

Hannes Mähne

Herstellung und Charakterisierung von resistiv
schaltenden Schichten aus Titanoxid und Nioboxid

Beiträge aus der Elektrotechnik

Hannes Mähne

**Herstellung und Charakterisierung von resistiv
schaltenden Schichten aus Titanoxid und Nioboxid**

 VOGT

Dresden 2015

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im
Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Bibliographic Information published by the Deutsche Nationalbibliothek
The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche
Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available on the
Internet at <http://dnb.dnb.de>.

Zugl.: Dresden, Techn. Univ., Diss., 2014

Die vorliegende Arbeit stimmt mit dem Original der Dissertation
„Herstellung und Charakterisierung von resistiv schaltenden Schichten aus
Titanoxid und Nioboxid“ von Hannes Mähne überein.

© Jörg Vogt Verlag 2015
Alle Rechte vorbehalten. All rights reserved.

Gesetzt vom Autor

ISBN 978-3-938860-87-8

Jörg Vogt Verlag
Niederwaldstr. 36
01277 Dresden
Germany

Phone: +49-(0)351-31403921
Telefax: +49-(0)351-31403918
e-mail: info@vogtverlag.de
Internet : www.vogtverlag.de

Technische Universität Dresden

**Herstellung und Charakterisierung von resistiv
schaltenden Schichten aus Titanoxid und Nioboxid**

Dipl.-Ing. Hannes Mähne

**der Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen
Universität Dresden**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktoringenieurs

(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. mult. Klaus-Jürgen Wolter

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Mikolajick Tag der Einreichung: 03.07.2014

Prof. Dr. Hermann Kohlstedt Tag der Verteidigung: 03.12.2014

Prof. Dr.-Ing. Hubert Lakner

Kurzzusammenfassung

Die Skalierung herkömmlicher Computerspeicher schreitet voran und erreicht zunehmend die physikalischen Grenzen. Der resistive Speicher ist eine mögliche alternative Speichertechnologie. Bisher sind kaum Zusammenhänge zwischen Struktur und Widerstandsänderungen bekannt. Insbesondere die Zusammenhänge zwischen den Herstellungsbedingungen in Kombination mit den verwendeten Elektrodenmaterialien und der Mikrostruktur der Schichten, der Morphologie der Grenzflächen zwischen Metall und Isolator und den elektrischen Kennwerten des Schaltprozesses sind unklar. Diese offenen Punkte bilden den Ansatz der vorliegenden Arbeit. Anhand von Metall-Isolator-Metall (MIM) Strukturen basierend auf TiO_2 , als ein Modellsystem, wurde der Prozessablauf zur Herstellung und Methoden zur elektrischen Charakterisierung von resistiven Schaltelementen etabliert. Dieser bildete die Grundlage für Nb_2O_5 , welches auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften ein vielversprechendes Material für den Einsatz in resistiven Speichern ist. Die Herstellung der Schichten fand mit einem reaktiven DC Sputterprozess auf einer Platinbodenelektrode statt. Nach der Abscheidung lagen die Titanoxid- und die Niobpentoxidschicht amorph vor. Während die TiO_2 -Schicht in eine rutil Struktur bei 500°C kristallisierte, fand bei einer Temperatur zwischen 550°C und 600°C eine heterogene Kristallisation des Nb_2O_5 in die orthorhombische Struktur statt. Filamentbasiertes bipolares Schalten war nach einem elektrischen Formiervorgang in Titandioxid und Niobpentoxid im amorphen als auch kristallinen Zustand messbar. Die kristallinen Schichten wiesen gegenüber den amorphen Schichten einen vergrößerten Leckstrom mit inhomogener Verteilung in der Fläche und eine kleinere Formierspannung auf. Anhand von amorphen Niobpentoxid im $\text{Al}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ Stapel wurde bipolares Schalten mit mehr als 2500 Zyklen und einer extrapolierten Datenhaltung von 10 Jahren bei 125°C und einer Skalierbarkeit auf 100 nm Strukturbreite nachgewiesen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass bipolares Schalten in Verbindung mit einem vertikalen Sauerstoffgradienten im Oxid möglich ist. Dieser Gradient kann durch zwei Methoden erzeugt werden. Zum einen durch die Verwendung von sauerstoffreaktiven Deckelektroden (Titan und Aluminium), die durch Redoxreaktion das Oxid grenzflächennah reduzieren, oder zum anderen durch das gezielte Abscheiden einer unterstöchiometrischen Schicht. Letztere Methode führte im Fall von der $\text{Pt}/\text{NbO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ Struktur neben dem nichtflüchtigen Speicherelement zu einem inhärenten Auswahlelement. Dabei resultiert das Auswahlelement aus dem Einsatzschalteffekt von NbO_2 , welches sich zwischen NbO_x und Nb_2O_5 gebildet hat, und durch strominduzierte Wärme signifikant die Leitfähigkeit erhöht. Auf diesem Weg lässt sich das Widerstandsverhältnis für bipolares Schalten von 5 bis 8 um einen Faktor 10 vergrößern. Die Untersuchung platinfreier resistiv schaltender Strukturen, bestehend aus $\text{Al}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$, ergaben ein flächenabhängiges Schaltverhalten. Der Schalteffekt war auf Ladungsträgereinfang an Haftstellen nahe der Bodenelektrode zurückzuführen, was zu einer verminderten Datenhaltung bei erhöhter Temperatur gegenüber der $\text{Al}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ Struktur führte. Der Strom während des Einschaltvorganges war selbstlimitiert und ermöglichte das Programmieren mittels Pulsen ohne zusätzliches strombegrenzendes Element. Mit dem beobachteten analogen Schaltverhalten sind neue Anwendungen, wie neuronale Netze denkbar.

Abstract

The scaling of conventional computer memories is ongoing and approaches more and more the physical limits. The resistive switching memory is a potential alternative memory technology. Hardly any knowledge concerning the correlation between structure and changes in resistance exists. In particular, the relationship between the fabrication process conditions in combination with the used electrode materials and the microstructure of the layers, the morphology of the interfaces between metal and insulator and the electrical characteristics of the switching process is not fully understood. Metal-insulator-metal structures based on TiO_2 were used as a model system to establish process flow and electrical characterization methods for resistive switching elements. Based thereon Nb_2O_5 was studied, which is due to the physical and chemical properties a promising material for the resistive switching. The layers were deposited by a reactive DC sputtering on a platinum bottom electrode. After deposition both, the titanium oxide and the niobium pentoxide are amorphous. While the TiO_2 layer crystallizes in a rutile structure at 500°C , Nb_2O_5 crystallizes heterogeneously in an orthorhombic structure between 550°C and 600°C . Filamentary bipolar switching of TiO_2 and Nb_2O_5 in amorphous and crystalline states was measured after an electrical forming process. The crystalline layers exhibit an increased leakage current with an inhomogeneous distribution in the area and a reduced forming voltage compared to the amorphous layers. Bipolar switching with more than 2500 cycles and an extrapolated data retention up to 10 years at 125°C and a scalability down to 100 nm was shown with the $\text{Al}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ stack. Furthermore, the results of this work revealed that an oxygen gradient in the Nb_2O_5 layer is crucial for the occurrence of bipolar switching. This gradient can be generated by the adoption of oxygen reactive electrode (Ti and Al), which reduce the oxide near the interface. Another approach which was demonstrated is the deposition of a substoichiometric oxide layer. The latter case results in the $\text{Pt}/\text{NbO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ structure where in addition to the non-volatile storage element an inherent selection element exists. The selection element results from the threshold switching effect of NbO_2 , that has been formed between NbO_x and Nb_2O_5 . Joule heating increases significantly the conductivity. By this method the resistance ratio for bipolar switching of 5-8 can be enlarged by a factor of 10. The investigation of platinum free resistive switching structures consisting of $\text{Al}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}$ revealed an area dependent switching behavior. The switching effect is due to charge trapping at trap sites near the bottom electrode, resulting in decreased data retention at elevated temperatures compared to the $\text{Al}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ structure. In that switching processes the current is self limited and enables programming by pulses without an additional current-limiting element. The observed analog switching behavior offers new application possibilities such as neural networks.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
1.1	Motivation	7
1.2	Ansatzpunkte und Struktur der Arbeit	11
2	Grundlagen	13
2.1	Überblick resistiver Schalteffekte	13
2.1.1	Elektrochemischer Effekt	14
2.1.2	Thermochemischer Effekt	15
2.1.3	Valenzänderungs-Effekt	16
2.2	Leitungsmechanismen in Metall-Isolator-Metall-Stapeln	18
2.2.1	Stromtransport bei Übergangsmetalloxiden	18
2.2.2	Metall-Isolator-Übergang	22
2.2.3	Anwendung Metall-Isolator-Übergang in Speichern	23
2.3	Untersuchungsmethoden und Modellierung von resistiven Schalteffekten	25
2.3.1	Elektrische Charakterisierungsmethoden	25
2.3.2	Physikalische Charakterisierungsmethoden	25
2.3.3	Simulationen	28
2.4	Materialspezifische Eigenschaften von Titandioxid und Niobpentoxid	28
2.4.1	Titanoxid	28
2.4.2	Niobpentoxid	30
3	Experimentelle Methoden	41
3.1	Herstellungsmethoden	41
3.1.1	Magnetronspütern von Metallen und Oxiden	41
3.1.2	Durchführung von Temperprozessen	43
3.1.3	Metallverdampfung und Strukturierung	43
3.2	Charakterisierungsmethoden	44
3.2.1	Struktur- und Gefügeanalyse	44
3.2.2	Elektrische Charakterisierung	48
4	Herstellung und Charakterisierung von Titanoxid und Nioboxid	51
4.1	Substrat- und Bodenelektrodencharakterisierung	51
4.2	Titanoxid- und Nioboxid-Schichtabscheidung	52
4.2.1	Titanoxid-Schichteigenschaften auf Bodenelektrode	54
4.2.2	Nioboxid-Schichteigenschaften auf Bodenelektrode	56
4.3	Eigenschaften von Titanoxid im Metall-Isolator-Metall-Stapel	61

