



PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

KATEDRA
EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

Diplomová práce

Charakterizace elektrických
součástek pomocí přístroje
Keithley 4200-SCS

Autor	Bc. Pavel Šlosar
Vedoucí práce	Mgr. Milan Vůjtek, Ph.D.
Studijní obor	Aplikovaná fyzika
Forma studia	Prezenční
Rok	2018

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení autora	Bc. Pavel Šlosar
Název práce	Charakterizace elektrických součástek pomocí přístroje Keithley 4200-SCS
Typ práce	diplomová
Pracoviště	Katedra experimentální fyziky
Vedoucí práce	Mgr. Milan Vůjtek, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2018
Počet stran	66
Počet příloh	0
Jazyk	český
Abstrakt	Tato diplomová práce se zabývá studiem jevu resistive switching, přípravou vzorků, u nichž se jev projevuje, a následnou analýzou jejich elektrických vlastností, zejména průběhů $V - A$ charakteristik.
Klíčová slova	resistive switching, resistive random access memory, $V - A$ charakteristika, Fe_2O_3 , iontové naprašování, sendvičová struktura, Keithley 4200-SCS

BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION

Author's first name and surname	Bc. Pavel Šlosar
Title	Device characterization using Keithley 4200-SCS
Type of thesis	master
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	Mgr. Milan Vůjtek, Ph.D.
Year of presentation	2018
Number of pages	66
Number of appendices	0
Language	czech
Abstract	This diploma thesis is focused on resistive switching phenomenon, fabrication of samples with resistive switching behaviour, and also analysis of their electrical properties. Most of all V – A characteristic.
Keywords	resistive switching, resistive random access memory, V – A characteristic, Fe ₂ O ₃ , ion sputtering, sandwich structure, Keithley 4200-SCS

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Milana Vůjtky, Ph.D., a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

V Hněvotíně dne

.....

podpis

Chtěl bych poděkovat vedoucímu práce za jeho trpělivost, odborné rady a vedení při psaní diplomové práce. Také bych rád poděkoval rodičům za jejich podporu během celého studia a shovívavost v jeho závěrečných měsících. Velké poděkování patří mé přítelkyni, které vděčím za pomoc se stylistickými úpravami a korekturou, ale především za její motivaci a podporu.

Obsah

Úvod	7
1. Teoretická část	8
1.1. Resistive switching	8
1.1.1. Klasifikace resistive switching	11
1.1.2. Klasifikace mechanismu vzniku resistive switching	13
1.1.3. Vícehodnotové resistive switching	23
1.1.4. Resistive switching v organických materiálech	25
1.1.5. Resistive switching u vrstev tvořených nanočásticemi	26
1.1.6. Resistive switching v dielektriku FeO _x	27
1.1.7. Výzvy a výhled do budoucnosti	27
1.2. Memristor	29
1.3. Keithley 4200-SCS	32
1.3.1. KITE	32
1.3.2. SMU jednotka	33
2. Experimentální část	34
2.1. Použité vybavení	34
2.2. Příprava vzorků	40
2.3. Realizace experimentu	41
3. Výsledky a diskuze	43
Závěr	60
Seznam použitých zdrojů	61
Seznam použitých symbolů a zkratk	66

Úvod

Na začátku této práce proběhlo seznámení se s měřicím přístrojem Keithley 4200-SCS, který je dostupný na katedře experimentální fyziky. Po úvodním testování přístroje na jednoduchých elektronických součástkách, jež bylo provedeno pro získání základních poznatků a dovedností jak v softwarové, tak hardwarové obsluze přístroje, bylo přistoupeno ke zvolení tématu, kterým se bude tato diplomová práce zabývat, a to *Resistive switching*.

Resistive switching je již dlouhou dobu (od šedesátých let dvacátého století) známá, avšak méně využívaná vlastnost určitých materiálů. Jde o náhlou a vratnou změnu odporu materiálu způsobenou elektrickým napětím, případně elektrickým proudem. Vývoj této technologie byl však zastíněn úspěchem elektroniky založené na křemíku, která ale začíná narážet na své fyzikální limity. Proto je třeba nalézt nové technologie a koncepty pro elektroniku budoucí. Intenzivní výzkum jevu resistive switching byl započat v posledním desetiletí.

Samotná struktura zařízení vykazujícího vlastnosti resistive switching má charakter kondenzátoru, kde elektrody jsou běžné kovy, a jako dielektrikum jsou použity oxidy přechodných kovů¹. Velmi zajímavými aplikacemi jevu resistive switching jsou nové typy pamětí, takzvané RRAM², a také *memristor*.

Memristor tvoří spolu s rezistorem, kondenzátorem a cívkou čtveřici základních pasivních obvodových prvků. Rezistor, kondenzátor a cívka jsou dlouhou dobu známé a dobře popsané pasivní prvky. Memristor poprvé teoreticky popsal L. Chua v roce 1971 [2]. Předpoklad existence memristoru Chua založil na jednoduché symetrii mezi čtyřmi základními obvodovými proměnnými: proud i , napětí u , náboj q a tok φ . Existenci memristoru se poprvé podařilo dokázat vědecké skupině spadající pod společnost Hewlett–Packard v roce 2008 [3].

Memristor je definován jako nelineární pasivní elektronický prvek se dvěma svorkami. Na memristor můžeme nahlížet jako na laditelný rezistor, jehož odpor je závislý na velikosti elektrického proudu, který prvkem procházel. Memristor si tedy pamatuje svou minulost. Po odpojení napájení si memristor uloží poslední hodnotu odporu, kterou si zachová do opětovného zapojení prvku. Všechny memristory jsou založeny na jevu resistive switching, který se ve voltampérové charakteristice daného prvku projevuje jako hysterezní smyčka v prvním a třetím kvadrantu.

Mezi cíle této diplomové práce patří seznámení se s přístrojem Keithley 4200-SCS, výroba struktur s vlastnostmi resistive switching a jejich následná analýza.

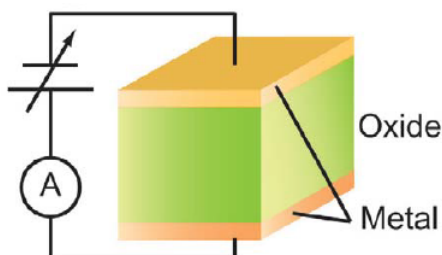
¹TMO's–Transition Metal Oxides

²Resistive Random–Access Memory

1. Teoretická část

1.1. Resistive switching

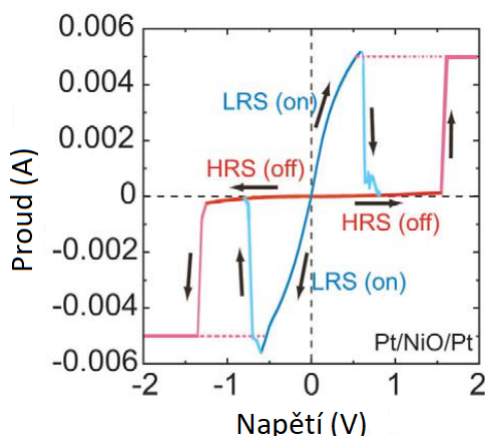
Resistive switching je fyzikální jev, který můžeme popsat jako náhlou a nevola-tilní (napěťově nezávislou) změnu odporu materiálu, která je typicky více než desetinasobná. Změna je způsobena přivedením elektrického napětí, případně proudu. Systém vykazující vlastnosti resistive switching má charakter konden-zátoru se dvěma kontakty. Typicky se jedná o strukturu kov/dielektrikum/kov³ (obrázek 1). V následujícím textu o resistive switching bylo převážně čerpáno z článků [6,7,46].



Obrázek 1 | Schéma typické sendvičové struktury vykazující resistive switching [6]

Jako dielektrikum se využívají binární oxidy přechodných kovů (NiO, TiO₂, Fe₂O₃,...), perovskity (PCMO, YBCO,...), pevné elektrolyty (Ag₂S, GeSe,...), organické materiály a další [7]. Jako materiál elektrod se většinou využívá zlato, platina, hliník a stříbro. Možné jsou i další materiály, avšak ne všechny kombinace struktur kov/dielektrikum/kov vykazují charakteristiky resistive switching. Namísto dielektrika je u některých kombinací možné použít polovodiče.

Resistive switching byl poprvé popsán u několika binárních oxidů. Studie byla provedena v roce 1962 Hickmottem [8]. Od té doby byl jev resistive switching, projevující se jako hysterezní změna ve voltampérové charakteristice při zavedení elektrického pole (obrázek 2), pozorován v mnoha materiálech.

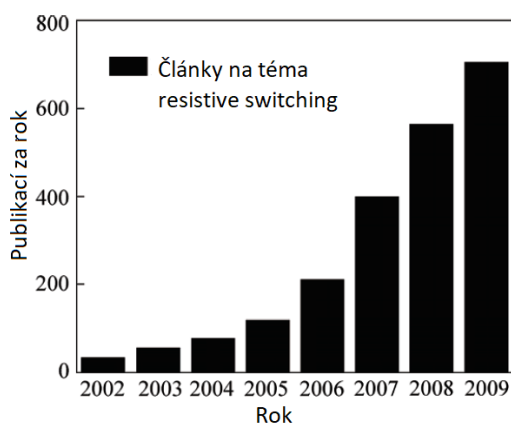


Obrázek 2 | Příklad hysterezní smyčky u vzorku Pt/NiO/Pt [6]

³MIM – Metal/Insulator/Metal

Prvním obdobím, kdy bylo resistive switching zkoumáno jsou sedmdesátá a osmdesátá léta dvacátého století. V tomto období se výzkum soustředil na odhalení fyzikálního mechanismu, který za náhlou změnou odporu stojí. Výsledkem tohoto výzkumu bylo mnoho typů a modelů řídicího mechanismu resistive switching (např. model chyceného náboje [11], model Mottova přechodu [12],...). Jako základní dělení mechanismů resistive switching se v literatuře využívá *model vodivých vláken* [9] a *model bariéry na rozhraní* [10].

K návratu ke zkoumání jevu resistive switching došlo koncem devadesátých let dvacátého a především začátkem jedenadvacátého století. Zájem o téma resistive switching dokazuje rostoucí počet článků publikovaných na toto téma (obrázek 3).



Obrázek 3 | Počet článků publikovaných za rok na téma resistive switching [7]

Dle internetových stránek Web of Science bylo v roce 2016 na toto téma publikováno 1007 článků a v roce 2017 954 článků.

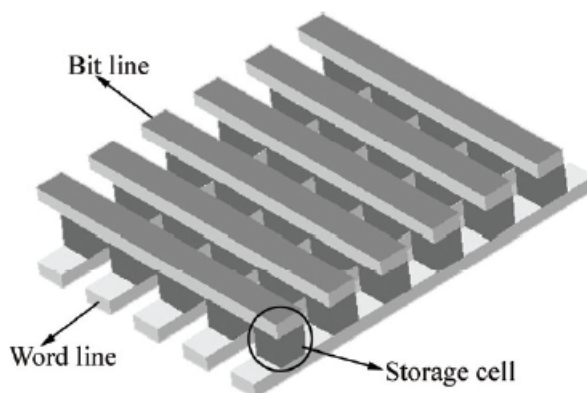
Kromě zkoumání binárních oxidů přechodných kovů se do popředí dostávají také komplexní oxidy přechodných kovů, perovskity. Zásadní průlom ve zkoumání komplexních oxidů přechodných kovů byl zaznamenán skupinami Bednorze a Ignatieva, kteří pozorovali vratnou a opakovatelnou nevolatilní změnu odporu u zařízení se dvěma kontakty. Dielektrickými materiály byly perovskity (Bednorz – SrZrO₃, Ignatiev – PMCO) nanesené pomocí pulzní laserové depozice⁴. Tloušťka dielektrické vrstvy byla několik stovek nanometrů.

Právě nevolatilní změna odporu a jednoduchá struktura komponenty (sendvičová struktura – obrázek 1) vedla k dalšímu zkoumání tohoto jevu, který by mohl být využit k vytvoření nových nevolatilních pamětí⁵. Vzhledem k technickým a fyzikálním limitům, na které začínají konvenční nevolatilní flash paměti narážet, se jeví paměti založené na jevu resistive switching jako velmi zajímavá varianta. Jedná se o takzvané RRAM, které jsou v centru vědeckého zájmu díky velkému potenciálu pro miniaturizaci a výborným výrobním a provozním vlastnostem.

⁴Pulsed Laser Deposition – PLD

⁵Non-Volatile Memory – NVM

Většina RRAM paměťových buněk má výše zmíněnou, kondenzátoru podobnou, strukturu kov/dielektrikum/kov (obrázek 1). Díky jednoduchosti této základní struktury byla navržena zajímavá architektura nazvaná *crossbar memory*. Tato architektura nabízí vysokou hustotu paměťových buněk a jednoduchou propojovací konfiguraci (obrázek 4).



Obrázek 4 | Schéma architektury *crossbar* (každé křížení Bit line a Word line vytváří Storage cell) [7]

Velikost paměťové buňky může být při použití nanovláken a ortogonální soustavy *crossbar* snížena až na úroveň nanometrů. Tato architektura má také potenciál vytvořit vrstvením základního modelu na sebe třírozměrné paměťové úložiště.

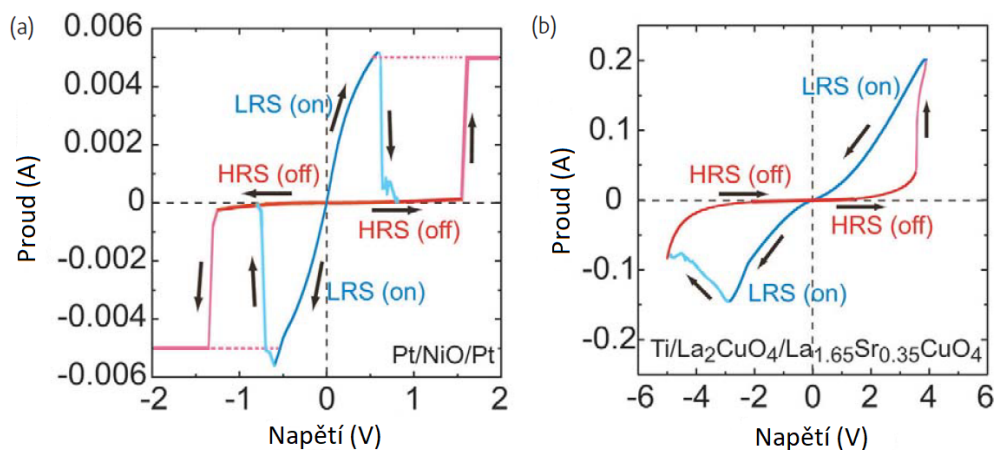
Přestože jsou resistive switching a RRAM v zájmu vědeckých i komerčních institucí, a bylo na tato témata napsáno velké množství článků, princip přepínání je stále zkoumán. Dalším významným vědeckým cílem je snaha namodelovat efekt resistive switching tak, aby pojmul velké množství materiálů a důležitých vlastností pozorovaných při experimentech. Zároveň však musí zůstat model dostatečně obecný, aby se dal aplikovat na velké množství materiálů, ve kterých je jev resistive switching pozorován.

Základní charakteristikou resistive switching a také RRAM jsou dva rozdílné stavy odporu vytvořené struktury kov/dielektrikum/kov, které nám umožňují uložit „0“ nebo „1“. Jedná se o stav s vysokým odporem (HRS⁶) a o stav s nízkým odporem (LRS⁷). Mezi těmito stavy je možné přepínat pomocí vhodných elektrických impulzů. Obecně se pro změnu odporu z HRS do LRS využívá označení „SET“, a pro návrat do vysokoodporového stavu, tedy z LRS do HRS, označení „RESET“. Určitý stav odporu je v kondenzátorové struktuře, paměťové buňce, zachován i po odpojení elektrického napětí, což poukazuje na napěťově nezávislý charakter RRAM. Odporový stav, v němž se zařízení aktuálně nachází, může být změřen pomocí malého napětí⁸, které nynější hodnotu odporu neovlivní. Vzhledem ke vztahu mezi polaritou použitého napětí a procesem SET a RESET můžeme resistive switching rozdělit na dvě základní varianty: *unipolární* a *bipolární*. Rozdíly v průběhu hysterezních křivek jsou zobrazeny na obrázku 5.

⁶High Resistance State

⁷Low Resistance State

⁸napětí výrazně menší, než které sloužilo k inicializaci stavu

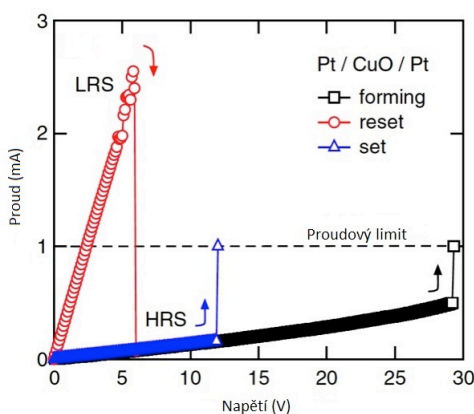


Obrázek 5 | Ukázka průběhu voltampérové charakteristiky pro unipolární (a) a bipolární (b) resistive switching [6]

1.1.1. Klasifikace resistive switching

Unipolární resistive switching

U unipolárního resistive switching nezávisí směr přepnutí (z HRS do LRS, z LRS do HRS) na polaritě použitého napětí. Zařízení se při přiložení velkého napětí přepne z HRS do LRS. Toto napětí je často označováno jako U_{SET} . Pro návrat do HRS je přivedeno na zařízení prahové napětí pro RESET (U_{RESET}), přičemž platí, že U_{SET} je vyšší než U_{RESET} . Při přechodu z HRS do LRS (SET proces) se velice často využívá proudového limitu⁹, aby nedošlo k nevratnému poškození zařízení. U procesu RESET není nutné proudové omezení využívat. Před samotným získáním přepínatelného režimu pomocí U_{SET} a U_{RESET} je potřeba provést úvodní elektroformovací krok. Ten je proveden aplikováním velmi silného elektrického pole, které dielektrickou vrstvu téměř zničí. Jako ochrana před proražením dielektrické vrstvy opět slouží proudový limit. Napětí použité při formovacím procesu $U_{INICIAL}$ je výrazně vyšší než napětí U_{SET} , které je použito pro SET proces (obrázek 6).



Obrázek 6 | Ukázka hysterezní voltampérové charakteristiky spolu s inicializačním krokem u struktury Pt/CuO/Pt [1]

⁹Current Compliance

Zařízení, která vykazují unipolární voltampérovou charakteristiku, mají velmi často symetrickou strukturu kov / dielektrikum / kov. To znamená, že horní i dolní elektroda jsou ze stejného materiálu. Tento typ resistive switching se vyskytuje převážně u struktur založených na binárních oxidech jako Pt/TiO₂/Pt, Pt/ZnO/Pt nebo Pt/Fe₂O₃/Pt.

Přepínací mechanismus unipolárního resistive switching je připisován vzniku vodivých vláken v dielektrickém materiálu, která vzniknou přivedením napěťového impulzu. Takto se zařízení přepne do LRS. Návrat do HRS způsobuje Jouleovo teplo vznikající při průchodu proudem vodivými vlákny, které zapříčiní jejich rozpad a skokové zvýšení odporu. Vzhledem k tomu, že vznik Jouleova tepla je nezávislý na polaritě přivedeného proudu, materiály, v nichž dominuje vznik vodivých vláken, mají unipolární charakter. Závislostí přepínacích charakteristik a stability jevu resistive switching na okolní teplotě se zabývalo několik experimentů [13], které závislost potvrdily. Při vyšších teplotách okolí se stabilita vzniklých vláken snižuje.

Bipolární resistive switching

U bipolárního resistive switching závisí přepnutí stavu odporu na polaritě přiloženého napětí (obrázek 5(b)). Polarita napětí U_{RESET} je opačná než U_{SET} . Po přepnutí do stavu LRS pomocí U_{SET} již struktura nereaguje na elektrické signály stejné polarity jako bylo SET napětí. Stejně chování vykazuje i RESET s příslušným U_{RESET} . To řeší velký problém unipolárního resistive switching, kde se napětí U_{SET} může překrývat s napětím U_{RESET} kvůli jejich stejné polaritě.

Typickými materiály, jenž vykazují bipolární přepínání stavů LRS a HRS, jsou ternární oxidy s perovskitovou strukturou jako například SrTiO₃, případně ještě složitější systémy jako PCMO, BSCCO a další. Zařízení s bipolárním přepínacím mechanismem mívají asymetrickou strukturu kov / dielektrikum / kov, tedy že horní a dolní elektroda je z různých materiálů. Volba materiálů elektrod je velmi důležitá pro správnou funkčnost a stabilitu zařízení. Zařízení s bipolárním typem přepínání stavu odporu často nevyžadují provedení elektroformovacího kroku. I když není elektroformovací krok nutný, běžně se provádí kvůli získání větší reprodukovatelnosti přepínacích kroků. Elektroformovací proces může zvyšovat kvalitu krystalové struktury materiálů, na které je, spolu s výrobním procesem a strukturou zařízení, jev resistive switching silně závislý.

Příčinou vzniku resistive switching, který je zdrojem hysterezního průběhu voltampérové charakteristiky, může být jak tvorba vodivých vláken uvnitř dielektrika, tak vytvoření Schottkyho bariéry na rozhraní elektroda / dielektrikum. Velikost bariéry je úměrná proudu protékajícímu rozhraním, a je závislá na volbě materiálů kovové elektrody a dielektrika. Výška bariéry však může být ovlivněna elektrickými impulzy, což vede k možnosti přepínat mezi dvěma stavy odporu.

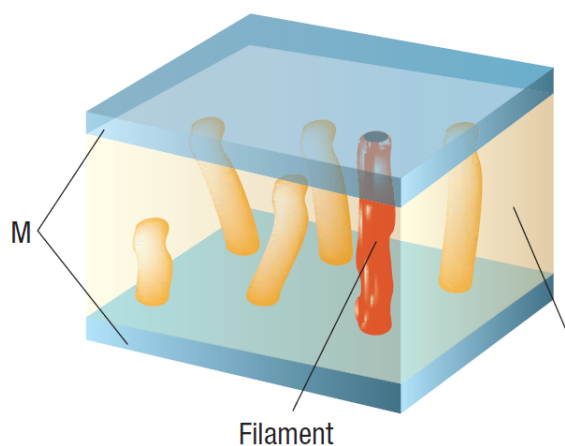
Schottkyho bariéra může být zdrojem resistive switching i unipolárního typu přepínání. Tento proces se však dominantně vyskytuje u bipolárního typu.

1.1.2. Klasifikace mechanismu vzniku resistive switching

Model vodivých vláken

Tento model předpokládá vznik omezených lokálních vodivých cestiček v matici dielektrického materiálu, kterými v LRS stavu protéká proud. Při přepnutí do HRS stavu tyto cestičky zanikají a proud teče celou vrstvou dielektrika s mnohem větším odporem.

Zatímco vodivá vlákna byla prokázána v mnoha systémech, složení vodivých cest je rozlišné u různých složení systémů. Mezi možné původce vzniku vodivých vláken, které způsobují přepnutí do LRS stavu patří: kovové nanomůstky [14], kyslíkové vakance (V_O^{2+}) [15], dislokace v krystalové struktuře [16] nebo cesta tvořená ostrůvky kovu [17]. Velikost vodivých vláken také určuje maximální možnost zmenšování zařízení, případné paměťové buňky. Velikost zařízení by měla nabývat dvojnásobku velikosti vodivého vlákna. Dle článku [16], který se zabýval vznikem resistive switching na jednotlivých dislokacích, může zmenšení v závislosti na velikosti dislokace dosáhnout nanometrové úrovně. Schéma vodivých vláken vytvořených v dielektrické části zařízení je zobrazeno na obrázku 7.



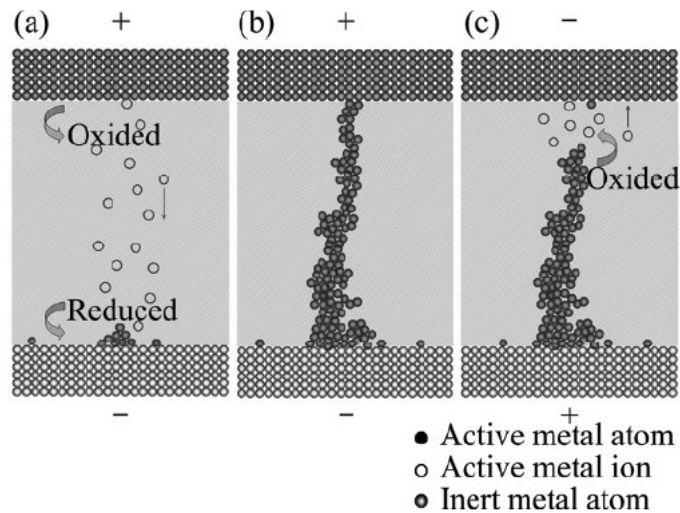
Obrázek 7 | Schéma vodivých vláken ve struktuře kov / dielektrikum / kov [19]

Redoxní reakce způsobené elektrickým polem

Dle složení existují dva druhy vzniku vodivých vláken, jenž jsou způsobeny redoxní reakcí. Jedná se o metalická vlákna (kovové nano–můstky, cesty tvořené kovovými ostrůvky) a vlákna složená z defektů kyslíkových iontů (kyslíkové vakance V_O^{2+}).

Kondenzátorové struktury a RRAM, ve kterých jsou vodivá vlákna vytvořena redoxní reakcí, se nazývají elektrochemicky metalizované buňky (ECM¹⁰ buňky). V literatuře také můžeme narazit na označení *conductive bridging cell* (CB cell). Elektrochemicky metalizované buňky se skládají z tenké vrstvy (≈ 100 nm) pevného elektrolytu. Jedna elektroda je tvořena elektrochemicky aktivním kovem (Ag, Cu, Ni,...) a druhá elektroda elektrochemicky inertním kovem (Pt, Au, W,...). Při přiložení napětí na ECM buňku dochází k redoxní reakci zobrazené na obrázku 8.

¹⁰Electrochemical Metallization



Obrázek 8 | Schéma mechanismu vzniku vodivých vláken při redoxní reakci: a) elektrochemicky aktivní kov se oxiduje za vzniku iontu na anodě, vzniklý iont prochází dielektrikem ke katodě, kde se redukuje; (b) nahromadění atomů elektrochemicky aktivního kovu napříč dielektrikem vytvoří vysoce vodivé vlákno, dochází k přerutí do LRS; (c) Při obrácení polarity napětí dochází k elektrochemickému rozpuštění vodivého vlákna a systém se vrací do HRS [7]

Při přiložení kladného napětí na rozhraní elektrochemicky aktivního kovu a dielektrika dochází k oxidaci tohoto kovu. Tento proces můžeme popsat pomocí rovnice $M \rightarrow M^{z+} + ze^{-}$, kde M^{z+} je kationt elektrochemicky aktivního kovu. Tento kationt je mobilní a může putovat skrze dielektrikum k elektrodě z elektrochemicky inertního kovu, kde se redukuje elektrony z katody, $M^{z+} + ze^{-} \rightarrow M$, zpět na atom elektrochemicky aktivního kovu (obrázek 8(a)). Hromadění těchto atomů na katodě způsobí růst kovového vlákna, které dosáhne až k anodě a vytvoří vysoce vodivé vlákno, jenž přepne systém do LRS stavu (obrázek 8(b)).

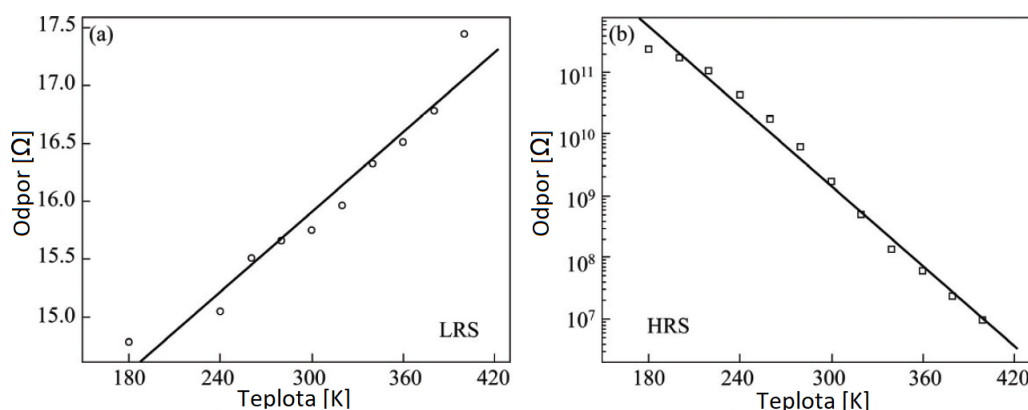
Pokud je na elektrodu z elektrochemicky aktivního kovu přivedeno záporné napětí, dochází k elektrochemickému rozkládání vodivého vlákna, které se ve své nejslabší části přeručí, a dojde k přepnutí systému do HRS stavu (obrázek 8(c)).

