

Plan de trabajo para la materia Tesis de Licenciatura

Tema: ESTUDIO DE MEMORIAS RESISTIVAS BASADAS EN AISLANTES DE MOTT

Alumno: Martín Sattler (martin.sattler@hotmail.com)

Director: Dr. Carlos Acha (acha@df.uba.ar)

Co-Director: Dr. Alberto Camjayi (alberto@df.uba.ar)

Palabras Claves: Memristores – Aislantes de Mott – Fotolitografía - Características IV-

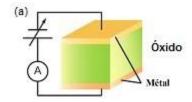
Impedancia – Magnetorresistencia a bajas temperaturas (77-300 K).

Lugar de trabajo: Laboratorio de Bajas Temperaturas (BT), Depto de Física, FCEyN, UBA.

1. Antecedentes y Motivación:

Memorias Resistivas

El almacenamiento de información es un tema de actualidad tanto del punto de vista científico como tecnológico cuya aplicación en el desarrollo de memorias no volátiles está llevando a la realización de considerables apuestas económicas. Esta área ha sido dominada por la tecnología "Flash", utilizada con éxito en un número creciente de aplicaciones de uso cotidiano (memorias USB, tarjetas de memoria, teléfonos móviles, unidades de estado sólido, etc...). Sin embargo, esta tecnología pronto alcanzará los límites físicos de miniaturización que van a detener su desarrollo (≈ 5-10 años). Varias tecnologías emergentes tales como la memoria de cambio de fase (PCRAM) [Wuttig07], memorias magnéticas (MRAM) [Chappert07] o memorias resistivas (RRAM) [Waser07], son posibles candidatos para suceder a la memoria Flash. Entre estos candidatos, la memoria RRAM (por Resistive Random Access Memory), basada en el efecto de conmutación resistiva (CR o RS por sus siglas en inglés) parece especialmente prometedora, debido a que la estructura de los dispositivos es muy simple. De hecho, se basan en el uso de materiales que exhiben por lo menos dos estados estables de resistencia eléctrica, es decir, un estado de alta resistencia y otro de baja, asociados con los niveles lógicos de "0" y "1". La "transición resistiva" entre estos dos estados se logra mediante la aplicación de pulsos eléctricos. La estructura de estos dispositivos se compone solamente de 3 capas: un electrodo de metal, el material activo, y un segundo electrodo de metal (ver Fig. 1).



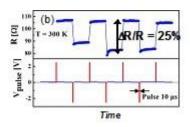
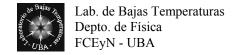


Fig.1: (a) estructura esquemática de un dispositivo RRAM y (b) Ciclo de transiciones resistivas inducidas por la aplicación de pulsos eléctricos.

Lo que hace a este efecto notable y de gran potencial tecnológico es que el cambio de resistencia es generalmente **no volátil**, es decir permanente o semi-permanente, y reversible. Esto permite, en principio, utilizar el fenómeno para la implementación de memorias electrónicas no-volatiles, llamadas memristores, donde la información está codificada en términos del nivel de resistencia eléctrica.

El efecto de **RS** es un descubrimiento de hace algunos años [Liu00, Beck00] que se mantiene vigente a medida que las investigaciones abren nuevos interrogantes o suman aspectos no considerados inicialmente. Este fenómeno se ha revelado sorpresivamente universal: ya ha sido reportado tanto en



simples óxidos binarios como el TiO2, CuO, NiO, MnO, Fe2O3, como también en las perovskitas ternarias SrTiO3, SrZnO3 y LaCuO3 y aún en complejas perovskitas de cuatro y cinco componentes, que incluyen a una gran variedad de materiales, como las manganitas (conocidas por su propiedad de magnetoresistencia colosal) o los cupratos superconductores de alta temperatura crítica.

