

Relazione scientifica – Short Term Mobility

Commutazione di resistenza di nanofili Au/NiO/Au ordinati in una matrice di allumina nanoporosa

Introduzione

Il programma di ricerca si proponeva lo studio di nanostrutture Metallo-Ossido-Metallo (MOM) a commutazione di resistenza per mezzo della tecnica di microscopia di scansione di sonda conduttiva (cAFM). Eterostrutture di questo tipo presentano due stati stabili di resistenza (stato ON – bassa resistenza; stato OFF – alta resistenza) commutabili attraverso l'applicazione di adeguate tensioni o correnti. Si indica come *set* (*reset*) il passaggio da OFF (ON) a ON (OFF); spesso queste strutture si trovano in uno stato vergine più resistivo dello stato OFF: è necessaria una procedura di *forming* iniziale per portare il dispositivo nello stato ON. A proposito di strutture di questo tipo si parla di memorie a commutazione resistiva (Resistive Switching RAM, ReRAM) le quali costituiscono una valida alternativa alle memorie non volatili FLASH-NAND convenzionali in particolare in termini di scalabilità^[1]. Si ritiene che il meccanismo di commutazione della resistenza sia dovuto alla formazione di (almeno) un filamento conduttivo con un diametro di pochi nm^[2]. Questo costituisce la dimensione critica di questo tipo di memoria e, in quanto tale, stabilisce un ordine di grandezza per la dimensione critica di funzionamento: ben al di sotto di quello delle memorie FLASH-NAND ultrascale dell'ordine di 25-30 nm^[1].

Nel nostro caso particolare il lavoro di ricerca si è focalizzato sullo studio del funzionamento di strutture MOM scalate fino a dimensioni nanometriche: sono state prodotte delle matrici di nanofili (diametro nominale dell'ordine di 60 nm, lunghezza nominale di circa 20 μm distanziati di circa 100 nm) composte da segmenti Au ($\sim 17 \mu\text{m}$) / NiO (30 nm) / Au ($\sim 4 \mu\text{m}$), come rappresentato in fig. 1(a). I campioni sono stati prodotti a partire da matrici di allumina nanoporosa prodotti per anodizzazione elettrochimica di alluminio (fig. 1(b)): su una faccia della matrice è stato depositato uno strato di Au che ha permesso la deposizione elettrochimica di Au, Ni e Au per riempire i nanopori a formare delle matrici di NF metallici. Il successivo riscaldamento a 300°C in aria porta all'ossidazione del segmento di Ni a formare la struttura MOM Au/NiO/Au. I campioni sono stati realizzati in Italia da una collaborazione tra l'istituto IMM (Laboratorio MDM, Unità di Agrate Brianza) ed il dipartimento di chimica del Politecnico di Milano.

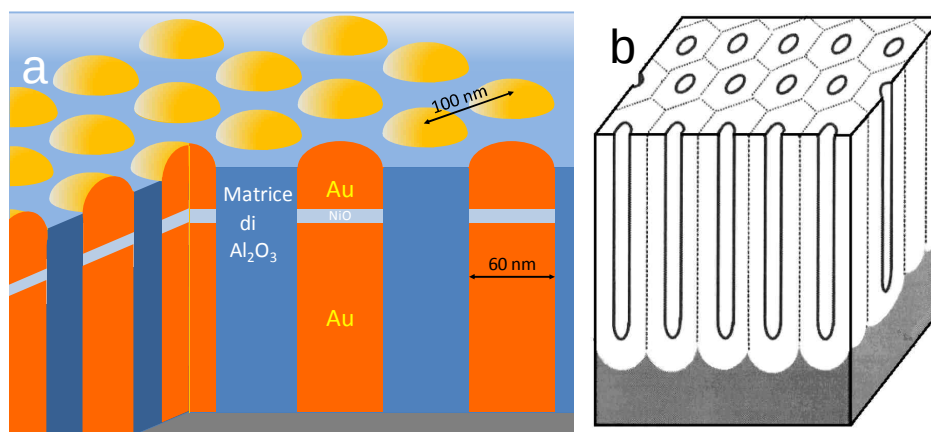


Fig. 1: schema illustrativo (a) di struttura ordinata esagonale di nanofili di segmenti Au/NiO/Au, (b) di una struttura di allumina nanoporosa, punto di partenza per la realizzazione dei NF.