Při provádění tohoto postupu můžeme zařízení opakovaně přepínat z HRS stavu do LRS stavu. ECM struktury jsou studovány v sulfidech, selenidech, ale také v různých oxidech. Ve srovnání s dalšími mechanismy vzniku resistive switching je ECM poměrně propracovaná teorie. Rozměry zařízení byly dle článku [18] zmenšeny na průměr 20 nm. Stále však není zcela zřejmý přepínací mechanismus RESET procesu a kinetika formování a zániku vodivých vláken.

Charakterizace vodivých vláken

Pro zpřesnění modelu vodivých vláken proběhlo mnoho studií zkoumajících složení a morfologii vláken vznikajících v dielektrickém materiálu. Přestože nezávislost mezi plochou zařízení a jeho odporem v LRS stavu (R_{LRS}) podporuje, že proud teče vodivými vlákny [20], nemáme mnoho informací o jejich charakteru.

Teplotní závislost stavu s nízkým odporem může být užitečnou cestou pro ozřejnění vnitřního složení vlákna. Na obrázku 9 lze vidět závislost R_{LRS} a R_{HRS} na teplotě ve struktuře Ag/ZnO:Mn/Pt.



Obrázek 9 | Teplotní závislost R_{LRS} (a) a R_{HRS} (b) ve struktuře Ag/ZnO/Pt [7]

Z obrázku 9 je patrné, že odpor LRS stavu se zvyšuje spolu s rostoucí teplotou okolí. To poukazuje na fakt, že dominantním vlivem působícím na tok elektronů je rozptyl na fononech. Toto chování, typické pro kovové vodiče, poukazuje na vznik kovových vodivých vláken, která způsobují přepnutí zařízení do LRS stavu. Na rozdíl od R_{LRS} se odpor v HRS stavu s rostoucí teplotou snižuje. Snižování odporu prokazuje přibližně exponenciální závislost s $1/T^{11}$, jež je typická pro polovodiče. Článek [21] poukazuje, že odpor symetrické struktury Pt/NiO/Pt v HRS stavu vykazuje slabou metalickou vodivost jako LRS stav při teplotě nižší než 180 K. To by mohlo znamenat, že se během procesu RESET vodivá vlákna nerozpadají úplně, a tedy zbytkové kovové defekty přispívají k neobvyklé metalické vodivosti za nízkých teplot. Výzkum teplotní závislosti odporu HRS a LRS stavů poskytuje pádné důkazy vzniku vodivých vláken v dielektrické matici při přechodu zařízení do stavu LRS.

Metalické vlastnosti vodivých vláken podporují tento model pouze nepřímě. Důvěryhodný důkaz vzniku vodivých vláken by bylo jejich přímé pozorování. K detekci vodivých cest, která přináší jasnou vizualizaci vodivého vlákna, se velmi často využívá vodivostní mikroskopie atomárních sil (CAFM¹²). Přestože je CAFM výborný nástroj pro zkoumání utváření vodivých vláken v dielektrické matici, složení a chemický stav vlákna je pomocí této metody velmi těžké popsat. Jako další metody ke zkoumání morfologie a chemického stavu vodivých vláken se nabízí skenovací elektronová mikroskopie (SEM¹³) a fotoemisní elektronová mikroskopie (PEEM¹⁴). Tyto metody jsou však vhodné pouze pro zařízení, u nichž je průměr vodivých vláken relativně velký. Pokud budou mít vodivá vlákna rozměr několika desítek nanometrů či méně, nebudou schopny SEM ani PEEM poskytnout relevantní informace.

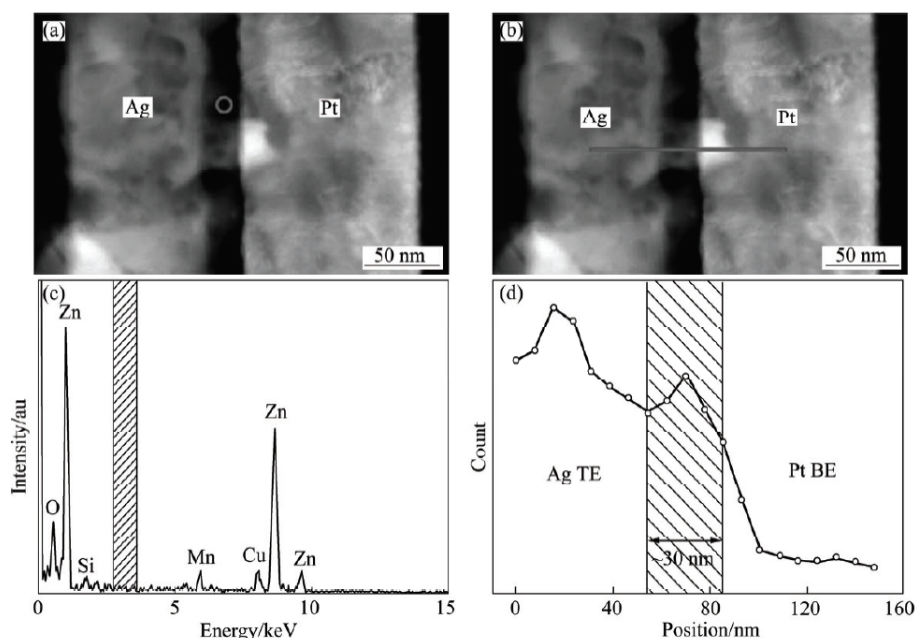
¹¹ T označuje termodynamickou teplotu

¹²Conductive Atomic Force Microscopy

¹³Scanning Electron Microscopy

¹⁴Photoemission Electron Microscopy

Spolehlivou a dostatečně přesnou metodou pro zkoumání změn materiálu na nanoúrovni je transmisní elektronová mikroskopie (TEM¹⁵). Výzkumy, které byly za pomoci TEM a energodisperzní rentgenové spektroskopie (EDX¹⁶) provedeny, dokázaly získat jak vizuální potvrzení, tak chemické složení vodivých vláken (obrázek 10). Obrázek 10(a) byl pořízen mimo vodivé vlákno (oblast ohraničená šedým kolečkem). EDX spektra pořízená z oblasti vodivého vlákna vykazovala vysokou koncentraci Ag.



Obrázek 10 | Ukázka Z-kontrastu a EDX analýzy vodivých vláken ve struktuře Ag/ZnO:Mn/Pt: (a) EDX spektrum z dielektrické vrstvy mimo oblast vodivého vlákna; (b) lineární sken koncentrace Ag podél vodivého vlákna [7]

Díky přímým i nepřímým charakterizacím vodivých vláken, které byly potvrzeny v mnoha výzkumech, je model vodivých vláken vědeckou obcí přijímán. Avšak popis rozdílných různých postupů vzniku a zániku vodivých vláken je stále nejasný.

Vliv Jouleova tepla na resistive switching

Stabilita vodivých vláken je charakteristika, která určuje po jak dlouhou dobu zařízení setrvá v LRS stavu. Proto musí být tato vlastnost podrobena důkladnému prostudování. U unipolárního resistive switching generuje velký procházející proud Jouleovo teplo, jenž způsobí přepnutí systému do HRS stavu, a to přerušením vodivých vláken v RESET procesu. Za účelem snížení spotřeby energie je vhodné mít resetovací proud nízký. Nízký resetovací proud však dokáže zničit pouze malá vodivá vlákna vytvořená při SET procesu. Vytvářením malých vodivých vláken se ale výrazně zkracuje doba, po níž zařízení zůstane v LRS stavu, a tedy po kterou je paměťová buňka schopna uchovat informaci.

¹⁵Transmission Electron Microscopy

¹⁶Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

U bipolárního resistive switching není Jouleovo teplo hlavní řídicí silou RESET procesu, stále ale hraje důležitou roli při urychlování rozpadu vodivých vláken. Jouleovo teplo může vést k porušení vlákna, pokud ním poteče dostatečně velký proud. Jestliže k poškození vodivého vlákna dojde v průběhu SET procesu, přepínací operace proběhne „úspěšně“, ale zařízení nezůstane v LRS stavu. Tento jev můžeme pozorovat jak u unipolárního, tak u bipolárního resistive switching. Navíc i pouhé změření odporového stavu zařízení za vysoké teploty může vést k nestabilitě vodivého vlákna a následnému přetransformování resistive switching do monostabilního stavu, který je nadále nevyužitelný. Také příliš velký proud použitý v SET procesu může způsobit vznik monostabilního stavu.

Pokud prochází vodivým vláknem velký proud, dochází k tvorbě kritického množství Jouleova tepla. Jestliže se toto teplo včas nedisipuje, dojde k prudkému nárůstu teploty uvnitř vlákna, které je nakonec zničeno. Z tohoto důvodu by se na zařízení neměly aplikovat velké proudy, které mohou snižovat parametry zařízení, případně vést k jeho kompletnímu selhání.

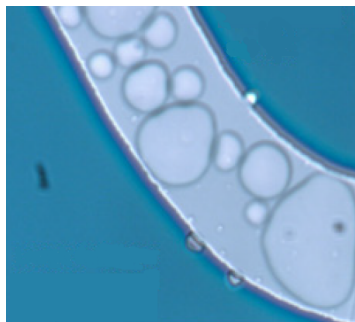
Pro praktické využití RRAM bude klíčové vyhnout se škodlivým termálním efektům. Nároky na snížení produkce Jouleova tepla porostou se zvyšováním hustoty paměťových úložišť, a tedy se zmenšováním paměťových buněk. Jednou z možností, jak snížit vznik tepla, je právě snížení resetovacího proudu, což však může vést ke vzniku monostabilního stavu. I tak se této možnosti redukce vzniku tepla věnuje mnoho výzkumů. Další možností je zlepšení disipace vzniklého tepla, které u rychlých a často opakovaných operací nevyhnutelně vzniká.

Studium vzniku a možností redukce Jouleova tepla je velmi důležité pro budoucí využití RRAM.

Vznik vodivých vláken díky pohybu kyslíkových vakancí

Elektroformovací krok je nezbytný pro mnoho struktur vykazující efekt resistive switching, tedy jak pro binární oxidy, tak pro perovskity. Tento proces vytváří vakance nebo vodivá vlákna ve stechiometrii dielektrické vrstvy, a je tedy nutný pro aktivaci zařízení.

Elektroformování můžeme popsat jako nedestruktivní proražení dielektrické vrstvy, které zařízení přepne do vodivého stavu (LRS). Při zavedení elektrického napětí na kondenzátorovou strukturu dochází k migraci kyslíkových aniontů (O^{2-}) a vakancí (V_O^{2+}) k anodě. Kyslíkové anionty se pak budou buď hromadit na anodě, nebo budou v její blízkosti oxidovány, a vytvoří bubliny plynného kyslíku (obrázek 11).



Obrázek 11 | Snímek vzniku bublin plynného kyslíku pořízený světelným mikroskopem [61]

Po elektroformovacím procesu se V_O^{2+} shromáždí u katody, a tím vznikne asymetrie uvnitř zařízení. Kyslíkové vakance vytvoří vodivá vlákna nebo změni bariéru na rozhraní dielektrikum/kov, které v následujících operacích změni odpor struktury z LRS do HRS a obráceně. Navíc vytvoření V_O^{2+} v dielektrické vrstvě některých oxidů je klíčové pro vznik resistive switching. Kromě elektroformování existují i další metody aktivování zařízení. Jednou z nich je tepelné formování¹⁷, které stejně jako elektroformování zvýší počet kyslíkových vakancí.

Elektroformovací napětí je velmi často mnohem vyšší než napětí aplikovaná pro SET a RESET. To způsobuje problémy u praktických aplikací zařízení, jejichž řídicí obvody musí být mnohem komplexnější. Navíc bubliny plynného kyslíku vzniklého při elektroformování mohou způsobit fyzickou deformaci zařízení nebo dokonce poškození horní elektrody. Proto je velmi důležité snížit velikost elektroformovacího napětí a eliminovat bubliny plynu.

Jednou z možností jak těmto nežádoucím procesům zabránit je ztenčit dielektrickou vrstvu tak, aby bylo zachováno pouze rozhraní a minimalizoval se objem z něhož se plyn uvolňuje. S klesající tloušťkou vrstvy také klesá hodnota elektroformovacího napětí. Další možností je upravit proces depozice vrstvy oxidu, aby se vytvořilo vhodné množství V_O^{2+} bez snížení výkonu zařízení.

Model bariéry na rozhraní

U jevu resistive switching založeného na modelu bariéry na rozhraní je proud protékající tenkou dielektrickou vrstvou určen výškou potenciálové bariéry vzniklé na rozhraní dielektrického materiálu a kovové elektrody. Výška bariéry může být ovlivněna elektrickým impulsem, pomocí něhož můžeme přepínat mezi různými stavy odporu. Tento typ řídicího mechanismu resistive switching byl pozorován jak u komplexních perovskitů, tak u binárních oxidů.

U mnoha kondenzátorových struktur vytvoří rozhraní mezi dielektrikem a elektrodou Schottkyho bariéru. V závislosti na volbě materiálů elektrod pak mohou vznikat dvě Schottkyho bariéry (symetrické struktury, např.: Pt/Fe₂O₃/Pt), nebo jedna Schottkyho bariéra a jeden ohmický kontakt (asymetrické struktury, např.: Ti/TiO₂/Pt). Přivedením záporného napětí na elektrodu, jejíž rozhraní s dielektrikem tvoří Schottkyho bariéru, způsobí přesun kyslíkových vakancí V_O^{2+} k tomuto rozhraní. Zvýšení koncentrace V_O^{2+} u takového rozhraní způsobí snížení potenciálové bariéry, což způsobí přepnutí odporového stavu zařízení z HRS do LRS, a tedy vznik jevu resistive switching.

U struktur založených na perovskitových materiálech se jev resistive switching iniciuje pomocí mechanismu týkajícího se hromadění náboje na rozhraní dielektrikum/elektroda. Distribuce chycených nábojů je pozměněna pomocí aplikace elektrického napětí v jednom či druhém směru v závislosti na polaritě napětí. Změna rozložení chycených nábojů způsobí změnu výšky bariéry na rozhraní, případně změnu pravděpodobnosti tunelovacího jevu skrze potenciálovou bariéru. Mezi další mechanismy ovlivnění výšky potenciálové bariéry vzniklé na rozhraní patří Mottův přechod. Výška potenciálové bariéry na rozhraní je společný faktor, který může být ovlivněn různými způsoby.

¹⁷Thermal-Forming

Vliv materiálu elektrody na přechodový odpor

Pokud se v dielektrické matici nemohou vytvořit vodivá vlákna, která by spojovala elektrody, řídí přepínací charakteristiku zařízení přechodový odpor na rozhraní dielektrikum/kov. Vzhledem ke kondenzátorové struktuře zařízení obsahuje dvě rozhraní dielektrikum/kov. Pro pozorování jevu resistive switching obecně platí nutnost vzniku Schottkyho bariéry alespoň na jednom rozhraní, druhé rozhraní již může být ohmické. Výška potenciálové bariéry je dána strukturou energetických pásů elektrody a dielektrického materiálu, který je odpovědný za změnu odporu celého zařízení.

Pokud je vodivost prostřední vrstvy kondenzátorové struktury způsobena zápornými náboji (vodivost typu n ¹⁸), velikost potenciálové bariéry na rozhraní roste se zvětšující se hodnotou výstupní práce materiálu elektrody. Jestliže v prostřední vrstvě převažuje vodivost typu p ¹⁹, pak se s rostoucí hodnotou výstupní práce materiálu elektrody výška potenciálové bariéry snižuje. Dle článku [6] vykazuje titanová elektroda v kontaktu s materiálem $\text{Pr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (PCMO), v němž dominuje vodivost typu p , usměrňovací charakter, zatímco kontakt mezi titanovou elektrodou a materiálem $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_3$ (STO:Nb), jenž vykazuje vodivost typu n , má ohmický charakter.

Rozhraní vzniklé mezi kovem a dielektrikem má zásadní vliv na voltampérovou charakteristiku zařízení. Pokud je na tenkou vrstvu dielektrika ve formě oxidu nanášena elektroda z elektrochemicky aktivního kovu, dochází k zachytávání a redukci O^{2-} na elektrodě, zatímco V_O^{2+} zůstávají uvnitř vrstvy oxidu. Například titanová elektroda, která je nanášena na vrstvu TiO_2 , může částečně zoxidovat a vytvořit tenkou vrstvu TiO_x ($x < 2$) na rozhraní Ti/TiO_2 . Tato tenká vrstva způsobí zvýšení koncentrace V_O^{2+} ve vrstvě TiO_2 [22]. Navíc různé způsoby vzniku oxidů kovu na rozhraní mohou ovlivnit vlastnosti přepínání daného zařízení. Pro pochopení mechanismu resistive switching u modelu bariéry na rozhraní je důležité znát vliv různých materiálů elektrod na přepínací charakteristiky.

Úprava rozhraní zavedením bariérové vrstvy

Spolu s volbou vhodných materiálů elektrod je další možností, jak snížit výšku potenciálové bariéry na rozhraní, vložení bariérové vrstvy mezi elektrodu a dielektrikum. V článku [10] byla použita velmi tenká vrstva $\text{Sm}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (SCMO), která byla nanášena mezi Ti a $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO). Nanášením vrstvy SCMO se dříve ohmický kontakt změnil na Schottkyho, jenž vykazuje jev resistive switching.

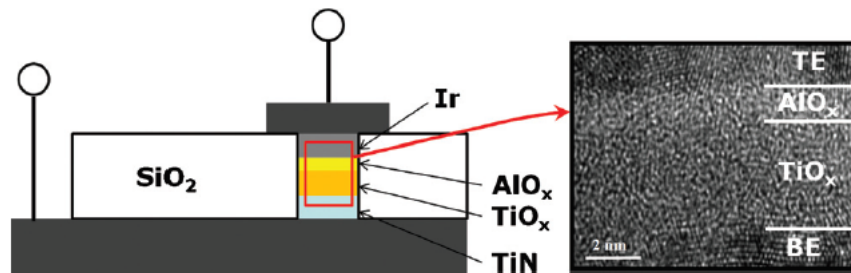
Ke vzniku asymetrie a změně průběhu voltampérové charakteristiky stačí vrstva SCMO o tloušťce pouze jedné jednotkové buňky. Změna chování zařízení způsobená zavedením takto tenké vrstvy potvrzuje, že resistive switching je řízeno Ti/SCMO rozhraním. Při nanášení vrstvy SCMO o tloušťce několika jednotkových buněk dojde k plnému rozvinutí hystereze voltampérové charakteristiky a rozdíl odporu stavů HRS a LRS výrazně naroste. Dalším zvyšováním tloušťky vrstvy SCMO na hodnotu 250 jednotkových buněk již nezískáme žádný výrazný rozdíl v poměru odporů mezi HRS a LRS stavem, ani žádný znatelný rozdíl v prů-

¹⁸analogie polovodičů, vodivost vrstvy zvyšují částice se záporným nábojem

¹⁹analogie polovodičů, vodivost vrstvy zvyšují částice s kladným nábojem

běhu voltampérových charakteristik porovnávaných s průběhy u vrstvy SCMO o tloušťce několika jednotkových buněk. Toto pozorování potvrzuje, že oblast aktivní v přepínacím mechanismu má tloušťku pouze několik jednotkových buněk.

Stejné výzkumy probíhají také na binárních oxidech. Ve článku [23] byla použita bariérová vrstva AlO_x vložená na rozhraní Ir/ TiO_x (obrázek 12). Resistive switching bylo řízeno změnou tunelovací bariéry v AlO_x . Přivedením pozitivního (negativního) napětí dojde k pohybu O^{2-} k (od) vrstvě AlO_x , což způsobí zvýšení (snížení) tunelovací bariéry AlO_x .



Obrázek 12 | Schéma vyrobeného zařízení (vlevo) a TEM snímek vytvořené struktury (tloušťka vrstvy TiO_x je odhadována na 4 nm a tloušťka AlO_x na 1,2 nm) [23]

Zařízení, jehož bariérová vrstva AlO_x má tloušťku přibližně 1 nm, vykazuje spolehlivou přepínací charakteristiku. Toto pozorování prokazuje, že resistive switching je řízeno na rozhraní, což dále podporuje závislost mezi velikostí zařízení a jak R_{LRS} , tak R_{HRS} .

Tyto studie naznačují, že jev resistive switching vzniká na rozhraní, a může být ovlivňován modifikacemi bariéry na rozhraní.

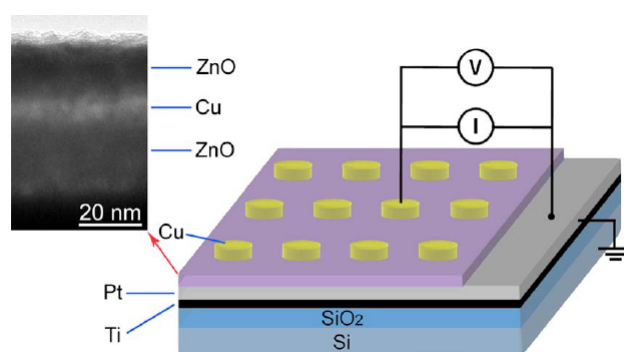
Vzájemný vztah a transformace mezi různými přepínacími mechanismy

Přestože mnoho výzkumů potvrdilo závislost R_{LRS} na ploše zařízení [20,23], nelze jednoznačně prohlásit, že proud teče skrze dielektrickou vrstvu v LRS stavu homogenně. Ve článku [24], kde jako dielektrickou vrstvu využili SrTiO_3 dopovaný Nb, měl v mikroskopickém měřítku procházející proud rovnoměrné rozdělení, ale v nanoskopickém měřítku se intenzita protékajícího proudu měřená pomocí CAFM v každém bodě liší. Navíc závislost mezi plochou zařízení a R_{LRS} byla prokázána i u elektrochemicky metalizovaných buněk (ECM cells), u kterých je dominantní model vodivých vláken, jenž je na ploše zařízení téměř nezávislý. Ve studii [14] bylo pozorováno snížení R_{LRS} s rostoucí plochou zařízení o složení Ag/ ZnO:Mn /Pt, které vykazuje tvorbu vodivých vláken uvnitř ZnO vrstvy. U systémů řízených bariérou na rozhraní, jejíž snížení je způsobeno migrací V_O^{2+} , které se v určitých místech mohou hromadit více a způsobit tak větší pokles potenciálové bariéry než na místech jiných, se výška bariéry na rozhraní stane prostorově nehomogenní.

Dokonce i u systémů, jejichž řídicím mechanismem je vznik vodivých vláken, můžeme u stejného zařízení nalézt vodivá vlákna složená jak z kovových atomů, tak z V_O^{2+} . Dle článku [25] je charakter resistive switching, zkoumaný pomocí CAFM, v TiO_2 vrstvě s horní Cu elektrodou rozdílný, než bez horní Cu elektrody.

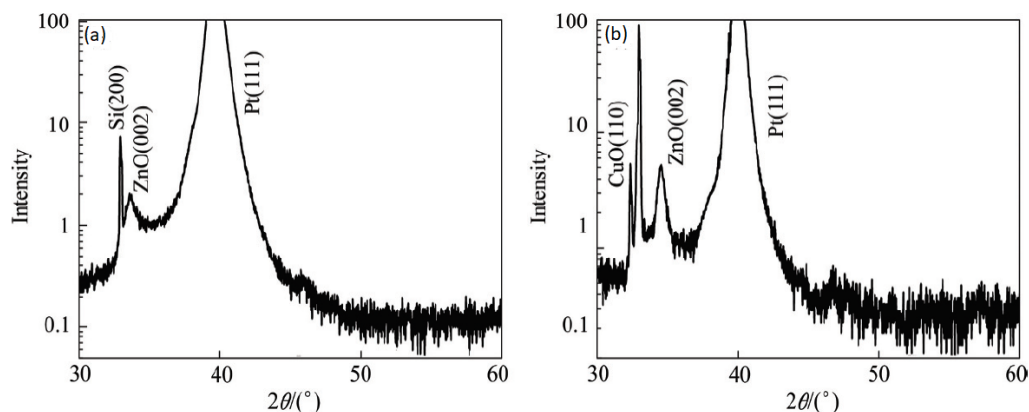
Čistá vrstva TiO_2 vykazuje slabý resistive switching, zatímco u vrstvy TiO_2 , ze které byla Cu elektroda po elektroformovacím kroku odstraněna, byl při přepnutí stavu pozorován mnohem vyšší poměr R_{HRS} ku R_{LRS} . Tento výsledek potvrzuje pronikání Cu do TiO_2 vrstvy, což vede k závěru, že do vzniku resistive switching vstupují dva různé mechanismy (vznik vodivých vláken a migrace V_O^{2+}). Podobné závěry, podporující zapojení obou mechanismů vzniku jevu resistive switching v různých systémech, potvrzuje více studií [26,27].

Kvůli různým typům a kvalitám materiálů se řídicí mechanismus resistive switching liší od jedné struktury ke druhé. Jednotlivé druhy přepínacích mechanismů si vzájemně neodporují. Ke změně přepínacího mechanismu může dojít změnou složení nebo chemického stavu látky, ale také volbou jiného materiálu elektrody. Jedním ze způsobů, jak přeměnit přepínací mechanismus, může být rychlé žíhání (RTA²⁰). Tuto metodu popisuje článek [28], který zkoumal změnu přepínacího mechanismu na dielektriku tvořeném trojvrstvou ZnO/Cu/ZnO (obrázek 13).



Obrázek 13 | Schéma zařízení zkoumaného ve studii [28] spolu se snímkem dielektrické trojvrstvy ZnO/Cu/ZnO pořízené pomocí TEM [28]

Struktura, jež před žíháním vykazovala přepínací mechanismus založený na modelu chycených nosičů náboje, se po žíhání transformovala na systém řízený vznikem a zánikem vodivých vláken. Důvodem změny přepínacího mechanismu je rozdílný chemický stav Cu uvnitř ZnO vrstvy před a po žíhání (obrázek 14).



Obrázek 14 | Výsledek XRD analýzy vrstvy ZnO/Cu/ZnO: (a) před, (b) po žíhání [7]

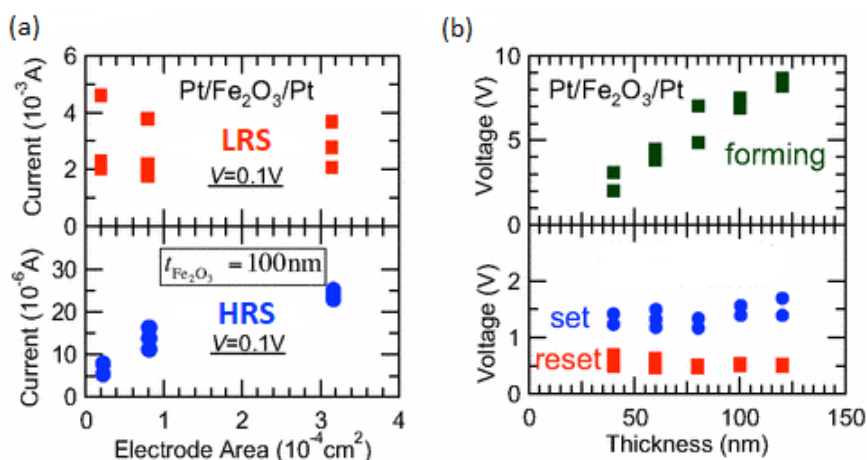
²⁰Rapid Thermal Annealing

Cu vrstva, která před žíháním rozdělovala ZnO matici na dvě části, v důsledku žíhání zoxidovala a vytvořila sekundární fázi CuO. Je zřejmé, že atomy Cu během žíhání difundují do ZnO vrstvy, v níž dojde k jejich oxidaci.

Tenká Cu vrstva v matici ZnO fungovala před žíháním jako past na elektrony, protože výstupní práce Cu (4,65 eV) je vyšší než elektronová afinita ZnO (4,35 eV). Přivedením externího napětí je možné ovlivnit zachytávání a uvolňování elektronů, a tím přepínat odporové stavy. Po žíhání vznikl v matici ZnO nadbytek kationtů Cu, což vedlo ke vzniku vláknové vodivosti. Toto pozorování potvrzuje možnost přítomnosti více přepínacích mechanismů v jednom systému. Který mechanismus vzniku resistive switching se uplatní, závisí na mikrostruktuře a architektuře zařízení. Výběr nejvhodnějšího mechanismu pro potřeby RRAM, jak z hlediska stability, tak potenciálu pro zmenšování bude vyžadovat další studie.

