text{BRS}}^{\text{BRS}} \approx 4 \, \text{k}\Omega \ll R_{\text{BRS}}^{\text{pr}} \quad (5)$$

consistent with the plot in Fig. 2(b). The clear difference in the value of $R_{\text{BRS}}^{\text{pr}}$ in Eq. (5) can be ascribed to the fact that the conductive path is broken by applying a high enough current density. In comparison, the power balance for both reset processes is

$$P_{\text{BRS}}^{\text{pr}} \approx 25 \, \text{mW} < P_{\text{BRS}}^{\text{BRS}} \approx 150 \, \text{mW} \quad (6)$$

where $P_{\text{BRS}}^{\text{pr}}$ is the power applied during de BRS reset and $P_{\text{BRS}}^{\text{BRS}}$ is the power applied in the URS reset procedure. Our present studies are focused on the observed degradation process, on the role of forming as a decisive step in determining RS features of these junctions, and on the temperature dependence of switching [20]. Besides, dynamics of vacancy drift modeling appears to be a powerful tool to help disentangling the overall behavior of RS near transition metal oxide interfaces [18,19].

5. Conclusions

We observed RS in TiO_2 -based MIM structures made by using a low cost fabrication technique. After initial forming we observed unipolar RS which vanished after a hundred cycles, remaining at the low resistance state. A detailed view in this condition reveals the possibility of further switching, by applying bipolar stimulus.

We identify three clearly different switching processes in these samples: (1) an electrical breakdown-driven formation of conductive filaments, (2) a local thermal blowing of these filaments, and (3) diffusion of vacancies enhanced by electrical field. Using a qualitative model we explain the main observed features.

Acknowledgments

We acknowledge support from PIP2008-47, Fundación Balseiro, UNSAM and CONICET-DuPont. NG acknowledges CINN-PRH 74. PL and MCF are member of CONICET.

References

- [1] A. Sawa, Mater. Today 11 (2008) 28.
- [2] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, Adv. Mater. 21 (2009) 2632.
- [3] C. Nauehnel, in: NANO 2008, Eighth IEEE Conference on Nanotechnology 454, 2008.
- [4] R. Waser, M. Aono, Nat. Mater. 5 (2007) 833.
- [5] M. Quintero, P. Levy, A.G. Leyva, M.J. Rozenberg, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 116601.
- [6] F. Gomez-Marlasca, P. Levy, J. Phys.: Conf. Ser. 167 (2009) 12036.
- [7] C. Acha, Physica B 404 (2009) 2746.
- [8] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, R. Waser, Nat. Mater. 5 (2006) 312.
- [9] S.Q. Liu, N.J. Wu, A. Ignatiev, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2749.
- [10] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, S.R. Williams, Nature 429 (2004) 80.
- [11] E. Crepaldi, G.J. de, A.A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Rubio, C. Sanchez, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 9770.
- [12] P.C. Angelomé, Ph.D. Thesis in Chemist, Buenos Aires University, 2008.
- [13] D.S. Jeong, H. Schroeder, R. Waser, Electrochem. Solid-State Lett. 10 (2007) G51.
- [14] D.S. Jeong, H. Schroeder, U. Breuer, R. Waser, J. Appl. Phys. 104 (2008) 123716.
- [15] I.H. Inoue, S. Yasuda, I.L. Akinaga, H. Takagi, Phys. Rev. B 77 (2008) 35105.
- [16] S. Kim, Y.K. Choi, IEEE Trans. Electron Devices 56 (2009) 3049.
- [17] M. Pataki, Pramana 58 (2005) 1141.
- [18] M.J. Rozenberg, M.J. Sanchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, Phys. Rev. B 81 (2010) 115101.
- [19] N. Ghenzi, M.J. Sanchez, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, M.J. Rozenberg, J. Appl. Phys. 107 (2010) 93719.
- [20] D.H. Kwon, Nature Nanotechnol. 5 (2010) 148.

Optimization of resistive switching performance of metal-manganite oxide interfaces by a multipulse protocol

N. Ghenzi,¹ M. J. Sánchez,² M. J. Rozenberg,^{3,4} P. Stolar,^{1,5} F. G. Marfasca,¹ D. Rubi,^{1,5} and P. Levy¹

¹GIA, GAIANN-CAC—CNEA, Av. Gral Paz 1499 (1650) San Martín, Argentina

²Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, CNEA, (8400) San Carlos de Bariloche, Argentina

³Laboratoire de Physique des Solides, UMR8502 Université Paris-Sud, Orsay 91405, France

⁴Departamento de Física Juan José Gianibagli, FCEN, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria Pabellón I, (1428) Buenos Aires, Argentina

⁵ECyT, Universidad Nacional de San Martín, Campus Miguelete, Marín de Irigoyen 3100 (1650) San Martín, Argentina

(Received 24 October 2011; accepted 10 March 2012; published online 30 April 2012)

We explore different resistance states of $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ —Ti interfaces as prototypes of non-volatile memory devices at room temperature. In addition to high and low resistance states accessible through bipolar pulsing with one pulse, higher resistance states can be obtained by repeatedly pulsing with a single polarity. The accumulative action of successive pulsing drives the resistance towards saturation, the time constant being a strong function of the pulsing amplitude. The experiments reveal that the pulsing amplitude and the number of applied pulses necessary to reach a target high resistance value appear to be in an exponential relationship, with a rate that results independent of the resistance value. Model simulations confirm these results and provide the oxygen vacancy profiles associated to the high resistance states obtained in the experiments. © 2012 American Institute of Physics. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4705283]

I. INTRODUCTION

Metal-transition metal oxide (TMO) cells that exhibit resistive switching (RS) are prominent candidates for building blocks in non volatile memory applications.^{1,2} The transition from the high resistance state (HR) to the low resistance state (LR) is driven by a SET stimulus, while a RESET pulse settles the transition from the LR to the HR state. If the writing SET/RESET stimuli are of different polarities the RS is called bipolar, otherwise it is named unipolar RS.³

It is nowadays widely accepted that the redistribution of oxygen vacancies near the metal-oxide interface determines the main features of the bipolar RS response.^{2,4}

A recent model that succeeded in reproducing non trivial experimental findings of bipolar RS indicates that the migration of oxygen vacancies in a nanoscale vicinity of the metal-oxide interface is at the origin of the most significant resistive changes in complex TMO based cells. Our voltage-enhanced oxygen vacancy (VEOV) migration model⁴ assumes that the local resistivity is a function of the oxygen vacancy concentration and that the interfaces are highly resistive regions in which important electric fields, proportional to the current density and to the local resistivity, can be developed.

When a SET pulse is applied, the local electric field along the interfaces results strong enough to move the oxygen vacancies, changing its profile and hence the resistance of the device. After this initial redistribution of vacancies, a pulse with the opposite polarity (i.e., RESET) will not reproduce the previous profile of the electric field, preventing the device to return to the original resistance value after the completion of the pulsing cycle. The repetition of this process will produce a drift of the switching resistance levels

and the HR/LR ratio, which eventually fully degrades the memory performance. The redistribution of vacancies and related electric field profiles upon bipolar pulsing were recently analyzed in detail.⁵

The strategies reported in the literature to overcome the degradation problem are mainly based on the design of the device and the selection of materials.^{6–7} Strategies based on cancelling the drift using an asymmetric amplitude pulsing protocol were also shown to be successful.¹⁰ Following these ideas here, we propose as a possible strategy to optimize the performance of the device, a multipulse protocol that consist of applying pulses of a single polarity to a given HR state. We show, both through experiments and modelling, that in this case, the resistance evolves to (much) higher values than the initial HR state, increasing the HR/LR ratio, and thus the performance of the device as a memory cell. Our experimental results reveal that the number of pulses and required switching amplitude to reach a given HR state are related by an exponential relationship. We perform numerical simulations that, besides reproducing the experimental data remarkably well, enable a further study of the vacancy profiles associated to each resistance value, providing important confirmation for the theoretical assumptions of the model.

II. EXPERIMENTAL

Devices exhibiting RS were obtained using polycrystalline manganite $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO) with Ti contacts. The devices were fabricated on top of a 1 mm-thick sintered LPCMO sample. The 500 nm-thick, 500 μm diameter metal pads were sputtered through a shadow mask. The nearest distance between pads is approximately 1 mm. The electrical characterization was performed with a Source

Meter Unit (SMU) Keithley 2400. The SMU applies the writing and reading pulses through the A and C pads and measures the voltage drop between the B and C contacts in order to evaluate the resistance of the C interface.¹¹

Initially, to induce RS on the virgin sample, a forming procedure as described in Ref. 12 was followed. RS was then obtained by applying pulses of the same amplitude and opposite polarity (write operation). Each writing pulse of 10 ms time width was followed by a small bias I_b applied 1 s after the writing pulse, to obtain the remnant resistance (read operation).

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1(a) depicts the resistance values $R = V_{BC}/I_b$ for the right C interface (close to electrode C) as a function of the number of pulses. We begin the pulsing protocol by performing alternating polarity pulses of $I_p = 200$ mA during the first 500 pulses. As observed, the resistance R exhibits two states with values that decrease smoothly and monotonically from the initial HR and LR states, as a signature of the aforemen-

tioned degradation process. After the first sequence of pulses, a second one, consisting of positive (RESET) pulses of the same amplitude, was applied. This leads the HR state to evolve into states of higher resistances, reaching around 90 Ω after 125 pulses, with a tendency towards saturation.

When the alternating pulsing was reinitiated at $N_p = 625$, the initial HR and LR states were recovered, although we got a slightly larger value for the LR and a smaller one for the HR, respectively. As the pulsing sequence was repeated, a similar trend was obtained, as shown in Fig. 1(a). However, as a consequence of the degradation process and of the slightly different initial HR and LR values, the following sequence of positive pulses requires a larger amount of pulsing events to reach a predetermined target for the HR value (i.e., 90 Ω in Fig. 1(a)).

The above described pulsing protocol was simulated using the VEOV migration model introduced in Ref. 4. As shown in Fig. 1(b), main experimental features were captured by the simulation. Figure 1(c) depicts the vacancy density profile in the neighbourhood of the simulated bulk(B)-right(R) interface along selected resistance states.

The oxygen vacancies migration is enhanced at the oxide-metal interfacial regions, with the ions moving either towards the electrode or the bulk, depending on the polarity of the applied stimulus. For instance, a positive (RESET) pulse applied on A will push vacancies from the bulk to the C interface (right(R) interface in the simulations), while a negative (SET) one produces the migration of vacancies from the C interface towards the bulk.

The effect of successive SET/RESET pulses is described as follows. Starting from a HR state, vacancies migrate from the right interface towards the bulk under a SET pulse. At the bulk, the drift of vacancies virtually stops, since at that region the electric field is much smaller than at the interface. A RESET pulse of the same intensity than the former applied SET cannot reinject the original amount of vacancies at the right interface, preventing the same value of the original HR state. Successive cycles yield a cumulative effect, with a depletion of vacancies at the right interface and an accumulation at the bulk side of the interface-bulk boundary (see profile *m* in Fig. 1(c)). Thus, for alternating pulsing polarity, the monotonous decrease of the initial HR and LR states corresponds to a net drift process in which vacancies migrate from the right interface towards the bulk region. A detailed description of this process was given in Ref. 5.

On the other hand, for the sequence of successive RESET pulses, i.e., pulses with non alternating polarity, vacancies tend to pile up at the right end of the right interface in an accumulative process, with a concomitant increase of the resistance above the initial HR value. As expected, in this case, the concentration of vacancies at the bulk gradually decreases, exhibiting a tendency towards saturation for larger number of pulses. This is clearly observed in the vacancy profiles of Fig. 1(c) associated to the highest HR values, points *o* and *p*, respectively, in Fig. 1(b)).

We have also tested that the LR state is much less susceptible to the accumulation of negative pulses. As its resistance is lower than the HR one, the associated electric fields are smaller, producing less pronounced effects.

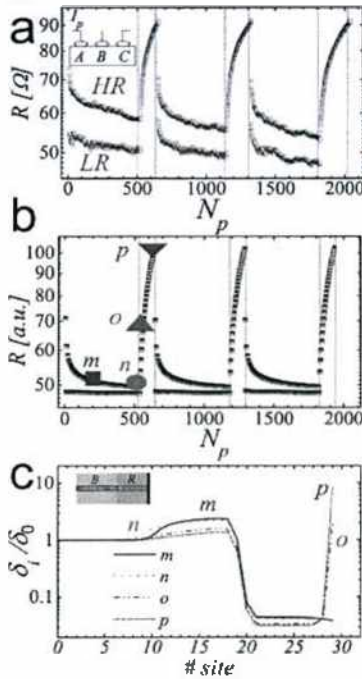


FIG. 1. (a) Three cycles consisting of alternating polarity pulsing (initial 500 pulses) followed by single positive polarity (RESET) pulsing (next 125 pulses), using $I_p = 200$ mA for a Ti-LPCMO interface at room temperature. Resistance values were measured by means of a small I_b current. Inset: scheme of the experimental set up. (b) Simulation of the same pulsing protocol for a stimulus $I_p = 150$ a.u. (c) Simulated density vacancy profiles δ_i/δ_0 at site *i* for selected states labeled *m*, *n*, *o*, *p* in (b). Sites 0–20 correspond to the bulk (B) and sites 21–30 to the right interface (R). Inset: scheme of bulk-interface region employed in the simulations. Otherwise stated, model parameters are as in Ref. 4 that it can be seen for further details.

With the aim of reaching higher HR values, a practical question that emerges is whether it is a better strategy to increase the amplitude of the pulses or to accumulate pulses having the same electrical stress.

To further characterize the accumulation of vacancies at the different high resistance states obtained upon pulsing with a single polarity, additional measurements were performed by varying the pulsing stimulus I_p . The accumulation protocol always starts from a similar HR initial state, R_0 , the one obtained after inducing bipolar RS several times. Fig. 2(a) depicts the obtained resistance values as a function of the number of RESET pulses N_p , for increasing amplitudes ranging from 200 to 400 mA. Data were normalized to the corresponding initial resistance value R_0 to allow comparison. All the amplitudes tested exhibit a monotonous growth of the resistance as the number of applied pulses increases. Note that a tendency towards saturation in the high resistance values is observed, it being more evident for the lower amplitudes. For increasing pulsing amplitudes, higher resistance values were obtained. This is shown in the inset of Fig. 2(a) for $N_p = 650$, where the increase of the HR values with I_p follows an exponential dependence. In addition, the amount of pulses required to reach a certain value R/R_0 appears to be inversely proportional to the pulsing amplitude (see Fig. 3 and discussion below).

The correspondent simulations, plotted by solid lines, appear to be in excellent agreement with the experimental

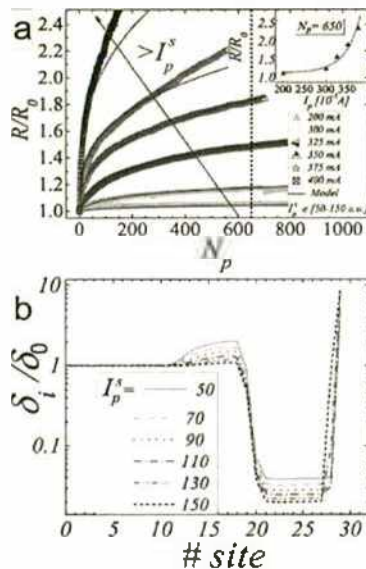


FIG. 2. (a) Normalized HR resistance values of a Ti-LPCMO interface obtained upon pulsing with single polarity RESET pulses of different amplitudes, starting from an initial R_0 value. Model simulations are also shown by the blue solid lines. The arrow indicates the direction of increasing amplitudes. Inset: Experimental values R/R_0 vs. pulsing amplitude for $N_p = 650$ (vertical line in a)). The solid line is an exponential fit. (b) Simulated vacancy density profiles δ_i/δ_0 for selected $N_p = 650$ pulses and different simulated stimulus amplitudes in the range $I_p^s \approx 50 - 150$ a.u.

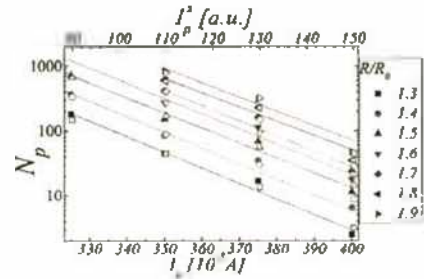


FIG. 3. Semilog plot of the number of pulses N_p vs. the experimental (simulated) stimulus pulsing $I_p(I_p^s)$ for different values R/R_0 selected from Fig. 2. Solid (open) symbols correspond to experimental (simulated) data.

results. The different high resistance values attained for increasing stimuli can be correlated with the associated vacancy profiles. For a selected number of pulses ($N_p = 650$), Fig. 2(b) shows that the vacancy density profile δ_i at the bulk side closer to the right interface tends to flatten, reaching for larger pulsing amplitudes an almost uniform distribution with attained values quite undistinguishable from the bulk ones. In correspondence, the vacancies at the right interface exhibit a remarkable accumulation close to the right electrode.

As both experiments and simulations show, higher resistance states can be obtained either by increasing the pulsing amplitude, or by insisting on accumulating pulses. Therefore a given high resistance state can be reached for different combinations of (I_p, N_p) values. Overall results suggest that (I_p, N_p) have an exponential dependence, i.e., $N_p \propto \exp(-I_p/\alpha)$, with the parameter α almost independent of the R/R_0 ratio. This finding is explicitly shown in Fig. 3. It was constructed by determining the amount of pulses N_p required, for each pulsing amplitude I_p , to reach a certain (normalized) resistance value R/R_0 . As shown, experimental data can be reasonably fitted by an exponential dependence with $\alpha \sim 20$ mA. Moreover, note that the simulated data follows remarkably well the experimental results.

Our voltage-enhanced oxygen vacancy (VEOV) migration model provides a transparent picture of our experimental results. Details on the VEOV model and its associated equations are given in Refs. 4 and 10.

The crucial insights are: (i) as vacancies move across the boundary between the bulk region into the interfacial region (that is across sites 18–21 in our simulation data of Fig. 1(c) and 2(b)), their contribution to the change in the total resistance is significantly increased. From the VEOV model, we have $\delta_{\text{int}}^{\text{ox}} \propto \Delta R$, i.e., the increase in resistance is directly given by the increase in the total number of vacancies entering the interfacial region. (ii) The probability to jump from the bulk to the interface during a single pulse I_p is $\propto \exp(e\Delta V/kT)$, where ΔV is the local voltage drop (e is the electron charge), and $\Delta V \propto I_p \delta_{\text{bdy}}$, where δ_{bdy} is the (mean) density of vacancies at (bulk side of) the boundary, which remains $\delta_{\text{bdy}} \approx \delta_0$.

From (i) and (ii), we have that the cumulative change of resistance after the application of N_p consecutive positive (RESET) pulses can be simply described by

$$\Delta R \sim N_p \exp(cI_p), \quad (1)$$

where c is a constant that has units of inverse current. The above expression describes well the exponential increase of the high resistance (notice that $\Delta R = R - R_0 = R_0(R/R_0 - 1)$), with the intensity of the applied current for a fixed number of applied pulses, which is shown in the inset of Fig. 2(a) for $N_p = 650$. In addition, taking the logarithm on both sides, we get (up to an unimportant overall constant), $\ln(N_p) \approx -cI_p + \ln(\Delta R)$, which explains the experimental data of Fig. 3. In fact, it predicts (1) the linear relation between $\ln(N)$ and the intensity of the applied current I_p , (2) an y-ordinate given by ΔR , and (3) a slope given by the constant c .

Moreover, one may argue, from insight (ii), that the constant c should depend inversely on the temperature (as mentioned we got $1/c = \alpha \sim 20$ mA from experimental data at room temperature). Whether this is the case or if the temperature has an additional role in the switching effect, as argued in Ref. 13 (see also Refs. 2 and 14), is an important issue left for future study.

For a given stimulus amplitude, the N_p variable could be associated to the timewidth of an effective single pulse, meaning that several pulses should have the same effect as a longer one. Hence, Fig. 3 suggests that our data (both experiments and simulations) would follow an exponential stimulus-timewidth dependence.

Exponential voltage-timewidth relationships were previously observed in binary oxide based memory cells such as ZnO,¹⁵ TaO,¹⁶ and HfO/AlO.¹⁷ The origin of the switching dynamics was attributed to ion hopping processes assisted by Joule heating through the potential wells of the oxide matrix.¹⁸ Here, we have explicitly shown that for Ti-LPCMO interfaces the local electric field enhanced redistribution of oxygen vacancies is responsible for the observed universal switching dynamics.

In Ref. 2, it was suggested that the switching mechanism should involve a strong nonlinearity in the electric field dependence. This is explicitly contained in our VEOV model through the vacancy hopping probability $\propto \exp(e\Delta V/kT)$.^{4,5}

Upon bipolar pulsing, the transition from LR to HR proceeds through the gradual migration of vacancies from the bulk to the whole interfacial layer, in a rather homogeneous way.⁵ On the contrary, as the accumulative pulsing onto the HR state produces a large accumulation of vacancies in a region near the electrode (modeled by the last 10 sites in Figs. 1(c) and 2(b), the resistivity there will experience a significant increase (it is proportional to the vacancy concentration). The large local resistivity leads to a very large local electric field that upon inverting the pulse polarity will immediately drive the accumulated vacancies out of the electrode region and back into the bulk.

Thus, our VEOV migration model also provides insights on the origin of the dramatic decrease of resistance due to a single SET pulse applied after a RESET pulsing train. Based on this finding, we propose as a strategy to increase the HR/LR ratio to have an unbalanced pulsing, consisting of $N+$ successive RESET pulses pushing vacancies gradually into the interface, and a single SET pulse releasing all the

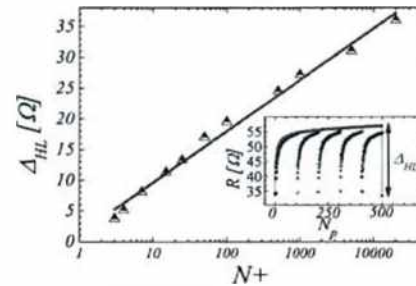


FIG. 4. Resistance change $\Delta_{HL} \equiv HR - LR$ as a function of the number of $N+$ pulses followed by a single SET pulse, always using $I_p = 200$ mA. The line is a guide for the eye. Inset: Raw data comparing five consecutive runs with $N+ = 100$ (black circles) with data of one run with $N+ = 500$ (blue squares).

accumulated vacancies in one step. In this way, using $N+ = 10, 100, 1000$ and $10\,000$, with $I_p = 200$ mA, we obtained $\Delta_{HL} \equiv HR - LR = 9.6, 18, 26.4$, and 35 Ω , suggesting a slow but clear tendency towards an enhanced response, as shown in Fig. 4.

In summary, we have proposed a multipulse protocol that allows the study of resistive switching dynamics in a Ti-LPCMO interface upon sequential application of single polarity pulses. Based on the VEOV migration model,⁴ the scaling dependence $\Delta R \propto N_p \exp(I_p c)$ is demonstrated. This simple physical relationship reveals that, to achieve a given high resistance target state (a higher HR/LR ratio), it is more efficient to increase the pulse amplitude rather than to accumulate pulses of a given amplitude. The agreement of overall experimental data with simulations validates the proposed model assumptions and its associated equations. Thus, an unbalanced number of SET/RESET pulses is demonstrated to be a plausible strategy to optimize the actual response of a device.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support from CNEA, CONICET (PIP11220080101821 and PIP047-2008), DuPont-CONICET, ANPCyT (PICT2006-483), Fundación Balseiro and UNSAM. M.J.S., M.J.R., D.R., and P.L. are fellows of CONICET.

- ¹D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nature* **443**, 80 (2008).
- ²R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
- ³M. Rozenberg, *Scholarpedia* **6**(4), 11414 (2011).
- ⁴M. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. G. Marlasca, and P. Levy, *Phys. Rev. B* **81**, 115101 (2010).
- ⁵N. Ghenzi, M. J. Sánchez, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, and M. J. Rozenberg, *J. Appl. Phys.* **107**, 093719 (2010).
- ⁶W. Shen, R. Dittmann, U. Breuer, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 222102 (2008).
- ⁷M. K. Yang, J.-W. Park, T. K. Ko, and J.-K. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 042105 (2009).
- ⁸D. S. Shang, L. Shi, J. R. Sun, B. G. Shen, F. Zhuge, R. W. Li, and Y. G. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 072103 (2010).
- ⁹R. Yang, X. M. Li, W. D. Yu, X. D. Gao, D. S. Shang, and L. D. Chen, *J. Appl. Phys.* **107**, 063703 (2010).
- ¹⁰F. Gomez-Marlasca, N. Ghenzi, P. Stojlar, M. J. Sánchez, M. J. Rozenberg, G. Leyva, and P. Levy, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 123502 (2011).

- ¹¹M. Quintero, P. Levy, A. G. Leyva, and M. J. Rozenberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116601 (2007).
- ¹²F. Gomez-Marlasca, N. Ghenzi, M. J. Rozenberg, and P. Levy, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 42901 (2011).
- ¹³S. Menzel, M. Waters, A. Marchewka, U. Böttger, R. Dittmann, and R. Waser, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4487 (2011).
- ¹⁴M. Janousek, G. Meijer, U. Staub, B. Delley, S. Karg, and B. Andreasson, *Adv. Mater.* **19**, 2232 (2007).
- ¹⁵B. Gao, S. Yu, N. Xu, L. F. Liu, B. Sun, X. Y. Liu, R. Q. Han, J. F. Kang, B. Yu, and Y. Y. Wang, *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet.* **2008**, 53.
- ¹⁶T. Tsuruta, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, *Nanotechnology* **21**, 425205, (2010).
- ¹⁷S. Yu, Y. Wu, and H.-S. Philip Wong, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 103514 (2011).
- ¹⁸N. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals* (Clarendon, Oxford, 1948).



Modeling electronic transport mechanisms in metal-manganite memristive interfaces

F. Gomez-Mariasca,^{1(a)} N. Ghenzi,¹ A. G. Leyva,^{1,2} C. Albornoz,¹ D. Rubi,^{1,2} P. Stolar,^{1,2} and P. Levy^{1,b)}

¹GATyANN, Comisión Nacional de Energía Atómica-Avda. Gral Paz 1499, 1650 San Martín, Argentina

²ECyT, Universidad Nacional de San Martín, Martín de Irigoyen 3100, 1650 San Martín, Argentina

(Received 12 March 2013; accepted 25 March 2013; published online 11 April 2013)

We studied $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ -Ag memristive interfaces. We present a pulsing/measuring protocol capable of registering both quasi-static i - v data and non-volatile remnant resistance. This protocol allowed distinguishing two different electronic transport mechanisms coexisting at the memristive interface, namely space charge limited current and thermionic emission limited current. We introduce a 2-element electric model that accounts for the obtained results and allows predicting the quasi-static i - v relation of the interface by means of a simple function of both the applied voltage and the remnant resistance value. Each element of the electric model is associated to one of the electronic transport mechanisms found. This electric model could result useful for developing time-domain simulation models of metal-manganite memristive interfaces. © 2013 AIP Publishing LLC. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4800887]

INTRODUCTION

The resistance switching (RS) effect is a reversible change in electric resistance induced by the application of voltage or current.¹ This effect is considered to play a prominent role in the next generation of nonvolatile memories.^{2–4} It has been extensively studied^{2–5} not only because of its technological potential and downsizeable geometry but also for mere scientific interest, as RS has been associated with memristive devices.^{3,6} A RS device is classified as bipolar if the polarity of the stimulus that induces a transition from a high to a low resistance state is opposite to the one that induces a low-to-high transition. If polarity of stimuli is not relevant, RS devices are said to be unipolar.² According to several authors,^{2–4} bipolar RS effect in metal-perovskite samples occurs at the interface and is due to an electric field driven redistribution of oxygen vacancies, near the metallic electrode, within the perovskite.

As pointed by Pickett *et al.*,⁷ the lack of a time domain SPICE-like simulation model has been a major drawback for the massive adoption of bipolar RS devices in analog circuit design. In this paper, we discuss an electronic transport model that could serve as a basis for a time domain simulation model.

Several papers report the i - v response measurements to characterize RS phenomena in different devices.^{2–5,7–11} Typical i - v measurements display the hysteretic response of one magnitude (i or v) respect to the other, which is injected to the RS device as a *continuous* stimulus. The presence of zero-crossing hysteresis is considered to be the fingerprint of RS effect, as the two branches of the i - v curve correspond to different resistance values.

The protocol presented here is based on a *pulsed* i - v measurement, as opposed to the *continuous* method. The

pulsed approach is standard for electronic device testing, and is also commonly used to avoid undesired heating and/or power consumption.^{1,2} For either a continuous or pulsed measurement, establishing the relation between nonvolatile resistance change and stimulus might be nontrivial, i.e., identifying the threshold amplitudes of nonvolatile changes might be difficult due to the smoothness of the i - v curve.

