

DISS. ETH NO. 23925

**Multilayered Oxide Memristive Devices:
Interaction of Strain, Interfaces and
Electric Transport**

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

presented by
SEBASTIAN SCHWEIGER
MSc in Technical Chemistry, Technische Universität Graz
born on 28th of June 1986
citizen of Austria

Accepted on the recommendation of:
Prof. Dr. Jennifer L.M. Rupp, examiner
Prof. Dr. Jürgen Janek, co-examiner
Prof. Dr. Thomas Lippert, co-examiner
Prof. Dr. Pietro Gambardella, co-examiner

Zurich, 2016

Summary

In the last decade, *oxide-based memristive devices* have emerged as a high-potential memory technology for computations beyond the binary era. They offer to become a prominent exponent of storage-class memories that combines the fast response of memories such as DRAM while also being non-volatile and integrable into high-density storage applications, and with reasonable economics. Ultimately, memristive devices store information through various addressable resistance states and are switched under high electric fields with voltage pulses at the ns-scale. Usually memristive devices consist of a metal-oxide-metal sandwich structure and considerable efforts are underway to vary microstructural features that alter the oxide and device response.

Replacing the switching oxide layer with structured materials offers many exciting new possibilities for tailoring the resistive properties of memristive memories. Over the last years, interface engineering has been used to deliberately impose strain through lattice mismatched layers. While this technology is still in its infancy, it offers exciting new possibilities for tailoring device properties

Specifically, it is still unclear how strain acts on ionic and mixed ionic/electronic conducting oxides at ambient conditions under high local electric field strength. In this thesis a new idea is presented for the first time which is the concept of making a strained memristive heterostructure device based on solid state ion conducting oxides is presented for the first time. The hypothesis is that strain at oxide interfaces in engineered multilayer structures can be used to alter mixed ionic-electronic properties at a much larger scale than classic solid solution doping approaches. Ultimately, the hypothesis is tested and the first strained memristive ionic-electronic devices based on heterostructure oxides are demonstrated.

Part I, the General Introduction, introduces the basics of the memristive effect and how memristive devices work.

The underlying principles of lattice mismatch induced interfacial strain are discussed in the context of its application for modulating ionic and electronic charge transport in oxide film multilayers. At the end, materials properties and defect chemical aspects are discussed for the envisioned material structures, their fabrication and integration into novel strained memristor prototype devices. Challenges, risks and the future potential are carefully concluded.

Part II is devoted to obtaining a basic understanding of the multilayered material system $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2.8}/\text{Er}_2\text{O}_3$. The system is designed to display compressive strain in the ionic conductor along the charge carrier flow direction. A new microfabrication route had to be developed to achieve this device type, so-called microdots. Contacting strategies were reviewed and a suitable contacting strategy was established for this type of device. This was a prerequisite as heterostructures are traditionally measured with top contacts or side-pasted contacts which bear the risk that not all strained oxide heterolayer interfaces are effectively measured. Importantly, it formed the base for making the first strained multilayer memristors in the following chapters; the sideways contacting at a low electrode distance, as presented here, is needed later to efficiently operate the device at high electric field strengths.

Part III makes and tests the strained memristive oxide heterostructure devices for the very first time. One emphasis of the chapter is to explore technically how to use "Raman mapping" to probe for strained heterolayer oxide structure near order changes in the ionic bonding in integrated device structures. We modulate the monolayers down to nm scale and systematically show how the anisotropy increases in the cubic heterolayer fast conductor by spectroscopic vibrational changes, DFT computation and HR-TEM. The fundamental understanding gained here forms the basis to show a systematic tuning of the strain state at the fast ion conductor phase ceria of the multilayer oxide building block. This allows us to modify the strain-modulated memristive response in the strained memristors. This work presents a new concept to alter the current-voltage profiles in the first strained memristor devices and may be further

explored for commercial integration and miniaturization in follow-up work.

Part IV addresses the question formed by a simple observation made in this study: Why do totally symmetrically aligned memristive oxide devices, in terms of their electrodes and switching oxide, show asymmetric hysteretic curves in their current-voltage profiles?

