



Universidad de Valladolid

PROGRAMA DE DOCTORADO EN FÍSICA

DPTO. DE ELECTRICIDAD Y ELECTRÓNICA

TESIS DOCTORAL:

**Estudio de la conmutación resistiva a partir de la
caracterización eléctrica de estructuras MIM**

Presentada por Guillermo Vinuesa Sanz para optar al grado de Doctor por la
Universidad de Valladolid

Dirigida por:

Dr. Salvador Dueñas Carazo

Dra. Helena Castán Lanaspá

FECHA POR DETERMINAR

Agradecimientos

Como creo que es habitual para todo doctorando, esta tesis ha llegado a su fin gracias a muchas personas que, tanto dentro como fuera de la universidad, han contribuido a mi crecimiento como persona. A todas ellas les agradezco de corazón el camino recorrido juntos:

En primer lugar a mis directores de tesis, el Dr. Salvador Dueñas y la Dra. Helena Castán, por su ofrecimiento y disposición a que formase parte de su grupo de investigación y realizase el doctorado con ellos. También debo darles las gracias por su cercanía e incansable amabilidad, siempre están dispuestos a ayudar de cualquiera de las formas. Creo sinceramente que hacen de la Universidad de Valladolid una mejor institución.

A mi compañero de laboratorio, Óscar, por su infinita paciencia enseñándome a manejar en el laboratorio, gracias a él he tenido siempre con quien conversar, y lo más importante, con quien quejarme, la experimentación ha sido siempre mas amena a su lado. Agradezco también al Dr. Héctor García su ayuda en el laboratorio, ya sea en forma de conocimiento o técnicas de experimentación, y al Dr. Benjamín Sahelices su caracter risueño y auxiliador.

Si no fuera por la colaboración y comunicación constante con la Universidad de Tartu y el Instituto de Microelectrónica de Barcelona, este trabajo no se podría haber realizado. Es por ello que quiero mencionar directamente a los Doctores Kaupo Kukli, Aile Tamm, Kristjan Kalam, Mireia Bargalló y Francesca Campabadal. A ellos y a toda la gente que participa en la fabricación de las muestras y dispositivos que luego yo estudio en el laboratorio: muchísimas gracias.

Gracias a mis amigos, a quienes quiero a rabiar y que me aguantan habitualmente, con los que puedo hablar de todo siempre que quiera, y que me han visto sufrir y quejarme del doctorado (y de muchas otras cosas) todo lo posible y más: Diego, Santi, Marta, Iván, Lydia, Apa, Voces y Nacho, porque sin vosotros no sería quien soy ahora.

A mi abuelo Eduardo, por ser un ejemplo y a quien querré y admiraré siempre. A mi abuelo Luis y mis abuelas Angelines y Pepa, de quienes me acuerdo mucho y me gustaría que hubiesen podido verme presentando esta tesis.

Por último pero no menos importante, a mis padres y a mis hermanas, no lo digo (ni yo ni nadie) tanto como debería pero os quiero mucho, gracias por aguantarme tanto.

Resumen

En los últimos años, la búsqueda de sustitutos para la actual tecnología CMOS en la que se basan la mayoría de memorias de estado sólido, como las flash, se ha incrementado. Ello ha causado que fenómenos como la conmutación resistiva (*resistive switching* o RS) se estudien cada vez más, ya que pueden ser la base de una nueva familia de dispositivos de almacenamiento emergentes, entre los cuales están las memorias RAM resistivas, denominadas ReRAMs o RRAMs. Esta tesis se centra principalmente en la caracterización de estructuras metal-aislante-metal (MIM) que presentan conmutación resistiva, cuyo aislante está constituido por un óxido de metal de transición. La conmutación resistiva es un fenómeno físico por el cual, al aplicar un determinado campo eléctrico, el dieléctrico cambia el valor de su resistencia. Esto permite modular las propiedades eléctricas del material de tal forma que se puedan conseguir diferentes estados eléctricos. Cierta valor de potencial eléctrico permite disminuir el valor de la resistencia del óxido formando unos filamentos conductivos (CFs) que conectan ambos metales a través del mismo, mientras que la aplicación de otro potencial de valor diferente disuelve parcialmente estos filamentos incrementando de nuevo la resistencia.

El trabajo que aquí se presenta estudia en detalle la conmutación resistiva en estructuras metal-aislante-metal, con especial interés (aunque no únicamente) en el estudio de dispositivos cuyo dieléctrico es óxido de hafnio, con el objetivo de caracterizar eléctricamente el material. La medida de algunas de sus propiedades, como la diferencia entre estados, la retención de los mismos, la durabilidad del dispositivo, los voltajes de conmutación, etc, permitirán dilucidar la idoneidad del dieléctrico para, por ejemplo, futuros dispositivos de memoria. Aún más importante, caracterizar en profundidad estos materiales permite estudiar detenidamente el fenómeno de la conmutación resistiva para entender mejor los mecanismos físicos que la sustentan. Este trabajo además también versará sobre los efectos de la temperatura externa, la temperatura de

fabricación de las muestras y la combinación del óxido de hafnio con otros materiales sobre las propiedades eléctricas de las muestras. Así también, se desarrolla una técnica de caracterización de dispositivos de conmutación resistiva mediante el control de la carga, y se caracterizan eléctricamente dispositivos basados en ZrO_2 y MnO_x , que podrían sustituir al óxido de hafnio en el futuro, con el objetivo de obtener datos preliminares acerca de sus propiedades eléctricas en relación a la conmutación resistiva.

La tesis está estructurada en diferentes capítulos, subdivididos en secciones. En el primer capítulo se hará una introducción acerca de las memorias resistivas, así como de su necesidad y aplicaciones. El segundo tratará sobre los fundamentos físicos de la conmutación resistiva, introduciendo conceptos importantes como el memristor y el fenómeno de la conmutación resistiva. El tercer capítulo se dedicará exclusivamente a la presentación de los resultados experimentales y su discusión. Por último, en el cuarto capítulo se mostrarán las conclusiones de la tesis de forma clara y resumida.

Abstract

In recent years, the search for substitutes for the current CMOS technology on which most memories, such as flash, are based has increased. This has led to phenomena such as resistive switching (RS) to be increasingly studied, as they may be the basis for a new family of emerging storage devices, among which are the so-called resistive RAM memories, called ReRAMs or RRAMs. This thesis is mainly focused on the characterization of metal-insulator-metal (MIM) structures featuring resistive switching, whose insulator is constituted by a transition metal oxide. Resistive switching is a physical phenomenon whereby, when applying a certain electric field, the dielectric changes the value of its resistance. This allows the electrical properties of the material to be modulated in such a way that different electrical states can be achieved. A certain value of electric potential allows to decrease the value of the resistance of the oxide by forming conductive filaments (CFs) that connect both metals through it, while the application of another potential of different value partially dissolves these filaments increasing again the resistance.

The work presented here studies resistive switching in metal-insulator-metal structures in detail, with special interest (although not only) in the study of devices whose dielectric is hafnium oxide, with the aim of electrically characterizing the material. The measurement of some of its properties, such as the difference between states, state retention, device durability, switching voltages, etc., will allow to elucidate the suitability of the dielectric for, for example, future memory devices. Even more important, the in-depth characterization of these materials allows us to study the phenomenon of resistive switching in detail in order to better understand the underlying physical mechanisms. This work will also address the different effect that temperature, dielectric thickness, growth temperature, and the combination of hafnium oxide with other materials may have on its electrical properties. Likewise, a technique for characterization of resistive switching devices by means of charge control is developed, and ZrO_2 and MnO_x -based devices that

may replace hafnium oxide in the future are electrically characterized in order to obtain preliminary data on their electric properties regarding resistive switching.

The thesis is structured in different chapters subdivided in sections. In the first chapter, an introduction will be made about resistive memories, as well as their necessity and applications. The second chapter will deal with the physical fundamentals of resistive switching, introducing important concepts such as the memristor and a thorough explanation of the resistive switching effect. The third chapter will be devoted exclusively to the experimental results and their discussion. Finally, the fourth chapter will show the conclusions of the thesis in a clear and summarized way.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Abstract	VII
Índice general	X
Índice de figuras	XVII
1. Introducción	1
2. Fundamentos	7
2.1. El memristor	7
2.2. La conmutación resistiva	9
2.2.1. Introducción	10
2.2.2. Estructura y funcionamiento de las memorias RRAM . .	10
2.2.3. Tipos de RRAM en función de la polaridad de su conmutación resistiva	14
2.2.4. Tipos de RRAM en función del mecanismo físico que justifica la formación del filamento	16
2.2.5. Mecanismos de conducción	22
2.3. La deposición de capas atómicas (ALD)	26
2.4. Técnicas de caracterización eléctrica	29
2.4.1. Electroforming	30
2.4.2. Curvas corriente-voltaje (I-V)	31
2.4.3. Escritura/Borrado - Determinación de estados intermedios	33
2.4.4. Mapas de Memoria	34
2.4.5. Robustez	35

2.4.6.	Retención	36
2.4.7.	Medidas de admitancia	37
2.4.8.	Medidas en temperatura	39
3.	Resultados experimentales y discusión	41
3.1.	Estructuras MIM cuyo dieléctrico es HfO ₂	43
3.1.1.	Dependencia de la conmutación resistiva con la temperatura	43
3.1.2.	Control de las transiciones de SET y RESET mediante la descarga de un condensador	51
3.1.3.	Cambio en la polaridad de la conmutación resistiva con el grosor del dieléctrico	57
3.2.	Estructuras MIM cuyo dieléctrico es HfO ₂ en combinación con otros óxidos	65
3.2.1.	Consecuencias del uso de capas de HfAlO _x y de la temperatura de fabricación en la conmutación resistiva de estructuras MIM basadas en HfO ₂ :Al ₂ O ₃	65
3.2.2.	Diferencias en la conmutación resistiva de estructuras MIM basadas en HfO ₂ :grafeno fabricadas a partir de distintos procesos	73
3.2.3.	Efecto del praseodimio en la conmutación resistiva de estructuras MIM basadas en HfO ₂ :Pr ₂ O ₃	77
3.3.	Estructuras MIM cuyo dieléctrico es ZrO ₂ , MnO _x o combinaciones de ambos	85
4.	Conclusiones	91
	Contribuciones científicas	97
	Publicaciones en revistas	97
	Publicaciones en congresos	99
	Contribuciones a congresos	100
	Bibliografía	103

Índice de figuras

1.1.	Diferencia de rendimiento entre procesador (rojo) y memoria (verde) a lo largo del tiempo. Extraído de [3].	1
1.2.	Diagrama representativo de la equivalencia entre una estructura MIM que presenta <i>resistive switching</i> y una conexión neuronal. Extraído de [20].	4
2.1.	Los cuatro circuitos fundamentales de dos terminales: resistencia, condensador, inductancia y memristor. Extraído de [24].	8
2.2.	a: Circuito equivalente de un memristor. b: Simulación de un modelo simple (arriba) y de un modelo con condiciones de contorno y suponiendo movimiento iónico no lineal (abajo). c: Curva I-V experimental de un dispositivo MIM cuyo dieléctrico está compuesto por TiO ₂ . Extraído de [24].	9
2.3.	Diagrama de una estructura MIM para un dispositivo RRAM. Extraído de [71].	12
2.4.	Modelo filamentario. 1: Estado pristino o pre-forming. 2: Electroforming. 3: LRS. 4: RESET. 5: HRS. 6: SET. Extraído de [77].	13
2.5.	Conmutación resistiva unipolar (a) y bipolar (b). I_{cc} indica la corriente límite o <i>current compliance</i> , solo necesaria en el proceso de SET. Extraído de [46].	14
2.6.	Esquema comparativo de los mecanismos filamentosos entre la conmutación resistiva bipolar (arriba) y unipolar (abajo). Extraído de [99]	15
2.7.	Curva I-V unipolar y modelo filamentario de un mecanismo TCM correspondiente a una estructura Pt/NiO/Pt. Extraído de [105]	18

2.8.	Curva I-V bipolar y modelo filamentario de un mecanismo ECM correspondiente a una estructura Ag/Ag-Ge-Se/Pt. Extraído de [105]	20
2.9.	Curva I-V bipolar y modelo filamentario de un mecanismo VCM correspondiente a una estructura Pt/ZrO _x /Zr. Extraído de [105]	22
2.10.	Diagrama de los diferentes tipos de mecanismos de conducción en dieléctricos. Extraído de [133]	24
2.11.	Diagrama de bandas del efecto túnel Fowler-Nordheim (a) y efecto túnel directo (b). Extraído de [133]	25
2.12.	Diagrama de bandas de una conducción óhmica (a) y de conducción por hopping (b). Extraído de [133]	26
2.13.	Representación esquemática de un ciclo ALD que muestra los cuatro pasos o pulsos que lo conforman. Extraído de [162].	29
2.14.	Diagrama de una celda MIM mostrando que el estímulo eléctrico se aplica sobre el electrodo <i>top</i> mientras que el <i>bottom</i> se mantiene conectado a tierra. Extraído de [163].	30
2.15.	a: Electroforming realizado aplicando un barrido de voltaje, correspondiente a una estructura MIM Ru/HfO ₂ /Ti. 2: Electroforming relizado aplicando un barrido de corriente, correspondiente a una estructura MIM TiN/HfAlO _x /Ti.	31
2.16.	Curvas I-V que muestran una sucesión de 50 ciclos (gris) con el promedio resaltado (rojo). Las curvas corresponden a una estructura MIM Pt/HfO ₂ /Ti/TiN y se presentan en escala logarítmica (a) y lineal (b).	32
2.17.	a: Ciclos I-V anidados que muestra los diferentes estados de resistencia intermedios correspondientes a una estructura MIM Pt/HfO ₂ /Ti/TiN. b: Función de onda decreciente aplicada.	33
2.18.	a: Borrado I-V acumulado. b: Borrado I-V incremental. Correspondientes a una estructura MIM TiN/HfO ₂ /Ti/TiN	34

2.19.	a: Mapas de memoria I-V comparando diferentes estructuras MIM TiN/MeO _x /Ti en las que el óxido metálico es ZrO ₂ (rojo) o MnO _x (azul). b: Los mismos mapas de memoria normalizados dividiendo todos los valores entre el medido en el LRS. Imagen publicada en [165]	35
2.20.	Robustez de una estructura MIM Ru/HfO ₂ :PrO _x /Ti.	36
2.21.	Retención de una estructura MIM TiN/ZrO ₂ /Ti.	37
2.22.	a: Curvas de capacidad-voltaje (C-V). b: Curvas de conductancia-voltaje (G-V). Ambas pertenecientes a una estructura MIM TiN/Nb ₂ O ₅ -doped SiO ₂ /Ti/Al.	38
2.23.	a: Mapa de memoria conductancia-voltaje de una estructura MIM Pt/HfO ₂ /Ti/TiN. b: Medida de la capacidad a lo largo de un barrido de frecuencia correspondiente a una estructura MIM Ru/HfO ₂ /Ti.	39
2.24.	a: Curvas de corriente-voltaje (I-V). b: Mapas de memoria I-V. Cada color representa una temperatura y ambas figuras corresponden a una estructura MIM W/HfO ₂ /Ti/TiN.	39
3.1.	a: Sección transversal de una estructura MIM W/HfO ₂ /Ti/TiN. b: Curvas I-V correspondientes a la misma estructura a 300 K. Imagen publicada en [183].	44
3.2.	Probabilidad acumulada de R_{on} a 0.1 V en el rango de temperaturas 77-350 K. Imagen publicada en [183].	45
3.3.	a: Plot de Arrhenius de I_{on} frente a $(kT)^{-1}$. b: Representación de E_a frente a V, que permite calcular E_T y a . Imagen publicada en [183].	46
3.4.	Probabilidad acumulada de R_{off} a 0.1 V en el rango de temperaturas 77-350 K. Imagen publicada en [183].	47
3.5.	a: Dependencia del voltaje de RESET con la temperatura. b: Dependencia de la potencia absorbida en el RESET con la temperatura. Imagen publicada en [183].	48
3.6.	Dependencia del voltaje de SET con la temperatura en el rango 77-350 K. Imagen publicada en [183].	48

3.7.	a: Transición de SET representada como I-V a 300 K y 100 K. b: Transición de SET representada como R-V a 100 K. Imagen publicada en [183].	49
3.8.	Montaje experimental para la caracterización eléctrica de los dispositivos mediante la descarga de un condensador. Imagen publicada en [190].	51
3.9.	Medidas de conductancia para las transiciones de SET y RESET cuando se descarga el condensador con una carga constante y voltajes iniciales diferentes. Imagen publicada en [190].	52
3.10.	Transiciones de SET (a) y RESET (b) manteniendo P_0 constante y modificando el valor de τ . Imagen publicada en [190].	53
3.11.	a: Conductancia durante la transición de SET aplicando descargas sucesivas idénticas. b: Conductancia durante la transición de SET aplicando descargas sucesivas aumentando V_C^0 . Imagen publicada en [190].	54
3.12.	a: Conductancia durante la transición de RESET aplicando descargas sucesivas idénticas. b: Conductancia durante la transición de RESET aplicando descargas sucesivas aumentando V_C^0 . Imagen publicada en [190].	55
3.13.	Sección transversal de una estructura MIM Pt/HfO ₂ /Ti/TiN.	57
3.14.	Curvas I-V correspondientes a una estructura MIM Pt/HfO ₂ /Ti/TiN con un espesor de la capa de HfO ₂ de 8 nm (a) y 13 nm (b).	57
3.15.	Electroformings correspondientes a una estructura MIM Pt/HfO ₂ /Ti/TiN con un espesor de la capa de HfO ₂ de 8 nm (a) y 13 nm (b).	59

3.16.	Conmutación resistiva de la estructura MIM Pt/HfO ₂ /Ti/TiN con un espesor de la capa de HfO ₂ de 8 nm. a: Primer ciclo después del electroforming negativo. Se aplica un voltaje positivo para causar un RESET pero no ocurre (1), sin embargo, un RESET muy abrupto tiene lugar al aplicar voltajes negativos (2). b: Los dos subsiguientes ciclos confirman que la polaridad no se ha invertido, mostrando CCW BRS.	60
3.17.	Conmutación resistiva de la estructura MIM Pt/HfO ₂ /Ti/TiN con un espesor de la capa de HfO ₂ de 13 nm. a: Primer ciclo después del electroforming positivo. Se aplica un voltaje negativo para causar un RESET y confirmar el cambio en la polaridad del RS (1), sin embargo, al aplicar voltaje positivo el dispositivo presenta un pico anómalo que podría indicar un SET fallido (2) y ocurre otro RESET (3). b: Los dos subsiguientes ciclos confirman que la polaridad no se ha invertido, mostrando CW BRS.	60
3.18.	Mecanismo filamentario propuesto para la conmutación resistiva de la estructura MIM Pt/HfO ₂ /Ti/TiN con una capa de HfO ₂ de 8 nm.	61
3.19.	Mecanismo filamentario propuesto para la conmutación resistiva de la estructura MIM Pt/HfO ₂ /Ti/TiN con una capa de HfO ₂ de 13 nm.	62
3.20.	a: Curvas I-V (promedio de 20 ciclos) correspondientes a las diferentes muestras fabricadas a 300 °C. b: Mapas de memoria de estas mismas muestras. Imagen publicada en [222].	66
3.21.	Secuencia de deposición de capas ALD de las diferentes muestras fabricadas a 300 °C.	67
3.22.	Esquema del mecanismo filamentario propuesto para las muestras H9A1 y H4A1. Imagen publicada en [222].	68
3.23.	Curvas conductancia-voltaje (G-V) de las muestras H9A1 y H4A1 promediadas. Imagen publicada en [222].	69
3.24.	Curvas I-V promediadas de dos muestras H9A1 fabricadas a diferentes temperaturas. Imagen publicada en [222].	70

3.25. Patrones XRD de las muestras H9A1 a 300 °C y 400 °C con (a) espesor de 15-20 nm y (b) espesor de ~ 70 nm. Imagen publicada en [222].	70
3.26. Esquema (a) e imagen SEM (b) de la estructura TiN/HfO ₂ /graphene/HfO ₂ /Ti. Imagen publicada en [227].	73
3.27. Esquema del proceso de fabricación de las muestras indicando los diferentes tratamientos efectuados a cada muestra para depositar el grafeno. Imagen publicada en [227].	74
3.28. Comparativa de las curvas IV correspondientes a estructuras TiN/HfO ₂ /graphene/HfO ₂ /Ti. Imagen publicada en [227].	75
3.29. Comparativa de los mapas de memoria I-V correspondientes a estructuras TiN/HfO ₂ /graphene/HfO ₂ /Ti. Imagen publicada en [227].	76
3.30. Medida de la capacidad a lo largo de un barrido de frecuencia correspondiente a estructuras MIM Ru/HfO ₂ :PrO _x /Ti con diferentes ratios HfO ₂ :PrO _x	78
3.31. Curvas I-V (promedio de 20 ciclos) correspondientes a las diferentes estructuras MIM Ru/HfO ₂ :PrO _x /Ti.	79
3.32. Valores de corriente a 0.1 V correspondientes al HRS y LRS de las diferentes estructuras MIM Ru/HfO ₂ :PrO _x /Ti. Los ratios atómicos se estimaron mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF).	81
3.33. Mapas de memoria I-V correspondientes a las diferentes estructuras MIM Ru/HfO ₂ :PrO _x /Ti.	81
3.34. Variabilidad ciclo-a-ciclo de las diferentes estructuras MIM Ru/HfO ₂ :PrO _x /Ti.	82
3.35. Variabilidad ciclo-a-ciclo de las diferentes estructuras MIM Ru/HfO ₂ :PrO _x /Ti aplicando una I _{cc} = 5 mA.	83
3.36. Difractogramas de las muestras fabricadas mediante secuencias de ciclos ZrO ₂ :MnO _x . Imagen publicada en [165].	86
3.37. Comparativa de las curvas I-V correspondientes a las muestras fabricadas mediante secuencias de ciclos ZrO ₂ :MnO _x . Imagen publicada en [165].	86

3.38. Comparativa de los mapas de memoria I-V correspondientes a las muestras fabricadas mediante secuencias de ciclos $ZrO_2:MnO_x$. Imagen publicada en [165].	87
3.39. Curvas I-V correspondientes a la muestra “pura” de (a) ZrO_2 y (b) MnO_x . Imagen publicada en [165].	88
3.40. Curvas I-V correspondientes a las muestra cuyos dieléctricos son combinaciones de ZrO_2 y MnO_x . a: Muestras 50x50 y 100x100. b: Estructura multicapa. Imagen publicada en [165]. . .	89
3.41. Curvas I-V que muestran varios estados intermedios en forma de lazos acumulados correspondientes a la muestra 100x100 en el (a) RESET y (b) SET.	89

1 | Introducción

El almacenamiento tanto temporal como permanente de datos se ha convertido en algo fundamental y necesario para cualquier sistema de procesamiento de información. Hasta ahora, dicho almacenamiento ha sido llevado a cabo por las memorias flash o las memorias de acceso aleatorio estáticas (SRAM) y dinámicas (DRAM), fabricadas en lo que conocemos como tecnología CMOS. Sin embargo, los avances en la velocidad de los microprocesadores han sido mucho mayores y más rápidos en los últimos años que las mejoras realizadas a la memoria DRAM (Fig. 1.1) . Esta situación, conocida como *memory wall* y predicha en 1995 por Wulf et al. [1] implica que la velocidad de los procesadores se verá enmascarada por el, en comparación, bajo rendimiento de las memorias [2, 3].