La struttura corrisponde quindi ad una matrice ordinata con alto impacchettamento nella quale ogni nanofilo (NF) implementa una cella di memoria. La tecnica cAFM permette di avere accesso

elettrico ad un singolo NF e ci ha consentito di dimostrare l'efficacia di questa struttura. Questa è la tecnica utilizzata, grazie al finanziamento del programma STM 2011, presso l'Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (Im2np) situato a Marsiglia in Francia.

Apparato sperimentale

I campioni preparati come accennato nel paragrafo precedente sono stati incollati attraverso della pasta conduttiva a base di argento su substrati di Pt in modo tale che questo di avere accesso elettrico all'elettrodo inferiore di Au. Il contatto elettrico con l'elettrodo superiore di Au era fornito attraverso sonda conduttiva dell'AFM, operante in modalità di contatto in aria a temperatura ambiente. Lo schema di misura è riportato in fig. 2. Occorre sottolineare che gli elettrodi della cella a commutazione di resistenza

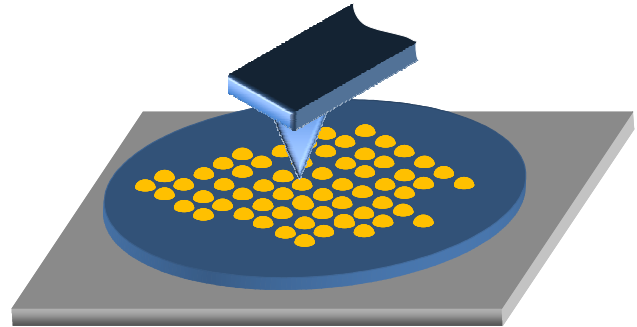


Fig. 2: schema del sistema di misura

sono integrati nella struttura stessa del nanofilo. La punta AFM e il substrato di Pt realizzano solo il contatto elettrico con gli effettivi elettrodi. Sono state utilizzate punte ricoperte da strati di diamante drogato oppure da Pt/Ir, queste ultime più conduttive e con un raggio di curvatura inferiore (~ 30 nm rispetto a ~ 100 nm di quelle diamantate). Le punte Pt/Ir sono state utilizzate sporadicamente, in quanto facilmente deteriorabili dal passaggio di correnti elevate. In questo modo la tensione per la lettura o la commutazione della cella di memoria veniva applicata all'elettrodo inferiore (attraverso il substrato di Pt) e la corrente misurata dall'elettrodo superiore (attraverso la punta AFM). La punta AFM può essere mantenuta ferma in un punto in contatto con la superficie per misure di spettroscopia (point spectroscopy, PS) per l'acquisizione di curve tensione-corrente o forza-corrente. Una immagine topografica presa precedentemente viene utilizzata come riferimento per il posizionamento della punta. Alternativamente può essere misurata una corrente durante la scansione di un'area definita. Nel primo caso si è riscontrato che il contatto elettrico tra punta e campione è affetto da una imprecisione intrinseca del posizionamento della punta sopra la testa dei nanofili:

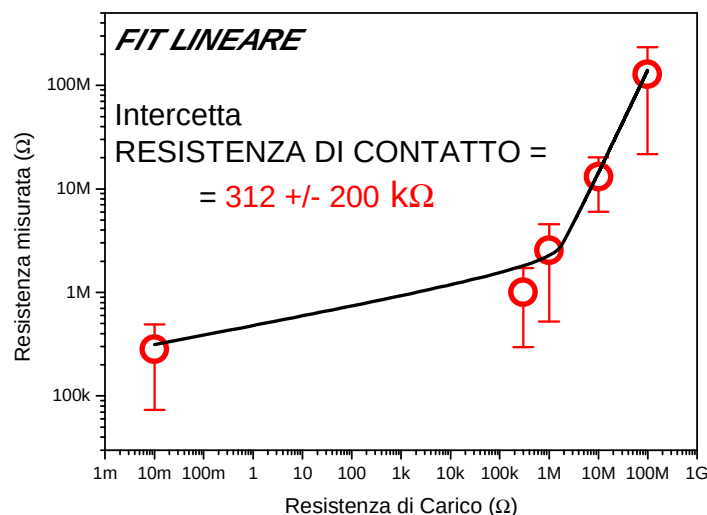


Fig. 5: resistenza misurata su nanofili metallici Au/Ni/Au in funzione della resistenza di carico posta in serie. Il fit lineare presenta una intercetta di $312 \pm 200 \text{ k}\Omega$: quest'ultimo è una stima somma della resistenza di contatto tra punta e campione e della resistenza della punta stessa.