For this, memristive devices with symmetrically aligned electrodes are made. Importantly, through electroforming at different polarities, we introduce an artificial "electrochemical" symmetry break in the current-voltage profiles and in the charge carrier distribution profiles. This allows us to study the influence of asymmetry induced by bias on the memristive response and to look closer at the electrochemical response and defect chemistry. This differs substantially to classic resistive switching set-ups in cross-plane geometries where *e.g.* atmosphere access and defects are by design different for the electrode/air and electrode/substrate film interfaces; only by creating the experimental scenario using sideways-contacted microdots sufficiently high electric field strength could be realized to operate switching in-plane to study solely the impact of electroforming on switching. We confirmed that electroforming at different polarities results in current-voltage profiles exactly mirrored at zero volts. This is an important finding which implicates future oxide and contacting designs for memristors on bit and multi-bit structures for application memories and non-binary computing applications for neuromorphics.

Finally, *Part V*, gives a general conclusion of this thesis, reflects on discussions in the field based on the published work and gives a perspective for a future continuation of the work for research and application.

Zusammenfassung

Im letzten Jahrzehnt haben sich Oxid-basierte memristive Elemente als neu aufkommende Alternative mit grossem Potential für zukünftige digitale Speichertechnologien etabliert. Sie kombinieren die Vorteile von schnellen Arbeits- und zurzeit relativ langsamen Massenspeichern und sind gleichzeitig kostengünstig herzustellen. Memristive Elemente speichern Information als verschiedene Widerstandszustände und werden unter hohen elektrischen Feldern mittel ns-Spannungspulsen zwischen den verschiedenen Zuständen geschaltet. Memristive Elemente bestehen üblicherweise aus einer Metall-Oxid-Metall Struktur. Es gibt grosse Bemühungen durch Änderung der Mikrostruktur die Eigenschaften des Materials und des Speicherelements zu verbessern.

Die Strukturierung des Oxids bietet viele Möglichkeiten zur Optimierung der Materialkomponenten der memristiven Speicher. In den letzten Jahren hat die Kontrolle von Grenzflächeneigenschaften durch Einbringung von Gitterfehlpassungen zunehmend an Aufmerksamkeit gewonnen um Verspannungen in den Materialien einzuführen. Obgleich diese Technologie noch in den Kinderschuhen steckt, hat sie grosses Potential um Materialeigenschaften für verschiedene Anwendungen masszuschneiden. Die genaue Auswirkung von Verspannungen auf die ionische und gemischt ionisch-elektronische Leitfähigkeit in Oxiden unter hohen elektrischen Feldstärken bei Raumtemperatur ist bis jetzt unklar.

In dieser Dissertation wird das neue Konzept eines resistiven Speichers mit verspannten ionenleitenden Festkörpern erstmals vorgestellt. Dabei wird der Effekt genutzt, dass bei niedrigen Temperaturen fehlpassungsinduzierte Gitterverspannungen an Grenzflächen die grösste Auswirkung auf die Modulation der elektrischen Leitfähigkeit haben. Aus diesem Grund ist dies ein besonders vielversprechender neuer Ansatz für innovative funktionale Speicherbauteile, welche bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen zum Einsatz kommen. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, erstmals verspannte Bauteile in einem Oxid-Multilagen Design zu entwickeln, ihre strukturbedingten

Transporteigenschaften zu erforschen, und deren Funktionalität als neuen Typ von memristiven Speichern erfolgreich zu demonstrieren.

Teil I, die Einleitung, behandelt die Grundlagen des memristiven Effekts sowie memristiver Speicherelemente und ihrer Anwendung. Ferner werden die grundlegenden Basiskonzepte für verspannte Oxidfunktionsbausteine als aktive Elemente neuartiger memristiver Speicher erläutert. Die wesentlichen Aspekte von fehlpassungsinduzierten Gitterverspannungen und deren Verwendung zur Modulation des Ladungsträgertransports in Multilagen-basierten Oxidschichten werden diskutiert. Es werden ausserdem die Auswahl der Materialien, deren Defektchemie und Herstellung für die Idee der neuen verspannten Speicherelemente behandelt.