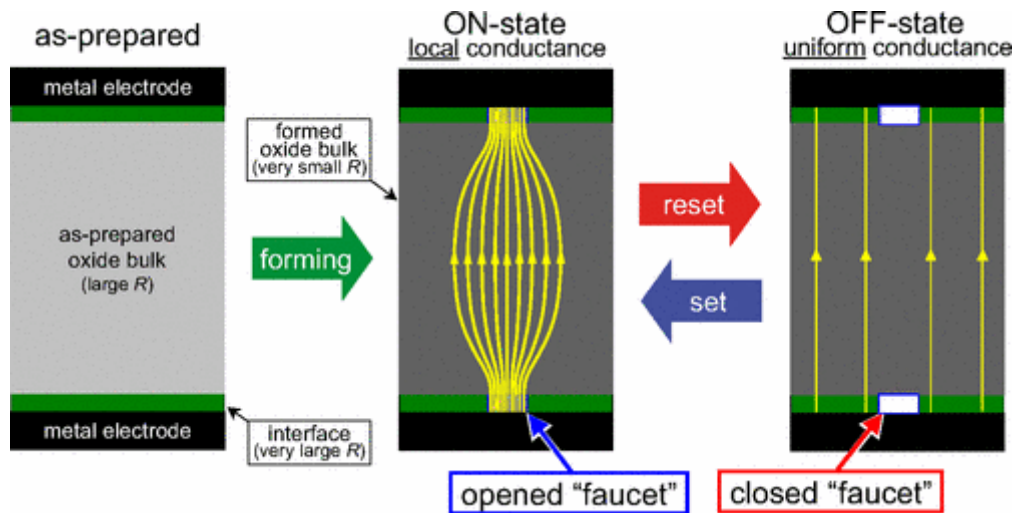
Faucet model

Tento model vznikl při zkoumání závislosti proudu potřebného pro přepnutí stavu zařízení na ploše elektrody při konstantní tloušťce dielektrika. Některé struktury vykazují v HRS stavu téměř lineární závislost mezi plochou elektrody a potřebným proudem (obrázek 15(a) dole). Tato závislost indikuje, že proud u zařízení v HRS stavu protéká celou plochou elektrody homogenně, zatímco v LRS stavu (obrázek 15(a) nahoře) žádná závislost mezi potřebným proudem a plochou elektrody není pozorována, což poukazuje na nehomogenní rozložení proudu. Přechod z HRS do LRS stavu je tedy možno popsat jako změnu homogenní vodivosti na nehomogenní.



Obrázek 15 (a) Závislost mezi plochou elektrody a proudem potřebným pro přepnutí stavu; (b) závislost mezi tloušťkou dielektrické vrstvy a napětím potřebným pro elektroformování (nahore) a SET/RESET proces (dole) [30]

Vztah mezi plochou elektrody a velikostí přepínacího proudu je ještě doplněn o nezávislost velikosti přepínacího napětí na tloušťce dielektrické vrstvy (obrázek 15(b) dole), zatímco pro elektroformovací krok je tloušťka dielektrika zásadní a napětí potřebné pro elektroformování roste s tloušťkou dielektrika lineárně (obrázek 15(b) nahore). Lze tedy předpokládat, že po dokončení elektroformování se velká část dielektrického materiálu na resistive switching efektivně nepodílí, a za přepínáním odporových stavů stojí děje na rozhraní kov/dielektrikum.



Obrázek 16 | Schématické znázornění formovacího, SET a RESET procesu u faucet modelu [30]

Model předpokládá vznik „elektrických kohoutků“²¹, jenž se vytvoří na rozhraní kov/dielektrikum (obrázek 16). Dielektrikum se tedy při elektroformování stane vodivým [29] (pomocí domén, vakancí, vodivých vláken,...), ale celkový protékající proud je kontrolován „kohoutky“ na rozhraní. „Kohoutek“ může tvořit konec vodivého vlákna, nebo vodivé zrno, které proniklo do bariéry na rozhraní. Plocha „kohoutku“ musí být mnohem menší než plocha celé elektrody, a odpor v LRS stavu, kdy proud teče skrze otevřený „kohoutek“, je tedy téměř nezávislý na ploše elektrody. Vzniklé „kohoutky“ mohou mít různé velikosti, což může způsobit různě velké hodnoty přepínacího proudu. Pro přepnutí do LRS stavu stačí, aby „kohoutek“ vznikl na jednom rozhraní.

1.1.3. Vícehodnotové resistive switching

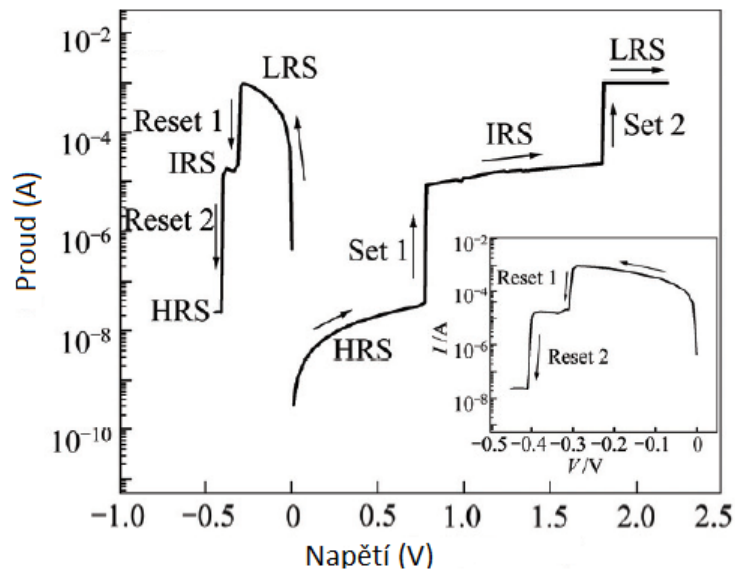
Zvyšování paměťové hustoty je velmi důležitý úkol ve vývoji paměťových technologií. Spolu se zmenšováním elementární paměťové buňky je dalším efektivním způsobem, jak zvýšit paměťovou hustotu, *vícehodnotové ukládání dat*. Po úspěšném využití vícehodnotového ukládání dat v konvenčních flash pamětech, jejichž úložná kapacita tím byla výrazně navýšena, je nasnadě značné úsilí vložené do využití stejného principu v RRAM pro aplikaci v nevolatilních pamětech příští generace.

Vícehodnotové ukládání dat znamená, že zařízení je schopno opakovaně dosáhnout více jak dvou stavů odporu. Na obrázku 17 je možno vidět typickou voltampérovou charakteristiku víceúrovňového resistive switching ve struktuře Cu/TaO_x/Pt se třemi odporovými stavy: HRS, LRS, a stav se středním odporem (IRS²²) [31]. Přivedením kladného napětí o různé velikosti lze zařízení přepínat z HRS do IRS, případně LRS stavu. Stejně tak přivedením záporného napětí různé velikosti je možné zařízení přepínat z LRS do HRS, nebo IRS stavu.

Statistické rozložení tří stavů odporu (obrázek 18) ukazuje, že sousedící stavy odporu jsou dvacetinásobně odlišné, což je dostatečné pro praktické využití.

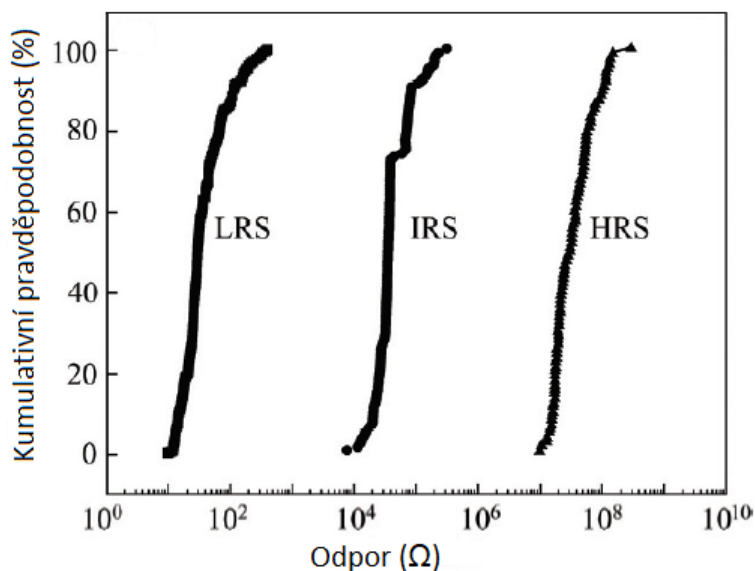
²¹ „Electric Faucets“

²² Intermediate Resistance State



Obrázek 17 | Voltampérová charakteristika víceúrovňového resistive switching ve struktuře Cu/TaO_x/Pt [7]

Navíc je potvrzeno, že každý z odporových stavů zůstane uložen více jak 2000 s, čímž se potvrzuje nevolatilní charakter. Studie teplotní závislosti na odporu vykazují ohmickou vodivost u LRS stavu a polovodičovou vodivost u IRS a HRS stavu. Přepnutí z HRS do IRS stavu je způsobeno transformací fází mezi Ta₂O₅ a TaO₂ na rozhraní, zatímco přechod do LRS stavu je zapříčiněno vznikem Cu vodivých vláken skrze Cu/TaO_x/Pt strukturu. Podobné chování bylo popsáno u více struktur, například: Ti/ZnO₂/n⁺-Si [32], Cu/HfO₂:Cu/Pt [33], a další.



Obrázek 18 | Statistické rozložení odporu v HRS, IRS a LRS stavu [7]

Na vzniku vodivosti se mohou podílet různé mechanismy, a to jak u LRS tak u IRS. Vzhledem k litografickým limitům bude další zmenšování základní paměťové buňky stále náročnější. Proto je technologie víceúrovňových pamětí praktickou cestou pro zvýšení paměťové hustoty RRAM zařízení.

1.1.4. Resistive switching v organických materiálech

Přechod elektronických a optických funkcí, které dříve probíhaly výhradně na anorganických materiálech, k organickým materiálům je velká výzva a zajímavá cesta pro chemiky a materiálové inženýry. RRAM založené na organických materiálech jsou v posledních letech v centru zájmu vědců pro jejich nízkou cenu, velkou flexibilitu struktur a jednoduchou výrobu [34].

V roce 1968 GREGOR [35, 36] pozoroval jev resistive switching na sendvičové struktuře Pb/polydivinylbenzen/Pb, jenž byla jednou z prvních zmínek o organických RRAM. Od té doby byl jev resistive switching pozorován u velkého množství polymerů a malých organických molekul se sendvičovou strukturou kov/organická vrstva/kov (např.: Al/polyvinylkarbazol (PVK)/Al [37], Al/pentacen/Al [38] a další). V posledních letech bylo syntetizováno několik nových organických materiálů vykazujících ve struktuře ITO²³/organická vrstva/Al elektrickou bistabilitu.

Výzkum resistive switching v organických materiálech se v posledních letech zaměřil na kombinaci organických vrstev s funkčními komponentami. Výsledky těchto pokusů přináší pozorování zajímavých jevů, jako je například změna chování zařízení v závislosti na obsahu uhlíkových nanovláken v PVK [39], nebo organické RRAM zařízení složené z nanočástic Ag v polymetylmetakrylátové matici vykazující proudovou bistabilitu [40].

Přestože je jev resistive switching v organických materiálech znám již 50 let, relevantní přepínací mechanismus je stále tématem vědeckých debat [41]. Mezi pravděpodobné a vědeckou obcí široce přijímané mechanismy přepínání odporových stavů organických RRAM struktur patří prostorově omezené vedení proudu (SCLC conduction²⁴), a vznik lokalizovaných vodivých vláken [40, 42, 43]. V LRS stavu byla lokalizovaná vodivá vlákna pozorována ve strukturách [34, 42] pomocí CAFM, ale podstata vodivých vláken nebyla přesně určena.

Jako nejjednodušší vznik vodivého vlákna, který známe z anorganických RRAM struktur, je vytvoření kovového mostu mezi elektrodami [41, 43]. U některých struktur (např.: ITO/poly-3,4-etylendioxythiofen:polystyrensulfonyl/Al) byl pozorován vznik vodivých vláken pomocí lokálního uspořádání organické vrstvy [34]. Zásadní vliv na přepínání mezi HRS a LRS stavem také může mít počet vytvořených elektronů a děr na rozhraní elektroda/organický materiál, a přenos náboje skrze organickou vrstvu [39, 41].

COLLE et al. [44] však ve své studii poukázal na fakt, že pro vznik resistive switching je mnohem důležitější tenká vrstva oxidu hliníku, vniklá na rozhraní Al elektroda/organická vrstva, než organická vrstva samotná, a tím popřel předchozí pozorování. Plné porozumění relevantnímu mechanismu resistive switching v organických materiálech je stále otevřené. Kromě ozřejmění přepínacího mechanismu musí RRAM založené na organických materiálech splnit několik parametrů pro praktické aplikace. Mezi ně patří čas čtení a zápisu, doba uchování stavu, opakovatelnost a spotřeba energie. Ve všech výše zmíněných parametrech zatím anorganické materiály předčí ty organické. RRAM zařízení založené na organických materiálech stále čeká dlouhá cesta k praktickým aplikacím.

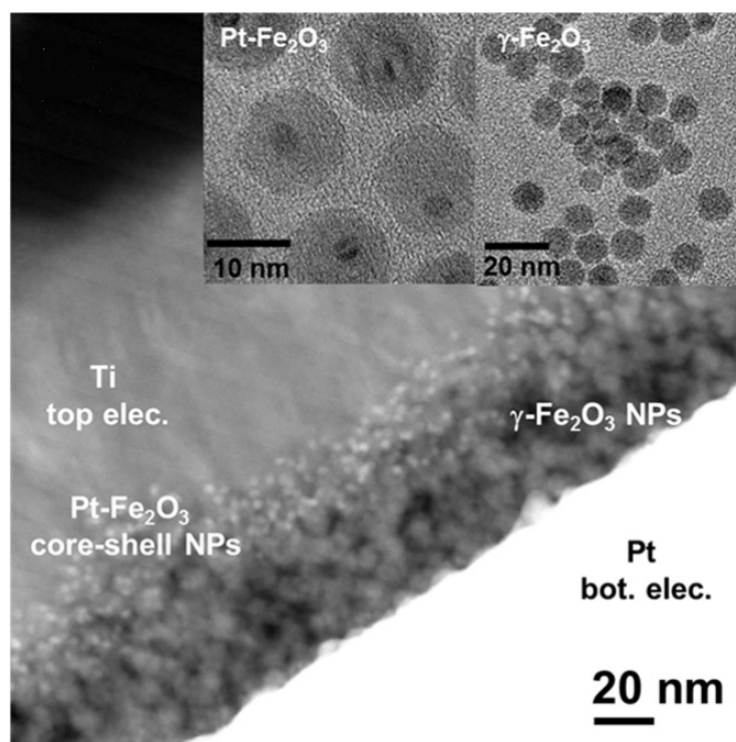
²³Indium Tin Oxide – ternární sloučenina india, cínu a kyslíku

²⁴Space Charge Limited Current conduction

1.1.5. Resistive switching u vrstev tvořených nanočásticemi

Spolu s dielektrickými vrstvami tvořenými souvislou vrstvou kovových oxidů je jev resistive switching zkoumaný také u vrstev tvořených shluky nanočástic, případně nanovláknů. Přepínací mechanismus jevu resistive switching je založen na změnách dielektrické vrstvy na úrovni nanometrů. Také neustálá snaha o miniaturizaci součástek vyžaduje použití přepínacích prvků s nanometrovými rozměry.

K výrobě nanočástic a nanovláken se nejčastěji používá chemická syntéza v roztocích, která umožňuje přípravu flexibilních zařízení pomocí nanášení roztoku nanočástic na ohebný substrát. Další výhodou využití syntetických nanomateriálů je možnost ovlivňovat jejich vnitřní strukturu vytvořením struktury jádro – obal²⁵, pomocí dopování na nanoúrovni. Typickou strukturou zařízení založených na nanočásticích je spodní elektroda/vrstva nanočástic/vrstva core-shell nanočástic/horní elektroda (obrázek 19).



Obrázek 19 | Snímek typické struktury založené na nanočásticích pořízený pomocí TEM [56]

O jevu resistive switching ve vrstvách tvořených nanočásticemi bylo publikováno mnoho článků. Mezi často citované články patří [52] zabývající se bipolárním přepínáním Co_3O_4 nanovláken. Dále článek [53] studující bipolární přepínání krystalických ZnO nanovláken, u nichž se projevuje tvorba kovových ostrůvků, tvořících vodivou vrstvu. Ve článku [54] bylo pozorováno bipolární přepínání v nanočásticích magnetitu (Fe_3O_4) řízené migrací iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} . Článek [55] popisuje resistive switching ve struktuře tvořené nanočásticemi maghemitu na polyethersulfonovém substrátu ($\text{Al}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanočástice/ Al/PES ²⁶). Informace čerpány z článku [56].

²⁵Core-Shell

²⁶Polyethersulfan

1.1.6. Resistive switching v dielektriku FeO_x

Pro experimentální část [kap. 2] byla vybrána struktura založená na dielektrických materiálech se strukturou FeO_x . Různé oxidy železa jsou využívány ve velkém množství experimentů, a to jak ve formě kompaktní vrstvy [30], tak ve formě nanočástic [56]. Mezi nejpoužívanější materiály patří magnetit (Fe_3O_4), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Zařazení FeO_x dielektrik mezi materiály mající unipolární, nebo bipolární charakter, je velmi složité. V posledních letech převládají články prokazující bipolární charakter (např. [57–59] a další). Vyskytují se však i články potvrzující unipolární přepínací charakteristiky [30, 60], a výjimkou nejsou ani články, ve kterých byly pozorovány oba typy přepínání [56].

Nemožnost zařadit FeO_x dielektrika do jedné skupiny přepínacího mechanismu pouze potvrzuje neuniformitu vyráběných struktur a nutnost dalšího výzkumu.

1.1.7. Výzvy a výhled do budoucnosti

Díky intenzivnímu výzkumu, který v posledních dekáдах proběhl, se pochopení jevu resistive switching a jeho využití v RRAM posunulo výrazně dopředu (obrázek 20). Na druhou stranu je nutné připustit, že před komercializací RRAM stojí ještě několik závažných problémů. Tím prvním je důkladné pochopení přepínacího mechanismu resistive switching, o nějž vědci již dlouhou dobu usilují, jenž může sloužit jako vodítko pro inženýry při optimalizaci struktury a výkonu RRAM zařízení.

V mnoha publikacích jsou pro stejné sendvičové struktury navrhovány různými výzkumnými týmy rozdílné přepínací mechanismy. Tento jev je velmi pravděpodobně způsoben rozdíly ve výrobním procesu jednotlivých zařízení, které mohly vést ke změně přepínacího mechanismu, případně ztížit vědcům identifikaci dominantního mechanismu přepínání. Proto je potřeba pracovat systematictěji, aby bylo možné důkladně porozumět přepínacímu mechanismu.

Další výzvou je spojení vlastností různých RRAM struktur do jedné paměťové buňky, která by splňovala požadavky pro praktické využití. Vyřešení tohoto problému vyžaduje vyvinutí efektivních metod pro zlepšení jednotlivých vlastností sendvičových struktur. Velký důraz bude také kladen na vývoj zařízení založených na organických materiálech, která budou hrát důležitou roli v budoucí ohebné elektronice.

Třetím problémem pro praktické využití resistive switching, potažmo RRAM, který je nutno eliminovat, je velká odlišnost přepínacích parametrů jak jedné paměťové buňky při úspěšném přepínacím cyklu, tak více různých buněk na jednom čipu. Zatímco odlišnost přepínacích parametrů jedné buňky je připisována stochastické podstatě vzniku vodivých vláken a dalších přepínacích mechanismů, tak odlišnost různých buněk na jednom čipu je způsobena strukturální neuniformitou zavedenou během výrobního procesu, který musí být vyřešen jeho zdokonalením.

Poslední výzvou je vyvinutí výrobního procesu 3D paměťových polí s giga – terabitovou kapacitou. Třebaže společnosti Sandisk a Toshiba nedávno prezentovaly testovací paměťový RRAM čip s kapacitou 32 Gb vyrobený pomocí 24 nm technologie [45], který představuje výrazné zvýšení kapacity, pro komerční využití bude nutné vytvořit lépe optimalizované čipy s vyšší kapacitou.

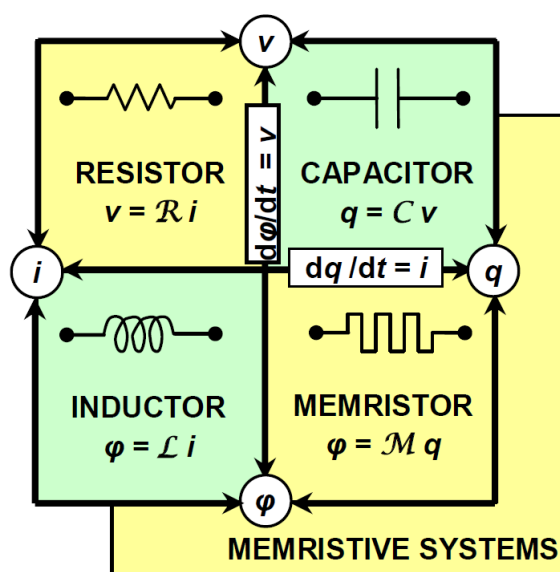
Výzkum resistive switchnig a RRAM je, vzhledem k velkému množství nedáv-
ných objevů a možností využití, velmi zajímavým.

Paměťové médium	Přepínací režim	Poměr R_{HRS}/R_{LRS}	Rychlost zápis; vymazání	Opakovatelnost (cyklů)
<i>Binární oxidy</i>				
MgO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁵	-	>4 × 10 ²
AlO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁶	<10 ns; <10 ns	>10 ⁴
SiO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁷	<100 ps; <100 ps	>10 ⁸
TiO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁵	<5 ns; <5 ns	>2 × 10 ⁶
CrO _x	Bipolar	>10 ²	<4 μs; <5 μs	>6 × 10 ⁴
MnO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁴	<100 ns; <200 ns	>10 ⁵
FeO _x	Bipolar	>10 ²	<10 ns; <10 ns	>6 × 10 ⁴
CoO _x	Unipolar, bipolar	>5 × 10 ³	<20 ns; <20 ns	>10 ³
NiO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁶	<10 ns; <20 ns	>10 ⁶
CuO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁵	<50 ns; <50 ns	>1.2 × 10 ⁴
ZnO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁷	<5 ns; <5 ns	>10 ⁶
GaO _x	Bipolar	>10 ²	<400 ns; <600 ns	>10 ⁴
GeO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁹	<20 ns; <20 ns	>10 ⁶
ZrO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁶	<10 ns; <10 ns	>10 ⁴
NbO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁸	<100 ns; <100 ns	>10 ⁷
MoO _x	Unipolar, bipolar	>10	<1 μs; <1 μs	>10 ⁶
HfO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁵	<300 ps; <300 ps	>10 ¹⁰
TaO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁹	<105 ps; <120 ps	>10 ¹²
WO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁴	<300 ns; <50 ns	>10 ⁸
CeO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁵	<1 μs; <200 ns	>10 ⁴
GdO _x	Unipolar, bipolar	>5 × 10 ⁵	<1 ns; <1 ns	>10 ⁷
YbO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁵	-	>10 ⁵
LuO _x	Unipolar, bipolar	>10 ⁴	<10 ns; <30 ns	>8 × 10 ²
<i>Terární oxidy a perovskity</i>				
LaAlO ₃	Bipolar	>10 ⁴	-	>10 ²
SrTiO ₃	Bipolar	>10 ⁵	<5 ns; <5 ns	>10 ⁶
BaTiO ₃	Unipolar, bipolar	>10 ⁴	<10 ns; <70 ns	>10 ⁵
LC(or S)MO	Bipolar	>10 ³	<25 ns; <25 ns	>10 ³
PCMO	Bipolar	>10 ³	<8 ns; <8 ns	>10 ¹⁰
BiFeO ₃	Unipolar, bipolar	>10 ⁵	<50 ns; <100 μs	>10 ³
<i>Chalkogenidy</i>				
Cu ₂ S	Bipolar	>10 ⁶	<100 μs; <100 μs	>10 ⁵
GeS _x	Bipolar	>10 ⁵	<50 ns; <50 ns	>7.5 × 10 ⁶
Ag ₂ S	Bipolar	>10 ⁶	<200 ns; <200 ns	-
Ge _x Se _y	Bipolar	>10 ⁶	<100 ns; <100 ns	>3.2 × 10 ¹⁰
<i>Nitridy</i>				
AlN	Unipolar, bipolar	>10 ³	<10 ns; <10 ns	>10 ⁸
SiN	Unipolar, bipolar	>10 ⁷	<100 ns; <100 ns	>10 ⁹
<i>Další</i>				
a-C	Unipolar, bipolar	>3 × 10 ²	<50 ns; <10 ns	>10 ³
a-Si	Bipolar	>10 ⁷	<5 ns; <10 ns	>10 ⁸
AgI	Bipolar	>10 ⁶	<50 ns; <150 ns	>4 × 10 ⁵

Obrázek 20 | Tabulka běžných dielektrických materiálů vykazujících resistive switching používaných jako paměťová média v RRAM; symbol „-“ značí, že data nejsou známa [46]

1.2. Memristor

Memristor lze spolu s kondenzátorem (C), rezistorem (R) a cívkou (L) nazvat základními pasivními prvky elektrických obvodů. V porovnání s ostatními je memristor (M) poměrně nový koncept, který v roce 1971 teoreticky popsal Leon Chua [2]. Předpoklad existence memristoru je založen na chybějícím vztahu mezi čtyřmi základními obvodovými proměnnými (elektrický proud i , elektrické napětí v , elektrický náboj q a magnetický tok φ). Zatímco Faradayovy zákony spojují tři základní pasivní obvodové prvky (R, L, C) pomocí pěti přímých vztahů, tak vztah spojující magnetický tok a elektrický náboj chybí. Chybějící vztah může být získán pomocí čtvrtého základního pasivního obvodového prvku, memristoru, díky kterému lze odvodit šest vztahů spojujících čtyři fundamentální obvodové prvky (obrázek 21).



Obrázek 21 | Čtyři základní pasivní obvodové prvky spolu s jejich vzájemnými vztahy [4]

Leon Chua ve své práci [2] popisuje memristor jako dvojpólové zařízení charakterizované nelineárním vztahem mezi magnetickým tokem a elektrickým nábojem, jehož odpor se mění v závislosti na množství náboje, který zařízením procházel. Tento vztah matematicky popisuje jako:

$$d\varphi = M dq, \quad (1)$$

kde M je memristance. Pokud si q a φ vyjádříme jako časové integrály (2) a (3),

$$q(t) = \int_{-\infty}^t i(\tau) d\tau \quad (2)$$

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^t v(\tau) d\tau \quad (3)$$

můžeme pak rovnici (1) přepsat do tvaru:

$$M = \frac{d\varphi/dt}{dq/dt} = \frac{V}{I}. \quad (4)$$

Vzhledem ke tvaru rovnice (4) je zřejmé, že M má stejně jako odpor jednotku ohm (Ω). Přestože v době postulování těchto hypotéz neexistoval žádný experimentální důkaz memristoru, Chua pro podporu své hypotézy vytvořil pomocí operačních zesilovačů a nelineárních odporů zařízení schopné simulovat funkci memristoru [2]. Toto zařízení však bylo objemné a vyžadovalo napájení. Zobecněnou definici memristivních systémů vyvinutou z memristoru publikovali Chua a Kang v roce 1976 [47]. Zobecnění objasňuje silnou závislost memristivních systémů na stavové proměnné. Memristivní systém pak můžeme matematicky definovat jako [47]:

$$v = R(w)i, \quad (5)$$

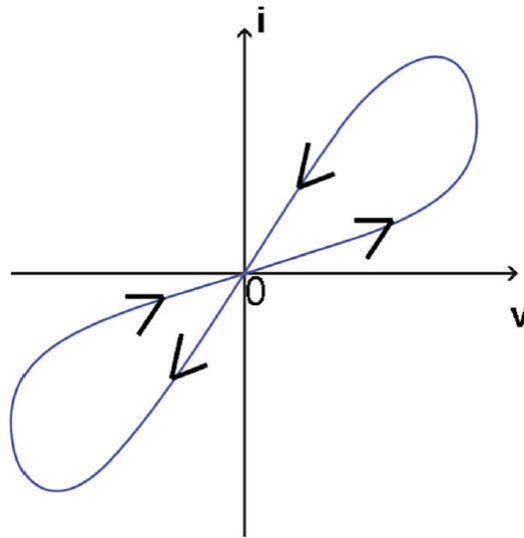
$$\frac{dw}{dt} = f(w, t), \quad (6)$$

kde w je vnitřní stavová proměnná, a R a f jsou funkce času. Chua a Kang také poukázali na kvazistatickou rovnici vedení, která popisuje závislost mezi napětím přivedeným na zařízení a proudem procházejícím zařízením v libovolný časový okamžik, a na dynamickou rovnici považující stavovou proměnnou w za časově proměnnou funkci sebe sama. Tyto dvě rovnice lze považovat za zásadní pro definici memristivního systému. Dle [47] je memristivní systém charakterizován vektorovým stavem. Pro méně obecný memristor je dostačující popis skalární stav.