tanto che è sempre stato necessario acquisire molte caratteristiche tensione corrente in tutto l'intorno della zona d'interesse in modo tale da ottenere un buon contatto elettrico (resistenza

minore). Nel secondo caso invece, la scansione della punta permette di trovare la regione dove il contatto elettrico tra punta e campione è migliore: tuttavia in questo modo non si può agire su un numero limitato e selezionato di NF. Per una migliore caratterizzazione del contatto elettrico tra punta (diamantata) e campione è stato considerato un campione di nanofili Au/Ni/Au, prima che subisse la procedura di riscaldamento per l'ossidazione del segmento di Ni. Numerose misure tensione corrente sono state acquisite ponendo in serie al campione resistenza di carico di diverso valore ($0.01\ \Omega$ - $99\ \text{M}\Omega$). La fig. 3 mostra la resistenza così misurata in funzione dei valori delle resistenza di carico applicate. Come si nota, anche nel caso di resistenza serie molto bassa (0.01Ω), la resistenza misurata è dell'ordine di centinaia di $\text{k}\Omega$. L'intercetta del fit lineare (linea rossa) rappresenta il valore della resistenza di contatto tra punta e nanofilo, dato che la resistenza di un NF Au/Ni/Au può essere stimata essere dell'ordine di $100\ \Omega$. La resistenza di contatto, inoltre, è affetta da un'importante incertezza (60%). Nonostante questo comporterà una significativa imprecisione nella valutazione della resistenza dello stato conduttivo delle memorie, il contatto elettrico tra punta e campione sarà sufficiente per permetterci di dimostrare il funzionamento delle memorie. La procedura più affidabile (ma anche macchinosa e lenta) consiste nell'acquisizione di diverse mappe di corrente a diverse tensioni applicate al campione in modo tale da poter costruire un grafico tensione corrente dal quale stimare la resistenza. In ogni caso la misura rimane affetta dal valore di resistenza di contatto tra punta e campione.

Le resistenze di valore molto elevato ($10 - 99\ \text{M}\Omega$) verranno poste in serie al campione anche durante le operazioni di forming e set (passaggi da alta a bassa resistenza) in modo tale da limitare la corrente nel nanofilo.

Risultati sperimentali

Misure preliminari

In fig. 4 è riportata una immagine AFM acquisita in modalità di contatto intermittente con una sonda di Si standard. Le teste dei nanofili protrudono dai nanopori e seguono la loro disposizione esagonale, come evidenziato dagli esagoni tratteggiati. Non tutta la matrice è completa, ciò è dovuto al fatto che il tasso di deposizione non è uguale in tutti i nanopori ed alcuni nanofili non raggiungono la superficie lasciando i nanopori apparentemente vuoti. Dall'immagine si trovano i seguenti valori caratteristici, in accordo con i valori nominali:

- diametro delle teste dei nanofili: $70 \pm 32\ \text{nm}$
- diametro dei nanopori: $68 \pm 12\ \text{nm}$
- distanza tra i nanofili: $103 \pm 9\ \text{nm}$

La figura dimostra che con una punta AFM standard (raggio di curvatura inferiore a $10\ \text{nm}$) è largamente possibile distinguere i nanofili tanto che l'immagine permette di evidenziare la crescita per grani dei segmenti di Au dei nanofili.

Con una punta diamantata, l'immagine della superficie risulta notevolmente distorta ma rimane sempre possibile distinguere le nanostrutture, fig. 5(a). Queste presentano una forma piramidale come riflesso della forma della punta che ha una dimensione superiore a quella delle strutture stesse. I nanofili inizialmente sono isolanti: le correnti che fluiscono sono inferiori alla sensibilità dello strumento (dato non presentato). La fig. 5(b) invece mostra una mappa di nanofili conduttivi (mappa di corrente acquisita applicando $-2\ \text{V}$ al campione) dopo che era stato eseguito un forming applicando al campione $-6\ \text{V}$ durante una scansione della stessa area. Come evidente dalla fig. 5(b),

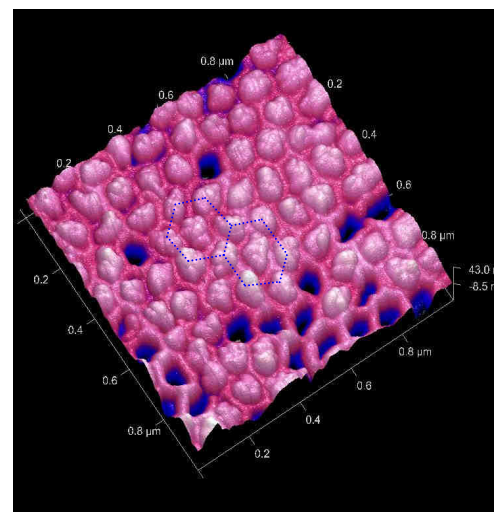


Fig. 4: immagine AFM di una regione di una matrice: le 'teste' dei nanofili protrudono leggermente verso l'alto; sono visibili dei nanopori non completamente riempiti.

dopo la scansione di forming, numerosi NF permettono il passaggio di corrente; si trovano quindi nello stato ON. Si nota che nonostante la punta non sia in grado risolvere accuratamente la topografia della superficie, da un punto di vista elettrico è sufficientemente fine da poter risolvere anche NF conduttivi contigui.

