

Oxide-Based Resistive Switches: Understanding Fundamentals of Resistive Switching in the Model System SrTiO₃

Doctoral Thesis

Author(s):

Messerschmitt, Felix

Publication date:

2016

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010818910>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH NO. 23872

Oxide-Based Resistive Switches: Understanding Fundamentals of Resistive Switching in the Model System SrTiO_3

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
FELIX MESSERSCHMITT

MSc ETH Mat.-Wiss., ETH Zurich

born February, 22nd 1986,
citizen of Germany

accepted on the recommendation of:
Prof. Dr. J.L.M. Rupp, examiner
Prof. Dr. M. Fiebig, co-examiner
Prof. Dr. J. Maier, co-examiner
Dr. I. Valov, co-examiner
Dr. J. Fompeyrine, co-examiner

Zurich, 2016

Summary

Redox-based metal oxide resistive switching devices were recently proposed as new class of non-volatile memories due to their superior properties. Through application of bias pulses in the ns-range these devices are able to change non-linearly between low- and high-resistance states in a non-volatile manner. This exciting technology offers new perspectives for computing hardware and is a promising candidate for the replacement of classic transistor-based memories in the near future. Despite these promises of fast non-volatile switching and scalability, the switching mechanism itself and kinetics require attention for oxide materials under high electric fields. To date, studies on resistive switching focus predominantly on oxygen anionic or electronic defects leaving hydroxyl or protonic charge carrier contributions out of the picture. This is surprising, since many of the resistive switching oxides are well-established materials in resistive humidity sensors. In this context, this work fundamentally investigates resistive switching for the model material strontium titanate, SrTiO_3 , and presents experimental results on the carrier contributions and their transport kinetics (ionic *vs.* electronic) towards resistive switching at high electric field strength for memory application.

In the first part of this thesis, an overview on resistive switching is given through the *General Introduction*. Here, the underlying switching mechanism, typical electrical characterization methods and a brief summary of the physical properties of strontium titanate are discussed.

In the second part of the thesis in *Chapters II to IV*, the reader is introduced to the experimental and analytical investigation on SrTiO_3 resistive switches. Here in *Chapter II* this work turns to the role of electric field and frequency dependency for SrTiO_3 -based resistive switching devices and analyzes the carrier diffusion processes involved therein. Own-processed $\text{Pt}|\text{SrTiO}_{3-\delta}|\text{Pt}$ resistive switching bits are classically analyzed *via* cyclic voltammetry under ambient conditions with respect to electrical field strength and time scale. Importantly, these classic experiments are limited to the understanding of equilibrium *vs.*

non-equilibrium transport since always a metastable state remains; carrier diffusion kinetics can hardly be determined. Hence, chronoamperometry measurements to analyze diffusion kinetics and to understand equilibrium vs. non-equilibrium transport processes are suggested to the field. The *Memristor-based Cottrell analysis* is suggested and used to successfully determine bias dependent diffusion constant characteristics of SrTiO_3 and to analyze the capacitive and memristive contributions of the resistive switches. These material characteristics not accessible with state-of-art methodology allow comparison of materials and improvement of their materials selection criteria. In addition they directly implicate field strength requirements to optimize operation of oxide-based resistive switching devices.

Further in *Chapter III*, humidification effects on the devices and protonic contributions towards resistive switching are discussed. In this experimental study, it is demonstrated that the resistance states, the current-voltage profile and switching capability are strongly affected by the moisture exposure level of the resistive switching material strontium titanate when fabricated as $\text{Pt}|\text{SrTiO}_{3-\delta}|\text{Pt}$ devices. It is shown that the overall resistance states (low and high) of the switch are strongly modified by up to four orders of magnitude: The device's current-voltage profile shape, number of crossings and switching capability vary with the moisture exposure level systematically. Cycling between different humidity exposure levels shows that this process is fully reversible. From a fundamental perspective, these results demonstrate that moisture and protonic defects, even though only rarely considered so far, seem to play an important role in oxide-based resistive switching. Hydroxyl interaction with the oxide layer seems to be crucial to the basic property of memristance and even allows to tweak the resistance ratios to engineer high-performance resistive switching devices.