4.4	Eigenschaften von Nioboxiden im Metall-Isolator-Metall-Stapel	67
4.4.1	Vergleich von amorphem und kristallinem Niobpentoxid	67
4.4.2	Einfluss von inertem und reaktivem Deckelektrodenmaterial	75
4.4.3	Charakterisierung von amorphen Niobpentoxid mit Aluminium- Deckelektrode	84
4.4.4	Einsatzschalteffekt durch Einstellen des Sauerstoffgradienten mit- tels gesputtertem Suboxid	89
4.4.5	Vergleich der resistiven Eigenschaften von Niobpentoxid, abge- schieden mittels Atomlagenabscheidung und reaktiven Sputterver- fahren	94
4.4.6	Charakterisierung platinfreier Strukturen	95
4.5	Einordnung der Ergebnisse in vorhandene resistive Schaltmodelle	102
5	Zusammenfassung und Ausblick	105
	Formelzeichen und Abkürzungen	109
	Abbildungsverzeichnis	120
	Tabellenverzeichnis	121
	Literaturverzeichnis	123
	Publikationsliste	139
	Danksagung	143

1 Einleitung

1.1 Motivation

Zunehmend werden riesige Datenmengen verarbeitet und gespeichert. Laut einer Schätzung aus dem Jahr 2011 stieg die weltweit installierte Datenspeicherkapazität im Zeitraum von 1985 bis 2007 jährlich um circa 25 % auf 295 Exabyte [1]. Geht man weiterhin von einem derartigen Wachstum aus, wird die benötigte Speicherkapazität im Jahr 2013 ein Zettabyte übersteigen. Bei der Weiterentwicklung der Speichermedien wird seit Mitte des letzten Jahrzehnts intensiv an alternativen Speichertechnologien geforscht, insbesondere an Speichern, basierend auf dem resistiven Schalteffekt (engl. resistive switching effect). Das zunehmende Interesse zeigt sich an der Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen zu diesem Thema. Seit 2004 ist ein enormer Anstieg an Publikationen zu verzeichnen, wie in Abbildung 1.1 dargestellt.

Es gibt mehrere Gründe dafür, dass das Interesse an alternativen Speichertechnologien, wie den resistiven Speichern, zunimmt. Ein Grund ist, dass die herkömmliche Rechnerarchitektur nach Von-Neumann mehrere verschiedene spezialisierte Speicher vorsieht, deren Datendurchsatz sich mit abnehmender Hierarchieebene verringert, dagegen aber die Speicherkapazität zunimmt. Der Wunsch nach einem universellen Speicher, der

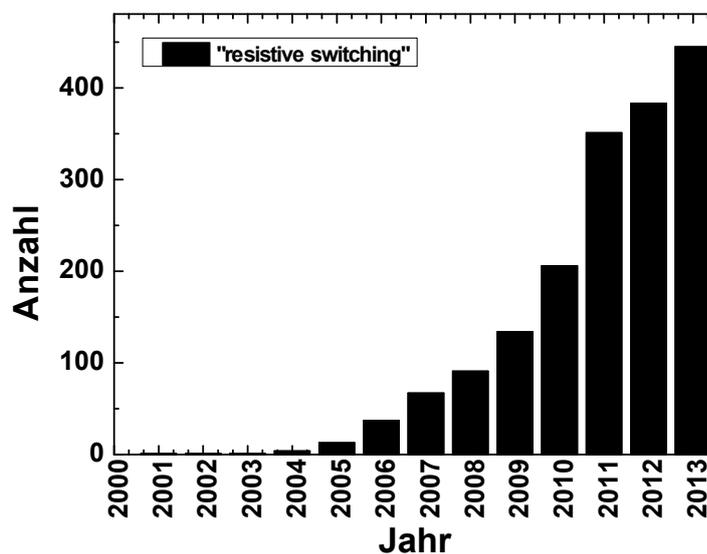


Abbildung 1.1: Anzahl der Publikationen pro Jahr seit 2000 zum Thema „resistive switching“ bei Web of Science [2].

1 Einleitung

schnell und zugleich nichtflüchtig ist, soll realisiert werden. Ein weiterer Grund ist, dass aus wirtschaftlicher Sicht die Skalierung der konventionellen Speicher fortgeführt werden muss. Allerdings erreichen herkömmliche Speicher mit der Minimierung der Strukturen zunehmend die physikalischen Grenzen [3]. Eine der möglichen alternativen Speichertechnologien ist der resistive Speicher. Ein Vergleich zwischen den resistiven Speichern mit Prototypen und kommerziellen Speichern ist in Tabelle 1.1 dargestellt. Anhand der Tabelle ist zu erkennen, dass der resistive Direktzugriffsspeicher (engl. resistive random-access memory, RRAM) im Vergleich zu den anderen Speichertechnologien eine hohe Speicherdichte hat, nichtflüchtig ist und zudem kurze Schreib- und Lesezeiten aufweist. Mit diesen Eigenschaften kann der RRAM nicht alle herkömmlichen Speichertechnologien ersetzen, vor allem wegen der geringeren Zyklendifestigkeit gegenüber dem statischen Direktzugriffsspeicher (engl. static random access memory, SRAM), bietet aber eine attraktive Alternative, um mit dem NAND-FLASH¹ zu konkurrieren.

¹In einer nicht und (engl. not and, NAND) Architektur angeordneter und nur in Blöcken elektrisch löschbarer (und wieder) programmierbarer Nurlesespeicher (engl. electrically erasable programmable read-only memory, EEPROM)

Tabelle 1.1: Vergleich der Speichertechnologien [4]

	RRAM	PCM	STTRAM	SRAM	DRAM	FLASH (NAND)	HDD
Größe (F^2)	<4/n	4-16	20-60	140	6-12	1-4	2/3
Energie pro bit (pJ)	0,1-3	2-25	0,1-2,5	0.0005	0.005	0.00002	1 – 10 · 10 ⁹
Lesezeit (ns)	<10	10-50	10-35	0.1-0.3	10	100000	5 – 8 · 10 ⁶
Schreibzeit (ns)	<10	50-500	10-90	0.1-0.3	10	100000	5 – 8 · 10 ⁶
Datenhaltung	10 a	10 a	10 a	bis V=0	<Sekunden	10 a	10 a
Zyklusfestigkeit	10 ⁶ -10 ¹²	10 ⁶	>10 ¹²	>10 ¹⁶	>10 ¹⁶	10 ⁴	10 ⁴

1 Einleitung

Auf Grund der Funktionsweise ist der resistive Speicher eine Unterart von memristiven Systemen [5]. Memristor ist ein Kunstwort. Es ist aus den zwei Wörtern „memory“ (dt. Speicher) und „resistor“ (dt. elektrischer Widerstand) zusammengesetzt. Bereits 1971 postulierte Chua, dass es neben Widerstand, Spule und Kondensator noch den Memristor als viertes passives Bauelement gibt [6]. Laut Chua besitzt das Bauelement eine Memristanz M , welche das funktionale Verhältnis von Ladung q und dem magnetischen Fluss φ laut Formel 1.1 ist [6, 7].

$$M = \frac{d\varphi}{dq} \quad (1.1)$$

Im Fall von linearen Elementen, bei denen M konstant ist, ist die Memristanz identisch zum Widerstand [7]. Ist jedoch M selber eine Funktion von q , ergibt sich ein nichtlineares Bauelement, welches nicht durch eine Kombination von Spule, Kondensator und Widerstand dargestellt werden kann [7]. Chua und Kang erweiterten 1976 den Ansatz vom Memristor zu einer breiteren Klasse der memristiven Systeme [8]. Diese zeichnen sich durch einen schleifenförmigen Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie mit Nulldurchgang im Ursprung aus (Abbildung 1.2) [8]. Im Jahr 2008 erzielte Hewlett Packard