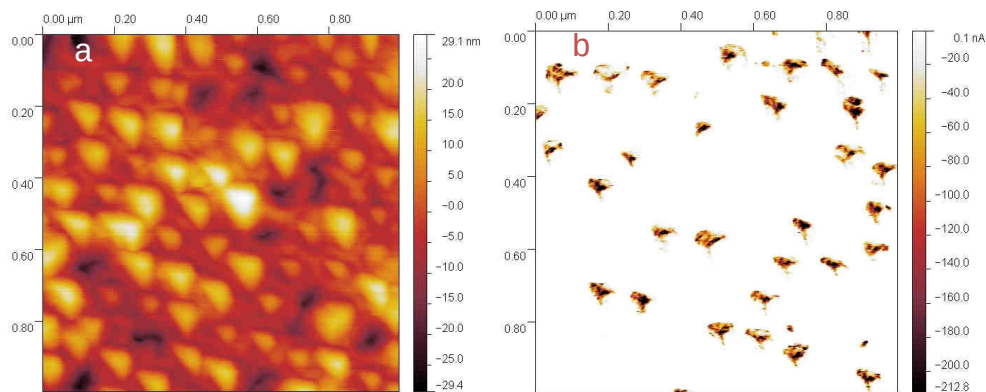


Fig. 5: immagini AFM acquisite contemporaneamente applicando -2 V al campione: (a) immagine topografica con punta diamantata; (b) mappa di corrente

Controllo elettrico di un singolo nanofilo

Per dimostrare esplicitamente che ogni nanofilo può lavorare indipendentemente dai vicini, abbiamo eseguito una procedura di forming (con una punta diamantata) nella modalità di point spectroscopy (PS), ovvero mantenendo la punta fissa nel punto desiderato ed applicando una rampa di tensione al campione. La caratteristica I-V così registrata è quella riportata in fig. 6(a). Inizialmente il nanofilo si trova nello stato vergine molto resistivo, tanto che la corrente è al di sotto del limite di sensibilità; alla tensione di forming, intorno a 5 V (curva nera), il NF passa nello stato ON, che viene mantenuto anche nella rampa di discesa della tensione. A questo punto il nanofilo è formato nello stato ON, a bassa resistenza tanto che la corrente satura a 10 nA (curva rossa).

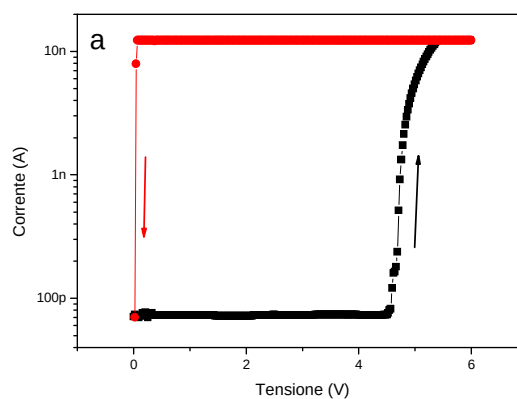


Fig. 6: (a) caratteristica I-V del processo di forming del nanofilo.

Nella fig. 6(a) è riportato il grafico corrente-tensione ricavato da sei mappe di corrente (fig. 6(b)) ne è un esempio) acquisite a sei diverse tensioni come spiegato nella sezione precedente. Il fit lineare (linea rossa) fornisce una stima della resistenza misurata: 400 k Ω .

Prima e dopo il forming sono state eseguite scansioni nella stessa regione con un punta Pt/Ir. In fig. 7 sono riportate immagini 3D che combinano topografia e mappa di corrente prima del forming (a) e dopo il forming (b). Mentre in (a), prima del forming, non è presente nessun punto conduttivo, in (b) si nota la zona conduttiva in giallo dell'unico NF formato con la misura riportata in fig. 4a. In

questo modo si è dimostrato che è effettivamente possibile operare sul singolo NF con la tecnica cAFM, senza che i nanofili circostanti vengano perturbati.