I přes kvalitní matematický model nevěnovala vědecká veřejnost memristoru příliš pozornosti. To se změnilo v roce 2008, kdy Strukov et al. [3] publikovali článek o zařízení založeném na TiO_2 , které vykazuje chování memristoru. Po tomto úspěchu se memristory dostaly do popředí vědeckého zájmu, což vedlo k velkému množství publikací a patentů. Za těchto okolností nebylo nutné striktně rozlišovat memristor a memristivní systém, a sám Leon Chua doporučil zjednodušení terminologie, a navrhnul všechna zařízení nazývat souhrnně memristory [5]. V článku [5] také zavedl širší definici memristoru zahrnující všechny dvoupólové nevolatilní paměti založené na jevu resistive switching. Protože bylo memristivní chování pozorováno u mnoha systémů jako unipolární a bipolární resistive switching, struktury s přenosem magnetického spinového momentu a paměti založené na změně fáze²⁷, musela být definice memristoru zobecněna do tvaru: každé dvouvstupové zařízení s voltampérovou charakteristikou ve tvaru překřížené hysterezní smyčky, která je způsobena jakýmkoli bipolárním periodickým napětovým nebo proudovým signálem.

Pro potvrzení memristivního chování nějakého zařízení je zásadní tvar křivky voltampérové charakteristiky, která musí odpovídat překřížené hysterezní křivce (obrázek 22). Hysterezní křivka vždy prochází počátkem souřadného systému, a hraje zásadní roli při charakterizaci vztahu mezi memristorem a periodickým proudovým nebo napětovým signálem. Tvar hysterezní křivky je také závislý na frekvenci a amplitudě vstupního signálu.

²⁷Phase-Change Memories



Obrázek 22 | Ukázka typické překřížené hysterezní křivky ve voltampérové charakteristice memristoru [48]

Důvodem, proč se memristor dostal do centra pozornosti vědců, jsou jeho mimořádné vlastnosti. První důležitou vlastností je, že pokud se memristor nachází v určitém momentě v rovnovážném stavu ($v = i = 0$), tak neztrácí hodnoty magnetického toku a elektrického náboje ani v okamžiku vypnutí napájení, ale ponechá si původní hodnoty nezměněné. To umožňuje memristoru zachovat si poslední stav před vypnutím napájení, což poukazuje na jeho potenciál stát se nevolatilním paměťovým zařízením. Navíc již byly demonstrovány studie [48] o možnosti zmenšování memristoru pod hranici 10 nm. Tento výrobní proces by umožnil vytvářet nevolatilní paměti s mnohem vyšší hustotou integrace, než je u dnes běžně využívaných zařízení.

Mnohem důležitější je schopnost memristoru dynamicky měnit odpor podle aplikovaného stimulu (typu signálu), a tím napodobovat funkci nervové synapse, jejíž stav může být ovlivněn prostřednictvím interakčních sil mezi dvěma neurony. Proto je možné memristor využít v široké škále aplikací včetně nevolatilních pamětí, dynamického zatížení, neuromorfických systémů a zpracování obrazu. Memristory byly na laboratorní úrovni vyvinuty s použitím rozličných materiálů na základě různých jevů jako odporový memristor, polymerický memristor, ferroelektrický memristor, manganitové memristory, memristory založené na rezonančních tunelovacích diodách (RTD memristor²⁸) a spintronické memristory.

²⁸Resonant–Tunneling Diode memristor

1.3. Keithley 4200-SCS

Keithley 4200-SCS je komplexní přístroj určený pro měření a charakterizaci elektrických vlastností přístrojů, materiálů a polovodičů. Jedná se o sofistikovaný a velmi přesný přístroj, který je primárně určen pro polovodičový průmysl. Díky své konfigurovatelnosti nalezne uplatnění v mnoha laboratořích, které se zabývají elektronickými součástkami a vlastnostmi nových materiálů. V závislosti na vybavení a konfiguraci je Keithley 4200-SCS schopen provádět tyto druhy měření:

- Stejnoseměrné voltampérové měření
- Měření impedance střídavým proudem (kapacitně – napěťové měření)
- Pulzní měření a měření přechodových jevů

Pro provádění výše zmíněných měření a experimentů jsou dostupné čtyři základní měřicí moduly, které mohou být libovolně nakonfigurovány v devíti slotech:

- **DC-modul** – přesný zdroj stejnosměrného proudu a napětí, zároveň slouží jako měřicí modul
- **CV-modul** – měření impedance střídavého napětí, měření kapacity
- **Ultra-fast IV-modul** – pulzní měření a měření přechodných dějů s vysokým časovým rozlišením
- **Osciloskopické moduly** – pro osciloskopická měření a tvorbu různých průběhů napětí

Pro měření stejnosměrného proudu a napětí lze měřicí přístroj doplnit o předzesilovač, který ještě zvýší přesnost měření, zejména u nízkoproudových měření. Pomocí DC-modulu je také možné provádět pulzní měření, avšak ne s takovým časovým rozlišením jako u Ultra-fast IV-modulu. Všechny měřicí moduly slouží jako měřicí přístroj a zároveň zdroj. Pro ovládání přístroje a realizaci experimentů je dodán software *KITE*²⁹.

1.3.1. KITE

KITE je hlavním softwarovým ovládacím prvkem Keithley 4200-SCS. Jedná se o grafické prostředí sloužící jak k realizaci experimentů, které jsou již v přístroji nakonfigurovány, tak k vytváření vlastních měřicích schémat a projektů.

Software obsahuje přes 400 přednastavených testů. Jedná se o běžně využívané jak průmyslové, tak experimentální testy tranzistorů, diod, kondenzátorů, solárních článků a dalších. Všechny přednastavené měřicí projekty může obsluha prostřednictvím softwaru KITE jednoduše upravit a přizpůsobit požadavkům vlastního měření. Spolu s KITE softwarové vybavení zahrnuje několik dalších programů, které fungují buď samostatně, nebo v návaznosti na určité moduly. Mezi hlavní patří:

- **KPulse** – nástroj pro tvorbu pulsů a generování různých druhů signálů
- **KULT**³⁰ – program pro tvorbu měřicích projektů pomocí programovacího jazyka C

²⁹Keithley Interactive Test Environment

³⁰Keithley User Library Tool

1.3.2. SMU jednotka

SMU³¹ jednotka je základním stavebním kamenem zařízení Keithley 4200-SCS, umožňující přesné měření stejnosměrného proudu a napětí. Tato měření jsou zásadní pro analýzu elektrických vlastností různých součástek a materiálů. SMU jednotka (přístroj může být osazen více jednotkami současně) může být zdrojem napětí nebo proudu a současně proud a napětí měřit. SMU jednotka tedy obsahuje zdroj napětí, zdroj proudu, ampérmetr a voltmetr v jedné přístrojové kartě, což podporuje synchronizaci V – A měření. Pro zvýšení přesnosti měření může být SMU jednotka doplněna o předzesilovač.

SMU jednotka nemusí být pouze zdrojem proudu, ale může ho i odčerpávat, což umožňuje proměřit testovaný prvek ve všech čtyřech kvadrantech.

³¹Source – Measure Unit

2. Experimentální část

V experimentální části byly nejprve provedeny jednoduché experimenty a měření různých obvodových prvků (rezistorů, kondenzátorů, solárních článků a dalších). To bylo důležité pro získání zkušeností s ovládáním kontaktovací stanice Cascade Microtech MPS 150 a samotného měřicího zařízení Keithley 4200 SCS. Pro zjištění citlivosti a vlivu na měření byly provedeny testy s různým zapojením a využitím předzesilovacích jednotek (Keithley 4200 PA remote PreAmplifier). Během úvodních testů také proběhlo seznámení s interaktivním ovládacím softwarem KITE, vyzkoušení různých přednastavených měření a experimentů (např. solární článek, čtyřsvorková lineární metoda měření odporu, ...), prozkoumání možností úprav a ovlivnění nakonfigurovaných experimentů (změna proudových limitů, pulsní signály, změna citlivosti, ...) a vytvoření vlastních měřicích schémat. U všech experimentů byly také ověřeny možnosti výpočtů různých veličin založených na měřených hodnotách, které software KITE rovněž nabízí.

Po úvodních testech bylo zahájeno zkoumání hlavního tématu této diplomové práce, a to resistive switching. Prvním úkolem po nastudování problematiky a především článku Inoue et al [30], ze kterého bylo při experimentální části převážně čerpáno, bylo vytvoření sendvičové struktury Pt/Fe₂O₃/Pt, jenž by vykazovala voltampérovou charakteristiku typickou pro jev resistive switching. Optimalizace výrobního procesu zabrala značnou část práce, a byla zcela zásadní pro další pokračování experimentu.

2.1. Použité vybavení

Iontová naprašovačka Quorum Q150T ES

Příprava vzorků probíhala pomocí iontové naprašovačky Quorum Q150T ES. Naprašovačka je osazena turbomolekulární vývěvou s maximálním dosažitelným tlakem $p_{MAX} = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Pro naprašování se pak využívá tlaku v rozmezí $p = 5 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$ mbar. Spolu s naprašováním má tento model i funkci napařování. Oba procesy probíhají v argonové atmosféře a jsou plně automatické. Vzorky pro naprašování se očištěné umísťují na otočný stoleček. Naprašovací komora je osazena měřicím krystalem, který u naprašování v reálném čase určuje tloušťku nanesené vrstvy. Volba naprašovaného materiálu probíhá výměnou terčíku, který je zdrojem nanášeného prvku. Terčíky mají průměr 57 mm a mohou být z oxidujících i neoxidujících kovů. Zařízení se ovládá pomocí přiloženého softwaru přes dotykovou obrazovku. Hlavními nastavitelnými parametry jsou materiál terčíku, tloušťka vrstvy a naprašovací proud.

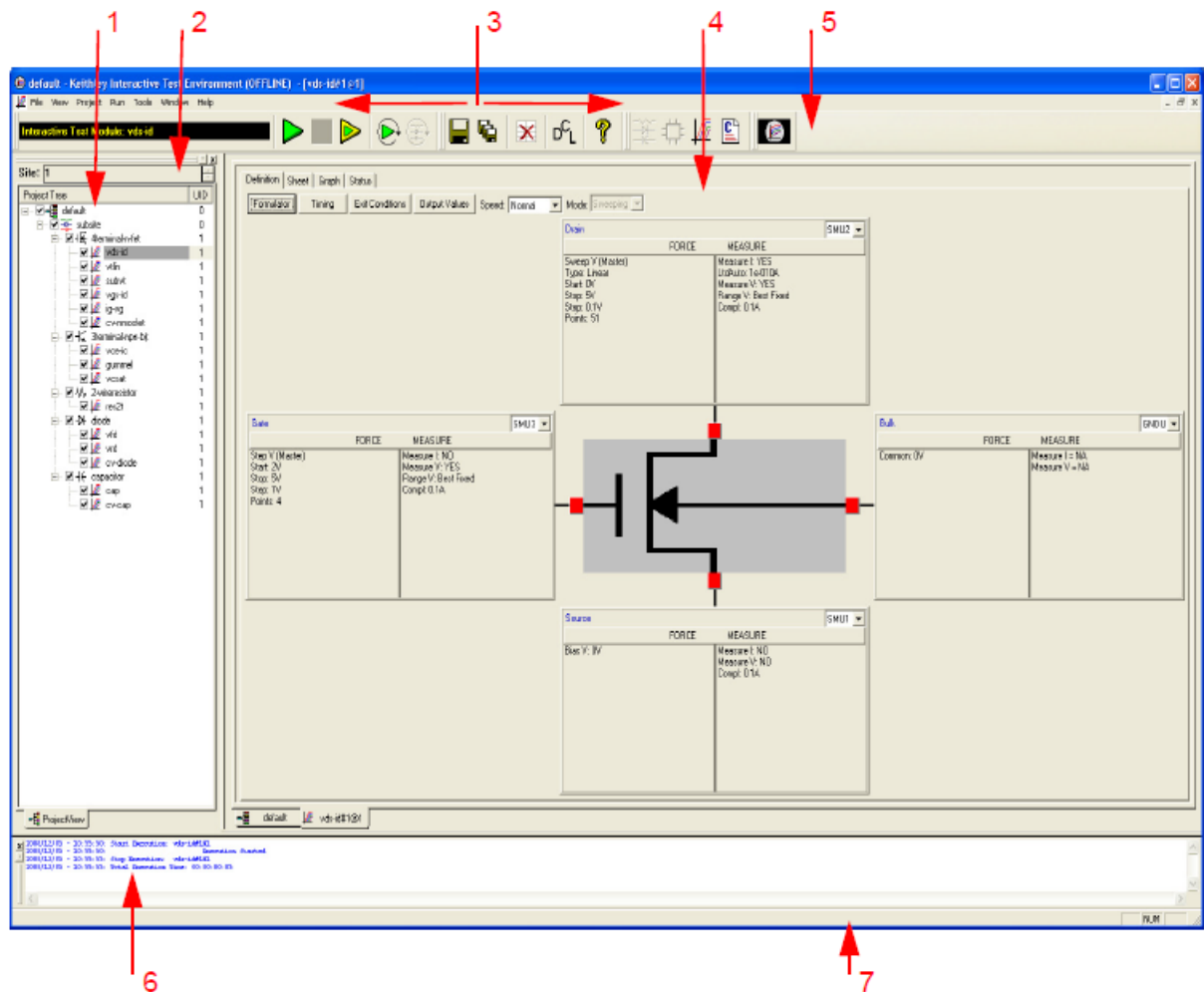
Kontaktovací stanice Cascade Microtech MPS 150

Vodivosti nanesených vrstev byly stejně jako celé struktury proměřovány a charakterizovány zařízením Keithley 4200 SCS [kap. 1.3] v kombinaci s kontaktovací stanicí Cascade Microtech MPS 150, která byla osazena čtyřmi magnetickými tříosými manipulátory s wolframovými hroty a světelným mikroskopem pro zavádění kontaktu.

Ovládání kontaktní stanice bylo jednou z kritických částí celé práce, protože na kvalitě kontaktu hrotu s tenkou vrstvou závisely výsledky měření. Pro přibližování hrotu k povrchu vzorku slouží, stejně jako v pohybu ve zbylých osách, mikrometrické šrouby. Kontaktování vrstev o tloušťce 50–100 nm tak vyžadovalo trpělivost a preciznost. Při kontaktování může dojít k proražení tenkých vrstev, což vede k jejich lokálním poškozením, ale hlavně k zavádějícím výsledkům. K nesmyslným hodnotám také vedl nedostatečný kontakt hrotu s povrchem vzorku. Vzhledem k výrobnímu procesu vzorků bylo vhodné nekontaktovat vzorky na rozhraní materiálů.

Keithley 4200 SCS

Vlastní měření elektrických veličin pak probíhalo pomocí interaktivního měřicího prostředí KITE nainstalovaného v přístroji Keithley. Po spuštění programu a výběru vhodného měřicího projektu se na obrazovce objeví hlavní ovládací rozhraní (obrázek 23).



Obrázek 23 | Měřicí rozhraní softwaru KITE [51]

Ovládací obrazovku můžeme rozdělit do několika hlavních bloků:

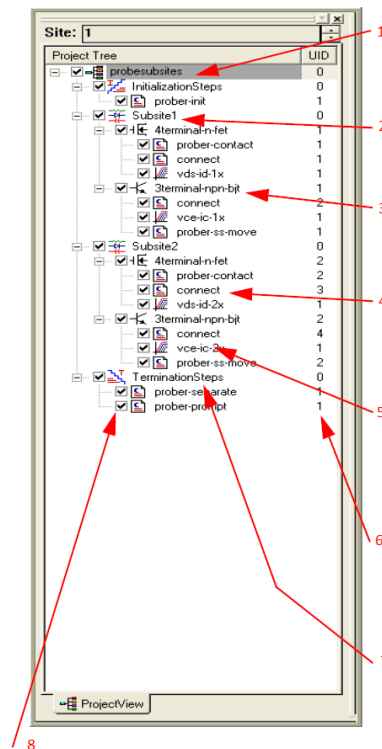
- 1 **Strom projektu** – Zobrazuje strukturu a návaznost měřicího projektu a definuje jednotlivá zařízení a testy, které mohou být provedeny. Přes dvojklik na jednotlivé složky projektového stromu je možné otevřít nastavení a konfigurace jednotlivých testů a zařízení.
- 2 **Strany projektu** – Zobrazují aktuální stranu projektového stromu. U složitějších měřicích projektů umožňují přepínat mezi jejich jednotlivými stranami, a také rozdělit celý projekt na menší podčásti, a uložit data z každého kroku zvlášť.
- 3 **Základní menu** – Nabídka hlavních ikon pro ovládání funkcí KITE.
- 4 **Pracovní plocha KITE** – Zobrazuje všechna hlavní okna, schémata, tabulky, grafy a další. Umožňuje konfigurovat veškeré parametry testů a jednotlivých sond, analyzovat výsledky, provádět s nimi výpočty, a mnoho dalších.
- 5 **Panel nástrojů** – Ikony pro ovládání: spuštění a ukončení všech částí projektu, potvrzení provedení testu, vložení komponent projektového plánu, uložení dat a projektových plánů, nápověda.
- 6 **Hlášení** – Tato oblast zobrazuje chybové hlášky, varování a informace o průběhu testu.
- 7 **Stavový řádek** – Zobrazuje popis položek v nabídce a na panelu nástrojů.

Strom projektu je primární část rozhraní pro tvorbu, úpravu a přístup k jednotlivým složkám měřicího projektu. Je rozdělen do několika úrovní (obrázek 24) pomocí nichž můžeme ovlivňovat jednotlivé testy případně celé sekvence.

Mezi jednotlivé úrovně měřicího projektu patří:

- 1 **Plán projektu** – Definuje a seřazuje jednotlivé testovací plány, které mají být provedeny. Pro dané měřicí schéma může být pouze jeden.
- 2 **Plán testu** – Paralela projektového plánu, avšak na nižší úrovni. Seřazuje a nastavuje testovaná zařízení.
- 3 **Testované zařízení** – Určuje testy, které mají být provedeny na vybraném zařízení.
- 4 **Interaktivní testovací modul** – Umožňuje nastavit průběh testu včetně všech parametrů (rozložení sond, délky pulzu, proudové a napěťové limity, výpočty a další) bez programování.
- 5 **Uživatelský testovací modul** – Test vytvořený pomocí programovacího jazyka C. Veškeré informace o testu jsou obsaženy v programu. Často se využívá v kombinaci s externími zařízeními (GPIB, Ethernet).
- 6 **Identifikační číslo zařízení** – Číslo určující kolikrát se určitý modul nebo zařízení opakuje v rámci projektového plánu.
- 7 **Inicializační a ukončovací krok** – Speciální uživatelské moduly spuštění při zahájení a ukončení testovací smyčky.

8 Zaškrťovací políčka – Slouží k vyřazování jednotlivých částí projektu.



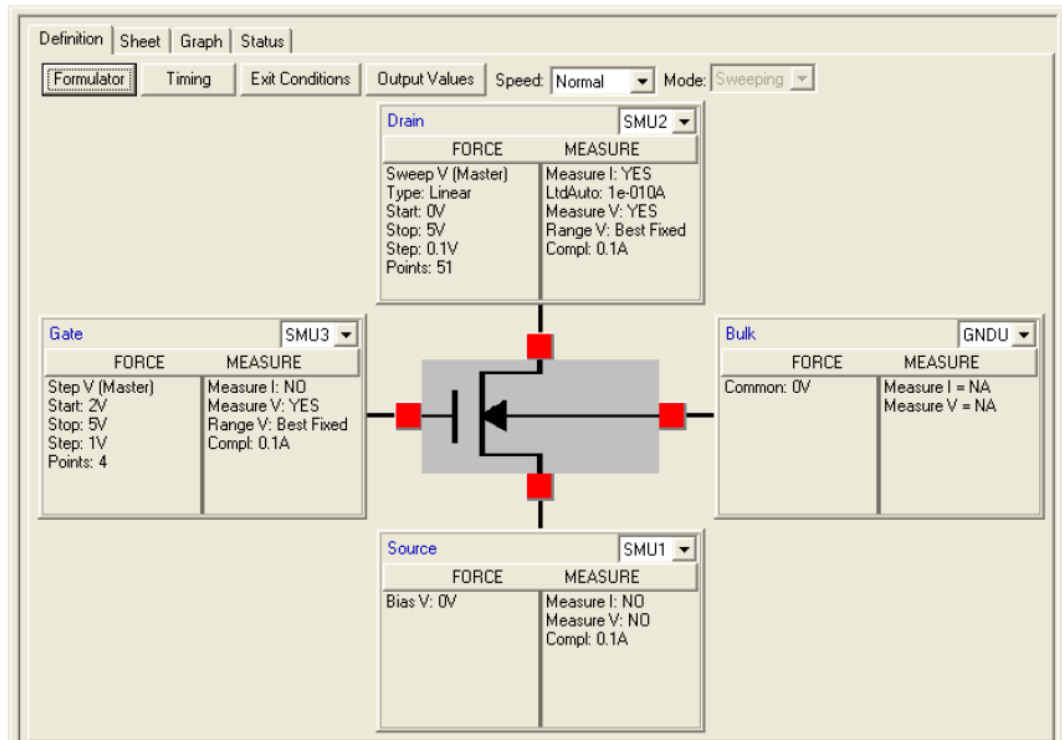
Obrázek 24 | Strom projektu v softwaru KITE [51]

Veškerá měření použitá v této diplomové práci byla provedena pomocí interaktivních testovacích modulů (ITM), a to jak předkonfigurovaných, tak vytvořených pro zkoumání jevu resistive switching. Na obrázku 25 je zobrazeno typické okno pro ovládání a nastavení parametrů experimentu.

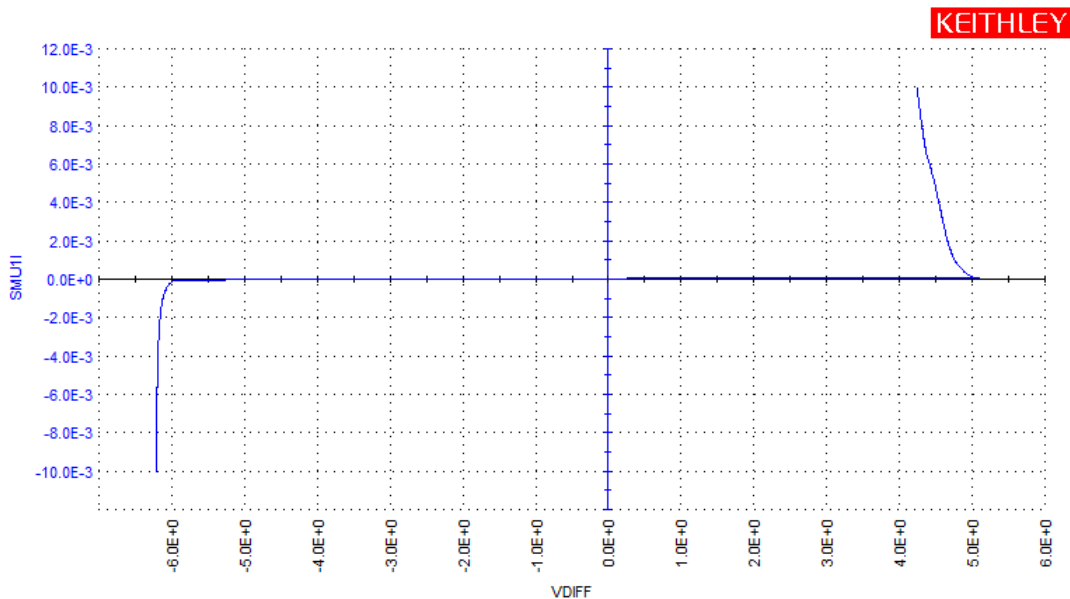
Hlavní ovládací okno se skládá z několika záložek: *Definiton*, *Sheet*, *Graph*, *Status* a *Test Notes*. Pro nastavení parametrů slouží vyobrazená záložka *Definiton*, která bude rozebrána později. Záložka *Sheet* slouží k zobrazení naměřených dat ve formě tabulky (surová data) a výsledků výpočtů z naměřených dat (odpor, vodivost, ...), pokud byly zadány. Data se dají exportovat jak ve formě textového souboru (.txt), tak ve formátu pro Microsoft Excel (.xlsx), a dále zpracovávat různými metodami.

Záložka *Graph* slouží ke grafickému znázornění dat, zejména voltampérových charakteristik. Grafy je možné různě upravovat (měřítka, popisy os, data na osách, škálování,...), případně zobrazená data fitovat různorodými křivkami. Graf i spolu s úpravami je možné exportovat (obrázek 26) do několika standardních formátů (.bmp, .png,...). V záložce *Status* jsou k nahlédnutí informace o konfiguraci měřicího schématu.

Úvodní záložka *Definiton* je z hlediska konfigurace měření nejdůležitější. V horní části okna se nachází řádek ikon, z nichž první je *Formulator*. Pomocí něj je možné nastavit různé výpočty, analýzy a zpracování dat založené na naměřených hodnotách, které se zobrazí jako součást naměřených dat. Při otevření *Formulatoru* u přednastavených testovacích modulů je možné ověřit, na základě jakých vzorců a postupů zařízení vyhodnocuje měřená data.



Obrázek 25 | Ovládací prostředí interaktivního testovacího modulu v softwaru KITE [51]

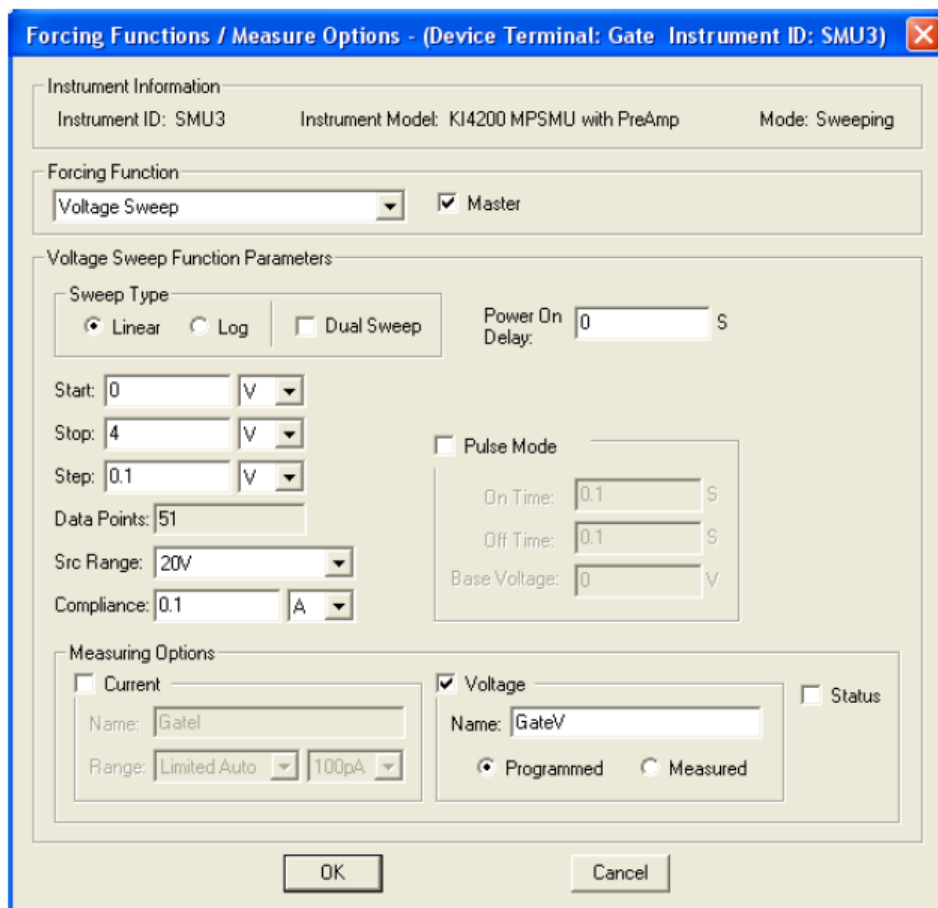


Obrázek 26 | Ukázka voltampérové charakteristiky varistoru při proudovém rozmítání

Následuje *Timing*, pomocí něhož se provádí změna rychlosti měření. S rychlostí měření je provázaný poměr signálu k šumu. Pro extrémně přesná měření velmi slabých signálů je tedy vhodné zvolit co nejnižší rychlost (pokud to experiment dovoluje). Ikona *Exit Conditions* umožňuje nastavit podmínky, při nichž má být test ukončen. K nastavení hodnot, které mají být exportovány do tabulky s naměřenými daty slouží tlačítko *Output Values*.

Uprostřed obrazovky se nachází schématický obrázek měřeného zařízení spolu s označením jednotlivých kontaktů (vstupů), jež mají být připojeny. Ke každému kontaktu je tedy připojena (nakontaktována) jedna měřicí sonda. Na obrázku 25 jsou měřicí sondy označeny SMU1 – SMU3, čtvrtý kontakt je připojen na zem (GNDU). Každá ze SMU jednotek může být použita pro měření nebo sloužit jako zdroj. Při praktických měřeních je vhodné využít sondy tak, aby pro měření byly využity sondy s předzesilovačem. U sondy sloužící jako zdroj napětí, případně proudu, nehraje předzesilovač tak důležitou roli.