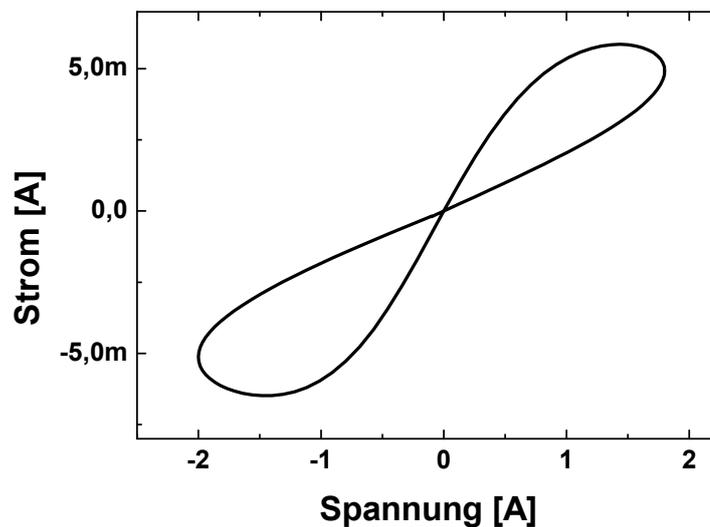


Abbildung 1.2: Exemplarische Strom-Spannungs-Kennlinie eines memristiven Systems [9].

mit dem Artikel „The missing memristor found“ viel Aufmerksamkeit. Dabei wurden die Ergebnisse von nichtflüchtigen Speichern auf der Basis von Titanoxid erstmals mit den Herleitungen von Chua verknüpft [6, 10]. Der Memristor ist auf Grund der analogen Funktionsweise für Informationsspeicherung, als auch für die Informationsverarbeitung geeignet, was den Aufbau von neuronalen Netzen ermöglicht [11]. Chips, basierend auf neuronalen Netzen, bieten zahlreiche neue Möglichkeiten in der Computerarchitektur als auch in selbstlernenden Systemen zur Mustererkennung.

1.2 Ansatzpunkte und Struktur der Arbeit

Wie in Abbildung 1.1 dargestellt, existiert eine Vielzahl an Veröffentlichungen zum Thema resistives Schalten. Zahlreiche organische als auch anorganische Materialien mit unterschiedlichsten Elektrodenkombinationen wurden bisher bezüglich ihrer resistiven Schalteigenschaften untersucht [12, 13]. Aus der Vielzahl an Publikationen hervorzuheben ist Titandioxid. TiO_2 ist ein prototypisches Material für resistive Systeme und wurde umfassend untersucht [14]. Weitere intensiv untersuchte Metalloxide sind Tantalpentoxid [15, 16], Nickeloxid [17] und Hafniumoxid [18]. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Real- und Mikrostruktur des Oxides und reversiblen Änderung des Widerstandes konnten bisher nur anhand von Titanoxid nachgewiesen werden [14]. Erste Untersuchungen an HfO_2 [18] und Ta_2O_5 [15] folgten.

Niobpentoxid ist, wie im folgenden Kapitel beschrieben, ein auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften vielversprechendes Material für den Einsatz in resistiven Speichern. Dennoch sind bisher kaum Zusammenhänge zwischen der Struktur und der Widerstandsänderung bekannt [19]. Das Verständnis der Schaltvorgänge in Nb_2O_5 , dessen Beeinflussbarkeit durch die Mikrostruktur der Schichten und durch die verwendeten Elektroden wurde jedoch nicht ausführlich untersucht. Durch die Kombination von Mikrostrukturanalytik und elektrischer Charakterisierung der Schichten soll der Schaltmechanismus in Nb_2O_5 geklärt werden. Dabei soll der Zusammenhang zwischen den Herstellungsbedingungen des Nioboxides in Kombination mit den verwendeten Elektrodenmaterialien und der Mikrostruktur der Schichten, der Morphologie der Grenzflächen zwischen Metall und Isolator und den elektrischen Kennwerten des Schaltprozesses herausgearbeitet werden.

Um die elektrischen Eigenschaften in Verbindung mit den Herstellungsparametern von Niobpentoxid bewerten zu können, wurde der Prozessablauf zur Herstellung von Metall-Isolator-Metall (MIM)-Strukturen mit Titandioxid etabliert. Dies bietet zunächst die Möglichkeit, die gewonnen Erkenntnisse über TiO_2 mit Literaturwerten zu vergleichen. Eigenschaften von MIM-Strukturen, basierend auf Nb_2O_5 , lassen sich später eindeutig den Materialeigenschaften und dem Aufbau des Schichtstapels zuordnen.

Diese Arbeit ist wie folgt strukturiert. Im nachfolgenden Kapitel werden die redoxbasierten Speichereffekte erläutert, die zur Änderung des Widerstandes führen. Es folgt die Vorstellung aus der Literatur bekannter Untersuchungsmethoden zur Aufklärung resistiver Schalteffekte. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oxide von Titan und Niob erfolgen darauf. Im nächsten Kapitel werden die verwendeten Charakterisierungsmethoden beschrieben, welche zur Strukturaufklärung und der elektrischen Charakterisierung dienen. Kapitel 4 charakterisiert erst das verwendete Substrat und die Bodenelektroden, bevor der Einfluss der Abscheideparameter von Titanoxid und Nioboxid untersucht wird. Die Integration der Oxidschichten in die MIM-Struktur schließt sich in den nachfolgenden Abschnitten an. Begleitet wird dies durch elektrische und strukturelle Charakterisierung, um eine Korrelation zu den Herstellungsparametern zu erhalten. Vor der Zusammenfassung und dem Ausblick werden die gewonnen Ergebnisse in vorhandene Modelle zum resistiven Schalten eingeordnet.

2 Grundlagen

2.1 Überblick resistiver Schalteffekte

Nach der Definition des Memristors aus Kapitel 1 zählen auch der Phasenumwandlungsspeicher (engl. phase-change random access memory, PCRAM) sowie der magnetoresistive Speicher (engl. magnetoresistive random access memory, MRAM) zu den resistiven Speichern. Im PCRAM ändert sich der elektrische Widerstand durch Amorphisierung und Kristallisation eines zwischen zwei Elektroden befindlichen Materials [20]. Der MRAM basiert auf dem magnetoresistiven Effekt. Dabei wird die Eigenschaft bestimmter Materialien ausgenutzt, die ihren elektrischen Widerstand unter dem Einfluss magnetischer Felder ändern [21]. Ein weiterer, rein elektronischer Effekt wird ausgenutzt, wenn Elektronen nahe der Elektrode eingefangen werden und deren Ladung die Schottky-Barriere und damit den Stromfluss verändern [22–24]. Drei weitere physikalische Effekte, die zu Widerstandsänderungen führen können, sind thermochemische, Valenzänderungs- und elektrochemische Effekte. Diese basieren auf Redoxreaktionen und werden im Folgenden näher erläutert.

Grundsätzlich bestehen resistive Zellen aus einem schaltbaren Material, welches sich zwischen zwei Elektroden befindet (Abbildung 2.1). Dabei muss das Material mindestens zwischen zwei klar voneinander unterscheidbare Widerstandswerte reversibel geschaltet werden können. Die Widerstandsänderung kann entweder im gesamten Volumen

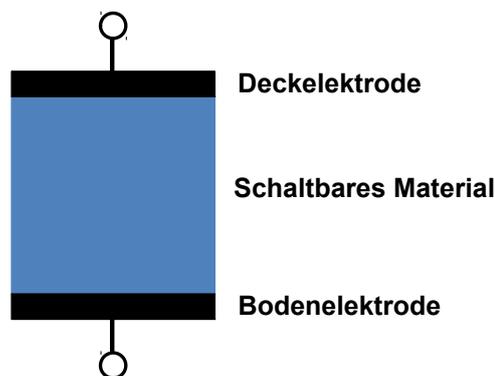


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer resistiven Speicherzelle.

des Schaltmaterials oder lokal stattfinden. Die lokalen Änderungen treten dabei an der Grenzfläche an einer der beiden Elektroden (Abbildung 2.2 rechts) oder in Form von Filamenten in dem schaltbaren Material (Abbildung 2.2 links) auf [25]. Beide Mecha-

nismen können auch parallel ablaufen [26]. Das Schalten wiederum wird unterteilt in unipolares und bipolares Schalten. Unabhängig von den genannten Schaltcharakteristika ist das schaltende Material im Ausgangszustand gewöhnlich hochohmig. Durch einen Formierprozess, der durch einen abrupten Stromanstieg gekennzeichnet ist, gelangt das Speicherelement in einen niederohmigen Zustand. Dabei ist meist eine Strombegrenzung notwendig, um eine irreversible Zerstörung des Elements zu vermeiden. Um anschließend reversibel vom niederohmigen zum hochohmigen Zustand zu gelangen, ist für unipolares Schalten (Abbildung 2.3(a)) ein erneutes Anlegen der Spannung gleicher Polarität wie beim Formierprozess oder für bipolares Schalten (Abbildung 2.3(b)) entgegengesetzter Polarität notwendig. Eine Strombegrenzung ist für diesen Vorgang in der Regel nicht notwendig, da der Effekt selbstlimitierend ist. Das Auslesen des Speicherelements erfolgt mit einer Spannung, die deutlich geringer ist als die Schaltspannung.