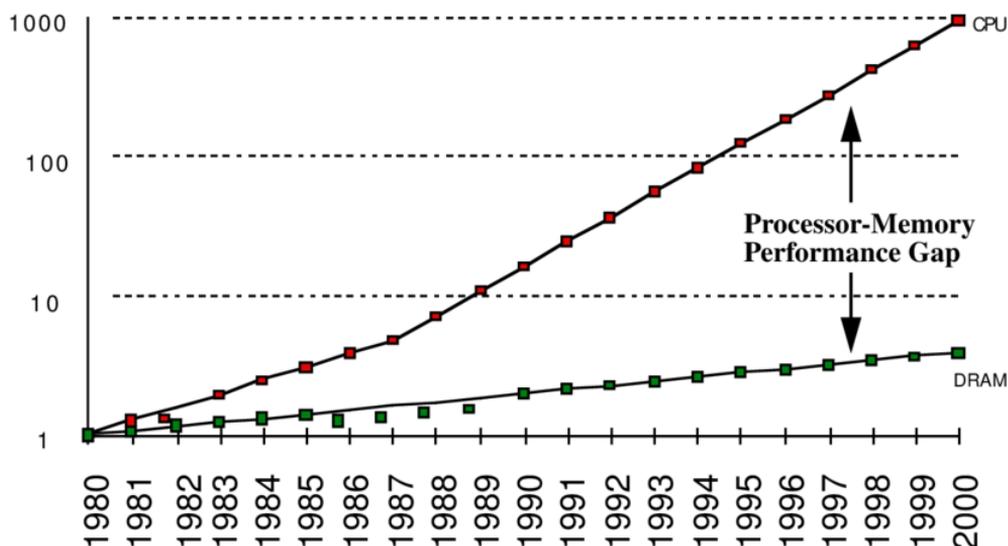


Fig. 1.1: Diferencia de rendimiento entre procesador (rojo) y memoria (verde) a lo largo del tiempo. Extraído de [3].

Es debido a esto que nuevas tecnologías de memorias no volátiles (NVMs) están siendo estudiadas con gran interés [4], ya que podrían sustituir a la tecnología CMOS [5, 6], que también se acerca a límites fundamentales en lo concerniente a las dimensiones de los dispositivos. Las NVMs más importantes se presentan a continuación junto con una breve explicación de su funcionamiento.

- **Ferroelectric RAM (FeRAM o FRAM):** Como su propio nombre indica, las memorias ferroeléctricas hacen uso de un material ferroeléctrico. Esta clase de materiales presentan una relación entre el vector campo eléctrico y la polarización eléctrica que no es lineal, sino que muestran un ciclo de histéresis entre ambos. Según la dirección del campo aplicado, los dipolos eléctricos del material se alinearán a favor del mismo, modificando la distribución electrónica del material gracias a pequeños movimientos iónicos y, sobre todo, al movimiento de paredes de dominio. Es esta propiedad la que permite al material el almacenamiento de datos, ya que los estados de polarización positiva y negativa representarán los diferentes valores binarios 0 y 1 [7, 8]. Derivados de esta memoria son la memoria *Ferroelectric FET* (FeFET), en la que el dieléctrico de puerta de un transistor FET es sustituido por una capa ferroeléctrica [9], o el *Ferroelectric tunnel junction* o FTJ, en el que la corriente túnel se controla mediante la polarización ferroeléctrica del material, consiguiendo así diferentes estados de resistencia [10].
- **Magnetic RAM (MRAM):** El efecto túnel magnético (TMR) ocurre en estructuras denominadas uniones de túnel magnético o MJT, consistentes en dos materiales ferromagnéticos y un dieléctrico entre ellos. Cuando la magnetización de ambos materiales ferromagnéticos es paralela, se facilita el efecto túnel de los electrones a través del dieléctrico [11]. Así, un MJT puede variar su resistencia dependiendo de la orientación de la magnetización, dando lugar a la MRAM [12]. Derivada de la MRAM surge también la memoria conocida como *spin-transfer-torque RAM* (STTRAM), que fuerza a los electrones a cambiar su estado de espín, el cual se transfiere a la capa adyacente, disminuyendo los valores de corriente necesarios para polarizarla, y mejorando la tecnología MRAM [13, 14].

-
- **Phase-change RAM (PCRAM o PRAM):** La memoria de cambio de fase almacena datos mediante la conmutación entre estados resistivos. Esta conmutación se basa en la transición reversible entre fase cristalina (baja resistencia) y amorfa (alta resistencia) que presentan algunos materiales denominados *phase-change materials* o PCMs que suelen ser, entre otros, calcogenuros [15, 16].
 - **Resistive RAM (ReRAM o RRAM):** En las memorias resistivas, los números binarios se definen precisamente por diferentes estados de resistencia. La estructura de estas memorias consiste en una capa de dieléctrico entre dos electrodos metálicos; tras aplicar un voltaje lo suficientemente elevado se podrán cortocircuitar ambos metales, alcanzando el denominado estado de baja resistencia o LRS. Este proceso es reversible y la conexión entre los electrodos se puede cortar aplicando otro valor de tensión, llegando al estado de alta resistencia o HRS. El cambio entre estos estados de resistencia es conocido como conmutación resistiva [17, 18].

De entre las NVMs emergentes, esta tesis se centrará particularmente en las llamadas memorias resistivas, normalmente conocidas como ReRAM o RRAM, que como hemos mencionado están basadas en el fenómeno de la conmutación resistiva. Además, poseen prometedoras propiedades a la hora de poder sustituir a memorias como la flash gracias a su buena escalabilidad, gran rapidez de operación, y voltajes de operación pequeños, lo que las convierte en una tecnología de bajo consumo. Por otro lado, los dispositivos RRAM podrían ser ideales para crear circuitos neuromórficos [19, 20], esto es, circuitos informáticos que simulan una red neuronal [21]. Las memorias resistivas tienen la propiedad de que, además de poder conmutar entre dos estados de resistencia, también pueden almacenar varios estados intermedios entre los dos principales, lo cual les permite imitar la sinapsis biológica regulando la conexión entre las “neuronas” (los diferentes elementos electrónicos) del circuito [22] (Fig. 1.2).

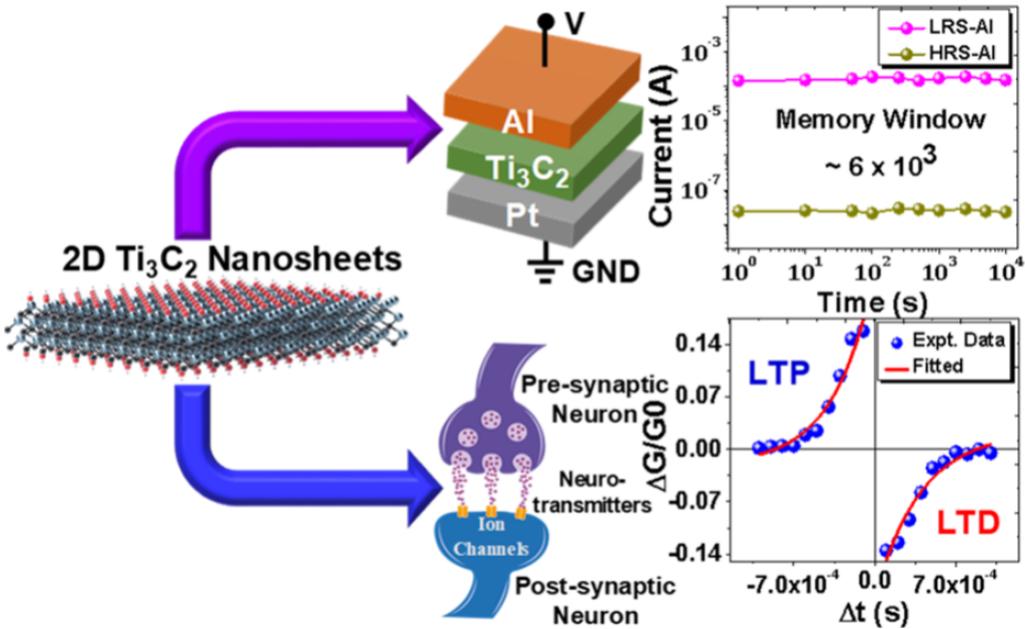


Fig. 1.2: Diagrama representativo de la equivalencia entre una estructura MIM que presenta *resistive switching* y una conexión neuronal. Extraído de [20].

Las estructuras de los dispositivos RRAM suelen estar compuestas por un electrodo metálico, un dieléctrico (óxido), y un metal o semiconductor en el electrodo opuesto (estructura MIM o MIS, respectivamente). Dependiendo del campo eléctrico aplicado, podremos modular la resistencia del dieléctrico, de tal forma que no solo alcanzaremos estados extremos de resistencia, que podríamos considerar como los estados “0” y “1”, sino también estados intermedios entre ambos.

La mayoría de los dispositivos estudiados durante el desarrollo de la tesis contienen óxido de hafnio como dieléctrico, esto es debido a que es un material ampliamente estudiado en esta clase de dispositivos, y por tanto la literatura previa es extensa. No obstante, en este trabajo se estudia, entre otros, el efecto que tiene la mezcla del óxido de hafnio con otros óxidos como la alúmina o el óxido de praseodimio, así como la dependencia de los parámetros propios de la conmutación resistiva del óxido de hafnio con la temperatura o el grosor del dieléctrico. Además, se presenta una nueva técnica de caracterización eléctrica de dispositivos RRAM basada en la descarga controlada de un condensador.

La tesis se divide en cuatro capítulos, cada uno de los cuales está dividido en secciones. En la siguiente lista se presenta una visión general de la estructura del trabajo:

- 1 - Introducción:** Breve explicación de la motivación de este trabajo y su importancia, así como de los temas que se tratan en el mismo y su estructuración.
- 2 - Fundamentos:** Explicación en detalle del trasfondo científico de la tesis y el estado del arte actual de la materia, basado en una amplia búsqueda de bibliografía previa.
 - El memristor
 - La conmutación resistiva
 - La deposición de capas atómicas (ALD)
 - Técnicas de caracterización
- 3 - Resultados experimentales y discusión:** Compendio de medidas y resultados obtenidos durante la tesis doctoral, presentados en apartados que reúnen diferentes enfoques del trabajo experimental.
 - Estructuras MIM cuyo dieléctrico es HfO_2
 - Estructuras MIM cuyo dieléctrico es HfO_2 en combinación con otros óxidos
 - Estructuras MIM cuyo dieléctrico es ZrO_2 , MnO_x o combinaciones de ambos
- 4 - Conclusiones:** Resumen de las principales aportaciones y del conocimiento que se puede extraer de la tesis.

2 | Fundamentos

2.1. El memristor

En 1971, Leon O. Chua presentó por primera vez al mundo el concepto de memristor [23]. En aquel artículo, Chua expuso una discusión teórica acerca de los circuitos fundamentales que culminó con la presentación de este nuevo elemento. Para él, la discusión era lógica: en aquel momento se conocían tres circuitos de dos terminales (resistencia (R), condensador (C) e inductancia (L)) que relacionaban las cuatro variables fundamentales de un circuito, a saber, la corriente (i), la carga (q), el voltaje (v) y el flujo magnético (ϕ). De las seis combinaciones posibles de estos elementos, sin embargo, solo se conocían cinco:

$$dq = i dt \quad (2.1)$$

$$d\phi = v dt \quad (2.2)$$

$$R = \frac{dv}{di} \quad (2.3)$$

$$C = \frac{dq}{dv} \quad (2.4)$$

$$L = \frac{d\phi}{di} \quad (2.5)$$

La única ecuación que quedaba por revelarse era aquella que relacionase carga y flujo magnético. Así, Chua bautizó al cuarto circuito de dos terminales como memristor (abreviando las palabras *memory* y *resistor*, memoria y resistencia) y lo definió como:

$$M = \frac{d\phi}{dq} \tag{2.6}$$

complementando a los otros tres circuitos ya existentes (Fig. 2.1).

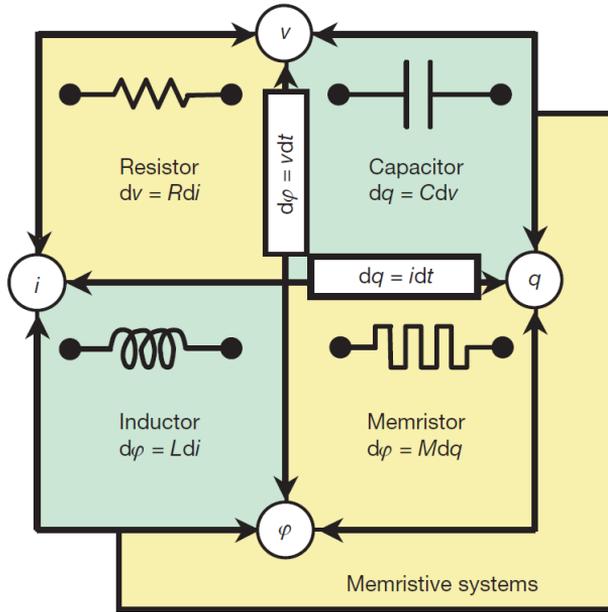


Fig. 2.1: Los cuatro circuitos fundamentales de dos terminales: resistencia, condensador, inductancia y memristor. Extraído de [24].

Sin embargo, no fue hasta 2008 que un grupo liderado por Strukov demostró la existencia del memristor [24]. En ese artículo mostraron un modelo matemático simplificado de la resistencia del memristor que, mediante un circuito equivalente (Fig. 2.2), reproducía los resultados previstos por Chua y Kang en 1976 [25]. Además, comparaban sus resultados con el comportamiento de algunos dispositivos compuestos por óxido de titanio que presentaban conmutación resistiva [26].

Desde entonces se ha dedicado una gran atención al estudio de los memristores, dando lugar a la teorización y establecimiento de nuevos dispositivos como el memcondensador y la meminductancia [27, 28]. Además, los materiales y dispositivos que presentan conmutación resistiva se han situado bajo la atenta mirada de la comunidad científica, entre los cuales se encuentran los dispositivos cuya conmutación resistiva está basada en reacciones redox [29], debido a su proyección de futuro, especialmente como

memorias no volátiles [30, 31], pero también como integrantes de circuitos neuromórficos [32-34].

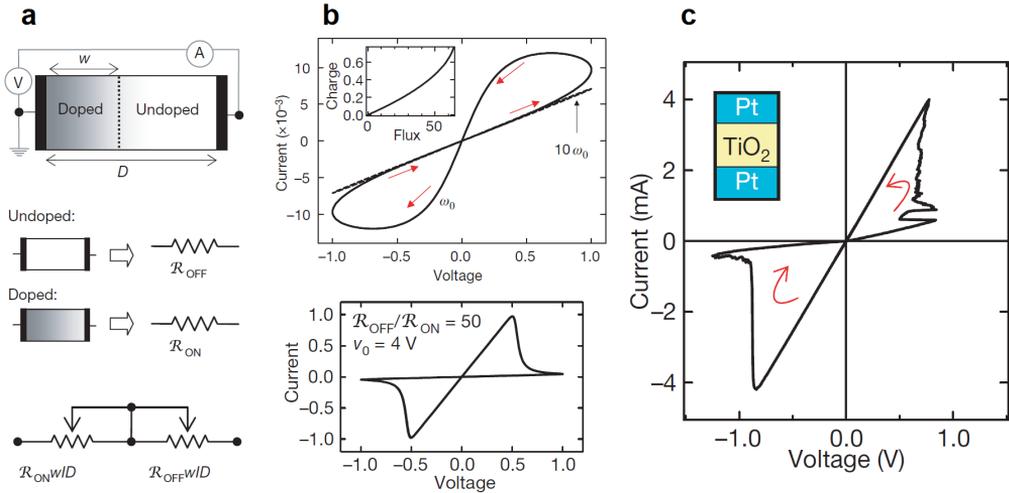


Fig. 2.2: a: Circuito equivalente de un memristor. b: Simulación de un modelo simple (arriba) y de un modelo con condiciones de contorno y suponiendo movimiento iónico no lineal (abajo). c: Curva I-V experimental de un dispositivo MIM cuyo dieléctrico está compuesto por TiO₂. Extraído de [24].

2.2. La conmutación resistiva

Como hemos mencionado en el capítulo anterior y en la introducción, el interés por la conmutación resistiva creció enormemente al descubrirse que aquellos materiales o dispositivos que presentan este fenómeno podrían constituir el futuro sustituto de la tecnología de memorias de almacenamiento actual. Dado que esta tesis está principalmente motivada por la comprensión de este fenómeno y la física detrás del mismo, y tiene como punto central el estudio y caracterización eléctrica de dispositivos MIM (*metal-insulator-metal* o metal-aislante-metal) que presentan conmutación resistiva, dedicaremos esta sección a explicar en profundidad este proceso, sus mecanismos físicos, los diferentes tipos existentes y cualquier otro conocimiento relevante sobre la materia en cuestión.

2.2.1. Introducción

La conmutación resistiva, también conocida como *resistive switching* (RS) en inglés, es un fenómeno físico por el cual ciertos dispositivos o materiales pueden cambiar el valor de su resistencia mediante la aplicación de un campo eléctrico. Es decir, la aplicación de dicho campo produce un estrés en el material, provocando un cambio estructural que varía la resistencia del mismo. Las propiedades más interesantes de este proceso, sin embargo, son la reversibilidad (el cambio no es definitivo y podemos oscilar entre estados de resistencia) y la no volatilidad (no es necesaria la aplicación constante del campo eléctrico para que el material conserve su estado resistivo, el material tiene memoria, al menos durante un largo periodo de tiempo).

Los primeros informes y artículos acerca de la conmutación resistiva aparecieron en la década de los años 60. Hickmott publicó un artículo acerca de un cambio histerético del valor de la resistencia en estructuras de Al_2O_3 [35] y se descubrieron propiedades similares en otros dieléctricos como el SiO [36] o el TiO_x [37]. En los años siguientes, varios trabajos acerca del fenómeno fueron publicados presentando diferentes materiales con configuración MIM que exhibían conmutación resistiva [38-40], pero el interés por estos materiales fue diluyéndose en la década de los 80, muy probablemente debido a los increíbles avances que se estaban logrando con el silicio y las memorias basadas en tecnología CMOS. No obstante, el estudio de la conmutación resistiva volvió a finales de los años 90 gracias a las investigaciones de Asamitsu [41] y Kozicki et al. [42], continuada en el 2000 por Beck et al. [43] y el prolífico trabajo de Rainer Waser, que ha condensado y resumido la investigación en memorias no volátiles y conmutación resistiva en diversos *reviews* y libros [44, 45].

2.2.2. Estructura y funcionamiento de las memorias RRAM

Normalmente, una celda de memoria de conmutación resistiva consiste en una estructura metal-aislante-metal o MIM, formada por un aislante (I) entre dos electrodos metálicos (M) *top* (TE) y *bottom* (BE) que no tienen por qué estar compuestos por el mismo material [46]. El aislante o dieléctrico puede estar constituido de una gran diversidad de materiales (Fig. 2.3), aquí se indican los más importantes [8]:

- **Óxidos Metálicos:** Estos son los dispositivos RRAM más comunes y estudiados, en gran parte debido a que en un principio se investigaron como dieléctricos de alta k para solucionar los problemas de escalabilidad de la tecnología CMOS. Ahora, sin embargo, es muy habitual que estos mismos óxidos se estudien para valorar su futuro como memorias no volátiles debido a su conmutación resistiva. Los primeros estudios realizados al respecto fueron en celdas MIM cuyo dieléctrico estaba compuesto por NiO [47], que llevó a la investigación de otros muchos óxidos metálicos como TiO_2 [48, 49], TaO_x [50], Nb_2O_5 [51] o ZrO_2 [52, 53].
- **Perovskitas:** En los últimos años, el uso de óxidos de perovskita se ha ido intensificando; los más habituales son los basados en praseodimio, como el $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [54, 55] (comunmente abreviados como PCMO), estroncio como el SrTiO_3 (STO) [56, 57] o SrZrO_3 (SZO) [58, 59], y los basados en plomo como el PbTiO_3 (PTO) [60], o el denominado titanato zirconato de plomo o PZT [61]. El interés de estos óxidos reside en que ya presentan de forma inherente un comportamiento I-V histerético, debido a que muchos de ellos son materiales ferroeléctricos [54, 62].
- **Electrolito sólido:** El uso de un dieléctrico compuesto por una capa delgada de electrolito sólido es bastante común cuando se empareja con un electrodo metálico compuesto por un metal electroquímicamente activo como Ag, Ni o Cu. En estos casos concretos, el mecanismo de conmutación resistiva es la difusión de iones de ese metal activo por el dieléctrico hasta que hace contacto con el otro metal, que es electroquímicamente inerte [44, 63]. A este mecanismo concreto se le conoce como mecanismo de metalización electroquímica o ECM, y a las celdas RRAM con esta configuración también se las denomina celdas ECM en referencia a él.
- **Compuestos orgánicos:** Además de estructuras basadas en materiales inorgánicos, muchos materiales orgánicos desde moléculas [64, 65] hasta polímeros [66, 67] o composites con nanopartículas [68, 69] también presentan conmutación resistiva. Aunque el mecanismo físico detrás de ésta aún no está claro, muchas de estas estructuras presentan un

mecanismo ECM cuando se emparejan un material orgánico con un metal electroquímicamente activo como el cobre [70].