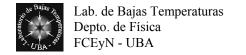
Los diferentes mecanismos responsables del **RS** propuestos a la fecha dependen principalmente de la clase de material considerado y los mismos pueden ser clasificados de acuerdo al fenómeno físico dominante como ser: efectos térmicos, electrónicos o iónicos [Waser07]. En los calcogenuros basados en cobre o plata, como el Ag2S, o en los óxidos del tipo SrTiO3 [Szot06], la conmutación resistiva está asociada a un proceso de óxido-reducción inducido por migración iónica o catiónica. Por ejemplo, en el Ag2S el proceso básico consiste en la liberación por oxidación del electrodo de plata de cationes Ag+ y su posterior migración hacia el otro electrodo, llevan a la formación de dendritas, las cuales constituyen un filamento altamente conductor. Este es el estado ENCENDIDO del sistema. Invirtiendo la polarización del voltaje aplicado, se induce un proceso electroquímico de disolución de los mencionados filamentos, con lo que se revierte el sistema al estado no conductor (APAGADO).

En las aleaciones de Telurio basadas en germanio o antimonio, llamadas GST, la conmutación resistiva se halla asociada a la aparición de una estructura amorfa inducida por el calentamiento de Joule [Kim06, Wuttig07]. Similarmente, la conmutación resistiva en NiO requiere de campos eléctricos muy intensos (> 10¹² W/cm3) [Waser07] y se la considera relacionada con la formación o destrucción de filamentos de níquel por calentamiento Joule [Kim06].

El fenómeno también se observa en la familia de los óxidos "complejos" (cupratos superconductores, manganitas, etc, en los que nuestras investigaciones nos hacen un referente internacional) que se distinguen de los otros óxidos por la presencia de electrones fuertemente correlacionados y por poseer una tendencia intrínseca a presentar inhomogeneidades de fases ligadas al contenido local de oxígeno. Esta coexistencia de fases, que se produce en escalas sub-micrométricas, es una de las características más notables que distinguen a estos materiales [Moreo99] y ha sido motivo de numerosos estudios. En este caso, la conmutación resistiva se cree que se debe principalmente a un efecto electrónico de interfaz en el cual la electro-migración de átomos de oxígeno modifica fuertemente los parámetros microscópicos que determinan el mecanismo de transporte, como por ejemplo la barrera Schottky o los pozos de potencial de las trampas de portadores que se establecen en el óxido [Janousch07, Inoue08].

Memorias basadas en aislantes de Mott

Los aislantes de Mott son materiales que presenten fuertes correlaciones electrónicas que llegan a alterar las propiedades eléctricas de los mismos. Un ejemplo de ellos es la familia de calcogenuros AM4X8 (M=Ga,V; X=Se,S) que son aislantes a pesar de que los cálculos de banda indican que debieran ser metales. [Cario06, Cario07]. Estos compuestos presentan un gran interés desde el punto de vista de la física básica ya que presentan fenómenos de fuerte correlación electrónica. En efecto, exhiben una transición metal-aislador (MIT), llamada transición de Mott, la cual puede ser inducida por presión, temperatura y por pulsado eléctrico, generándose una fase conductora a bajas temperaturas, que en el sistema mencionado puede llegar a ser superconductora a temperaturas cercanas a los 5K. Por otra parte, se ha observado en esta familia de materiales [Vaju08, Souchier09] el fenómeno de RS, con muy buenas características de conmutación. Si bien la fenomenología observada es similar a la previamente observada en perovskitas de óxidos, es significativo que estos materiales no contienen oxígeno, por lo tanto, se descarta que el mecanismo de conmutación pueda estar asociado a la migración de vacancias de oxígeno. Asimismo, tanto experimentos de transporte como mediciones de microscopía de escaneo por efecto túnel (STM), sugieren un nuevo (pero aún indeterminado) mecanismo responsable de la conmutación resistiva en estos compuestos. Dicho mecanismo es además coincidente con la aparición a escala nanométrica de regiones conductoras y aisladoras en el volumen de la muestra. La conmutación resistiva se produce mediante la aplicación pulsos eléctricos intensos que podrían ser responsables de la destrucción el estado aislador de Mott de manera inhomogenea a lo largo de estructuras filamentarias o percolantes a través del material [Souchier09].