Motivated by the results and interaction of resistive switching characteristics of SrTiO_3 with humidity, this work focuses in *Chapter IV* on these humidification effects in more detail. The role of space charge regions for the electrode|oxide interface with respect to the relative humidity applied is experimentally investigated to clarify the protonic contributions during resistive switching. In these experiments three sets of

samples which differ in their thickness and the free surfaces exposed to the atmosphere are fabricated. Therefore the effect of the total concentration of defects and effective surface to bulk ratio with respect to resistive switching could be investigated. Here, exponential conductivity change is observed as a function of the moisture level for thick samples in contrast to a linear dependency for thinner samples. This study attributes this behavior to the changed Schottky barrier by adsorbed surface water molecules and its interplay with the charge transfer of oxygen anionic-electronic charge carriers in the oxide affecting the memristance itself. Through this approach we are able to demonstrate that the sensitivity upon moisture during resistive switching is highly tunable. Finally the findings of this thesis are discussed towards optimization of materials characteristics for resistive switching devices.

Zusammenfassung

In jüngster Zeit werden sogenannte resistive redox-basierte Metalloxid Schalter, als neue Computerspeicherklasse in Betracht gezogen. In solchen resistiven Schaltern wird nichtlinear im Nanosekunden Bereich zwischen hohen und tiefen Widerstandswerten geschaltet durch Spannungspulse von einigen Millivolt. Diese Technologie ist vielversprechend, um in Zukunft klassische transistor-basierte Computerspeicher zu ersetzen, und eröffnet neue Perspektiven für Computer Hardware. Trotz des Potenzials des ultra schnellen Schaltens und der guten Voraussetzungen zur Miniaturisierung der Schaltelemente, erfordern die zugrundeliegenden Schaltungs-mechanismen und deren Kinetik unter hohen elektrischen Feldern eine genauere Betrachtung. Bis heute konzentriert sich die mechanistische Diskussion hauptsächlich auf die Rolle von Sauerstoffdefekten und elektronischen Ladungsträgern. Hierbei bleibt die Rolle von Hydroxylgruppen oder anderer protonischer Ladungsträger beim resistiven Schalten für viele oxidische Materialien noch zu klären. Dies überrascht, denn es ist bekannt, dass etliche der resistiv schaltenden Keramiken schon länger in resistiven Feuchtigkeitssensoren Verwendung finden. In diesem Zusammenhang werden in dieser Arbeit die zugrunde liegenden Ladungsträgeranteile - ionisch vs. elektronisch - und ihre Transport-Kinetik unter hohen elektrischen Feldern auf das resistive Schalten untersucht. Hierzu wird das Modellmaterial Strontiumtitanat, SrTiO_3 , gewählt, welches für Anwendungen in Computer Speichern erwogen wird.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird in der *General Introduction* ein allgemeiner Überblick über resistive Schaltelemente gegeben. Dabei werden die zugrunde liegenden Schaltungsmechanismen resistiver Speicher, typische Charakterisierungsmethoden und die physikalischen Eigenschaften von Strontiumtitanat zusammengefasst.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Leser durch die Kapitel II bis IV in die experimentellen und analytischen Untersuchungen an SrTiO_3 basierten Schaltern herangeführt. *Kapitel II* beschäftigt sich mit der Rolle des elektrischen Feldes und dessen Frequenzabhängigkeit bei SrTiO_3 -