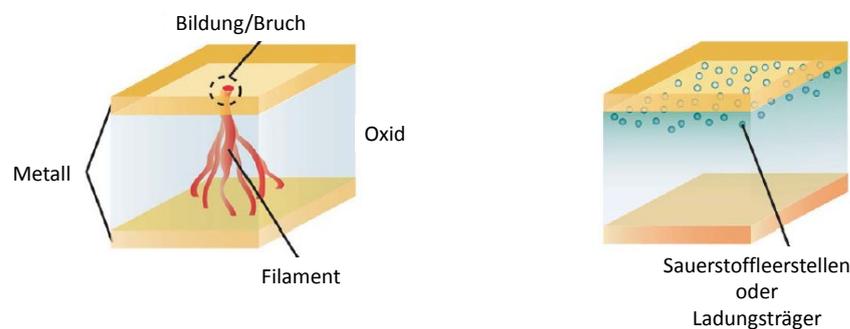


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer resistiven Speicherzelle basierend auf einem Filamentschaltmechanismus (links) und einem flächenhaftem Schaltmechanismus (rechts) [25].

2.1.1 Elektrochemischer Effekt

Speicher, basierend auf den elektrochemischen Effekt, bestehen aus einer elektrochemisch aktiven Elektrode, wie Silber oder Kupfer, und einer elektrochemisch inerten Elektrode, wie Platin, Gold oder auch Wolfram. Zwischen den beiden Elektroden befindet sich eine dünne Ionenleiterschicht. Die Zwischenschicht ist ein Festelektrolyt, in der die Ionen der aktiven Elektrode gelöst sind. Abbildung 2.4 zeigt einen Schaltzyklus basierend auf metallischen Filamenten. Durch Anlegen einer positiven Spannung an der aktiven Elektrode wird das Metall oxidiert und das M^+ -Ion diffundiert zur Gegenelektrode. Dort wird das Ion reduziert und das Metallatom der aktiven Elektrode lagert sich an. Dieser Prozess führt solange zur Bildung eines Metallfilaments, bis dieses von der Gegenelektrode zur aktiven Elektrode reicht. Durch den Spannungseinbruch in Folge von Elektronenleitung durch das Filament wird das Filamentwachstum gestoppt. Die Speicherzelle befindet sich nun im niederohmigen Zustand. Eine Spannung mit entgegengesetzter Polarität löst das Filament wieder auf und führt damit zum hochohmigen Zustand. [21]

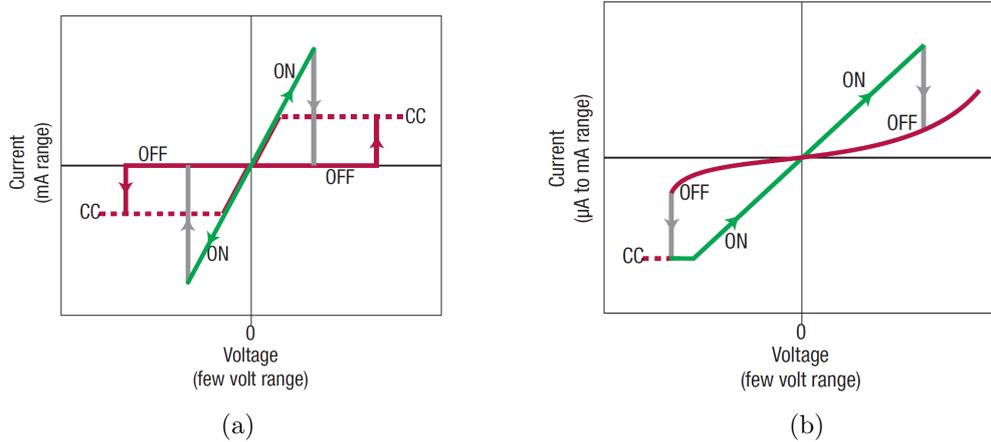


Abbildung 2.3: Strom-Spannungs-Kennlinien von einem (a) unipolaren Schaltvorgang jeweils mit positiver und negativer Spannungspolarität und (b) bipolaren Schaltvorgang. Die rote Linie stellt den hochohmigen Zustand und die grüne Linie den niederohmigen Zustand dar. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Strombegrenzung. [27]

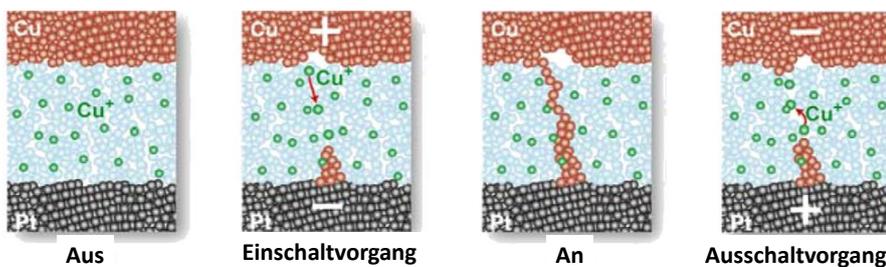


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Schaltvorganges auf Basis des elektrochemischen Effekts mit Kupfer als aktive Elektrode und Platin als Gegenelektrode (von links nach rechts): Aus-Zustand, Einschaltvorgang, An-Zustand und Ausschaltvorgang. [28]

2.1.2 Thermochemischer Effekt

Der thermochemische Effekt ist zurückzuführen auf eine durch Temperatur verursachte Änderung der Valenzzustände von Übergangsmetalloxiden [21]. Der zwischen zwei Elektroden befindliche Isolator wird durch einen durch Spannung verursachten und mittels Strombegrenzung limitierten leichten Durchbruch vom hochohmigen in den niederohmigen Zustand gebracht [29]. Es bildet sich ein metallisch leitfähiges Filament. Die strominduzierte Wärme während des Formierprozesses und Einschaltvorganges führt dazu, dass die Oxide einen niedrigeren Valenzzustand einnehmen, da die Bildungsenergie für diese Zustände negativ ist [30]. Die hohen Temperaturen führen zu einer lokalen chemischen Entmischung, welche die Sauerstoffionen vom Filament wegdiffundieren lässt. Somit wird die Bandstruktur des Isolators derart verändert, dass das Oxid leitfähig

wird [31]. Der Ausschaltvorgang findet ohne Strombegrenzung statt, aber mit der gleichen Polarität wie im Einschaltvorgang. Der Ausschaltstrom ist somit größer als der Einschaltstrom. Das hat zur Folge, dass das gebildete Filament teilweise zerstört wird. Dieser Vorgang ist vergleichbar mit dem eines metallischen Drahtes an Luft unter zu hoher elektrischer Belastung. Die Ostwald-Reifung¹, verursacht durch Oberflächendiffusion der Adatomen vom Filament, führt zur Auflösung des Filaments. Thermisch unterstützte Reoxidation kann ebenfalls zum Auflösen des Filaments führen [21]. Abbildung 2.5 zeigt eine schematische Darstellung solch eines Schaltvorganges. Dieser Effekt wurde bisher bei einer Reihe von Metalloxiden, wie NiO, TiO₂, CuO, ZrO₂, HfO₂, beobachtet. Oftmals kann bei demselben Material auch ein bipolares Schalten beobachtet werden, was auf den nachfolgenden Effekt zurückzuführen ist.