Entender el origen de la transición metal-aislador (MIT) observada en estos materiales ha sido uno de los más importantes desafíos de la materia condensada en las últimas décadas. De las muchas teorías propuestas, tres sobresalen por sobre las demás. Mott [Mott90] propuso que la repulsión de Coulomb entre electrones podría separar las bandas de conducción en dos, abriendo un gap. Slater [Slater51] argumentó que el gap podría ser abierto debido al ordenamiento magnético, donde las energías electrónicas dependen de la proyección de espín. Por último, Peierls [Peierls64)] sugirió que los cambios estructurales, tales como dimerización, podrían alterar la periodicidad de la red y originar un gap. Distinguir entre estos tres mecanismos es una tarea complicada. El V2O3 es un material que ilustra claramente estos aspectos [Imada98], donde tres transiciones ocurren simultáneamente reflejando los mecanismos sugeridos por Mott, Slater y Peierls: una transición electrónica, magnética y estructural.

En la descripción teórica de los sistemas con SOC considerados, se parte de un modelo multibanda efectivo de los orbitales t2g. Dicho modelo puede construirse a partir de los cálculos ab initio de DFT que luego se proyectan adecuadamente al espacio de baja energía. El tratamiento del SOC pude hacerse en dos instancias: o bien se lo incorpora en los cálculos DFT (esta es la metodología usual) o se lo agrega al hamiltoniano efectivo que se resuelve en DMFT. En todo caso, la complejidad del problema se debe a su carácter multi-orbital y es así que en muchos casos se trabaja solamente con los electrones de la banda $j_{\rm eff} = 1/2$. Últimamente se ha puesto en evidencia que la hibridación entre las bandas con $j_{\rm eff} = 1/2$ y 3/2 puede estar jugando un rol más importante al considerado hasta ahora [Yang23]. En otras palabras, para entender la física del SIO es necesario trabajar con el conjunto completo de orbitales t2g.

Un aspecto fundamental para el presente plan es la posible generación de memoria **volátil** gracias a dispositivos memristivos, ya que así se podría encontrar el camino para simular el funcionamiento eléctrico de una neurona. En efecto, las neuronas son células cuya excitabilidad eléctrica de su membrana permite la conducción de impulsos nerviosos (ver Fig.2).

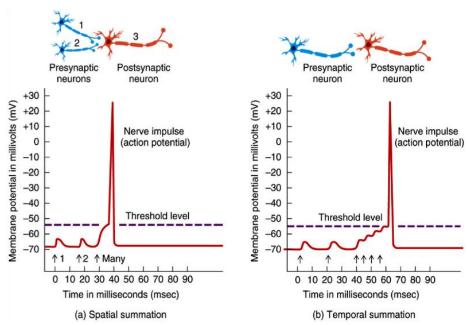


Fig.2: Esquema básico que muestra el funcionamiento eléctrico de una neurona, denominado Leaky Integrate and Fire (LIF), que tiene en cuenta los estímulos presinápticos recibidos por una neurona, ya sean (a) múltiples o (b) de una única neurona, el carácter integrativo de las señales recibidas del potencial de membrana (integrate), así como su disminución temporal al no recibir estímulos (leaky) y del disparo en señal emitido al superar cierto umbral.