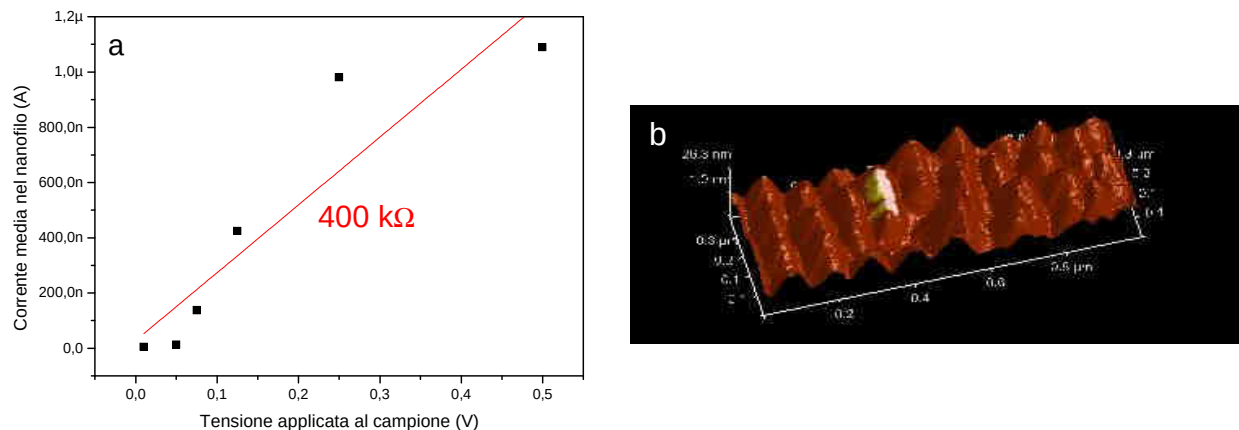


Fig. 6: (a) grafico e fit della corrente media passante nel nanofilo acquisita da mappe di corrente a diverse tensioni, delle quali un esempio in (b) presa a 500 mV.

Come verifica della misura precedente è stata misurata la resistenza dello stato ON attraverso acquisizione di mappe di corrente anche con la punta Pt/Ir. Il grafico riportato in fig. 8 è ricavato da queste misure; il fit restituisce un valore di resistenza di 268 k Ω confrontabile con il valore ottenuto con la punta diamantata con la stessa procedura di misura.

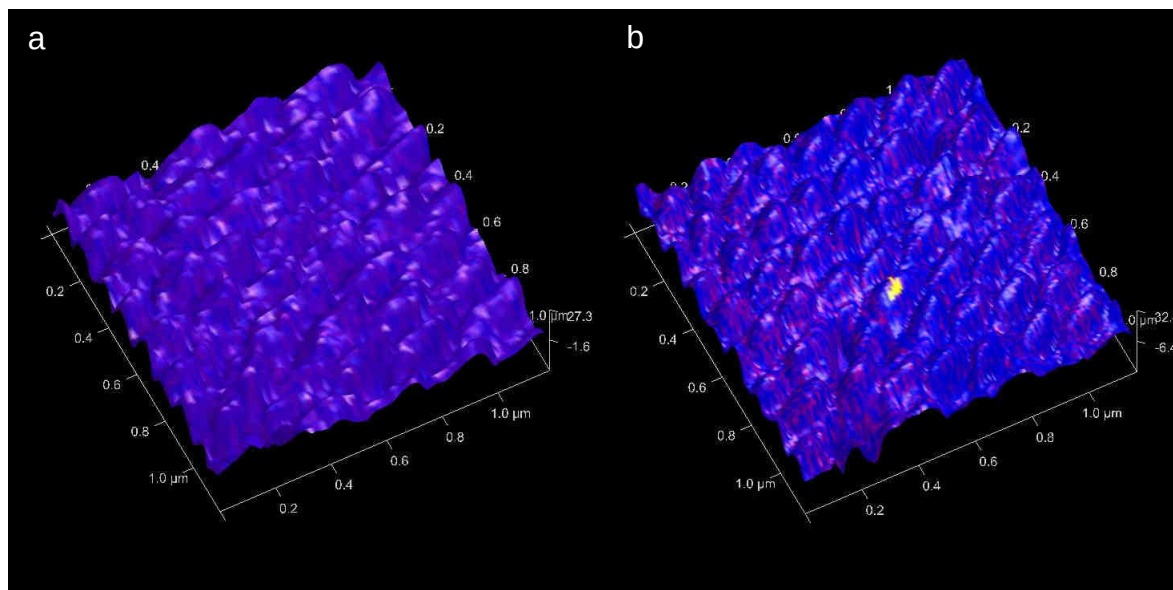


Fig. 7: immagini 3D combinate di topografia e mappa di corrente acquisite con punta Pt/Ir prima e dopo il forming. La tensione applicata al campione è di -500 mV.