Teil II ist dem grundlegenden Verständnis des Multilagen-Materialsystems $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}/\text{Er}_2\text{O}_3$ gewidmet. Bei Verwendung dieses Materialpaars entsteht entlang des Ladungsträgerflusses eine kompressive Verspannung im Ionenleiter, dem Ceroxid. Eine neue Mikrofabrikationsroute wurde entwickelt um so-genannte Mikropunkte herzustellen welche als integrale Bestandteile charakterisiert werden, und in den weiteren Kapiteln dieser Arbeit als aktive Speicherschaltenelemente dienen werden. Hierzu wurden verschiedene Kontaktierungsstrategien geprüft und anschliessend eine neue geeignete Art zur Kontaktierung von Mikropunkten mit Multilagenkomponenten entwickelt. Dies war eine Voraussetzung um den Ladungstransport an den nanoskopischen Grenzflächen der verspannten Multilagen zu messen. Zudem konnten erst durch diesen neuen Entwicklungsschritt verspannte memristive Elemente hergestellt werden, da diese, um als memristiver Speicher bei gleichzeitiger lateraler Elektrodenanordnung betrieben werden zu können, grosse elektrische Feldstärken benötigen. Die Kontaktierung über Seitenflächen ist hierbei wichtig um die verspannten Elemente später effizient als Speicher betreiben zu können.

Teil III zeigt die erstmalige erfolgreiche Fabrikation und anschliessende Charakterisierung von verspannten memristiven Oxidelementen als neue memristive Speicher. Die einzelnen Schichten der Multilagen werden bis auf einige nm in ihrer Dicke verkleinert. Durch hochauflösende

Transmissionselektronenmikroskopie und Raman-Mikroskopie wird gezeigt, wie sich die Anisotropie und der Verspannungsgrad in den Kristallgittern der Multilagenphasen entwickeln. Bildgebende Raman-Rasterung wird hier verwendet um die Speicherelemente auf ihre chemische Zusammensetzung zu untersuchen und kleinste Veränderungen im Spannungsgrad der Multilagenkomponenten zu detektieren. Die Raman Daten werden mittels DFT Berechnungen ausgewertet. Diese gewonnenen Ergebnisse bilden den Grundstein für eine systematische Modulation der Verspannungen der ionenleitenden Ceroxid Phase für die Gestaltung von verschiedenen verspannten Speicherelementen. Durch diesen neuen Ansatz können die memristiven Eigenschaften der Speicherelemente relativ zum Spannungsgrad der Oxidmultilagen bestimmt werden. Es wird ein erfolgreiches Konzept zur kontrollierten Modulation der memristiven Strom-Spannungs-Kennlinien über den initial eingebrachten Spannungsgrad vorgestellt, das zur weiteren Miniaturisierung und kommerziellen Verwendung weiterentwickelt werden könnte.

Teil IV behandelt eine Frage die durch eine Beobachtung im Rahmen dieser Arbeit aufkam: Warum zeigen symmetrische Speicherelemente asymmetrische hysteretische Strom-Spannungs-Kennlinien?

Um dieser Frage nachzugehen, wurden memristive Speicherelemente hergestellt, welche symmetrisch in Bezug auf die Anordnung ihrer Elektroden, der Oxid-Mikrostruktur sowie der Austauschreaktionen mit der Atmosphäre sind. Anschliessend wird durch Elektroformierung bei verschiedenen angelegten Polaritäten ein künstlicher „elektrochemischer“ Symmetriebruch in der Defektverteilung erzeugt. So können die Auswirkungen von Asymmetrie auf die memristive Antwort untersucht werden. Dies unterscheidet sich gravierend von klassischen resistiven Schaltern in vertikaler Geometrie, zum Beispiel in Bezug auf die Interaktion mit der Atmosphäre oder in unterschiedlichen Defektcharakteristika an den Grenzflächen der oberen und unteren Elektrode. Nur durch eine horizontale Probengeometrie, unter Verwendung von seitlich angebrachten Elektroden, können ausreichende elektrische Feldstärken erreicht werden um den Einfluss von

verschiedenen Elektroformierungsstrategien auf das resistive Schalten zu untersuchen.

In diesem Teil kann durch Elektroformierung bei unterschiedlichen Polaritäten die Spiegelung der Strom-Spannungs-Kennlinie bei null Volt bewiesen werden. Diese Erkenntnisse können zur Verbesserung zukünftiger oxidbasierter Speicherelemente beitragen, unter anderem für nicht-binäres Rechnen und neuromorphe Anwendungen.

Teil V diskutiert die gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit und reflektiert die Implikationen der hier vorgestellten Ergebnisse auf die Literatur. Schliesslich werden Anregungen für zukünftige Forschung und Entwicklung der in dieser Dissertation vorgestellten Grundlagen-Ergebnisse, sowie für die neuen verspannten memristiven Speicherelemente gegeben.