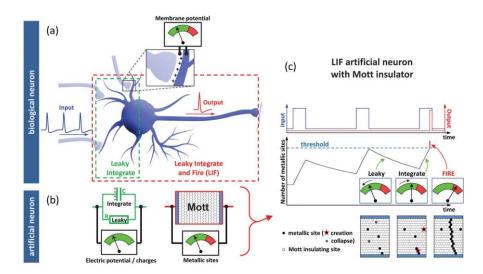


Fig.3: (a) caricatura de la respuesta del tipo Leaky Integrate and Fire (LIF) de una neurona. (b) equivalente eléctrico del LIF mediante un circuito RC y un generador de pulsos, y posible simulación mediante un aislante de Mott. (c) Diagrama de la respuesta eléctrica de un aislante de MOTT, con una respuesta muy similar al LIF de las neuronas, gracias a la generación de zonas conductoras en equilibrio metaestable gracias a la desestabilización del aislante de Mott por la aplicación de pulsos eléctricos. Al producirse un camino percolativo se observaría una respuesta tipo disparo ligada al incremento abrupto en la corriente que circula a través del canal conductor. (Figura extraída de [Stoliar17]).

Las neuronas transmiten señales eléctricas originadas como consecuencia de un cambio transitorio de la permeabilidad de determinados iones en la membrana. Su comportamiento eléctrico depende de las excitaciones eléctricas recibidas: para bajas excitaciones, su respuesta puede simularse como la de un circuito RC con una resistencia variable (ver Fig.3). Cuando la excitación supera cierto umbral, puede responder activamente, emitiendo un pulso como un condensador descargándose.

Justamente se ha observado [Stoliar17] la desestabilización del aislante de Mott, por la aplicación repetitiva de pulsos eléctricos, que da lugar a un frágil estado metálico, marcado por un tiempo de vida finito, y correspondiente a un estado de memoria volátil. Se mostró que se tiene así un comportamiento eléctrico similar al observado en las neuronas (ver Fig.4), ya que al variar los tiempos de aplicación de los pulsos o los tiempos de espera entre ellos se modifica la cantidad de pulsos necesarios para producir un camino conductor percolativo y generar así un pulso de corriente producido por acumulación de estímulos.

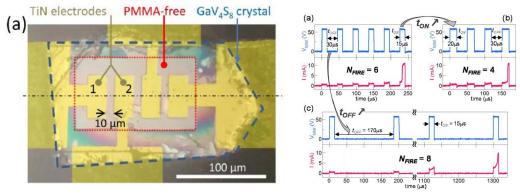
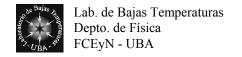


Fig.4: (a) Esquema de contactos para medir la resistencia eléctrica a 4 terminales sobre un cristal de GaV4S8. (b) Respuesta eléctrica a distintas excitaciones donde se observa un comportamiento del tipo LIF. Figura extraída de [Stoliar17].

De esta manera, los dispositivos de memoria **no-volátil** podrían operar como sinápsis mientras que los dispositivos de memoria volátil podrían funcionar como neuronas de estado sólido. Así, se tienen entonces las pruebas de principio que indican que los memristores podrían ser las piezas fundamentales



para la conformación de dispositivos que busquen simular muy cercanamente el funcionamiento de un sistema nervioso con capacidades de aprendizaje.

La familia $Sr_{n+1}Ir_nO_{2n+1}$ (SIO):

Estos antecedentes avivan el interés en la familia de compuestos Ruddlesden-Popper cuya fórmula es $\mathbf{Sr}_{n+1}\mathbf{Ir}_n\mathbf{O}_{2n+1}$ (SIO), cuyos miembros con n=1;2 son ciertamente los ejemplos más famosos de aislantes de Mott con fuerte acoplamiento spin-órbita (SOC). Es un sistema atractivo por la sencillez de su estructura (ver Fig.5). La posibilidad de metalizarlo mediante dopaje químico y desestabilizar así al aislante de Mott ya ha sido comprobada [Clancy14]. Al igual que los cupratos superconductores, el SIO exhibe un estado fundamental magnético por debajo de ~ 240K y excitaciones magnéticas similares, aunque con una escala de energía dos veces más pequeña [Kim06]. Tales excitaciones magnéticas son esenciales para muchas de las propuestas de la superconductividad de alta temperatura, ya que pueden dar origen al "pegamento" necesario que dé origen al par de Cooper requerido para la aparición del estado superconductor.