Každá SMU jednotka má své dialogové okno, v němž je shrnuto aktuální nastavení dané sondy. Změnu parametrů je možné provést kliknutím na ikonu *Force Measure*, které otevře okno s podrobným nastavením dané sondy (obrázek 27). Zde je možné nastavit typ vnučovaného signálu (lineární, rozmítaný, pulsní), rozsahy napětí a proudu, velikost změny proudu nebo napětí při jednom kroku, proudová omezení, nebo zda bude sonda sloužit jako zdrojová či měřicí (je možné zvolit obojí, ale na úkor přesnosti měření).



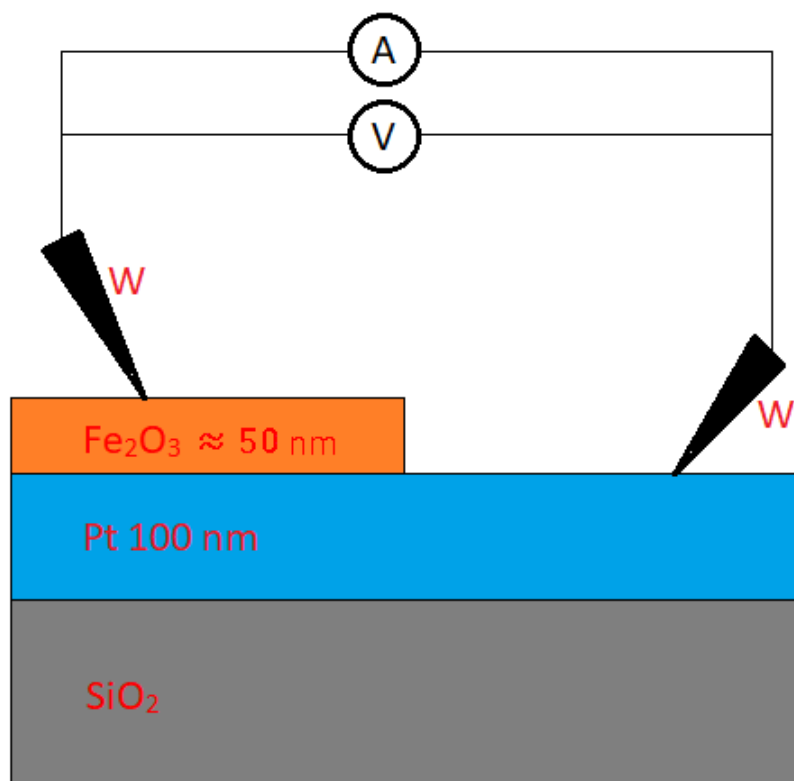
Obrázek 27 | Ukázka okna pro změnu nastavení sondy [51]

U rozmítaných signálů je také možné vložit jednotlivé hodnoty proudu, respektive napětí ve formě tabulky.

2.2. Příprava vzorků

Pro proměření jevu resistive switching byla zvolena sendvičová struktura Pt/Fe₂O₃/Pt z článku [30]. Struktura byla nanášena pomocí iontové naprašovačky Quorum Q150T ES na komerčně dostupný křemíkový substrát. Před nanášením první vrstvy byl křemík odmaštěn a očištěn.

V průběhu práce byly vyzkoušeny různé kombinace tlouštěk jednotlivých vrstev, a také několik úprav původně vybrané struktury. Při měření se nejvíce osvědčila varianta Pt/Fe₂O₃/kontaktovací hrot z W, u níž bylo pozorování jevu resistive switching nejprůkaznější. Jako první byla na křemíkový substrát nanášena 100 nm vrstva Pt. Následovalo nanášení 50 nm Fe³², po kterém byly vzorky přeneseny na topnou ploténku nastavenou na 320 °C, kde byly na vzduchu hodinu temperovány. Po uplynutí zvoleného intervalu se vzorky přemístily do čistého prostředí se sníženým tlakem, kde byly týden uchovány, aby došlo k dokonalé prooxidaci Fe vrstvy, a tím ke vzniku Fe₂O₃. Při nanášení Fe vrstvy byly vzorky vždy přibližně z poloviny překryty sklíčkem, aby bylo možné pohodlně nakontaktovat spodní elektrodu. Schéma výsledné struktury nalezneme na obrázku 28.



Obrázek 28 | Schéma vyrobené struktury spolu se zapojením

Takto vyrobené vzorky byly připraveny na proměření. Některé z vytvořených struktur byly pro ověření vzniku Fe₂O₃ podrobeny Mössbauerově spektroskopii, která dokáže kvalitativně analyzovat složení vrstvy.

³²V podmínkách laboratoře nebylo možné přímé nanášení Fe₂O₃, neboť nemáme terčík přímo z tohoto materiálu. Není tak jisté, zda je vzniklá vrstva tvořena pouze Fe₂O₃. S tímto problémem se potýkali také v článku [30], v němž nanášeli přímo Fe₂O₃.

Výsledky Mössbauerovy spektroskopie byly bohužel neprůkazné. U analýzy proměřovaných vzorků, které musely být navíc měřeny v reflexivní geometrii, byl signál pod úrovní šumu. Speciálně pro účely Mössbauerovy spektroskopie byly vytvořeny vzorky, u kterých bylo namísto Si substrátu použito tenké sklíčko umožňující transmisní detekci. I u těchto vzorků byl signál velmi slabý, a nebylo je možné analyzovat. Pro analýzu takto tenkých vrstev by bylo vhodné využít Mössbauerovu spektroskopii konverzních elektronů (CEMS³³), která je speciálně určena pro studium tenkých vrstev obsahujících železo do maximální tloušťky ≈ 300 nm.

2.3. Realizace experimentu

Na začátku proměření vzorku bylo třeba ověřit, zda z naneseného Fe skutečně vznikla vrstva Fe_2O_3 . Kontrola byla prováděna určením měrného odporu vzorku ρ , která má pro 50nm vrstvu Fe_2O_3 odpovídat hodnotě $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 107 \Omega \cdot \text{cm}$ [62, 63] (pro srovnání vrstva Fe o tloušťce 50 nm má měrný odpor $\rho_{\text{Fe}} = 5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ [64]). Vrstva byla podrobena čtyřsvorkovému lineárnímu testu odporu [50], z něhož byl pomocí naměřených dat vyhodnocován objemový odpor vrstvy ρ . Pro výpočet byl použit vzorec (7)

$$\rho = 4,53 \cdot Rt, \quad (7)$$

kde R je odpor naměřený čtyřsvorkovou metodou, t je tloušťka vrstvy a 4,53 je konstanta vycházející z geometrie vzorku. Pokud naměřená hodnota objemového odporu nepřesahovala odchylku 15 % od deklarované hodnoty, byl předpokládán vznik vrstvy Fe_2O_3 , a vzorek byl dále testován.

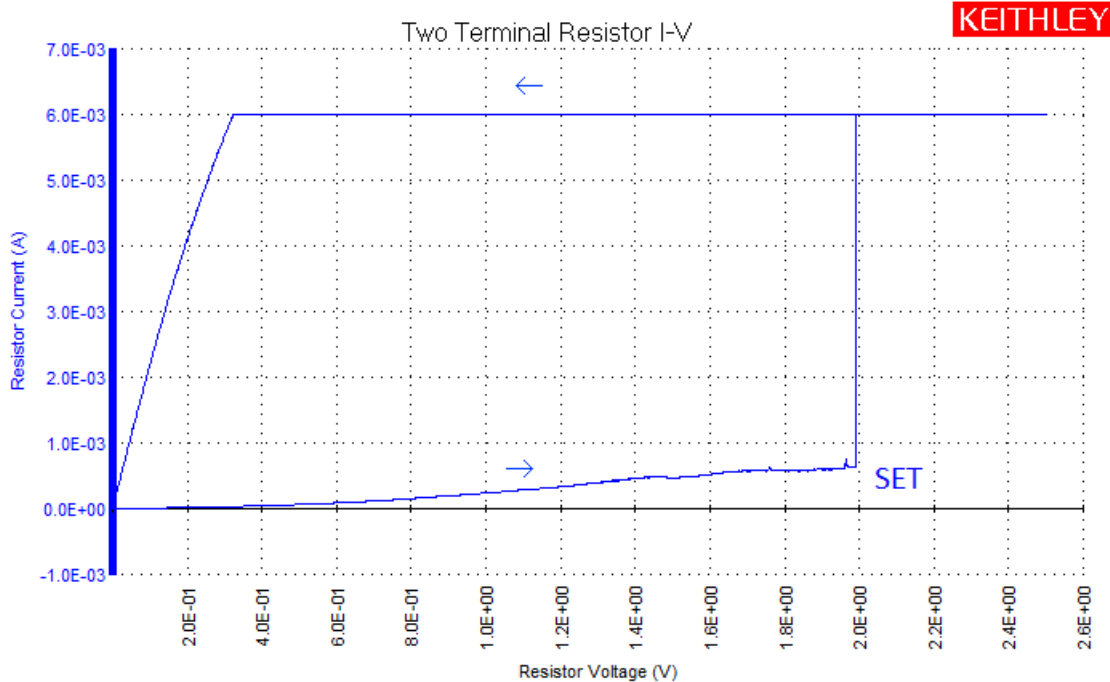
Za účelem proměření jevu resistive switching v připravených strukturách bylo třeba vytvořit vlastní měřicí schéma. Schéma bylo vytvořeno jako interaktivní testovací modul v rámci softwaru KITE. Nejdůležitějším výstupem měření byla voltampérová charakteristika spolu s určením odporu v jednotlivých částech grafu. Vzhledem k nutnosti nakontaktovat vytvořenou sendvičovou strukturu na dvou místech (horní a dolní kontakt, viz obrázek 28), byl jako základní prvek v měřicím schématu použit rezistor. Jako vnučovaný signál bylo použito napěťové rozmítání v rozsahu 0 V – 2,5 V – 0 V s krokem 1,3 mV. Stejný rozsah signálu byl použit i pro opačnou polaritu. Jako proudová ochrana proti poškození dielektrické vrstvy byla zvolena hodnota 6 mA.

Po zapojení vzorku dle obrázku 28, které bylo provedeno pomocí kontaktovací stanice, následovalo jeho proměření. Poté bylo spuštěno vybrané schéma, ať už s pozitivním či negativním napětím. Po skončení testu byla uložena data a graf voltampérové charakteristiky vzorku. Pokud byla struktura správně vytvořena a kontaktování proběhlo úspěšně, bylo možné pozorovat typický SET (RESET) proces (obrázek 29).

Pokud došlo během měření k detekci velmi malého proudu (řádově desítky μA), bylo na vinně špatné nakontaktování, které muselo být provedeno znovu. Provést změnu kontaktování bylo také třeba pokud měla charakteristika lineární průběh a byl naměřen malý odpor, což bylo způsobeno proniknutím kontaktovacího hrotu skrze vrstvu Fe_2O_3 a přímým spojením se spodní Pt elektrodou.

Je tedy zřejmé, že spolu s výrobním procesem bylo kontaktování klíčovou částí celého experimentu.

³³Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy

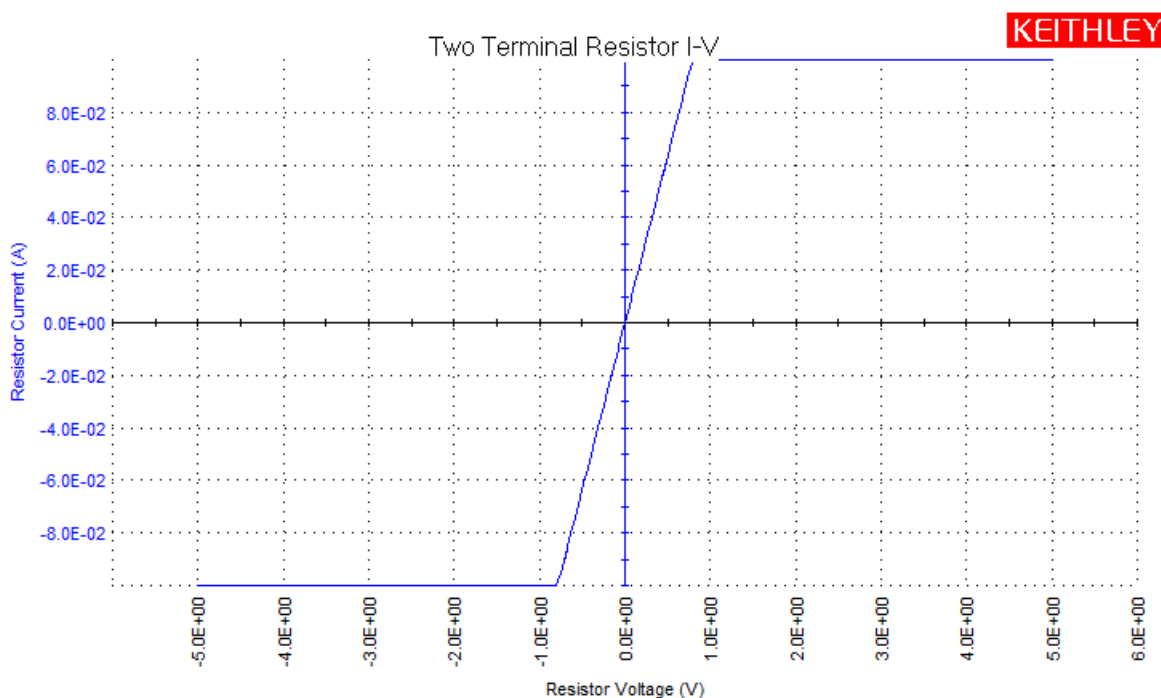


Obrázek 29 | Ukázka typického průběhu voltampérové charakteristiky pro SET proces při použití pozitivního napětí ($U_{SET} \approx 2$ V)

3. Výsledky a diskuze

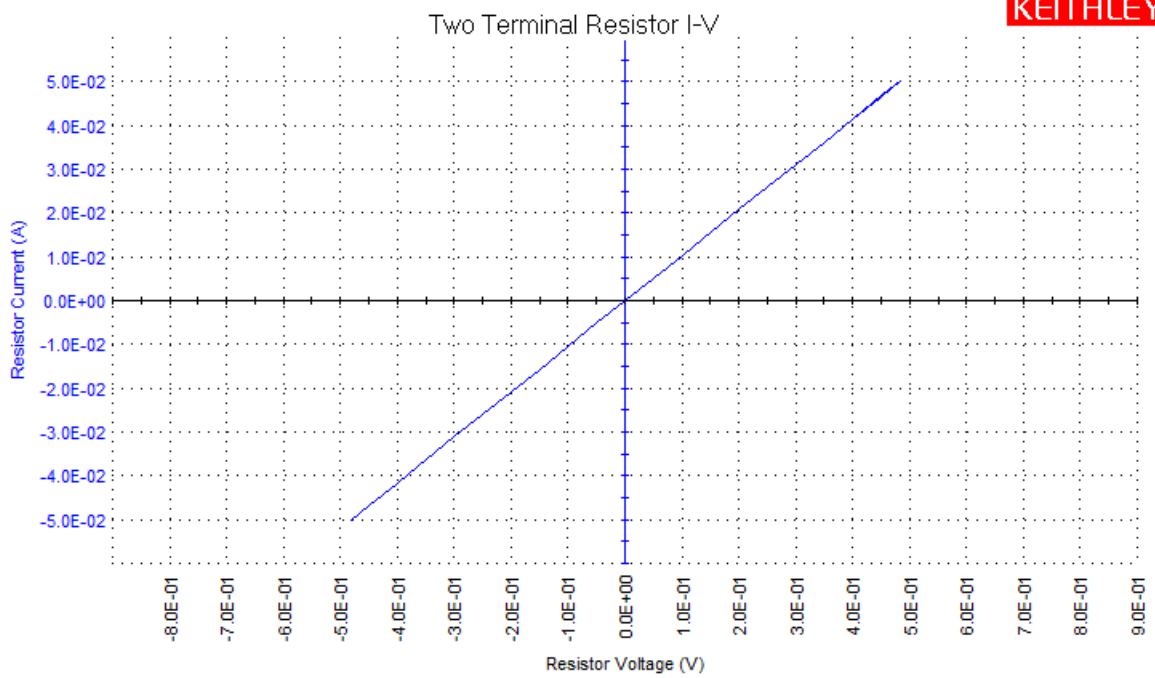
Během experimentální části této diplomové práce bylo vytvořeno velké množství vzorků v několika sériích. K prokazatelnému pozorování jevu resistive switching došlo u sad vzorků s označením G a H³⁴, které byly podrobeny důkladnému prozkoumání. Obě sady byly vyrobeny pomocí postupu popsaného v [kap. 2.2] (struktura 100 nm Pt/50 nm Fe₂O₃/W kontaktovací hrot). U každého vzorku bylo provedeno několik měření za účelem získání statistiky, z níž by bylo možné posuzovat stabilitu a opakovatelnost procesu.

Před sadami vzorků G a H proběhlo velké množství neúspěšných pokusů o výrobu struktury vykazující jev resistive switching. Pokusy byly neúspěšné z důvodu neoptimálního výrobního procesu (nevhodná tloušťka vrstev, špatné prooxidování, chybějící temperování, ...), nebo z důvodu špatného nakontaktování. Na obrázcích 30, 31 a 32 jsou vyobrazeny V – A charakteristiky několika vzorků spolu s jejich strukturami, u nichž k pozorování jevu resistive switching nedošlo. Podobné výsledky byly získány u všech vzorků před sadami G a H.

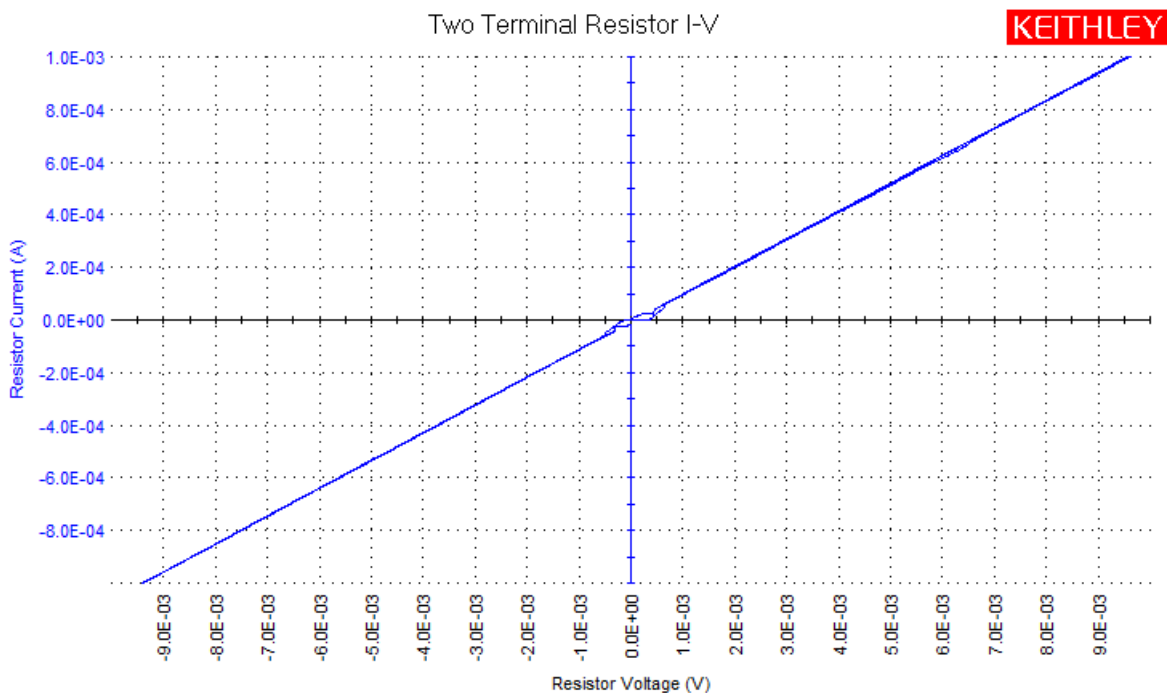


Obrázek 30 | V – A charakteristika žíhaného vzorku D1 bez jevu resistive switching; struktura vzorku 100 nm Pt/100 nm Fe₂O₃/W hrot

³⁴Jmenovitě G1, G2, H1, H2, H3, H4, H5

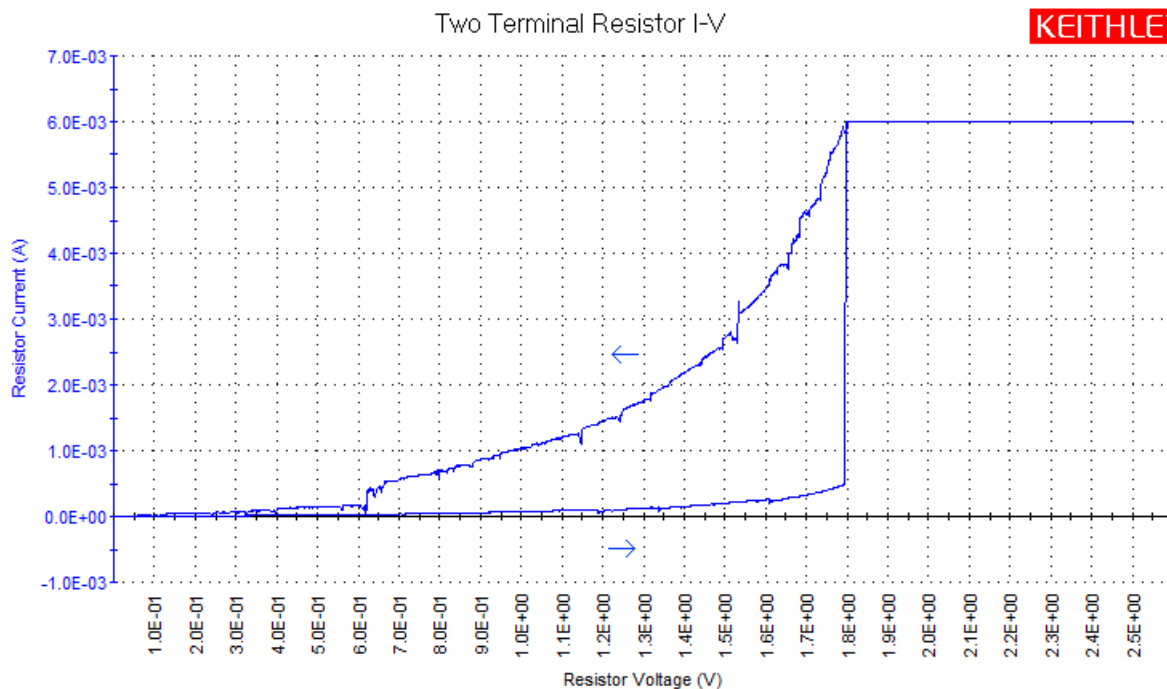


Obrázek 31 | V – A charakteristika žíhaného vzorku D2 bez jevu resistive switching; struktura vzorku 100 nm Pt/100 nm Fe₂O₃/W hrot



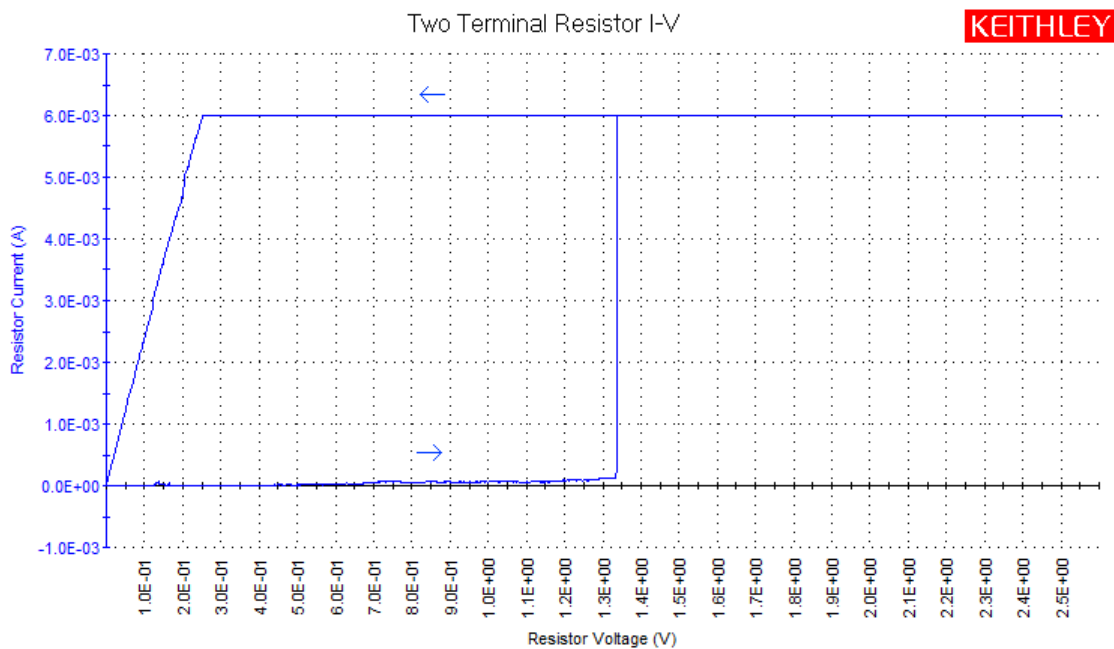
Obrázek 32 | V – A charakteristika vzorku F1 bez jevu resistive switching; struktura vzorku 100 nm Pt/100 nm Fe₂O₃/W hrot – dielektrická vrstva vytvořena postupným nanášením Fe ve třech krocích

První úspěšné pozorování resistive switching proběhlo u vzorku G1 při měření s pozitivním napětím. Naměřená voltampérová charakteristika (obrázek 33) zobrazuje úvodní elektroformovací krok.



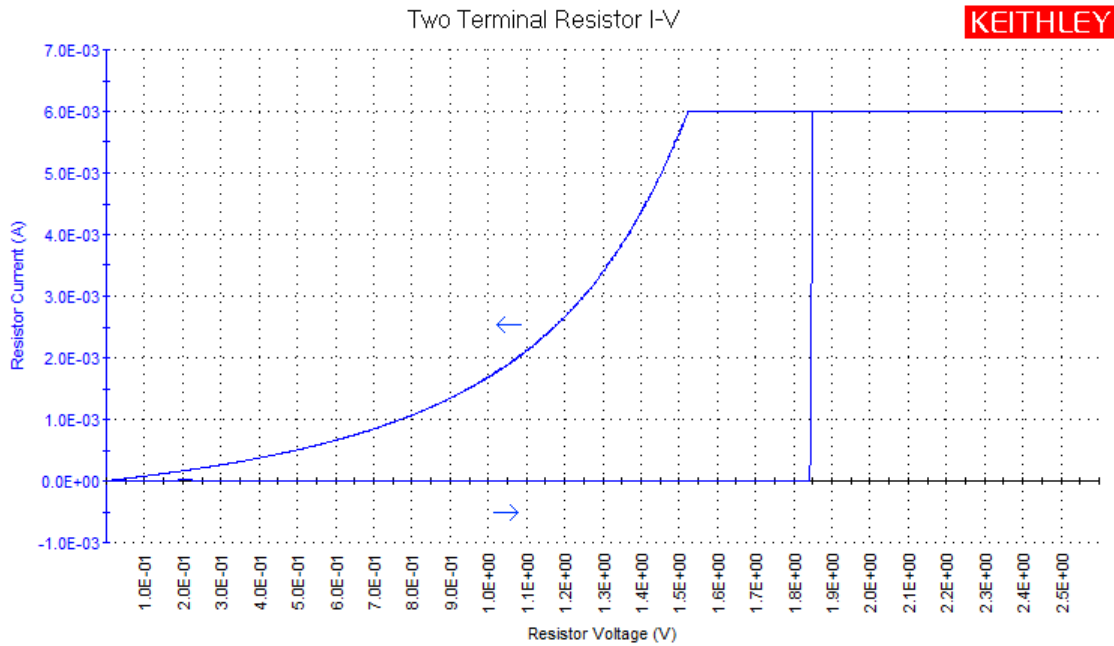
Obrázek 33 | Elektroformovací proces vzorku G1 naměřený při prvním testu, šipky značí průběh měření ($U_{\text{INICIAL}} \approx 1,8 \text{ V}$)

U elektroformovacího procesu bylo pozorováno jak vyšší prahové napětí nutné pro přechod z HRS do LRS stavu ($U_{\text{INICIAL}} \approx 1,8 \text{ V}$) (v porovnání s $U_{\text{SET}} \approx 1,3 \text{ V}$ při dalším měření vzorku, obrázek 34), tak nelineární a zašumělý průběh při návratu do nuly, který neodpovídá ideálnímu průběhu popsanému teorií. Nicméně zašumělý průběh byl průvodním jevem u více vzorků. Další proměření vzorku G1 již vykazovalo dobrou shodu s teoretickým modelem (obrázek 34).