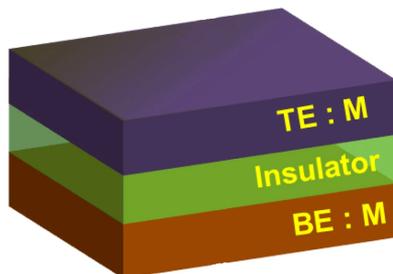


Fig. 2.3: Diagrama de una estructura MIM para un dispositivo RRAM. Extraído de [71].

Esta tesis doctoral está dedicada a aquellas estructuras MIM cuyo dieléctrico es un óxido metálico (MeO_x), ya que esta clase de materiales conformaban el aislante de las celdas que se han caracterizado en el laboratorio. A continuación se describe brevemente su funcionamiento.

Inicialmente, el dispositivo se debe someter a un proceso denominado electroforming o forming, durante el cual, al aplicar un campo eléctrico de un valor mucho más elevado que los que luego requerirá la conmutación entre estados de resistencia del dispositivo, se forma un filamento conductivo (CF) por primera vez en el dieléctrico, uniendo ambos electrodos metálicos. Este proceso sucede gracias a la ruptura dieléctrica (*dielectric breakdown* en inglés) del aislante, que es un fenómeno por el cual un material dieléctrico pierde sus propiedades aislantes debido al gran estrés eléctrico al que es sometido por un campo eléctrico [72-74]. En el caso de los dispositivos RRAM, esta ruptura o pérdida de propiedades es un proceso reversible al que también se conoce como *soft breakdown*. Si el dieléctrico perdiese su capacidad aislante y quedase inutilizado, el término usado es *hard breakdown*. Aunque la mayoría de los dispositivos MIM que presentan conmutación resistiva requieren de este proceso de forming, en algunos casos se ha observado que no es necesario [75]. En caso de necesidad de la realización de un electroforming, la corriente debe limitarse para evitar la ya mencionada *hard breakdown* que destruiría el dispositivo, a esta corriente se la suele conocer como corriente límite o *current compliance* (I_{cc}).

Tras la formación del filamento por primera vez, el dispositivo se encuentra entonces en un estado de baja resistencia (LRS, de *Low Resistance State*), mostrando una conductividad elevada. A partir del LRS se puede activar el proceso de RESET, por el cual el filamento conductivo se rompe parcialmente, dejando al dispositivo en un estado de alta resistencia (HRS, de *High Resistance State*). Ahora, aplicando un campo eléctrico determinado, podremos activar el proceso de SET, que llevará de nuevo el dispositivo al LRS. Ambos procesos, SET y RESET, son reversibles, y ambos estados LRS y HRS son no volátiles, lo que quiere decir que, tras aplicar el campo eléctrico que activa el SET o RESET, no hace falta que se siga aplicando dicho campo para mantener el estado de resistencia. También hay que notar que el estado de alta resistencia no es equivalente al que podríamos denominar como pre-forming, es decir, las propiedades aislantes del dieléctrico no son las mismas que si la muestra fuera prístina y el electroforming no se hubiese llevado a cabo [76].

Este modelo filamentario, que se puede ver en la Fig. 2.4, es ampliamente aceptado por la comunidad científica [5, 44, 45, 77, 78], y ha sido comprobado experimentalmente [79-85] en múltiples ocasiones.

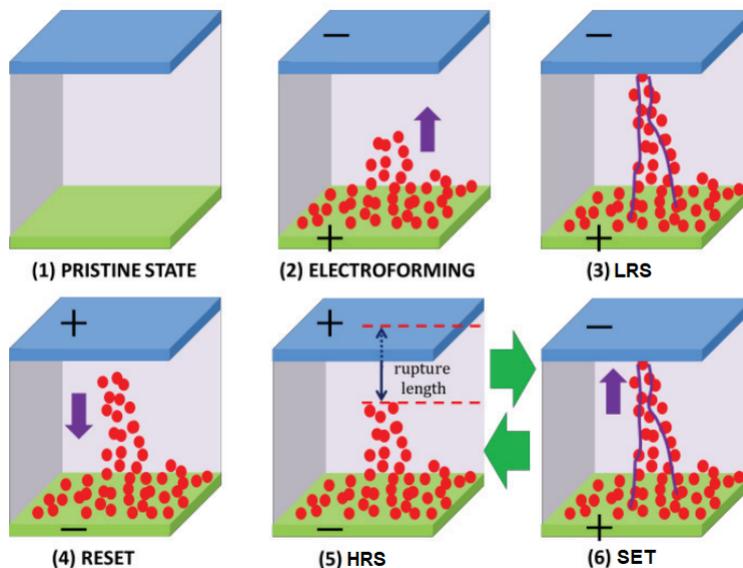


Fig. 2.4: Modelo filamentario. 1: Estado prístino o pre-forming. 2: Electroforming. 3: LRS. 4: RESET. 5: HRS. 6: SET. Extraído de [77].

2.2.3. Tipos de RRAM en función de la polaridad de su conmutación resistiva

El cambio entre ambos estados de resistencia otorga a los dispositivos RRAM un comportamiento histerético muy definitorio. Aún así, no todas las estructuras presentan la misma conmutación resistiva, y esta puede ser clasificada en base a la polaridad de la misma. Mientras que hay dispositivos que requieren que los procesos de SET y RESET ocurran en polaridades de signo contrario, otros solo requieren diferentes valores de voltaje en la misma polaridad para realizar la conmutación entre estados. A estos dos tipos de conmutación resistiva se les denomina bipolar y unipolar, respectivamente [86-88]. Las curvas corriente-voltaje de ambos tipos de conmutación resistiva pueden verse en la Fig. 2.5. Además, es interesante mencionar que, en algunos materiales, ambos tipos de conmutación coexisten [89, 90]. En estos casos, es normalmente la corriente límite impuesta durante el proceso de electroforming la que determina cuál de los dos tipos de conmutación resistiva presenta el dispositivo.

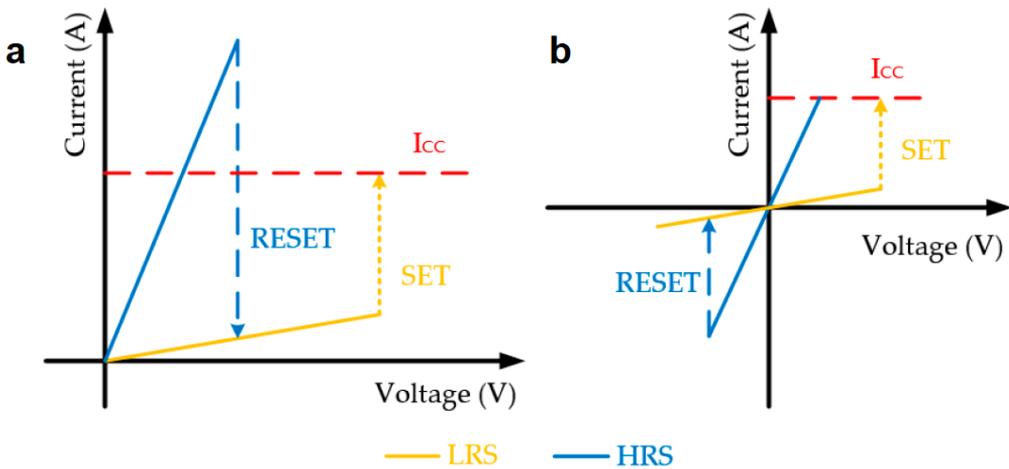


Fig. 2.5: Comutación resistiva unipolar (a) y bipolar (b). I_{cc} indica la corriente límite o *current compliance*, solo necesaria en el proceso de SET. Extraído de [46].

La conmutación resistiva unipolar (URS) se basa en la aceleración térmica de reacciones redox que propician la formación y disrupción cíclicas del filamento conductor [91, 92]. La aplicación de un campo eléctrico produce la formación de un filamento a partir de la migración de iones y vacantes de

oxígeno, conectando los dos electrodos metálicos (SET). Durante el proceso de RESET, el filamento se rompe debido al efecto Joule [93]. La elevada temperatura agiliza el movimiento de los iones de oxígeno y acelera la difusión de vacantes, esto produce la oxidación del filamento, desconectándolo del electrodo metálico [94-96]. En el caso de la conmutación resistiva bipolar (BRS), sin embargo, ambos procesos están dirigidos por la migración de iones y vacantes [97, 98]. Tras el proceso de SET, la ruptura del filamento se debe a la migración de los defectos en sentido contrario, como consecuencia de la aplicación de un potencial de polaridad inversa. Para formar el filamento de nuevo, estos defectos serán reinyectados en la zona de la que fueron previamente evacuados, por tanto la BRS conserva el número de defectos durante las transiciones de SET/RESET [97]. Un esquema de ambos procesos se puede ver en la Fig. 2.6.

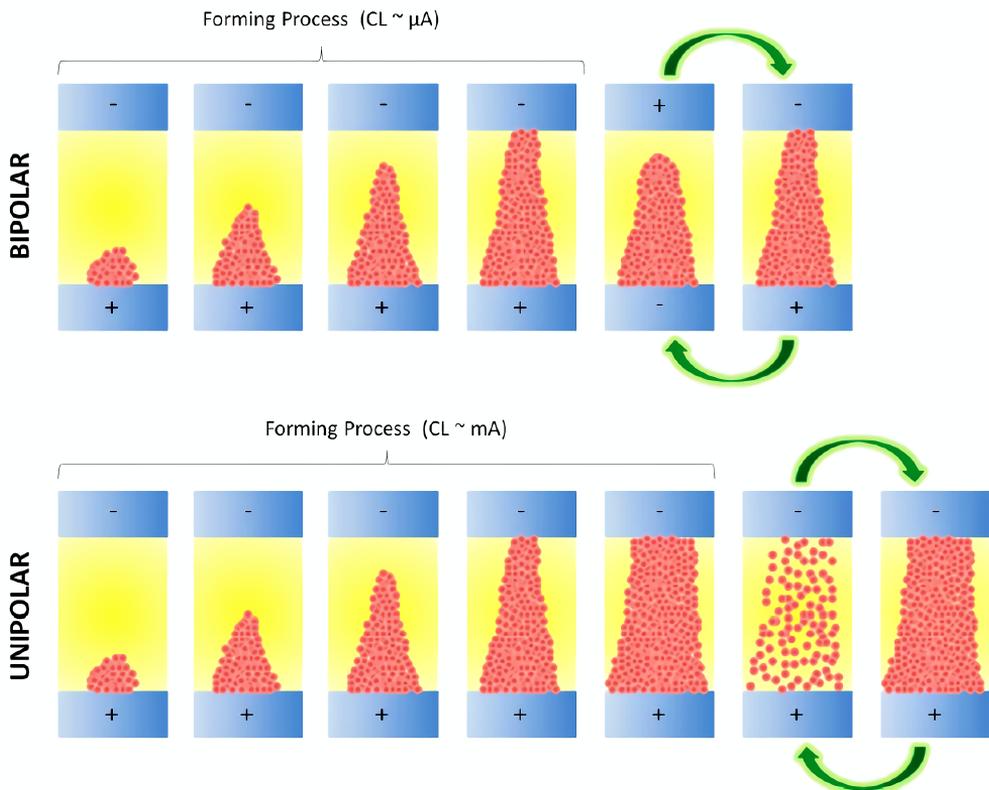


Fig. 2.6: Esquema comparativo de los mecanismos filamentosos entre la conmutación resistiva bipolar (arriba) y unipolar (abajo). Extraído de [99]

Los dispositivos que poseen conmutación resistiva unipolar suelen presentar ratios entre estados de resistencia HRS y LRS mucho más elevadas que aquellos con conmutación bipolar. No obstante, a pesar de esto y de que los dispositivos de conmutación resistiva unipolar podrían parecer mas atractivos debido a la mayor sencillez de su integración en circuitos por el uso de una única polaridad, la investigación se ha dedicado con más ahínco al estudio de la conmutación resistiva bipolar. Esto es debido a un factor vital para la integración y aplicación de estos dispositivos en circuitos y memorias, la fiabilidad. Los dispositivos con BRS presentan mayor uniformidad cíclica y soportan mayor número de ciclos (transiciones SET/RESET) durante un intervalo de tiempo mayor (robustez elevada). Esto es muy probablemente debido a que estas estructuras reutilizan y conservan los defectos que se encuentran dentro de ellas.

2.2.4. Tipos de RRAM en función del mecanismo físico que justifica la formación del filamento

En este apartado se introducirán las principales clasificaciones de RRAMs, distinguidas por la migración de iones y los procesos redox que se producen en las estructuras MIM.

- **Memorias termoquímicas o TCM:** En estas celdas de memoria los procesos termoquímicos dominan sobre los electroquímicos y, por tanto, la conmutación tiende a ser unipolar [100]. Durante ésta, la corriente que circula por el filamento aumenta la temperatura local del mismo. Estos gradientes de temperatura producen variaciones en la composición del CF mediante reacciones redox. Este mecanismo termoquímico se observa en óxidos metálicos que muestran alta resistencia en su estado de oxidación más elevado, y baja resistencia en su estado más reducido, como por ejemplo CuO, NiO, ZrO_x, CoO, etc. En un estudio [101] dedicado a celdas MIM basadas en CuO en las que predominaba el mecanismo TCM se analizó el filamento formado, confirmando que éste estaba compuesto por iones de cobre en un estado oxidado +1 (Cu₂O) o 0 (Cu metálico), mientras que en el resto del aislante, el estado de oxidación era +2 (CuO). Tanto el cobre metálico como el Cu₂O poseen una conductividad mucho más elevada que la del CuO.

El mecanismo filamentario propuesto para este tipo de memorias, así como la característica curva I-V, se muestra en la Fig. 2.7. Durante el proceso de forming hay un repentino cambio en la corriente, que crece de manera brusca al aplicar un voltaje elevado. La aplicación de estos valores de voltaje y la corriente resultante llevan a un calentamiento por efecto Joule que aumenta aún más la corriente que fluye por el dieléctrico, provocando una ruptura termoeléctrica. Tras esta ruptura se forma una zona de descarga en la que la temperatura se incrementa de tal forma que produce reacciones redox que llevan a la formación de un filamento. El gradiente de temperatura entre esta zona y el resto del aislante es tan grande que se produce una termodifusión de iones de oxígeno hacia el exterior de la zona filamentaria y, por tanto, una difusión de cationes metálicos hacia el interior de la misma [102]. Todo este proceso está controlado por una corriente límite que impide el *hard breakdown* de la muestra. En el subsiguiente proceso de RESET no se define una corriente límite, de tal forma que la corriente liberada es mucho mayor, produciendo un efecto Joule que disuelve parcialmente el filamento en un proceso que necesariamente es activado térmicamente [103, 104]. Tras este proceso, solo queda analizar la transición de SET, que es similar al electroforming pero requerirá un voltaje mucho menor, ya que el filamento solo estará parcialmente disuelto. La disminuida distancia del gap entre las partes residuales del filamento que dejó el proceso de RESET provocan que la tensión aplicada necesaria para volver a provocar el proceso termoquímico y alcanzar unas temperaturas que desencadenen las reacciones redox sean mucho menores.

El estado ON o LRS de una memoria TCM tiene un comportamiento o relación I-V puramente óhmica, consistente con el hecho de que el filamento conductivo sea principalmente metálico. El estado OFF o HRS presenta un comportamiento típico de un semiconductor, con una relación I-V superlineal o exponencial, característica de la emisión Schottky en la interfaz óxido-metal, o de una conducción Poole-Frenkel (vease el apartado 2.2.5: "Mecanismos de Conducción").

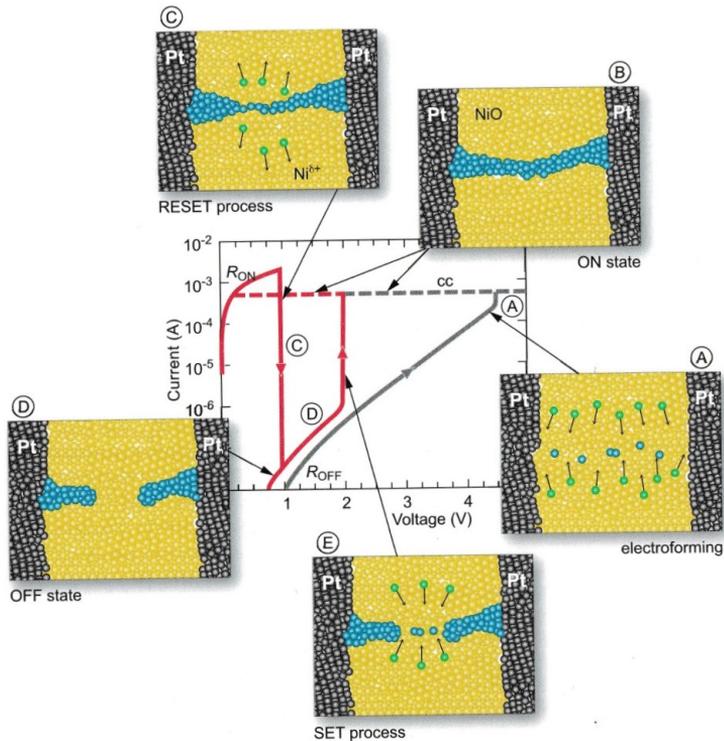


Fig. 2.7: Curva I-V unipolar y modelo filamentario de un mecanismo TCM correspondiente a una estructura Pt/NiO/Pt. Extraído de [105]

- Memorias de metalización electroquímica o ECM:** El principio básico de este tipo de memorias se puede ver en la Fig. 2.8. La celda MIM debe presentar un electrodo compuesto por un metal activo electroquímicamente (M), como cobre, plata o níquel, mientras el contraelectrodo (CE) debe ser de un metal inerte como el platino, el oro o el tungsteno. El dieléctrico (I) se compone habitualmente de un electrolito sólido que contenga cationes del metal activo (M^{z+}), como Ag_2S , Cu_2S o $RbAg_4I_5$, aunque puede tratarse de un aislante típico (SiO_2 , GeS , $GeSe$, WO_3) dopado con cationes M^{z+} .

Tanto para el caso de una celda prístina, es decir, que requiere electroforming, como para una en estado HRS, el proceso es el mismo. En este estado no hay iones del metal M depositados en el contraelectrodo inerte y la única diferencia entre ambos procesos es si el filamento no existe o si está parcialmente disuelto [106-108]. Durante

estos procesos, se aplica un voltaje positivo en el electrodo activo, provocando que el metal que lo compone se oxide, liberando M^{z+} en el dieléctrico que migran hacia el contraelectrodo. La reacción de oxidación inicial la podemos definir de la siguiente forma:



En el CE, que actúa de cátodo, se produce una reducción y una cristalización del metal M en la superficie de este electrodo inerte, lo que culmina con la formación de un filamento compuesto por el metal del electrodo activo. La deposición de cationes en el CE, que lleva a la electrocristalización y reducción del metal electroquímicamente activo en su superficie, se escribe de manera inversa a la reacción de oxidación definida anteriormente en la ecuación 2.7:



El filamento crece desde el electrodo inerte hacia el electrodo activo hasta que se produce un contacto eléctrico, que define el estado ON o LRS. El crecimiento del filamento está controlado por una corriente límite que, en el caso de las memorias ECM, comprende un rango muy grande de valores de corriente [109]. Normalmente, solo un filamento hará el contacto entre los dos electrodos metálicos para conseguir el LRS, pero puede haber más de un núcleo. Esto es porque en cuanto el filamento hace contacto y se alcanza la corriente límite, el voltaje disminuye inmediatamente. El diámetro y la resistencia del filamento estarán hasta cierto punto también determinados por esta corriente I_{cc} .

Dependiendo de la I_{cc} , habrá todavía un pequeño gap entre el electrodo activo y el filamento (por el que fluirán corrientes túnel), o se establecerán contactos galvánicos. El resultado serán dos tipos diferentes de estados ON o LRS que definirán también el proceso de RESET. No obstante, este último sucederá siempre de forma similar. Al principio la corriente derivada de aplicar un voltaje inverso al aplicado durante el SET producirá un efecto Joule local en la parta más fina del filamento (que será por tanto

la que esté a mayor temperatura), cerca del electrodo activo, produciendo la ruptura del filamento. En las celdas ECM, el filamento puede disolverse parcial o totalmente durante el proceso de RESET, no obstante si sucede una disolución parcial y el gap entre filamento y electrodo activo es muy pequeño, la conmutación resistiva es muy inestable [109].