To gain insight into the nonvolatile resistance switch of the interface, the protocol performs an *undisturbing* measurement between every pair of pulses by injecting a reading bias so low that it does not affect the resistive state of the interface (i.e., it does not alter the oxygen vacancy distribution). The set of readings between pulses, when the pulsing sequence is cyclic, results analogous to the Hysteresis Switching Loop (HSL) introduced by Nian *et al.*⁸ Thus, the protocol is capable of registering alternately both the features of a pulsed i - v and the features of a HSL (i.e., the relation between nonvolatile resistance and pulsing stimulus) during the same experiment. We also show a simple electronic transport model that accounts for the obtained measured data and allows predicting the quasi-static i - v relation of the interface by means of a simple function of both the applied voltage and the succeeding resistance value.

EXPERIMENT DESCRIPTION

All the experiments discussed in this paper were performed at room temperature on a polycrystalline $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.300}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO) ceramic pellet with millimeter-sized Ag hand-painted contacts. Four contacts (A-B-C-D) were placed along a straight line, separated from one another by approximately 0.5 mm [see contact configuration in the inset of Fig. 1(a)]. In previous works, we discussed the non-volatile response of these devices.^{12,13}

Current pulses were injected through contacts A and D using a Keithley 2602 SourceMeter. Recalling that bipolar RS takes place at metal-manganite interfaces exposed to

^aElectronic mail: marlasca@cnea.gov.ar

^bElectronic mail: levy@cnea.gov.ar

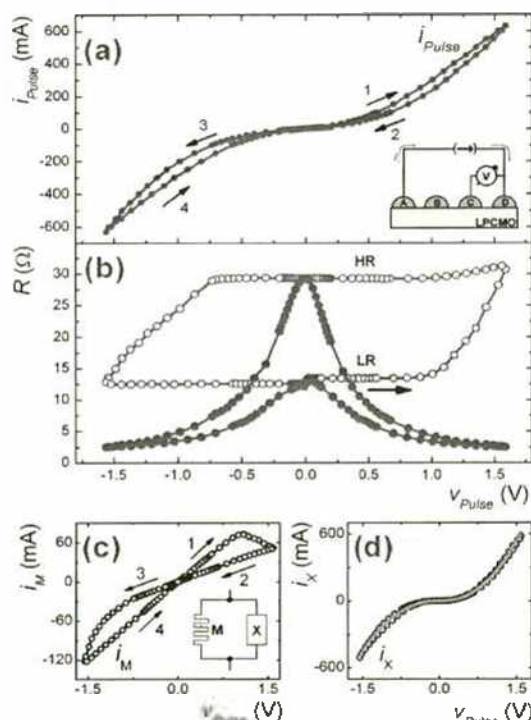


FIG. 1. (a) Dynamic i_{pulse} - v_{pulse} curve obtained for the 630 mA maximum i_{pulse} amplitude loop. The arrows and numbers indicate the time evolution of the pulsing protocol. Inset: LPCMO/Ag contact configuration. (b) Open symbols: Remnant resistance measurement obtained for a 630 mA loop. The arrow indicates the time evolution of the pulsing protocol. Solid symbols: Dynamic measurement of R_{QS} (defined as i_{pulse}/v_{pulse}) registered during the 630 mA loop. Notice that R_{QS} tends to R_{Rem} as v_{pulse} tends to 0 (or, more precisely, as i_{pulse} tends to i_{bias}) both for the HR and LR states. (c) i_M values obtained for the 630 mA loop. Inset: Electric model for the LPCMO/Ag interface. (d) Open circles: i_X values obtained by computing $i_X = i_{pulse} - i_M$ for every (i_{pulse}, i_M) value pair. Solid line: Curve obtained by fitting $i_X = \alpha v_{pulse}^\beta$ to the calculated i_X data set. Parameters α and β are polarity dependant, see text.

some electric stimulus, then contacts A and D were interfaces that experienced complementary RS.¹¹ In this paper, we will focus on a single active interface (namely, the interface D), as results for the other contact are equivalent, except for reversed pulsing polarity.

Since bulk resistance (defined as V_{BC}/I_{AD} , I_{AD} small¹⁵) remained approximately constant at 35 m Ω , and resistance between terminals C and D (defined as $R_{CD} = V_{CD}/I_{AD}$) varied between 10 and 40 Ω , then voltage drop between contacts C and D was mainly due to contact D, i.e., the one that endured current passage. For this reason, we will refer to quantities like v_{CD} , R_{CD} , etc., simply as v , R , etc., all of them related to contact D.

The measuring protocol comprised a sequence of two alternated measurements: the pulsed i - v (or dynamic measurement) and the undisturbing measurement between pulses (remnant measurement). The dynamic measurement was

performed by applying a series of short current pulses i_{pulse} through contacts A and D, while voltage drop v_{pulse} was measured between contacts C and D, using the sense terminals of the Keithley 2602 SourceMeter as a voltmeter. These pulses lasted about 1 ms each, and their amplitudes were sequenced to sweep in arbitrary steps from 0 to a maximum current value, then from the maximum to the minimum, and finally from the minimum back to 0, so as to complete a cycle. The pulses were square-shaped, except for short transients at the edges. As v_{pulse} was measured during the flat part of the pulses, the registered v_{pulse} values are considered to be quasi-static values.¹⁶

To avoid local heating and to allow the intermediate undisturbing measurement, time elapsed between pulses was kept longer than 2 s. The remnant measurement consisted in applying a small bias current I_{bias} in between pulses so as to measure the remnant resistance of the interface D (defined as $R_{Rem} = V_{Bias}/I_{bias}$) without affecting it in an irreversible way. The undisturbing value chosen for I_{bias} was 300 μ A.¹⁵

INTERFACE CHARACTERIZATION

The solid-circle line in Fig. 1(a) corresponds to the pulsed i_{pulse} - v_{pulse} curve obtained during a pulsing sequence cycle with maximum current amplitude of ± 630 mA. Notice that it exhibits both hysteretic and nonlinear behavior. Being a smooth response, the onset of irreversibility is difficult to assign. The open-circle curve in Fig. 1(b) shows results obtained from the remnant measurement displayed as a function of v_{pulse} , i.e., the voltage drop measured while injecting i_{pulse} that preceded each remnant measurement. Notice that the remnant resistance cycle describes a loop that exhibits two well-defined plateaus, corresponding to a High remnant (HR) and a Low remnant (LR) resistance states. The steep remnant resistance transition between them is attributed to changes in the oxygen vacancy profile of the interface that happens when the electric stimulus is high enough to overcome the anchoring energy of the atoms to the matrix.

By defining the quasi-static resistance (i.e., the resistance measured while pulsing) as $R_{QS} = v_{pulse}/i_{pulse}$, the i_{pulse} - v_{pulse} measurement shown in Fig. 1(a) can also be displayed as the solid-circle curve in Fig. 1(b). Note that, as expected, R_{QS} tends to R_{Rem} as v_{pulse} tends to 0 (or, more precisely, as i_{pulse} tends to I_{bias}) both for HR and LR states. Nonetheless, as the amplitude of v_{pulse} increases from ~ 0 V, R_{QS} and R_{Rem} become more and more dissimilar.

Let us consider the LR state in Fig. 1(b). As v_{pulse} departs from 0 V, no remnant resistance change occurs until v_{pulse} surpasses a threshold of approximately 1 V. On the other hand, R_{QS} decreases monotonically as the amplitude of v_{pulse} increases. Since no noticeable remnant resistance change occurs for $v_{pulse} < 1$ V, then no change of vacancy distribution is expected to explain the R_{QS} reduction observed as v_{pulse} increases. Thus, it is clear that a reversible, nonlinear electronic transport mechanism must account for the difference between R_{Rem} and R_{QS} .

With the aim of studying the small-current range where R_{Rem} and R_{QS} start diverging, we performed a series of experiments whose results are displayed in Fig. 2. This figure

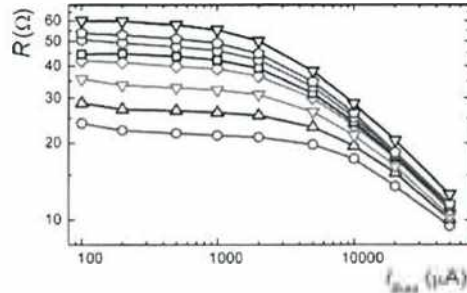


FIG. 2 Eight different remnant resistance states measured with increasing I_{bias} . Notice that all the remnant resistance states remain almost constant (i.e., the interface presents linear i - v) between 100 μ A and 1 mA. As I_{bias} increases, though, the remnant resistance measurements decrease, which implies the i - v relation is no longer linear.

shows eight measurements of different remnant resistance states at interface D, plotted against increasing I_{bias} . Each remnant resistance state was obtained by applying a pulsing/measuring sequence similar to that previously described, except that the pulsing sequence was stopped when the desired (arbitrary) remnant resistance value was attained. Each remnant resistance state was then measured with increasing I_{bias} values, none of them large enough to induce a RS transition. Notice that the remnant resistance value of each state remained almost constant within the 100 μ A–1 mA I_{bias} range. Nonetheless, as I_{bias} was further increased, resistance measurement values started decreasing noticeably. It is worth mentioning that the value chosen for I_{bias} when acquiring the results displayed in Fig. 1(b) ($I_{bias} = 300 \mu$ A) was well below the nonlinear threshold.

The response of the interface to increasing bias current may be qualitatively described as a resistance R_{rem} in parallel to a non-linear device (NLD) that resembles a couple of antiparallel diodes. Let us discuss the response of such a NLD. First recall that a diode's resistance is extremely large when reverse voltage is applied, decreases monotonically when forward voltage increases, and tends to some extremely large value when forward voltage tends to 0. Thus, a couple of antiparallel diodes will behave as a NLD that exhibits a monotonic decreasing resistance R_{NLD} for increasing voltage amplitude (regardless of the polarity) or an extremely large resistance R_{NLD} when voltage tends to 0. Therefore, when a small current I_{bias} is injected, a small voltage develops at the interface. If this voltage is sufficiently small, then the NLD will exhibit a resistance R_{NLD} much larger than R_{rem} . Thus, the total parallel resistance, defined as $(R_{rem}^{-1} + R_{NLD}^{-1})^{-1}$, must amount to approximately R_{rem} . On the other hand, as I_{bias} increases, voltage increases too, leading R_{NLD} to decrease accordingly. Hence, the total parallel resistance must decrease as I_{bias} increases, which qualitatively explains the results displayed in Fig. 2. Recall these results were obtained for very small currents, i.e., for currents not high enough to induce resistance switching.

Consider again the results shown in Fig. 1(a). As previously remarked, this dynamic i_{pulse} - v_{pulse} curve displays both hysteretic behavior (i.e., resistive switching) and nonlinear

electronic transport. We will now discuss a model that accounts quantitatively for these results, which is a generalization of the model we used to describe the results displayed in Fig. 2. We propose to model the direct-current response of the interface with the two-element electric circuit shown in the inset of Fig. 1(c). The element M represents a linear electronic transport memristive device we will associate with R_{rem} . The element X , on the other hand, represents a NLD whose dependence on v_{pulse} and vacancy distribution is yet to be determined. Therefore, i_{pulse} is considered to be split into two: the current that flows through M , which we define as

$$i_M = v_{pulse}/R_{rem} \quad (1)$$

and the current that flows through X , defined as $i_X = i_{pulse} - i_M$. Recall that R_{rem} is measured *after* each pulse by injecting I_{bias} , and v_{pulse} is measured *while* injecting i_{pulse} ; thus, calculating i_M and i_X requires data both from remnant and dynamic measurements. Fig. 1(c) shows the results obtained for i_M and Fig. 1(d) shows the results obtained for i_X (open circles). The i_M curve describes a highly hysteretic zero crossing loop along its cycle. Notice that the resistance value of M was point by point defined to be that of R_{rem} [see Eq. (1)]; therefore, R_{rem} is considered to be the resistive manifestation of the memristive device M . Two segments of the i_M - v_{pulse} cycle exhibit linear i - v response, corresponding to HR and LR levels in Fig. 1(b). Remarkably, the obtained i_M curve is qualitatively similar to that simulated by Strukov *et al.*⁵ for a linear i - v , bipolar, voltage-driven nonlinear ionic drift memristor. The i_X values were obtained by simply subtracting the i_M curve from the i_{pulse} curve.

The obtained i_X curve presents two noticeable features. First, it seems to be almost non-hysteretic when compared to the curves obtained for i_{pulse} and i_M , that is to say, X appears to be much less susceptible than M to the mechanism behind RS. Second, the i_X - v_{pulse} relation of X does resemble the i - v relation of a couple of antiparallel diodes, in the sense that almost no current flows through it when v_{pulse} is small [consider the plateau centered about $v_{pulse} = 0$ V in Fig. 1(d)] but becomes more and more conductive as the amplitude of v_{pulse} increases. This explains the convergence of R_{OS} and R_{rem} as voltage tends to 0 [see Fig. 1(b)] and their divergence as the amplitude of v_{pulse} increases.

We can gain some insight of the transport mechanism of the element X by fitting the i_X - v_{pulse} data. It was found that the function that fits best the i_X - v_{pulse} data was the power law $i_X(v_{pulse}) = \alpha |v_{pulse}|^\beta$, with $\alpha \approx 0.212$ ($\alpha \approx -0.184$) and $\beta \approx 2.21$ ($\beta \approx 2.29$) for v_{pulse} positive (negative). Notice that the parameters $\alpha(\beta)$ obtained for both polarities are very similar. This function is also displayed in Fig. 1(d) as a solid line. As the Space Charge Limited Current (SCLC) transport mechanism has a square law $i \propto v^2$ correlation,¹⁷ it appears to be the mechanism behind X . The small difference from 2 of the obtained β values may be due to other slighter nonlinear effects. According to Tsui *et al.*,¹⁷ who also studied electronic conduction in ceramic manganite samples, different mechanisms seem to outstand at different voltage regimes. Namely, thermionic emission limited conduction (TELC)

seems to be prominent at the small voltage regime (where this mechanism presents linear i - v correlation) and SCLC seems to outstand at higher voltages, where a square law dependence emerges. This is remarkably consistent with the two-element parallel model: M (linear by definition) is prominent at lower voltages and X (which exhibits a nearly square law dependence) gains importance as v_{Pulse} increases. Hence, each element of the model is thought to stand for a different electronic transport mechanism: the linear element M stands for TELC conduction and X represents SCLC conduction.

USING THE ELECTRONIC TRANSPORT MODEL

In order to check the consistency of this 2-element model as a way to account for the quasi-static i - v response of Ag-LPCMO interfaces, we will compare experimental data with calculations done by applying the model. Before doing so, the mathematical implications of the model will be discussed.

Accounting for the quasi-static behavior of the interface means inferring either i_{Pulse} or v_{Pulse} from the other quantity and the values of the circuit elements. Since the proposed model is a 2-element parallel circuit, the simplest choice is calculating i_{Pulse} from v_{Pulse} , as voltage is the common parameter to all elements of a parallel circuit. Mathematically, the model states that the current i_{Pulse} that flows through the interface is the sum of the currents that circulate through the discrete elements X and M , each of them standing for a different electronic transport mechanism. Therefore,

$$i_{Pulse}(v_{Pulse}, w) = i_X(v_{Pulse}, w) + i_M(v_{Pulse}, w), \quad (2)$$

where w represents a vector that accounts for the vacancy distribution near the interface and i_X and i_M are the currents that flow through each of them. We will now restrict the analysis to the case in which X is non-hysteretic, a situation we will associate with small changes in the oxygen vacancy distribution near the interface. Recall that, in our experiments, the i_X - v_{Pulse} relation obtained for the 630 mA cycle [Fig. 1(d)] exhibited nearly non-hysteretic behavior. It will be assumed that the i_X - v_{Pulse} relation of X is the one we found, i.e., $i_X(v_{Pulse}) = \alpha |v_{Pulse}|^\beta$, being α and β polarity dependant. Stating also that the i_M dependence on v_{Pulse} is that of Eq. (1), we can now rewrite Eq. (2) as,

$$i_{Pulse}(v_{Pulse}, w) = \alpha \cdot |v_{Pulse}|^\beta + v_{Pulse}/R_{Rem}(w). \quad (3)$$

Thus, if X is assumed to be non-hysteretic, then R_{Rem} (i.e., M) is the only quantity that depends explicitly on the vacancy distribution w . Notice that Eq. (3) allows calculating the current i_{Pulse} of each pulse by replacing in it the parameters α and β , the voltage v_{Pulse} applied to the interface while pulsing, and the remnant resistance of the interface R_{Rem} after pulsing.¹⁶ As calculating the value of i_{Pulse} of a given pulse requires knowing the remnant resistance R_{Rem} of the interface after applying it, the value of R_{Rem} has to be known beforehand. The model described by Rozenberg et al.¹⁴ could be used for predicting R_{Rem} , as it relates remnant

resistance switching with vacancy distribution and its dynamics.

We will now discuss a series of additional RS experiments in which we compare registered i_{Pulse} values with their corresponding calculated values, obtained by using Eq. (3). Note that, as they were available, measured R_{Rem} values were used in the equation, so there was no need for predicting R_{Rem} . Also recall that the experimental setup actually injects current pulses, but both i_{Pulse} and v_{Pulse} values are registered while pulsing. Thus, the model will be checked by "predicting" the injected i_{Pulse} values from the measured v_{Pulse} values.¹⁸

Fig. 3(a) shows an experiment performed on the same contact D as before. It is the dynamic measurement obtained during a 600 mA maximum amplitude cycle loop (solid pentagons) and the corresponding remnant resistance measurement, displayed as the open pentagons' line. The open circles are the calculated i_{Pulse} current values. These values were obtained by replacing the measured R_{Rem} values and using the same α and β parameters obtained for the 630 mA loop data set. As shown in Fig. 3(a), registered and calculated values appear to be remarkably similar: calculation errors range from 1% to 15% with respect to the registered values, with an average error below 6%.

A "random write" pulsing experiment was also performed in the same contact. Fig. 3(b) shows an arbitrary i_{Pulse} pulsing sequence as a function of time (solid tilted squares) and the corresponding calculated i_{Pulse} values (open

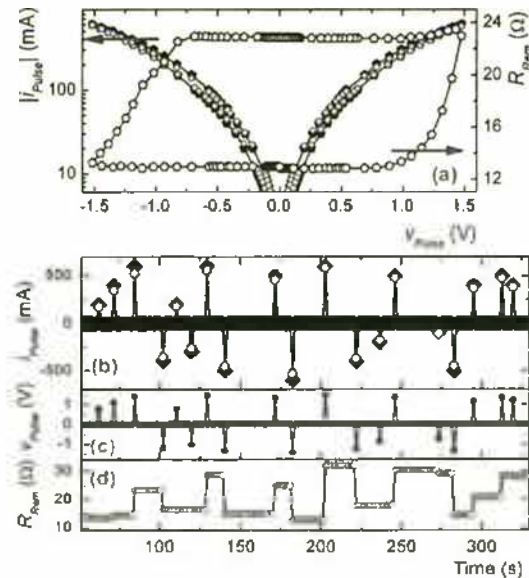


FIG. 3. (a) Solid pentagons: i_{Pulse} - v_{Pulse} curve measured during a 600 mA maximum i_{Pulse} amplitude loop. Open pentagons: Remnant measurement corresponding to the 600 mA loop. Open circles: Calculated i_{Pulse} values. (b) Solid tilted squares: Arbitrary i_{Pulse} sequence plotted against time. Open circles: Calculated i_{Pulse} intensities, obtained by using the measured v_{Pulse} intensities (c) and the measured remnant resistance R_{Rem} (d).

circles). The i_{pulse} values were calculated by using the same α and β parameters as before, the measured R_{rem} values displayed in Fig. 3(d) and the v_{pulse} values displayed in Fig. 3(e). The calculation error now lies in the 3%–15% range, with an average error of 9%.

It should be noted that other sets of experiments were performed in this and other similar interfaces, and it was always possible to find a range of current amplitudes in which the element X presented almost non-hysteretic response, compared with that of element M . However, when the limits of this current amplitude range were surpassed, the hysteretic i_X - v_{pulse} response of X did start to become noticeable.

CONCLUSIONS

We presented a protocol that allowed measuring both dynamic and remnant aspects of a nonlinear electronic transport memristive interface. It proved to be a suitable tool for linking the pulsed i - v response of the interface to its remnant resistance state. A two-component electric model was proposed to account for the obtained results, which shed light on the nature of the coexisting electronic transport mechanisms of the interface, namely TELC and SCLC. The mechanisms found are consistent with those formerly described by Tsui *et al.*¹⁷ The electric model also allowed decoupling (to some extent) the vacancy diffusion problem from the electronic transport mechanisms. By assuming that R_{rem} is the resistance value of a linear electronic transport memristive device M (as the one previously simulated by Strukov *et al.*⁵), it was possible to isolate the nonlinear transport mechanism and associate it with a nonlinear element X . The idea of a diode-like NLD in parallel with a memristive device was previously suggested⁹ (as an *ad hoc* model) to account for dynamic experimental results. The possibility of acquiring both dynamic and remnant experimental data effectively allowed isolating and studying the nonlinear mechanism. Surprisingly, it was found that X exhibits nearly non-hysteretic behavior within a certain range, as opposed to its linear counterpart M . This fact allowed calculating i_{pulse} from the values of v_{pulse} and R_{rem} within that range (i.e., where the vacancy distribution changes were said to be small) via Eq. (3).

Both the measuring protocol and the electric model could result useful for characterizing other memristive-interface memory cells. Measuring dynamic and remnant features is necessary for estimating critical parameters like power consumption during write time, ΔR_{rem} versus applied stimulus, etc. The proposed 2-component model could be

used to extend the simulation model of Rozenberg *et al.* (which accounts only for remnant resistive switching) to predict dynamic behavior as well. Since this simulation model associates remnant resistance switching to voltage-driven vacancy redistribution, the quasi-static value of i_{pulse} could be calculated if both the v_{pulse} value used in each simulation step and the R_{rem} value obtained after it are replaced in a properly adjusted version of Eq. (3). This approach could lead to a useful time domain SPICE-like model for these memristive interfaces.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Dr. F. Palumbo for his valuable assistance. We acknowledge support from CONICET PIP 0047 "MeMO" and DuPont-CONICET 2010 "MeMOSat." D.R. and P.L. are members of CONICET.

- ¹A. Kingon, *Nature Mater.* **5**, 251–252 (2006).
- ²A. Sawa, *Mater. Today* **11**, 28 (2008).
- ³R. Waser, R. Dittmann, G. Stätkov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632–2663 (2009).
- ⁴D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Pezaru, and C. S. Hwang, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 076502 (2012).
- ⁵D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nature* **453**, 80–83 (2008).
- ⁶L. Chua, *Appl. Phys. A* **102**, 765–783 (2011).
- ⁷M. D. Pickett, D. B. Strukov, J. L. Borghetti, J. J. Yang, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *J. Appl. Phys.* **106**, 074508 (2009).
- ⁸Y. B. Nien, J. Strozic, N. J. Wu, X. Chen, and A. Ignatiev, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146403 (2007).
- ⁹J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 429 (2008).
- ¹⁰A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Ign. J. Appl. Phys.* **44**, L1241–L1243 (2005).
- ¹¹M. Quintana, P. Levy, A. G. Leyva, and M. J. Rozenberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116601 (2007).
- ¹²B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, and G. M. Reisner, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 132501 (2009).
- ¹³N. Ghemzi, M. J. Sánchez, F. Gómez-Maríasca, P. Levy, and M. J. Rozenberg, *J. Appl. Phys.* **107**, 093719 (2010).
- ¹⁴M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gómez-Maríasca, and P. Levy, *Phys. Rev. B* **81**, 115101 (2010).
- ¹⁵As explained below and shown in Fig. 2, $I_{bias} = I_{AD} = 300 \mu A$ ensures that R_{rem} is measured within its linear response regime, without affecting irreversibly the state of the interface.
- ¹⁶See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4800887> for details on pulse voltage profile measurements and a discussion about which remnant resistance value is considered, i.e., the one measured after pulsing or the one measured before.
- ¹⁷S. Tsui, A. Bakalov, J. Cmaidalka, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, L. Chen, and A. J. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 317 (2004).
- ¹⁸Current pulses were chosen instead of voltage pulses because the Ag-LPCMO samples had two RS-active interfaces in series, hence controlling the voltage applied to one of them only would have required a much more intricate (and slow) closed-loop pulsing/measuring system.

Resistive Switching in Ferromagnetic $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Thin Films

I. Alposta¹, A. Kalstein^{1,2}, N. Ghenzi^{1,2}, S. Bengio^{2,3}, G. Zampieri^{2,3}, D. Rubi^{1,2,4}, and P. Levy^{1,2}

¹Centro Atómico Constituyentes (CNEA), San Martín, Buenos Aires, Argentina

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

³Centro Atómico Bariloche (CNEA), S. C. de Bariloche, Río Negro, Argentina

⁴Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, San Martín, Buenos Aires, Argentina

Ferromagnetic thin films of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganite were grown by pulsed laser deposition, under different oxygen atmospheres, on silicon substrates. We performed structural, magnetic, spectroscopic, and electrical characterization of the films. Resistive switching between high and low resistance states was obtained upon pulsing with opposite polarities voltages. The I - V curves exhibit sharp transitions between these states. The RS properties are strongly dependant on the films oxygen stoichiometry and on the compliance current used for producing the high to low transition. ON/OFF ratios as high as 1000 were obtained for optimal RS conditions. Obtained results are discussed within the framework of mobile oxygen vacancies.

Index Terms—Ferromagnetism, manganites, RRAM memories, thin films.

I. INTRODUCTION

SEVERAL simple and complex oxides display electrical field induced resistance switching (RS), i.e. the reversible change of their resistance state by applying voltage or current pulses of a few ns [1]–[3]. This type of switching presents low power consumption, which combined with other advantages like high retention times, high endurance and good temperature stability, turn these materials into potentially good candidates to be used for resistive random access memory (ReRAM) technology [4].

A typical RS device consists of an insulating or semiconductor oxide sandwiched between two metallic electrodes. According to the switching behavior, RS can be classified in two main categories. In unipolar switching, high-to-low and low-to-high resistance change (SET and RESET processes, respectively) can be achieved by applying pulses of the same polarity (either positive or negative). In contrast, in bipolar switching different polarities are needed to SET and RESET the device. Switching in simple oxides is usually reported as unipolar and related with the formation/rupture of nanofilaments connecting both electrodes. On the other hand, bipolar switching is frequently found in complex oxides and related to an interface mechanism associated with the movement of oxygen vacancies near the metal-oxide interface. However, the previous classification (simple oxides-filamentary RS and complex oxides-interface RS) is not fully consistent with all reported systems and exceptions are found in the literature [5].

Perovskite manganites with general formula ReAMnO_3 (Re: rare earth ions, A: alkaline ions) have been the subject of extensive studies in the past years due to their complex and intermixed structural, electronic, magnetic, and transport properties, being the colossal magnetoresistance (CMR) the most celebrated property [6], [7]. In addition, after the initial report

by Ignatiev *et al.* [8] on $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films, many studies regarding the RS behavior of both ceramics and thin films of different manganites have been performed [9]–[12]. Moreover, successful models that explain nontrivial features of I - V curves of manganites displaying RS have been developed [13], [14].

In this paper, we describe how we grew and characterized thin films of the canonical $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ manganite with different oxygen content. Structural, magnetic, spectroscopic, and electrical characterizations have been performed. We have found that their RS behavior is strongly dependant on the oxygen stoichiometry of the films. We have also found a dependence of the $R_{\text{HIGH}}/R_{\text{LOW}}$ ratio with the SET compliance current (CC), obtaining figures of up to 1000 for optimum oxygen content and SET CC.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

We grew 100 nm $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) manganite thin films by pulsed laser deposition (pulsed Q-switched Spectra Physics Laser with $\lambda = 355$ nm and a frequency of 10 Hz) at different oxygen pressures ranging from 0.05 to 0.35 mbar and at a fixed temperature of 680 °C. The LCMO target was prepared by pressing at 10 Tons fine powders prepared by the liquid mix method. After pelletizing, the target was sintered at 1400 °C for 2 h. Films were grown on top of highly conductive n-type silicon, which also acted as bottom electrode. We used hand-painted Ag as top electrodes, with areas around 1 mm². Structural characterization was performed by X-ray diffraction (XRD) by means of an Empyrean (Panalytical) diffractometer in standard $\omega - 2\theta$ configuration. The surface of the films was studied by scanning electron microscopy (SEM) by means of a FEI Quanta 200 microscope. Magnetic characterization was performed with a Versalab (Quantum Design) magnetometer. We also performed X-ray photoemission spectroscopy (XPS) at room temperature by means of a spectrometer with a hemispherical electrostatic energy analyzer ($r = 10$ cm) using an Al K α radiation source ($h\nu = 1486.6$ eV). The electrical characterization was performed with a Keithley 2612 hooked to a probe station. The acquisition software was programmed on the LabView environment.