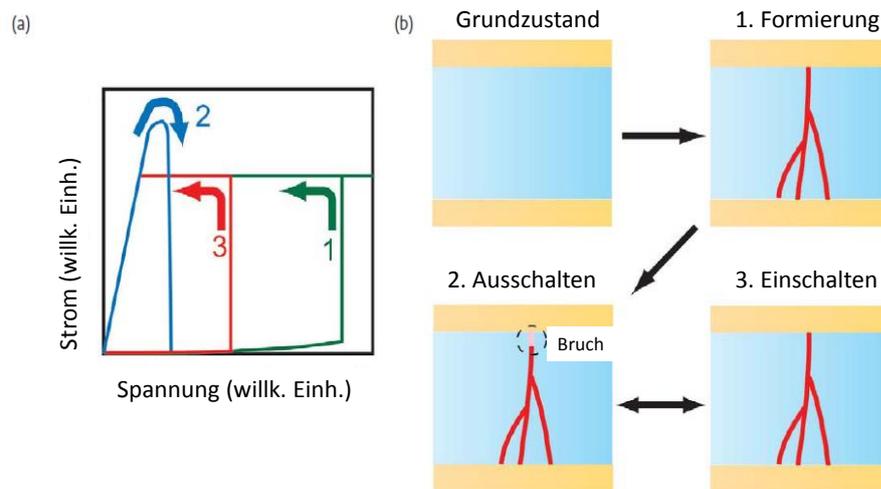


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des Ablaufs eines resistiven Schaltvorganges, basierend auf dem thermochemischen Effekt. (a) Strom-Spannungskennlinie, die mit Zahlen beschriebenen Kennlinien sind den einzelnen Vorgängen in Abbildung (b) zugeordnet. Abbildung (b) zeigt den Ausgangszustand (1) Formierprozess, (2) Ausschalt- und (3) Einschaltvorgang. [25]

2.1.3 Valenzänderungs-Effekt

Anfänglich wurde der Valenzänderungs-Effekt nach der Wanderung von Sauerstoffionen und Sauerstoffdefekten als Speicherung durch Anionwanderung bezeichnet [27]. Eine

¹Ostwald-Reifung tritt in der Metallkunde beim Überaltern und beim Kornwachstum in polykristallinen Festkörpern auf, besonders während der Kornvergrößerung, nachdem das Kornwachstum abgeschlossen ist. Die Überalterung resultiert aus der Ausscheidungsvergrößerung ausgeschiedener Teilchen einer zweiten Phase in metallischen Legierungen durch Ostwald-Reifung, die quantitativ durch Carl Wagners Theorie der Ostwald-Reifung beschrieben wird. In analoger Weise beschrieb Mats Hillert die Kornvergrößerung in vielkristallinen Metallen und Legierungen.

umfänglichere und generalisierte Bezeichnung wurde durch Waser mit dem Begriff Valenzänderung 2009 eingeführt [30, 32]. Das Metall-Isolator-Metall-System besteht aus einer aktiven Grenzschicht, an der der Schaltvorgang stattfindet, der elektronen- und/oder ionenleitfähigen Schicht und der ohmschen Gegenelektrode [21]. Der Mechanismus basiert auf der Migration von Sauerstoffleerstellen. Der Gradient des elektrochemischen Potentials von Sauerstoffleerstellen führt zur Diffusion, dies reduziert das Übergangsmetalloxid [32]. Joulsche Wärme unterstützt die Reduktion des Oxids [14, 30]. Dem eigentlichen Schaltvorgang ist ein Formierprozess vorangestellt. Für den Formierprozess sind höhere Spannungen als bei den nachfolgenden Schaltvorgängen nötig. Um das Speicherelement vor einem irreversiblen elektrischen Durchbruch zu schützen, welcher zu einem sehr niederohmigen Zustand führen würde, wird der Stromfluss bei dieser Prozedur limitiert. Bei diesem Vorgang wird ein leitfähiges Filament gebildet. Dabei entstehen lokal hohe Temperaturen, verursacht durch lokal begrenzte Ströme und relativ hohe Spannungen. Diese beschleunigen den Formierprozess und fördern die Bildung einer neuen sauerstoffarmen Phase [21]. In Abbildung 2.6 ist ein Schaltzyklus mit dem Valenzänderungs-Effekt dargestellt. Nach dem Formierprozess befindet sich die Zelle im niederohmigen Zustand. Durch Anlegen einer positiven Spannung an die aktive Zwischenschicht werden Sauerstoffleerstellen abgestoßen und eine lokale Oxidation findet statt. Dies versetzt die Zelle in einen hochohmigen Zustand. Der Einschaltvorgang läuft mit entgegengesetzter Polarität ab. Dabei werden die Sauerstoffleerstellen zur aktiven Zwischenschicht gezogen und es findet eine lokale Reduktion statt, was einen niederohmigen Zustand zur Folge hat. Der Valenzeänderungs-Effekt ist oftmals mit einer Änderung der Barrierenhöhe an der aktiven Elektrode verbunden. Beim Einschaltprozess wird, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, die Sauerstoffleerstellenkonzentration an der aktiven Elektrode erhöht. Dies führt zur Reduktion der Barrierenhöhe an der aktiven Elektrode. Der Ausschaltprozess führt zur Reduktion der Sauerstoffleerstellenkonzentration an der Elektrode und resultiert in einer erhöhten Barriere. [21, 32]

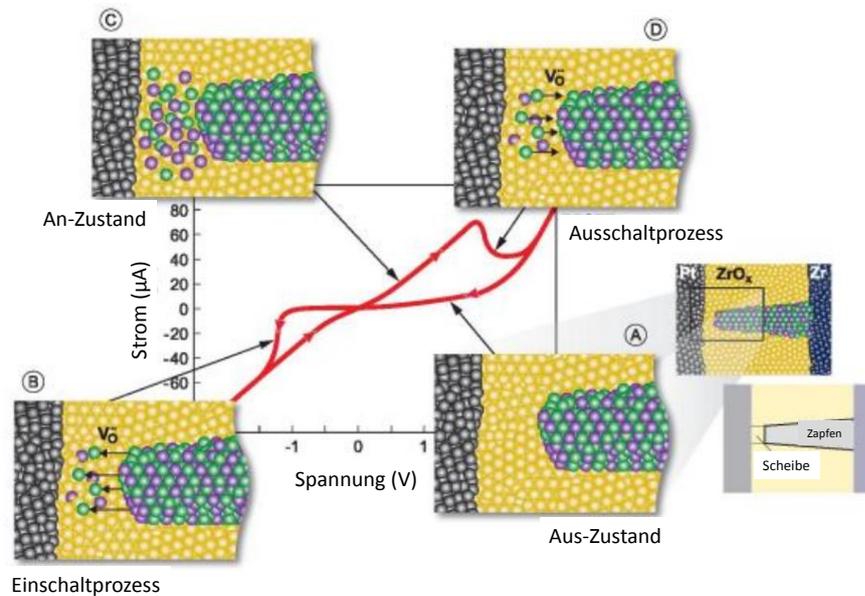


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kurve eines Schaltzyklus der Pt/ZrO_x/Zr-Struktur, basierend auf dem Valenzänderungs-Effekt. Die schematischen Darstellungen (A)-(D) zeigen dabei den gekennzeichneten Ausschnitt der rechts dargestellten Speicherzelle und sind dem jeweiligen Punkt in der Strom-Spannungs-Kennlinie zugeordnet. Die Darstellungen zeigen den Aus-Zustand (A), Einschaltvorgang (B), An-Zustand (C) und Ausschaltprozess (D). Die Filamentbestandteile „Scheibe“ (an der aktiven Elektrode) und „Zapfen“ werden in Abbildung 2.7 näher beschrieben. [21]

2.2 Leitungsmechanismen in Metall-Isolator-Metall-Stapeln

Verschiedenste Leitungsmechanismen der Elektronen können zum Stromtransport durch einen MIM-Stapel von der Kathode zur Anode beitragen (Abbildung 2.8) [12,33]. Dominiert wird der Stromtransport mit dem geringsten elektrischen Widerstand [12]. Verschiedenartige Metalloxide, aber auch ungleiche Prozessbedingungen sowie unterschiedliche Ausbildung von Grenzflächen können zu anderen dominierenden Leitungsmechanismen führen [12]. Details zu den jeweiligen Leitungsmechanismen sind aus [34] und [35] zu entnehmen.

2.2.1 Stromtransport bei Übergangsmetalloxiden

Die Barriere Oxid/Elektrode und Ladungsträger im Volumen bestimmen den Stromtransport. Ausgehend von einem vereinfachten Metall-Sauerstoff-Diagramm (Abbildung

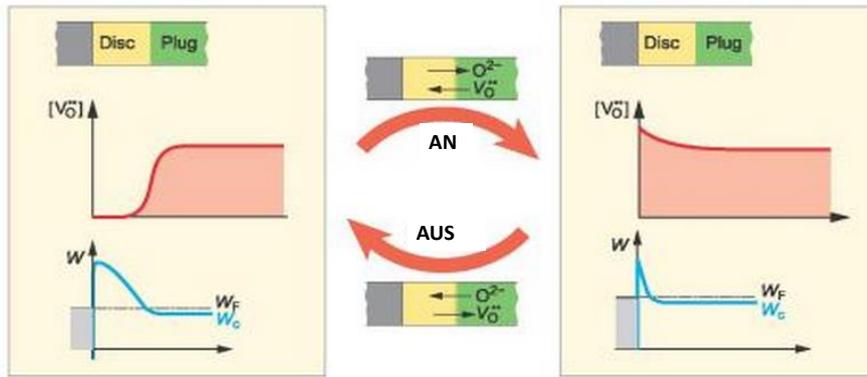


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Grenzflächenregion zwischen Oxid und aktiver Elektrode. (Links) Schema im Aus-Zustand und (Rechts) Schema im An-Zustand. Jeweils im Schema oben dargestellt ist das Diagramm der Sauerstoffleerstellenkonzentration über die Distanz zur aktiven Elektrode und darunter das resultierende Banddiagramm. [21]