Abbiamo dimostrato che è possibile formare e controllare un singolo nanofilo con la punta conduttiva dell'AFM; Nella sezione successiva verranno presentati i risultati riguardanti la commutazione di un singolo nanofilo.

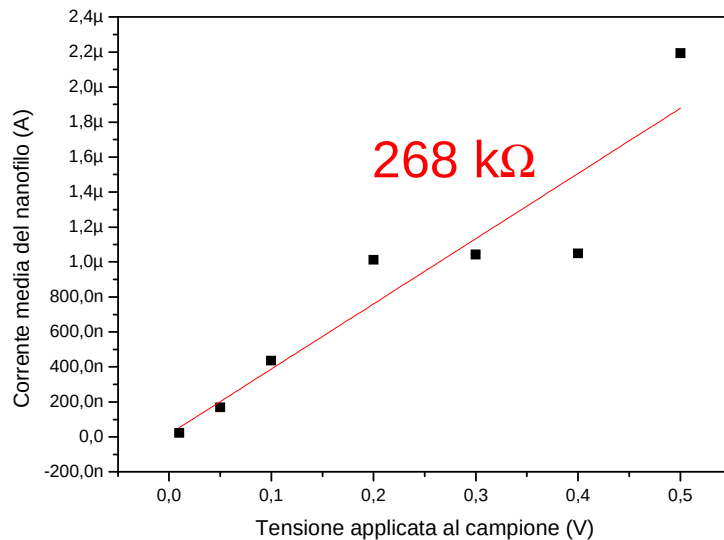


Fig. 8: grafico della corrente media del nanofilo ottenuta da mappa di corrente a diverse tensioni applicata al campione e fit lineare in rosso.

Dimostrazione della commutazione di un singolo nanofilo

Partendo da una zona vergine abbiamo formato (fig. 9) un particolare NF e abbiamo letto uno stato di resistenza dell'ordine di $2\text{ M}\Omega$, come valore minimo in tutta la regione circostante il punto di forming, fig. 9(inset). Questa resistenza corrisponde ad uno stato di resistenza intermedia tra lo stato ON e lo stato OFF, come vedremo. Il forming in questo caso è stato effettuato con una resistenza di carico di $99\text{ M}\Omega$ in serie al campione in modo tale da ridurre la corrente passante al momento della commutazione. Inoltre per limitare la tensione necessaria al forming, la sweep di andata è stata rallentata fino a 0.45 V/s . In questo modo è possibile commutare lo stato conduttivo formato in uno stato più isolante; un forming effettuato con resistenze di carico inferiori porta sempre a stati molto conduttivi non più commutabili

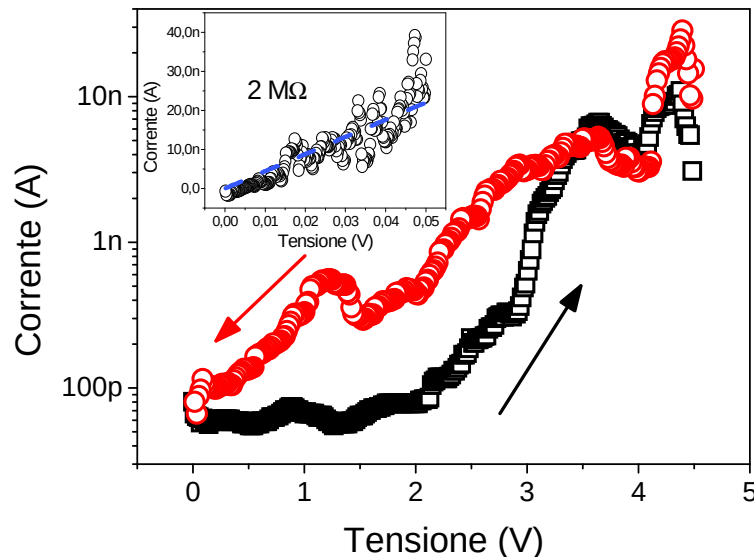


Fig. 9: forming di un nanofilo; inset: lettura dello stato formato e fit delle misure in andata ed in ritorno: la resistenza misurata è di circa $2\text{ M}\Omega$.