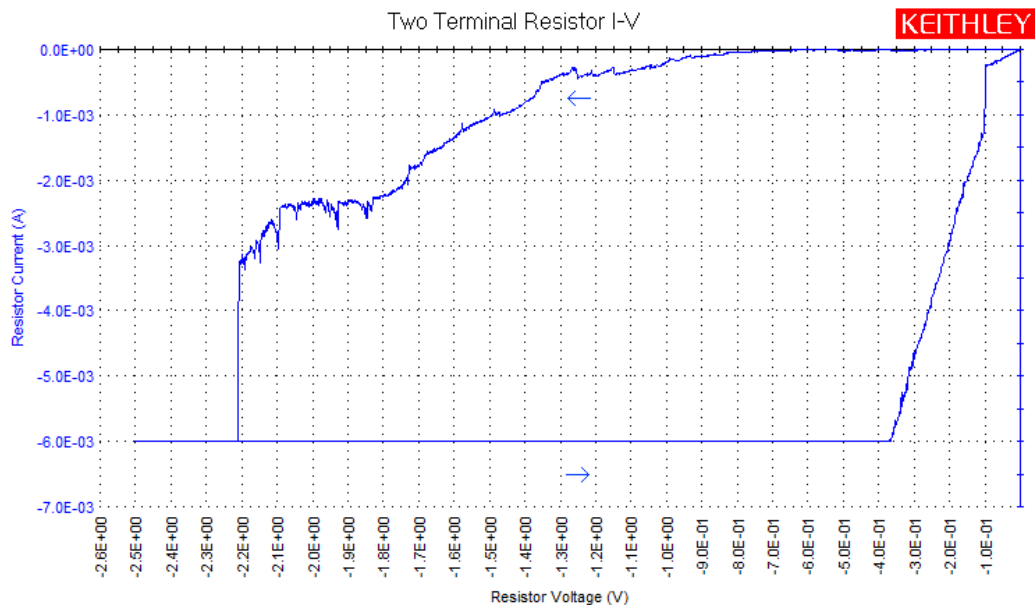
Obrázek 34 | V – A charakteristika vzorku G1 po elektroformovacím kroku ($U_{\text{SET}} = 1,34 \text{ V}$; $R_{\text{HRS}} = 33,3 \text{ k}\Omega$; $R_{\text{LRS}} = 41 \Omega$)

Při následujícím měření vzorku G1 v pozitivním napětí již nebyla získána žádná voltampérová charakteristika, která by jednoznačně potvrdila resistive switching. Průběhy V – A charakteristik se stávaly nelineárními, zejména v částech grafů odpovídajících návratu křivky do nuly (obrázek 35), až došlo k úplnému zániku hysterezní smyčky.



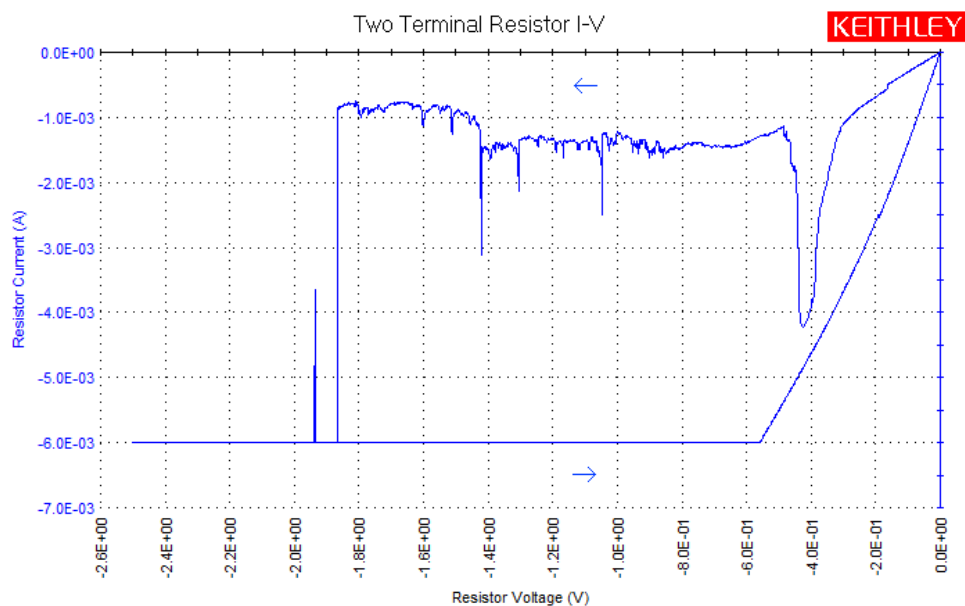
Obrázek 35 | V – A charakteristika vzorku G1 po několika testech s kladným napětím ($U_{SET} = 1,85 \text{ V}$; $R_{HRS} = 669 \text{ k}\Omega$)

Chování vzorku G1 bylo také zkoumáno v záporné oblasti napětí. Úvodní voltampérová charakteristika, i když v první polovině zašumělá, vykazuje charakter elektroformovacího kroku (obrázek 36). Šum v první polovině průběhu grafu je pravděpodobně způsoben tvorbou vodivých cest uvnitř dielektrické vrstvy.



Obrázek 36 | První V – A charakteristika elektroformovacího kroku vzorku G1 v záporném napětí ($U_{\text{INICIAL}} = -2,21 \text{ V}$; $R_{\text{HRS}} = 42,8 \text{ k}\Omega$; $R_{\text{LRS}} = 145 \Omega$)

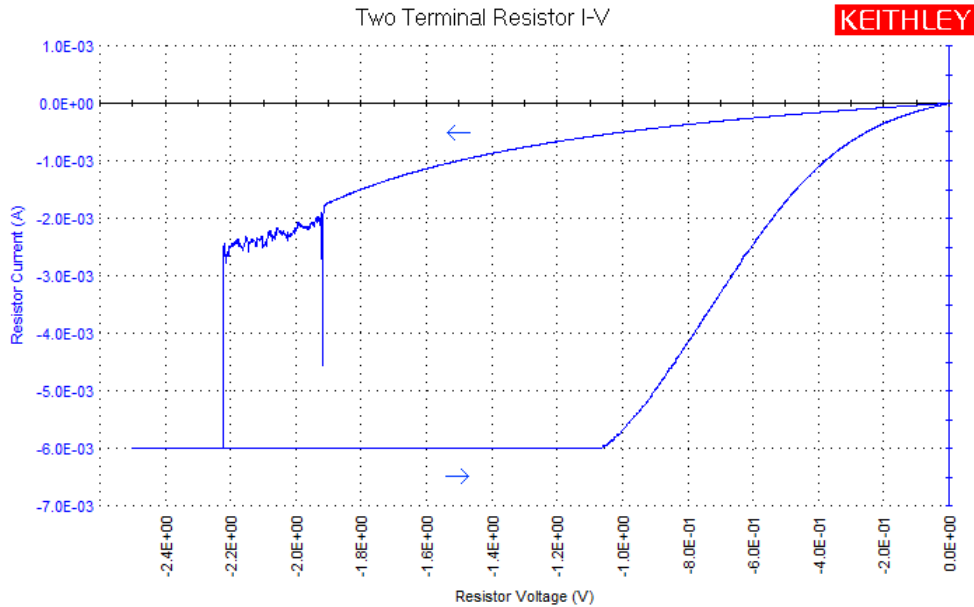
Další testy vzorku G1 přinesly několik SET průběhů, které však nejsou plně průkazné (např. obrázek 37), a to především vinnou šumu. Při porovnání grafů



Obrázek 37 | V – A charakteristika vzorku G1 při přechodu z HRS do LRS stavu ($U_{\text{SET}} = -1,87 \text{ V}$; $R_{\text{LRS}} = 80 \Omega$)

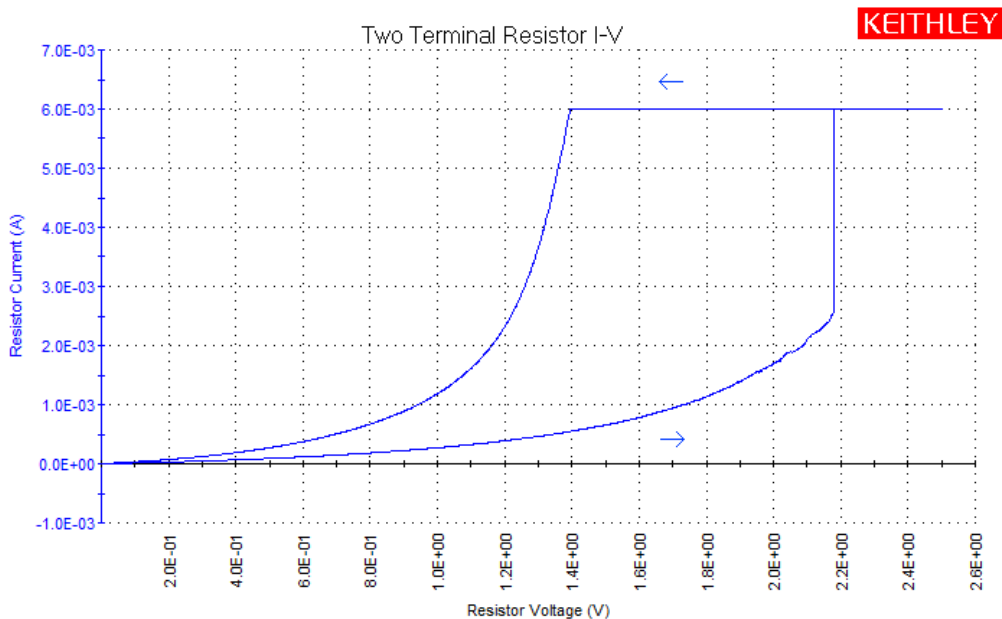
získaných pro kladné a záporné napětí je patrné, že jak elektroformovací napětí ($+U_{\text{INICIAL}} \approx 1,8 \text{ V}$), tak napětí pro proces SET ($+U_{\text{SET}} \approx 1,3 \text{ V}$) bylo pro kladnou polaritu nižší, než pro zápornou ($-U_{\text{INICIAL}} \approx -2,2 \text{ V}$ a $-U_{\text{SET}} \approx -1,87 \text{ V}$). Tato závislost však nebyla u dalších měření potvrzena, a velikost napětí nutných pro elektroformování a změnu stavu se lišila vzorek od vzorku. Rozdíly tak budou s největší pravděpodobností způsobeny strukturální neuniformitou vzniklou buď při výrobě, nebo elektroformování.

S narůstajícím počtem testů vzorku G1 začalo i v záporné oblasti napětí docházet k změnám tvarů křivek $V - A$ charakteristik na nelineární (obrázek 38), a k postupnému zániku hystereze. Vznik nelinearity v částech grafů, které byly dříve lineární (obecně jsou celé $V - A$ charakteristiky nelineární, ale při typickém SET případně RESET procesu by měla být „po částech“ lineární), může souviset se změnami v dielektrické vrstvě, a s její postupnou degradací.

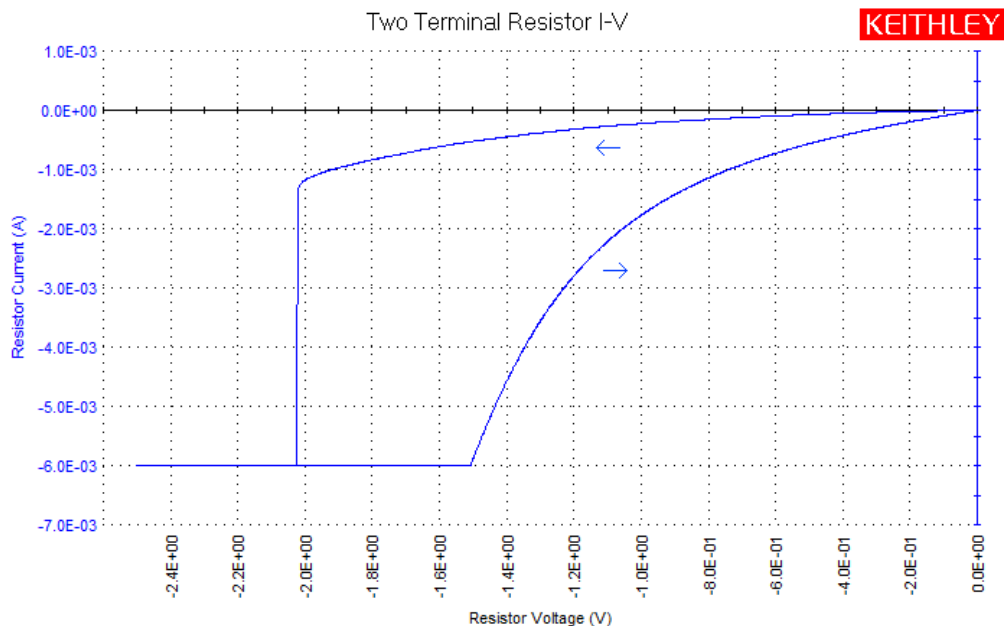


Obrázek 38 | Vznik nelinearit ve $V - A$ charakteristikách vzorku G1 ($U_{SET} = -2,22$ V)

Druhý vzorek ze sady G vykazoval pro obě polaroty hysterezní průběh $V-A$ charakteristiky. Detekovaných průběhů však bylo velmi málo, a žádných z nich nebyl optimální (obrázky 39 a 40). $V - A$ charakteristiky vzorku G2 vykazovaly podobnou nelinearitu jako vzorek G1 při postupné degradaci.



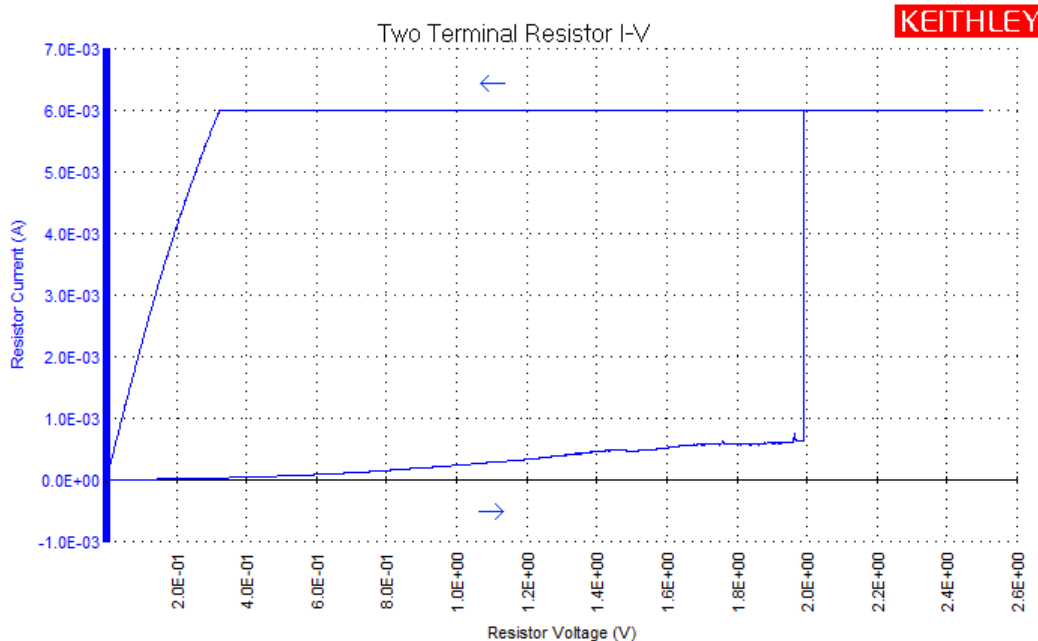
Obrázek 39 | $V - A$ charakteristika vzorku G2 v kladném napětí ($U_{SET} = 2,18$ V)



Obrázek 40 | První V – A charakteristika vzorku G2 v záporném napětí ($U_{\text{SET}} = -2,02 \text{ V}$)

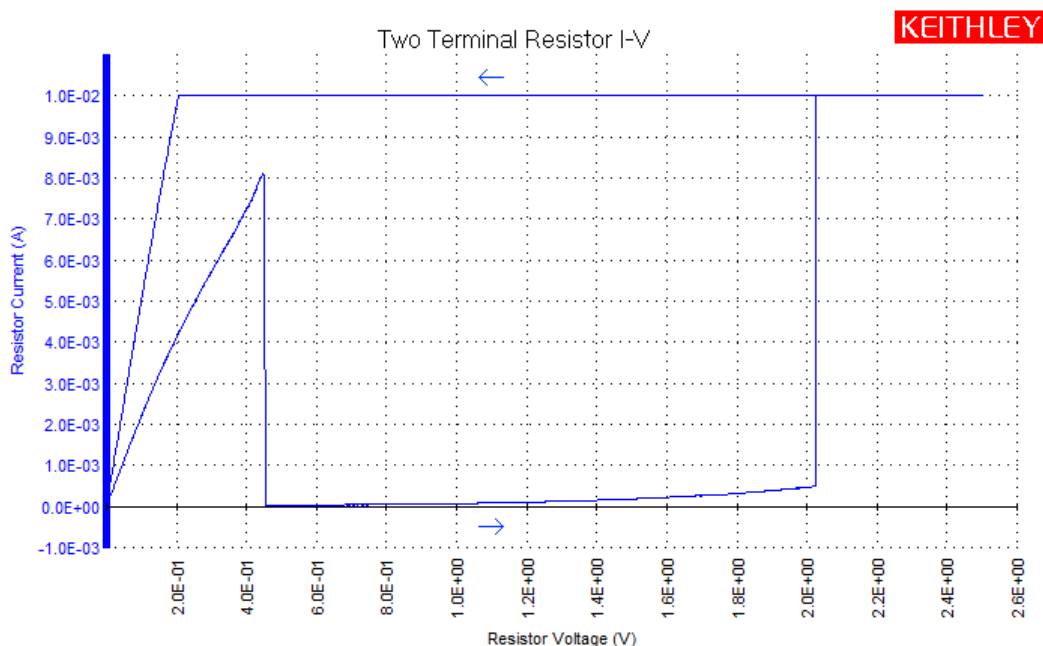
U vzorků G1 a G2 bylo pozorováno několik SET průběhů (nejprůkaznější nalezneme na obrázku 34), ale žádný RESET. Ten byl pozorován až u struktur s označením H. I u nich k RESETu docházelo spíše sporadicky.

Sada vzorků H, která byla vyrobena stejným postupem jako sada G jen o týden později, vykazovala výrazně stabilnější a opakovatelnější výsledky. Prvním proměřovaným byl vzorek H1, který v kladném napětí vykazoval V – A charakteristiku typickou pro resistive switching (obrázek 41). U některých vzorků sady H docházelo k prolínání elektroformovacího kroku a prvního SET procesu.



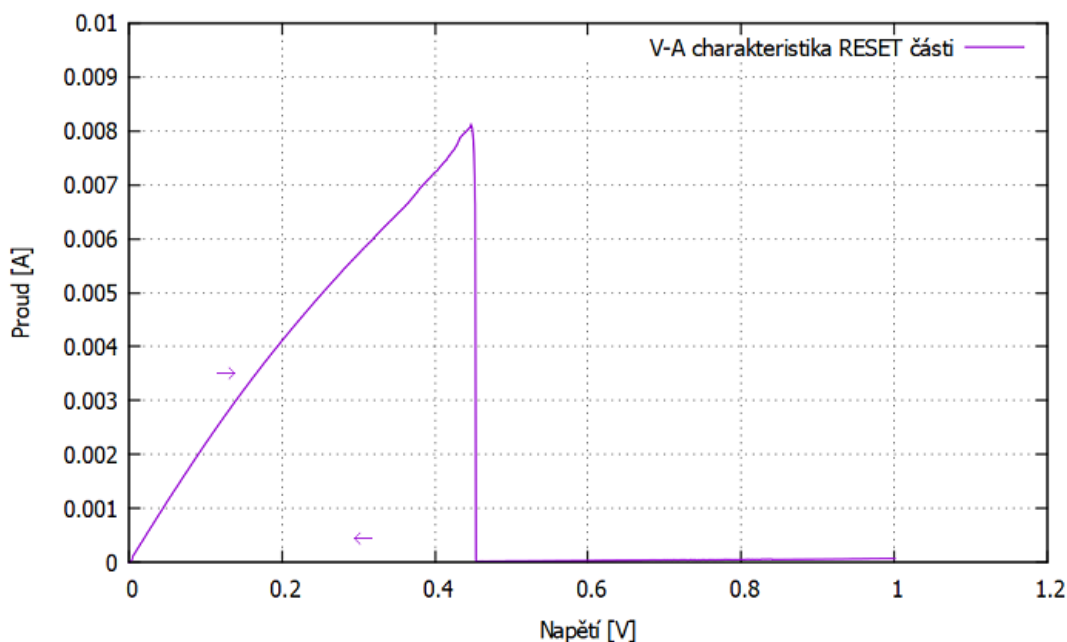
Obrázek 41 | První V – A charakteristika vzorku H1 s typickým hysterezním průběhem ($U_{\text{INICIAL}} = U_{\text{SET}} = 1,99 \text{ V}$; $R_{\text{HRS}} = 5,9 \text{ k}\Omega$; $R_{\text{LRS}} = 47 \Omega$)

U dalšího testu vzorku H1 byla v měřícím schématu upravena hodnota proudové ochrany na 10 mA. Tato změna umožnila první pozorování procesu RESET (obrázek 42), ale zároveň vedla k nevratnému poškození dielektrické vrstvy, protože po RESETu pokračovalo zvyšování napětí a následné přepnutí do LRS stavu, které způsobilo ve spojení s vysokou proudovou ochranou průraz vrstvy Fe_2O_3 .

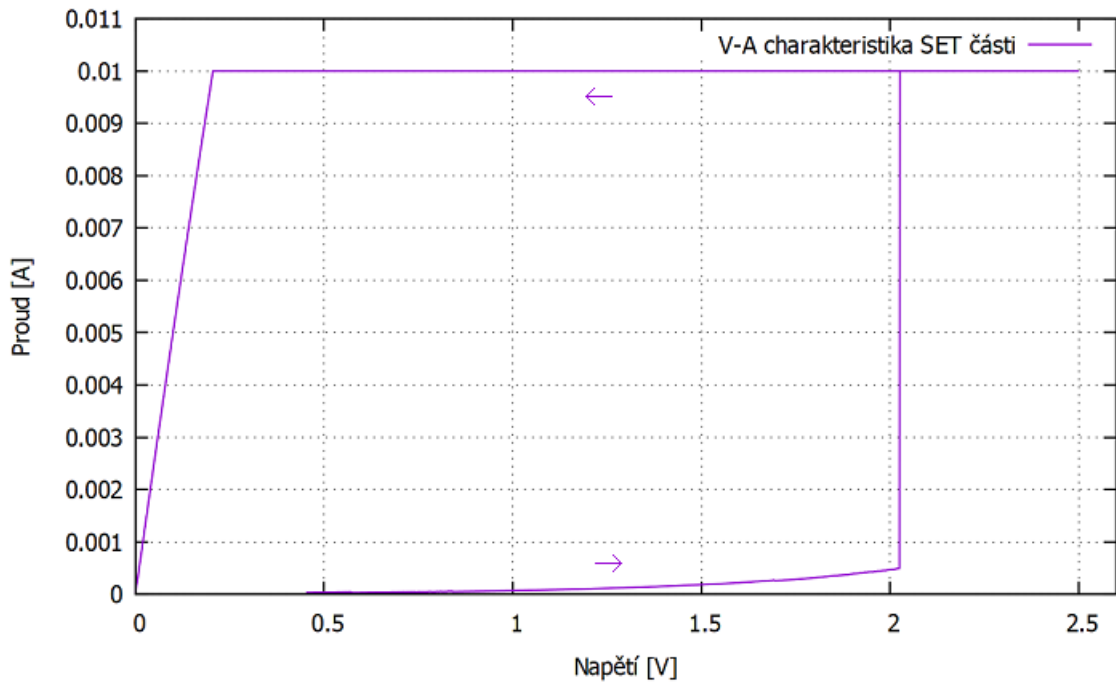


Obrázek 42 | V – A charakteristika vzorku H1 zobrazující SET a RESET proces současně ($U_{\text{RESET}} = 0,45 \text{ V}$; $I_{\text{RESET}} = 8,1 \text{ mA}$; $U_{\text{SET}} = 2,03 \text{ V}$; $R_{\text{HRS}} = 11,3 \text{ k}\Omega$; $R_{\text{LRS}} \text{ před RESET} = 50 \Omega$; $R_{\text{LRS}} \text{ po RESET} = 20 \Omega$)

Pro lepší přehlednost byla data z měření upravena a rozdělena do dvou grafů (obrázky 43 a 44).

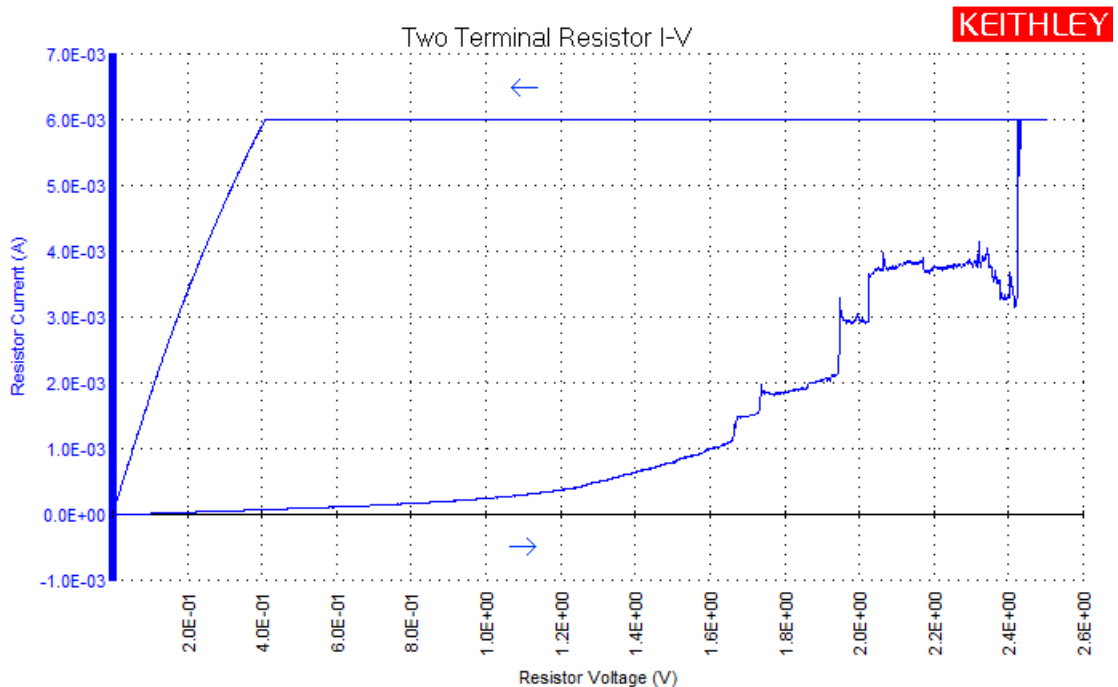


Obrázek 43 | RESET průběh vytvořený z dat vzorku H1

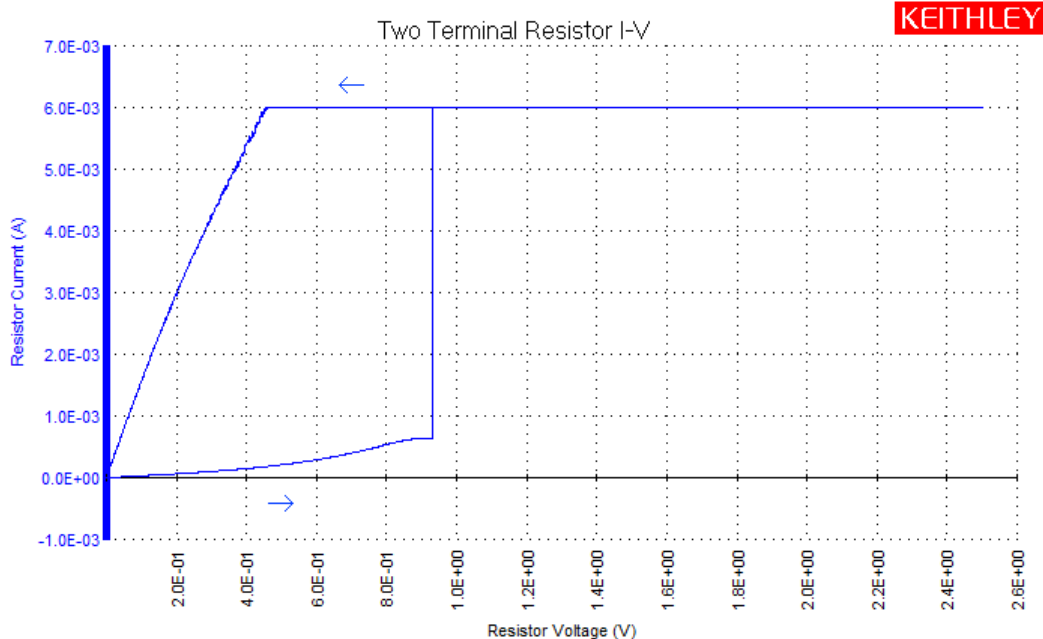


Obrázek 44 | SET průběh vytvořený z dat vzorku H1

Po zničení vzorku H1 byl analyzován vzorek H2. U něj byl pozorován jak typický formovací proces (obrázek 45), tak optimální přechod LRS do HRS stavu (obrázek 46). Po úvodních dvou měřeních však vzorek při přiložení pozitivního napětí přestal vykazovat hysterezi, a to i po několika pokusech o překontaktování.