Manuscript received February 15, 2013; revised March 22, 2013; accepted April 09, 2013. Date of current version July 23, 2013. Corresponding author: D. Rubi (e-mail: rubi@iandar.cnea.gov.ar).

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online at <http://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/TMAG.2013.2258662

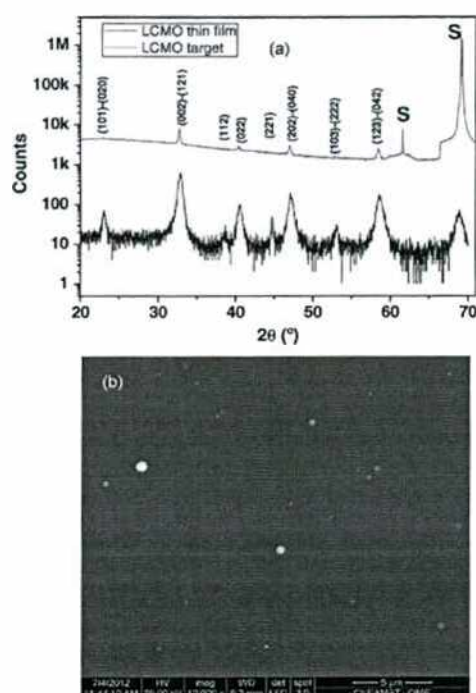


Fig. 1. (a) XRD spectrum corresponding to both the LCMO target (black line) and a thin film (red line) grown at 0.13 mbar. (b) SEM image corresponding to an LCMO thin film.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1(a) shows the XRD spectra corresponding to both the LCMO target (black line) and a LCMO thin film (red line) grown at an oxygen pressure of 0.13 mbar. The XRD peaks were indexed according to the *Pnma* space group. The film resulted single phase and polycrystalline. No particular texture was found, which is a consequence of the presence of the amorphous native SiO_2 layer at the Si surface, that prevents textured or epitaxial growth. The SEM image of Fig. 1(b) shows an homogeneous surface with the presence of a moderate amount of submicrometric particulate on the surface of the film, which is usually found in films grown by pulsed laser deposition [15].

In order to test the Mn valence state (and therefore estimate the oxygen content) of the films, we have measured the Mn-3s X-ray photoemission spectra (XPS) of films grown at different oxygen pressures. As the Mn-3s level displays an energy splitting originated by the intra-atomic exchange coupling between 3s and 3d electrons, the magnitude of the splitting has been proposed to be proportional to the local Mn valence [16]. Fig. 2 shows the obtained spectra for films grown at 0.13 and 0.35 mbar oxygen pressures. The respective Mn-3s splittings are 5.6 and 5.37 eV, respectively, indicating formal Mn valences of +2.7 and +3 [16]. The corresponding calculated oxygen stoichiometries are ~ 2.68 and ~ 2.83 , respectively. This clearly shows that reducing the growth oxygen pressure lowers the Mn valence and creates oxygen vacancies.

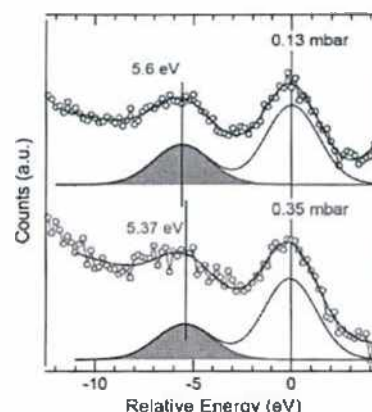


Fig. 2. XPS Mn-3s spectra corresponding to LCMO thin films grown at oxygen pressures of 0.13 and 0.35 mbar. Open symbols are the experimental data while black lines correspond to the fittings.

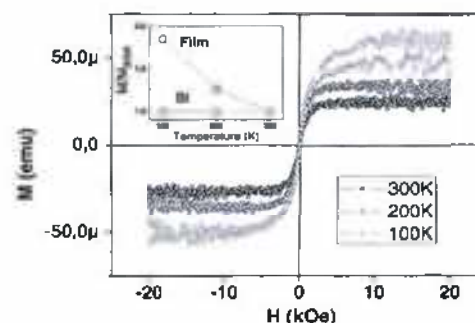


Fig. 3. Magnetization as a function of the magnetic field at different temperatures for a LCMO thin film grown at 0.13 mbar of O_2 . Diamagnetic contribution from the substrate was discounted. Inset shows the evolution with the temperature of the normalized (300 K) saturation magnetization for the same film and for a bare Si substrate.

Fig. 3(a) shows magnetic hysteresis loops recorded at different temperatures for a film grown at 0.13 mbar. The ferromagnetic response, which increases as the temperature decreases, is evident. It is worth noting that magnetic measurements in thin films imply very weak signals that could be masked by the presence of magnetic contaminants acquired during the manipulation of the sample (indeed, we verified in a piece of bare Si a weak ferromagnetic response). These magnetic impurities are basically ferromagnetic Fe and exhibit a Curie temperature well above room temperature, so their saturation magnetization (M_S) displays little variation below room temperature. The inset of Fig. 3 displays the evolution of M_S normalized to the corresponding value at 300 K ($M_{S,300\text{K}}$) for the same film and for a control experiment on a bare Si substrate. It is clear that the latter presents no changes upon cooling while the former increases, thus indicating that we are indeed decoupling the magnetic signal arising from the thin oxide layer. Magnetization as a function of the temperature measurements (not shown here) suggest that the Curie temperature in this oxygen deficient film is around 210 K.

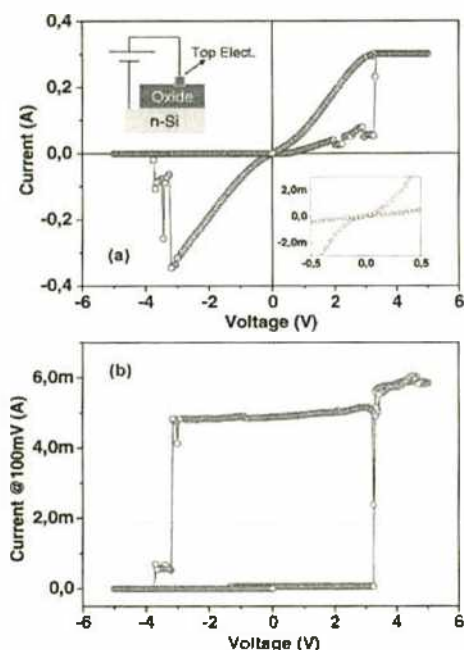


Fig. 4. (a) Pulsed I - V curve for an n-Si/LCMO/Ag device, using CC = 300 mA for the SET step. Left inset depicts the electrode configuration and polarities, right inset is enlargement of the same curve at low voltages. (b) Hysteresis switching loop for the same device using a bias of 100 mV applied after each voltage pulse.

which is lower than the bulk, stoichiometric compound, value (~ 270 K). This depleted T_C may be related to the presence of oxygen vacancies, which induce a "self-doping" effect [17] that weakens the magnetic interaction.

We will focus now on the electrical characterization. We have recorded simultaneously, at room temperature, pulsed I - V curves and hysteresis switching loops (HSL) [18]. The pulsed I - V curve consists of applying a sequence of voltage pulses of different amplitudes ($0 \rightarrow 5$ V $\rightarrow 0 \rightarrow -5$ V $\rightarrow 0$), with a time-width of the order of a few milliseconds and a step of 50 mV while the current is measured during the application of the pulse. We remark that this is a dynamic measurement. In addition, after the application of each of these pulses we apply a small reading voltage of 100 mV that allows us to measure the current and evaluate the *remnant* resistance state (HSL). The inset of Fig. 4 depicts the electrode configuration and polarities. Fig. 4(a) and (b) shows a pulsed I - V curve and the corresponding HSL for a LCMO sample grown at an oxygen pressure of 0.13 mbar. Fig. 4(a) shows that the device is initially in a high resistance (low current) state. As the voltage is increased, the current remains low up to a value of ~ 3.5 V, where one can see an abrupt jump to a high current state, reflecting the transition of the device from high to low resistance, in what is usually called the SET process. A CC is externally programmed to avoid device damage during the SET. We recall that after

the SET process the source automatically adjusts the voltage to reach that limiting current. In consequence, a lower voltage than the nominal one is really applied. When the voltage is decreased the system remains in the low resistance state until a negative voltage of ~ -3 V is reached, where there is a sudden current drop, reflecting the transition from low to high resistance. This is what is called the RESET process. The fact that the SET process takes place for positive voltages while the RESET occurs for negative voltages shows that we are dealing with *bipolar* resistive switching, as is usually found for complex oxides. Fig. 4(b) shows the HSL corresponding to the same measurement. The high and low resistance states are clearly defined with abrupt transitions, displaying values of ~ 10 k Ω and ~ 20 Ω , respectively. The bipolar switching in complex oxides is usually related to the electrical field induced movement of oxygen vacancies near the electrode/oxide interface. According to this scenario, the application of electrical pulses modifies the oxygen vacancies profile close to the metal-insulator interface [13], [14], changing its resistance. For instance, a negative voltage applied to the top Ag electrode induces the migration of positively charged oxygen vacancies from the "bulk" to the metal-oxide interface. The number of vacancies is thus increased near the interface, disrupting Mn-O-Mn bonds (associated to the electronic transport in manganites) and resulting in an increase of the junction resistance (high resistance state). The application of a positive voltage induces the movement of oxygen vacancies from the interface to the "bulk", increasing the number of Mn-O-Mn paths near the interface and leading to a low resistance state. In our case, it is worth remarking that we are measuring the electrical properties in a transversal configuration (n-Si/LCMO/Ag) and we therefore have two interfaces in series that may show a complementary behavior if they are both active [13]. In those cases, the HSL displays complex shapes such as the so-called "table with legs" [14]. However, we see in our case that the HSL displays a squared shape, strongly indicating that we have only one active interface (presumably LCMO/Ag, as extensively reported in the literature [19], [20]) while the other interface (n-Si/LCMO) does not switch at all. The inset of Fig. 4(a) is an enlargement of the I - V curve for low voltages and shows a linear (nonlinear) behavior for the high (low) resistance state, suggesting different conduction mechanisms for both resistance states.

In order to obtain devices for applications, it is desirable to obtain ON/OFF (or equivalently R_{HIGH}/R_{LOW}) ratios as large as possible. We found that this ratio is extremely dependant on the SET CC, Fig. 5 shows the evolution of R_{HIGH}/R_{LOW} as a function of the SET compliance current and the oxygen content. For films grown at 0.05 and 0.13 mbar, it is found that the ratio first increases as CC increases, reaching a maximum of ~ 1000 for CC ~ 100 mA. In this regime, increasing the SET CC produces a lowering of R_{LOW} (not shown here), while R_{HIGH} remains nearly constant. On the other hand, for CCs above 100 mA, R_{HIGH} starts to drop pronouncedly, lowering the R_{HIGH}/R_{LOW} ratio two orders of magnitude.

For low CCs, the increase of the SET maximum current determines a concomitant increase on the total amount of vacancies depleted from the interfacial region. Preliminary simulations using the Vacancy Enhanced Oxygen Vacancies drift [14] support this picture.

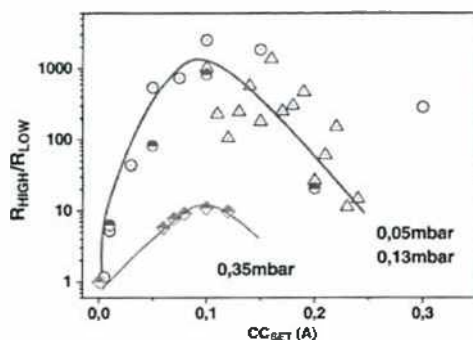


Fig. 5. Evolution of the $R_{\text{HIGH}}/R_{\text{LOW}}$ ratio as a function of the SET compliance current for different LCMO thin films grown at 0.05, 0.13, and 0.35 mbar of O_2 .

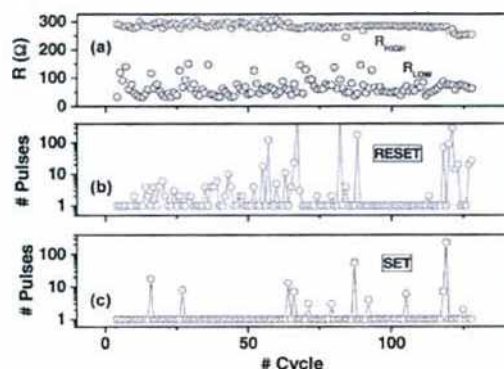


Fig. 6. (a) High and low resistance states obtained by accumulating pulses of 4 V (SET) and -5 V (RESET) until the switching takes place. (b), (c) Number of pulses needed to RESET and SET the resistive state during each cycle.

The behavior found at higher CCs may be related to a crossover to a filamentary regime (to be reported elsewhere). The filamentary regime implies the formation of a metallic nano-filament (associated to metal diffusion into the oxide) connecting both electrodes. This filament can be “burned” by Joule effect and the sample can be RESETED, so in principle and for the compliances showed in Fig. 5 the behavior is reversible. For higher compliances, after the SET process, the sample remains in a low resistance state and can not be further RESETED.

It is also worth noting from Fig. 5 that the electrical response is severely reduced upon increasing the oxygen pressure during the growth. Indeed, the film grown at 0.35 mbar displays a maximum $R_{\text{HIGH}}/R_{\text{LOW}}$ ratio of only ~ 10 . This clearly shows that the presence of oxygen vacancies (as determined by the XPS experiments already described) plays a crucial role in the RS behavior. On the contrary of what is desired for magnetic properties optimization, oxygen off-stoichiometries produces RS devices with enhanced performance.

Finally, as a practical memory would need, we explored the possibility of switching the devices between high and low

resistance values by applying single pulses of fixed voltages. We chose voltages above the SET and RESET thresholds (i.e., ± 5 V) observed in the I - V curves or HSLs. Surprisingly, we found that the switching efficiency (defined as the number of successful SETs and RESETs against the number of attempts) with these single pulses is rather low (between 15%–20%), so we developed a “semi-intelligent” protocol following ideas developed in [21]. Here, the protocol insists on pulsing with the same polarity (at fixed voltages of 4 V (SET) and -5 V (RESET)) until RS effectively takes place. With this modification, the switching efficiency can be raised up to 100%. Fig. 6(a) shows the commutation between high and low resistance states by applying this protocol for 130 times. Panels (b) and (c) show the number of pulses which were necessary to SET and RESET the sample.

IV. CONCLUSION

Ferromagnetic thin films of $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ were shown to exhibit superior resistive switching characteristics when grown under low oxygen pressures and pulsed with millisecond time-width pulses. Sharp transitions between low and high resistance states suggest a low dispersion of the threshold for oxygen vacancies movement. Switching properties are strongly dependant on the compliance current used for producing the high to low transition. An ON/OFF ratio as high as 1000 was obtained for optimal conditions. Obtained results were discussed within the framework of mobile oxygen vacancies.

Though single pulses show a poor performance for switching, the use of an “intelligent” algorithm that allows repeated pulsing enables their reliable use as a memory device. Multifunctional ability is envisaged for these electrically controlled devices, as tunable spin polarized transport (i.e., colossal magnetoresistance) could be used to determine their baseline resistance.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported in part by UNSAM (Project SJ10/05), MINCYT (INNOVAR program), CONICET (PIP 047), and DUPONT—CONICET. The authors thank F. Saccone (FI-UBA) for the use of the PLD facility.

REFERENCES

- [1] A. Sawa, *Mater. Today*, vol. 11, p. 28, 2008.
- [2] R. Waser *et al.*, *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 2632–2663, 2009.
- [3] M. J. Rozenberg, *Scholarpedia*, vol. 6, no. 4, p. 11414, 2011.
- [4] D. B. Strukov *et al.*, *MRS Bull.*, vol. 37, p. 108, 2012.
- [5] I. J. Yung *et al.*, *MRS Bull.*, vol. 37, p. 131, 2012.
- [6] S. Jin *et al.*, *Science*, vol. 264, p. 413, 1994.
- [7] A. Asamitsu *et al.*, *Nature*, vol. 388, p. 50, 1997.
- [8] S. Q. Liu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 2749, 2000.
- [9] M. Quintero *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 242102, 2005.
- [10] N. Das *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 235418, 2008.
- [11] C. Jooss *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 132409, 2008.
- [12] N. A. Tulim *et al.*, *Europhys. Lett.*, vol. 56, p. 836, 2001.
- [13] M. Quintero *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 116601, 2007.
- [14] M. J. Rozenberg *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 115101, 2010.
- [15] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Eds., *Pulsed Laser Deposition on Thin Films*. New York, NY, USA: Wiley, 1994.
- [16] V. R. Galakhov *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 113102, 2002.
- [17] P. L. F. de Lencastre *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 1446, 1999.
- [18] Y. B. Nian *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 146403, 2007.
- [19] D. S. Shang *et al.*, *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 245427, 2006.
- [20] M. Fujimoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 223504, 2007.
- [21] F. Gomez-Marlesca *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, p. 123502, 2011.

A compact model for binary oxides-based memristive interfaces

Néstor Ghenzi¹, María José Sánchez² and Pablo Levy³

¹ INN-GIANN, CAC-CNEA, Av. Gral Paz 1499 (1650) San Martín, Argentina

² INN-GIANN, Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, CNEA, 8400 San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina

³ INN-GIANN, CAC-CNEA, Av. Gral Paz 1499 (1650) San Martín, Argentina

Received 11 July 2013, in final form 19 August 2013

Published 23 September 2013

Online at stacks.iop.org/JPhysD/46/415101

Abstract

We report the resistive switching (RS) characteristics of Al/TiO₂/Au memristive cells fabricated in a crossbar array. The measured R - V curves suggest that RS takes place essentially at the Au/TiO₂ interface. We propose a model based on the electric field enhanced migration of oxygen vacancies at that interface which reproduces the main features of the experimental data, namely the remnant resistance states and the degradation process. Obtained vacancy profiles at the active region of the junction give insight for the design of improved devices.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

A considerable effort is devoted today to develop the next generation of memory devices capable of overcoming the downscaling limitations of actual flash memories. Among the emerging candidates, the resistive random access memories (ReRAM) based on metal/transition metal oxides (TMO)/metal cells attract attention, exhibiting fast read/erase operations with promising characteristics for high-density integration. Its operation relies on the resistive switching (RS) effect, i.e. the reversible change of the resistance between two well-defined values, high (HR) and low (LR) resistance states, after the application of electric pulses. The transition from HR to LR is driven by a SET stimulus, while a RESET pulse settles the transition from the LR to the HR state. In the case of SET/RESET transitions controlled by voltages of different polarities the RS is named bipolar, otherwise it is called unipolar [1, 2]. Bipolar RS exhibits, in general, a better stability than the unipolar mode.

Memory cells based on binary oxides (BO) usually have a high compatibility with CMOS integration and retention times of more than 10⁶ s [3, 4]. A large variety of BO has been explored for ReRAM applications, such as NiO [5], ZnO [6], WO [7], HfO₂ [8], CuO [9, 10] and TiO₂ [11] among others. In particular, TiO₂ cells have been the target of many recent studies, since their identification as the first physical example of a solid state memristive device [12], in which fundamental properties of circuit theory and artificial neural networks could be tested.

Despite the fact that several physical mechanisms based in either electron or ion determined RS have been recently suggested in the literature [13–18], all the ingredients involved in this phenomenon have not yet been fully understood.

In this work we focus on the bipolar RS characteristics of Au(50 nm)/TiO₂(100 nm)/Al(50 nm) junctions, fabricated in a crossbar pattern.

A salient feature of our experimental results is the evidence of a single interface—Au/TiO₂—as the active one for the RS. This produces characteristic resistance hysteresis switching loops (HSL), qualitatively different from those obtained in the case of two active interfaces, as will be described below.

The experimental results are qualitatively reproduced by numerical simulations built on a revisited version of the *voltage enhanced oxygen vacancy* (VEOV) model [19]. This model, originally introduced for complex oxides-based memory cells, is adapted here in order to incorporate distinctive and new features of bipolar RS in BO-based memory cells. In addition, the electroforming mechanism and the degradation process are discussed in detail.

2. Device and experiment

We study Al(50 nm)/TiO₂(100 nm)/Au(50 nm) junctions, with areas ranging between 20 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ and 1000 $\mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ in a crossbar pattern. Amorphous TiO₂ films were deposited by reactive sputtering with a pressure of 20 mTorr, and a power of 150 W at room temperature. The two metals

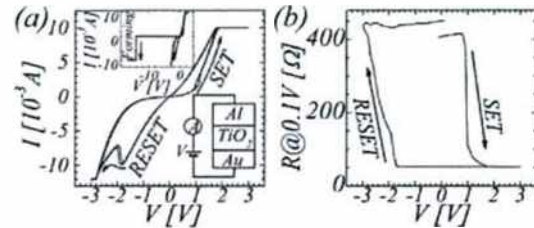


Figure 1. (a) Pulsed IV curves measured at room temperature on the Al(50 nm)/TiO₂(100 nm)/Au(50 nm) junction. Inset: electroforming process with a compliance current $I_{cc} = 10$ mA. (b) Associated remnant response (HSL) measured after each driving pulse, with a bias voltage of $V = 0.1$ V. The polarity of the voltage is relative to the TE, with the BE grounded. See text for details.

acting as bottom (BE) and top (TE) electrodes were evaporated by the thermal evaporation method. To get the crossbar pattern we employ a lift-off process to define each one of the three layers of the junction (TE = Al, TMO = TiO₂ and BE = Au). The electrical characterization (I - V curves) was performed with a source-measurement unit, Keithley 2400, as it is schematically depicted in the bottom inset of figure 1. In all the measurements, the polarity of the voltage is defined relative to the TE, with the BE grounded.

We shall focus on measurements performed on a specific cell, a $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ junction (in the following 'the sample') of the crossbar array, as we observe no dependence of the RS parameters with the area of the junctions.

We measure RS in a two-step process. First, the sample is electroformed at an electric field (applied voltage ≈ 15 V) which abruptly increases the current I (see inset figure 1(a)). We set the current compliance I_{cc} at a value of 10 mA. For higher values we have observed unipolar behaviour while for $I_{cc} \leq 10$ mA, the bipolar behaviour is obtained (see description below). For the field values used in the electroforming (10^7 V cm⁻¹), close to the dielectric breakdown, it is likely that oxygen species and defects may move (or even be created) by a combined mechanism of drift and diffusion, as a consequence of the applied voltage and the local heating, respectively [20]. After the electroforming process the device is in the OFF state of bipolar RS.

The next step was to analyse the effect of applying electric pulses, including both polarities. The protocol we follow is to apply voltage ramps consisting of pulses (4 ms duration) of increasing amplitude, from 0 to 3 V, then decreasing down to -3 V and finally returning to 0 V to complete one cycle. The current compliance I_{cc} was kept at a level of 10 mA and a time interval of 1 s was taken between pulses to avoid Joule heating.

We observe a typical bipolar RS behaviour, shown in the I - V curve of figure 1(a), i.e. two branches corresponding to HR and LR states are present. These measurements exhibit the characteristic nonlinear behaviour of the bipolar LR state [21]. Note the current in the RESET process is ~ 10 mA, a value similar to I_{cc} in the SET process.

In the same run, between pulses we read the remnant two terminal resistance by means of a non-disturbing signal

(at a constant voltage of 0.1 V). In figure 1(b) we plot the as-obtained resistance HSL. As observed, the remnant resistance exhibits two well-defined resistance values, the LR state around $R_{LR} = 50 \Omega$ and the HR state at $R_{HR} = 400 \Omega$ ($R_{HR}/R_{LR} \sim 8$) and two rapid transitions between them. Initially, after the electroforming, the device is in the HR state. At a voltage $V \sim +1$ V it switches to the LR state (SET transition) in which it remains, until, after changing the polarity of the voltage and for $V \sim -2$ V, it switches back again to the HR state (RESET transition). As expected, the SET and RESET transitions observed in the HSL curve are localized at the same voltages as in the IV curve [22].

It is worth mentioning that a squared HSL shape is directly related to the RS effect of a *single interface* [10, 19, 22–25]. On the other hand, when two active interfaces are (deliberately or not) connected in series, the *table with legs* shape [26] evidences the overall contribution of each single interface to the RS [19]. Note that this shape resembles the spin valve response (resistance as a function of swept magnetic field): the coercive fields of both TE and BE have to be overcome in order to obtain spin polarized transport [27]. In the RS case, the contribution of each active interface gives additional richness to the available remnant states [19, 26]. This idea has been further developed in the case of complementary devices, i.e. two memory devices connected back to back [28].

Hence, although two metal-oxide interfaces build up our device, the shape of the obtained HSL is illuminating of a *single interface* behaviour. The characteristic polarity response, the work function and electronegativity of the involved metals [29], and the unbalancing role of oxygen vacancies, will be the tools to determine which interface is the active one.

3. The role of oxygen vacancies

Electroforming in these samples was obtained with *negative* voltages. After the forming the device remains in the OFF state of bipolar RS. When *positive* electroforming was tested, we observed no abrupt increase of the current up to 20 V or an unstable RS behaviour.

Therefore we focus on the *negative* polarity electroforming, which renders stable RS properties. In this case, we speculate that oxygen vacancies (positive charge ions) are attracted towards the negative TE, leaving behind oxygen ions, close to the BE.

Generically, oxygen vacancies (OV) in BO act as n-type dopants, transforming the insulating oxide in a conductive doped semiconductor. The motion of OV during electroforming generates a conductive path that tends to shunt the TE and BE. However, the oxygen ions that remain in the neighbourhood of the BE (and even penetrate into it), define a narrow layer that prevents the complete formation of the conductive filament [30].

In addition, an oxygen deficient narrow layer could also be formed naturally near the TE by diffused Al³⁺, as it has been already reported for some Al/TiO₂ interfaces [31].

Following the preceding description, figure 2 sketches the motion of OV towards the TE (oxygen ions towards the BE), during the transient (negative) electroforming (panels (a)–(b)).

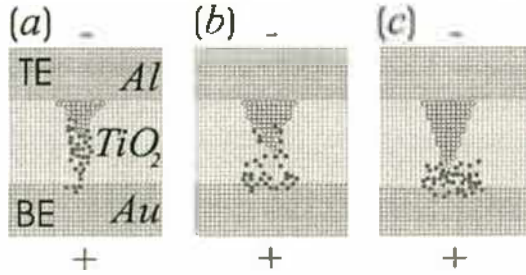


Figure 2. Schematics showing the motion of oxygen species (red filled circles) and oxygen vacancies (blue empty circles) during the negative electroforming transient (panels (a)–(b)) and final distribution after the sample is formed with the conductive filament (panel (c)). Some penetration of oxygen ions into the BE (Au) is assumed.

The final path once the sample is electroformed is displayed at panel (c). The cone-shaped filament mimics a local suboxide phase that contains OV in higher densities closer to the TE interface. In this way, the TE (Al/TiO₂) interface becomes essentially ohmic with a low contact resistance, while the BE—TiO₂/Au(50 nm)—interface is the rectifying non-ohmic one, due to abundance of oxygen ions [2, 20]. The preceding conclusion is in agreement with a recent systematic study of different metal electrodes grown on TiO₂, which classifies and categorizes the I – V response curve of each metal species in terms of the metal work function and electronegativity [29]. Consequently, in our case the BE interface results as the active one in the RS effect, with no participation of the TE interface.

It is nowadays widely accepted that the microscopic origin of the bipolar RS is attributed to the migration of OV along nanometric regions close to the electrodes, during the application of external voltage of different polarities. Direct observation of the migration of OV during the SET/RESET transitions has been reported in several BO thin films [32, 33].

Thus, when a pulse is applied to our device, the local electric field at the BE interface is stronger than the one at the TE interface, due to the much larger value of the local resistivity of the former interface. As the polarity of the electric field defines the direction of ions migration, a strong enough positive pulse will push the OV towards the BE, increasing the OV content there (i.e. reducing the width of the oxygen layer) and thus decreasing the local resistance. This originates the SET transition to the LR state, during which the current compliance I_{cc} prevents the complete formation of the conductive filament. In a similar way to soft and hard breakdown [34], the key parameter to select unipolar or bipolar RS mode is the power dissipation, which determines the severity of oxide breakdown. In this way, the control of I_{cc} , and with it the power dissipation, is crucial to operate the RS in the bipolar mode [35, 36].