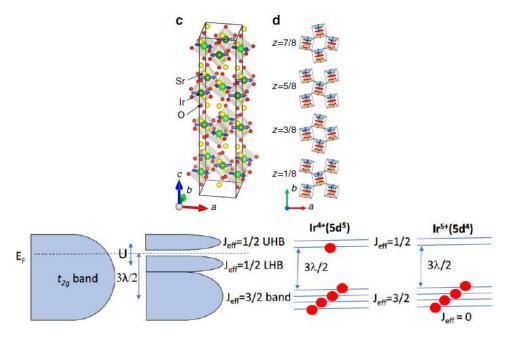


Fig.5: [c] Estructura cristalina, [d] magnética y esquema de niveles electrónicos del compuesto Sr2IrO4.

Se estudiaron los efectos de aplicar altas presiones sobre la resistencia eléctrica del compuesto SIO (n=1) [Zocco14], con el objetivo de favorecer la transición aislante-metal (ver Fig.6). Se observó una conducción del tipo semiconductor, cuyo gap va disminuyendo con la presión, pero que no llega a hacerse metálica.

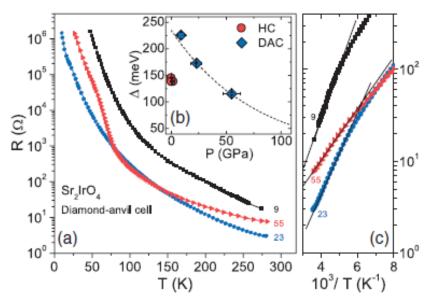


Fig.6: (a) Resistencia eléctrica en función de la temperatura para varias presiones aplicadas. En el inserto se muestra la evolución de la brecha semiconductora en función de la presión. No se alcanza una presión crítica que metalice al aislador de Mott. Figura extraída de [Zocco14].

Otra manera de inducir o favorecer la transición de Mott es la de aplicar tensiones uniaxiales mediante el crecimiento del SIO sobre sustratos con parámetros de red diferentes de los que el material cristalino tiene (ver Fig.7) [Nichols13].

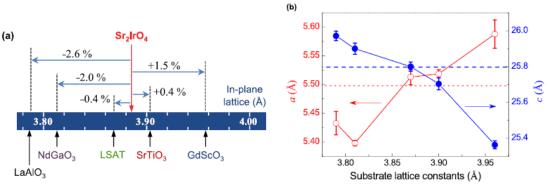
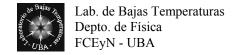


Fig.7: (a) Efectos de estiramiento y compresión debido al crecimiento de SIO sobre distintos sustratos. (b) parámetros cristalográficos en función del parámetro de red del sustrato. Figura extraída de [Nichols13].

Los autores de este trabajo observaron que al forzar una compresión del parámetro de red del plano del SIO se disminuyen las correlaciones electrónicas, favoreciendo así la aparición de un estado metálico.

2. Hipótesis y Objetivos:

Nuestras hipótesis de trabajo parten del hecho de que la metalización del SIO ya ha sido lograda mediante dopaje químico, que la aplicación de presiones hidrostáticas o uniaxiales acercan su comportamiento al de un metal y que otros aisladores de Mott [Camjayi14] mostraron la aparición de una fase conductora inducida por campo eléctrico y favorecida por la aplicación de altas presiones. Por ello, suponemos que es posible encontrar una nueva ruta a una transición de Mott (aislante-metal) en el SIO mediante la aplicación de pulsos eléctricos de diversa amplitud y duración, tanto a presión ambiente como bajo presión externa y a diferentes temperaturas (4 K < T < 300 K).



