



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Resistive switching in mixed conductors : Ag₂S as a model system

Morales Masis, M.

Citation

Morales Masis, M. (2012, January 12). *Resistive switching in mixed conductors : Ag₂S as a model system*. *Casimir PhD Series*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/18364>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Leiden University Non-exclusive license](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/18364>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting voor de leek

Niet-vluchtig geheugen (NVG), computergeheugen dat informatie bewaart zelfs als er geen spanning op de chip staat, wordt steeds belangrijker in elektronische apparatuur. De meest gangbare vorm van NVG is tegenwoordig ‘flash’ geheugen. Flash geheugen vinden we in geheugenkaarten van mobiele telefoons, cameras en in USB sticks. Met de ontwikkeling van nieuwe elektronica neemt de vraag naar kleiner, lichter geheugen met een steeds grotere opslagcapaciteit enorm toe. De huidige generatie geheugen is echter aan haar limiet van miniaturisatie aanbeland. De reden dat er een ondergrens zit aan de miniaturisatie is dat deze generatie geheugen de informatie opslaat in de vorm van lading. Hoe kleiner deze geheugens worden, des te minder lading ze opslaan, waardoor ze minder betrouwbaar worden. Om nog kleinere geheugens te kunnen maken, zullen nieuwe NVG concepten moeten worden ontwikkeld.

Eén van de concepten voor een nieuwe generatie NVG is gebaseerd op het schakelen van de elektrische weerstand. Data wordt dan opgeslagen als een bepaalde weerstandswaarde, in plaats van als lading. De weerstand van een materiaal wordt bepaald door hoe goed een materiaal elektrische stroom geleidt. Het schakelen van de weerstand is het veranderen van de elektrische geleiding van een materiaal tussen twee mogelijke toestanden: in de ene toestand heeft het materiaal een lage weerstand en laat het de elektrische stroom door, in de andere toestand heeft het een hoge weerstand en laat het de stroom niet of nauwelijks door. In termen van binaire computergeheugen is de lage weerstand gelijk aan een ‘1’ oftewel aan en de hoge weerstand gelijk aan een ‘0’ of ‘uit’.

Er zijn verschillende mechanismen waardoor de weerstand van een materiaal kan veranderen. Zo kan de kristalstructuur veranderen, of kunnen er atomen in het kristal van plek veranderen, en zo een geleidend pad vormen door het kristal. In dit proefschrift heb ik gekeken naar het veranderen van de weerstand als gevolg van het bewegen van atomen, en het reversibele vormen en afbreken van een geleidend pad door het kristal. Deze nieuwe generatie geheugens heet dan ook ‘conductive bridge memories of afgekort: CBM.

Een CBM bestaat uit een weerstandsschakelbaar materiaal met aan weerszijden twee elektrodes. Wanneer er een spanningsverschil over de elektrodes wordt aangelegd, verandert de weerstand van het tussenliggende materiaal doordat er een geleidende brug wordt gevormd tussen de elektrodes. Het maken dan wel verbreken van de geleidende brug wordt bepaald door de polariteit van het aangelegde spanningsverschil. Het aan- dan wel afwezig zijn van de geleidende brug komt overeen met respectievelijk de lage en hoge weerstandstoestand. Figuur 7.2 toont een schematische weergave van het concept van een CBM.

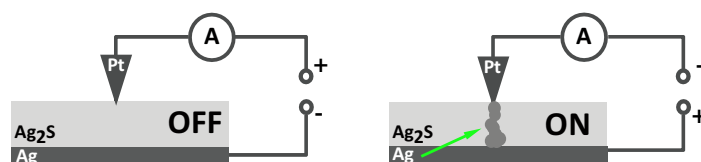


Figure 7.2: Schematische weergave van het schakelen van de weerstand in Ag_2S

Deze schematische weergave laat meteen het systeem zien dat ik in dit proefschrift bestudeerd heb. In onze experimenten wordt de onderste elektrode gevormd door een dunne laag zilver (Ag). De middelste laag is zilver sulfide (Ag_2S). De bovenste elektrode is een platina micro- (10^{-6}) of nanocontact (10^{-9}). Om zo een klein contact te maken hebben wij het tast puntje van een ‘atomic force microscope (AFM) gebruikt, dat gecoat was met platina (Pt), of het platina puntje van een scanning tunneling microscope (STM). Zilver sulfide, Ag_2S , is een zogenaamde ‘mixed conductor’, wat betekent dat de geleiding van het materiaal bepaald wordt door de stroom van zowel de elektronen als de Ag^+ -ionen. Mixed conductors zijn bijzonder vanwege deze duale vorm van elektrische geleiding (ionisch en elektronisch). Daartegenover staan bijvoorbeeld metalen, waarbij de geleiding alleen gedragen wordt door de elektronen.