Once in the LR state, and after reversing the polarity, a strong enough negative pulse will move back the OV located close to the BE interface towards the bulk region, shortening/breaking the former conductive path and inducing the RESET transition to the HR state. However, the OV profile might be slightly different from the initial one obtained after the

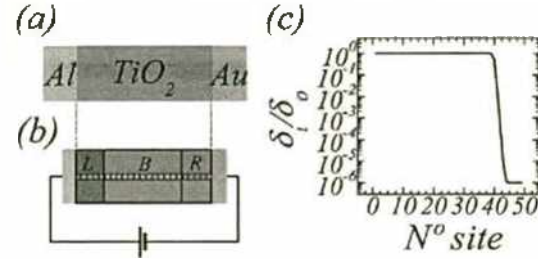


Figure 3. (a) Schematics of the experimental sample showing the TE (Al), the 100 nm TiO₂ layer and the BE (Au). (b) the device is plotted horizontally to compare to the sample model employed in the simulations, where 50 sites are assigned to the box simulations: the first 10 sites are assigned to the Al/TiO₂ interface (L) while the rightmost 10 sites correspond to the Au/TiO₂ interface (R). The rest of the sites represent the central TiO₂ bulk (B). (c) initial density vacancy profile to simulate the OV filament generated in the electroforming.

electroforming. This process, upon repeating sequences, could eventually generate a drift in the resistance value as a function of the number of voltage cycles, producing a degradation effect.

There are several strategies to bypass the degradation problem. Recently, a pulsing protocol that overcomes this performance limitation in manganite based devices has been proposed [24, 25]. The idea was to tailor the pulsing amplitudes, based on the knowledge of the OV profiles and its dynamics, both disentangled by the VEOV model [19, 25].

4. The VEOV model revisited

Taking into account the previous description we elaborate on the VEOV migration model, previously proposed to explain bipolar RS in complex oxides and manganites [19, 22, 24, 25].

Below we shall introduce the specific ingredients and modifications that we have incorporated in order to adapt the VEOV model to Bipolar RS in BO-based samples.

We consider the active region for conduction as a one-dimensional chain of N links as it is schematically shown in figure 3(b). The chain simulates the filament created after the forming process that we described and depicted in figure 2. The links may be physically associated to small domains of nanoscopic dimensions in the suboxide phase (with different OV concentration) of the post-formed sample.

Although the one-dimensional chain might be considered as a crude simplification of the actual 3D geometry, it is in accordance with the experimental evidence indicating that the conduction in the low resistance state is highly inhomogeneous, and takes place along a directional path. In the VEOV model, we only consider the redistribution of oxygen vacancies along nanometric regions due to the effect of an external electric field. This redistribution affects the local resistivity, but we assume that charge neutrality is preserved in the sample.

For the present simulations we take $N = 50$ and assign the first 10 sites to the left L (Al/TiO₂) interface, sites 11–40

to the TiO₂ bulk (B) region and the last ten sites to the right R (Au/TiO₂) interface.

As the resistivity of TMO is dramatically affected by the precise oxygen stoichiometry, we characterize each link along the chain by a resistivity ρ_i , which is a function of the local OV density content δ_i , at site i along the chain.

As we already mentioned, TiO₂ is an insulator in its virgin state. OVs act as n-type dopants, giving free electrons to the conduction band and thus decreasing its resistivity. Following this line of reasoning, we adopt the most simple relation between conductivity (σ_i) and OV density (δ_i): $\sigma_i = \sigma_a^0 + B_a \delta_i$, where σ_a^0 is the residual conductivity for negligible OV concentration and B_a is a proportional factor that is specific for each region $\alpha = L, B$ and R . Now, if $\rho_i = 1/\sigma_i$ we can write the local resistivity as

$$\rho_i = \frac{\rho_a^0}{1 + A_\alpha \delta_i} \quad (1)$$

that decreases with the OV content, as required. Defining $\rho_a^0 \equiv 1/\sigma_a^0$, the prefactors $A_\alpha \equiv B_a \rho_a^0$ are independent of δ_i , but are specific for each region L, B and R. We take $A_L = A_L$ for $i = 1, 10$, $A_i = A_B$ for $i = 11, 40$, $A_i = A_R$ for $i = 41, 50$. In addition, since the R interface (TiO₂/Au) is the most resistive one—perhaps owing to the formation of a Schottky barrier type of contact due to the high work function of the Au electrode—we take $A_R > A_L \sim A_B$. In contrast, we assume that the Al/TiO₂ interface forms an ohmic-like contact due to the low work function of the Al electrode. This asymmetry in the electrode materials enhances the resistive response of the sample due to the *lack of compensation* effect between both electrodes [23], and it is in accordance with our experiments, that suggest that only one interface—the Au/TiO₂—is involved in the RS effect.

Equation (1) is one of the new ingredients of the present version of the VEOV, that we here adapt for BO compounds. It differs from the linear relation $\rho_i \propto \delta_i$ used in the earlier version of the VEOV model for complex oxides (perovskites) memory cells [19].

Following equation (1) we compute the total resistance along the sample as $R = c \sum_{i=1}^N \rho_i$. c denotes an unessential geometrical constant related to the dimensions of the domains (which we set to unity).

Another new assumption relies on the initial distribution of OV. Due to the filament originated in the electroforming process we adopt as the initial OV density profile $\delta_i(0)$, the one shown in figure 3(c). This profile takes into account the fact that the largest amount of OV are located close to the L (Al/TiO₂) interface, as it is sketched in figure 2 panel (3).

Given an external stimulus $V(t)$ (the applied voltage protocol between electrodes), the OV density profile at link i is updated at each simulation step according to the following rate probability for transfer from site i to a nearest neighbour $j = i \pm 1$, i.e. $p_{ij} = \delta_i(1 - \delta_j) \exp(-V_a + \Delta V_i)$, which is proportional to the concentration of vacancies present at site i , and to the available concentration at the neighbour domain j .

In the Arrhenius factor, $\exp(-V_a + \Delta V_i)$, ΔV_i is the local potential drop at site i , $\Delta V_i(t) = V_{i+1}(t) - V_i(t)$ with $V_i(t) = V(t)\rho_i/R$. In addition, V_a is a dimensionless constant

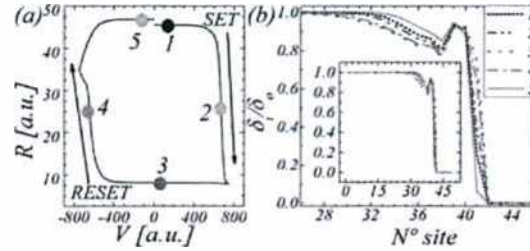


Figure 4. (a) HSL obtained from numerical simulations. See footnote 4 for values of the parameters. (b) Vacancy density profiles in the active R interface in the centre of the electroformed filament, associated with different resistance states marked in (a). Profile labelled 1 corresponds to the HR state at $V = 0$, while 3 corresponds to the LR state at $V = 0$, respectively. In the inset, the vacancy density profiles along the complete 1D chain are shown.

related to the activation energy for vacancy diffusion in the absence of the external applied voltage.

We take $V_a = V0$, for sites in the chain belonging to the L interface and the B region, and $V_a = V1 > V0$ for those sites belonging to the R interface. The different values of V_a stress that, along the conductive filament generated immediately after the electroforming, the rate of diffusion should be larger than along the R interface (see figure 2(c)).

Having in mind the above new ingredients and modifications, the numerical implementation follows straightforwardly: starting from the initial vacancy concentration profile $\delta_i(0)$, at each simulation time step t we compute the local voltage profile $V_i(t)$ and the voltage drops $\Delta V_i(t)$. Employing the probability rates p_{ij} we obtain the transfers between nearest neighbouring sites. Then the values $\delta_i(t)$ are updated to a new set of concentrations $\delta_i(t+1)$, with which we compute, at time $t+1$, the local resistivities $\rho_i(t+1)$ and the local voltage drops under the applied voltage $V(t+1)$, as indicated in the first step.

While in the experiment the current compliance I_{cc} plays a relevant role in order to prevent the damage of the sample in the SET transition, in the simulations the strength of the local electric field at the R interface is essential to determine the net change in the amount of OV density, and thus the change in the total resistance value after the applied pulse $V(t)$.

5. Numerical results

Figure 4(a) shows the HSL obtained from our simulations as a function of applied voltage protocol $V(t)$, starting from the initial density vacancy profile displayed in figure 3(c)⁴.

Two stable HIR and LR states are displayed, with the same trend for the threshold voltages as in the experimental findings, i.e. coercive thresholds at opposite polarities and steep transitions between states. Besides, the squared type

⁴ We normalize the initial OV density profile to $\delta_0 = 10^{22}$ OV cm⁻³ which is the typical value reported for the conductive Magnéli phase in TiO₂. In this way, $\delta_i(0)/\delta_0 \sim 1$ ($\sim 10^{-6}$) on the R side of the conductive filament (R interface). The parameters $V0$ and $V1$ are normalized in units of kT/e . We take $V1 = 12$ ($V0 = 10$), which corresponds to 0.3 eV (0.25 eV) at room temperature. In addition we use $A_L = A_B = 1$ and $A_R = 0.01$, and the ramp voltage is between ± 750 (a.u.) with a time constant τ of 5000 time steps.

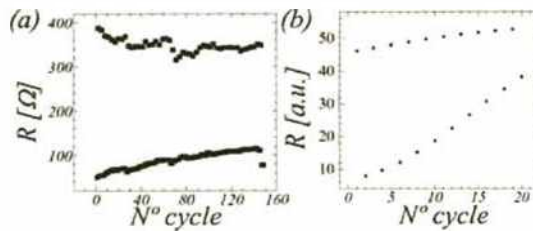


Figure 5. Drift in the HR and LR values as function of the number of voltage cycles: (a) experimental and (b) numerical results.

HSL is in excellent agreement with the experimental one (figure 1(b)), and even exhibits a drift in the resistance value after the completion of a cycle. The drift is originated by a change in the local electric field at the R interface, due to the redistribution of OV (see below).

The accumulative drift in the calculated HR and LR values for increasing cycles is in good agreement with the experimental data, obtained from the HR and LR states of HSL cycles measured repeatedly, see figure 5.

The ionic migration does not penetrate deep into the bulk, since there, the much larger conductivity prevents the development of high electric fields. Thus, the main change produced during RS remains confined to the nanometre-size region along the R interface.

Figure 4(b) depicts the vacancies density profiles along the 1D chain associated with the LR and HR states at $V = 0$, and for selected intermediate states. A narrow reservoir of oxygen vacancies is formed near the active interface, as shown between sites number 38 and 42. As observed, the profile in the LR state exhibits an accumulation of OV density at the near proximity of the oxide with the metal, resulting in the LR value. On the other hand, the HR state presents less OV content, consistent with model assumptions and equation (1). Note that the OV profiles for both, the transition and the LR states, are smoother than those for the HR state.

The observed experimental degradation after cycling (see figure 5) can be understood when comparing OV profiles 1 and 5 in figure 4(b). After a single cycle the OV density at the R interface is slightly smaller than the initial one. This is due to the lower electric field at the bulk B as compared to the R region, which impedes the complete reinjection of OV from the B to the R interface. Then, when cycling, a net drift of oxygen vacancies away from the R interface is produced.

In order to increase the endurance of the devices, a possible route is to perform an asymmetric pulsing protocol, i.e. to adjust the amplitude of each polarity pulse in order to balance the oxygen vacancy drift [24]. Besides, several pulses of the same amplitude could be explored in order to overcome degradation, as is shown in [25].

Recently, a model for RS in PuTiO_2/Pt , based on defects diffusion in terms of electrochemical reactions involving oxygen ions/vacancies taking place at a single PuTiO_2 interface, has been proposed [23]. The authors elaborated on the presence of the Helmholtz layer, and used a drift diffusion equation and Fick's second law to solve the time-dependent

vacancy distribution. We observe a remarkable agreement between their results (i.e. see their figure 4(b)) and ours.

This fact strengthens the validity of the VEOV model, originally built on fairly few assumptions [19, 22] and adapted in this work to the case of BO.

6. Conclusions

We observed bipolar RS in TiO_2 based crossbar MIM structures, made using standard microfabrication techniques. After the initial forming we obtained $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \sim 8$, with endurance up to a hundred cycles. By analysing the hysteresis switching loop response, a single active interface has been identified to be responsible for the RS effect.

Our analysis supports two clearly different switching processes in these samples: (1) a soft dielectrical breakdown resulting in the formation of conductive filaments, and (2) diffusion of vacancies enhanced by electrical field. We elaborate on the voltage enhanced oxygen vacancy drift (VEOV) model, originally developed for metal–complex oxide interfaces, to include bipolar switching of a binary oxide based memristive interface. The main new ad-hoc assumptions introduced to tackle this case are relatively simple and general, i.e. the inverse relation between the number of VO and the local resistivity, and the vacancy occupation profiles along the electroformed filament. The lack of area dependence on the RS effect (not reported here) supports our assumption of oxygen vacancies movement along nanoscale conductive channels.

We have shown for this typical memristive TiO_2 based system that our model relying on the electric field enhanced migration of oxygen vacancies at the nanoscale region of the interface reproduces the main features of the experimental curves. The conjunction of simulations data with RS measurements are the key aspect in engineering interfaces for downscaling of ReRAM devices. Moreover, the simulated OV profiles offers the possibility of probing alternative electroforming processes to enhance the RS properties.

Acknowledgments

We acknowledge fruitful discussions with M. Rozenberg, P. Stolar and D. Rubi. We obtained support from PIP 20080047 'MeMo', MeMoSat Project and PIP11220080101821. NG acknowledges CINN-PRH74 (Argentina). MJS and PL are members of CIC-CONICET.

References

- [1] Meijer G I 2008 *Science* 319 1625
- [2] Sawa A 2008 *Mater. Today* 11 28
- [3] Waser R, Dittmann R, Staikov G and Szot K 2009 *Adv. Mater.* 21 2632
- [4] Joshua Yang J et al 2012 *MRS Bull.* 37 131
- [5] Ielmini D, Spiga S, Nardi F, Cagli C, Lamperti A, Cianci E and Fanciulli M 2011 *J. Appl. Phys.* 109 3
- [6] Liu Z, Gan J and Yew T 2012 *Appl. Phys. Lett.* 100 153503
- [7] Kugeler C, Rosezin R, Weng R, Waser R, Menzel S, Klopstra B and Böttger U 2009 9th *IEEE Conf. on Nanotechnology (Genova, Italy)* pp 1102–5

- [8] Palumbo F, Miranda E, Ghibaudo G and Jousseau V 2012 *IEEE Electron Device Lett.* **33** 1057
- [9] Fujiwara K, Nemoto T, Rozenberg M J, Nakamura Y and Takagi H 2008 *Japan. J. Appl. Phys.* **47** 6266
- [10] Ebrahim R, Wu N and Ignatiev A 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 123905
- [11] Kim H and Kim D W 2011 *Appl. Phys. A* **102** 949
- [12] Joshua Yang J et al 2008 *Nature Nanotechnol.* **3** 429
- [13] Yu S and Wong H 2010 *IEEE Int. Memory Workshop (IMW) (Seoul)* p 54–7
- [14] Hur J H et al 2010 *Phys. Rev. B* **82** 155321
- [15] Makarov A, Sverdlov V and Selberherr S 2011 *J. Vac. Sci. Technol. B* **29** 1
- [16] Kim S et al 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 033508
- [17] Lin Y S et al 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 064510
- [18] Larentis S 2012 *IEEE Trans. Electron Devices* **59** 2468
- [19] Rozenberg M et al 2010 *Phys. Rev. B* **81** 115101
- [20] Joshua Yang J et al 2012 *Nature Nanotechnol.* **8** 13
- [21] Joshua Yang J, Strukov D B and Stewart D R 2013 *Nature Nanotechnol.* **8** 13
- [22] Ghenzi N et al 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 093719
- [23] Jeong D S, Schroeder H and Waser R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 195317
- [24] Gomez-Marlasca F et al 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 123502
- [25] Ghenzi N et al 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 084512
- [26] Chen X et al 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 233506
- [27] Ignatiev R A et al 2008 *Phase Transitions* **81** 791
- [28] Gregg J F, Petej I, Jouguet E and Dennis C 2002 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** R121–55
- [29] Linn E et al 2010 *Nature Mater.* **9** 403
- [30] Zhong N, Shima H and Akinaga H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 42107
- [31] Pickett M et al 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 074508
- [32] Kim S and Choi Y K 2009 *IEEE Trans. Electron Devices* **56** 3049
- [33] Kwon D-H et al 2010 *Nature Nanotechnol.* **5** 148
- [34] Schroeder H, Pandian R and Miao J 2011 *Phys. Status Solidi a* **208** 300
- [35] Jackson J C et al 1998 *J. Electrochem. Soc.* **145** 1033
- [36] Ghenzi N et al 2012 *Physica B* **407** 3096
- [37] Jeong D S, Schroeder H and Waser R 2007 *Electrochem. Solid-State Lett.* **10** G51–3



Two resistive switching regimes in thin film manganite memory devices on silicon

D. Rubi,^{1,2,3,a),b)} F. Tesler,^{1,2,b)} I. Alposta,¹ A. Kalstein,^{1,2} N. Ghenzi,^{1,2} F. Gomez-Marlasca,¹ M. Rozenberg,^{2,4,5} and P. Levy^{1,2}

¹Centro Atómico Constituyentes (CNEA), San Martín, Buenos Aires, Argentina

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina

³Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, San Martín, Buenos Aires, Argentina

⁴Laboratoire de Physique des Solides, UMR 8502, Université Paris-Sud XI, Orsay 91405, France

⁵Departamento de Física J. J. Giambiagi, FCEN, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria Pab. I, 1428 Buenos Aires, Argentina

(Received 21 August 2013; accepted 6 October 2013; published online 18 October 2013)

Bipolar resistive switching in low cost n-Si/La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃/M (M = Ti + Cu) devices was investigated. For low SET compliance currents (CC), an interfacial-related resistive switching mechanism, associated to the migration of oxygen vacancies close to the manganite/metal interface, is operative. Simulations using the voltage enhanced oxygen vacancies drift model validate our experimental results. When further increasing the CC, we have observed the onset of a second, filamentary, resistive switching regime with a concomitant collapse of the ON/OFF ratio. We finally demonstrate that it is possible to delay the onset of the filamentary regime by controlling the film thickness. © 2013 AIP Publishing LLC. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4826484]

The electric-pulse-induced resistance switching (RS) effect^{1,2} has been extensively studied in the past years due to the possibility of developing resistance random access memories (RRAM), which remains a strong candidate for next generation of non-volatile memories. RRAM technology is very attractive due to its simple metal/oxide/metal structure, high writing/erasing speed, high storage density and low power consumption.³ Although different models have been proposed to explain the RS behavior, such as trap controlled space-charge-limited-current conduction,⁴ electrochemical migration of oxygen,^{5,6} oxidation/reduction reaction,⁷ oxygen-vacancy driven correlation effects,⁸ and formation/rupture of conducting nanofilaments,⁹ the physics behind the RS mechanism has not been completely elucidated so far. The celebrated magnetoresistive manganites,^{10,11} from the initial report by Ignatiev *et al.*,¹² also displayed RS effects both in ceramics and thin films.^{13–16} Most papers reporting RS in manganite thin films deal with epitaxial layers^{17,18} or polycrystalline films grown on platinumized silicon;¹⁹ here we show that a reliable RS behavior can be obtained by growing La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ directly on n-type silicon, which is a low-cost option that could also facilitate device integration with standard electronics. We obtained ON/OFF ratios up to ~400 and good reproducibility of the electric response. Finally, we demonstrate the change from an interfacial-related RS into a filamentary regime, which is controlled by the SET compliance current.

We grew 100 nm La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ (LCMO) manganite thin films by pulsed laser deposition (pulsed Q-switched Spectra Physics Laser with $\lambda = 355$ nm and a repetition rate of 10 Hz) at an oxygen pressure of 0.13 mbar and a temperature of 680 °C. Films were grown on top of highly conductive n-type silicon ($\rho < 0.005$ Ω cm), which also acted as

bottom electrode. We used as top electrode a bilayer of Ti (10 nm) and Cu (100 nm), fabricated by sputtering and shaped by means of standard optical lithography. The top electrode areas ranged between 0.049 mm² and 0.785 mm². The films thickness was estimated by cross-view scanning electron microscopy. X-ray diffraction showed that the films resulted single phase and polycrystalline.²⁰ X-ray photoemission spectroscopy (XPS) suggests that the Mn valence is +2.7, indicating an oxygen stoichiometry of ~2.68. This oxygen deficiency was previously shown to improve the electrical performance of the devices.²¹ The electrical characterization was performed with a Keithley 2612 SMU hooked to a probe station. The acquisition software was programmed on the Labview environment.

We have recorded simultaneously, at room temperature, pulsed I-V curves and Hysteresis Switching Loops (HSL).⁵ The pulsed I-V curve consists on applying a sequence of voltage pulses of different amplitudes (0 $\rightarrow$ 8 V $\rightarrow$ -8 V $\rightarrow$ 0, with a time-width of a few milliseconds and a step of 50 mV) while the current is measured during the application of the pulse. We recall that this is a dynamic measurement. Additionally, after the application of each of these pulses we apply a small reading voltage of 100 mV that allows us to measure the current and evaluate the *remnant* resistance state HSL. Figure 1(a) displays the electrode configuration and polarities used for the electrical measurement. Figure 1(b) shows the dynamic I-V curve corresponding to one of the samples. The sample is initially in a High Resistance State (HRS) and remains in this state until a positive voltage of ~6 V is applied, when there is a sudden transition to a Low Resistance State (LRS, SET process). A Compliance Current (CC) of 30 mA is externally programmed to avoid device damage during the SET process. When the voltage is decreased, the system remains in the low resistance state until a negative voltage of ~-2.5 V is reached, when there is a current drop reflecting the transition from low to high resistance

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: rubi@andar.cnea.gov.ar

^{b)}D. Rubi and F. Tesler contributed equally to this work.

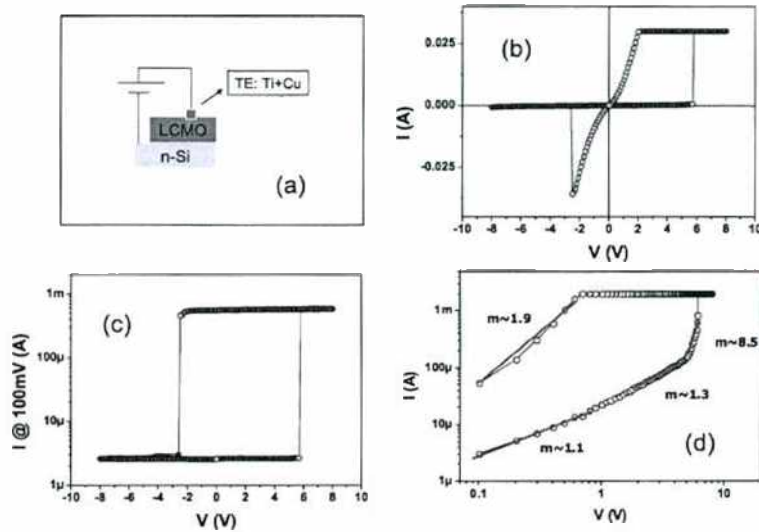


FIG. 1. (a) Sketch showing the electrode configuration and polarities used for the electrical characterization; (b) dynamic pulsed I-V curve corresponding to a 100 nm LCMO film. A 30 mA CC limited the current when the SET took place; (c) corresponding hysteresis switching loop, recorded simultaneously to the I-V curve; (d) positive voltage region of the I-V curve in a log-log scale.

(RESET process). We have found a fairly symmetric behavior between the positive and negative regions of the I-V curve, indicating that the presence of the native ultrathin SiO_2 layer at the silicon (n-type)/manganite (p-type) interface prevents the formation of a p-n junction and the appearance of a rectifying behavior.²² Figure 1(c) displays the corresponding HSL. One can see two well defined resistance states of $\sim 170 \Omega$ and $\sim 38 \text{ k}\Omega$, which gives an ON/OFF ratio of ~ 220 . We tested the stability of the HSLs against repeated cycling at a fixed SET CC, and we found that R_{HIGH} and R_{LOW} remain reasonably stable for 70 consecutive loops.²⁰ The squared shape of the HSL suggests the existence of only one active interface (plausibly the metal/oxide one, according to previously reported results in manganite samples with different metallic electrodes²³); otherwise, a more complex shape such as the so-called "table with legs" would be expected.^{24,25} Figure 1(d) displays the positive stimulus branch of the I-V curve in a log-log scale. It is found that the HRS displays an ohmic behavior ($I \propto V$) for low voltages ($V < 1 \text{ V}$), followed by a $I \propto V^{1.3}$ regime for intermediate voltages and a steep increase region ($I \propto V^{8.5}$) for voltages close to the resistive transition to LRS. On the other hand, for this 30 mA SET CC, the LRS follows a $I \propto V^{1.9}$ law that could indicate the presence of a space-charge-limited current (SCLC) conduction mechanism.²⁶ We have seen that both HRS and LRS are strongly dependant on the SET CC used on each I-V cycle. Figure 2(a) shows the evolution of R_{HIGH} and R_{LOW} as a function of CC for a top electrode area of 0.196 mm^2 , while Figure 2(b) displays the corresponding ON/OFF ratio. It is found that initially R_{HIGH} remains nearly constant as CC increases, while R_{LOW} decreases monotonically, increasing in this way the ON/OFF ratio up to ~ 400 for CC $\sim 90 \text{ mA}$. For higher CC values, R_{HIGH} starts to drop pronouncedly, the ratio ON/OFF decreasing concomitantly by almost two orders of magnitude. This behavior is qualitatively similar (but considerably more stable) when compared to the case of LCMO films with Ag top electrodes.²¹

We consistently reproduced the electrical behavior for low CCs by using the Voltage Enhanced Oxygen Vacancies drift (VEOV) model introduced in Ref. 25. This model assumes an interface-type RS mechanism where the electrical transport across the sample is spatially inhomogeneous and takes place through several parallel conduction paths. The paths are assumed to be randomly distributed, hence producing a conductance proportional to the area. Within the VEOV model, since the paths are similar, one may model their typical behavior with a single resistor network, which is assumed to be one-dimensional for simplicity. Each element of the resistor network is meant to represent a small domain of the conductive path of nanometric size that is characterized by a local density of oxygen vacancies. In transition metal oxides, the resistivity is severely affected by the local oxygen stoichiometry. Hence, the model assumes that the resistivity of each nanodomain ρ_i is proportional to the local density of oxygen vacancies δ_i , according to $\rho_i = A_\alpha \delta_i$, with $\alpha = 1$ or B corresponding to interface or bulk nanodomains, respectively. The proportionality between ρ and δ follows from the assumption that oxygen vacancies disrupt the conduction through the Mn-O-Mn chains. The resistivity of the nanodomains close to the metal/oxide interface is much higher than that of those located at bulk regions, due to the formation of a potential barrier at the metal/oxide interface, implying that $A_I \gg A_B$.²⁵ The application of electrical stress induces the migration of oxygen vacancies through the network according to the equation

$$p_{i,i+1} = \delta_i (1 - \delta_{i+1}) \exp(-V_{0,i} + \Delta V_i), \quad (1)$$

which determines the oxygen vacancy transfer probability between adjacent sites. $V_{0,i}$ ($i = B$ and I) are dimensionless constants related to the activation energies for vacancies diffusion both in bulk and interfacial sites, respectively. ΔV_i are the local potential drops due to applied electrical pulses, which are easily calculated from the 1D resistor network.

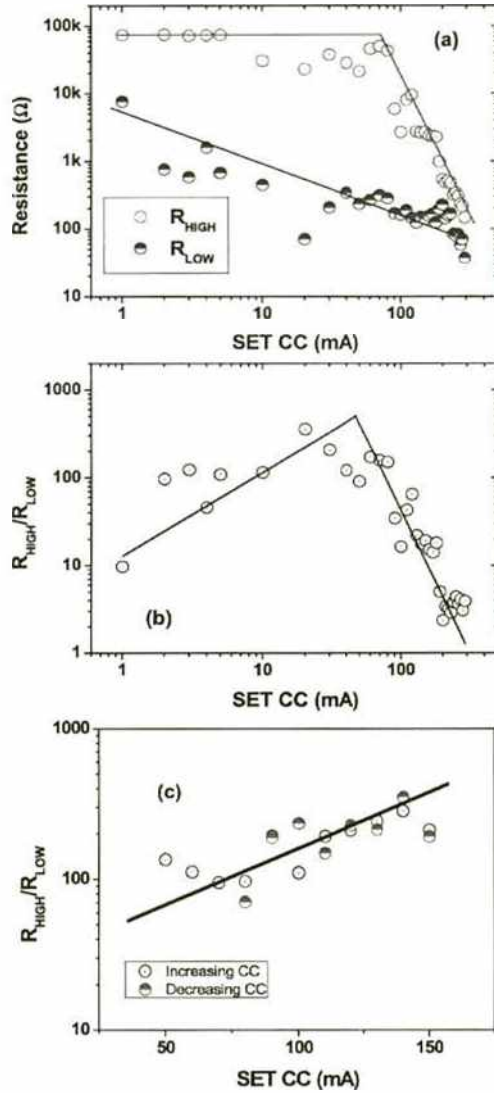


FIG. 2. (a) Evolution of R_{HIGH} and R_{LOW} as a function of the SET CC for a 100 nm LCMO film with a 0.196 mm^2 top electrode; (b) R_{HIGH}/R_{LOW} ratio as a function of the SET CC for the same film; (c) R_{HIGH}/R_{LOW} ratio as a function of the SET CC for a thicker 250 nm LCMO film. We see a symmetric behavior both for increasing and decreasing CC (indicating the absence of degradation).