Il reset dello stato intermedio è stato effettuato con la misura riportata in fig. 10. Il reset avviene nella curva di ritorno della misura. Il reset è stato eseguito senza resistenza di carico e l'intera sweep è stata eseguita con una velocità di 2.5 V/s .

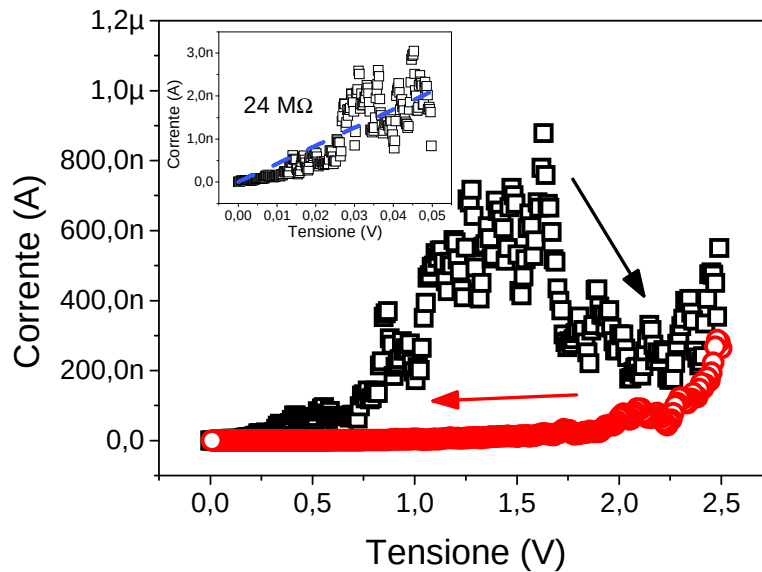


Fig. 10: reset dello stato intermedio e (inset) esempio di successiva lettura dello stato OFF con relativi fit delle lettura in andata e ritorno: la resistenza misurata è dell'ordine di $24 \text{ M}\Omega$.

Le letture dello stato danno resistenze dell'ordine di $24 \text{ M}\Omega$, un esempio delle quali è riportato nella fig. 10(inset). Un esempio di set da uno stato OFF ad uno ON è riportato invece in fig. 11.

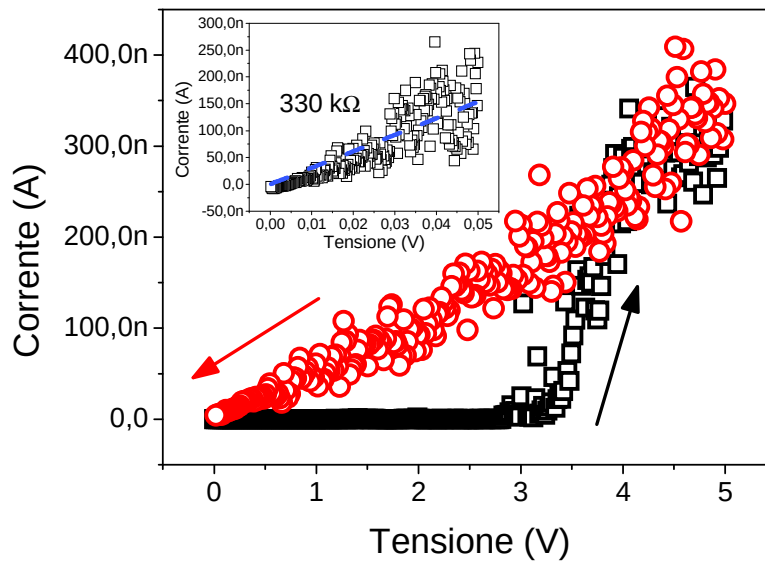


Fig. 11: set e (inset) successiva lettura dello stato ON con relativi fit delle curve di andata e ritorno: la resistenza misurata vale $330 \text{ k}\Omega$.

Per il set è stata utilizzata una resistenza di carico di $10 \text{ M}\Omega$ (sufficiente per commutare nuovamente lo stato ON) ed una rampa di velocità di 0.45 V/s , come nel forming. La lettura successiva al set, fig. 11(inset), restituisce valori di resistenza di circa $330 \text{ k}\Omega$: valore, corrispondente ad uno stato ON, che giustifica la denominazione di stato *intermedio* per lo stato di resistenza dell'ordine di $2 \text{ M}\Omega$. Un intero ciclo di funzionamento di un NF è stato eseguito ed il risultato è riportato in fig. 12. La resistenza viene commutata partendo con un forming dallo stato vergine con delle operazioni di reset e set attraverso tre stati stabili di resistenza diversa denominati stati OFF (tra 10 e $100 \text{ M}\Omega$), intermedio (tra $700 \text{ k}\Omega$ e $1 \text{ M}\Omega$) e ON ($< 700 \text{ k}\Omega$). Questo grafico dimostra il funzionamento di un singolo NF come cella di memoria a commutazione di resistenza. La presenza di tre stati di resistenza diversa lascia intravedere la possibilità di programmazione

multilivello. Bisogna notare che la misura di queste resistenze è affetta dalla resistenza serie di contatto tra punta e campione e la resistenza della punta stessa.