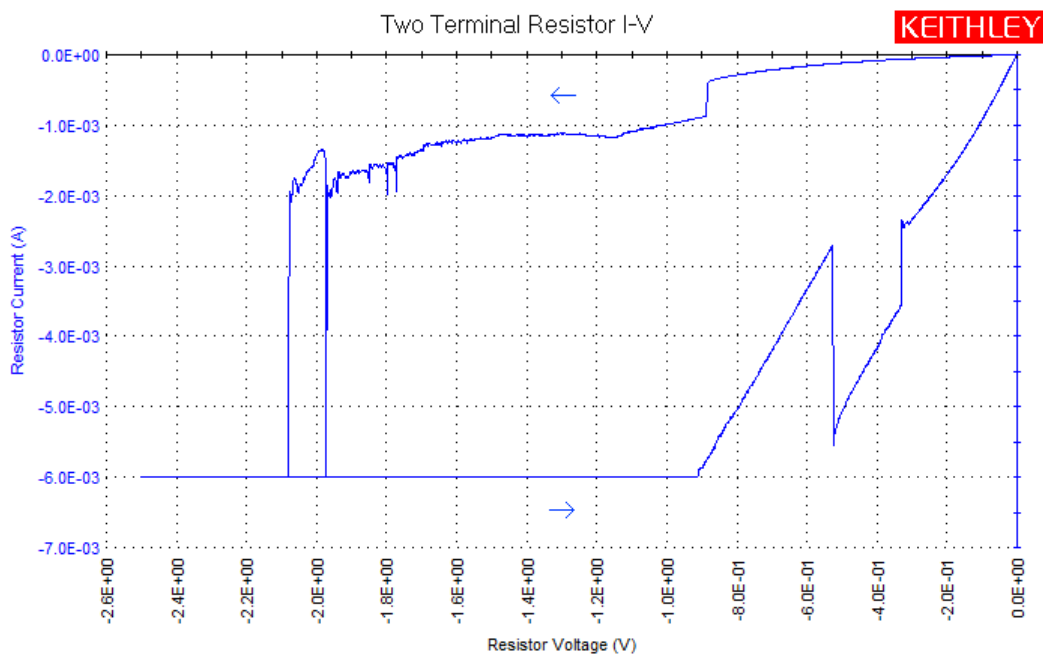


Obrázek 45 | Elektroformovací proces u vzorku H2 ($U_{\text{INICIAL}} = 2,43 \text{ V}$; $R_{\text{LRS}} = 60 \Omega$)

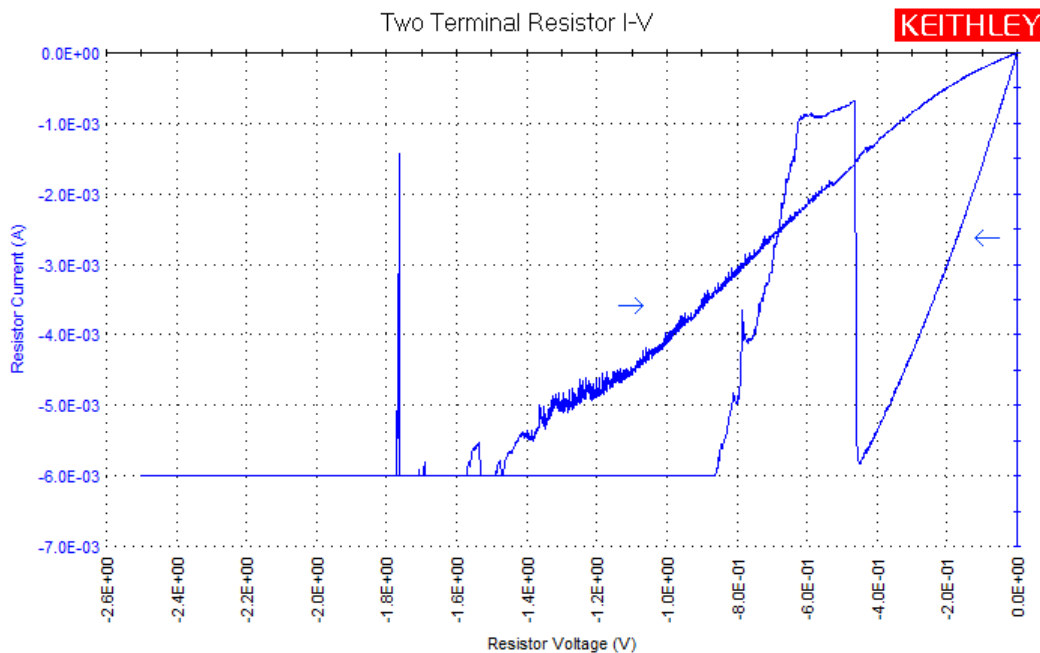


Obrázek 46 | Přechod vzorku H2 z HRS do LRS stavu ($U_{\text{SET}} = 0,93 \text{ V}$; $R_{\text{HRS}} = 2,54 \text{ k}\Omega$; $R_{\text{LRS}} = 69 \Omega$)

I přes zánik hystereze u kladného napětí bylo dále možné analyzovat vzorek s použitím záporného napětí. Na obrázku 47 je patrný, i když ne úplně optimální, přechod z HRS do LRS stavu. V dalším měření, které bylo bohužel také značně zašumělé, došlo nejprve k přechodu z LRS do HRS, poté se však průběh $V - A$ charakteristiky výrazně odchytil od ideálního (obrázek 48). RESET proces je však dobře patrný, a k přepnutí došlo při výrazně nižším proudu ($I_{\text{RESET}} = -5,8 \text{ mA}$) než u vzorku H1 ($I_{\text{RESET}} = 8,1 \text{ mA}$) (obrázek 42).

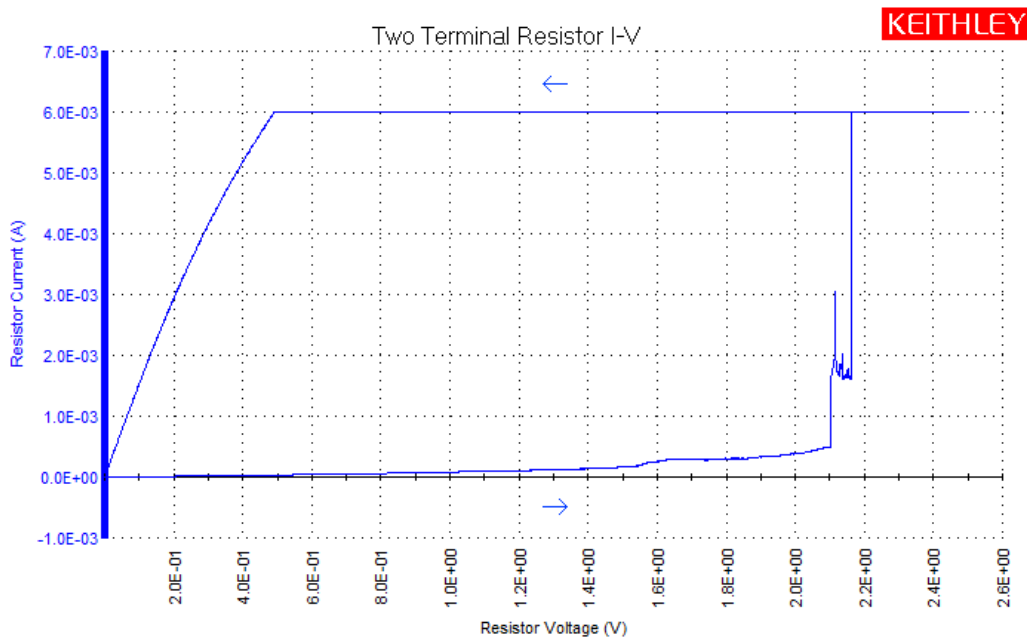


Obrázek 47 | Přechod vzorku H2 z HRS do LRS stavu při aplikaci záporného napětí ($U_{\text{SET}} = -2,08 \text{ V}$)

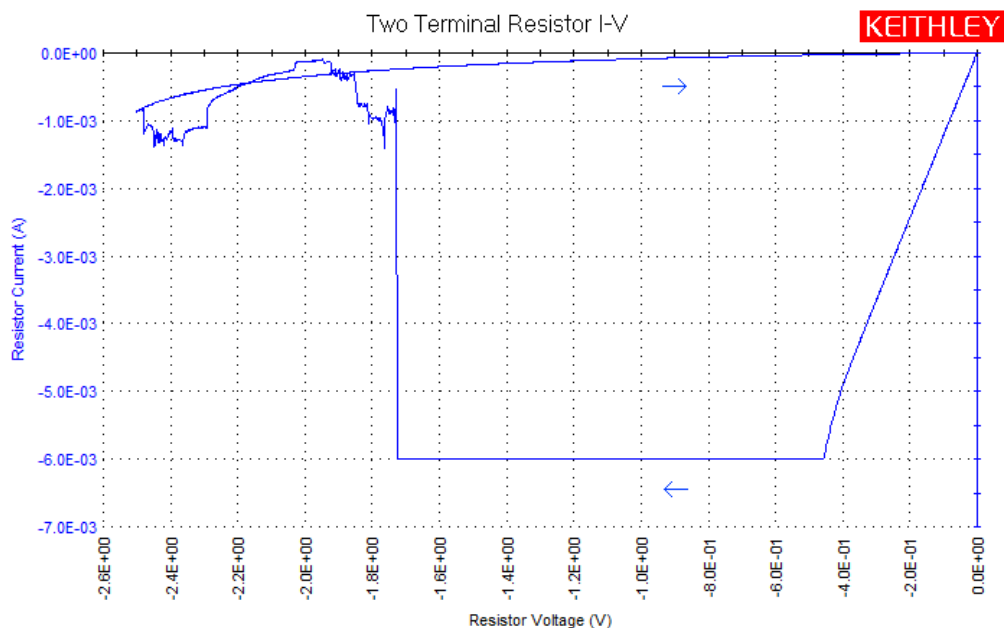


Obrázek 48 | Přechod vzorku H2 z LRS do HRS stavu ($U_{\text{RESET}} = -0,45 \text{ V}$; $I_{\text{RESET}} = -5,8 \text{ mA}$; R_{LRS} před RESET = 68Ω)

U vzorku H3 byl pozorován zajímavý jev, a to že po SET průběhu v oblasti s kladným napětím (obrázek 49) následoval RESET průběh v oblasti se záporným napětím (obrázek 50). Toto chování je typické pro bipolární resistive switching, který se u vytvořených vzorků mnohokrát neprojevil, ale jen potvrzuje různorodost přepínacích mechanismů, a nutnost hlouběji pochopit mechanismy vzniku resistive switching. K přechodu systému z LRS do HRS stavu tentokrát nebylo potřeba měnit proudové omezení, a vzorek tak zůstal funkční i po procesu RESET.

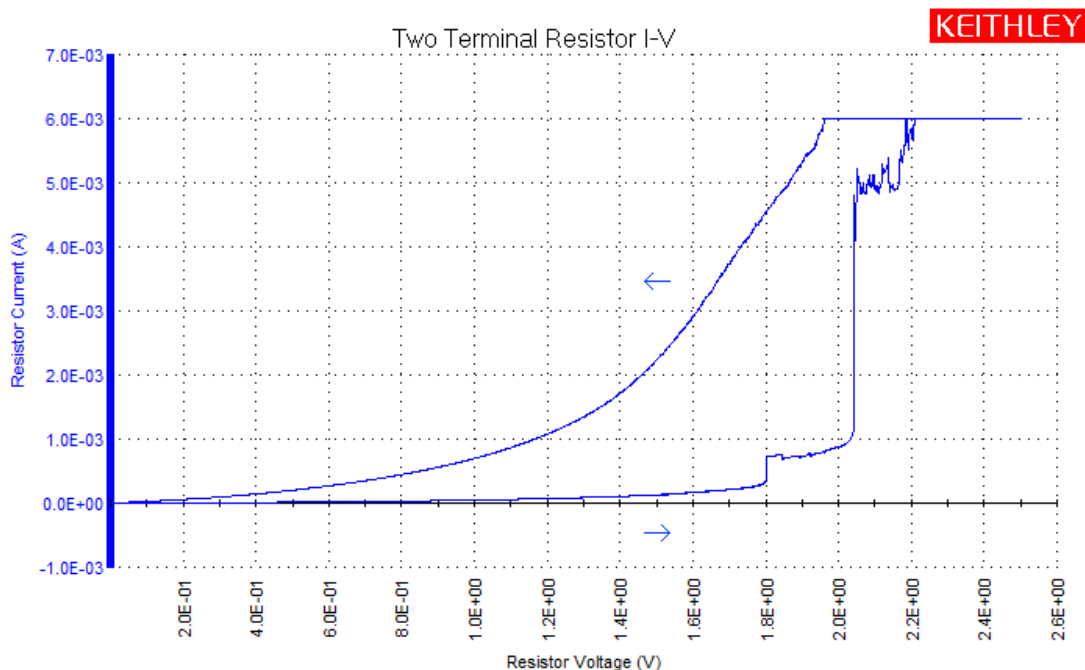


Obrázek 49 | Přechod vzorku H3 z HRS do LRS stavu při pozitivním napětí ($U_{\text{SET}} = 2,16 \text{ V}$; $R_{\text{HRS}} = 11,4 \text{ k}\Omega$; $R_{\text{LRS}} = 71 \Omega$)

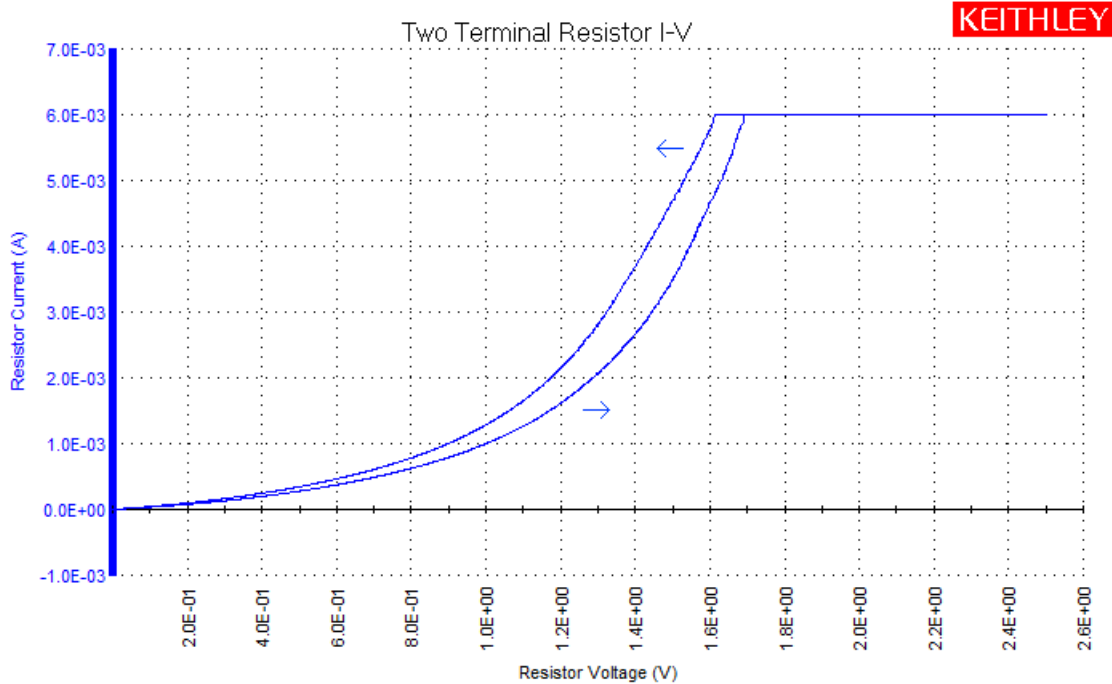


Obrázek 50 | Následný přechod vzorku H3 z HRS do LRS stavu při negativním napětí ($U_{\text{RESET}} = -1,73 \text{ V}$; $I_{\text{RESET}} = -6 \text{ mA}$; $R_{\text{HRS}} = 14,5 \text{ k}\Omega$; $R_{\text{LRS}} = 230 \Omega$)

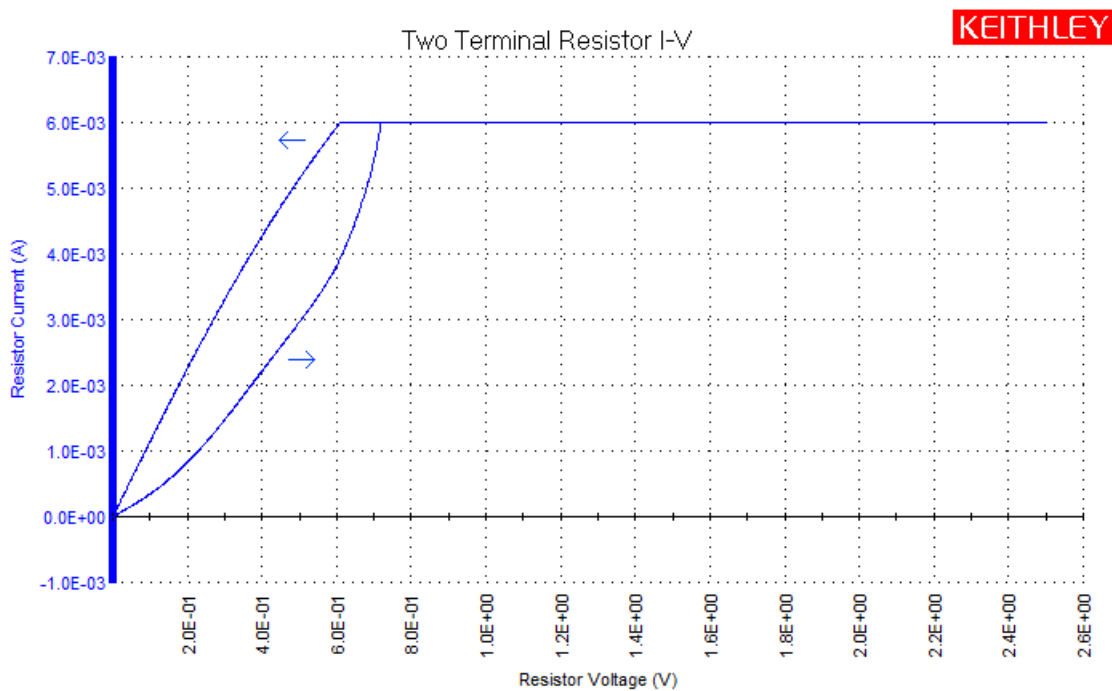
Vzorek H4 se při měření s kladným napětím choval velmi nestandardně. Po úspěšném elektroformovacím kroku (obrázek 51) následovaly dvě měření (obrázek 52 a 53), u kterých se hystereze projevila, ale vzhledem k průběhům $V - A$ charakteristik ji nelze přisoudit jevu resistive switching. Po těchto testech bylo na vzorek aplikováno záporné napětí a $V - A$ charakteristika vykazovala typický SET průběh (obrázek 54). Tento jev, kdy je resistive switching lépe pozorovatelný u jedné polaroty, byl pozorován i u dalších vzorků.



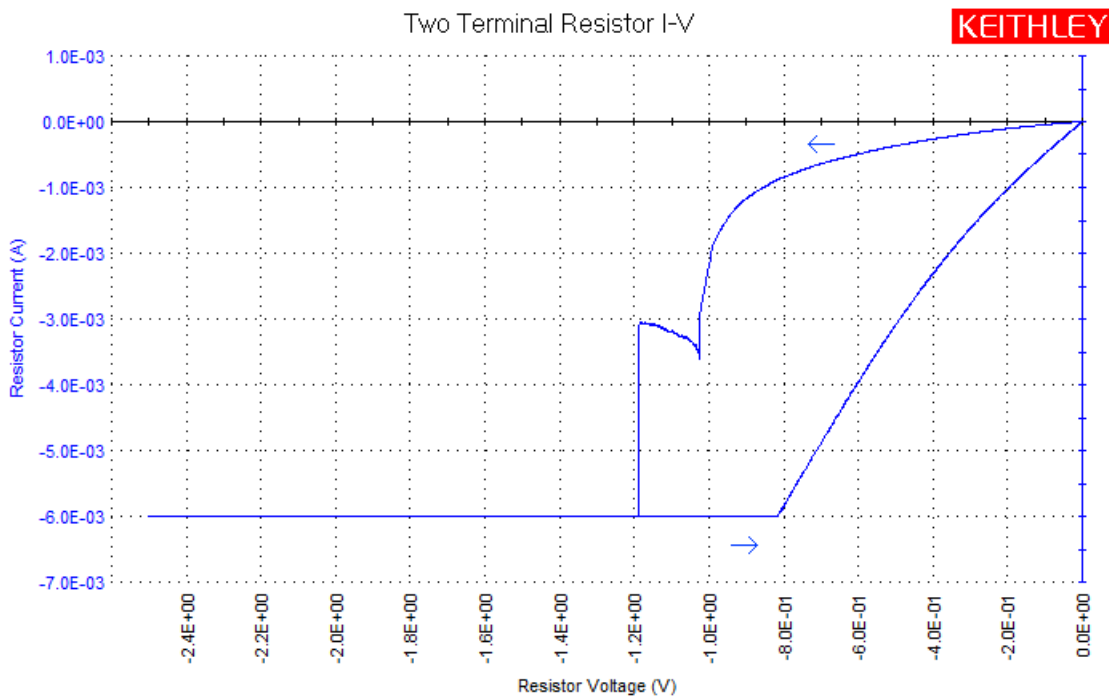
Obrázek 51 | Elektroformovací krok vzorku H4 ($U_{\text{INICIAL}} = 2,17 \text{ V}$)



Obrázek 52 | V – A charakteristika vzorku H4

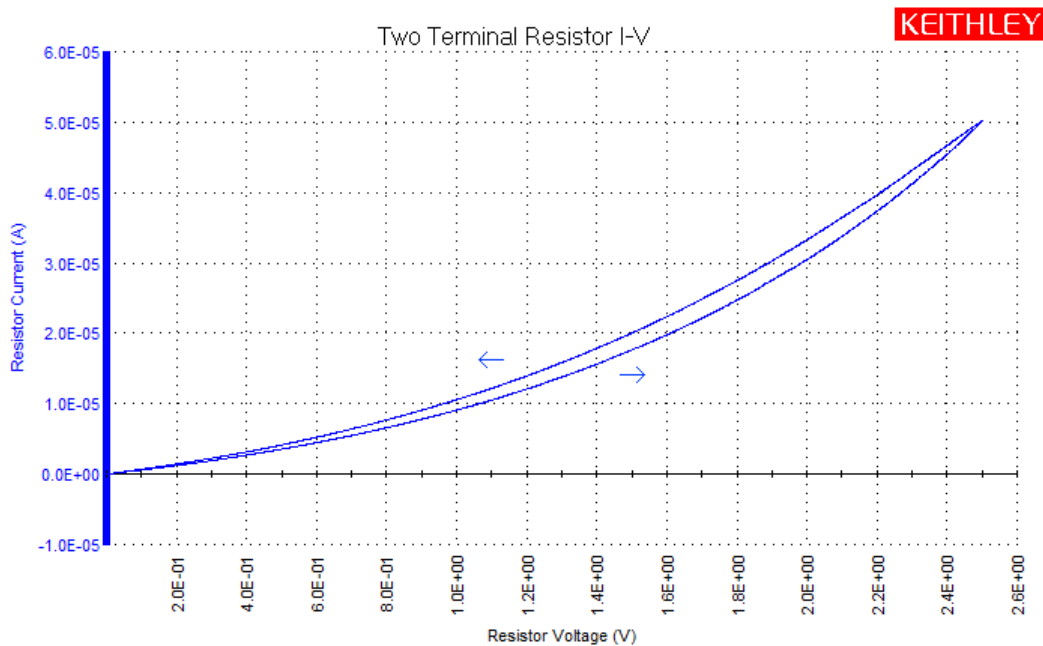


Obrázek 53 | V – A charakteristika vzorku H4

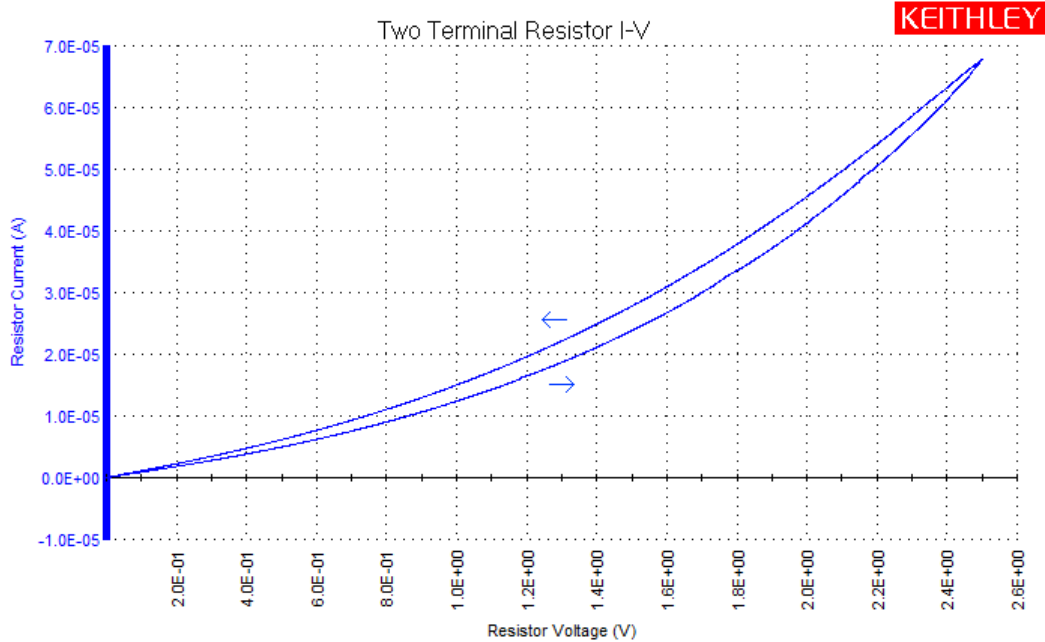


Obrázek 54 | Přejech vzorku H4 z HRS do LRS stavu při negativním napětí ($U_{SET} = -1,19 \text{ V}$; $R_{LRS} = 172 \Omega$)

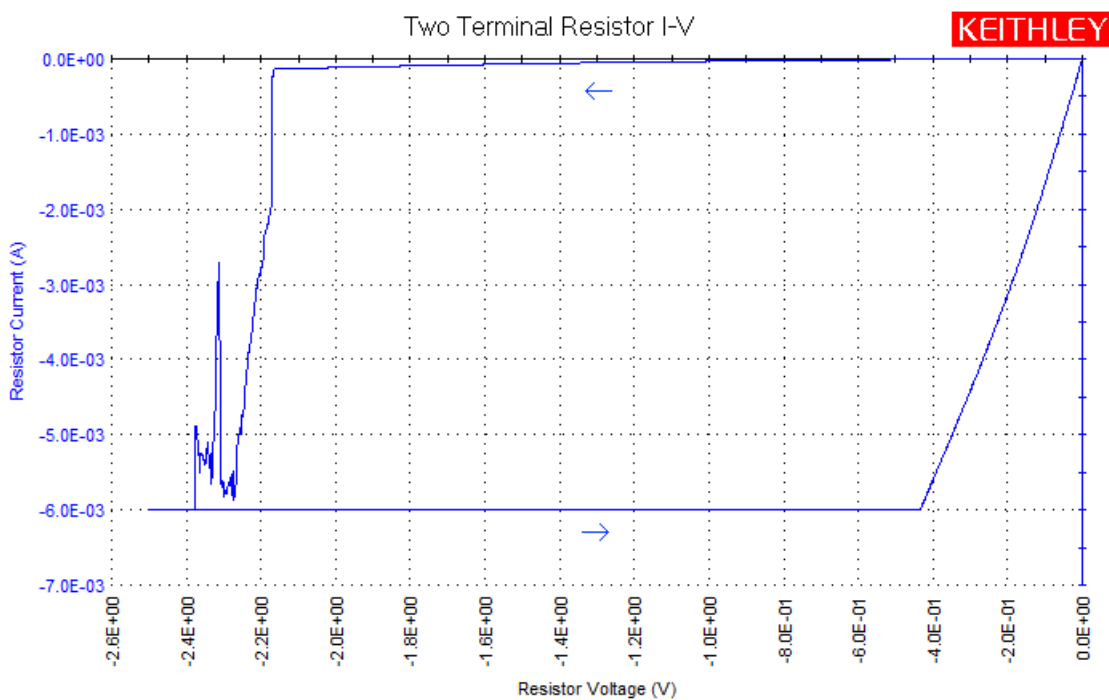
Proměření vzorku H5 potvrdilo selektivnost vzniku resistive switching. Zatímco při aplikování kladného napětí se vzorek jevil jako špatně nakontaktovaný (obrázek 55 a 56), tak i bez změny kontaktování došlo aplikací záporného napětí k přepnutí z HRS do LRS (obrázek 57). V dalším testu, který byl opět proveden přivedením záporného napětí, došlo k zpětnému přechodu z LRS do HRS stavu (obrázek 58).