For positive (negative) electrical stimulus, vacancies migrate from the interface (bulk) to the bulk (interface) nanodomains, reversibly changing in this way the overall resistance of the device. The behavior of the model is simulated numerically, by performing a discretization of the time in time-steps. The transfers of oxygen vacancies and the local resistivity of each domain are computed and updated at every time-step. To apply the model to thin films geometry we

assumed $N_I = N_B = 10$ (the interface and the bulk regions present similar size, in contrast to the assumption $N_B \gg N_I$ used for ceramic samples²⁵), $V_{O,I} = 16$, $V_{O,B} = 4$, $A_I = 10000$ (a.u.), $A_B = 0.5$ (a.u.), and $\delta_0 = 5 \times 10^{-2}$ (a.u.) (this value is higher than in Ref. 25 and consistent with the high oxygen deficiency present in our films). We found that this choice of model parameter captures the experimental behavior qualitatively. We calculated the evolution of the resistance of a single conducting path (which, besides a scaling factor, is representative of the behaviour of the overall device resistance) under voltage cycling, for different SET CCs. Figure 3(a) displays a calculated HSL for a CC = 0.3 a.u., showing that different non-trivial features of the

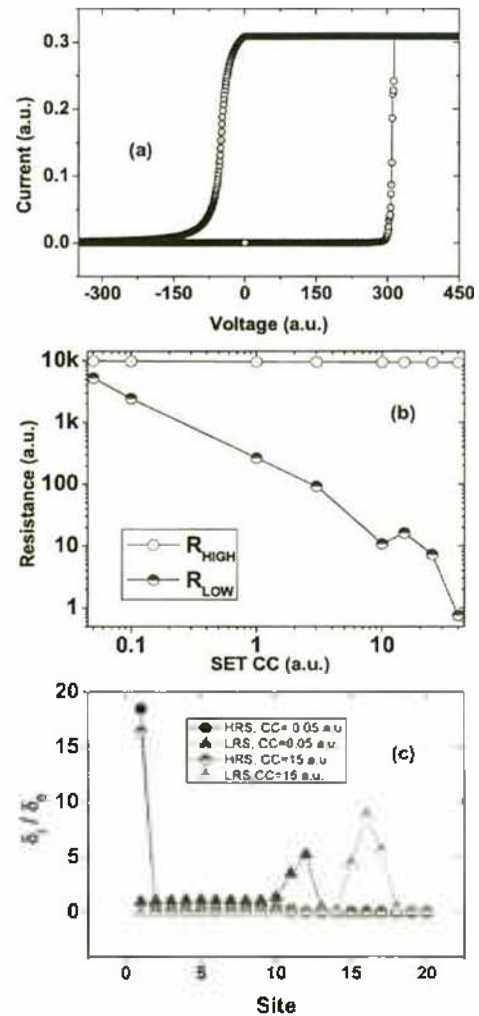


FIG. 3. (a) Calculated HSL for a SET CC of 0.3 a.u. by using the VEOV drift model; (b) calculated R_{HIGH} and R_{LOW} as a function of the SET CC; (c) calculated oxygen vacancy profiles of both LRS and HRS for different SET CCs.

experimental electrical response such as the asymmetric SET and RESET voltages, or the HSL squared shape with sharp SET and RESET transitions are qualitatively described by the model. The evolution of the calculated R_{HIGH} and R_{LOW} as a function of the SET CC is depicted in Figure 3(b). We find that the calculated behaviour mimics the experimental one for $\text{CC} < 90 \text{ mA}$, reinforcing the idea that the mechanism behind the observed RS for low CCs is consistent with the VEOV proposed model. Figure 3(c) displays the evolution of the vacancy profiles as the CC is increased. It is found that upon increasing the CC the number of oxygen vacancies moving from the interface to the bulk sites (SET process) increases, leading to a lowering of the LRS (we recall that the number of vacancies at the interface dominates the channel resistance as $A_I \gg A_B$). These vacancies are almost completely put back into the interface during the RESET process; thus, the HRS (and the corresponding vacancy profiles) remains roughly constant for different CCs as seen in Figures 3(b) and 3(c). For higher CCs, the collapse of the HRS is not captured by the VEOV model, suggesting that another RS mechanism becomes dominant in this regime. Indeed, going back to the experimental results, we see a change in the LRS conduction mechanism as the SET CC is increased. Figure 4(a) shows the evolution of the LRS parameter m ($I \propto V^m$, extracted from the slope of I vs. V in a log-log graph) as CC increases. Figure 4(a) displays that

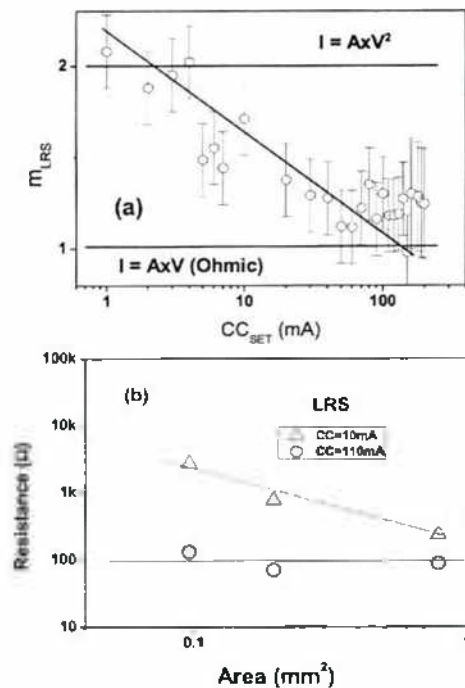


FIG. 4. (a) Evolution of the LRS I vs. V slope m as a function of the SET CC. The error bars in m are related to the dispersion found at fixed CC for different devices; (b) LRS as a function of the top electrode area, for SET CCs of 10 mA and 110 mA.

initially, for low CCs, m is ~ 2 (SCLC mechanism) and changes to $m \sim 1$ (ohmic conduction, see also Ref. 20) as the CC increases. This behavior is consistent with a change from an interfacial-like resistive switching mechanism for low CCs to the onset of a filamentary regime for higher CCs. This finding is supported by Figure 4(b), displaying the evolution of the LRS as a function of the electrode area and for $\text{CC} = 10 \text{ mA}$ and 110 mA . It is found that for low CC the LRS clearly decreases around one order of magnitude, from $\sim 3 \text{ k}\Omega$ to $\sim 200 \Omega$, as the electrode area increases, which is the typical behaviour of interfacial-related RS.¹ This is consistent with the presence of multiple conducting paths distributed on the surface of the device, with their resistance modulated by the local concentration of oxygen vacancies at the metal-oxide interface, which are the main assumptions made in the VEOV model described before. On the other hand, for high CC the area scaling breaks down as the LRS remains nearly constant around 100Ω , suggesting that a single conductive (metallic) filament dominates the conduction.¹ The development of this filament could be associated to the electrical-field induced diffusion of the metallic top electrode through the oxide until a conductive bridge connecting both electrodes is formed. Indications of filament formation have indeed been observed in other perovskite oxides such as SrTiO_3 with Ti electrodes.²⁷ Within this scenario, one can speculate that the formation of the metallic filament can be prevented if thicker films and lower electrical fields are used. We have tested this possibility by growing a 250 nm thick film, which was electrically stressed in the same conditions (and therefore under lower electrical fields) than the previous 100 nm film. Figure 2(c) shows the evolution of the ON/OFF ratio as a function of the SET CC for the 250 nm film, displaying a monotonic increase of the ratio up to $\text{CC} = 150 \text{ mA}$. This is in contrast to the 100 nm film case, where a clear degradation of the ON/OFF ratio was observed from $\text{CC} \sim 90 \text{ mA}$ (as seen in Figure 2(b)). This indicates that we may indeed prevent the onset of the single-filament regime by making the oxide thicker. This is an important issue when considering possible applications, since filament-based resistive switching is usually thought as less reliable than interfacial-related effects, and therefore strategies to keep the device working in an interface-related regime are welcome.

In summary, we have shown that low cost $n\text{-Si/La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{M}$ ($\text{M} = \text{Ti} + \text{Cu}$) devices present a reliable resistive switching behavior. R_{HIGH} , R_{LOW} and therefore the ON/OFF ratio display a strong dependence on the SET CC, reaching a maximum ~ 400 for $\text{CC} \sim 90 \text{ mA}$. A regime change between two resistive switching mechanisms when the CC is increased has been identified. For low CCs, the observed resistive switching mechanism is related to the migration of oxygen vacancies close to the manganite/metal interface. This result is supported by numerical simulations using the VEOV drift model. For higher CCs, the onset of a regime dominated by the conduction of a single-filament, which would account for the observed collapse of the ON/OFF ratio was suggested. We argue that this regime is likely related to the migration of atoms from the metal electrode. Finally, we proposed and tested a simple strategy to prevent the onset of the filamentary regime.

We acknowledge financial support from UNSAM (project SJ10/05), MINCYT (INNOVAR program), and CONICET (PIPs 047 and 291). We thank F. Saccone (FLUBA) for the use of the PLD facility.

- ¹A. Sawa, *Mater. Today* **11**, 28 (2008).
- ²R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2612 (2009).
- ³D. B. Strukov and H. Kohlstedt, *MRS Bull.* **37**, 108 (2012).
- ⁴D. S. Shang, Q. Wang, L. D. Chen, R. Dong, X. M. Li, and W. Q. Zhang, *Phys. Rev. B* **73**, 245427 (2006).
- ⁵Y. B. Nian, J. Struozier, N. J. Wu, X. Chen, and A. Ignatiev, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146403 (2007).
- ⁶K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, *Nature Mater.* **5**, 312 (2006).
- ⁷W. Shen, R. Dittmann, U. Breuer, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 222102 (2008).
- ⁸H.-S. Lee, S.-G. Choi, H.-H. Park, and M. J. Rozenberg, *Sci. Rep.* **3**, 1704 (2013).
- ⁹S. H. Chang, J. S. Lee, S. C. Chae, S. B. Lee, C. Liu, R. Khang, D. W. Kim, and T. W. Noh, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 026801 (2009).
- ¹⁰S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994).
- ¹¹A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara, and Y. Tokura, *Nature* **388**, 50 (1997).
- ¹²S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2749 (2000).
- ¹³M. Quintero, A. G. Leyva, and P. Levy, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 242102 (2005).
- ¹⁴N. Das, S. Tsui, Y. Y. Xue, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **78**, 235418 (2008).
- ¹⁵Ch. Jooss, J. Hoffmann, J. Fladerer, M. Ehrhardt, T. Beetz, L. Wu, and Y. Zhu, *Phys. Rev. B* **77**, 132409 (2008).
- ¹⁶N. A. Tulina, S. A. Zverkov, Y. M. Mukovskii, and D. A. Shulyatev, *Europhys. Lett.* **56**, 836 (2001).
- ¹⁷J. O. Knapstein, C. Kalkert, B. Damaschke, V. Moshnyaga, and K. Samwer, *Phys. Rev. B* **82**, 144440 (2010).
- ¹⁸S. M. Sadaf, E. M. Bourim, X. Liu, S. H. Chodhury, D. W. Kim, and H. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 113505 (2012).
- ¹⁹M. Fujimoto, H. Koyama, Y. Nishi, and T. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 223504 (2007).
- ²⁰See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4826484> for additional figures.
- ²¹I. Alposta, A. Kalstein, N. Ghenzi, S. Bengid, G. Zampieri, D. Rubi, and P. Levy, *IEEE Trans. Magn.* **49**, 4582 (2013).
- ²²Assuming a native SiO_2 thickness of ~ 10 Å and a dielectric strength of 5×10^6 V/cm (Klein and Gafni (1966)), a voltage of ~ 500 mV is enough to permanently break this ultrathin layer. This voltage is more than an order of magnitude lower than the observed SET voltage (~ 6 V), strongly indicating that when our first SET process takes place the native SiO_2 layer is already dielectrically broken, and the observed resistive switching originates at the metal/manganite interface, as proposed.
- ²³R. Yang, X. M. Li, W. D. Yu, X. D. Gao, D. S. Shang, X. J. Liu, X. Cao, Q. Wang, and L. D. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 072105 (2009).
- ²⁴M. Quintero, P. Levy, A. G. Leyva, and M. J. Rozenberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 116601 (2007).
- ²⁵M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, and P. Levy, *Phys. Rev. B* **81**, 115101 (2010).
- ²⁶A. Rowe, *Phys. Rev.* **97**, 1538 (1955).
- ²⁷S. Stille, Ch. Lenser, R. Dittmann, A. Kohl, I. Krug, R. Muenstermann, J. Perlich, C. M. Schneider, U. Kleinradt, and R. Waser, *Tech. Dig. Front. Electron. Mater.* **2012**, 665.



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tsfBuilding memristive and radiation hardness TiO₂-based junctionsN. Ghenzi^{a,*}, D. Rubi^{a,b,c}, E. Mangano^d, G. Gimenez^d, J. Lell^a, A. Zelcer^{b,e}, P. Stoliar^{b,f}, P. Levy^{a,g}^a Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina^b ECIJ, UNSAM, Martín de Irigoyen 3100, 1650 San Martín, Bs. As. Argentina^c Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina^d Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Argentina^e Gerencia Química, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina^f IMN, Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 March 2013

Received in revised form 4 November 2013

Accepted 7 November 2013

Available online 16 November 2013

Keywords:

Memristive

Radiation hardness

Resistive switching

Non-volatile memories

ABSTRACT

We study micro-scale TiO₂ junctions that are suitable to be used as resistive random-access memory nonvolatile devices with radiation hardness memristive properties. The fabrication and structural and electrical characterization of the junctions are presented. We obtained a retentivity of 10⁵ s, an endurance of 10⁴ cycles and reliable switching with short electrical pulses (time-width below 10 ns). Additionally, the devices were exposed to 25 MeV oxygen ions. Then, we performed electrical measurements comparing pristine and irradiated devices in order to check the feasibility of using these junctions as memory elements with memristive and radiation hardness properties.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

A variety of metal-oxide interfaces exhibit reversible and non-volatile changes between two stable electric resistance states after the application of pulsed electric stimulus (voltage or current). Intense basic research [1–3] focuses on this electric pulse induced resistive switching (RS) effect as a candidate for memory devices because it allows downscaling and exhibits high retentivity time, multilevel states and low power consumption. Besides, this emerging technology, called resistive random-access memory (RRAM), exhibits fast switching speeds (< ns [4]) and high endurance, characteristics that turn it into a good candidate to compete with existing flash memory devices.

Resistive switching is found in both binary and complex oxides. Memory cells based on binary oxides have a rather simple structure and composition when compared with (perovskite-like) complex-oxide-based cells. In addition, they present high compatibility with complementary metal oxide semiconductor processes and retention times of more than 10⁶ s [2]. A large variety of binary oxides have been explored for RRAM applications, such as NiO [5], ZnO [6], WO [7], HfO₂ [8–10], CuO [11], and TiO₂ [12], among others.

Recently, titanium dioxide captured significant attention as it exhibits robust RS properties [3]. After an initial electroforming process, the electrical conduction in TiO₂-based metal-insulator-metal (MIM) structures can be controlled by spatially heterogeneous barriers,

i.e. filaments, as in many other binary oxides. These filaments are formed by ionic defects like oxygen vacancies or interstitial metal cations.

Presently, flash is the widely used technology for memory devices in aerospace and nuclear industry, which requires radiation hardness characteristics. This technology offers high storage density and immunity to power failure. However, their large programming voltage requires an external charge pump that is prone to fail under radiation conditions [13]. Non-volatile memories relying on the RS effect are based on the change of a physical property of the junction instead of charge storage. The resistance change mechanism is supposed to have enough radiation hardness to justify its use in aerospace and nuclear applications and in other critical environments as well [14–17].

In this work we describe the fabrication and characterization of MIM junctions showing memristive properties, foreseeing their use as radiation hardness non-volatile memory devices.

2. Experimental details

We studied TiO₂-based MIM junctions with metal electrodes of Au, Al and Cu. The area of the devices ranged between 2 μm × 2 μm and 500 μm × 500 μm in a crossbar pattern. Titanium dioxide thin layers were prepared by reactive RF sputtering (13.56 MHz) from a metallic Ti target (purity 99.98%, diameter 8 cm). The sputtering chamber was initially evacuated to a base pressure of 10^{−5} Pa. Deposition was performed in an O₂/Ar mixture (total pressure 2.7 Pa) at room temperature. The oxygen partial pressure was optimized to obtain the stoichiometric oxide. The substrates were rotated during deposition in order to obtain homogeneous films. The target-substrate distance was

* Corresponding author.

E-mail address: n.ghenzi@gmail.com (N. Ghenzi).

fixed at 8.9 cm. Typically, we deposited 50 nm thick layers. The metallic top electrode (TE) and the bottom electrode (BE) were made by thermal evaporation method. The crossbar pattern was obtained by using standard lift off processes that defined each of the three layers (BE = Au, dielectric = TiO_2 and TE = Al, Cu and Au).

Both the optical constants and the thickness of the films were extracted from ellipsometry measurement (Gaertner ellipsometer, He–Ne laser). AFM images were performed by the stand-alone SMENA NTMDT microscope in semi-contact mode in air using silicon tips (NSG01, NT-MDT) with typical resonant frequency 150 kHz and force constant 5.5 N/m. The roughness analysis mode of images was analyzed using the software NOVA v.1.0.26.874 (NT-MDT) which calculates the basic statistical parameters for the source object (2D function) and forms the function value distribution density histogram. Root mean square (RMS) roughness is in accordance with ISO 4287/1.

The electrical characterization (pulsed current–voltage I–V curves and remnant hysteresis switching loops, HSL) was performed with a source-measurement unit Keithley 2400 hooked to a probe station. Data was acquired using custom software (LabVIEW environment). Nanosecond voltage pulses were produced by an Agilent 8110A pulse generator. We measured the remnant resistance between pulses by applying a small constant bias voltage $V_{\text{read}} = 0.1$ V, i.e., the read operation of the memory device. Our crossbar of MIM junctions operates with electrical pulses ranging from 10^6 to 10^7 V/cm. These electric fields, which are available in standard portable electronic appliances, are of the order of the dielectric breakdown field of the insulator ($3 \cdot 10^6$ V/cm) [18].

3. Results

Fig. 1(a–b) displays the ellipsometry parameters $\tan(\Psi)$ and $\cos(\Delta)$, defined by the ratio $\rho = \tan(\Psi)\exp(i\Delta)$, as a function of the wavelength for an unpatterned TiO_2 sample. The experimental data were fitted with the Forouhi–Bloomer model for dielectrics [19] using the optical constants of TiO_2 . We obtained a good agreement between this isotropic model and the experimental data for O_2/Ar ratio (in pressure) above 1/3, indicating that this is the mixture gas ratio threshold for the oxide formation (otherwise the film remains metallic). Typically, the film thickness reported by the fitting procedure was 47 nm. The good fit obtained by using an isotropic model, together with X-ray diffraction (XRD) measurements (not shown here), suggests that the films present a low degree of crystallinity.

In Fig. 1(c) we show a scanning electron microscopy (SEM) image of a TiO_2 film. The SEM image was recorded with 3 kV electrons and an amplification of $\times 500,000$. The surface exhibits a granular structure with a grain size around 70 ± 20 nm. The non-contact atomic force microscopy (AFM) image of Fig. 1(d) is in agreement with the results of SEM analysis. AFM image analysis indicates a root mean square (RMS) roughness of ~ 4.78 nm. The combination of ellipsometry, XRD and microscopy data suggests that our film microstructure is compatible with a network of poorly crystallized nanograins.

Fig. 2(a) shows a typical crossbar structure consisting of six junctions with their corresponding electrodes. In this image, the BE (vertical) is 50 nm thick and $100 \mu\text{m}$ wide, while the TE (horizontal) is 50 nm thick and $25 \mu\text{m}$ wide. Fig. 2(b) presents a cross-section of one

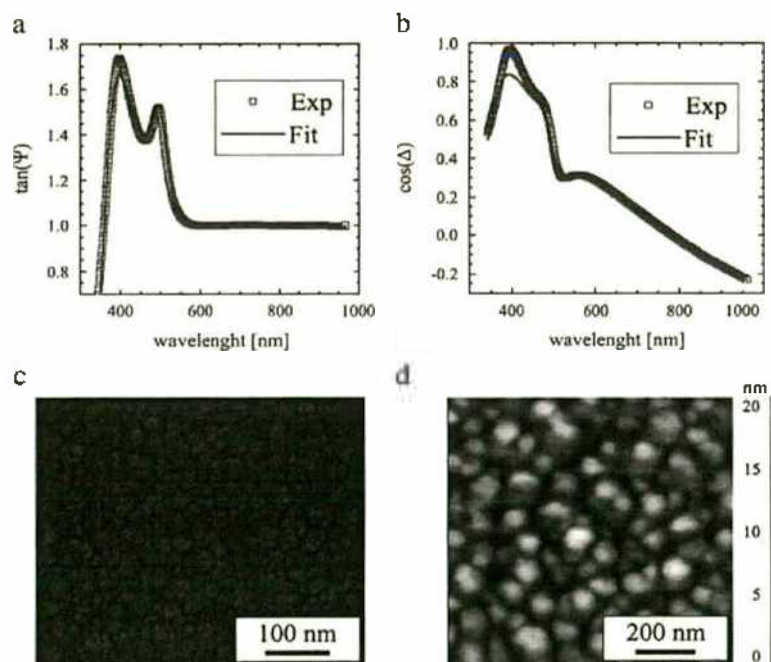


Fig. 1. Ellipsometry measurements ((a) amplitude and (b) phase) of an unpatterned 47 nm-thick TiO_2 sample. (c) Scanning electron microscopy and (d) atomic force microscopy images of the same sample.

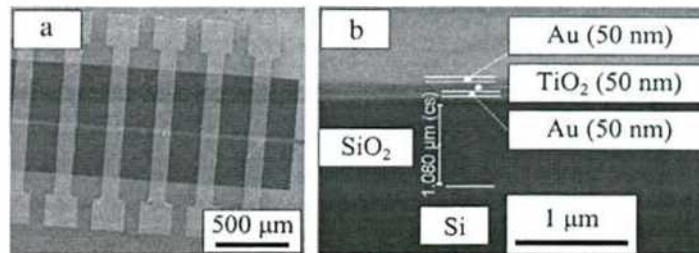


Fig. 2. (a) SEM image of the crossbar array consisting of 6 junctions. (b) Cross-section of the trilayer 50 nm Au/50 nm TiO₂/50 nm Au performed with a focused ion beam.

of the MIM devices obtained by focused ion beam (FIB). The MIM trilayer (50 nm Au/50 nm TiO₂/50 nm Au) can be clearly seen on top of the Si substrate with the 1 μm -thick SiO₂ thermal oxide layer. The SEM images were recorded with 15 kV electrons and an amplification of $\times 160$ (Fig. 2(a)) and $\times 93,000$ (Fig. 2(b)) with a Everhart–Thornley detector.

Now we focus on the RS properties. It is worth remarking that there are several key issues that are not completely elucidated regarding the RS mechanism. The first one has to do with the role of defects such as oxygen vacancies or metal ions percolating in the oxide matrix. In addition, the role of the interface between the metal electrode and the oxide film, which controls the amount of electric carriers injected into the dielectric, is very important. It is believed that the contact between the metal and the oxide plays a crucial role in the resistance change as, depending on the properties of the metal, it might present an ohmic contact, a Schottky barrier or a naturally grown metal oxide layer.

Another issue is related to the nature of the metal electrodes. We recall that even if Pt has been widely used for contacting TiO₂ due to its robustness [3], we used Au, Al and Cu as metal electrodes. Au has a similar work function to that of Pt ([20]); therefore it would probably form a Schottky barrier as well. Upon appropriate processes, Al is expected to form a native oxide layer of Al₂O₃, which might improve the reproducibility of the RS properties among devices [21]. In the case of devices with Cu electrode, two hypotheses can be drawn; either Cu⁺ could migrate during electroforming producing a solid metal filament bridging the two electrodes, or vacancies could generate a conductive sub-oxide filament as well. As we shall later see, the switching process occurring at negative polarity rules out the Cu⁺ migration, indicating that oxygen vacancies are the predominant defect in the oxide.

The asymmetric electrode structure we have chosen allows comparing the forming voltage and the leakage current related to the different

top electrodes. All the other components of the MIM structures remain identical.

Fig. 3(a) depicts the setup used for the electrical measurements. Voltage was applied to the TE while the BE was grounded. Next we discuss the initialization process, i.e. the electroforming of the pristine devices, with three different materials as top electrode TE (Cu, Au and Al) and Au as a BE.

Forming in the explored samples was obtained with negative voltages. After the forming the device remains in the OFF state. When positive electroforming was tested, we did not observe an increase of the current up to 20 V or unstable RS behavior. Therefore we focused exclusively on the negative polarity electroforming, which renders stable RS properties [22].

Negative electroforming (F[−]) consisted in slowly increasing the voltage, as shown in Fig. 3(b), until a transition to a lower resistance state than the virgin state was found, evidencing the initialization of the conduction process. The current limit (compliance) of the source-meter avoided damaging the device during this abrupt initialization process.

The low currents observed at low bias evidence the insulating capabilities of the titanium dioxide in all the TE configurations. However, the three electrodes presented different electroforming voltages: -3 V for Cu, -5.8 V for Au and -8 V for Al. This difference might rely on the different work functions of each metal. The corresponding leakage currents at 2 V were 10 μA , 1 μA and 10 nA, respectively. We also found a significant correlation between the leakage currents and the forming voltage, i.e., the higher the leakage current, the lower the forming voltage.

After the electroforming process shown in Fig. 3(b), we studied the effect of applying further bipolar electrical pulses. Indeed, we applied voltage pulses with a sequence $0\text{ V} \rightarrow 3\text{ V} \rightarrow -3\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$ in steps of

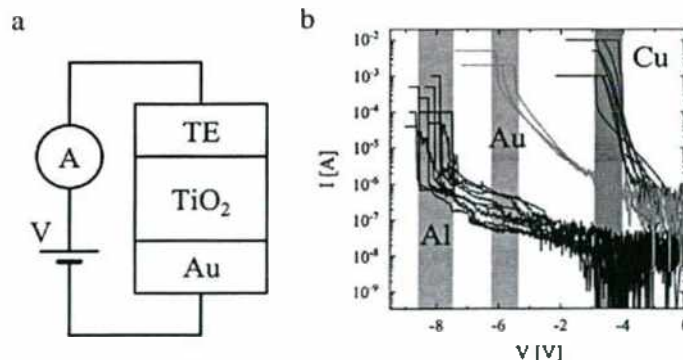


Fig. 3. (a) Schematic diagram of the experimental setup. The bottom electrode is always connected to ground. (b) Initialization process of junctions showing the different behaviors for Cu, Al and Au top electrodes. We found forming voltages of -3 V for Cu, -5.8 V for Au and -8 V for Al, while the leakage current at 2 V is 10 μA , 1 μA and 10 nA respectively.

0.3 V. The compliance current was kept at 10 mA to prevent damage in the devices. A delay of 1 s was inserted between pulses to limit the Joule heating. The measurement of the remnant resistance was carried out during these intervals. Here we present measurements for Al (50 nm)/TiO₂ (50 nm)/Au (50 nm). Results for the other TE are qualitatively similar: they will be reported elsewhere.

Remarkably, we observed a typical bipolar switching behavior as shown in Fig. 4(a). Initially, the device was in the high resistance (HR) state. When a voltage of +1 V (SET or ON transition) was reached, the device switched to the low resistance (LR) state. After changing the polarity, the device switched back to HR (RESET or OFF transition) for voltage exceeding −2 V. The non-linear behavior of the LR state indicates that the device was operating in bipolar resistive switching mode.

In the same run, between two consecutive pulses, we measured the remnant (two terminals) resistance using small bias (0.1 V). Fig. 4(b) plots the obtained HSL in which the voltage of the SET and RESET transitions coincides with the observations at the I–V curves [23]. The remnant resistance exhibits two well-defined resistance states (i.e., a HR state of approximately 60 Ω and a LR state that reaches 500 Ω) and two abrupt transitions (i.e., SET and RESET).

Fig. 4(c) presents the evolution of the V_{SET} and V_{RESET} during 500 cycles that is qualitatively similar to that shown in Fig. 4(b). This analysis, performed on 10 different devices, evidences low dispersion as well as a rather stable behavior (see Fig. 4(d)). Among devices, there is a correlation between the V_{SET} and V_{RESET} : if one of the threshold voltages decreases the other follows its trend. This effect might be related to the specific structure of filaments at each junction.