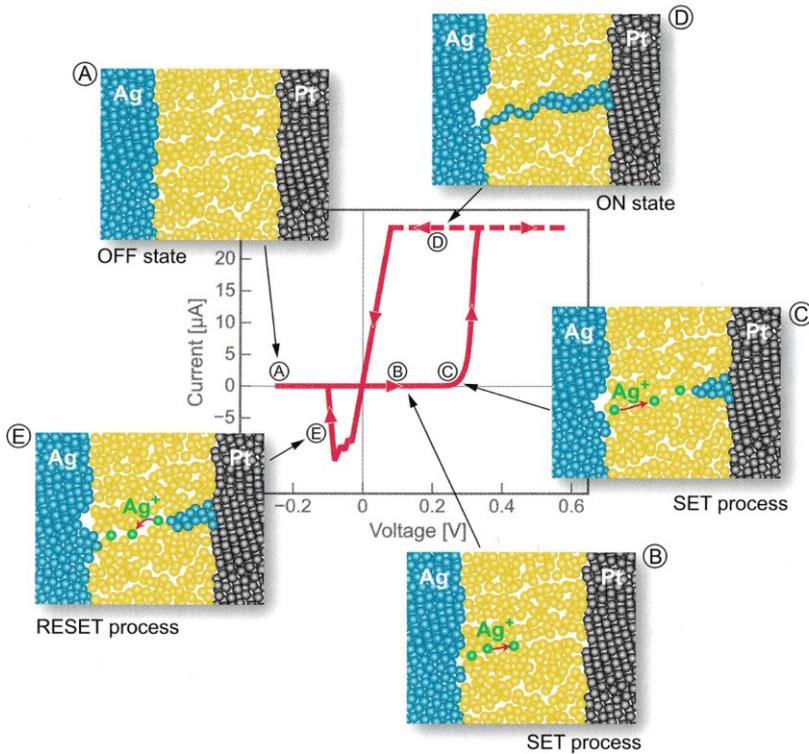


Fig. 2.8: Curva I-V bipolar y modelo filamentario de un mecanismo ECM correspondiente a una estructura Ag/Ag-Ge-Se/Pt. Extraído de [105]

- Memorias de cambio de valencia o VCM:** En este tipo de memorias, la configuración MIM no consiste en un metal electroquímicamente activo, sino en dos electrodos metálicos inertes en ese aspecto. No obstante, ambos electrodos suelen recibir la denominación de electrodo activo (AE) y electrodo óhmico (OE). El dieléctrico está normalmente compuesto por un óxido metálico. Típicamente, se escoge como electrodo activo un metal con poca tendencia a oxidarse (Pt o Ir), mientras que el electrodo óhmico está compuesto por un metal con algo de tendencia a oxidarse como W o Ti [110]. Aunque no es necesario que

los electrodos metálicos de una estructura MIM basada en VCM sean de diferente material [111-114], y las configuraciones simétricas también presentan estabilidad entre estados de resistencia, es más usual que puedan mostrar ambos comportamientos unipolar y bipolar [115-118], e incluso que presenten comportamiento bipolar en ambas polaridades [119-122], lo que se conoce como *clockwise resistive switching* o CWRS (SET en voltajes negativos, RESET en voltajes positivos) y *counter-clockwise RS* o CCWRS (RESET en voltajes negativos, SET en voltajes positivos). Sin embargo, ambos fenómenos también pueden suceder en dispositivos con diferentes metales como electrodos [123, 124]. La estructura MIM de las celdas VCM puede modificarse; por ejemplo, se ha comprobado que añadir una capa delgada de un metal como por ejemplo el titanio entre el OE y el dieléctrico favorece el mecanismo por VCM y mejora las propiedades de la conmutación resistiva [111, 125, 126]. Así también, introducir un segundo dieléctrico en lo que se conoce como estructura bicapa, favorece la creación de vacantes facilitando la formación del filamento [112, 127, 128].

En los dispositivos RRAM basados en VCM se requiere, como en los anteriores tipos de RRAM, un proceso inicial de electroforming, para crear el filamento conductivo por primera vez. Normalmente este proceso está controlado por una corriente límite y requiere un valor de tensión mucho más elevado que el que luego requerirá el proceso de SET. Dependiendo de los metales usados como electrodos, el forming se podrá realizar en cualquiera de las dos polaridades [129]. En cualquier caso, el óxido metálico se reduce, los iones de oxígeno migran y se generan vacantes de oxígeno en el dieléctrico. Una vez el proceso de electroforming ha terminado, la estructura molecular del óxido ha cambiado, presentando ahora fases deficientes en oxígeno dentro del aislante [120, 130]. Estas zonas se mantienen “congeladas” incluso después de dejar de aplicar el campo eléctrico. Además, el voltaje necesario para producir el forming disminuye con el espesor del dieléctrico, de tal forma que por debajo de un espesor determinado, la estructura puede pasar a ser *forming-free* [131].

Tras el electroforming, el filamento queda formado y las subsiguientes transiciones de SET y RESET sucederán cerca de la interfaz óxido-metal (cerca del AE en caso de que lo haya). A esta zona en la que sucede la conmutación también se la denomina *disc*, mientras que la parte contraria que se mantiene estática recibe el nombre de *plug*. Para activar el proceso de RESET, se aplica una tensión que oxide el *disc*, los iones de oxígeno son reintroducidos en esta zona recombinándose con las vacantes y disolviendo parcialmente el filamento conductivo. De forma inversa, durante el proceso de SET, los iones de oxígeno se difunden fuera de la zona del *disc* debido al campo eléctrico aplicado. Esta extracción de aniones lleva a la reducción química de esta zona generando vacantes de oxígeno y “reparando” o volviendo a formar el filamento. Las características I-V de las celdas VCM, así como un esquema del mecanismo filamentario se pueden encontrar en la Fig. 2.9.

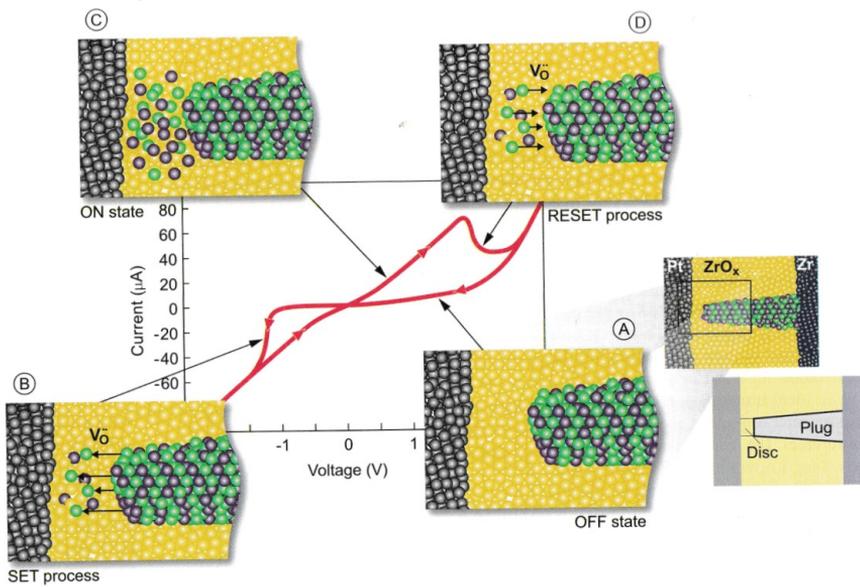


Fig. 2.9: Curva I-V bipolar y modelo filamentario de un mecanismo VCM correspondiente a una estructura Pt/ZrO_x/Zr. Extraído de [105]

2.2.5. Mecanismos de conducción

Las posibles aplicaciones de los dieléctricos, y en concreto de las capas dieléctricas ha sido siempre de gran interés para la comunidad científica y la

industria de los semiconductores. Esto es especialmente cierto para la tecnología MOS (Metal-Óxido-Semiconductor), cuyas propiedades y rendimiento dependen grandemente de las propiedades del dieléctrico y su ruptura (breakdown).

En un material dieléctrico los electrones están muy ligados, y responden a los campos eléctricos aplicados a través de cambios en lo que llamamos polarización dieléctrica. Además, un material dieléctrico siempre va a presentar una conductividad eléctrica muy reducida, y un gap energético entre bandas de valencia y conducción muy elevado. Si bien no todos los dieléctricos son aislantes, todos los aislantes son típicamente materiales dieléctricos. Por ejemplo, a 0 Kelvin un dieléctrico tendría la banda de valencia completamente llena, y por el contrario la de conducción se encontraría totalmente vacía. Conforme se aumentase la temperatura, los electrones se irían activando térmicamente, siendo capaces de transportar carga desde la banda de valencia u otras impurezas a la banda de conducción. Como las conductividades de los dieléctricos son de valores muy bajos, las corrientes medidas serían muy reducidas, excepto si el campo aplicado a través del aislante fuera lo suficientemente elevado, que es la situación que nos concierne. Cuando esto ocurre, las corrientes observadas se pueden deber a diferentes mecanismos de conducción, cuyo entendimiento es vital para la aplicación de las láminas delgadas de dieléctricos así como para el acopio de información acerca de su naturaleza física [132, 133].

Para estudiar los diferentes mecanismos de conducción, lo primero es preparar los dispositivos de prueba que van a permitir analizarlos. Hay dos tipos de estructuras que sirven a este propósito, la metal-aislante-metal o MIM, y la metal-aislante-semiconductor o MIS. Entre todos los mecanismos de conducción posibles, algunos dependen de la interfaz electrodo-dieléctrico y las propiedades eléctricas derivadas de ese contacto, a estos mecanismos se les denomina como limitados por electrodo o “electrode-limited” [133]. Si por el contrario el mecanismo de conducción solo depende de las propiedades del dieléctrico, se dice que es limitado por el bulk o “bulk-limited” [132], un diagrama de referencia se puede observar en la Fig. 2.10.

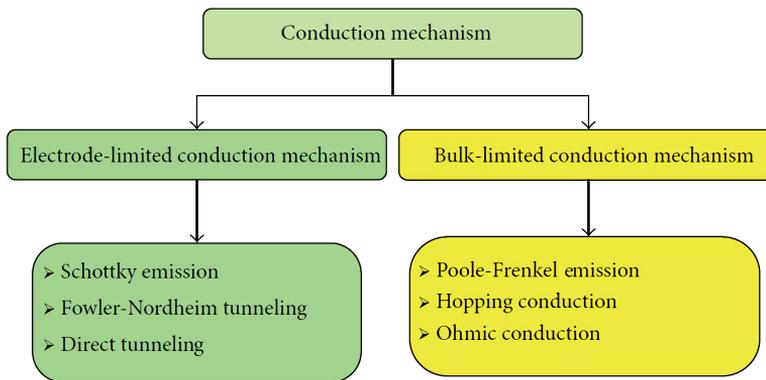


Fig. 2.10: Diagrama de los diferentes tipos de mecanismos de conducción en dieléctricos. Extraído de [133]

A continuación describiremos los mecanismos de conducción mas importantes:

- Mecanismos de conducción limitados por electrodo:
 1. **Emisión Schottky o Termoiónica:** Los electrones procedentes del metal reciben energía gracias a la activación térmica; si esta energía es suficiente, dichos electrones pueden superar la barrera energética de la interfaz metal-dieléctrico, difundiéndose en dirección a este último. Para identificar una emisión Schottky se debe comprobar que la relación entre $\log(J/T^2)$ y $E^{1/2}$ sea lineal [134, 135].
 2. **Efecto túnel Fowler-Nordheim:** Gracias a la mecánica cuántica, sabemos que hay cierta probabilidad de que la función de onda de un electrón supere una barrera de potencial aún sin la suficiente energía para hacerlo. En caso de que el voltaje aplicado sea lo suficientemente alto, los electrones deberán superar una barrera de potencial triangular (Fig. 2.11). Este caso concreto del efecto túnel se denomina túnel Fowler-Nordheim en honor a quienes primero lo definieron [136]. Si al trazar un gráfico de $\ln(J/E^2)$ frente a $1/E$ la relación obtenida es lineal, se puede afirmar que el mecanismo de conducción es el efecto túnel F-N, ya que éste es independiente de la temperatura [137-139].

3. **Efecto túnel directo:** Este mecanismo es similar al anterior, con la única diferencia de que en este caso los electrones no obtendrán una energía lo suficientemente elevada como para “ver” (desde su punto de vista) una barrera de potencial triangular; en este caso, deberán superar la barrera de potencial en su completitud (Fig. 2.11). El efecto túnel directo también es independiente de la temperatura, mostrando una relación lineal entre $\ln(J/E^2)$ y $\ln(1/E)$ [137-139].

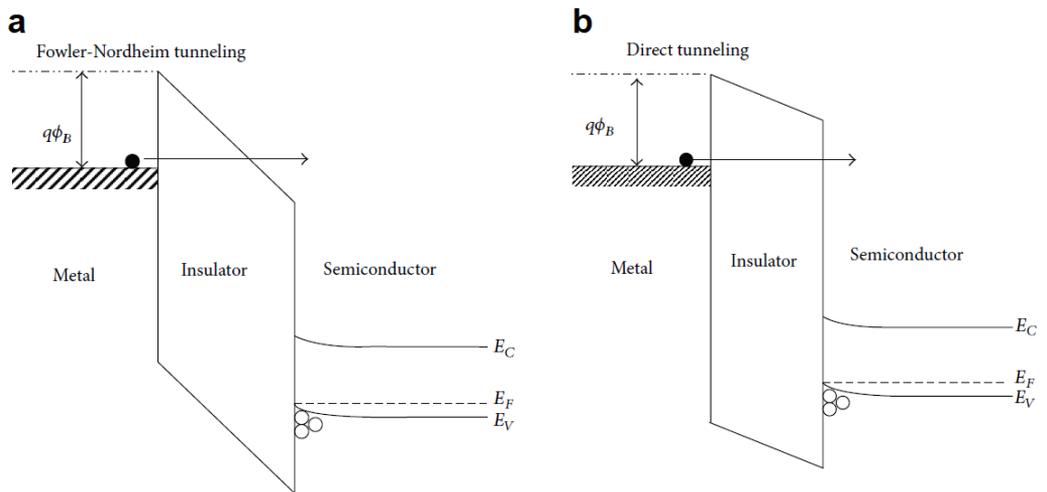


Fig. 2.11: Diagrama de bandas del efecto túnel Fowler-Nordheim (a) y efecto túnel directo (b). Extraído de [133]

- Mecanismos de conducción limitados por el bulk:

1. **Emisión Poole-Frenkel:** Muy similar a la emisión Schottky, la emisión Poole-Frenkel consiste en la excitación térmica de los electrones que se encuentran en trampas del dieléctrico de tal forma que sean emitidos a la banda de conducción del mismo. Es por esto que muchas veces se la denomina como emisión Schottky interna. La emisión P-F muestra una relación lineal cuando se grafica $\ln(J/E)$ frente a $E^{1/2}$. Sin embargo, este mecanismo no es independiente de la temperatura, ya que se debe a la activación térmica; conforme la temperatura sea más elevada, la emisión Poole-Frenkel será más dominante [140].

2. **Conducción óhmica:** El movimiento de los electrones en la banda de conducción da lugar a la conducción óhmica (Fig. 2.12). Este mecanismo es el más sencillo, ya que muestra una relación lineal entre corriente y campo aplicado. Como la movilidad de los electrones se ve afectada por la temperatura, los valores de corriente obtenidos para un mismo campo eléctrico aplicado aumentarán conforme se incremente el valor de T [141].
3. **Hopping:** La conducción “hopping” es debida a que los electrones pasan de una trampa del dieléctrico a otra. El nombre de este mecanismo de conducción viene del hecho de que el movimiento de los electrones se asemeja a un salto, como si se impulsaran de trampa en trampa dentro del dieléctrico (Fig. 2.12). La densidad de corriente J debida a la conducción hopping será directamente proporcional a $\exp(E/T)$ [140, 142, 143].

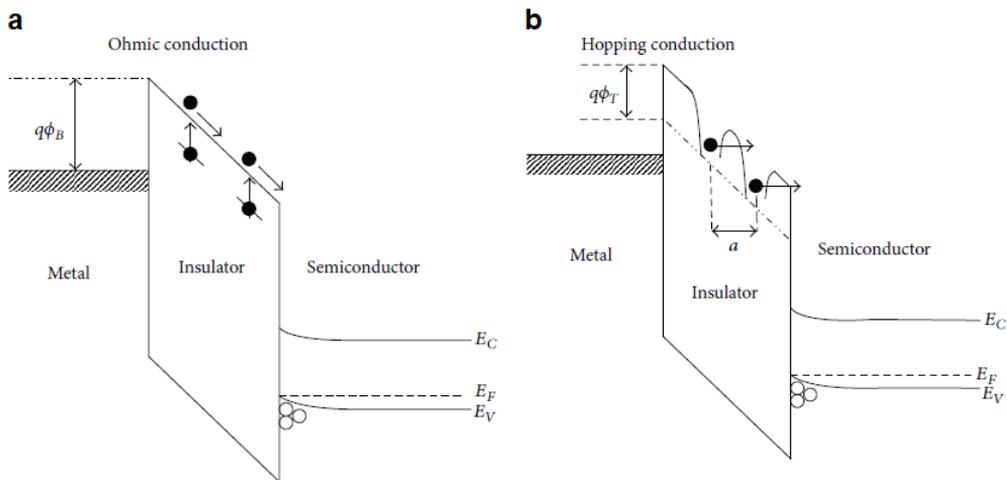


Fig. 2.12: Diagrama de bandas de una conducción óhmica (a) y de conducción por hopping (b). Extraído de [133]

2.3. La deposición de capas atómicas (ALD)

Dado que la tesis doctoral que aquí se presenta se ha orientado hacia la caracterización eléctrica de celdas MIM que presentan conmutación resistiva y la elaboración de hipótesis acerca de los mecanismos físicos subyacentes,

no se han realizado procesos de fabricación de dispositivos de manera directa. Sin embargo, es importante hablar de las técnicas de fabricación, así como mencionar que es gracias a una larga e intensa colaboración con la Universidad de Tartu y con el Instituto de Microelectrónica de Barcelona que este trabajo se ha podido llevar a cabo.

La técnica mas usada para fabricar dispositivos MIM como los aquí estudiados y la que se ha usado para manufacturarlos es la denominada deposición atómica de capas o *Atomic Layer Deposition* (ALD) en inglés, que es una subclase de la deposición química de vapor o *Chemical Vapor Deposition* (CVD). La historia de la ALD se remota a los años 60, con su punto de partida en la Unión Soviética en una serie de trabajos sobre lo que en aquel momento los investigadores responsables denominaban *molecular layering* [144-146]. En 1977, de manera independiente a la de los investigadores soviéticos, Suntola y Antson depositarían ZnS por primera vez [147], en lo que se considera la primera aplicación práctica de la ALD.

Debido a que la ALD deposita material de manera muy uniforme en estructuras tridimensionales y el control del espesor es de una precisión de Ångstroms, ha demostrado ser superior a otras técnicas como la CVD. Es por esto que se ha convertido en un estándar para muchas aplicaciones tanto industriales como de investigación [148-154] en una época en la que las dimensiones de los componentes electrónicos son cada vez mas pequeñas, y por tanto la microelectrónica ha terminado transformándose en nanoelectrónica.

La deposición de capa atómica es una técnica de deposición química en fase gaseosa capaz de producir láminas muy delgadas, basada en el uso secuencial de reacciones binarias (reacciones que ocurren en dos pasos) en las que dos reacciones superficiales acontecen y como resultado depositan una lámina delgada. Como normalmente hay un número limitado de posiciones superficiales en las que las reacciones puedan depositar el producto, éstas solo podrán producir un número determinado de especies químicas. Es por eso que se usan secuencias de reacciones químicas autolimitadas [155-157]. Que las reacciones sean autolimitadas significa que continuarán produciéndose hasta que aparezcan sitios adecuados para los reactivos en el sustrato (es decir, hasta que suceda la deposición), después de lo cual la reacción terminará [155].

Si ambas reacciones superficiales son autolimitadas, la deposición de las laminas se hará con un control muy preciso, a nivel atómico [158]. Los precursores usados para la técnica ALD pueden ser sólidos, líquidos volátiles y gases [159], no obstante, la presión de vapor del precursor debe ser lo suficientemente alta como para que su evaporación y transporte efectivo sean factibles. Una vez evaporado el precursor, éste se introduce en pulsos alternos primero dentro del reactor ALD y luego sobre la superficie del sustrato, donde se sucede la quimisorción del precursor [160, 161]. La alternancia de pulsos para introducir el precursor se produce para evitar que los distintos precursores estén de forma simultánea en el reactor en estado gaseoso y puedan reaccionar de manera diferente a la intencionada, provocando una CVD [155].

Un ciclo ALD consiste en cuatro pasos bien definidos, también conocidos como pulsos (Fig. 2.13):

1. El primer precursor se transporta a la cámara de reacción, donde reacciona de forma autolimitada con los grupos funcionales disponibles en la superficie cubierta de hidroxilos.
2. Las moléculas del primer precursor que no han reaccionado y los subproductos de la reacción anterior son purgados de la cámara con un gas portador inerte como el N_2 .
3. El segundo precursor reacciona de manera autolimitada con las especies superficiales del primer precursor.
4. Las moléculas del segundo precursor que no han reaccionado y los subproductos de la reacción anterior se purgan con un gas portador inerte.

Estos cuatro pasos del ciclo ALD se repiten tantas veces como sea necesario para alcanzar el espesor deseado. Por cada ciclo que se haga, una monocapa de material se deposita sobre el sustrato, aunque usualmente el rendimiento obtenido es algo menor. Así también, el espesor de una lámina delgada puede ser determinado por el número de ciclos ALD [156], lo que se considera una de las grandes ventajas de la técnica ALD.

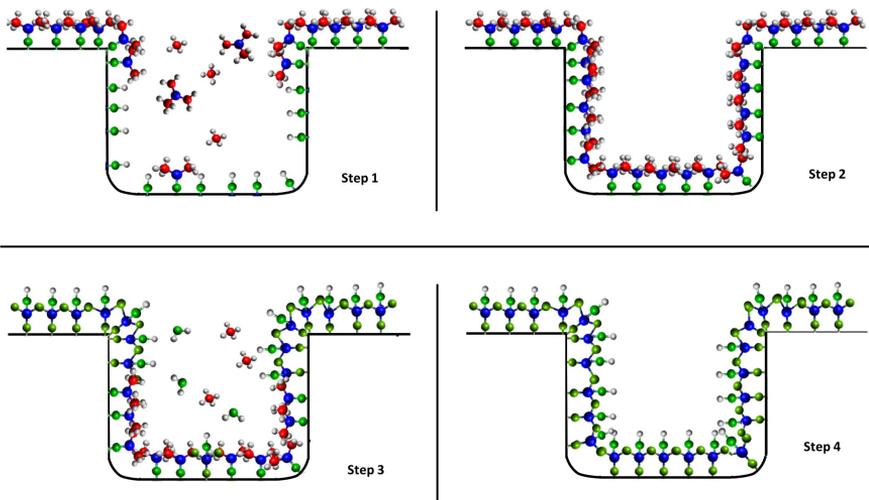


Fig. 2.13: Representación esquemática de un ciclo ALD que muestra los cuatro pasos o pulsos que lo conforman. Extraído de [162].

2.4. Técnicas de caracterización eléctrica

Gran parte del trabajo doctoral que aquí se presenta ha sido realizado en el laboratorio, ya que esta tesis doctoral se inscribe en el ámbito de la física experimental. En concreto, el trabajo se ha realizado en el grupo caracterización de materiales y dispositivos electrónicos (GCME), que es un grupo de investigación reconocido (GIR) de la Universidad de Valladolid.