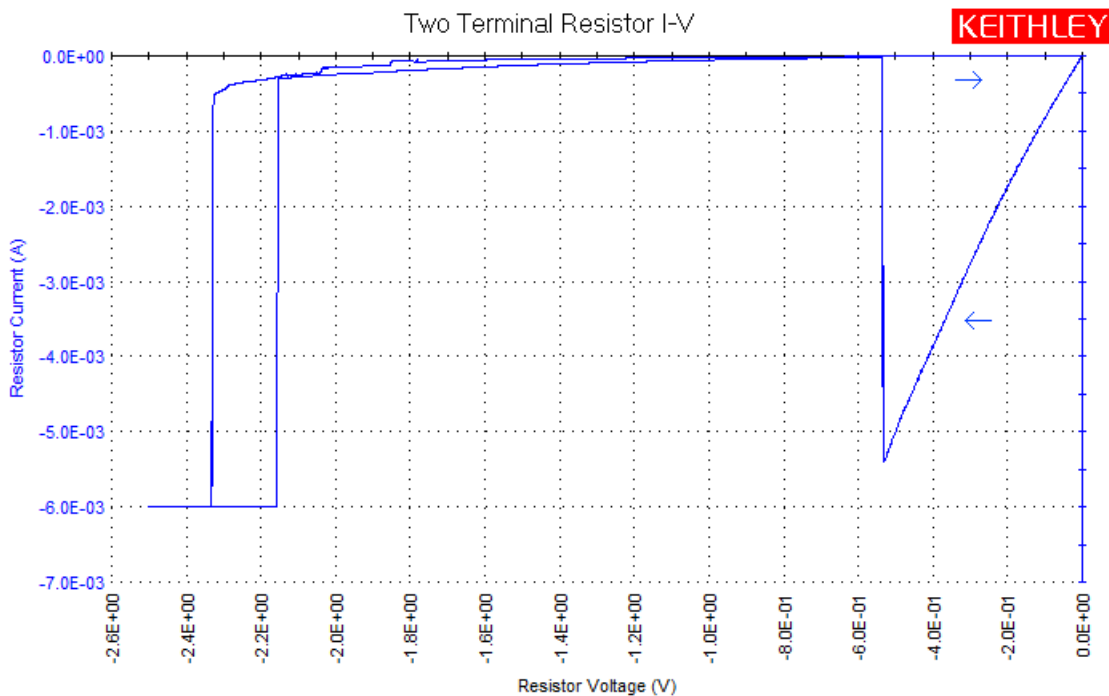
Obrázek 55 | První proměření vzorku H5, detekován velmi slabý proud, což naznačuje špatné nakontaktování



Obrázek 56 | Druhé měření vzorku H5 bez změny kontaktování, stále detekován slabý proud

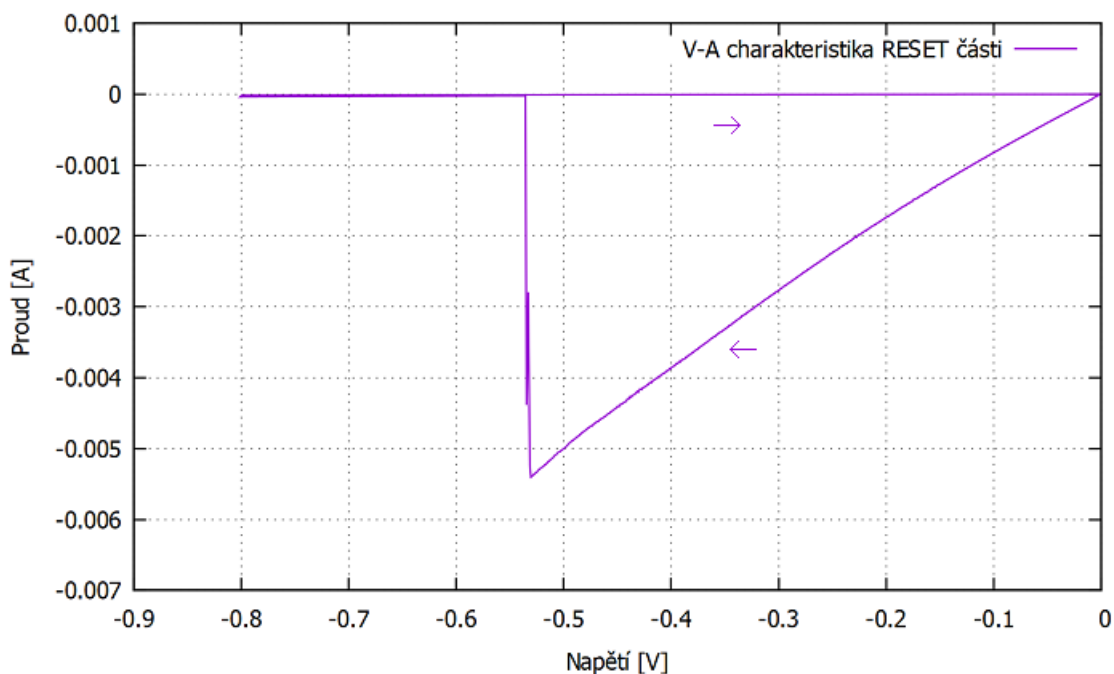


Obrázek 57 | V – A charakteristika vzorku H5 po přechodu k zápornému napětí bez změny kontaktování ($U_{SET} = -2,31 \text{ V}$; $R_{HRS} = 36,7 \text{ k}\Omega$; $R_{LRS} = 65 \Omega$)



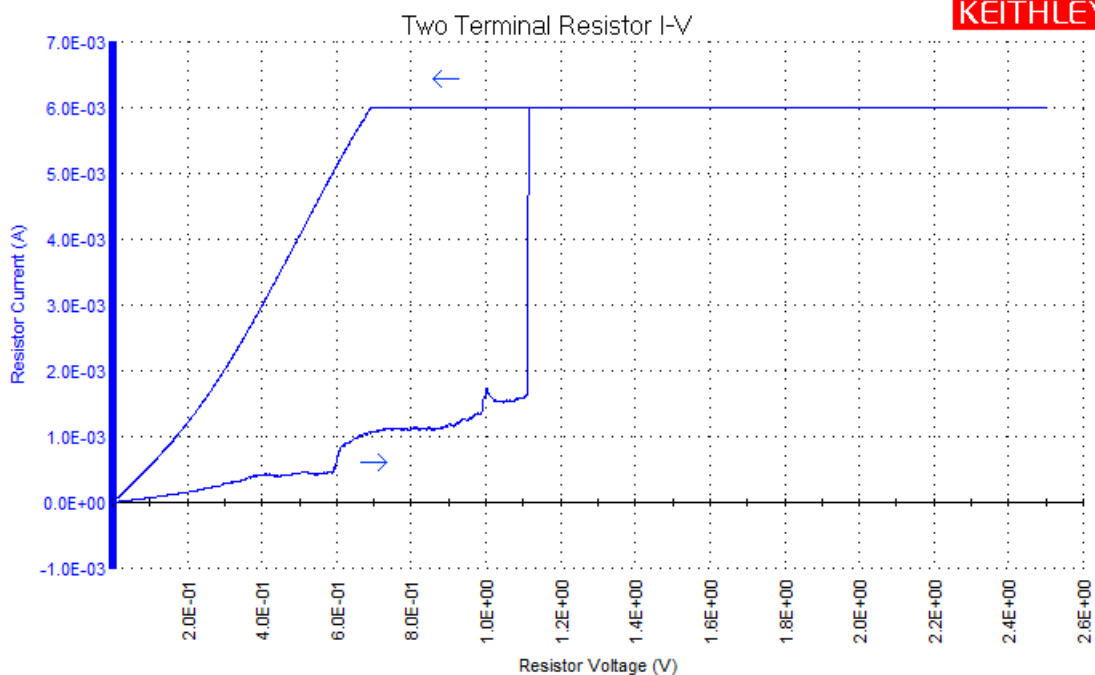
Obrázek 58 | Další proměření pomocí záporného napětí, přechod z LRS do HRS stavu ($U_{\text{RESET}} = -0,53 \text{ V}$; $I_{\text{RESET}} = -5,23 \text{ mA}$; $R_{\text{HRS}} = 50,5 \text{ k}\Omega$; $R_{\text{LRS}} = 112 \Omega$)

Pro názornost byl z dat naměřených u RESET průběhu vytvořen graf zobrazující pouze oblast přepnutí (obrázek 59).



Obrázek 59 | RESET průběh vytvořený z dat vzorku H5

Po úspěšných testech se záporným napětím byl proveden další test s kladným napětím, jehož V – A charakteristika prokazuje vznik resistive switching (obrázek 60).



Obrázek 60 | SET proces u vzorku H5 po opětovné aplikaci kladného napětí ($U_{\text{SET}} = 1,11 \text{ V}$; $R_{\text{HRS}} = 1,36 \text{ k}\Omega$; $R_{\text{LRS}} = 146 \Omega$)

Toto pozorování naznačuje, že selektivnost napětí, která se více projevuje u dříve vyrobených vzorků (pravděpodobně lepší prooxidace Fe vrstvy), je způsobena vznikem Schottkyho bariéry. Teprve změnou stavu tenké vrstvy na rozhraní elektroda/dielektrikum způsobenou přiložením vhodného, v tomto případě záporného, napětí dojde ke vzniku resistive switching. Vzhledem k výrobnímu procesu a nutnosti použít záporné napětí můžeme předpokládat, že za vznikem jevu resistive switching v připravených vzorcích stojí migrace kyslíkových aniontů O^{2-} a vakancí V_{O}^{2+} . Rozhodnout, o který mechanismus vzniku resistive switching nebo jejich kombinaci se jedná, je velmi obtížné.

Závěr

Tato diplomová práce se zabývala jevem resistive switching a možnostmi výroby sendvičových struktur, u nichž je možné tento jev pozorovat. Jako vhodný kandidát pro dielektrickou vrstvu celé struktury byl vybrán Fe_2O_3 ve spojení se spodní Pt elektrodou a horní W elektrodou. Výroba i analýza vzorků probíhala pomocí přístrojů dostupných na katedře experimentální fyziky. Součástí vyhodnocení naměřených dat byla také snaha ozřejmit přepínací mechanismus, a ověřit stabilitu a opakovatelnost přepínání odporových stavů, tedy schopnost zapsat a uložit bit. Pro tyto účely bylo třeba získat dostatečné množství dat. Součástí práce bylo také seznámit se s ovládáním přístrojů, a to především s Keithley 4200-SCS, který je na katedře nový.

Vytvoření sendvičových struktur vykazujících vlastnosti typické pro jev resistive switching bylo úspěšné. U voltampérových charakteristik vzorků uvedených v části (3) je velmi dobře pozorovatelná náhlá změna odporu z HRS do LRS stavu. Zajímavým jevem je přítomnost jak unipolárního, tak bipolárního přepínání. Toto pozorování je však v souladu s výsledky článku [30], ze kterého experimentální část práce vychází.

Zatímco pozorování jevu resistive switching proběhlo úspěšně, zhodnocení opakovatelnosti a především stability je z dostupných dat velmi obtížné. U žádného ze vzorků nebyla zjištěna stabilní hodnota napětí nutného pro SET proces (U_{SET}). Napětí potřebné pro elektroformovací krok (U_{INICIAL}) se také lišilo vzorek od vzorku. Ještě problematičtější bylo pozorování procesu RESET, který se povedlo naměřit zřídka. Opakovatelnost průběhu byla také velmi různá, ale u žádného vzorku nepřesáhla hranici deseti zápisů. Zásadní parametr ovlivňující stabilitu a opakovatelnost je neuniformita vzorků způsobená výrobním procesem. Pro budoucí využití tak bude třeba výrobní proces zdokonalit.

Vzhledem k tendenci dříve vyrobených vzorků fungovat lépe se záporným napětím lze předpokládat, že přepínacím mechanismem vytvořených struktur je vznik Schottkyho bariéry na rozhraní elektroda/dielektrikum. S přihlédnutím k výrobnímu procesu (především žíhání na vzduchu) a materiálu dielektrické vrstvy je pravděpodobné, že změnu vodivosti dielektrické vrstvy způsobují kyslíkové anionty (O^{2-}) a vakance (V_{O}^{2+}). Rozhodnout zdali O^{2-} a V_{O}^{2+} tvoří vodivá vlákna, nebo ovlivňují velikost potenciálové bariéry na rozhraní je složité.

Výsledky práce potvrzují předpoklady a vlastnosti uvedené v teoretické části i s úskalími, které jsou s realizací jevu resistive switching spojené. Budoucí využití jevu resistive switching, ať už jako nevolatilních pamětí nebo memristorů, je spojeno se zvýšením stability přepínacích parametrů a navýšením opakovatelnosti SET a RESET procesu.

Seznam použitých zdrojů

- [1] *Resistive switching*, Dostupné online: http://www.scholarpedia.org/article/Resistive_switching dne [2. 4. 2018].
- [2] L. Chua, "Memristor-The missing circuit element," in *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507 – 519, September 1971.
- [3] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart and R. S. Williams, *Nature* 453, 80 (2008).
- [4] Dmitri B. Strukov, Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart, and R. Stanley Williams OST / HP Labs, Palo Alto, CA USA *Memristor: The Fourth Fundamental Passive Circuit Element*, Dostupné online: <https://www.ece.ucsb.edu/~strukov/papers/2008/HPTechCon2008a.pdf> dne [2. 4. 2018].
- [5] Chua, L. *Appl. Phys. A* (2011) 102: 765. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6264-9> *Resistance switching memories are memristors*, Dostupné online: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs00339-011-6264-9.pdf> dne [2. 4. 2018].
- [6] Akihito Sawa, *Resistive switching in transition metal oxides*, *Materials Today*, Volume 11, Issue 6, 2008, Pages 28-36, ISSN 1369-7021, Dostupné online: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70119-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70119-6) dne [10. 4. 2018].
- [7] Feng PAN, Chao CHEN, Zhi-shun WANG, Yu-chao YANG, Jing YANG, Fei ZENG, *Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges*, *Progress in Natural Science: Materials International*, Volume 20, 2010, Pages 1-15, ISSN 1002-0071, Dostupné online: [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60001-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60001-X) dne [10. 4. 2018].
- [8] Hickmott T W. *Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films* [J]. *J Appl Phys*, 1962, 33(9): 2669–2682.
- [9] Gibbons, J. F., and Beadle, W. E., *Solid-State Electron.* (1964) 7, 785.
- [10] SAWA A, FUJII T, KAWASAKI M, et al. *Interface resistance switching at a few nanometer thick perovskite manganite active layers*[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(23): 232112.
- [11] Simmons, J. G., and Verderber, R. R., *Proc. R. Soc. London, Ser. A* (1967) 301, 77.
- [12] MOTT N F. *Metal-insulator transition*[J]. *Rev Mod Phys*, 1968, 40(4):677–683.
- [13] CHANG S H, LEE J S, CHAE S C, et al. *Occurrence of both unipolar memory and threshold resistance switching in a NiO film*[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102(2): 026801.
- [14] YANG Y C, PAN F, LIU Q, et al. *Fully room-temperature-fabricated nonvolatile resistive memory for ultrafast and high-density memory application*[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(4): 1636–1643.

- [15] XU N, LIU LF, SUN X, et al. *Characteristics and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memories*[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(23): 232112.
- [16] SZOT K, SPEIER W, BIHLMAYER G, et al. *Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃*[J]. *Nature Mater*, 2006, 5(4): 312–320.
- [17] JO SH, LU W. *CMOS compatible nanoscale nonvolatile resistance switching memory*[J]. *Nano Lett*, 2008, 8(2): 392–397.
- [18] KUND M, BEITEL G, PINNOW C U, et al. *Conductive bridging RAM (CBRAM): an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20 nm*. [C]// *IEEE International Electron Devices Meeting, Technical Digest*. Washington DC, 2005: 773–776.
- [19] Waser, Rainer; Aono, Masakazu *Nanoionics-based resistive switching memories*, *Nature Materials*, 2007, 6:833. Dostupné online: http://chialvo.org/Curso/UBACurso/DIA7/Papers/Aono_NatMat_07_Ionic%20Switching%20Memory.pdf dne [22. 4. 2018].
- [20] ZHANG S, LONG S B, GUAN WH, et al. *Resistive switching characteristics of MnO_x-based ReRAM*[J]. *J Phys D-Appl Phys*, 2009, 42(5): 055112.
- [21] JUNG K, SEO H, KIM Y, et al. *Temperature dependence of high and low-resistance bistable states in polycrystalline NiO films*[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(5): 052104.
- [22] YANG J J, MIAO F, PICKETT M D, et al. *The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches*[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(21): 215201.
- [23] BAIK S J, LIM K S. *Bipolar resistance switching driven by tunnel barrier modulation in TiO_x/AlO_x bilayered structure*[J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 97(7): 072109.
- [24] MUENSTERMANN R, DITTMANN R, SZOT K, et al. *Realization of regular arrays of nanoscale resistive switching blocks in thin films of Nb-doped SrTiO₃*[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(2): 023110.
- [25] YANG L, KUEGELER C, SZOT K, et al. *The influence of copper top electrodes on the resistive switching effect in TiO₂ thin films studied by conductive atomic force microscopy*[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(1): 013109.
- [26] DONG R, LEE D S, XIANG W F, et al. *Reproducible hysteresis and resistive switching in metal-Cu_xO-metal heterostructures*[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(4): 042107.
- [27] LIN C Y, LIN M H, WU M C, et al. *Improvement of resistive switching characteristics in SrZrO₃ thin films with embedded Cr layer*[J]. *IEEE Electron Device Lett*, 2008, 29(10): 1108–1111.
- [28] YANG Y C, PAN F, ZENG F, et al. *Switching mechanism transition induced by annealing treatment in nonvolatile Cu/ZnO/Cu ZnO/Pt resistive memory: from carrier trapping/detrapping to electrochemical metallization*[J]. *J Appl Phys*, 2009, 106(12): 123705.

- [29] Y. -H. You et al. *Impedance spectroscopy characterization of resistance switching NiO thin films prepared through atomic layer deposition*, Appl. Phys. Lett. 89, 222105 (2006).
- [30] Inoue, I. H. and Yasuda, S. and Akinaga, H. and Takagi, H. *Nonpolar resistance switching of metal/binary-transition-metal oxides/metal sandwiches: Homogeneous/inhomogeneous transition of current distribution*, Phys. Rev. B, 2008, 77(3).
- [31] YANG Y C, CHEN C, ZENG F, et al. *Multilevel resistance switching in Cu/TaOx/Pt structures induced by a coupled mechanism*[J]. J Appl Phys, 2010, 107(9): 093701.
- [32] LIU M, ABID Z, WANG W, et al. *Multilevel resistive switching with ionic and metallic filaments*. Appl Phys Lett, 2009, 94(23): 233106.
- [33] WANG Y, LIU Q, LONG S B, et al. *Investigation of resistive switching in Cu-doped HfO₂ thin film for multilevel non-volatile memory applications*[J]. Nanotechnology, 2010, 21(4): 045202.
- [34] HA H, KIM O. *Bipolar switching characteristics of nonvolatile memory devices based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) thin film*[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(3): 033309.
- [35] GREGOR L V. *Polymer dielectric films*[J]. IBM J Res Dev, 1968, 12(2): 140–162.
- [36] GREGOR L V. *Electrical conductivity of polydivinylbenzene films*[J]. Thin Solid Films, 1968, 2(3): 235–246.
- [37] LAI Y S, TU C H, KWONG D L, et al. *Bistable resistance switching of poly(N-vinylcarbazole) films for nonvolatile memory applications*[J]. Appl Phys Lett, 2005, 87(12): 122101.
- [38] TONDELIER D, LMIMOUNI K, VUILLAUME D, et al. *Metal/organic/metal bistable memory devices*[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(23): 5763–5765.
- [39] LIU G, LING Q D, TEO EYH, et al. *Electrical conductance tuning and bistable switching in poly(N-vinylcarbazole)-carbon nanotube composite films*[J]. ACS Nano, 2009, 3(7): 1929–1937.
- [40] KIM WT, JUNG JH, KIM TW, et al. *Current bistability and carrier transport mechanisms of organic bistable devices based on hybrid Ag nanoparticle-polymethyl methacrylate polymer nanocomposites*[J]. Appl Phys Lett, 2010, 96(25): 253301.
- [41] SCOTT J C, BOZANO L D. *Nonvolatile memory elements based on organic materials*. Adv Mater, 2007, 19(11): 1452–1463.
- [42] KIM T W, OH S H, CHOI H, et al. *Reversible switching characteristics of polyfluorene-derivative single layer film for nonvolatile memory devices*[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(25): 253308.
- [43] LIU C L, HSU J C, CHEN W C, et al. *Non-volatile memory devices based on polystyrene derivatives with electron-donating oligofluorene pendent moieties*[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2009, 1(9): 1974–1979.

- [44] COLLE M, BUCHEL M, DE LEEUW D M. *Switching and filamentary conduction in non-volatile organic memories*[J]. *Org Electron*, 2006, 7(5): 305–312.
- [45] T.-Y. Liu, T.H. Yan, R. Scheuerlein, Y. Chen, J.K.Y. Lee, G. Balakrishnan, G. Yee, H. Zhang, A. Yap, J. Ouyang, T. Sasaki, S. Addepalli, A. Al-Shamma, C.-Y. Chen, M. Gupta, G. Hilton, S. Joshi, A. Kathuria, V. Lai, D. Masiwal, M. Matsumoto, A. Nigam, A. Pai, J. Pakhale, C.H. Siau, X. Wu, R. Yin, L. Peng, J.Y. Kang, S. Huynh, H. Wang, N. Nagel, Y. Tanaka, M. Higashitani, T. Minvielle, C. Gorla, T. Tsukamoto, T. Yamaguchi, M. Okajima, T. Okamura, S. Takase, T. Hara, H. Inoue, L. Fasoli, M. Mofidi, R. Shrivastava, K. Quader, *Technical Digest, IEEE International Solid-State Circuits Conference*, 2013, p. 210.
- [46] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng, *Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Volume 83, 2014, Pages 1-59
- [47] L.O. Chua, S.M. Kang, *Proc. IEEE* 64, 209 (1976)
- [48] Wang, Lei and Yang, CiHui and Wen, Jing and Gai, Shan and Peng, YuanXiu *Overview of emerging memristor families from resistive memristor to spintronic memristor*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(7): 4618–4628.
- [49] Y.P. Ho, G.M. Huang, P. Li, *Proc. IEEE ACM*. 485 (2009)
- [50] *Resistivity Measurements of Semiconductor Materials Using the 4200A-SCS Parameter Analyzer and a Four-Point Collinear Probe*. Dostupné online: download.tek.com/document/1KW-60640-0_FourPointCollinear_4200A-SCS_AN.pdf dne [11. 4. 2018].
- [51] *The Keithley Instruments Model 4200A-SCS User's Manual*. Dostupné online: <https://www.tek.com/keithley-4200a-scs-parameter-analyzer-manual-1> dne [5. 4. 2018]
- [52] K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, M. Taniguchi, T. Kawai, J. S. Kim, and B. H. Park, *Nano Lett.* 10, 1359 (2010).
- [53] Y. Yang, X. Zhang, M. Gao, F. Zeng, W. Zhou, S. Xie, and F. Pan, *Nanoscale* 3, 1917 (2011).
- [54] T. H. Kim, E. Y. Jang, N. J. Lee, D. J. Choi, K. J. Lee, J. T. Jang, J. S. Choi, S. H. Moon, and J. Cheon, *Nano Lett.* 9, 2229 (2009).
- [55] J. W. Yoo, Q. Hu, Y. J. Baek, Y. J. Choi, C. J. Kang, H. H. Lee, D. J. Lee, H. M. Kim, K. B. Kim, and T. S. Yoon, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45, 225304 (2012).
- [56] Jin-Yong Lee and Yoon-Jae Baek and Quanli Hu and Young Jin Choi and Chi Jung Kang and Hyun Ho Lee and Hyun-Mi Kim and Ki-Bum Kim and Tae-Sik Yoon *Multimode threshold and bipolar resistive switching in bi-layered Pt-Fe₂O₃ core-shell and Fe₂O₃ nanoparticle assembly*. *Applied Physics Letters*, 2013, 12(102).

- [57] Li-Wei Feng, Yao-Feng Chang, Chun-Yen Chang, Ting-Chang Chang, Shin-Yuan Wang, Pei-Wei Chiang, Chao-Cheng Lin, Shih-Ching Chen, Shih-Cheng Chen, *Reproducible resistance switching of a relatively thin FeOx layer produced by oxidizing the surface of a FePt electrode in a metal-oxide-metal structure*, Thin Solid Films, Volume 519, Issue 5, 2010, Pages 1536-1539
- [58] Yao-Feng Chang and Ting-Chang Chang and Chun-Yen Chang, *Investigation statistics of bipolar multilevel memristive mechanism and characterizations in a thin FeOx transition layer of TiN/SiO2/FeOx/Fe structure*, Journal of Applied Physics, 2011.
- [59] C. Yun and X. G. Chen and J. B. Fu and Y. X. Zhang and J. R. Sun and Y. F. Wang and Y. Zhang and S. Q. Liu and G. J. Lian and Y. C. Yang and C. S. Wang and J. B. Yang, *Fabrication of FeOx thin films and the modulation of transport and magnetic properties by resistance switching in Au/ α -Fe₂O₃/Pt heterostructure*, Journal of Applied Physics, 2014.
- [60] Baek, Yoon-Jae and Hu, Quanli and Yoo, Jae Woo and Choi, Young Jin and Kang, Chi Jung and Lee, Hyun Ho and Min, Seok-Hong and Kim, Hyun-Mi and Kim, Ki-Bum and Yoon, Tae-Sik, *Tunable threshold resistive switching characteristics of Pt-Fe₂O₃ core-shell nanoparticle assembly by space charge effect*, Nanoscale, 2013.
- [61] J Joshua Yang and Feng Miao and Matthew D Pickett and Douglas A A Ohlberg and Duncan R Stewart and Chun Ning Lau and R Stanley Williams, *The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches*, Nanotechnology, 2009.
- [62] S. S. Shinde and R. A. Bansode and C. H. Bhosale and K. Y. Rajpure, *Physical properties of hematite α -Fe₂O₃ thin films: application to photoelectrochemical solar cells*, Journal of Semiconductors, 2011.
- [63] J.A. Glasscock and P.R.F. Barnes and I.C. Plumb and A. Bendavid and P.J. Martin, *Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition*, Thin Solid Films, 2008.
- [64] A Pascual and J.R Ares and I.J Ferrer and C.R Sánchez, *Electrical resistance evolution of Fe thin films during their sulphuration process*, Applied Surface Science, 2004.

Seznam použitých symbolů a zkratek

TMO	Oxidy přechodných kovů
RRAM	Resistive Random Access Memory
i	střídavý proud
u	střídavé napětí
q	elektrický náboj
φ	magnetický tok
MIM	Metal/Insulator/Metal
PLD	pulsní laserová depozice
NVM	nevolatilní paměť
HRS	stav s vysokým odporem
LRS	stav s nízkým odporem
IRS	stav se středním odporem
U	napětí
U_{INICIAL}	elektroformovací napětí
U_{SET}	napětí nutné pro proces SET
U_{RESET}	napětí nutné pro proces RESET
I	proud
I_{RESET}	proud nutný pro proces RESET
V_{O}^{2+}	kyslíková vakance
ECM buňka	elektrochemicky metalizovaná buňka
CB cell	Conductive Bridging cell
T	termodynamická teplota
CAFM	vodivostní mikroskopie atomárních sil
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
PEEM	fotoemisní elektronová mikroskopie
R_{LRS}	odpor ve stavu s nízkým odporem
R_{HRS}	odpor ve stavu s vysokým odporem
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
EDX	energodisperzní rentgenová spektroskopie
Z	protonové číslo
RTA	rychlé žíhání
ITO	Indium Tin Oxide
SCLC conduction	Space Charge Limited Current conduction
R	rezistor
L	cívka
C	kondenzátor
M	memristor
τ	čas
w	stavová proměnná
KITE	Keithley Interactive Test Environment
KULT	Keithley User Library Tool
SMU	Source–Measure Unit
p	tlak
ITM	Interactive Test Module
CEMS	Mössbauerova spektroskopie konverzních elektronů
ρ	měrný odpor
R	odpor
t	tloušťka vrstvy