Fig. 5(a) shows the retentivity of the HR and LR states at room temperature. For this analysis, we measured repetitively the remnant state of a junction after setting it to the HR state (i.e. a read current of 90 μ A

at 0.1 V bias). We observed a decrease of only 10 μ A (i.e., 10% decay) after 10⁵ s. Then, we repeated the measurement for the LR state (i.e., 692 μ A at 0.1 V bias). In this case, the drift in the reading current was 16 μ A after 10⁵ s, that is, a decrease of 0.02%.

When cycling, a net drift of oxygen vacancies away from the TiO₂–Au interface is produced due to the higher electric field in the interface. This drift results in the requirement of a sustained increase of the voltage pulses in order to achieve resistive switching [24]. The LRS defect distribution is smoother than that corresponding to the HRS, which produces a higher stability, and then a better retention property [23].

In order to explore the maximum number of cycles the devices can undergo while keeping a significant gap between HR and LR, we tested a cell by applying alternated negative/positive pulses (± 3 V, 1 ms). Between these pulses, a bias voltage of 0.1 V was applied to measure the resistance state. The result of this endurance test is presented in Fig. 5(b). We reached 10⁴ cycles without having any important reduction of the gap between the two states. Further pulsing resulted in an overlap of the HR and LR levels, blurring the gap between them.

These measurements are a clear proof that our devices can be used as a non-volatile memory, provided that their “use-life” is limited in the number of switching events. In addition, by including an “intelligent” pulsing strategy [24,25] this degradation can be significantly reduced, as it is mainly consequence of unbalanced accumulation of oxygen vacancies.

The switching characteristics of these devices as a function of the width of the pulses used for the ON transition were also tested. We explored the range between 10 ns and 1 μ s, while the OFF transition was always accomplished with pulses of 100 ns. In order to safely ensure the ON switching, a voltage of 3 V was used in these experiments, that is, 3 times higher than the SET voltage reported in Fig. 4(b) where pulses

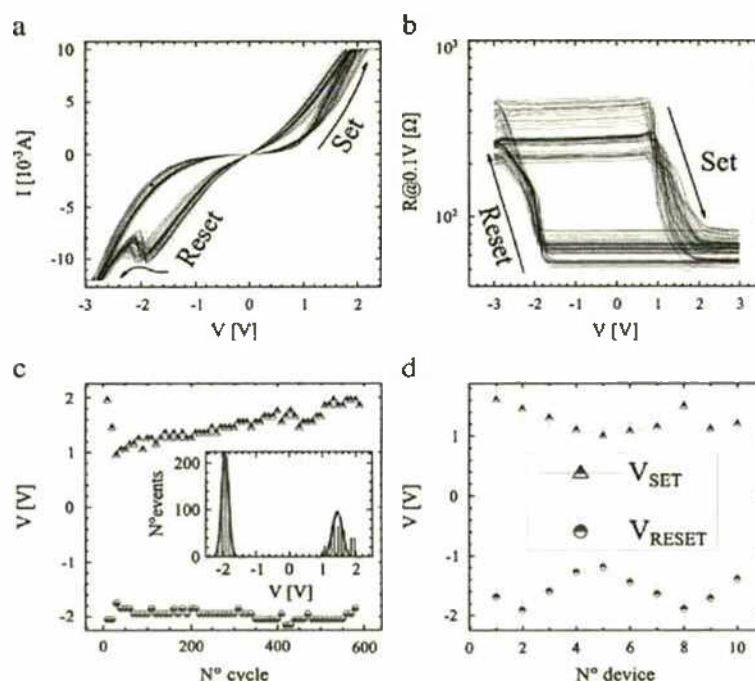


Fig. 4. (a) Current–voltage I–V and (b) HSL curves of Al (50 nm)/TiO₂ (50 nm)/Au (50 nm) junctions. The compliance of the instrument (I_c) was set to 10 mA. (c) V_{SET} and V_{RESET} as a function of the cycle number. Inset: histograms of V_{SET} and V_{RESET} . (d) V_{SET} and V_{RESET} for 10 different junctions; each data point represents the average and standard deviation obtained from Gaussian fits, as presented in the inset of (c).

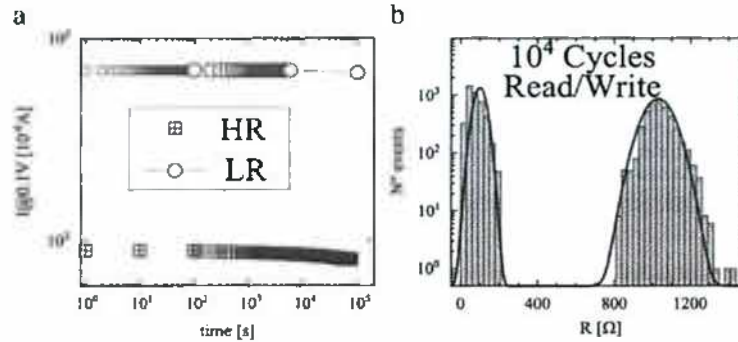


Fig. 5. (a) Retentivity of HR and LR states of a $\text{Al/TiO}_2/\text{Au}$ memory cell at room temperature; (b) endurance test on a $\text{Al/TiO}_2/\text{Au}$ memory cell at room temperature (see Section 3).

were 1 ms-width. Results are shown in Fig. 6(a). In all cases we obtained an ON transition, yet the ON/OFF ratio was higher for longer pulses. We hypothesize that when the voltage is applied during longer times, more conductive filaments appear or bigger filaments grow inside the oxide. This effect is related in a similar way to the fact that higher applied current produces lower LRS [2].

In order to test the radiation hardness of our devices, we chose to irradiate them with ions instead of gamma rays. Basically, the stopping power of heavy ions (the amount of energy deposited per unit distance) increases as the ions slow down. Indeed, the so called "Bragg peak", which indicates the position where the maximum energy is deposited, occurs at the end of the trajectory of the ion. In contrast, the energy deposition from a photon beam decays exponentially with the traveled distance. Thus, ion radiation produces a relatively higher damage inside the oxide film. We used this tool as a way to introduce controlled damage to our devices. Oxygen was selected as the beam ion as it was the ion with heavier atomic weight available and it should therefore maximize the irradiation damage on the devices. We exposed them to high-energy oxygen ions. 200 devices were introduced in an irradiation (vacuum) chamber at Tandem electrostatic accelerator [26] where 100 of them were irradiated with ^{16}O at 25 MeV. The ionization state of the ions was $5+$. The remaining devices were shielded and used as blank, i.e., they were exposed to the same atmospheric conditions and electrical testing protocol, but not to the ions. The beam was defocused with a magnetic lens to ensure a uniform dose distribution throughout the

devices. We used an array of 9 Faraday cups (i.e., instrument to measure the ion flux) to check the uniformity and to measure the dose applied to the devices [27], that was fixed to 10^{12} ions/cm². Note that 25 MeV is not enough energy for oxygen ions to produce nuclear reactions so that the devices do not become radioactive after the irradiation, which would produce mistakes in the dosimetry if the sample keeps self-irradiating [28]. The ions arrived to the devices perpendicular to the top electrode, depositing/losing energy mainly through electronic collisions.

At 25 MeV, oxygen ions deposited 85 keV in the aluminum TE, 125 keV in the dielectric layer, 230 keV in the BE, and finally they penetrated $\sim 17 \mu\text{m}$ into the substrate. We calculated these values with the SRIM software [29]. Due to the initial energy of the ions, the energy deposition in these 3 first layers is almost uniform (in the direction the ions advanced) across each one. The ions stopped well inside the substrate so that they do not remain as oxygen doping in the active layer. In fact, each oxygen ion left in the TiO_2 layer has a linear trail of electronic defects that resulted from the transfer of 125 keV out of its kinetic energy. Ions generated a total of $2.5 \cdot 10^8$ columnar defects in each device while traveling through this dielectric layer [30].

We recall that the total ion dose is not high enough to expect macroscopic effects. On the other hand, such dose rate can indeed produce a significant change in the filament formation mechanisms during the electroforming process. Thus, after irradiation, we evaluated the electroforming characteristics of both batches (i.e., the irradiated devices and the blank samples).

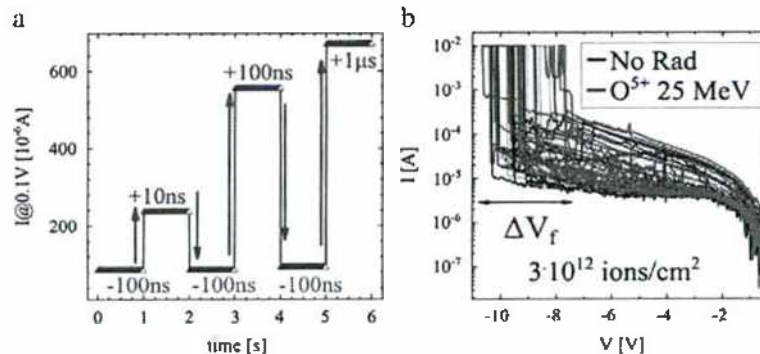


Fig. 6. (a) Evolution of the conductivity when applying nanosecond voltage pulses. (b) Radiation hardness analysis of TiO_2 memory devices irradiated with oxygen ions at 25 MeV. The dose was 10^{12} ions/cm².

Fig. 6(b) depicts electroforming runs of these 200 devices in semi-log scale. Neither the threshold value for initialization, nor the leakage current before electroforming ($V < V_f$) presents significant changes upon irradiation. Both trends indicate that, at the 10^{12} ions/cm² dose level, it is not possible to generate clusters of defects that form early filaments connecting both electrodes in an effective way. The presence of these radiation-induced defects would degrade the RS characteristics.

Additionally, we checked the I–V and HSL curves of randomly sampled devices (data not shown); nevertheless no variation between irradiated and non-irradiated devices was found. This suggests that the amount of defects (i.e. oxygen vacancies) after oxygen irradiation is much lower than that produced during the electrical breakdown. The fact that no difference was found after irradiation in the I–V and the HSL curves is consistent with a picture where all the RS characteristics are mainly dictated by the electroforming process.

4. Conclusions

We micro-fabricated crossbar arrays of titanium dioxide using three different electrodes. We characterized the morphology of the devices and tested electrically their memory properties. We obtained a retentivity of 10^5 s, an endurance of 10^4 cycles and switching with time pulse below 10 ns.

Finally, we exposed the devices to 10^{12} ions/cm² of 25-MeV O-ion radiation. Oxygen ions did not degrade the V_{forming} of the devices. These results suggest that TiO₂-based devices are good candidates for critical components in radiation-hardened electronics.

References

- [1] A. Sawa, *Mater. Today* 11 (2008) 28.
- [2] R. Waser, R. Dittmann, G. Stätker, K. Szot, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2632.
- [3] J.J. Yang, J.H. Inoue, T. Mikolajick, C.S. Hwang, *MRS Bull.* 37 (2012) 131.
- [4] A.C. Torrezan, J.P. Strachan, G.M. Ribeiro, R.S. Williams, *Nanotechnology* 22 (2011) 485203.
- [5] D. Ielmini, S. Spiga, F. Nardi, C. Cagli, A. Lamperti, E. Cianci, M. Fanciulli, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 3.
- [6] Z. Liu, J. Gan, T. Yew, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 153503.
- [7] C. Kugeler, R. Rosezin, R. Weng, R. Waser, S. Menzel, B. Klopsch, U. Bortger, 9th IEEE Conf. on Nanotechnology, 2009, p. 990.
- [8] F. Palumbo, E. Miranda, G. Chirbaudo, V. Jousseau, *IEEE Elec. Dev. Lett.* 33 (2012) 1057.
- [9] S. Long, X. Lian, C. Cagli, X. Canola, E. Miranda, D. Jimenez, L. Perniola, M. Liu, J. Sue, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 183505.
- [10] S. Long, X. Lian, T. Ye, C. Cagli, L. Perniola, E. Miranda, M. Liu, J. Sue, *IEEE Elec. Dev. Lett.* 34 (2013) 623.
- [11] K. Fujiwara, T. Nemoto, M.J. Rozenberg, Y. Nakamura, H. Takagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 6266.
- [12] H. Kim, D.W. Kim, *Appl. Phys. A* 102 (2011) 949.
- [13] T.Y. Huang, F.C. Jong, T.S. Chao, H.C. Lin, L.Y. Lee, K. Young, C.H. Lin, K.Y. Chin, *IEEE Elec. Dev. Lett.* 19 (1998) 256.
- [14] Y. Wang, L. Hanghui, W. Wang, Q. Liu, S. Long, W. Wang, J. Zongliang, Z. Sen, L. Yingtao, Z. Qingyun, L. Wentai, Y. Jianhong, M. Liu, *IEEE Elec. Dev. Lett.* 31 (2010) 1470.
- [15] S. Butcher, X. He, M. Huang, Y. Wang, Q. Liu, H. Lv, M. Lu, W. Wang, *Nanotechnology* 21 (2010) 475206.
- [16] H.J. Barnaby, S. Malley, M. Lind, S. Charnick, A. Kathuna, R. Wilkins, E. Deionno, W.M. Tong, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 58 (2011) 2838.
- [17] K. Shibuya, D. Okuyama, R. Kumai, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, T. Anma, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 165108.
- [18] H. Shin, M.R. De Guire, A.H. Heuer, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 3311.
- [19] A.R. Forouhi, I. Bloomer, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7018.
- [20] N.D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1215.
- [21] S. Kim, Y.K. Choi, *IEEE Trans. Elec. Dev.* 56 (2009) 3049.
- [22] N. Ghenzi, M.J. Sanchez, P. Levy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 415101.
- [23] N. Ghenzi, M.J. Sanchez, F.G. Marlasca, P. Levy, M.J. Rozenberg, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 93719.
- [24] F.G. Marlasca, N. Ghenzi, P. Stolar, M.J. Sanchez, M.J. Rozenberg, A.C. Leyva, P. Levy, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 123502.
- [25] F. Alibart, L. Gan, R. Hoskins, D. Strukov, *Nanotechnology* 23 (2012) 75201.
- [26] P. Stolar, A.J. Kreiner, M.E. Debray, M.E. Caraballo, A.A. Valda, J. Davidson, M. Davidson, J.M. Kesque, H. Samacal, H. DiPaolo, A.A. Burlon, M.J. Osalfrán, M.E. Vázquez, D. Minsky, E.M. Heber, V.A. Trivillin, A.E. Schwunt, *Appl. Radiat. Isot.* 61 (2004) 771.
- [27] G.F. Knoll, in: John Wiley & Sons (Ed.), *Radiation Detection and Measurement* 3rd edition, 2010.
- [28] M.G. Bowler, in: Pergamon Press (Ed.), *Nuclear Physics*, 1973.
- [29] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM – The Stopping and Range of Ions in Solids, 1985.
- [30] G. Pasquini, P. Levy, L. Ciale, G. Nieva, H. Lanza, *Phys. C* 274 (1997) 165.

Nonvolatile Multilevel Resistive Switching Memory Cell: A Transition Metal Oxide-Based Circuit

P. Stolar, P. Levy, M. J. Sánchez, A. G. Leyva, C. A. Alborno, F. Gomez-Marlasca, A. Zanini, C. Toro Salazar, N. Ghenzi, and M. J. Rozenberg

Abstract—We study the resistive switching (RS) mechanism as a way to obtain multilevel cell (MLC) memory devices. In an MLC, more than 1 b of information can be stored in each cell. Here, we identify one of the main conceptual difficulties that prevented the implementation of RS-based MLCs. We present a method to overcome these difficulties and to implement a 6-b MLC device with a manganite-based RS device. This is done by precisely setting the remnant resistance of the RS device to an arbitrary value. Our MLC system demonstrates that transition metal oxide nonvolatile memory devices may compete with currently available MLCs.

Index Terms—Multilevel cell (MLC), nonvolatile memory, resistive random access memory (ReRAM), resistive switching (RS).

1. INTRODUCTION

DURING the last decade, the development of nonvolatile electronic memory devices based on the resistive switching (RS) effect in transition metal oxides made a great deal of progress, becoming one of the promising candidates to substitute for the standard technologies in the near future. RS refers to the reversible change of the resistance of nanometer-sized media by the application of electrical pulses [1]–[6].

Manuscript received January 2, 2013; revised July 11, 2013; accepted October 21, 2013. This work was supported in part by the National Scientific and Technical Research Council (CONICET), by Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), by Universidad Nacional de San Martín, by E. I. du Pont de Nemours and Company (DuPont), and by Fundación José A. Balseiro Inc. This brief was recommended by Associate Editor H. J. Yoo.

P. Stolar is with Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, B1650HMP San Martín, Argentina; with Gerencia Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes-Comisión Nacional de Energía Atómica (CAC-CNEA), 1650 San Martín, Argentina; and with Laboratoire de Physique des Solides UMR8502, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France.

P. Levy, C. A. Alborno, F. Gomez-Marlasca, and N. Ghenzi are with Gerencia Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes-Comisión Nacional de Energía Atómica (CAC-CNEA), 1650 San Martín, Argentina.

M. J. Sánchez is with Centro Atómico Bariloche and also with Instituto Balseiro, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), 8400 San Carlos de Bariloche, Argentina.

A. G. Leyva is with Gerencia Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes-Comisión Nacional de Energía Atómica (CAC-CNEA), 1650 San Martín, Argentina, and also with Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de San Martín, B1650HMP San Martín, Argentina.

A. Zanini is with Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, 1428 Buenos Aires, Argentina.

C. Toro Salazar is with Departamento de Micro y Nanotecnología, Centro Atómico Constituyentes-Comisión Nacional de Energía Atómica (CAC-CNEA), 1650 San Martín, Argentina.

M. J. Rozenberg is with Departamento de Física Juan José Giambiagi, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN), Universidad de Buenos Aires, 1428 Buenos Aires, Argentina, and also with Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Sud, 91405 Orsay, France.

Color versions of one or more of the figures in this brief are available online at <http://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/TCSII.2013.2290921

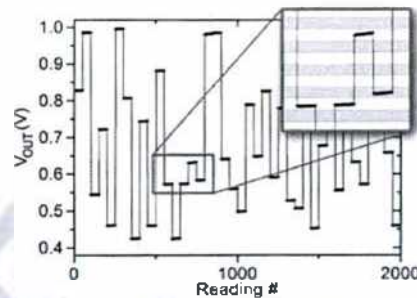


Fig. 1. Experimental results. A random memory level sequence that is stored in the 6-b MLC is shown. The plot presents the memory states during 50 readings (at 10 Hz) for each stored value. For a 6-b MLC, the working memory range is divided into 64 levels (as indicated in the inset).

Although the application for multilevel cell (MLC) memory devices was immediately envisioned after the discovery of the reversible RS effect in transition metal oxides [7]–[11], reports so far chiefly focused on single-level cell (SLC) devices [1], [29] [3]. Unlike SLC memory devices, which can only store 1 b per cell, MLC memory devices may store multiple bits in a single cell [12]. MLCs of up to 4 b (16 levels) are currently available based in both the standard Flash [13] and phase-change [14] technologies.

In an n -bit RS-based MLC memory, one has to encode 2^n memory levels as distinct resistance states. Thus, the 2^n memory states can be identified with each of the consecutive and adjacent resistance “bins” of width $\Delta R = R_{i+1} - R_i$, with $i = 1, 2, \dots, 2^n$. To store the i th memory state, the device has to be SET to the corresponding bin, i.e., $R_i < R < R_{i+1}$. The requirement of nonvolatility implies that the value should remain within that bin even after the input is disconnected or the memory state is read out. In Fig. 1, we plot the data of a random sequence of stored memory states in our implementation of a 64-level (6-b) MLC. For convenience, resistance levels are translated into voltage levels by a fixed bias current.

The central component of the MLC is an RS device of a resistance R , whose magnitude can be changed by the application of a current pulse I_{pulse} . The resistance change depends on I_{pulse} through a highly nontrivial function f ; $\Delta R = f(I_{\text{pulse}})$. Function f is usually unknown; however, an important general requirement for the nonvolatile memory applications using RS is that $f = 0$ for currents below a given threshold. This allows for sensing (i.e., reading out) a stored memory state, i.e., the so-called remnant resistance R_{rem} , injecting a bias current $|I_0| < |I_{\text{th}}|$ without modifying the stored information. Thus, $R_{\text{rem}} = R(I_0)$, $|I_0| < |I_{\text{th}}|$. A two-level memory can

58 be simply implemented by strongly pulsing an RS device
 59 with opposite polarities and by sensing the corresponding high
 60 and low R states with a weak bias current. However, the
 61 previous observation of a current threshold has an important
 62 consequence for the implementation of MLC memory devices.
 63 In fact, in order to implement an MLC, one should be able
 64 to tune the value of R_{rem} to any desired value. The better
 65 the control on this tuning, the better the ability to define the
 66 bins, and a larger number of bits could be coded in the MLC.
 67 In principle, a perfect knowledge of function f should allow
 68 for this, but in practice the function is not known. However,
 69 any reasonable form of f would allow tuning of any arbitrary
 70 memory state by applying a sequence of pulses of decreasing
 71 intensity, following a simple “zero-finding” algorithm, as in
 72 a standard control circuit. Nevertheless, the requirement of a
 73 threshold current makes it difficult to perform fine tuning, as
 74 small corrections beneath $|I_{th}|$ have no effect. In practice, the
 75 dead zone that is introduced by relatively large values of $|I_{th}|$
 76 prevents a straightforward implementation of an RS device as
 77 MLC memory devices with a large number of levels. In the
 78 following, we will demonstrate how this conceptual problem
 79 can be overcome and we exhibit the implementation of a
 80 64-level MLC.

AQ1

II. IMPLEMENTATION

82 We adopt a manganite-based RS device, which is made
 83 by depositing silver contacts on a sintered pellet of
 84 $\text{La}_{0.325}\text{Pr}_{0.375}\text{MnO}_3$ (LPCMO) [15]. An RS-device is de-
 85 fined between the pulsed Ag/LPCMO and a second nonpulsed
 86 contact. A third electrode (earth) is required in a minimal three-
 87 contact configuration setup.

88 A requirement for our MLC is that the RS device should
 89 operate in the bipolar RS mode [1]–[3], i.e., depending on
 90 the pulse polarity, the remnant resistance either increases or
 91 decreases.

92 It is now well established that the mechanism behind the
 93 bipolar RS is the redistribution of oxygen vacancies within the
 94 nanometer-scaled region of the sample that is in contact with
 95 the electrodes [2]. In the case of the LPCMO, the oxygen
 96 vacancies significantly increase their resistivity because the
 97 electrical transport relies on the double-exchange mechanism
 98 that is mediated by the oxygen atoms [16].

99 Pulsing an electrical current through the contact will produce
 100 a large electric field at the interface due to the high resistivity
 101 of the Ag/LPCMO Schottky barrier. If the pulse is strong
 102 enough, it will enable the migration of oxygen ions across the
 103 barrier, modifying the concentration of vacancies and, hence,
 104 changing the interface resistance. The ionic migration always
 105 remains near the interface and does not penetrate deep into
 106 the bulk, since the much larger conductivity there prevents the
 107 development of high electric fields. Thus, the RS effect remains
 108 confined to a nanometer-sized region near the interface, as
 109 schematically depicted in Fig. 2.

110 We now introduce the practical implementation of the
 111 RS-based MLC that produced the results shown in Fig. 1.
 112 We used an Ag/LPCMO interface and off-the-shelf electronic
 113 components. The block diagram of the concept is presented
 114 in Fig. 3 and the schematics and technical details are in-
 115 cluded in the Appendix. We envision an implementation of an

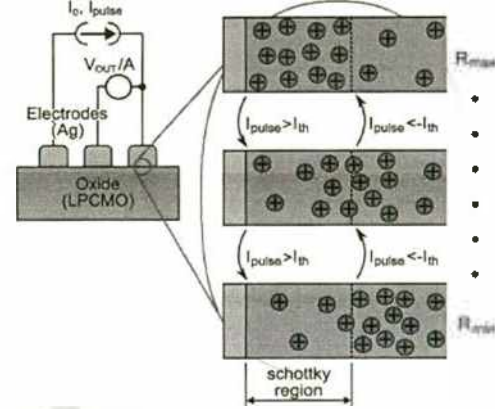


Fig. 2. (Left) Three-contact setup of the RS device. (Right) Schematic representation of the physical mechanism of resistive switching in Ag/LPCMO. The current pulses progressively change the profile of the oxygen vacancies within a nanometer-sized region that is in proximity to the Ag contacts. We define the positive pulses as those flowing from the electrode toward the LPCMO.

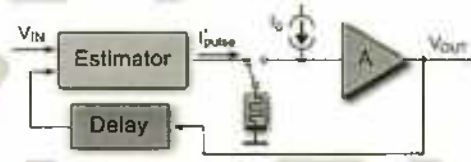


Fig. 3. Block diagram of the implementation. The switch commutes the system between a READ state, in which the resistance of the RS device is sensed with I_0 , and a WRITE state, in which current pulses are applied in order to cancel the difference between V_{IN} and V_{OUT} . When WK is deactivated, I_{pulse} is forced to zero.

RS-based MLC memory chip where the storage core is a set
 of several RS units with a single common control circuit. The
 common control would set each of the individual RS units one
 at a time, resembling the concept of the refresh logic circuit
 in the dynamic random access memory devices. In this brief,
 we demonstrate the implementation of the control circuit with
 a single RS memory unit.

A key to our MLC implementation is the adoption of a
 discrete-time algorithm that overcomes the problems discussed
 earlier [17], and we describe this next. The required memory
 state R_i is coded in terms of a V_{IN} , whereas V_{OUT} indicates the
 actual stored value (see Fig. 3). The system iteratively applies
 the pulses I_{pulse} of a strength that is an estimate of the required
 value to set the target state V_{IN} , eventually converging to it. This
 discrete-time feedback loop continuously cycles between two
 stages, i.e., the “probe” and “correct” stages. In the probe stage,
 the switch connects the RS device to the current source I_0 , in
 order to sense the remnant resistance. In the correct stage, the
 switch connects the RS device to a pulse generator that applies
 the corrective pulse I_{pulse} of a strength that is obtained from the
 difference between the delayed V_{OUT} and target value V_{IN} as

$$I_{\text{pulse}}[k] = K_P e[k] + K_I \sum_{i=0}^k e[i] \quad (1)$$

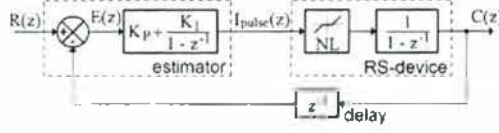


Fig. 4. Discrete-time model. In each cycle, the input signal $R(z)$ is compared with the output signal $C(z)$ after being delayed, generating error signal $E(z)$. Based on this signal, the estimator generates the corrective pulses $I_{\text{pulse}}(z)$.

where error signal $e[k] = V_{\text{OUT}}[k] - V_{\text{IN}}[k]$ is the change that is required in the output voltage and $I_{\text{pulse}}[k] = I_{\text{pulse}}(k f_{\text{CLK}})$, with f_{CLK} as the frequency of the system clock and k is an integer. K_P and K_I are the generic proportional and integral constants, respectively, with an (A/V) unit, where A and V are the electric current and voltage units, respectively. The first term of the equation represents a proportional estimator. The second term prevents the system from getting stuck in a condition in which $|I_{\text{pulse}}| < I_{th}$. In fact, for a low $e[k]$, a pulse of strength $K_P e[k - 1]$ would lie below the threshold, thus not producing any further change in the state of the system. The magnitude of the second term linearly increases in time, thus making I_{pulse} eventually overcome the threshold and correct the output voltage in the desired direction.

Notice that although this approach resembles a standard proportional-integral (PI) control loop with a dead zone, there are substantial differences. First, the remnant resistance reading and the correcting pulse application occur at different times. This requires the addition of the continuously commuting switch. Second, we also needed the introduction of a delay, which is implemented as a sample and hold (S&H) circuit, as required for the feedback path. These differences and the strong nonlinearity in f makes the stability analysis of this approach (which also depends on specific values of K_P and K_I) a significant issue, which we describe in the following.

III. STABILITY ANALYSIS

A. Discrete-Time Model

The study of the stability of the system is based on the discrete-time model that is presented in Fig. 4. In the z -domain, (1) becomes

$$I_{\text{pulse}}(z) = E(z) \left(K_P + \frac{K_I}{1 - z^{-1}} \right). \quad (2)$$

The resulting R_{rem} after these corrective pulses is probed by connecting the RS device to the bias current source I_0 , obtaining output signal $c[k]$ ($C(z)$ in the z -domain). In the next cycle, it will be compared with reference input $r[k + 1]$, generating error signal $e[k + 1]$. This fact implies the one-cycle delay z^{-1} .