Debido a que la caracterización eléctrica ocupa una posición central en esta tesis doctoral, las conexiones realizadas para caracterizar las muestras se hicieron de forma similar para todas las diferentes técnicas experimentales que se discuten a continuación. Dado que las muestras MIM constan de dos electrodos metálicos, usualmente denominados *top* y *bottom*, se realiza la conexión entre ellos conectándolos con dos puntas de tungsteno de 5 micras de diámetro. Estas puntas están conectadas a un analizador de semiconductores *Keythley 4200-SCS* o *Hewlett-Packard 4155B* que funciona a grandes rasgos como un generador de onda aunque consta de muchas mas funcionalidades. Así, usualmente se aplica un barrido de voltaje a través del electrodo *top* mientras que el electrodo *bottom* se mantiene conectado a tierra (Fig. 2.14).

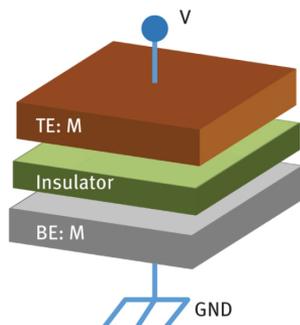


Fig. 2.14: Diagrama de una celda MIM mostrando que el estímulo eléctrico se aplica sobre el electrodo *top* mientras que el *bottom* se mantiene conectado a tierra. Extraído de [163].

En este apartado se describen todos los métodos experimentales que se han usado y desarrollado en el laboratorio de nuestro grupo de investigación y cuyos resultados luego se podrán observar en el capítulo 3, donde se presentan y discuten los resultados experimentales en diferentes secciones.

2.4.1. Electroforming

Como ya hemos mencionado en apartados anteriores, las estructuras MIM que presentan conmutación resistiva requieren muchas veces de un proceso inicial en el cual se forme el filamento conductivo por primera vez. A este proceso específico se le conoce con el nombre de electroforming o forming y, normalmente, requiere someter a la capa aislante a un estrés eléctrico muy elevado, para conseguir la ruptura del dieléctrico [72-74].

Centrándonos en las celdas MIM que presentan conmutación resistiva bipolar y un mecanismo de cambio de valencia (que son las que se discuten en esta tesis doctoral), lo más habitual es que formar el filamento por vez primera requiera de un valor de tensión muy elevado en comparación con el requerido para efectuar los procesos de SET y RESET. Además, en este tipo de memorias se identifica claramente al proceso de forming por el significativo cambio en los valores de ciertas magnitudes medidas en la estructura MIM.

En el caso de que efectuemos el forming aplicando una diferencia de potencial entre los electrodos metálicos, podremos observar un cambio elevado y repentino en las medidas de corriente eléctrica que se incrementarán en varios ordenes de magnitud para un mismo valor (o para un intervalo muy pequeño) del voltaje aplicado (Fig. 2.15) indicando la formación del filamento. En este caso deberemos limitar la corriente máxima que se pueda alcanzar en el dispositivo para evitar su destrucción en lo que ya denominamos anteriormente como “hard breakdown”.

Si realizamos esta transición mediante la aplicación de corriente (un proceso menos habitual), podremos controlar en todo momento los valores de corriente entre los cuales vamos a hacer el barrido, sin necesidad de aplicar un valor límite para el voltaje. En este caso observaremos cómo la tensión aplicada necesaria para conseguir el valor de corriente indicado disminuye repentinamente una vez el filamento esté formado, indicando una disminución instantánea en la resistencia del dieléctrico, momento en que podremos parar el experimento (Fig. 2.15).

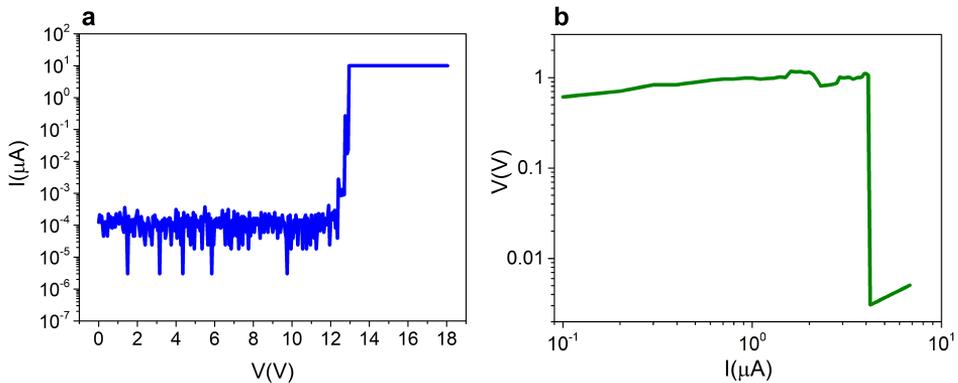


Fig. 2.15: a: Electroforming realizado aplicando un barrido de voltaje, correspondiente a una estructura MIM Ru/HfO₂/Ti. 2: Electroforming realizado aplicando un barrido de corriente, correspondiente a una estructura MIM TiN/HfAlO_x/Ti.

2.4.2. Curvas corriente-voltaje (I-V)

Tras el proceso de electroforming, el filamento conductivo ya ha sido formado por primera vez, y podremos cambiar entre los diferentes estados de resistencia de forma reversible. Para obtener las curvas corriente-voltaje (I-V) se efectuará un barrido comenzando desde 0 V hacia la polaridad en la que

sucede la transición de SET, una vez ésta haya sido totalmente completada se devuelve el barrido al valor de 0 V y se invierte el signo de la tensión aplicada hasta que se logra completar el RESET, momento en que se completará el barrido volviendo al punto de partida. Midiendo la corriente tras la aplicación de cada valor de voltaje, una vez terminado el proceso se debe obtener una curva bivaluada que muestre dos valores de corriente por cada valor de tensión.

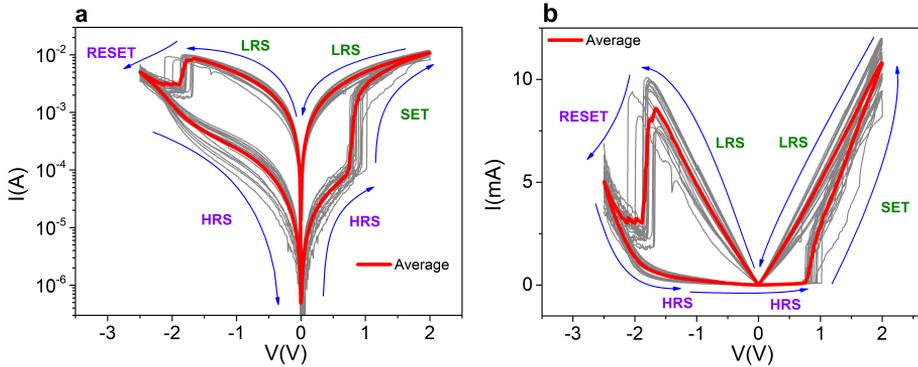


Fig. 2.16: Curvas I-V que muestran una sucesión de 50 ciclos (gris) con el promedio resaltado (rojo). Las curvas corresponden a una estructura MIM Pt/HfO₂/Ti/TiN y se presentan en escala logarítmica (a) y lineal (b).

Las curvas corriente-voltaje son uno de los métodos de caracterización eléctrica mas habituales en estructuras MIM que presentan conmutación resistiva, esto es porque dejan ver de forma sencilla el cambio entre ambos estados de resistencia, dando cuenta de lo abruptas o suaves que son esas variaciones. Además, informan claramente de los valores necesarios para efectuar la conmutación entre estados y las corrientes esperables para ambos. En el caso de que se realicen múltiples ciclos I-V, estas curvas también pueden aportar información acerca de la estabilidad de dichos estados y sus transiciones. Generalmente las curvas se suelen representar en escala logarítmica, mostrando mejor la variabilidad ciclo a ciclo, sin embargo, para observar en detalle el estado de alta resistencia también se pueden representar en escala lineal (Fig. 2.16). Aunque no siempre sucede así, es muy frecuente que las estructuras presenten un proceso de SET muy abrupto, que conlleva un salto en los valores de la corriente de varios ordenes de magnitud. En estos casos es necesario establecer una corriente límite para evitar que el SET rompa irreversiblemente la muestra.

2.4.3. Escritura/Borrado - Determinación de estados intermedios

El fundamento detrás de esta técnica de caracterización es exactamente el mismo que para la obtención de las curvas I-V, sin embargo el objetivo de estos experimentos es la visualización de los estados intermedios de resistencia que poseen las celdas RRAM entre los valores extremos LRS y HRS. Para ello se dejan las transiciones de SET y RESET deliberadamente “a medias”, una vez se alcanzan los valores de voltaje para los que comienza el proceso de conmutación, en cada ciclo sucesivo se incrementa el voltaje máximo del barrido en un intervalo determinado hasta aplicar los valores en que se alcanza el LRS o HRS. Si se realizan ambas transiciones SET y RESET incrementando o disminuyendo el voltaje en el mismo ciclo para ambos procesos, el resultado son lo que se conoce como lazos anidados (Fig. 2.17).

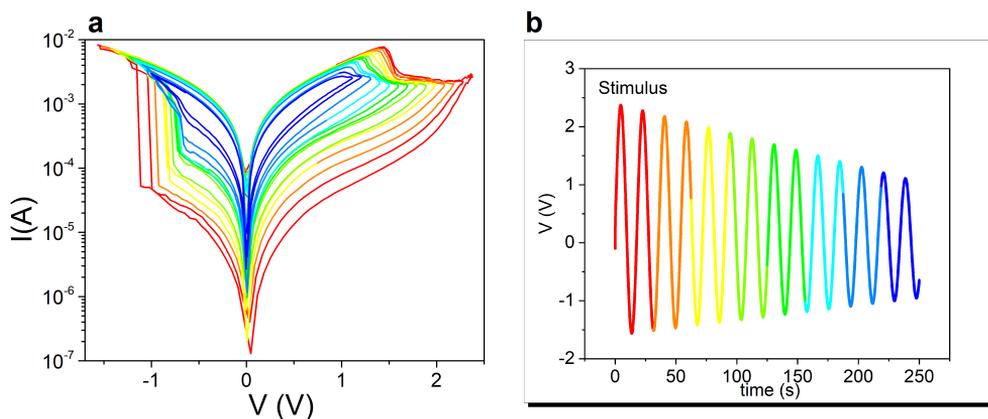


Fig. 2.17: a: Ciclos I-V anidados que muestra los diferentes estados de resistencia intermedios correspondientes a una estructura MIM Pt/HfO₂/Ti/TiN. b: Función de onda decreciente aplicada.

En caso en que los ciclos sucesivos partan del estado de resistencia en que terminó el ciclo anterior, a este barrido (ya sea escritura/SET o borrado/RESET) se le denomina acumulado. Si, por el contrario, después de cada ciclo se borra el estado conseguido y se comienza desde el estado LRS o HRS y se incrementa el voltaje final del barrido desde el mismo estado resistivo, se le llama barrido incremental (Fig. 2.18).

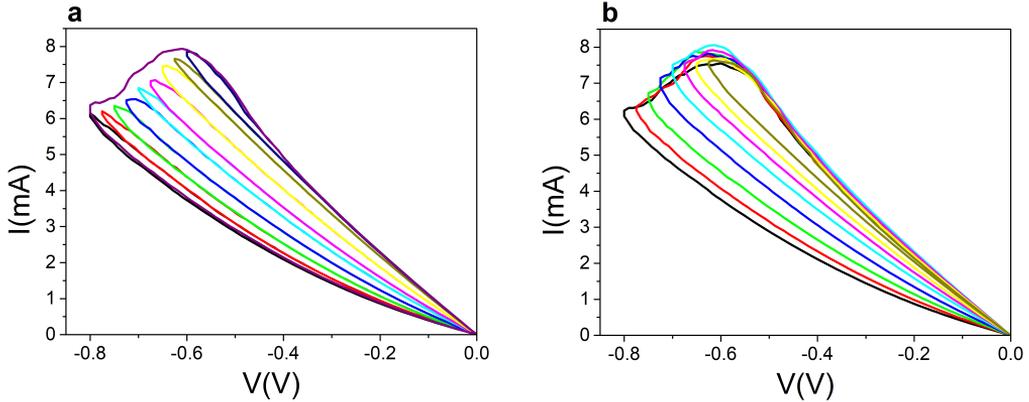


Fig. 2.18: a: Borrado I-V acumulado. b: Borrado I-V incremental. Correspondientes a una estructura MIM TiN/HfO₂/Ti/TiN

2.4.4. Mapas de Memoria

Los mapas de memoria o histerones fueron postulados por Miranda [164], y son una técnica de caracterización I-V cuyo objetivo es mostrar de forma clara los dos estados resistivos LRS y HRS de las celdas RRAM, así como su no volatilidad. En este experimento se procederá a realizar un barrido de tensión igual al llevado a cabo para obtener las curvas I-V; a esta serie de valores de voltaje la llamaremos "voltaje de programación":

$$V_{prog} = \{V_1, V_2, V_3, \dots, V_{max-1}, V_{max}, V_{max-1}, \dots, V_2, V_1, \\ -V_1, -V_2, \dots, V_{min-1}, V_{min}, V_{min-1}, \dots, -V_2, -V_1\} \quad (2.9)$$

sin embargo, después de cada valor de V_{prog} se aplicará un voltaje de valor reducido V_{read} (usualmente 0.1 V) para el cual se medirá la corriente ($I@0.1V$). Así, mostramos como el estado resistivo se mantiene sin necesidad de aplicar un campo eléctrico, la dependencia que dicho estado tiene con la historia previa del material, y que es posible leer ese valor de resistencia a voltajes reducidos, lo que es positivo para aplicaciones de bajo consumo. La representación de los mapas de memoria se consigue enfrentando los valores de corriente medida a V_{read} con los valores de tensión correspondientes a V_{prog} (Fig. 2.19). Para evaluar mejor la ventana entre estados de resistencia, muchas veces se normalizan los valores de corriente considerando el valor 1 en el LRS.

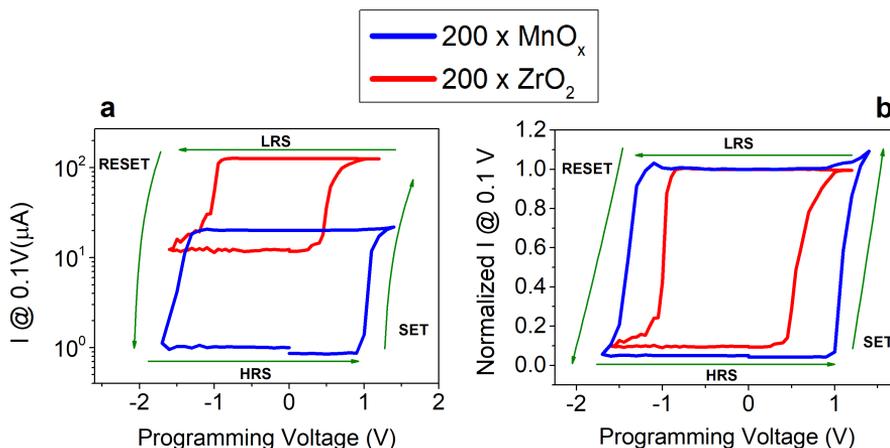


Fig. 2.19: a: Mapas de memoria I-V comparando diferentes estructuras MIM $\text{TiN}/\text{MeO}_x/\text{Ti}$ en las que el óxido metálico es ZrO_2 (rojo) o MnO_x (azul). b: Los mismos mapas de memoria normalizados dividiendo todos los valores entre el medido en el LRS. Imagen publicada en [165]

2.4.5. Robustez

Para evaluar la robustez de las celdas RRAM, el procedimiento suele ser la aplicación de un tren de pulsos de distintos valores a través de la estructura MIM correspondiente. Lo que se pretende evaluar con esta clase de experimento es: (i) cuántos ciclos SET/RESET tarda la muestra en dejar de funcionar de manera fiable o si estas transiciones cambian a lo largo de un número de ciclos (es decir, se degrada la muestra) y (ii) cómo de estable es la variación entre estados cuando se realiza la conmutación en valores de tiempo muy pequeños y durante un número tan elevado de ciclos.

Para hacerlo, normalmente se programa un tren de pulsos de voltaje de la siguiente manera: habrá dos valores de voltaje V_{SET} y V_{RESET} que se usarán para conmutar el estado de resistencia del dispositivo, y otro valor denominado V_{read} (normalmente de valor reducido) que se usará para medir la corriente a ese voltaje y confirmar en qué estado de resistencia se encuentra el dispositivo [166, 167]. La aplicación de los pulsos de voltaje y la medida de la corriente deben ser rápidas, ya que también se trata de evaluar el funcionamiento de una memoria de la forma más realista posible, pues éstas deben funcionar a velocidades muy elevadas. Así, la secuencia de pulsos será: $V_{SET} - V_{read}:LRS - V_{RESET} -$

$V_{read:HRS}$, que permite confirmar que, tras cada cambio de estado, éste se ha ejecutado de forma correcta y el dispositivo sigue funcionando adecuadamente. Aunque se haga la distinción en la secuencia, de forma habitual $V_{read:LRS}$ y $V_{read:HRS}$ poseen el mismo valor (0.1 V). Finalmente, se suele representar el valor medido en $V_{read:LRS}$ y $V_{read:HRS}$ frente al número de ciclo de tal forma que a cada ciclo le corresponden dos valores de corriente (Fig. 2.20).

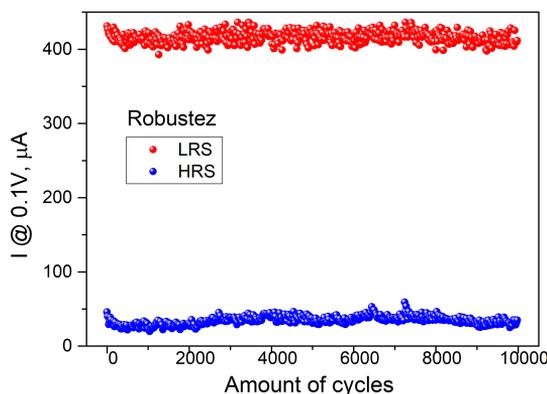


Fig. 2.20: Robustez de una estructura MIM Ru/HfO₂:PrO_x/Ti.

2.4.6. Retención

Dado que las RRAM son una tecnología de memorias no volátiles, no es necesario un aporte de energía (en este caso la aplicación de un campo eléctrico) para que mantengan un estado de almacenamiento, y por tanto es interesante caracterizar la retención que hacen de sus estados. Con este experimento tratamos de evaluar cuánto tiempo logra mantener la estructura MIM un estado de resistencia una vez se ha realizado la conmutación y se ha dejado de aplicar un campo eléctrico externo.

El proceso es similar al de la caracterización de la robustez, una secuencia de pulsos de voltaje $V_{SET} - V_{read:LRS} - V_{RESET} - V_{read:HRS}$ que permite confirmar, tras cada conmutación, si la muestra se encuentra en ese estado y por tanto sigue funcionando correctamente. Sin embargo hay un cambio en los tiempos; en este caso se comprobará el estado de resistencia inmediatamente tras la aplicación de cada voltaje de conmutación, y una segunda vez después de un largo periodo de tiempo, para confirmar que la muestra sigue en ese estado resistivo. Esto es debido a que ya que no interesa que la transición sea rápida, pues no estamos

evaluando su velocidad de funcionamiento, si no su fiabilidad a la hora de almacenar datos [167]. Por ello, la representación de la retención del dispositivo se hará enfrentando los valores de corriente medidos a V_{read} frente al tiempo (Fig. 2.21).

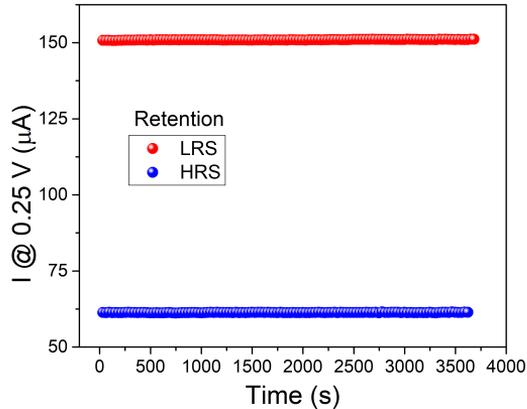


Fig. 2.21: Retención de una estructura MIM TiN/ZrO₂/Ti.

2.4.7. Medidas de admitancia

Dentro de las medidas de admitancia hay que distinguir entre las curvas capacidad-voltaje (C-V) y conductancia-voltaje (G-V) (Fig. 2.22) y los mapas de memoria de ambas magnitudes. Los experimentos son muy similares a la obtención de las curvas I-V, con la única diferencia de que para obtener las magnitudes de capacidad y conductancia aplicamos un voltaje de 30 mV en alterna sobre el barrido de voltaje en continua, normalmente a una frecuencia de 100 kHz. El aparato entonces calcula la impedancia y simula un circuito RC, estimando las diferentes contribuciones. Estas medidas siempre se suelen realizar tras haber caracterizado las propiedades I-V de la muestra estudiada, ya que no permiten establecer una corriente límite y ponen en riesgo la integridad del dieléctrico.

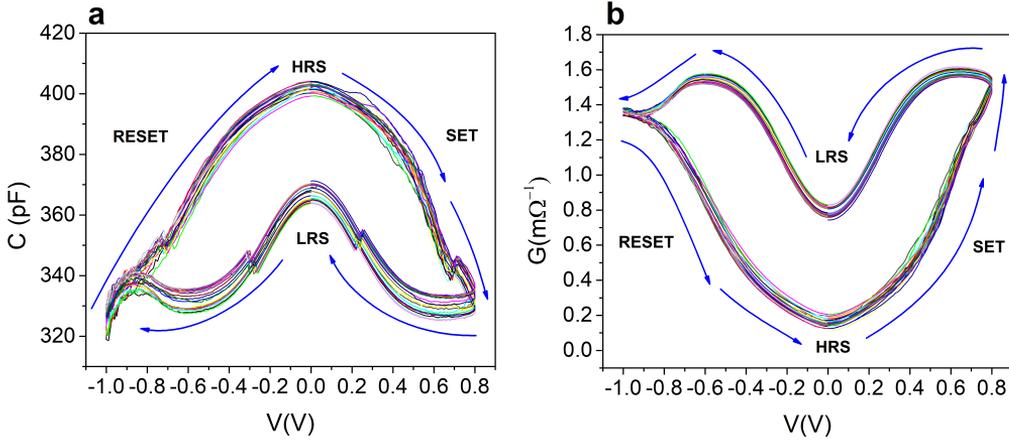


Fig. 2.22: a: Curvas de capacidad-voltaje (C-V). b: Curvas de conductancia-voltaje (G-V). Ambas pertenecientes a una estructura MIM TiN/Nb₂O₅-doped SiO₂/Ti/Al.