basierten Schaltern. Speziell wird hier der Diffusionsprozess der involvierten Ladungsträger unter die Lupe genommen. Dafür wurden selbst hergestellte Speicherarrays des Modellsystems $\text{Pt}|\text{SrTiO}_{3-\delta}|\text{Pt}$ sorgfältig mit der klassischen so genannten „Cyclovoltammetrie“ bei Umgebungsbedingungen in Bezug auf elektrische Feldstärken und Zeitskalen untersucht und analysiert. In solchen klassischen Experimenten ist es nur eingeschränkt möglich Gleichgewichts- gegenüber Nicht-Gleichgewichts-Transportprozessen zu trennen, da durchgehend ein metastabiler Zustand vorherrscht. Daher werden dem Forschungsfeld Chronoamperometrie Messungen vorgeschlagen, um die Diffusionskinetik und die Transportprozesse zu untersuchen. Die „Memristor-basierte Cottrell Analyse“ wird vorgestellt und erfolgreich angewandt, um Diffusionskonstanten-Charakteristika von SrTiO_3 in Abhängigkeit des elektrischen Feldes zu untersuchen. Dies ermöglicht ferner die kapazitiven und memristiven Stromanteile resistiver Schalter sauber zu trennen. Diese Materialeigenschaften, welche durch klassische Methoden nicht zugänglich sind, erlauben nun in Zukunft zum einen Materialien zu vergleichen und zum anderen die Materialauswahl keramisch basierter resistiver Schalter für die Anwendung zu optimieren.

Des Weiteren werden in *Kapitel III* Feuchtigkeitseinflüsse und protonische Ladungsträgeranteile in Bezug auf resistives Schalten untersucht und analysiert. In dieser experimentellen Studie wird gezeigt, dass die Widerstandswerte, die Strom-Spannungskennlinien und das Schaltverhalten der resistiv schaltenden Keramik SrTiO_3 vom ausgesetzten Feuchtigkeitsgehalt abhängig sind. Dies wird am Beispiel von $\text{Pt}|\text{SrTiO}_{3-\delta}|\text{Pt}$ Speicherelementen erläutert. Es wird gezeigt, dass sich der Gesamtwiderstand (im hohen wie auch im niedrig resistiven Zustand) um bis zu vier Größenordnungen verändern kann: das Strom-Spannungs-Profil, die Anzahl der Überschneidungen in diesem und das Schaltungsvermögen des Speicherelements verändern sich dabei systematisch in Abhängigkeit von dem Feuchtigkeitsgehalt. Vergleichsmessungen bei unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalten zeigen, dass diese Prozesse vollständig reversibel sind. Diese Resultate zeigen grundlegend, dass die Feuchtigkeit, obwohl sie bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht näher in Betracht gezogen wurde, bei der Entwicklung von

anionisch-elektronischen resistiven Schaltern nicht vernachlässigt werden kann. Denn hier ist die Wechselwirkung mit Hydroxylionen aus der Umgebung entscheidend für die memristive Eigenschaft und erlaubt sogar die Schalteigenschaften gezielt zu verändern.

Angeregt durch diese Resultate und die Wechselwirkung des resistiven Schaltens mit Feuchtigkeit werden in *Kapitel IV* die Feuchtigkeitseinflüsse näher untersucht. Insbesondere der Einfluss der Raumladungszone an der Grenzfläche zwischen Elektrode und der resistiv schaltenden Keramik in Bezug auf die relative Feuchtigkeit mit dem Ziel die protonischen Ladungsträger Anteile an der resistiven Schaltung zu erfassen wird untersucht. Hierzu werden drei Gruppen von Proben hergestellt, die sich ausschliesslich in ihrer Dicke und dem Design ihrer freien Oberfläche gegenüber der Umgebung unterscheiden. Auf diesem Weg kann zum einen der Einfluss der Defektdichte, wie auch das Verhältnis der effektiven Oberfläche zum Gesamtvolumen des Oxids auf das resistive Schalten untersucht werden. Eine exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit als Funktion des Feuchtigkeitgrades wurde für die dickeren Proben festgestellt. Im Gegensatz dazu wurde für dünnere Oxid Proben eine lineare Abhängigkeit gefunden. Es wird festgestellt, dass absorbierte Wassermoleküle an der Oberfläche aktiv die Schottkybarriere variieren und zu einer Wechselwirkung mit den Sauerstoff Ladungsträgern im Oxid führen. Dies beeinflusst die Eigenschaft des resistiven Schaltens.

Gegen Ende der Arbeit werden die Forschungsergebnisse dieser Arbeit in Bezug auf die Optimierung von Materialeigenschaften für resistive Schalter diskutiert.