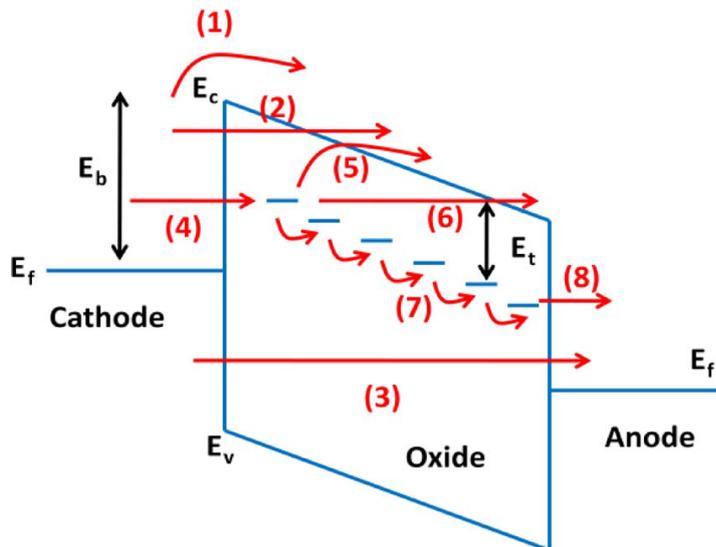


Abbildung 2.8: Schematisches Banddiagramm eines MIM-Stapels mit angelegter Spannung. Mögliche Ladungstransportmechanismen: (1) Schottky-Emission, (2) Fowler-Nordheim-Tunneln, (3) direktes Tunneln (4) Tunneln in Haftstellen, (5) Poole-Frenkel-Emission (6) Fowler-Nordheim-Tunneln von Trap zu Leitungsband, (7) Trap zu Trap Tunneln (8) Tunneln von Trap zur Anode [12].

2.9(a)) gibt es eine metallische Phase und eine isolierende Phase, die nicht miteinander mischbar sind [4]. Anhand dieser Modellvorstellung lassen sich beide Phasen anhand der Leitfähigkeit differenzieren. Die metallische Phase unterscheidet sich durch eine hohe

2 Grundlagen

Löslichkeit von Sauerstoff von der isolierenden Phase [16]. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt in der metallischen Phase ändert sich der Leitungsmechanismus der Elektronen und damit der Widerstand [36]. Die schematische Darstellung in Abbildung 2.9(b) zeigt den Leitungsmechanismus, die atomare Anordnung mit Lokalisierungsradius, das Photoemissionspektrum und das Valenzband in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts. Der Leitungsmechanismus ändert sich dabei in der Reihenfolge metallisch, variable range hopping, nearest-neighbour hopping und Perkolationsdurchbruch zu Isolator. Deren Unterscheidung wird nachfolgend erläutert [36].

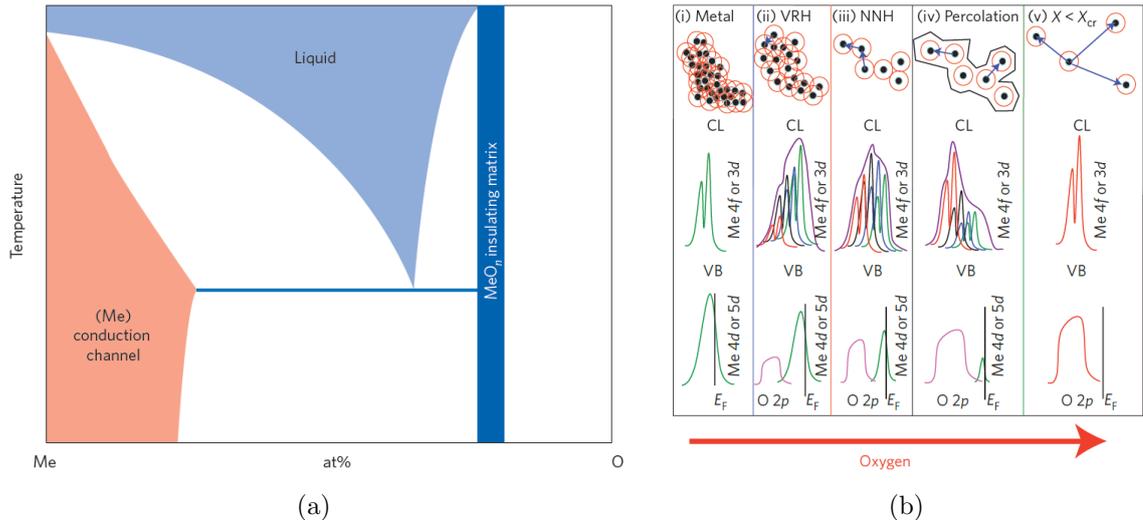


Abbildung 2.9: Verhalten von Übergangsmetalloxiden. (a) Schematische Darstellung von einem vereinfachten Phasendiagramm für Metall-Sauerstoff mit nur zwei festen Phasen bei niedrigen Temperaturen. Die MeO_n -Phase ist elektrisch isolierend und dient bei filamentärem Schalten als Matrixmaterial. Die Me-Phase ist ein Metall-Sauerstoffgemisch und dient in dem Fall als elektrisch leitfähiger Kanal. Die zwei Phasen sind thermodynamisch stabil und bilden keine Mischphasen bei höheren Temperaturen. Die Me-Phase weist eine sehr hohe Löslichkeit von Sauerstoff auf [4]. (b) Schematische Darstellung vom Ladungstransport in der Me-Phase in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils. Die obere Darstellung zeigt die Entwicklung der atomaren Anordnung und die Leitungsmechanismen, die mittlere Darstellung das Photoelektronenspektrum der Rumpfniveaus und die untere Darstellung das Valenzband. Die roten Kreise zeigen den Lokalisierungsradius an. (von links nach rechts) nicht oxidiertes metallischer Zustand (i), wenig lokalisiertes variable range hopping (VRH) (ii), stärker lokalisiert nearest-neighbour hopping (NNH) (iii), stark lokalisiert Richtung Perkolationsdurchbruch (iv) und stark elektrisch isolierende Perkolationspfade (v). X ist der Anteil der Leitungszentren und X_{cr} der kritische Anteil zur Perkolationschwelle. [4, 36]

Nichtoxidierte Übergangsmetalle weisen in der Regel eine metallische Leitfähigkeit auf. Das heißt, dass die Fermienergie oberhalb der unteren Leitungsbandkante ist. Die Elektronen sind frei beweglich und der elektrische Widerstand ergibt sich aus der Streuung der Elektronen mit Phononen und Defekten. Die Hopping-Leitung ist ein thermisch aktivierter Transport von Ladungsträgern, die sich in lokalisierten Zuständen befinden und sich nur zwischen solchen bewegen können. Dabei bezeichnet ein lokalisierter Zustand ein lokales Minimum der potentiellen Energie der Potential-Landschaft eines betrachteten Systems. Tunnelprozesse zwischen lokalen Energieminima sind ebenfalls denkbar, deren Wahrscheinlichkeit ist von der Temperatur unabhängig. Bei der elektronischen Hopping-Leitung spricht man hingegen von thermisch aktiviertem Tunneln. Die Hopping-Distanz R wird vom Elektron durch Tunneln überwunden. Entscheidend für die Wahrscheinlichkeit des Prozesses ist die Überlappung der Wellenfunktionen der betrachteten Zustände. Findet ein solcher Prozess zwischen zwei energetisch nicht gleichwertigen Positionen statt, so muss bei einem Sprung zu einem energetisch höher liegenden Zustand ein bestimmter Energiebetrag aufgenommen werden, der von einem Phonon aufgebracht wird [37]. Bei der Hopping-Leitung von Elektronen wird vereinfachend zwischen zwei Grenzfällen unterschieden. Dem sogenannten „nearest neighbour hopping“ (NNH), bei dem thermisch aktivierte Übergangsprozesse zwischen nächstbenachbarten Positionen stattfinden und das „variable range hopping“ (VRH), bei dem sich Hoppingprozesse nur zwischen energetisch nah gelegenen Energiezuständen ereignen. In Abbildung 2.10 ist der Unterschied zwischen NNH und VRH schematisch dargestellt. [37]

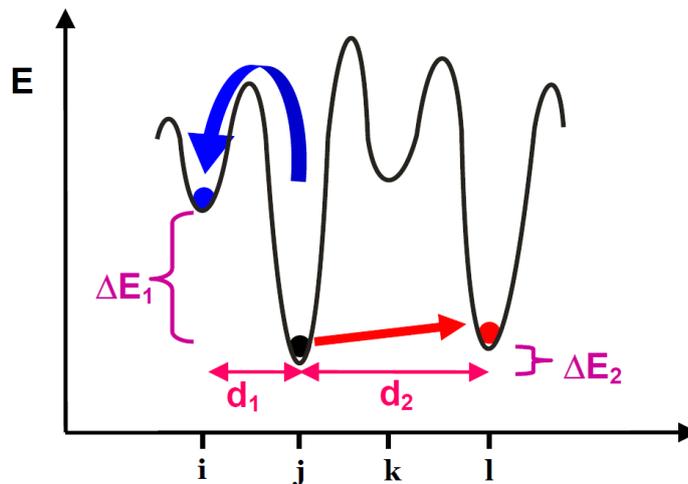


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer Potentiallandschaft. Aufgetragen ist die potentielle Energie gegen die Raumkoordinate. Lokalisierte Zustände werden durch lokale Minima der potentiellen Energie gekennzeichnet. VRH (rot)-und NNH-Prozesse (blau) sind farblich gekennzeichnet [37].