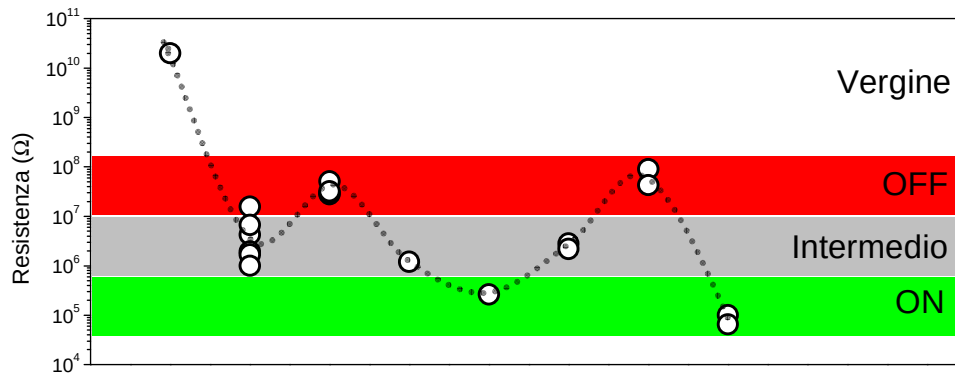


Fig. 12: commutazione della resistenza in successive commutazioni: dallo stato vergine la resistenza viene commutata con operazioni di reset e set. Sono individuabili tre stati di resistenza indicati con OFF, intermedio e ON.

Inoltre, siamo in grado di fornire dei valori per le tensioni di forming, reset e set presentati nella tabella I: i valori per le tensioni di reset sono stati corretti tenendo conto della resistenza stimata da esperimenti su nanofili di Au/Ni/Au come descritto precedentemente, in modo tale da considerare la tensione effettiva applicata al NF.

Tensione di Forming (V)	Tensione di Reset (V)	Tensione di Set (V)
4-6	1 – 1.9	3.5 – 3.7

Table I: tensioni di forming, reset e set

Conclusioni

Il programma Short Term Mobility ha finanziato e supportato la collaborazione con l'istituto Im2np dove sono state realizzate analisi di scansione di sonda conduttiva: siamo stati in grado di dimostrare l'effettivo funzionamento delle matrici di nanofili prodotte in Italia per elettrodeposizione in allumina nanoporosa. I nanofili sono composti da segmenti Au/NiO/Au. Eterostrutture di questo tipo su scale microscopiche hanno caratteristiche di commutazione di resistenza^[3]. Con questo lavoro intendevamo dimostrare la scalabilità di queste strutture e la loro integrabilità in matrici ordinate di nanofili. In questo senso la tecnica cAFM si è rivelata fondamentale perché ha consentito l'accesso elettrico al singolo nanofilo, ovvero alla singola cella di memoria. Con questo lavoro abbiamo dimostrato che i nanofili, inizialmente isolanti ($R_{\text{vergine}} > 10^{10} \Omega$), possono essere formati selettivamente e commutati attraverso tre stati di resistenza distinta. Abbiamo individuato inoltre dei valori per le tensioni di forming tra 4 e 6 V, di set tra 3.5 e 3.7 V e reset tra 1 e 1.9 V. In conclusione con questo lavoro abbiamo dimostrato le matrici di NF ordinate prodotte come descritto offrono una valida alternativa alle memorie standard non volatili.

Referenze

¹ J. Hutchby, M. Garner, Assessment of the Potential & Maturity of Selected Emergin Research Memory Technologies Workshop & ERD/ERM Working Group Meeting (April 6-7, 2010)

² R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, *Adv. Mat.* **21**, 2632 (2009)

³ S. Seo, M. J. Lee, D. C. Kim, S. E. Ahn, B.-H. Park, Y. S. Kim, I. K. Yoo, I. S. Byun, I. R. Hwang, S. H. Kim, J.-S. Kim, J. S. Choi, J. H. Lee, S. H. Jeon, S. H. Hong, B. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **87** 263507 (2005).