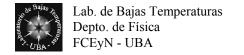
Si la desestabilización del aislante de Mott por la aplicación repetitiva de pulsos eléctricos diera lugar a un frágil estado metálico, marcado por un tiempo de vida finito, y correspondiente a un estado de memoria volátil (ya observado en compuestos del tipo GaTa4Se8 y afines [Cario10]), se podría obtener en el SIO un comportamiento eléctrico similar al observado en las neuronas. Otra posibilidad es que la aplicación de pulsos modifique el contenido de oxígeno del SIO, como ocurre en la mayor parte de las memorias RRAM basadas en óxidos simples o complejos y que esto sea el mecanismo dominante del cambio de resistencia. En ese caso se podrá considerar la generación de una memoria no-volátil que simule el comportamiento eléctrico que presentan las sinapsis entre neuronas.

Nuestro objetivo general está basado en el interés de estudiar la transición de Mott en sistemas con fuerte acoplamiento espín-órbita (SOC). Creemos que no se tiene una plena comprensión y control de todos los grados de libertad que influyen sobre la física de estos materiales, por lo que nuestro objetivo específico será sacar provecho de nuestra experiencia experimental en el estudio de sus propiedades eléctricas.

Los objetivos específicos están asociados al estudio del tranporte eléctrico de cristales basados en la serie de Ruddlesden-Popper, de fórmula Sr(n+1)Ir(n)O(3n+1) (inicialmente con n=1), de excelente calidad y buena caracterización microestructural. Posteriormente se buscará conocer la respuesta IV a distintas temperaturas (4 K < T < 300 K) con el objetivo de desestabilizar la fase aislante de manera de posibilitar una nueva familia de memristores basada en aislantes de Mott con fuerte SOC, y que además presenten posibles respuestas que simulen el funcionamiento eléctrico de sinapsis o de neuronas (electrónica neuromórficas), que en cada caso será necesario poner en evidencia.

3. Plan de trabajo:

- 1. Se prepararán cristales de SIO para la medición de sus propiedades eléctricas, ya sea para obtener sus características IV a 2 y a 4 terminales, o su impedancia a distintas frecuencias y amplitudes. Para ello, mediante la técnica de sputtering y el desarrollo de máscaras (técnica de shadow mask, o de litografía óptica), se depositarán contactos metálicos (Au, Pt, Mn, Ag) para posibilitar los estudios eléctricos propuestos.
- 2. Se explorará la respuesta neuromórfica de estos dispositivos: A temperatura y presión fijas (inicialmente a presión y temperatura ambiente), se buscará obtener las características corrientetensión (IV) midiéndolas a distintas escalas temporales (pulsos de 1 μs a 1 ms) y con amplitudes incrementales, con el fin de evidenciar las zonas del diagrama de fases donde existan efectos nolineales así como CR, es decir efectos de memoria volátil y no-volátil.
- 3. Para el estudio de la memoria volátil contamos con dos estrategias: -1) luego de la aplicación de cada pulso de corriente incremental, se aplicará un pulso de baja potencia con el fin de sensar el estado de resistencia remanente. De esta manera se puede determinar la existencia de memoria volátil o no-volátil, controlando el espaciamiento temporal entre ambos pulsos. -2) Aplicar uno o varios pulsos de escritura (existen efectos acumulativos?) y analizar la evolución de la resistencia mediante un estímulo de bajo voltaje, aplicado durante los tiempos característicos que convengan según la relajación de este inestable estado conductor.
- 4. Para estudiar la memoria no-volátil se realizará un análisis detallado de las características IV en cada estado de memoria, empleando los métodos descriptos en [Acha16, Acha17] con el fin de determinar los mecanismos de conducción dominantes y determinar los cambios microscópicos que se producen en la CR. Adcionalmente se podrá estudiar la espectroscopía de impedancias para lograr una descripción más completa del comportamiento eléctrico variando el rango de frecuencias.
- 5. Para los dos tipos de memoria se analizará la similitud de la respuesta con modelos que describen el comportamiento eléctrico de sinapsis o de neuronas.