Es también importante mencionar que los mapas de memoria de capacidad y conductancia se pueden obtener estableciendo un voltaje de lectura de 0 V [168], lo que es imposible al hacer un histerón I-V (Fig. 2.23). De entre estas medidas también destacan la medida de la capacidad en un rango de frecuencias extenso, con el objetivo de determinar la permitividad eléctrica del material (Fig. 2.23). Además del hecho de que se trata de una magnitud interesante al caracterizar dieléctricos o estructuras MIM por primera vez, el experimento permite confirmar la integridad del aislante e incluso facilita identificar diferentes fases cristalinas de un mismo material como por ejemplo el HfO₂. Para calcular la permitividad relativa del material a partir de la capacidad medida aplicamos la fórmula del condensador de placas plano-paralelas:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (2.10)$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, ϵ_r la permitividad eléctrica relativa del material y A y d son el área de la estructura y espesor del dieléctrico respectivamente.

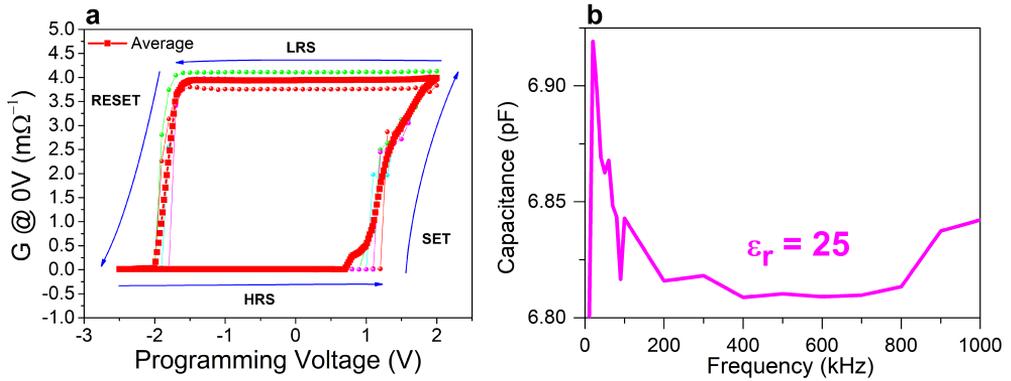


Fig. 2.23: a: Mapa de memoria conductancia-voltaje de una estructura MIM Pt/HfO₂/Ti/TiN. b: Medida de la capacidad a lo largo de un barrido de frecuencia correspondiente a una estructura MIM Ru/HfO₂/Ti.

2.4.8. Medidas en temperatura

Cualquiera de los experimentos previamente detallados puede realizarse a diferentes temperaturas gracias al uso de un criostato (Fig. 2.24). Éste aísla el dispositivo del exterior y evita que se escarche gracias a una cámara de helio, adyacente a otra en la que introducimos el nitrógeno líquido que nos permite enfriar la estructura MIM. Los barridos en temperatura permiten ver la evolución de diferentes magnitudes con T, dando lugar a explicaciones y teorías acerca de los fenómenos físicos subyacentes en las celdas RRAM.

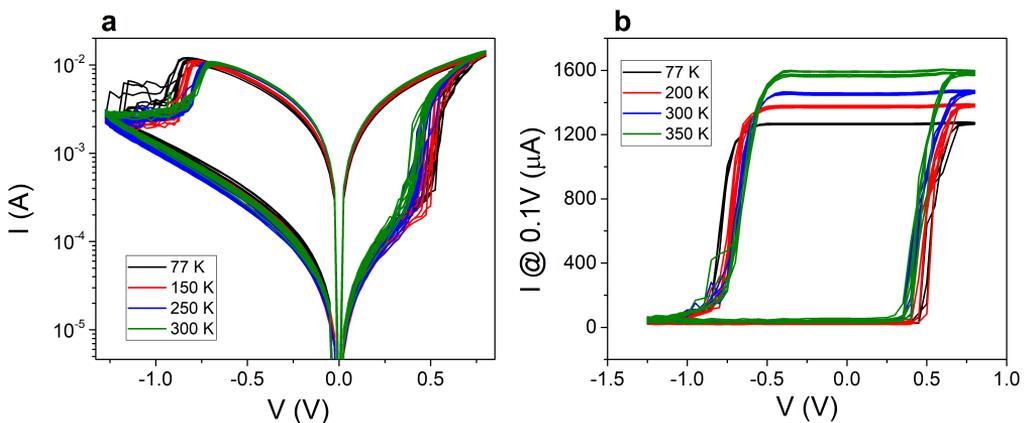


Fig. 2.24: a: Curvas de corriente-voltaje (I-V). b: Mapas de memoria I-V. Cada color representa una temperatura y ambas figuras corresponden a una estructura MIM W/HfO₂/Ti/TiN.

3 | Resultados experimentales y discusión

El conjunto del trabajo experimental y de análisis de datos realizado durante esta tesis doctoral se presenta en este capítulo. En los siguientes apartados se encontrarán diversos estudios experimentales, concernientes a varias estructuras MIM con electrodos metálicos y dieléctricos diferentes, que conforman esta tesis doctoral. Por tanto, en este breve apartado introductorio se pretende mostrar la conexión entre los estudios de las diferentes muestras, ya que no corresponden a trabajos sueltos que sean independientes entre sí, sino que han sido fruto de un largo periodo de experimentación en dispositivos RRAM, y de estudio y entendimiento de los mecanismos físicos detrás de la conmutación resistiva que los hace tan interesantes.

Como se ha podido ver en los apartados anteriores, este trabajo versa fundamentalmente acerca de la caracterización eléctrica de estructuras metal-aislante-metal, para su uso como memorias no volátiles y/o posibles integrantes de circuitos neuromórficos. En los análisis que se mostrarán en los siguientes apartados hay un denominador común. Aunque la estructura MIM estudiada no sea siempre la misma, en todos los casos se procede a su caracterización siguiendo un protocolo de medidas. Por ejemplo lo primero que se realizará siempre será el electroforming de las muestras para crear el filamento conductor en el dieléctrico por primera vez, y tras ello, se procederá a obtener las curvas I-V propias de cada dispositivo, que los caracterizan de una forma inequívoca. A partir de aquí, cada investigación podrá tomar derivas diferentes, en algunos casos se realizarán medidas de conductancia y de capacidad, mientras que en otros se comprobará la resistencia del dispositivo RRAM al cambio de estado resistivo durante miles de ciclos. Sin embargo, en todos los casos, la evidencia experimental servirá para justificar una explicación teórica de los mecanismos físicos detrás de la conmutación

resistiva evidente en cada dieléctrico. En muchos casos se elaborarán modelos teóricos de disrupción y creación sucesiva del filamento, teniendo en cuenta la cristalización, capas, permitividad eléctrica, grosor del aislante, así como el efecto que puedan tener los diferentes metales escogidos como electrodos superior e inferior.

En todos los casos, las estructuras estudiadas están compuestas por metales inertes electroquímicamente que toman el papel de electrodos, y un óxido metálico entre ambos que hace de aislante. Por tanto, todos los dispositivos estudiados durante la tesis muestran una conmutación resistiva del tipo de cambio de valencia o VCM, y presentan un comportamiento bipolar. Si bien la mayoría de trabajos aquí recogidos se enfrentan al estudio de estructuras MIM cuyo dieléctrico está basado en HfO_2 , la comparación de resultados entre los distintos trabajos es complicada. Los resultados experimentales, en este caso derivados de la caracterización eléctrica de los dispositivos, no pueden ser equiparados solo en base a que el dieléctrico en las diferentes muestras es el mismo. Muchas variables, como por ejemplo la temperatura a la que se hace la deposición de capas, los precursores que se utilizan para conseguir la composición del óxido que se requiere, o los distintos electrodos metálicos determinan las propiedades eléctricas del material y pueden variar la experimentación y los resultados de forma drástica. El objetivo final por tanto, no ha sido el estudio exhaustivo de una sola estructura MIM, de la que agotar todas las posibilidades, si no una investigación mas extensa, que tiene como denominador común la conmutación resistiva y las memorias RRAM. Se ha dedicado una especial atención al HfO_2 y al efecto que puedan tener en sus propiedades y conmutación resistiva la temperatura o el espesor del dieléctrico, así como su mezcla con otros óxidos, teniendo en cuenta además, no solo la propia mezcla, sino también el proceso de deposición de los diferentes dieléctricos y la temperatura a la que se realizó la deposición de las capas atómicas. A todo esto se le ha añadido una indagación extensa en la literatura previa, para poder proponer mecanismos físicos que justifiquen los resultados experimentales. Por último, se han realizado medidas experimentales en estructuras MIM compuestas por ZrO_2 , MnO_x y mezclas de ambos óxidos, que demuestran ser candidatos factibles para la fabricación de memorias RRAM.

3.1. Estructuras MIM cuyo dieléctrico es HfO₂

En el contexto de los dieléctricos que conforman el aislante de una estructura MIM que presenta conmutación resistiva, el HfO₂ es uno de los óxidos más estudiados para la fabricación de celdas RRAM [169-173] debido a sus propiedades eléctricas. Los dispositivos basados en HfO₂ presentan buena escalabilidad, son compatibles con la tecnología CMOS y son capaces de operaciones rápidas y de bajo consumo [174, 175].

Las muestras que se estudian y caracterizan en esta sección 3.1 han sido fabricadas en el Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM) con la excepción de las estructuras Pt/HfO₂/Ti/TiN, que han sido fruto de la colaboración del IMB-CNM con la Universidad de Tartu en Estonia.

3.1.1. Dependencia de la conmutación resistiva con la temperatura

La falta de memorias no volátiles duraderas y de bajo coste a bajas temperaturas ha supuesto uno de los principales factores limitantes a la hora de diseñar dispositivos o aparatos para aplicaciones destinadas a esta clase de condiciones, como las aeroespaciales. Un estudio realizado por Fang et al. [176] demostró que las estructuras MIM basadas en HfO_x presentaban conmutación resistiva incluso a temperaturas extremadamente bajas, del orden de los 4 K, lo que convierte a los dispositivos RRAM en extremadamente interesantes para estas aplicaciones. No obstante y pese a este descubrimiento, la literatura previa es especialmente escasa en lo que a estudios de conmutación resistiva en baja temperatura se refiere.

Repasando la investigación relacionada precedente, se puede observar que la realización de experimentos en temperatura es común con el objetivo de estudiar los mecanismos de conducción de las muestras MIM [177, 178], por ejemplo, dilucidando si los dispositivos mostraban conducción óhmica o por *hopping*, etc. Además, distintos artículos han investigado el efecto de la temperatura en la conmutación resistiva a altas temperaturas (300-380 K) [177] (300-450 K) [179], mostrando bien nula o escasa dependencia de los estados resistivos con la temperatura en estos rangos. Sin embargo, estudiando estructuras MIM basadas

en HfO_2 , Walczyk et al. [180] demostraron experimentalmente que en el rango 213-413 K el LRS aumentaba en valor con el incremento de la temperatura, mientras que el valor del HRS disminuía, y por tanto, la ventana entre estados resistivos disminuía conforme aumentaba el valor de T. El mismo resultado fue observado por otros investigadores en los rangos 150-350 K [181] y 100-200 K [182].

El objetivo del trabajo que se presenta en este apartado fue la caracterización eléctrica de estructuras metal-aislante-metal $\text{W}/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{TiN}$ en un amplio rango de temperaturas (77-350 K), prestando especial atención a los mecanismos de conducción y las transiciones de SET y RESET.

Las muestras MIM estudiadas como dispositivos RRAM poseen un área de $1.44 \cdot 10^4 \mu\text{m}^2$, y presentan un electrodo *bottom* de 50 nm compuesto por W, un dieléctrico de 10 nm de HfO_2 y un electrodo *top* compuesto por una capa de Ti de 10 nm y la más externa que consta de 200 nm de TiN (Fig. 3.1). Para realizar medidas eléctricas, se aplicó voltaje sobre el metal *top* mientras el *bottom* permanecía conectado a tierra. Tras realizar el electroforming, se obtuvieron las curvas I-V de estas estructuras a temperatura ambiente (300 K), que se pueden observar en la Fig. 3.1, claramente correspondientes a un mecanismo VCM y comportamiento bipolar.

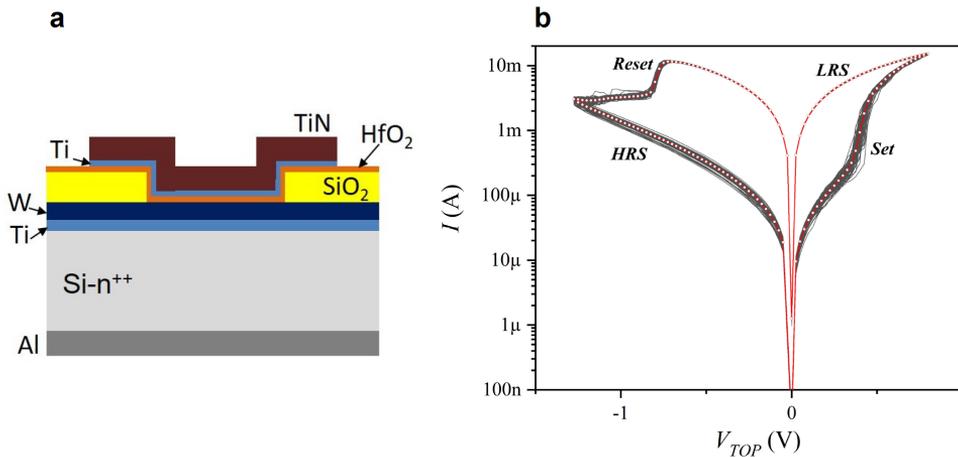


Fig. 3.1: a: Sección transversal de una estructura MIM $\text{W}/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{TiN}$. b: Curvas I-V correspondientes a la misma estructura a 300 K. Imagen publicada en [183].

Para realizar medidas en temperatura, los dispositivos se introdujeron en un criostato, enfriándolos con nitrógeno líquido hasta alcanzar los 77 K. Una vez hecho esto, se hicieron medidas eléctricas en todo el rango 77-350 K. En la Fig. 3.2 por ejemplo, se puede observar la probabilidad acumulada (*cumulative probability*) del valor de la resistencia en el LRS o R_{off} a 0.1 V, que presenta un comportamiento semiconductor o no-metálico, ya que su valor disminuye conforme se incrementa la temperatura, indicando un mecanismo de conducción *hopping*. Este resultado además, no se ve empañado por la variabilidad ciclo-a-ciclo de las curvas I-V ya que ésta resultó ser mínima en el LRS, lo cual pudo ser favorecido por prescindir del uso de compliance [184].

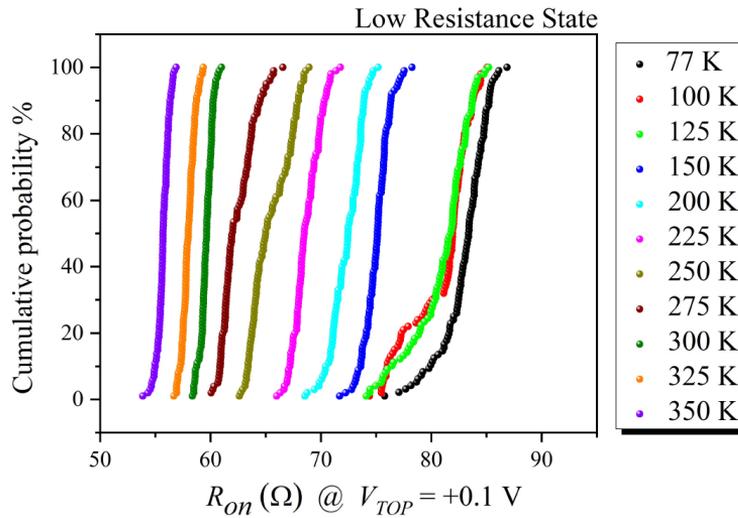


Fig. 3.2: Probabilidad acumulada de R_{on} a 0.1 V en el rango de temperaturas 77-350 K. Imagen publicada en [183].

Por tanto, es posible afirmar que la corriente en el LRS (I_{on}) depende de la temperatura, siguiendo una ley de Arrhenius que confirmaría la existencia de una energía de activación (E_a). Efectivamente, representando el logaritmo neperiano de I_{on} frente a $1/kT$ en la Fig 3.3 se obtiene el valor de E_a a 0.1 V. Además, I_{on} alcanza un valor de saturación a temperaturas bajas, muy probablemente debido a que la corriente es debida al *hopping* a través de trampas creadas por vacantes de oxígeno, y la energía térmica no era suficientemente elevada a bajas temperaturas para que los electrones pudiesen saltar entre trampas vecinas.

Además, (i) partiendo de la ecuación de la conducción *hopping*:

$$I = q \cdot A \cdot N \cdot a \cdot v_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_T}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{q \cdot a \cdot V}{2d \cdot k \cdot T}\right) \quad (3.1)$$

donde q es la carga del electrón, A el área, N la densidad de carga espacial, a la distancia media de *hopping*, V_0 la frecuencia intrínseca de vibración, E_T la barrera energética de *hopping*, k la constante de Boltzmann, T la temperatura, d el espesor del dieléctrico, y v el voltaje aplicado al electrodo *top*.

Y (ii) sabiendo que:

$$E_a = E_T - \frac{q \cdot a \cdot V}{2d \cdot k \cdot T} \quad (3.2)$$

Podemos representar E_a frente a V (Fig. 3.3) y, realizando un ajuste lineal, obtenemos el valor de E_T a partir de la ordenada en el origen y el valor de a a partir de la pendiente. Así, la altura de la barrera energética de *hopping* (E_T) tiene un valor de 11.9 meV, mientras que la distancia media de *hopping* (a) es de 0.3 nm. Ambos valores son similares a los que se han reportado previamente [176, 185].

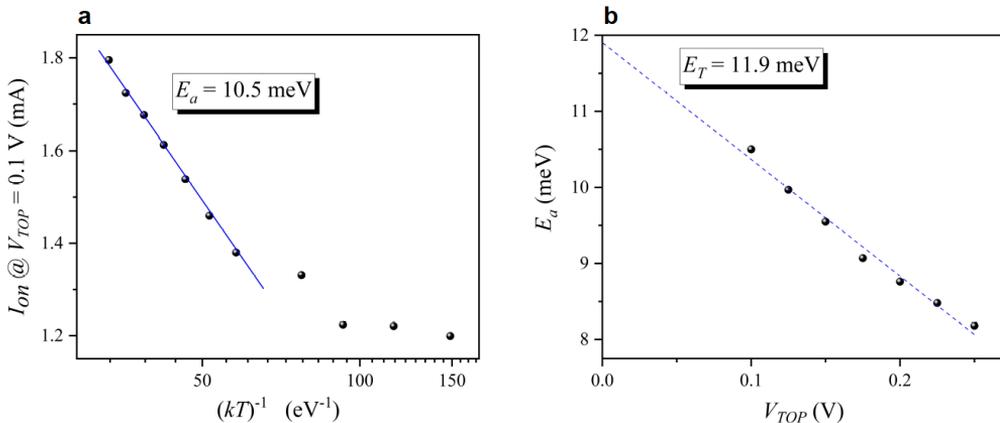


Fig. 3.3: a: Plot de Arrhenius de I_{on} frente a $(kT)^{-1}$. b: Representación de E_a frente a V , que permite calcular E_T y a . Imagen publicada en [183].

Analizando ahora el HRS, podemos ver la probabilidad acumulada de R_{off} en la Fig. 3.4. En este caso sin embargo, la variabilidad ciclo-a-ciclo es elevada, lo que complica el análisis de la dependencia de esta magnitud con la temperatura. Esta variabilidad es debida a la naturaleza estocástica de los procesos de formación y ruptura del filamento conductor, que provocan un cambio en el número de vacantes de oxígeno que lo conforman.

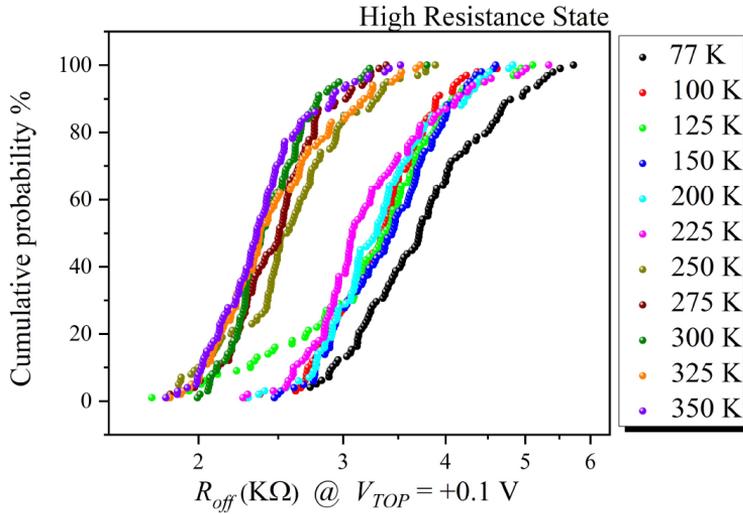


Fig. 3.4: Probabilidad acumulada de R_{off} a 0.1 V en el rango de temperaturas 77-350 K. Imagen publicada en [183].