De beweging van de Ag^+ -ionen in het materiaal levert de belangrijkste bijdrage aan het ontstaan van de geleidende brug in Ag_2S . Deze ionen kunnen relatief makkelijk bewegen in het materiaal, en onder invloed van het aangelegde elektrische veld, vormen ze een brug van dat bovenste naar de onderste elektrode. Als de brug eenmaal reikt van de bovenste totaan de onderste elektrode, is de ‘mixed conductor’ kortgesloten, en daalt de weerstand scherp. Als het elektrische veld wordt omgekeerd (andere polariteit), bewegen de ionen terug naar hun oorspronkelijke positie, en breekt de brug waardoor de weerstand weer omhoog gaat.

Naast de combinatie Ag/Ag₂S/Pt, zijn er vele andere materialen en materiaalcombinaties onderzocht als kandidaten voor geheugens op basis van schakelende weerstand volgens het CBM principe. De grote belangstelling voor dit onderwerp komt door de mogelijkheid om een schakelaar of geheugen te maken waar slechts een paar atomen hoeven te bewegen om het aan of uit te schakelen. Dit zou betekenen dat de minimale afmeting van een geheugen teruggebracht zou kunnen worden tot slechts een paar nanometers (10^{-9} m). In 2005 heeft de onderzoeksgroep van Prof. Aono bij het NIMS in Japan de ontwikkeling van een atomaire schakelaar van Ag₂S gepubliceerd. In deze publicatie worden de aan en uit standen van de geleiding toegeschreven aan de vorming van een metallische draadje van slechts een paar atomen.

Ondanks dit fascinerend perspectief, is er in de literatuur maar weinig bekend over de fysische processen die het schakelen van de weerstand bepalen. Veel details over de microscopische processen die plaatsvinden vóór, tijdens en na het schakelen zijn nog onbekend. Wij hebben ons onderzoek gericht op het begrijpen van de mechanismen die het schakelen van de weerstand bepalen, en minder op het ontwikkelen van een echte geheugencel. Het doorgronden van de fundamentele fysica van het schakelen zal de ontwikkeling van dit vakgebied stimuleren, enerzijds bij de keuze van de materialen en ontwerp, en anderzijds om de daadwerkelijke mogelijkheden van dit soort geheugen te evalueren.

Het onderzoek naar het schakelen in Ag₂S wordt in dit proefschrift als volgt uitgewerkt. In hoofdstuk 1 beschrijven we de fysische eigenschappen van Ag₂S. De halfgeleider eigenschappen, de kristal structuur en de verschillende toestanden waarin Ag₂S kan bestaan. In hoofdstuk 2 presenteren wij de twee methodes die wij gebruikt hebben om onze samples te maken, de voordelen en nadelen van elke methode, en de karakterisering van de Ag₂S samples.

In hoofdstuk 3 presenteren wij metingen van het schakelen van de weerstand in onze Ag₂S samples. We leggen een spanning aan over het sample, en verhogen die geleidelijk van 0V tot V_{max} , van V_{max} naar $-V_{max}$ en dan van $-V_{max}$ terug naar 0V. We meten dan de stroom door het sample en presenteren dit in een zogenaamde IV-curve. Deze IV-curves zijn gemeten met verschillende maximale voltages (V_{max}) en we zien een duidelijke verandering in de vorm van de IV-curve met toenemende V_{max} . Het duidelijkst meetbare verschil is dat boven een bepaald voltage de IV-curve hysteresis begint te vertonen (de curve opent zich). Dit toont aan dat het aangelegde voltage een verandering in het sample teweeg brengt, en dat daardoor het gedrag van het sample is bij het verhogen van 0V naar V_{max} anders is dan bij het verlagen naar 0V. Bij het

hoogste geteste voltage laat de IV curve duidelijk halfgeleider gedrag zien bij het opgaan van het voltage. Bij een gegeven voltage verandert echter het gedrag, en schakelt het sample naar metallisch gedrag en een lage weerstand. Dit blijft zo totaan V_{max} . Daarna, bij het neergaan van het voltage richting $-V_{max}$ blijft het metallische gedrag totaan een bepaald negatief voltage. Daar schakelt het sample weer terug naar een hoge weerstand en halfgeleider gedrag. Dit is het schakelen van de weerstand.