- 6. Como complemento a las tareas experimentales, se trabajará en la implementación en DMFT del modelo de Hubbard multibanda y, en un paso siguiente, en la incorporación de la interacción espínórbita. Este es el paso inicial, antes de abordar una descripción realista en el esquema DFT-DMFT.
- 7. Dependiendo de los resultados obtenidos en los estudios hasta aquí propuestos, podrá ser de interés repetirlos en cristales bajo presión cuasi-hidrostatica, aplicada mediante una celda del tipo Bridgman, pudiéndose alcanzar valores de hasta 20 GPa.
- 8. Adicionalmente podría medirse la magnetorresistencia en función de la temperaura (77 K < T < 300 K) para diferentes presiones, como magnitud de interés para poner en evidencia las diferencias entre este aislante de Mott con los otros que no tienen un fuerte SOC.

4. Factibilidad:

El laboratorio de Bajas Temperaturas del Depto de Física – FCEyN- UBA cuenta con todas las facilidades experimentales requeridas, algunas fuentes de financiamiento y las colaboraciones necesarias para llevar a cabo el plan propuesto. El presente plan es factible de realizarse en dos cuatrimestres, con una dedicación horaria de 20 horas semanales.

5. Bibliografía:

[Acha16], C. Acha, A. Schulman, M. Boudard, K. Daoudi and T. Tsuchiya, Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 011603.

[Acha17]. C. Acha, J. Appl. Phys. 121 (2017) 134502.

[Beck00]. A. Beck, J. G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel y D. Widmer, Appl. Phys. Lett. 77, 139 (2000).

[Camjayi14]. A. Camjayi, C. Acha, R. Weht, M. G. Rodrguez, B. Corraze, E. Janod, L. Cario and M. J. Rozenberg, Phys. Rev. Lett. 113, 086404 (2014).

[Cario06]. L. Cario, B. Corraze, A. Meerschaut y O. Chauvet, Phys. Rev. B. 73, 155116 (2006).

[Cario07]. L. Cario, B. Corraze, E. Janod, C. Vaju y M.-P. Besland, Brevet Université de Nantes 07, 01819 (2007).

[Chappert07]. C. Chappert, A. Fert, F. Nguyen van Dau, Nature Materials 6, 813 (2007).

[Clancy14]. Dilute Magnetism and Spin-Orbital Percolation Effects in Sr₂Ir_{1-x}Rh_xO₄, J. P. Clancy et al., PRB 89, 054409 (14).

[Imada98]. M. Imada et al, Reviews of Modern Physics, 1998, 70(4 PART I), pp. 1039-1263.

[Liu00]. S. Q. Liu, N. J. Wu y A. Ignatiev, Appl. Phys. Lett. 76, 2749 (2000).

[Moreo99]. A. Moreo, S. Yunoki y E. Dagotto, Science 283, 2034 (1999).

[Mott90]. N. F. Mott, Metal-Insulator Transitions (Taylor & Francis, 1990).

[Nichols13]. J. Nichols, J. Terzic, E. G. Bittle, O. B. Korneta, L. E. De Long, J. W. Brill, G. Cao, and S. S. A. Seo, Applied Physics Letters 102, 141908 (2013).

[Peierls64]. R. E. Peierls, Quantum Theory of Solids (Clarendon Press, Oxford, 1964).

[Slater51]. J. C. Slater, Phys. Rev. 82, 538 (1951).

[Souchier09]. E. Souchier, BDI Thesis CNRS-STMicroelectronics, 2009.

[Stoliar17]. P. Stoliar et al, Adv. Funct. Mater. 1604740 (2017).

[Vaju08]. C. Vaju et al., Adv. Mat. 20, 2760 (2008).

[Waser07]. R. Waser y M. Aono, Nature Materials 6, 833 (2007).

[Wuttig07]. M. Wuttig y N. Yamada, Nature Materials 6, 824 (2007).

[Yang23] X. Yang et al., Phys. Rev. Lett. 131, 036504 (2023).

[Zocco14]. D.A. Zocco et al, J. Phys.: Condens. Matter 26 (2014) 255603.

Dr. Alberto Camjayi

Dr. Carlos Acha