En cuanto a los voltajes de conmutación, es fácil observar que el voltaje de RESET (V_{res}) aumenta conforme la temperatura disminuye (Fig. 3.5). Esto es debido a que la energía térmica de las propias vacantes de oxígeno decrece conforme alcanzamos valores mas bajos de temperatura [176], es por tanto preciso aplicar un campo eléctrico de valor cada vez mas elevado para formar o disolver los filamentos. Si calculamos el valor de la potencia absorbida por la transición de RESET gracias a la igualdad $V_{res} = \sqrt{P_{res}/R_{on}}$ se obtiene la evidencia de que, en todo el rango de temperaturas, la potencia absorbida por el RESET es siempre la misma, en torno a 8 mW (Fig. 3.5). Esto implica que el RESET es un proceso Joule: la ruptura del CF está controlada por la temperatura local del mismo. Como hemos visto, la conducción hopping es un proceso térmicamente activado, por lo que R_{on} disminuye si aumenta la temperatura y el voltaje necesario para provocar el RESET también disminuye. De la misma forma que el valor de I_{on} alcanza un valor de saturación a bajas temperaturas (Fig. 3.3), también lo hace el valor de V_{res} (Fig. 3.5), manteniendo el valor P_{res} constante.

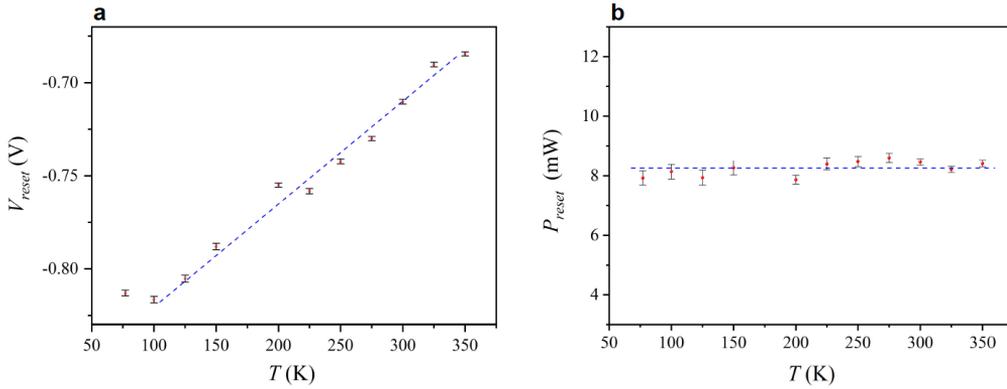


Fig. 3.5: a: Dependencia del voltaje de RESET con la temperatura. b: Dependencia de la potencia absorbida en el RESET con la temperatura. Imagen publicada en [183].

Finalmente, se analiza el voltaje de SET, en la Fig. 3.6 se puede observar que, conforme la temperatura decrece, el voltaje de SET aumenta. La explicación de este fenómeno es la misma que la establecida para la dependencia con la temperatura de V_{res} , la energía térmica de las vacantes de oxígeno disminuye a bajas temperaturas, por lo que es necesario aplicar un campo eléctrico externo de mayor valor para provocar el SET.

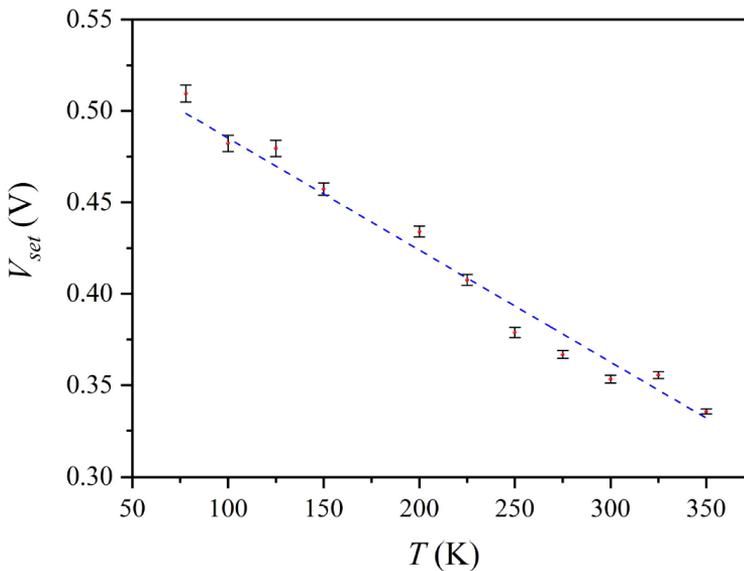


Fig. 3.6: Dependencia del voltaje de SET con la temperatura en el rango 77-350 K. Imagen publicada en [183].

No solo el voltaje de SET aumenta al disminuir la temperatura, sino que como se muestra en la Fig. 3.7 se convierte en un proceso mucho más abrupto, siendo una transición suave a temperatura ambiente y superiores. Una explicación plausible es la relación entre el calentamiento Joule y el incremento de la corriente [186, 187]. El aumento en el valor de la corriente aumenta la temperatura local, causando un cambio repentino en el número de vacantes de oxígeno. Como el valor de V_{set} aumenta al disminuir T , la potencia disipada y el calentamiento Joule aumentan rápidamente, provocando cambios abruptos en los valores de la corriente. A temperaturas superiores a 200K, la energía térmica de las vacantes de oxígeno es suficiente como para obtener cambios graduales en la corriente con valores de voltaje más pequeños.

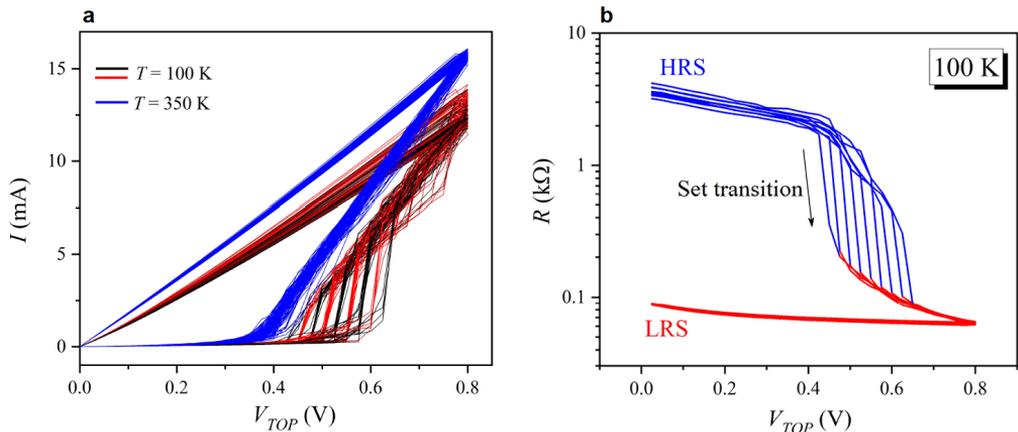


Fig. 3.7: a: Transición de SET representada como I-V a 300 K y 100 K. b: Transición de SET representada como R-V a 100 K. Imagen publicada en [183].

Los resultados expuestos en esta sección han sido publicados en:

H. García, J. Boo, **G. Vinuesa**, Ó. G. Ossorio, B. Sahelices, S. Dueñas, H. Castán, M. B. González y F. Campabadal. “Influences of the temperature on the electrical properties of HfO_2 -based resistive switching devices”, *Electronics*, vol. 10, n. 22, 2021. DOI: 10.3390/electronics10222816 [183].

3.1.2. Control de las transiciones de SET y RESET mediante la descarga de un condensador

Las muestras analizadas en este apartado son las mismas estructuras MIM $\text{W}/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{TiN}$ analizadas en el estudio anterior, cuya sección transversal y curvas I-V se pueden consultar en la Fig. 3.1. En este caso, los dispositivos utilizados poseen un área de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$.

El objetivo del estudio presentado en este apartado fue el análisis en profundidad de las transiciones de SET y RESET. Como se ha visto en investigaciones previas realizadas en nuestro mismo grupo de investigación, el SET puede ser estudiado usando pulsos de corriente, pero no el RESET, puesto que mantener la corriente constante incrementaba de manera repentina la potencia [188]. Asimismo, el RESET se puede analizar en profundidad mediante pulsos de voltaje, pero no el SET, puesto que mantener el voltaje constante provoca también que el valor de potencia se dispare durante este proceso [189]. Para poder estudiar ambas transiciones en detalle, hemos controlado la carga gracias a un condensador externo que descargábamos a través de las muestras. Para cargar y descargar el condensador se hacía uso de dos relés ϕ_1 y ϕ_2 , si ϕ_1 está encendido y ϕ_2 apagado, el condensador se carga, y si ϕ_1 está apagado y ϕ_2 encendido el condensador se descarga. el montaje experimental se puede ver en la Fig. 3.8

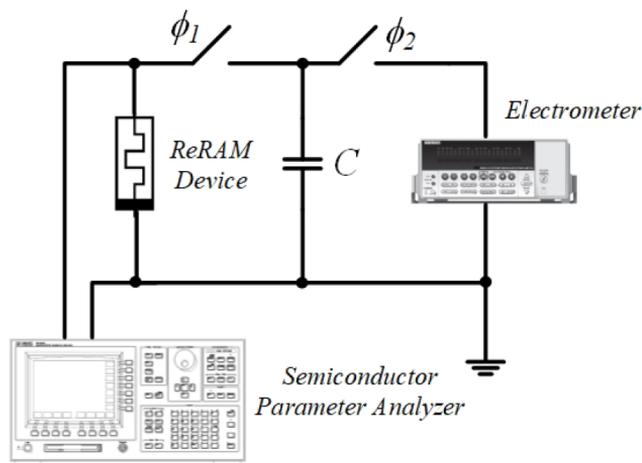


Fig. 3.8: Montaje experimental para la caracterización eléctrica de los dispositivos mediante la descarga de un condensador. Imagen publicada en [190].

Cuando descargamos el condensador, una corriente eléctrica $i(t)$ fluye por el dispositivo RRAM, ésta puede ser definida como:

$$i(t) = \frac{V_C^0}{R(t)} \cdot \exp \frac{-t}{R(t) \cdot C} \quad (3.3)$$

dónde $R(t)$ es la resistencia del dispositivo, V_C^0 es el voltaje inicial del condensador y C es el valor de la capacidad del condensador.

Al principio aplicamos diferentes descargas cambiando el valor de V_C^0 según el estado resistivo del dispositivo. Para el SET, la descarga inicial siempre es 1 nC, mientras que para el RESET es 8 nC. En la Fig. 3.9 se pueden ver los valores de conductancia (G) en las transiciones de SET y RESET frente a la potencia absorbida por el dispositivo $P_0 = V_C^0 \cdot i(t = 0)$ (donde $t=0$ implica ϕ_1 cerrado). Es fácil ver que la potencia absorbida durante el SET es mucho menor que aquella que absorbe el RESET, lo que era esperable debido al menor voltaje necesario para realizar el primer proceso.

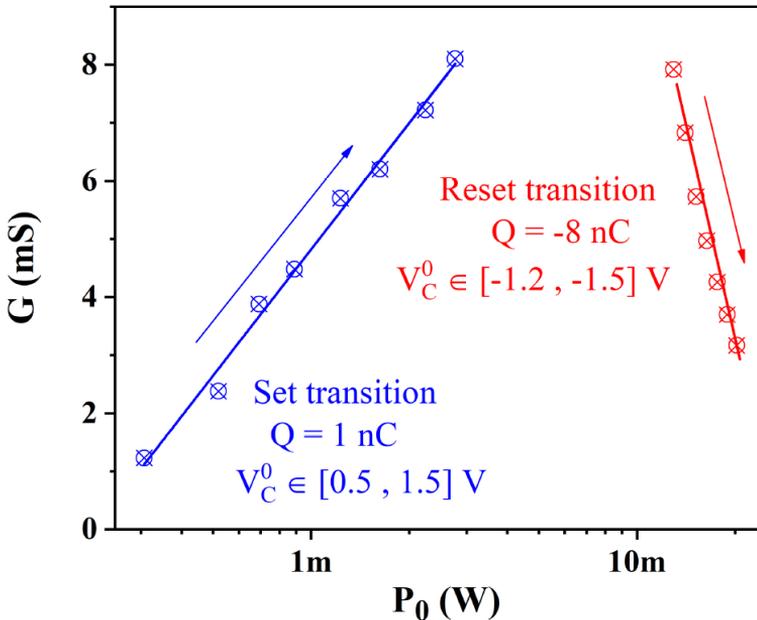


Fig. 3.9: Medidas de conductancia para las transiciones de SET y RESET cuando se descarga el condensador con una carga constante y voltajes iniciales diferentes.

Imagen publicada en [190].

No obstante, el cambio en la resistencia de la muestra no depende únicamente de P_0 sino también del tiempo en que la potencia es absorbida por el dispositivo. Definiendo un parámetro de tiempo $\tau(t) = R(t) \cdot C$ y atendiendo a la ecuación 3.3, cuanto mayor sea τ mas anchos serán los pulsos de corriente. Para modificar τ manteniendo P_0 constante, el valor de C se modifica manteniendo el V_C^0 . La Fig. 3.10 muestra que P_0 disminuye conforme la descarga dura un periodo de tiempo mayor (τ aumenta), lo que está en acuerdo con las investigaciones de otros autores que afirman que valores de campo aplicado más elevados implican operaciones más rapidas [191, 192]. Sin embargo, un valor mínimo para P_0 es necesario, por debajo del cual no importará cuán grande sea el valor de τ , la transición no tendrá lugar (como se puede ver para $P_0 = 0.3mW$). Así, se puede afirmar que ambos parámetros, potencia y tiempo de descarga, limitan el cambio resistivo.

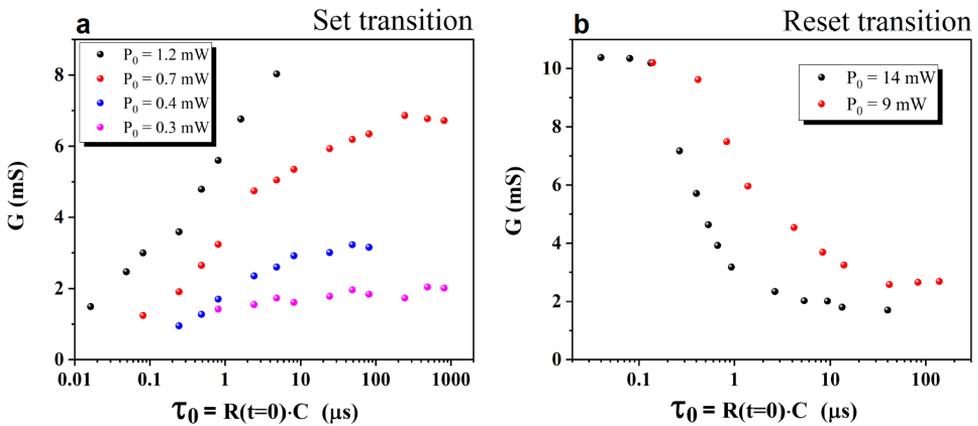


Fig. 3.10: Transiciones de SET (a) y RESET (b) manteniendo P_0 constante y modificando el valor de τ . Imagen publicada en [190].

El hecho de que un mayor tiempo de descarga incremente el cambio en la conductancia puede llevar a un efecto acumulativo. En el caso del SET, aplicamos varias descargas consecutivas, todas de igual duración, para tres capacidades diferentes. Como se puede observar en la Fig. 3.11, un condensador de valor mas elevado provoca un cambio en la conductancia mayor. Esto es debido a que capacidades mayores se corresponden con valores de τ más elevados. Una vez se aplica el primer pulso, el valor de la conductancia aumenta y P_0 aumenta para las descargas subsiguientes y aparece el efecto acumulativo. Sin embargo, tras varias descargas, no sucede ya ningún

cambio en la conductancia, la explicación es que con cada descarga, no solo la resistencia, sino también el valor de τ , disminuyen. El tiempo de descarga acaba siendo tan corto que no puede producir un cambio en el valor de conductancia, necesitando mayores P_0 para completar el SET. Tras esto, decidimos realizar el mismo experimento pero con descargas sucesivas no idénticas, sino incrementando el valor de V_C^0 tras cada pulso (Fig. 3.11), compensando así la disminución de τ con un incremento en P_0 . Se puede ver que es necesario un V_C^0 mínimo (i.e. un P_0 mínimo) para empezar la transición, que es mayor conforme mas pequeño sea τ . Con el aumento sucesivo de V_C^0 sin embargo, el SET puede ser completado.

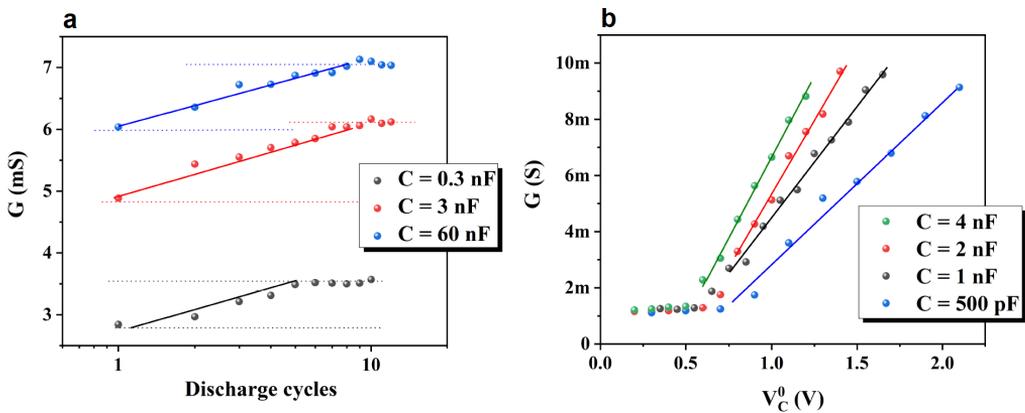


Fig. 3.11: a: Conductancia durante la transición de SET aplicando descargas sucesivas idénticas. b: Conductancia durante la transición de SET aplicando descargas sucesivas aumentando V_C^0 . Imagen publicada en [190].

Estudiando ahora la transición de RESET, la conductancia disminuye con cada descarga por lo que P_0 también disminuye. Sin embargo, se puede ver un efecto acumulativo similar cuando se usan descargas consecutivas idénticas debido a que τ aumenta a cada pulso compensando la disminución de P_0 . No obstante, al cabo de cierto número de descargas la potencia disminuye tanto que la conductancia acaba alcanzando un valor constante y la transición de RESET no es completada. En el caso del SET el tiempo era el factor limitante, sin embargo ahora la problemática reside en la potencia. La solución es la misma, realizar descargas aumentando V_C^0 tras cada descarga, asegurando así que se consiga el valor de voltaje/potencia mínimo necesario para balancear el incremento de $R(t = 0)$ y completar el proceso de RESET.

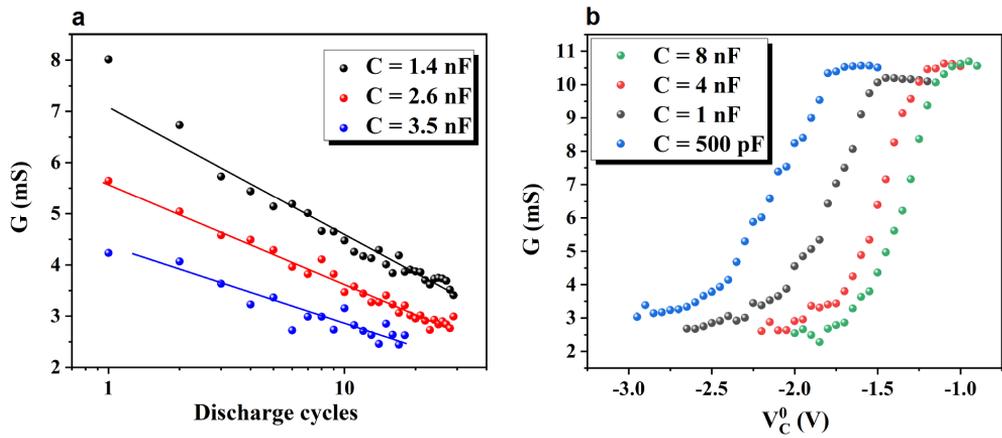


Fig. 3.12: a: Conductancia durante la transición de RESET aplicando descargas sucesivas idénticas. b: Conductancia durante la transición de RESET aplicando descargas sucesivas aumentando V_C^0 . Imagen publicada en [190].

Los resultados expuestos en esta sección han sido publicados en:

H. García, **G. Vinuesa**, Ó. G. Ossorio, B. Sahelices, H. Castán, S. Dueñas, M. B. González y F. Campabadal, “Study of the set and reset transitions in HfO_2 -based ReRAM devices using a capacitor discharge”, *Solid-State Electronics*, vol. 183, págs. 108 113, 2021. DOI: 10.1016/j.sse.2021.108113 [190].

3.1.3. Cambio en la polaridad de la conmutación resistiva con el grosor del dieléctrico

Como se ha mencionado al principio de la sección 3.1, las muestras caracterizadas en este apartado han sido fabricadas conjuntamente entre el IMB-CNM y la Universidad de Tartu. En este caso, el metal que compone el electrodo *bottom* está compuesto por 100 nm de Pt en lugar de 50 nm de W. El electrodo *top* sigue estando compuesto por una capa de 10 nm de Ti y otra más externa de 200 nm de TiN. La sección transversal de esta estructura MIM Pt/ HfO_2 /Ti/TiN se puede ver en la Fig. 3.13.

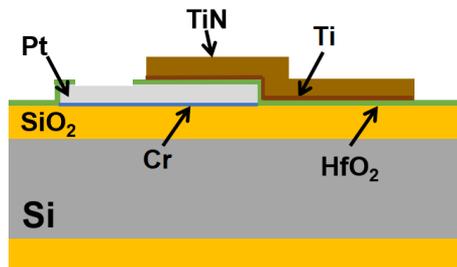


Fig. 3.13: Sección transversal de una estructura MIM Pt/ HfO_2 /Ti/TiN.