In Abbildung 2.11 ist der Übergang von Hopping in Perkolation schematisch dargestellt, in der man die isolierenden Inseln als auch die stromführenden Pfade erkennen kann [38]. Durch Verknüpfung von Hopping-Störstellen wird ein Leitungsnetzwerk aufgespannt. Effektiv zur Gleichstromleitfähigkeit tragen die Störstellen bei, die entlang

eines Pfades das gesamte Volumen überspannen. Unverbundene Bereiche bilden isolierende Inseln. Vollständig oxidierte Übergangsmetalle sind in der Regel Isolatoren. Bei diesen Nichtleitern ist die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband größer als 3 eV. Auch durch thermische Anregung können keine Elektronen in das Leitungsband wechseln. Weitere Details zu Leitungsmechanismen durch Störstellen lassen sich aus [39] entnehmen.

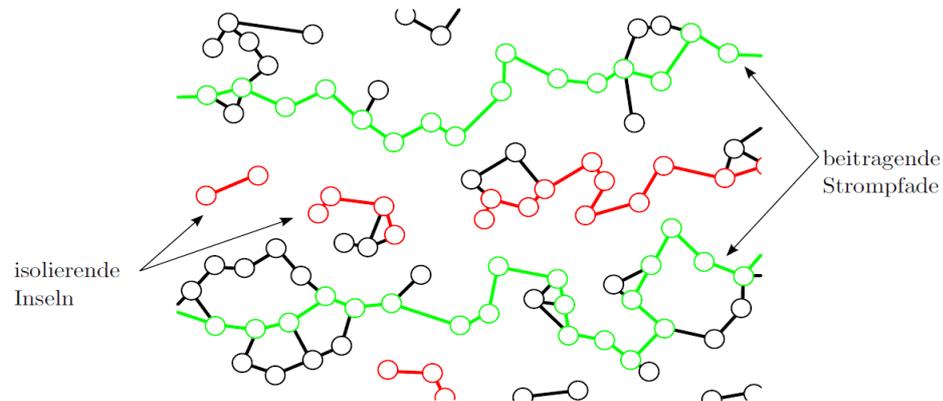


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines Leitungsnetzwerkes. Pfade, die das gesamte Volumen überspannen (grün), tragen effektiv zu einer Gleichstromleitfähigkeit bei. Die Cluster, die untereinander unverbunden sind, bilden isolierende Inseln (rot) [38].

2.2.2 Metall-Isolator-Übergang

Ein Metall-Isolator-Übergang, wie er bei vielen Übergangsmetalloxiden beobachtet werden kann, führt zu einer starken Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials. Der Übergang kann thermisch, optisch, elektrisch, magnetisch als auch durch Druck ausgelöst werden. Es existieren mehrere Theorien, die diesen Effekt beschreiben. Beim Mott-Hubbard-Übergang sorgen starke Elektron-Elektron-Korrelationen für ein Einfrieren der lokalen Schwankungen der Elektronenkonzentration. Der Peierls-Übergang findet auf Grund von Elektron-Phonon-Wechselwirkung statt. Eine Strukturänderung führt zu einer Gitterdeformation, welche in einer Änderung der Bandstruktur resultiert. Auch zufällig verteilte Gitterdefekte können zu einem Isolator führen. Durch Streuung an Störstellen kommt es zur Lokalisierung der Elektronen.

Die in dieser Arbeit verwendeten Übergangsmetalloxide und Suboxide können thermisch vom Isolator zum Metall umgewandelt werden [40]. Ein bekannter Vertreter ist VO_2 . Der Metall-Isolator-Übergang findet bei VO_2 bei einer Temperatur von 340 K, aufgrund von Mott-Hubbard- oder Peierls-Übergang, statt [40]. Eine eindeutige Zuordnung, welcher Effekt die Ursache des Metall-Isolator-Übergangs ist, ist noch nicht endgültig

geklärt [40]. Negative differenzielle Widerstandseffekte (engl. negative differential resistance, NDR), die auf einem Metall-Isolator-Übergang beruhen, wurden in Titanoxid schon 1965 gemessen und in verschiedenen Schichtstapeln bestätigt [41–43]. Der Metall-Isolator-Übergang findet bei der Magneli-phase Ti_4O_7 schon bei einer Temperatur von rund 150 K statt [44–46]. Pickett konnte nachweisen, dass sowohl der Metall-Isolator-Übergangseffekt als auch der resistive Schalteffekt nebeneinander vorliegen können [47]. Phänomene des Metall-Isolator-Übergangs wurden erstmals 1963 durch Geppert an Nioboxid nachgewiesen [48]. Dieser Metall-Isolator-Übergang findet bei NbO_2 bei einer Temperatur von 1073 K statt [49]. Abbildung 2.12 zeigt den sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit verschiedener Arbeitsgruppen im Bereich von 1000 K. In Nanostrukturen integriert und zeitaufgelöst untersucht wurde der Metall-Isolator-Übergang von NbO_2 erstmals 2012 [50, 51]. Schaltzeiten von 700 ps und einer Schaltenergie von 100 fJ mit einer effektiven Strukturgröße von 30 nm konnte realisiert werden [52].

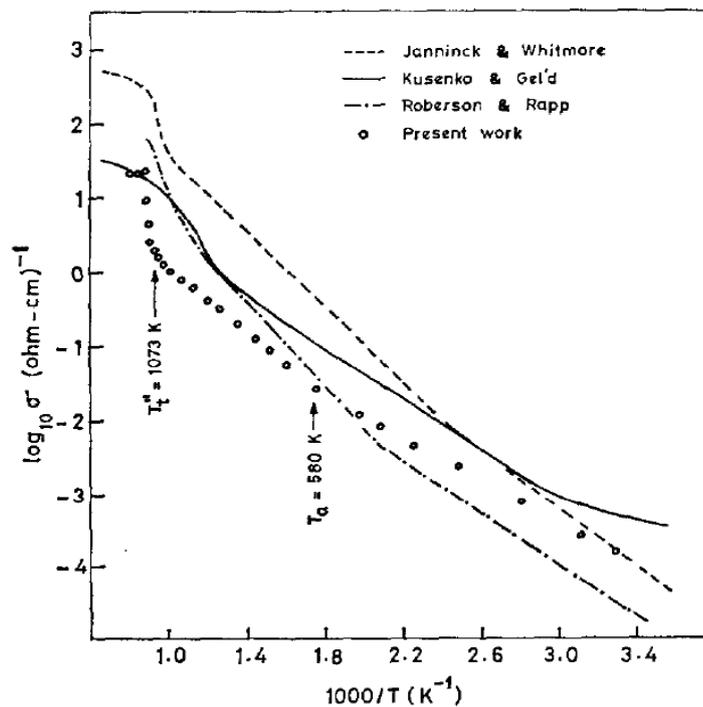


Abbildung 2.12: Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit von NbO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich zu weiteren Veröffentlichungen [53].

2.2.3 Anwendung Metall-Isolator-Übergang in Speichern

Für zukünftige Speicheranwendungen werden resistive Speicherelemente in einer Matrix in einer Kreuzpunktstruktur angeordnet. Eine Möglichkeit, in der Matrix Verlustströme durch benachbarte Speicherzellen zu vermeiden, ist die Verwendung eines varistorähnlichen Auswählelementes, basierend auf dem Metall-Isolator-Übergang [54]. Der Metall-Isolator-Übergang führt zu einem Einsatzschalteffekt, der durch einen stark ausgeprägten

negativen differentiellen Widerstand gekennzeichnet ist. In Serie zum resistiven Speicherelement ist das Auswahlelement angeordnet und verhindert Verlustströme. Realisiert wurde dieser Ansatz mit VO_2 [55]. Bei Vanadiumdioxid findet der Metall-Isolator-Übergang bei einer Temperatur von 65°C statt und ist somit für gängige Speicheranforderungen nicht geeignet. Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse basieren auf Schichtstapeln $\text{W}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2/\text{Pt}$ [56] und $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_2/\text{Pt}$ [57]. In beiden Fällen wird das Nb_2O_5 durch Oxidation bei 500°C des zuvor abgeschiedenen NbO_2 hergestellt. Abbildung 2.13 zeigt 20 Schaltzyklen eines $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{NbO}_x/\text{Pt}$ - Hybridstapels. Der Ein- und Ausschaltvorgang findet jeweils nach dem Einsatzschalteffekt statt. Der Metall-Isolator-Übergang von NbO_2 führt zu einer Vergrößerung des An/Aus-Verhältnisses.