In hoofdstuk 4 bestuderen we de processen in het sample nog voordat het schakelt, oftewel de IV-curves bij laag voltage, waar er nog geen hysteresis te zien is. Dit type IV-curves is de zogenaamde ‘steady state’ en is de toestand vóór het schakelen. Een belangrijk resultaat uit dit hoofdstuk is dat niet alleen de reductie van de zilver ionen bij de platina elektrode belangrijk is voor het schakelen, maar dat een zogenaamde supersaturatie (toegenomen concentratie) van zilver nodig is om metallisch zilver te maken in de buurt van de Pt tip. Dit metallisch zilver zal later de geleidende brug vormen naar de andere elektrode. Wij beschrijven het schakelen in onze Ag_2S samples als volgt: De vorming van het geleidende pad wordt veroorzaakt door het aanleggen van het spanningsverschil over de elektrodes. Dit voltage legt een elektrisch veld over het Ag_2S wat zorgt voor een flux van Ag^+ -ionen en elektronen. Als de platina elektrode een negatieve spanning heeft, zullen de Ag^+ ionen daarheen bewegen, en zich ophopen bij deze elektrode. Als de accumulatie een bepaald niveau heeft bereikt, begint er metallisch Ag te vormen bij de elektrode. Vanwege het sterke elektrische veld dat zich vormt bij deze nucleus van Ag atomen, begint er een filament te groeien in de richting van de andere (Ag) elektrode, totdat het daar contact maakt. Dit is het moment dat de weerstand plotseling zakt, en het element schakelt van de hoge naar de lage weerstand.

Het belang van de supersaturatie voor het vormen van een nucleus van metallisch zilver en latere schakelen van de weerstand, wordt verder uitgewerkt in hoofdstuk 5. In dit hoofdstuk laten wij ook zien dat de nucleatie van Ag aan het oppervlak van het Ag_2S reeds kan beginnen bij lagere voltages dan benodigd zijn voor nucleatie binnen in het Ag_2S kristal.

In hoofdstuk 6 bestuderen we het proces van het uitschakelen. Hierin laten we zien dat de lage weerstand niet alleen wordt veroorzaakt door het metallische filament, zoals algemeen wordt verkondigd in de literatuur, maar dat er ook een verandering plaatsvindt in de structuur van het Ag_2S . Dit brengt ons tot twee belangrijke conclusies. Ten eerste, dat het zeer waarschijnlijk niet mogelijk is om een atomaire schakelaar te maken met met een ‘mixed conductor’ zoals Ag_2S . Dit omdat niet alleen de beweging en positie van de zilver atomen bepalend is voor de lage weerstand, maar ook het om-

liggende kristal. De locale veranderingen in de kristalstructuur dragen daarmee bij aan de lage weerstand. Het is daarom moeilijk te bepalen of de lage weerstand veroorzaakt wordt door het Ag filament, of door het omgevende kristal. De tweede interessante conclusie is dat we zeer specifieke weerstandswaardes meten die we verwachten voor filamenten van enkele atomen, maar dat deze níet veroorzaakt worden door een metallisch filament, maar door het omgevende Ag_2S kristal.

Als we deze resultaten vergelijken met de in 2005 gepubliceerde data van het atomaire contact, geloven wij dat de resultaten uit 2005 anders zouden moeten worden geïnterpreteerd dan enkel met het ontstaan van een atomaire contact.

Hoewel wij een grote stap gezet hebben in het begrijpen van het proces van weerstandsschakelen, zijn er nog steeds veel onbeantwoorde vragen over de schaalbaarheid en het functioneren van dit soort geheugens voordat zij daadwerkelijk hun weg kunnen vinden naar commerciële producten.