Central to the present proposal is the following, which is a discrete-time model for the RS-device:

$$R_{\text{rem}}[k] = R_0 + R_1 \sum_{j=-\infty}^k \text{NL}(I_{\text{pulse}}[j]) \quad (3)$$

where R_0 and R_1 , having resistance units, are an offset and a proportionality factor, respectively. NL is a nonlinear function that has to be defined on the basis of the general behavior

of an RS device operating in bipolar mode. In this model, R_{rem} is calculated by integrating the writing pulses after being weighted by the NL function. In this way, we model the possible change of the device resistance after the k th pulse as $\Delta R_{\text{rem}}[k] = R_{\text{rem}}[k] - R_{\text{rem}}[k - 1] = R_1 \text{NL}(I_{\text{pulse}}[k])$. A concrete implementation of NL is presented in

$$\text{NL}[k] = \begin{cases} (I_{\text{pulse}}[k] + I_{th}) u_1, & I_{\text{pulse}}[k] < -I_{th} \\ 0, & -I_{th} < I_{\text{pulse}}[k] < I_{th} \\ (I_{\text{pulse}}[k] - I_{th}) u_1, & I_{\text{pulse}}[k] > I_{th} \end{cases} \quad (4)$$

The unit of u_1 is $(1/A)$. When a negative signal exceeds threshold $I_{\text{pulse}}[k] < -I_{th}$, R_{rem} decreases as a linear function of $I_{\text{pulse}}[k]$, with a slope of $1(\Omega/A)$. For a positive signal that is greater than I_{th} , R_{rem} increases with a slope of $u_1 \Omega$. For the sake of the stability analysis, (3) is simplified as

$$c[k] = V \sum_{j=-\infty}^k \text{NL}(I_{\text{pulse}}[j]). \quad (5)$$

In this way, the analysis is not considering any instability when sensing R_{rem} with I_0 . Indeed, our actual implementation did not present any critical issue at this level (see the Appendix). From now on, a unit-step sequence is considered as an input signal [18]. The steady-state error for the system with $K_I = 0$ (just proportional control) and $u_1 = 1A^{-1}$ is $e_s = \lim_{k \rightarrow \infty} e[k] = I_{th}/K_P$. Then, the steady-state response arrives to this condition because, when $|e[k]| \leq (I_{th}/K_P)$, the excitation of the RS device is $|I[k]| \leq I_{th}$, i.e., lower than the minimum voltage that is required to produce a change in R_{rem} . A proportional control that enters into this condition remains there indefinitely. The integral term in (2) that turns the system into a PI control avoids the problem; when continuously integrated, $e[k]$ makes $I_{\text{pulse}}[k]$ eventually overcome threshold $|I_{th}|$. [See Fig. 5(b) and (c).]

B. Analysis Without NL

We begin by considering the simplified situation in which the stability is analyzed by removing the nonlinearities that are introduced by NL[k] ($u_1 = 1A^{-1}$, and $I_{th} = 0$). The transfer function of the system is $(C(z))/(R(z)) = (K_P + K_I - K_P z^{-1}) / (1 + (K_P + K_I - 2) z^{-1} + (1 - K_P) z^{-2})$. For $K_I = 0.25 (A/V)$ (the typical value), the system is critically damped when $K_P = 0.75 (A/V)$ and it remains stable for $K_P < 1.875 (A/V)$. Increasing K_I moves the location of the poles following $|z| = 1$, arriving to $z = -1$ when $K_I = 4 (A/V)$, in which the system becomes unstable for any K_P [see Fig. 5(m)].

C. Analysis With NL

Although the introduction of nonlinearities in (4) does not allow for the analytical study of the system, as in the previous section, its response might be numerically simulated. In fact, simulations were performed in the k -space by solving (5) after substituting $I_{\text{pulse}}[k]$ [see (1)] and NL[k] [see (4)]. For the computation of $e[k]$, we assigned $V_{\text{OUT}}[k] = c[k]$ and the unitary step function at the input (i.e., $V_{\text{IN}}[k \geq 0] = 1V$).

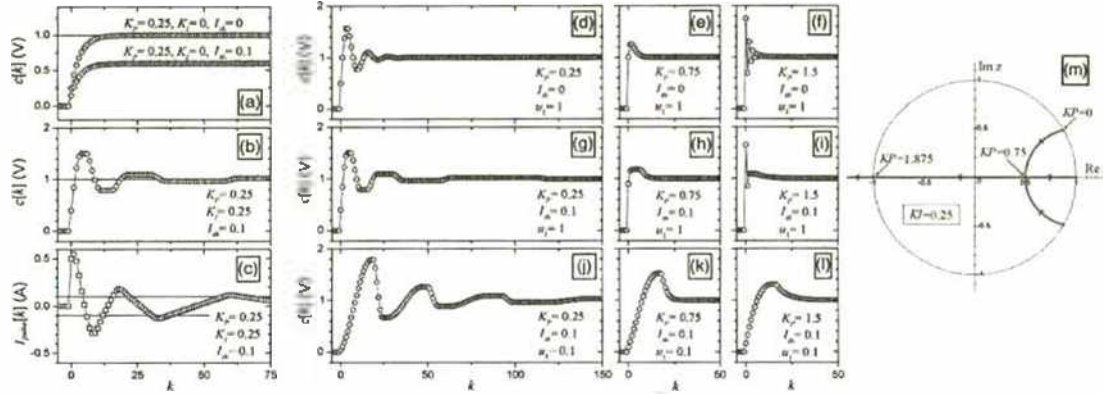


Fig. 5. Simulated output $c[k]$ of the system upon a unitary-step input for (a) proportional control and (b) PI control loop. (c) Excitation $I_{pulse}[k]$ applied to the RS device model that corresponds to (b). $c[k]$ does not change when $|I_{pulse}[k]| \leq 0.1$ A, $u_1 = 1$ A⁻¹ in all these plots. (d)–(l) present the different conditions for nonzero K_P (indicated in the panels) and $K_I = 0.25$. (m) Root locus for the system without NL. K_I and K_P are indicated in (A/V) units, and I_{th} is indicated in amperes.

Fig. 5(d)–(f) shows this simulated response of the system for three sets $\{K_P, K_I\}$, corresponding to the representative position of the poles of the equivalent system without nonlinearities. Fig. 5(g)–(i) shows the effect of introducing threshold $I_{th} \neq 0$ for the same set $\{K_P, K_I\}$. The system response is qualitatively the same with the addition of periods, in which $c[k]$ is “frozen” because $|I_{pulse}[k]| \leq I_{th}$, whereas the integral term is growing. Fig. 5(j)–(l) shows the effect of further introducing asymmetry into the nonlinear function $u_1 \neq 1$ A⁻¹. The effect is that this nonlinearity introduces when $u_1 < 1$ A⁻¹ is equivalent to reducing the gain of the system for $I_{pulse}[k] > 0$ [see (4)]. In fact, Fig. 5(j) shows a clear difference between the system speed when $c[k]$ is increasing compared with the speed when $c[k]$ is decreasing. The case for $u_1 > 1$ A⁻¹ is equivalent to a case in which $u_1 \rightarrow u_1^{-1}$ and $K_P \rightarrow K_P u_1^{-1}$. Simulations also show a change in the stability limit, as reported in

I_{th} (A)	u_1 (A ⁻¹)	stability limit ($K_I = 0.25$)
0	1	$K_P = 1.875$
0.1	1	$K_P = 1.969$
0.1	0.1	$K_P = 11.1181$

In summary, the simulations show that the system stability is not compromised after the introduction of nonlinearities, although in some conditions the system might require a considerably higher number of cycles to stabilize.

IV. RESULTS

Two tests were conducted to evaluate the performance of the MLC memory. Experimental results for the memory retention test are presented in Fig. 6. We emphasize that the relatively slow operation speed of our MLC memory would be dramatically improved with device miniaturization and integration. For simplicity, we sampled a random subset of 16 out of 64 different voltages that are uniformly distributed along the operative range [see Fig. 6(a)]. Each WRITE (WR) and READ (RD) cycle had a duration of 13 s. In the first 5 s, the WR signal was active and a memory value was SET. After a memory value was SET, we observed a small relaxation of V_{OUT} , with a time constant

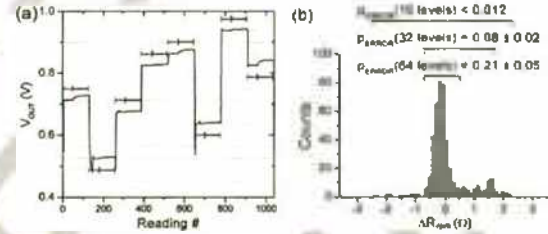


Fig. 6. Retentivity of the LPCMO-based MLC. (a) V_{OUT} is continuously sampled at ten readings per second. During the readings indicated by the red bars, the signal WR was active; the output value accurately follows the sequence of input values that is randomly chosen on the grid. During the readings indicated by the blue bars, no pulses were applied to the RS device, resulting in a drift. (b) Histogram of the last read value of the memory in each cycle (i.e., the last value of the blue sections). The horizontal bars denote the ΔR intervals corresponding to the 16-level, 32-level, and 64-level devices. The location of the bars are chosen to minimize the error probability (i.e., the area of the histogram outside the interval).

of $\tau \sim 1.6$ s. The value of V_{OUT} essentially remained stable afterward. Thus, for the sake of performing a large number of measurements, we only monitored the memory retentivity during the five time constants (i.e., 8 s) that immediately followed the SET. Within that period, the WR signal was inactive, and the memory state that is stored in V_{OUT} was probed every 0.1 s (i.e., the memory was read out 80 times).

In Fig. 6(b), we present the histogram of the distribution of observed errors in the reading of a given stored memory value. The observed values correspond to the remnant resistance of the memory cell after reading it 80 times at a rate of 10 Hz, following the SET. The histogram is constructed from a sequence of 460 memory state recordings.

The finite dispersion of the histogram is the main limitation for implementing a high number of memory levels. To easily visualize the retentivity performance of the memory for increasing the number of levels, we indicate the resistance interval ΔR ($= \Delta V/I_0$) that corresponds to having a 16, 32, and 64 MLC memory (i.e., 4, 5, and 6 h, respectively) with state corresponds to the area of the histogram that lies outside

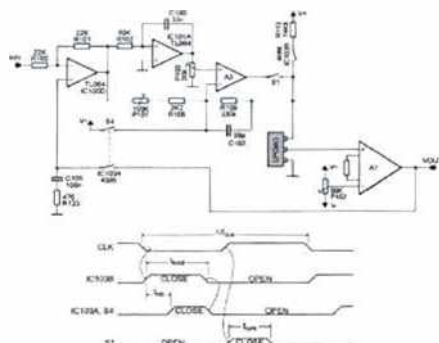


Fig. 7. Simplified circuit of the proposed implementation with its corresponding timing diagram. In this proof-of-concept implementation, $f_{CLK} = 33$ Hz, $t_{BIAS} = 1.7$ ms, $t_{RD} = 0.25$ ms, and $t_{WR} = 120$ μ s.

the resistance interval that is normalized to the total area. With a confidence level of 95%, the probability that the MLC fails to retain a stored state is 0.21 ± 0.05 , for a 64-level system (6-b MLC). This error probability rapidly improves as the number of levels is decreased, being < 0.012 for a 16-level MLC.

The previous data on the performance of the memory can also be expressed in terms of bit error rates (BERs). In our MLC, we find that a $BER \leq 0.006$ for the 16-level system, a $BER \leq 0.07$ for the 32-level system, and a $BER \leq 0.1$ for the 64-level system. The lower error probabilities for bits than for levels reflect the fact that, typically, the error corresponds to the memory level drifting to an immediate neighbor level (which often shares a large number of bits).

V. CONCLUSION

In conclusion, we have introduced a feedback algorithm to precisely set the remnant resistance of an RS device to an arbitrary desired value within the device working range. This overcomes the conceptual problem of fine tuning a resistance value in nonvolatile RS devices for MLC applications due to the presence of a threshold current behavior. The feedback configuration is intrinsically time discrete, since it is based on READ/WRITE sequences. The overhead in the writing time that is introduced in this feedback system may be a limitation for its utilization as a primary memory in a computer system, but it can easily compete with the actual speed of current mass storage devices (Flash memory devices). The applicability of the concept in implementing an n -bit MLC memory was successfully demonstrated for $n = 4, 5$, and 6, with an LPCMO-based circuit, which clearly illustrates the critical tradeoff between the BER, the number of memory levels, and the (power and area) overhead of the control circuitry.

APPENDIX

SCHEMATIC AND TECHNICAL DETAILS OF THE CIRCUIT

Fig. 7 shows a simplified circuit of our implementation. The "estimator" circuit (see Figs. 3 and 4) is implemented by IC100D, IC101A, and the high-current buffer A3 (and associated components). It compares the output of the S&H against the input signal divided by 2 and then computes the PI function. K_P and K_I are set using of P101 and P100, respectively.

During the correct state, corrective pulses are applied to the RS devices (the LPCMO) by closing S1 during $t_{WR} = 120$ μ s. C102 and R109 introduce a time constant of ~ 13 μ s, reducing the rise time of the pulses in order to avoid overshoots. In the probe state, IC103B closes first, and $t_{RD} = 0.25$ ms after, IC103A closes. Moreover, S4 clamps the inverting input of A3 to $\sim V+$. The timing of the circuit is generated by a timing circuit based on the master clock CLK (see Fig. 7). Current $I_0 \approx ((V+)/((R113||R109))) \approx 120$ μ A flows through the LPCMO ($V+ = 7.5$ V, $V- = -7.5$ V). The voltage drop at the switching interface of the RS device (ranging from 20 to 50 mV) is amplified by the instrumentation amplifier A1 (gain = 21), eventually setting the voltage at the output of the S&H. Both the interfaces of the RS device behave complementary to each other (i.e., when one interface reduces its resistance, the other increases [2]) and then the total drop across the device is ~ 70 mV and is quite insensitive to the state and, therefore, I_0 .

REFERENCES

- [1] A. Sawa, "Resistive switching in transition metal oxides," *Mater. Today*, vol. 11, no. 6, pp. 28–36, Jun. 2008.
- [2] M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, and P. Levy, "Mechanism for bipolar resistive switching in transition-metal oxides," *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 11, pp. 115101–1–115101–5, Mar. 2010.
- [3] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, "Redox-based resistive switching memories—Nanoionic mechanisms, prospects, and challenges," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 25/26, pp. 2632–2663, Jul. 2009.
- [4] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, "The missing memristor found," *Nature*, vol. 453, pp. 80–83, May 2008.
- [5] International technology roadmap for semiconductors 2011. [Online]. Available: <http://www.itrs.net/>
- [6] H. Lee, P. Chen, T. Wu, Y. Chen, C. Wang, P. Tzeng, C. Lin, F. Chen, C. Lien, and M. Tsai, "Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO2 based RRAM," in *Proc. IEEE IEDM*, 2008, pp. 1–4.
- [7] A. Beck, J. G. Bednerz, C. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, "Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 1, pp. 139–141, Jul. 2000.
- [8] F. Alibart, L. Gao, B. D. Hoskins, and D. B. Strukov, "High precision tuning of state for memristive devices by adaptable variation-tolerant algorithm," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 7, p. 075201, 2012.
- [9] H. Kim, M. P. Sah, C. Yang, and I. O. Chua, "Memristor-based multilevel memory," in *Proc. 12th Int. Workshop CNNA*, 2010, pp. 1–6.
- [10] C. He, Z. Shi, L. Zhang, W. Yang, R. Yang, D. Shi, and G. Zhang, "Multilevel resistive switching in planar graphene/SiO2 nanogap structures," *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 4214–4221, 2012.
- [11] C. Schindler, S. Therman, R. Waser, and M. Kozicki, "Bipolar unipolar resistive switching in Cu-doped SiO2," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 54, no. 10, pp. 2762–2768, Oct. 2007.
- [12] B. Ricco, G. Torelli, M. Lanzoni, A. Manstretta, H. E. Macs, D. Montanari, and A. Modelli, "Nonvolatile multilevel memories for digital applications," *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 12, pp. 2399–2423, Dec. 1998.
- [13] S. Tanakamaru, C. Hung, and K. Takeuchi, "Highly Reliable and Low Power SSD Using Asymmetric Coding and Stripe Bitline-Pattern Elimination Programming," *IEEE J. Solid-State Circuits*, vol. 47, no. 1, pp. 85–96, Jan. 2012.
- [14] N. Papandreou, H. Pozidis, A. Pantuzi, A. Sebastian, M. Reirwisch, C. Lam, and E. Eleftheriou, "Programming algorithms for multilevel phase-change memory," in *Proc. IEEE ISCAS*, 2011, pp. 329–332.
- [15] N. Ghenzi, M. J. Sanchez, F. Gomez-Marlasca, P. Levy, and M. J. Rozenberg, "Hysteresis switching loops in Ag-manganite memristive interfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, p. 093719, May 2010.
- [16] T. Dagotto, *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance: The Physics of Manganites and Related Compounds*. New York, NY, USA: Springer-Verlag, 2003.
- [17] K. Ogata, *Discrete-Time Control Systems*. Englewood Cliffs, NJ, USA: Prentice-Hall, 1995.
- [18] C. Chen, *Analog and Digital Control System Design: Transfer-Function, State-Space, and Algebraic Methods*. New York, NY, USA: Oxford Univ. Press, 1993.

Modeling of the Hysteretic I - V Characteristics of TiO_2 -Based Resistive Switches Using the Generalized Diode Equation

Juli Blasco, Nestor Ghenzi, Jordi Suñé, *Fellow, IEEE*, Pablo Levy, and Enrique Miranda, *Senior Member, IEEE*

Abstract—An equivalent circuit representation for the conduction characteristics of TiO_2 -based resistive switches based on the generalized diode equation is reported. The proposed model consists of two antiparallel diodes with series and parallel resistances representing the filamentary current pathway spanning the oxide layer and the possible parasitic conduction effects. The model accounts for the pulse-induced hysteretic behavior exhibited by the I - V characteristic after electroforming. Three different approaches, each one of them with increased complexity, are assessed: 1) constant; 2) nanowire-like; and 3) sigmoidal diode amplitude. In all cases, the logarithmic conductance of the diodes is modeled using a logistic-type threshold function.

Index Terms—Resistive switching, MIM, TiO_2 .

I. INTRODUCTION

DESPITE the major technological advances achieved in the last years in the fabrication of metal-insulator-metal (MIM) information storage cells for nonvolatile memory devices [1], a simple and flexible analytic model able to represent the wide variety of quasi-static current-voltage (I - V) characteristics exhibited by resistive switching (RS) devices is still lacking. On the other hand, several models have been proposed to account for the switching dynamics using physics- and/or circuit-based approaches [2]–[8]. Physically, the RS effect in MIM devices has been ascribed to the alternate formation (low resistance state, LRS) and dissolution (high resistance state, HRS) of a filamentary current path spanning the oxide film following a redox process [1]. The filament is initiated by the so-called electroforming process, which is statistically consistent with the percolation theory of oxide breakdown [9]. Interestingly, no clear dependence of both LRS and HRS on the dielectric thickness has been found yet, which is an indication that the current is presumably driven by the narrowest section of the filament regardless of its specific location (bulk or interface). This limitation for the electron

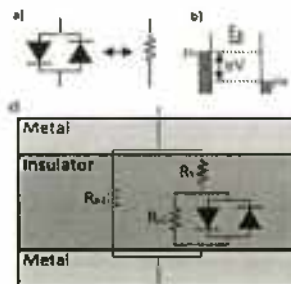


Fig. 1. (a) Szol's model for the RS mechanism [15]. The two antiparallel diodes and the resistance represent the HRS and LRS states, respectively. (b) Schematic of the potential barrier with height E_B sandwiched between metal electrodes with electrochemical potentials μ_1 and μ_2 . (c) Equivalent electrical circuit model including series (R_S) and parallel (R_{P1} and R_{P2}) resistances.

flux is often modeled by a material [7], [8], [10]–[12] or virtual [13], [14] potential barrier. In this letter, we modeled the I - V characteristics of TiO_2 -based MIM resistive switches using an extension of Szol's equivalent electrical circuit for the HRS $\leftrightarrow$ LRS transition [15] [see Fig. 1(a)]. Starting out from the generalized diode equation [16], three different approaches for the hysteretic I - V curves are assessed. The connection with the physics of filamentary conduction is also discussed.

II. EXPERIMENTAL DETAIL

The RS effect in crossbar patterned $\text{Al}(50 \text{ nm})/\text{TiO}_2(50 \text{ nm})/\text{Au}(50 \text{ nm})$ structures was investigated. TiO_2 films were grown by reactive sputtering with a pressure of 20 mTorr and a power of 150 W at room temperature. The bottom (BE) and top (TE) electrodes were deposited by the thermal evaporation method. All the measurements were performed with BE grounded. Three devices with area $100 \mu\text{m}^2$ were electroformed (approx. -11 V) with current compliances I_{CC} of 50, 100, and $150 \mu\text{A}$. After electroforming the devices exhibited bipolar RS as shown in Fig. 2(a). The RS pulsed I - V characteristics were obtained following a two-step process. First, voltage ramps consisting of pulses (4 ms duration) of increasing/decreasing amplitude with step 25 mV, were applied and the current measured. A time interval of 1 s in between pulses was considered in order to minimize the effects of Joule heating of previous pulses [17]. Second, the remnant two terminal resistance was measured in between the pulses by means of a non disturbing constant voltage at 0.1 V. Fig. 2(b) illustrates the resistance hysteresis switching loop for different compliance values.

Manuscript received December 6, 2013; accepted December 27, 2013. Date of publication February 3, 2014; date of current version February 20, 2014. This work was supported in part by the Ministry of Science and Innovation under Grant TIC2012-32305 and in part by the DURSI of the Generalitat de Catalunya, Spain, under Grant 2009SGR783. The work of P. Levy was supported in part by the PIP under Grant 20080047 "MeMO," in part by McMOs Project, and in part by CONICET. The review of this letter was arranged by Editor T. Wang.

J. Blasco, J. Suñé, and E. A. Miranda are with the Departament d'Enginyeria Electrònica, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona 08193, Spain (e-mail: enrique.miranda@uab.cat).

N. Ghenzi and P. Levy are with the Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires 1872, Argentina.

Color versions of one or more of the figures in this letter are available online at <http://ieeexplore.ieee.org>.

Digital Object Identifier 10.1109/LED.2014.2297992

0741-3106 © 2014 IEEE. Personal use is permitted, but republication/redistribution requires IEEE permission. See http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/index.html for more information.

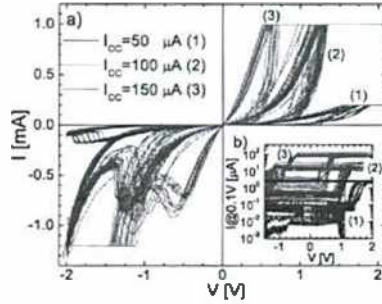


Fig. 2. (a) I - V characteristics measured in Al/TiO₂/Au structures after electroforming with different current compliances I_{cc} . (b) Resistance hysteresis switching loops associated with the curves shown in (a). Current compliances are used to limit the degradation of the device.

III. MODEL DESCRIPTION AND FITTING RESULT

According to quantum theory, the current that flows through a nanojunction characterized by a tunneling barrier or subband structure of height E_B can be approximated by the expression [18]:

$$I = I_{L \rightarrow R} - I_{R \rightarrow L} \\ = A \{ \exp[-\gamma(E_B - \mu_L)] - \exp[-\gamma(E_B - \mu_R)] \} \quad (1)$$

where A and γ are constants that depend on the particular features of the barrier shape and injection mechanism considered [19]. μ_L and μ_R are the electrochemical potentials at the left and right reservoirs of the junction, respectively [see Fig. 1(b)]. Under the application of a positive bias $V > 0$, $\mu_L - \mu_R = eV$ so that (1) can be rewritten as:

$$I(V) \approx I_0 [\exp(\beta V) - 1] \quad (2)$$

which is formally equivalent to the ideal diode equation. $I_0 = A \exp(-\beta\Phi)$ is referred to as the diode amplitude, Φ is the barrier height with respect to μ_R , e the electron charge and $\beta \approx d \ln(I)/dV$ the logarithmic conductance of the diode, i.e. the slope of the I - V curve in log-linear axes. For $V < 0$ a similar equation, with the appropriate signs, holds. As pointed out in [18], for $\beta \ll 1$, $I(V) \approx A\beta V$, thus the potential barrier is associated with a resistance $(A\beta)^{-1}$. This is consistent with the diode-resistor transition depicted in Fig. 1(a), but at variance with the magnitude of I expected in either case. Notice that for $E_B < \mu_L$, the barrier vanishes for part of the electron injection window which can, in principle, accommodate a linear I - V characteristic with the right magnitude. In this regard, the barrier height modulation is the physical mechanism behind the quantum point-contact (QPC) model for RS devices [13]. In order to extend Szot's approach for RS [15] to other material systems than the one considered here, for the sake of generality, series (R_S) and parallel resistances (R_{P1} , R_{P2}) are included in the circuit model. Physically, R_S may represent a remnant local potential barrier, while R_{P1} and R_{P2} may represent localized and area distributed parallel leakage current pathways, respectively [10], [11].

From (2) and Fig. 1(c), the corresponding equation reads:

$$I(V) = I_0 [\exp\{\beta(V(1 + R_S G_{P2}) - IR_S)\} - 1] \\ - I_0 [\exp\{-\beta(V(1 + R_S G_{P2}) + IR_S)\} - 1] \\ + (V - IR_S) G_{P1} + V G_{P2} (1 + R_S G_{P1}) \quad (3)$$

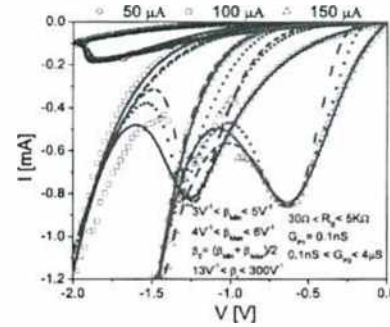


Fig. 3. Experimental I - V (symbols) and model (lines) results in the negative bias region for the three compliances investigated. Dotted, dashed and solid lines correspond to approaches a), b) and c), respectively.

where $G_{P1} = 1/R_{P1}$ and $G_{P2} = 1/R_{P2}$. Assuming that each diode is active at a time, (3) can be solved using the Lambert- W function as [16]:

$$I(V) = \text{sgn}(V) \left\{ (\beta R_S)^{-1} W[\beta I_0 R_S \kappa \exp(\beta \kappa (|V| + I_0 R_S))] \right. \\ \left. + \kappa (|V| G_{P1} - I_0) - |V| G_{P2} \right\} \quad (4)$$

where $\kappa = (1 + G_{P1} R_S)^{-1}$, sgn is the sign function and $|x|$ is the absolute value of x . In this letter, the logarithmic conductance of the diodes is modeled using the threshold function:

$$\beta(V) = \beta_{Min} + \frac{\beta_{Max} - \beta_{Min}}{1 + \left(\frac{\beta_{Max} - \beta_{Min}}{\beta_0 - \beta_{Min}} \right) \exp[-\beta_0 V_\phi]} \quad (5)$$

which provides a continuous transition $\beta_{Min} \leftrightarrow \beta_{Max}$ during the application of the voltage sweep [20]. β_{Min} , β_{Max} , β_0 , and $\beta_{Min} < \beta_0 < \beta_{Max}$ are the maximum, minimum, switching rate, and initial value of β , respectively. V_ϕ is the applied voltage with an additional phase shift. This parameter determines the set and reset voltages at which the transition HRS $\leftrightarrow$ LRS takes place. Since $\beta = \beta(V)$, notice that (4) is strictly valid for the steady values $\beta = \beta_{Min}$ and $\beta = \beta_{Max}$. In what follows, three particular approaches for the diode amplitude are assessed.

A. Constant Amplitude (Dotted Line in Fig. 3)

For I_0 constant, (3) can be expressed as:

$$I(V) = 2I_0 \sinh\{\beta(V(1 + R_S G_{P2}) - IR_S)\} \\ + (V - IR_S) G_{P1} + V G_{P2} (1 + R_S G_{P1}) \quad (6)$$

which corresponds to the models reported in [21] and [22] with $R_S = 0$ and $R_{P1} = R_{P2} = \infty$. Since there is no relationship between I_0 and β , in general, it is hard to capture the behavior of the LRS and HRS I - V curves in the whole bias range. However, this approach is useful for modeling the transition between two nonlinear I - V curves that are not too far apart. As shown in Fig. 3, the deviation from the experimental data can be significant if one attempts to reproduce the negative differential resistance region accurately. The deviations can be compensated in part using the series and shunt resistances.

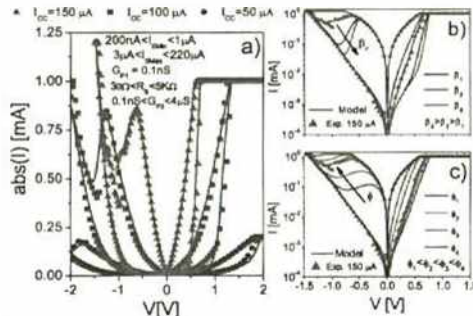


Fig. 4. (a) Experimental and theoretical I - V characteristics calculated using approach (c) for three current compliances. (b) Effect of the transition rate β on the I - V curves. (c) Effect of the phase shift ϕ on the I - V curves.