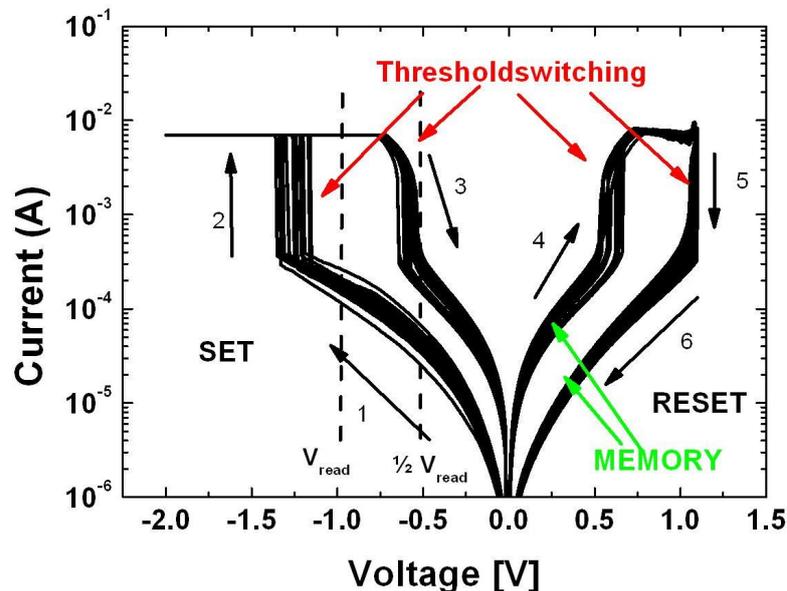


Abbildung 2.13: Strom-Spannungs-Kurve eines Schaltzykluses mit vorangegangenem Formierschritt eines Hybridspeichers bestehend aus $\text{Pt}/\text{NbO}_x/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Pt}$. Die mit 1 bis 3 nummerierten Pfeile markieren den Ein-Schaltvorgang und die Pfeile mit Nummer 4 bis 6 den Aus-Schaltvorgang. Die gestrichelten Linien kennzeichnen eine mögliche Lesespannung und die Hälfte der Lesespannung für einen möglichen Leseschema im Array. Gekennzeichnet ist zudem das Einsatzschalten (rot) vom Auswahlelement und das Speicherfenster vom Speicherelement (grün). [51]

2.3 Untersuchungsmethoden und Modellierung von resistiven Schalteffekten

2.3.1 Elektrische Charakterisierungsmethoden

Die Charakterisierung per Strom-Spannungs-Messungen von verschiedenen Materialsystemen führte zu der Einteilung von unipolarem beziehungsweise bipolarem Schalten und der Unterscheidung des rein elektronischen Schaltens von ionendiffusionsbehafteten Schalten [58]. Der resistive Schaltvorgang findet dabei in einer breiten Zeitspanne von Piko- bis Millisekunden statt [59, 60]. Zyklusfestigkeiten von 10^{12} und Datenhaltung von mehreren Jahren können mit resistiven Schaltern an Einzelzellen realisiert werden [4].

Zur Unterscheidung von flächenhaftem Schalten und filamentären Schalten kann die Flächenskalierung der Zustände herangezogen werden. Beim Filamentschalten ist idealerweise der Widerstand im An-Zustand nur durch die Geometrie des Filamentes bestimmt und somit von der Zellgröße unabhängig. Durch die Verwendung einer Strombegrenzung beim Einschaltvorgang, kann man die Größe des Filamentes und damit den Widerstand einstellen. Je größer der Strom durch das Filament ist, desto niedriger ist in Folge der Widerstand. Der Durchmesser als auch die Defektdichte des Filaments werden durch den höheren Stromfluss vergrößert. Wie in Abbildung 2.14 dargestellt, lassen sich die flächenhaften und filamentären Mechanismen anhand der Abhängigkeit des Widerstandes von der Fläche voneinander unterscheiden.

2.3.2 Physikalische Charakterisierungsmethoden

Eine Vielzahl von Systemen basieren auf dem Filamentmechanismus. Das Interesse an der Lokalisierung und Charakterisierung des Filaments und dessen nähere Umgebung für ein besseres Verständnis der Schaltvorgänge ist sehr groß. Das Filament kann mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) sichtbar gemacht werden (Abbildung 2.15), wenn die gewöhnlich vertikale Struktur lateral auf einen Chip aufgebracht und geschaltet wurde [62]. Untersuchungen von vertikalen Strukturen sind schwierig, da die Elektroden den direkten Zugang zum Filament verhindern. Mit einem Kontakt-Rasterkraftmikroskop (engl. conductive atomic force microscopy, CAFM) ist es möglich, einen direkten Zugang zum Filament zu erhalten. Dabei ist, wie in Abbildung 2.16 gezeigt, die AFM-Spitze selbst die Elektrode [63]. Eine weitere Möglichkeit ist, die Struktur herkömmlich in den gewünschten Zustand zu schalten. Danach wird die obere Elektrode entweder mechanisch oder chemisch abgelöst. Anschließend wird das darunter liegende Material mittels CAFM charakterisiert. Lokal auftretende hohe Ströme zeigen ein Filament an. Transmissionselektronenmikroskopiebilder vom Gebiet mit vermutetem Filament (Abbildung 2.17), lassen sich nach erfolgreicher fokussierter Ionenstrahlpräparation anfertigen [63]. Um Veränderungen an der entstandenen Struktur durch die Anfertigung der Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Lamelle zu verhindern, kann diese auch vor dem resistiven Schalten angefertigt werden. Mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. Elektron Energie Lost Spectroscopy, EELS)-Messungen im TEM kann die lokale Veränderung der Oxidstöchiometrie sichtbar gemacht werden (Abbildung 2.18). [18]

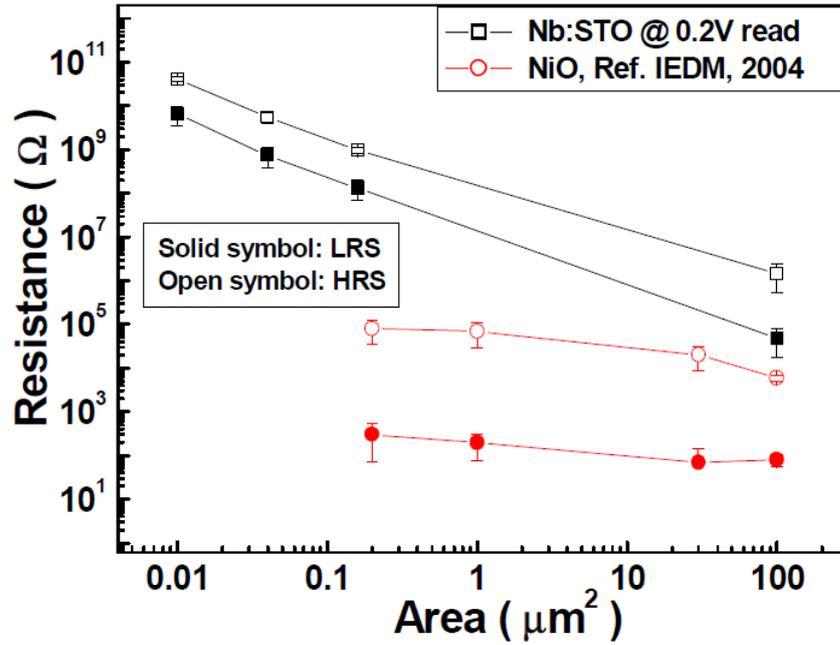


Abbildung 2.14: Doppellogarithmische Darstellung des Widerstandes über die Elektrodenfläche. Eingezeichnet ist ein typisches Verhalten von flächenbehaltetem Schalten (Rechtecke) und filamentären Schalten (Kreise). Aus-Zustand ist durch ungefüllte Symbole und An-Zustand durch gefüllte dargestellt. [61]

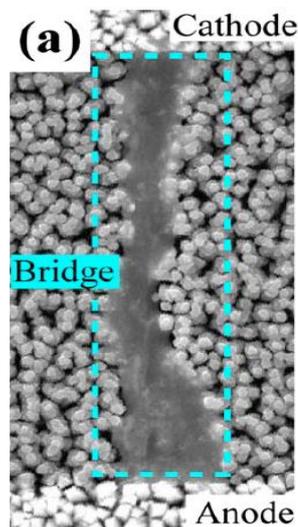


Abbildung 2.15: REM-Aufnahme einer lateralen Pt/CuO/Pt-Struktur nach dem Formierprozess. Der metallische Pfad ist blau eingerahmt. [62]