B. Quantum-Wire Amplitude (Dashed Line in Fig. 3)

Alternatively, (6) can be expressed as:

$$I(V) = 2I_m \frac{\exp(-\beta\Omega)}{\beta} \sinh[\beta(V(1 + R_S G_{P2}) - I R_S)] + (V - I R_S) G_{P1} + V G_{P2} (1 + R_S G_{P1}) \quad (7)$$

so that $I_0 = I_m \exp[-\beta\Omega]/\beta$ in (4). I_m and Ω are fitting constants. (7) closely resembles the expression for the current given by the QPC model in the soft-breakdown mode [20]. Notice also that (7) is similar to (2) and to the gap modulation model of Guan *et al.* [8] except for the factor β in the denominator of I_0 . Moreover, for $\Omega = 0$, the expression for the RS I - V characteristics in solid electrolytes is obtained [23]. Now, β and I_0 are correlated: a lower logarithmic conductance is associated with larger diode amplitude. In the limit $\beta \rightarrow 0$ (LRS), (7) yields a linear I - V independent of β and Ω , key parameters for setting both the HRS current magnitude and its slope. This approach is suitable for modeling the transition between exponential (HRS) and linear (LRS) I - V curves.

C. Sigmoidal Amplitude (Solid Lines in Figs. 3 and 4)

In this case I_0 in (4) is driven by an expression similar to (5) but with parameters I_{0MAX} , I_{0MIN} , I_{0r} , and $I_{0min} < I_0 < I_{0MAX}$. This is a physically unrestricted approach. Since the number of parameters increases significantly this approach provides the best fitting results in the whole bias range for the three current compliances considered in this letter [see Fig. 4(a)]. As illustrated in Fig. 4(b) and (c), the model nicely fits the I - V characteristics in log-linear axis as well. Notice the effect of β and ϕ on the model curves. When I_0 and β are in phase, the model can deal with the switching between two exponential I - V curves. However, if the sigmoidals are in counterphase, the model can represent the switching between an exponential and a linear I - V .

IV. CONCLUSION

An equivalent circuit for the hysteretic I - V characteristics of TiO_2 -based MIM structures after electroforming was presented. The model extends Szot's circuital description for RS, incorporating series and parallel resistances and a threshold function to account for the transition between the high and low resistance states. This basic approach can

be further extended by including memory effects, aging effects, stochasticity, etc., on the model parameters as well as physics-based switching rules for the threshold function.

REFERENCES

- [1] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, *et al.*, "Redox-based resistive switching memories—Nanometric mechanisms, prospects, and challenges," *Adv. Mater.*, vol. 21, nos. 25–26, pp. 2632–2663, Jul. 2009.
- [2] D. Jeong, K. Schroeder, and R. Waser, "Mechanism for bipolar switching in a $PbTiO_3/AlN$ resistive switching cell," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 19, pp. 195317-1–195317-10, May 2009.
- [3] H. Gan, J. Kang, Y. Chen, *et al.*, "Oxide-based RRAM: Unified microscopic principle for both unipolar and bipolar switching," in *Proc. IEEE IEDM*, Dec. 2011, pp. 417–420.
- [4] R. Degraeve, A. Pantini, S. Clima, *et al.*, "Dynamic 'hour glass' model for SET and RESET in HfO_2 RRAM," in *Proc. Symp. VLSI Technol.*, Jun. 2012, pp. 75–76.
- [5] Z. Biolk, D. Biolk, and V. Biolkova, "SPICE model of memristor with nonlinear dopant drift," *Radionengineering*, vol. 18, no. 2, pp. 210–214, 2009.
- [6] D. Ichimi, "Modeling the universal softreset characteristics of bipolar RRAM by field- and temperature-driven filament growth," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, no. 12, pp. 4309–4317, Dec. 2011.
- [7] S. Menzel, U. Botter, and R. Waser, "Simulation of multilevel switching in electrochemical metallization memory cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 1, pp. 014501-1–014501-5, Jan. 2012.
- [8] X. Guan, S. Yu, and H.-S. P. Wong, "A SPICE compact model of metal oxide resistive switching memory with variations," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 33, no. 10, pp. 1405–1407, Oct. 2012.
- [9] S. Long, C. Cagli, D. Ichimi, *et al.*, "Analysis and modeling of resistive switching statistics," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, pp. 074508-1–074508-19, Apr. 2012.
- [10] I. Bragetti, D. D. Stukov, M. D. Pickett, *et al.*, "Electrical transport and thermometry of electroformed titanium dioxide memristive switches," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, pp. 124504-1–124504-5, Dec. 2009.
- [11] W. Yi, F. Pernier, M. Qureshi, *et al.*, "Feedback write scheme for memristive switching devices," *Appl. Phys. A*, vol. 102, no. 4, pp. 973–982, Mar. 2011.
- [12] J. Hur, M. Lee, C. Lee, *et al.*, "Modeling for bipolar resistive memory switching in transition-metal oxides," *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 15, pp. 155321-1–155321-5, Oct. 2010.
- [13] E. Miranda, C. Walczyk, C. Wenger, *et al.*, "Model for the resistive switching effect in HfO_2 MIM structures based on the transmission properties of narrow constrictions," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 31, no. 6, pp. 609–611, Jun. 2010.
- [14] V. Zhirmov, R. Meade, R. K. Cavin, *et al.*, "Scaling limits of resistive memories," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 25, pp. 254027–254048, Jun. 2011.
- [15] K. Szot, W. Speier, G. Hählmayer, *et al.*, "Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline $SiTiO_3$," *Nature Mater.*, vol. 5, pp. 312–320, Mar. 2006.
- [16] A. Ortiz-Conde, F. García-Sánchez, and J. Muci, "Exact analytical solutions of forward non-ideal diode equation with series and shunt parasitic resistances," *Solid-State Electron.*, vol. 44, no. 10, pp. 1861–1864, Jan. 2000.
- [17] N. Ghemzi, M. Sánchez, and P. Levy, "A compact model for binary oxides-based memristive interfaces," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 41, pp. 415101-1–415101-3, Oct. 2013.
- [18] D. Segal and A. Nitzan, "Heating in current carrying molecular junctions," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, pp. 3915–3927, Aug. 2002.
- [19] D. K. Ferry, S. M. Goodnick, and J. Bird, *Transport in Nanoscale Structures*, 2nd ed. Cambridge, U.K.: Cambridge Univ. Press, 2009.
- [20] F. Miranda, D. Jiménez, and J. Suñé, "The quantum point-contact memristor," *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 33, no. 10, pp. 1474–1476, Oct. 2012.
- [21] I. Simmons and R. Verderber, "New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films," *Proc. R. Soc. London Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 301, no. 1464, pp. 77–102, Oct. 1967.
- [22] C. Rossel, G. I. Meijer, D. Bremaud, *et al.*, "Electrical current distribution across a metal-insulator-metal structure during bistable switching," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 6, pp. 2892–2898, Sep. 2001.
- [23] M. Morales-Masis, H.-D. Wierhoffer, and J. M. van Ruitenbeck, "Towards a quantitative description of solid electrolyte conductance switches," *Nanoscale*, vol. 2, no. 10, pp. 2275–2280, Aug. 2010.

Tailoring conductive filaments by electroforming polarity in memristive based TiO_2 junctions

N. Ghenzi ¹, M. J. Sánchez ^{2,3}, D. Rubi ^{1,3,4}, M. J. Rozenberg ^{3,5,6}, C. Urdaniz ¹, M. Weissman ^{1,3}, and P. Levy ^{1,3}

¹ GAIANN, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

² Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, CNEA, Río Negro, Argentina

³ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

⁴ ECyT, UNSAM, Martín de Irigoyen 3100, 1650 San Martín, Bs. As., Argentina

⁵ Laboratoire de Physique des Solides, UMR8502 Université Paris-Sud, Orsay 91405, France and

⁶ Departamento de Física Juan José Giambiagi, FCEN, UBA, Bs. As., Argentina

We probe the resistive switching response of $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ junctions, on samples initialized using both polarities electroforming. A conductive path is formed in both cases: a copper metallic filament for negative electroforming and a titanium dioxide possibly Magneli phase based filament for the positive case. We measured the resistance response of formed samples and studied their remnant resistance states. Bi (tri) stable resistance states were obtained for negative (positive) electroformed samples. The temperature dependence of the resistance discloses the underlying different nature of the associated filaments. A composed filament with a buried weak link is demonstrated to enhance the cycling capability of the tristable sample. In addition we performed ab initio calculations to estimate the observed electroforming threshold voltages.

A reversible and non volatile change between two stable electric resistance states after the application of a pulsed electric stimulus (voltage or current) is observed in a variety of metal - oxide interfaces. Intense basic research¹⁻⁴ focuses on this electric pulse induced Resistance Switching (RS) effect due to its potential use for the next generation of memory devices as it exhibits high retentivity time, multilevel states, reversibility, reliability, and low power consumption.^{5,6} The polarity dependent RS is called bipolar switching (BRS) and the polarity independent unipolar switching (URS). In BRS, the resistance change from high resistance state (HRS) to low resistance state (LRS)- set process- occurs at a certain voltage polarity, while the inverse reset process- from LRS to HRS- occurs at reversed voltage polarity. In principle each type of switching requires quite different device specifications and operation ranges. Though it was recently reported that binary oxides based devices may exhibit both polarities RS and even coexistence.⁷ It is however still a challenge to correlate the experimental parameters with the sign of the forming polarity.

A crucial step in this direction is the electroforming process, which dictates the subsequent response in the device. Pristine samples display very high resistance (i.e. in the $\text{G}\Omega$ range) so the electrical initialization is necessary for RS to be observed.

The aim of this work is to analyze differences on the transport properties in $\text{Au}/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ asymmetric RS junctions, regarding the polarity of the initialization or forming process. We explore electroforming with both negative (F-) and positive (F+) polarities. Although we obtain reversible RS with linear LRS response for both forming polarities, the underlying mechanisms are found to be different. As we shall show, conducting filaments formed by different ionic species, either oxygen vacancies or copper interstitials, can be generated depending on

the forming polarity. Based on our experiments and numerical calculations, we propose in both cases a possible RS mechanism.

We studied perpendicular Au (50 nm) / TiO_2 (100 nm) / Cu (70 nm) junctions with electrode area of $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ in a crossbar pattern (see inset of fig.1). Amorphous TiO_2 films were deposited by reactive sputtering with a pressure of 2.7 Pa, and a power of 150 W at room temperature. Bottom and top electrodes (BE and TE) were deposited by the thermal evaporation method and a lift-off process.¹³

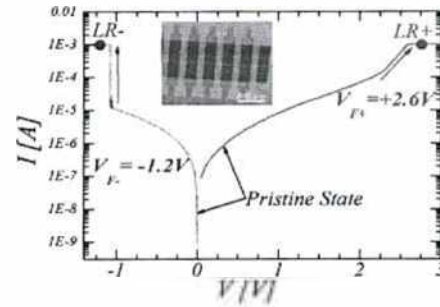


FIG. 1 Electroforming of Au (50nm) / TiO_2 (100 nm) / Cu (70nm) junctions with negative (blue dotted line) and positive (red solid line) forming polarities. Note the two different forming voltages for F+ and F-, respectively. After the electroforming, the sample is in the LR-(LR-) for F-(F+). Inset: top view of the crossbar pattern. Devices are determined by the cross-link of a TE and a BE.

Devices from the same crossbar pattern were initialized with either positive or negative voltage ramps. The electrical characterization was performed using a source

- measurement unit Keithley 2612A, a PC with GPIB connections and Labview based software. Voltage pulses of variable amplitude and 1 ms time width were injected through the TE (with a delay of 100 ns between pulses), while the BE was grounded. Between voltage pulses we read the remnant resistance using a small constant voltage of 0.1 V (Hysteresis Switching Loop curve, HSL). Thus, both dynamic (I-V curve) and remnant features are measured on the same run. Stable RS response was obtained after the initial electroforming procedure (see details below). For the formed junction, the RS properties (both I-V and HSL with alternating measurements) are recorded by applying a voltage ramp that started towards the opposite voltage polarity used in the electroforming, i.e. after positive (negative) electroforming, F+ (F-), the voltage ramp started towards negative (positive) voltages. The temperature dependence of the resistance was tested in a Liquid Nitrogen home made cryostat.

We start by describing the forming step for the F- case. By gradually increasing the voltage amplitude from 0 V to negative values, a sudden jump in the current was observed for $V_{F-} = -1.2$ V, as shown in fig. 1 (blue dotted line). A current compliance I_{cc} of 1 mA was used to limit the abrupt flow of current. After this process, the device is in the LR state corresponding to the negative electroforming, labeled LR-.

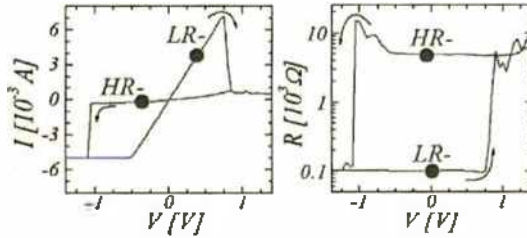


FIG. 2: (a) I-V and (b) HSL curves for negative electroformed samples, F-. The two stable states, LR- and HR-, are marked with circles.

Once the sample is formed, we analyzed the effect of further applying a triangular ramp between 0 and ± 1.3 V, starting towards positive values (see fig. 2(a)). No current compliance was used in the positive branch, while in the negative one, I_{cc} was kept in a level of 5 mA to prevent permanent hard dielectric breakdown of the device. The LR- state exhibits a linear I-V dependence for positive stimulus as shown in fig. 2(a). The reset process (i.e. the transition from LR- to HR-) is produced around +0.75 V at a current value of 6 mA. No additional transitions are observed up to +1.3 V. After reversing the voltage polarity, a set process is observed around -1.1 V, limited by $I_{cc} = 5$ mA. The described features, i.e. steep set/reset processes at different polarities and linear I-V dependence in the LR state are analogous to a fuse - antifuse polarity dependent switching mechanism.⁴

The HSL curve of the F- sample provides additional information on the remnant states. As observed in fig. 2(b), the remnant resistance exhibits two well defined states around 100 Ω and 5 k Ω , namely the LR- and HR- states, and two rapid transitions between them. A certain threshold voltage of positive pulsing stimulus (+0.75 V) is required to initiate the rapid upward change in the resistance from the LR- to the HR-. The total RS produces a ratio $HR-/LR- \approx 50$.

In the F+ case, the forming voltage is $V_{F+} = +2.6$ V (see fig. 1, red solid line). It is meaningful to note the greater amplitude and broader overall behaviour in the F+ case, as compared to the F-.

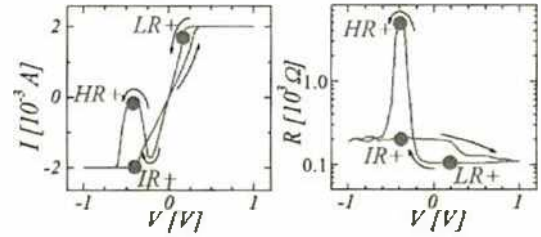


FIG. 3: (a) I-V curve and (b) HSL for the positive F+ formed device. The three stable states in the HSL, LR-, IR+ and HR+, are marked with circles.

Fig. 3(a) and 3(b) show the I-V and HSL measurements after the F+ procedure, respectively. Current compliance was kept in a level of 2 mA for set/reset processes. After F+ the system is in a LR+ state, as shown in the HSL curve. In this curve a sudden rise in the resistance is observed for small negative voltage just at the beginning of the loop cycle, reaching the HR+ state. Further increasing negative voltage renders a partial decrease in the resistance producing an "unexpected" set process to an intermediate resistance state, labeled IR+. When the voltage is turned to positive polarity again, the set process is produced to reach the initial LR+ state. This latter set process is the "standard" one, as it has the same voltage polarity of the forming F+. However the partial set observed at negative voltage is "anomalous". The obtained IR+ state develops around -0.4 V, and is concomitantly depicted in the I-V curve at the "N shaped" region.

The I-V curve below ± 0.25 V in the F+ case is in qualitative agreement with previously reported data for TiO based memristive devices.³ Following the classification by Yang et al.⁴ a continuous switching with origin symmetric features seems to be the case. In accordance, notice that the set transition has the same voltage amplitude than the reset transition, around ± 0.25 V.

To the best of our knowledge, the complete "figure of eight" shape observed in the HSL protocol, with the "unexpected" set process and the concomitant IR+ state, is here reported for the first time for the case of binary oxides. Though "table with legs" HSL characteristics

and other related shapes were observed in manganites-based symmetric devices.^{14,16} In that case, the presence of dips in the HSL curve was explained by the alternating activation of resistive switching in each one of the two metal-oxide interfaces, according to voltage polarity (BRS mode).^{16,17}

However, the interfacial mechanism² seems to be not appropriate to describe our experiments. The linear response of both LR states (LR- and LR+) in the I-V supports the absence of any constriction (to provide the interfacial behavior) or depining energy related to Cu ions or oxygen vacancies (OV) movement in the bipolar mode.¹⁸

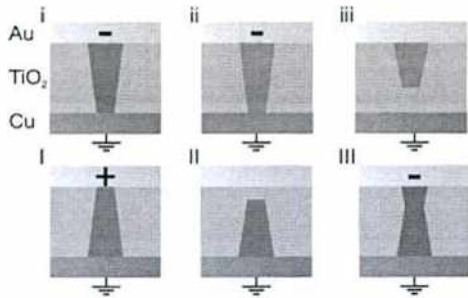


FIG. 4: **Top row** - Negative Electroforming F-. Sketch of filament composed either of (i) Oxygen vacancy or (ii) by copper ions. (iii) The reset process breaks the copper filament in the thinnest part. **Bottom row** - Positive Electroforming F+: (I) Sketch of filament composed of OV. (II) The reset process breaks the OV filament in the thinnest part. (III) Due to the opposite direction of the electrical field, a copper filament in series with the previous one, composed of OV, is generated.

A schematic representation of the proposed RS picture in the framework of filamentary conduction is presented in fig. 4. The F- process driving the device to the LR-state, could in principle be explained as due to the formation of a filament composed of either oxygen vacancies OV (fig. 4(i)) or copper ions (fig. 4(ii)). As the TE is negative biased, Cu+ could be attracted towards the Au electrode via migration through the TiO₂ film, acting like a solid electrolyte with soluble active electrodes (Ag, Cu) but not with noble metals.¹⁹⁻²¹ It is also plausible that a filament composed of a Magneli or non stoichiometric phase could produce the same behavior, as OV are positive defects too.²² In both cases the two stable (LR- and HR-) resistance states could be obtained through a formation-rupture of the conductive filament.⁴ As we will demonstrate below, the formed filament in the case of the F- process is actually associated to Cu drift. We shall come to this point later.

We now turn to the description of the F+ case. It is clear that Cu+ can not drift from the BE, due to the direction of the electrical field. In this case, the LR+ state can be originated by the formation of a filament

bridging the TE - BE composed of OV -due to the migration of oxygen ions from the BE to the TE - (see fig. 4, bottom row I). To account for the tri-states observed in the F+ case, it is necessary to consider that, after the initial formation of the OV based filament, a reset process is produced for negative polarity. This process could be driven by the sudden re-oxidation of Ti enabled by Joule heating. This type of oxidation process has been widely reported previously for binary oxides with conductive filaments.^{23,24} It leads to a sudden break - up of the filament and the concomitant quick increase of the resistance (HR+ state, see fig. 4, bottom row II). When negative voltage is further raised, the transition from the HR+ state to the IR+ state follows - in analogy as was described above for the F- case. Notice that this occurs at a (negative) voltage which is smaller than the voltage of the LR-transition. The reason is simply that this is an electric field driven transition and much of the TiO₂ is partially shorted by the broken low-resistance OV-filament. Thus there is a large voltage drop, i.e., electric field, that appears between the top electrode and the end of the broken filament. Within this high field region ionic drift of Cu+ is promoted filling the partially disrupted OV filament (see fig. 4 III), i.e. producing the IR+ state. In this way, a composite filament could be formed. Note that the weakest portion of this "composite filament" would be located deep inside the insulating matrix and not near to the electrodes, displaying an hourglass-like shape.¹² When positive stimulus is further applied the transition from IR+ to LR+ is attained. This is a relatively smaller effect (the R drops by just a factor of 2) and could be associated to a minor filament strengthening due to redistribution of mobile species.

The proposed description, though simple, results fully consistent with the whole experimental behaviour observed for the F+ sample. In addition, if the weakest switching region is effectively located deep into the oxide film, the efficiency of the Joule heating during the reset process should be maximized¹², probably increasing the device endurance as compared to the F- case.¹² We confirmed this hypothesis, by checking the endurance characteristics of both electroformed devices. As shown in fig. 5(a) and (b), the positive electroformed device F+ exhibits the double # of cycles as compared to the negative electroformed device F-, before the full failure of the device.

In order to test the proposed nature of the involved filaments in both types of formed samples, we next focus on the study of both LR+ and LR- resistance states, by decreasing temperature from room temperature to 90 K.

For the LR-, the obtained dependence exhibits a clear metallic behavior (see in fig. 6 the line labeled by F-) consistent with the formation of a conductive filament originated by the diffusion of copper ions through the insulating matrix, introducing copper as interstitials. Denoting R_0 the value of the LR- resistance at room temperature, a positive temperature coefficient $\Delta R / (R_0 \Delta T) = 0.0022 \text{ K}^{-1}$ is obtained from the experimental curve, in reason-

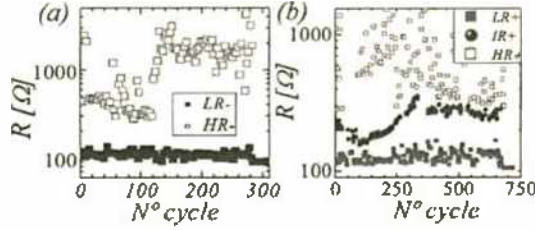


FIG. 5: Endurance characteristics of (a) F- and (b) F+ electroformed samples. Triangular voltage ramps between ± 2 V have been applied. Devices are considered “exhausted” when they do not switch any more. In this case the maximum number of cycles was 300 and 750 for F- and F+, respectively.

able agreement with the reported value for bulk copper (0.0039 K^{-1}).

On the other hand, the behavior of LR+ results consistent with a possible Magneli’s phase based filament, with a low temperature coefficient. At 130 K, the LR+ exhibits a sharp temperature induced transition, in agreement with previous reports.²²

Thus, the temperature dependence of the resistance discloses the underlying defects involved in each electroforming case, being copper ions and oxygen vacancies for the F- and F+ cases, respectively.

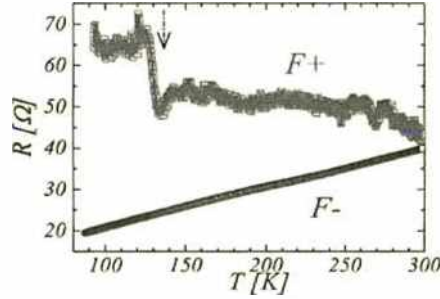


FIG. 6: Temperature dependence of the two low resistance states: for the F- case, the LR- is consistent with a copper filament connecting both electrodes and shows a metallic behaviour. In the F+ case, the LR+ is consistent with a Magneli phase based filament, showing a steep transition at 130 K.

To estimate theoretically the relative probability of both conductive filaments, we performed *ab initio* calculations of the energy barriers for the drift of Cu+ interstitial ions and of neutral OV, along the (001) direction of rutile TiO_2 . For this purpose we used a $2 \times 2 \times 2$ supercell, of 48 atoms, with only one defect in it, so that these may be far apart from each other.²⁶ The calculations were based on density functional theory using the full potential Wien2k code²⁶ with the parameters given

in reference²⁷.

We calculated the total energy of the TiO_2 supercell with an interstitial Cu+ ion in its more stable position, with four oxygen nearest neighbours, and at the top of the barrier along the (001) direction. In this position it has two very close oxygen neighbours, but all atoms are allowed to relax in the calculation. The energy difference between these two relaxed positions of Cu+ is 0.1 eV. For the diffusion of OV along (001) we found that a zig-zag trajectory, moving 1.5 Å along (001) in each step, was lower in energy than the direct diffusion along (001). The energy difference between the vacancy located at an oxygen atom position or when the oxygen is at the midpoint between two planes along (001) is 0.9 eV after relaxation. This large difference in the energy required to move the two kinds of defects could be related to the fact that the forming voltage in the positive electroforming case F+ is higher than the forming voltage in the negative one F-, and therefore in qualitative agreement with the results shown in Figure 1. There is a missing point in this calculation, that could decrease the energy difference between both processes, that is, the energy required to remove a Cu ion from the electrode and introduce it in the oxide.

Calculations for Ti_4O_7 (Magneli phase) show that above 130 K the material is not any more an insulator but a conductor²⁹, and that the conduction process is not ionic but electronic. However, as the filament linking both electrodes is measured with the amorphous TiO_2 in parallel, resistance temperature dependences appear blurred in Fig. 6, still exhibiting the abrupt resistance transition around 130 K. Thus, although additional considerations have to be taken into account for a more conclusive analysis, our estimated differences in the amplitude of the voltage needed to produce successful electroforming are fully consistent with the experimental results.

In summary, we studied the polarity dependent resistive switching characteristics of asymmetric Au/ TiO_2 /Cu junctions exhibiting memristive properties. We considered both polarities electroforming, and studied their electrical features (both dynamical and remnant response to voltage pulses) and their temperature dependence. The comparison between these electroforming schemes allows us to disentangle different underlying mechanisms.

We showed the determinant role of the electroforming polarity on TiO_2 based memory devices, which produces the migration of either Cu or OV to develop conducting filaments. Besides, a device with three stable states (LR+, IR, and HR+) was shown to rely on the presence of composed CFs, obtained after a single electroforming procedure.

Acknowledgments

We obtained support from PIP 20080047 “MeMo”, “MeMoSat” Project and PIP11220080101821. DR acknowledges financial support from CONICET (PIP 291).

-
- ¹ G. J. Meijer, *Science* **319**, 1625 (2008).
 - ² A. Sawa, *Materials Today* **11**, 28 (2008).
 - ³ R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
 - ⁴ J. J. Yang *et al.*, *MRS Bulletin* **37**, 131 (2012).
 - ⁵ C. Nauenheim, *NANO '08. 8th IEEE Conf. on Nanotechnology*, **464** (2008).
 - ⁶ J. J. Yang *et al.*, *Nature Nanotechnology* **8**, 13 (2013).
 - ⁷ D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, *Electrochem. Solid State Lett.* **10**, G51G53 (2007).
 - ⁸ D. S. Jeong, H. Schroeder, and R. Waser, *PRB* **79**, 195317 (2009).
 - ⁹ N. Ghenzi *et al.*, *Phys. B* **407**, 3096 (2012).
 - ¹⁰ I. Valov *et al.*, *Nanotechnology* **22**, 254003(2011).
 - ¹¹ T. Liu *et al.*, *ECS Trans.* **45**, 279 (2012).
 - ¹² G. H. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 262901 (2011).
 - ¹³ N. Ghenzi *et al.*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.013>.
 - ¹⁴ M. J. Rozenberg *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 115101 (2010).
 - ¹⁵ N. Ghenzi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **107**, 093719 (2010).
 - ¹⁶ F. G. Marlasca *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 123502 (2011).
 - ¹⁷ N. Ghenzi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **111**, 084512 (2012).
 - ¹⁸ N. Ghenzi, M. J. Sánchez and P. Levy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 415101 (2013).
 - ¹⁹ K. Tsunoda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 113501 (2007).
 - ²⁰ Y. Kang *et al.*, *ECS Solid State Lett.* **1**, Q48 (2012).
 - ²¹ T. Nagata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 223517 (2011).
 - ²² D. H. Kwon *et al.*, *Nature Nanotechnology* **5**, 148 (2010).
 - ²³ S. Ji Song *et al.*, *Scientific Reports* **3**, 3443 (2013).
 - ²⁴ T. Yanagida *et al.*, *Scientific Reports* **3**, 1657 (2013).
 - ²⁵ M. C. Urdaniz, M. A. Barral and A. M. Llois, *Phys. Rev. B* **86**, 245416 (2012).
 - ²⁶ P. Blaha *et al.* Wien2k, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties (K. Schwarz, Tech. Univ. Wien, Austria, 2001).
 - ²⁷ For the FP-LM²W calculations we used the GGA exchange and correlation potential, and parameters $R_{Kmax}=6$. 50 K points and muffin tin radii reduced so that they would not touch at the barrier top.
 - ²⁸ H. Iddir, S. Ogut, P. Zapol and N. Browning, *Phys. Rev. B* **75**, 073203 (2007).
 - ²⁹ M. Weissmann and R. Weht, *PRB* **84**, 144419 (2011).