En este estudio, se caracterizan eléctricamente dos muestras Pt/ HfO_2 /Ti/TiN completamente idénticas, con la única diferencia de que una presenta un espesor para la capa de HfO_2 de 8 nm, mientras que la segunda tiene una capa de HfO_2 de 13 nm de grosor. El área de ambas muestras es de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Las curvas I-V de ambos dispositivos se pueden ver en la Fig. 3.14

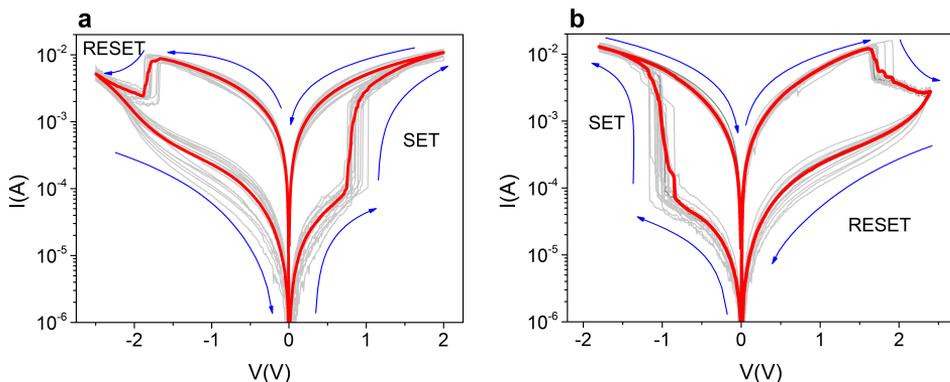


Fig. 3.14: Curvas I-V correspondientes a una estructura MIM Pt/ HfO_2 /Ti/TiN con un espesor de la capa de HfO_2 de 8 nm (a) y 13 nm (b).

Sorprendentemente, pese a diferenciarse únicamente en el espesor del dieléctrico, ambos dispositivos presentan curvas I-V que, si bien son prácticamente idénticas en términos de voltajes de conmutación, diferencia entre estados de resistencia, etc., muestran polaridades contrarias. Mientras que la estructura de 8 nm de espesor presenta un conmutación resistiva bipolar (BRS) en sentido contrario a las agujas del reloj (CCW BRS), el dispositivo de 13 nm muestra esa misma conmutación en sentido horario (CW BRS).

No obstante, no es fácil encontrar una explicación para este fenómeno. Pese a que como hemos mencionado anteriormente, el HfO_2 es uno de los dieléctricos mas estudiados en el contexto de las celdas resistivas [169-172, 174, 175] y el mecanismo detrás de la conmutación resistiva se ha analizado en profundidad de forma general [193] y específicamente para celdas basadas en HfO_x [194]; no hay una investigación previa extensa enfocada en la polaridad de la conmutación resistiva bipolar, lo cual sin ninguna duda podría ser de gran relevancia al estudiar los filamentos conductores y el mecanismo de conmutación. A continuación se presenta, de forma breve, una revisión de la literatura previa que nos permitirá discutir el mecanismo filamentario que explica el cambio de polaridad en las muestras.

Diferentes estudios previos realizados en muestras basadas en TiO_2 pero que presentan los mismos electrodos metálicos que las estructuras estudiadas aquí, muestran que cambiar la polaridad del electroforming [195], modificar la compliance [196] o usar e intercambiar diferentes dieléctricos para conformar el aislante de tal forma que haya una capa rica en oxígeno y otra pobre en él [197] pueden llevar a estos cambios de polaridad. También se ha observado que incrementar los voltajes de RESET puede llevar a un cambio irreversible de polaridad [198]. Sin embargo, todos los estudios mencionados hasta ahora dan lugar a curvas I-V muy diferentes dependiendo de la polaridad del BRS, indicando diferentes mecanismos de conmutación (VCM y ECM) o de conducción (conducción óhmica y *hopping*).

Si enfocamos la búsqueda de literatura previa en el cambio de polaridad con el espesor del dieléctrico la investigación es especialmente escasa y específicamente referida a celdas RRAM que muestran un mecanismo ECM (filamento metálico) para cierto espesor, y VCM para otro [199-201].

También se han observado cambios de polaridad en estructuras MIM basadas en HfO_2 similares a las caracterizadas en este trabajo ($\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$). Petzold et al. [202] determinaron que es posible controlar la polaridad del BRS eligiendo un régimen de voltaje adecuado. Brivio et al. demostraron este hecho experimentalmente mostrando que ambas polaridades podían existir en dicha estructura [124].

En el caso de nuestros dispositivos, para cada muestra se realizó un electroforming diferente, mientras que la muestra de 8 nm presenta un forming positivo en torno a los 4 V, la estructura de 13 nm lo realizaba a -8 V, como se puede ver en la Fig. 3.15.

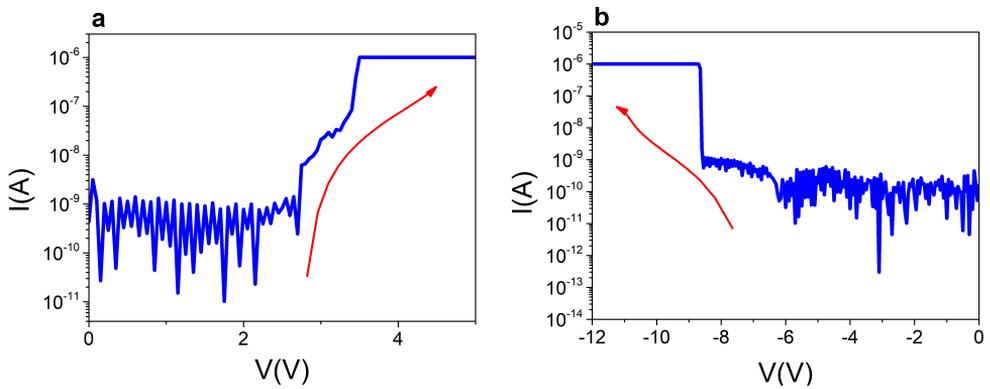


Fig. 3.15: Electroformings correspondientes a una estructura MIM $\text{Pt}/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{TiN}$ con un espesor de la capa de HfO_2 de 8 nm (a) y 13 nm (b).

Las diferentes polaridades para los electroformings fueron la consecuencia de que, al hacer un electroforming positivo para la muestra de 13 nm, el dieléctrico tendía a romperse de forma irreversible. Sin embargo, aquí mostramos que los mismos resultados se podían conseguir efectuando un forming negativo a la muestra de 8 nm (Fig. 3.16) y un forming positivo al dispositivo de 13 nm (Fig. 3.16). De esta forma se demuestra que el cambio de polaridad no es dependiente del forming, aunque llevarlo a cabo de la manera definida al principio del párrafo (positivo para la muestra más fina y negativo para la más gruesa) inequívocamente daba lugar a un mayor número de dispositivos funcionales. Es particularmente interesante el pico anómalo que se puede observar tras el forming positivo a la muestra de 13 nm, que da indicios del mecanismo filamentario que se discute en este trabajo a partir del siguiente párrafo.

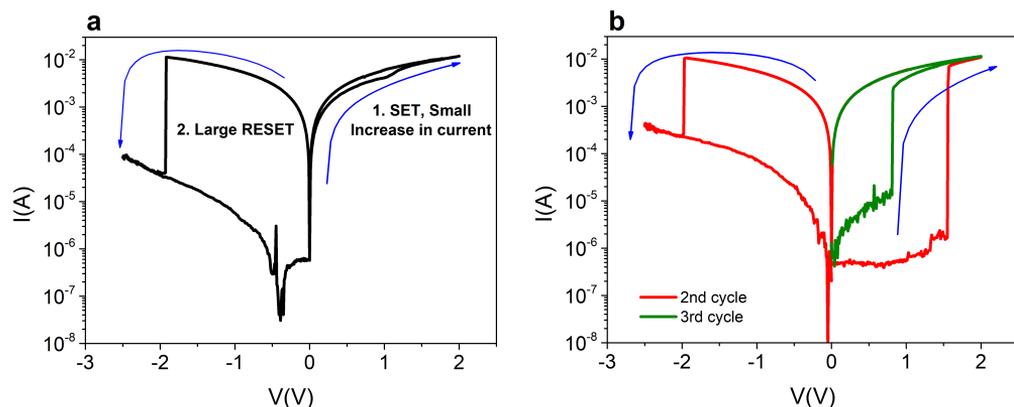


Fig. 3.16: Conmutación resistiva de la estructura MIM Pt/HfO₂/Ti/TiN con un espesor de la capa de HfO₂ de 8 nm. a: Primer ciclo después del electroforming negativo. Se aplica un voltaje positivo para causar un RESET pero no ocurre (1), sin embargo, un RESET muy abrupto tiene lugar al aplicar voltajes negativos (2). b: Los dos subsiguientes ciclos confirman que la polaridad no se ha invertido, mostrando CCW BRS.

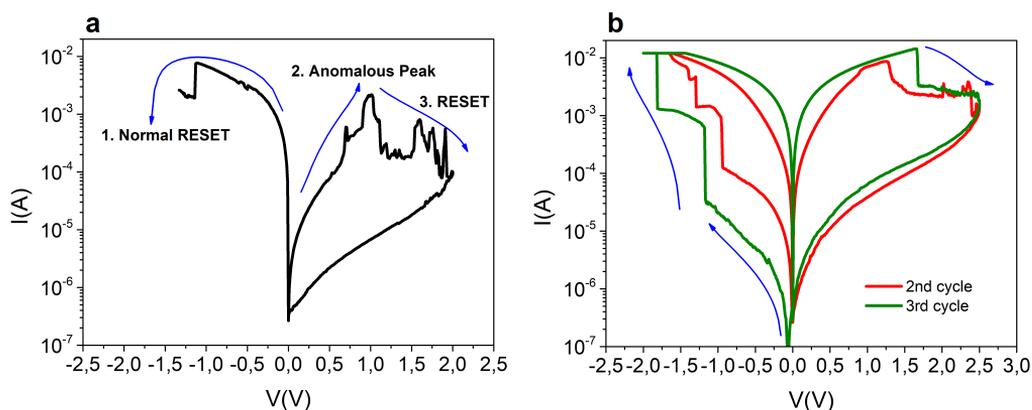


Fig. 3.17: Conmutación resistiva de la estructura MIM Pt/HfO₂/Ti/TiN con un espesor de la capa de HfO₂ de 13 nm. a: Primer ciclo después del electroforming positivo. Se aplica un voltaje negativo para causar un RESET y confirmar el cambio en la polaridad del RS (1), sin embargo, al aplicar voltaje positivo el dispositivo presenta un pico anómalo que podría indicar un SET fallido (2) y ocurre otro RESET (3). b: Los dos subsiguientes ciclos confirman que la polaridad no se ha invertido, mostrando CW BRS.

La conmutación resistiva CCW de la muestra de 8 nm puede ser explicada por la generación de una zona rica en vacantes de oxígeno en el HfO₂ debido a que la capa de Ti actúa como un reservorio de oxígeno. Así, se puede afirmar que el filamento conductor es débil cerca del electrodo de platino, donde ocurriría

la iterativa formación y ruptura parcial del mismo. Esta teoría está avalada por varias investigaciones previas en estructuras $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ [123, 203, 204] y $\text{Pt}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ [175]. Todas estas investigaciones concluyeron que el CF está debilitado cerca del Pt puesto que este metal es químicamente inerte y por tanto es incapaz de formar óxidos con los iones de oxígeno o zonas ricas en vacantes cerca de la interfaz Pt/HfO_2 [123, 205]. Por el contrario, tanto Ti como TiN son reservorios de oxígeno [123, 194, 203, 206], que generan zonas ricas en vacantes en la interfaz HfO_2/Ti en nuestro caso. De hecho, introducir esta capa de titanio entre el dieléctrico y el electrodo superior ha demostrado mejorar la conmutación resistiva en muchas ocasiones, ya que se forma una fina capa de TiO_x entre el HfO_2 y Ti, creando una gran zona rica en vacantes [111, 125, 126]. Esto se ha tenido en cuenta al dibujar el mecanismo filamentario que se puede ver en la Fig. 3.18.

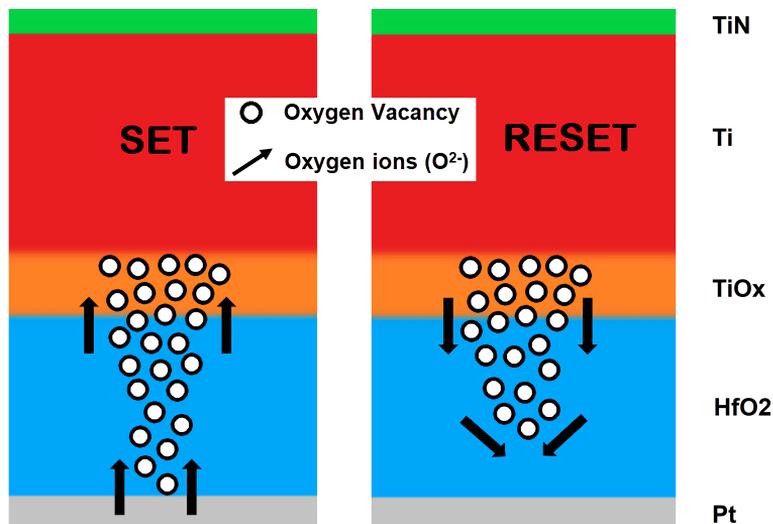


Fig. 3.18: Mecanismo filamentario propuesto para la conmutación resistiva de la estructura MIM $\text{Pt}/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{TiN}$ con una capa de HfO_2 de 8 nm.

En el caso de la muestra de 13 nm que presenta CW BRS, la explicación física, mecanismo filamentario y relevancia del espesor del dieléctrico no son tan fáciles de discutir, pues ha sido observado mucho menos en investigaciones previas. Sin embargo y como indican casi todas las fuentes citadas en este apartado referentes a diferentes polaridades de la conmutación resistiva bipolar [122-124, 175, 197, 203, 204, 207, 208], se cree que la interfaz en la que sucede

la ruptura del filamento es la que determina la polaridad del BRS. Por ello, una plausible explicación sería afirmar que, en el caso de la muestra de 13 nm, la conmutación resistiva en sentido horario se debe a un filamento debilitado cerca de la capa de titanio y que por tanto se forma y rompe reiteradamente en la interfaz HfO_2/Ti (Fig. 3.19), al contrario que el dispositivo anterior de 8 nm. Esta explicación, si bien no obvia, ha sido usada también en dos estudios previos que confirmaron la existencia de CW y CCW BRS en dispositivos con los mismos electrodos metálicos que los de nuestras muestras [124, 208], uno de los cuales, dirigido por Brivio et al. [124], estudiaba estructuras $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$, muy similares a las caracterizadas aquí. En este estudio se considera que el crecimiento de un filamento conductor con su parte mas gruesa en la interfaz Pt/HfO_2 se debe a una sobrecorriente provocada por la descarga de capacidades parásitas o por la limitación de la corriente [209-211]) y que llevan a una mayor migración de iones tras el proceso de forming, reordenando el CF con su parte mas débil cerca de la capa de Ti.

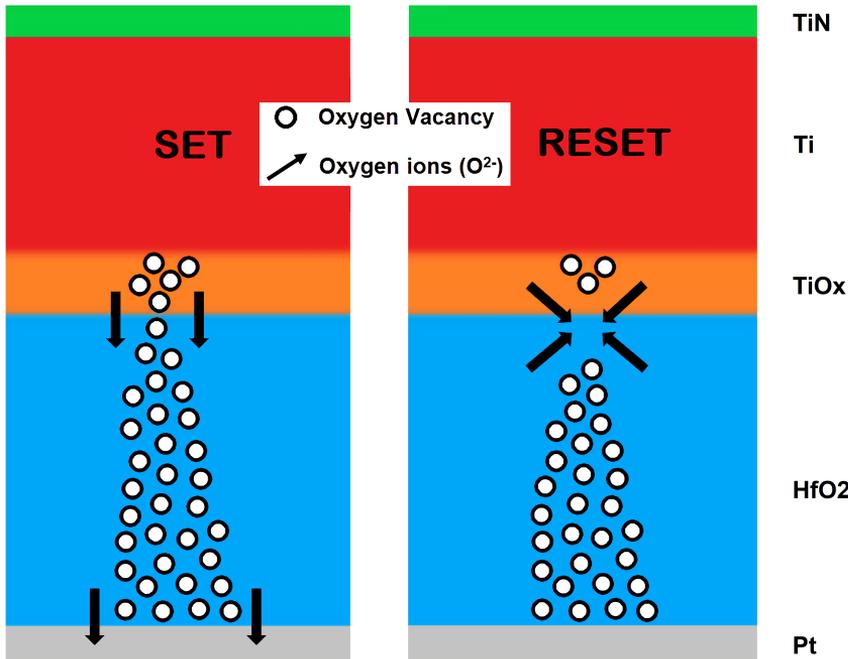


Fig. 3.19: Mecanismo filamentario propuesto para la conmutación resistiva de la estructura MIM $\text{Pt}/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{TiN}$ con una capa de HfO_2 de 13 nm.

Debido a las similitudes de nuestra estructura con la estudiada por Brivio et al. (mismos electrodos y mismo dieléctrico), ésta podría ser una posible explicación para el mecanismo resistivo que se puede ver en la Fig. 3.19 para la muestra de 13 nm. Además, el pico anómalo que se vio en la Fig. 3.17 tras hacer un forming positivo a esta muestra también fue observado por estos mismo investigadores cuando cambiaban entre diferentes polaridades. Este pico anómalo puede precisamente ser una indicación de que hay dos filamentos conductores compitiendo en el dispositivo de 13 nm, uno más grueso cerca de la capa de titanio, y otro más grueso cerca del Pt que acaba prevaleciendo. En el caso de la muestra de 13 nm, la capa de titanio no es más gruesa que la de HfO₂ (como sí que ocurre para la muestra más fina), lo que implica que la capa de TiO_x formada en la interfaz HfO₂/Ti no es tan gruesa, relativamente hablando, cuando se compara con el dieléctrico. Así, no podría generar una zona rica en vacantes de oxígeno lo suficientemente grande como para sustentar un filamento que fuese más grueso cerca de esta interfaz. Esto ha sido observado en un estudio realizado por Hardtdegen et al. [212] donde, debido al hecho de que la capa de titanio era más fina que el dieléctrico, ocurrió un cambio en la polaridad de la conmutación resistiva, parcialmente atribuido a la completa oxidación de esta capa de Ti. El mecanismo filamentario, a mayores, podría estar favorecido por el alto valor de voltaje necesario para realizar el forming negativo (aunque, si bien vimos que realizar este proceso con valores de voltaje negativo era preferible, no era estrictamente necesario). Finalmente, se debe mencionar que, aunque químicamente inerte, el platino es comunmente usado como catalizador para adsorber O₂ en su superficie [213, 214], lo que podría sustentar aún más el mecanismo filamentario, generando vacantes de oxígeno cerca de la superficie del Pt.

3.2. Estructuras MIM cuyo dieléctrico es HfO₂ en combinación con otros óxidos

En este apartado, se muestran diversos estudios acerca de la caracterización de muestras que presentaban como dieléctrico HfO₂ en combinación con otros óxidos. No solo el HfO₂ es un buen candidato para la fabricación de celdas RRAM como se comenta al comienzo de la sección anterior, sino que su combinación con otros materiales, como el Al₂O₃, ha demostrado mejorar de forma razonable la conmutación resistiva de estos dispositivos [215-221].

Las muestras que se estudian y caracterizan en las secciones 3.2 y 3.3 han sido fabricadas en la Universidad de Tartu en Estonia.

3.2.1. Consecuencias del uso de capas de HfAlO_x y de la temperatura de fabricación en la conmutación resistiva de estructuras MIM basadas en HfO₂:Al₂O₃

El trabajo presentado en este apartado tiene como objetivo el estudio de la conmutación resistiva en estructuras HfO₂-Al₂O₃ multicapa crecidas mediante ALD modificando bien la ratio de ciclos ALD HfO₂:Al₂O₃ o la temperatura a la que se fabrican las muestras (300 °C o 400 °C). La estructura de los dispositivos es Al/TiN/HfO₂:Al₂O₃/Ti con un área de 0.052 mm². Una lista de las muestras y sus diferentes propiedades se puede observar en la Tabla 1.

Sample	T _{GROWTH}	Cycle Sequence	HfO ₂ :Al ₂ O ₃ cycle ratio	Al:Hf ratio	Thickness	n
H1A1	300 °C	50 × [1+1]	1:1	0.96	19.2 nm	1.49
H4A1	300 °C	20 × [4+1]	4:1	0.24	16.3 nm	1.72
H9A1	300 °C	10 × [9+1]	9:1	0.11	15.4 nm	1.34
H9A1	400 °C	10 × [9+1]	9:1	0.14	21.4 nm	1.84

Tabla 1: Lista de muestras fabricadas mediante secuencias de ciclos HfO₂:Al₂O₃. Los ratios atómicas Al:Hf se estimaron mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF). El espesor e índice de refracción (n) fueron medidos por elipsometría espectroscópica (n medido a una longitud de onda de 633 nm). El código usado para nombrar las diferentes muestras indica el número de ciclos usados para cada óxido, HfO₂ (H) y Al₂O₃ (A). Tabla publicada en [222].

Las medidas de conmutación resistiva se realizaron como se describe en la sección 2.4 “Técnicas de caracterización eléctrica”, tras realizar el electroforming se obtuvieron las curvas I-V, de las cuales se pueden observar los valores medios en la Fig. 3.20, correspondientes a las muestras H1A1, H4A1 y H9A1 fabricadas a 300 °C, junto con sus mapas de memoria correspondientes.

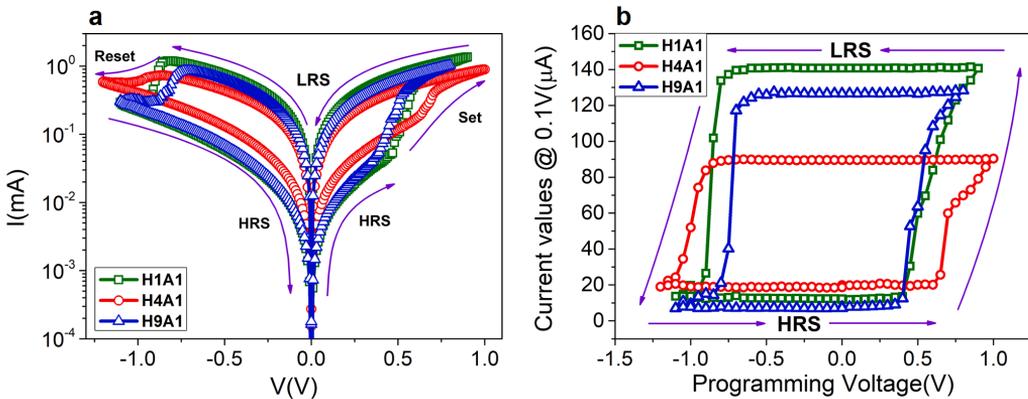


Fig. 3.20: a: Curvas I-V (promedio de 20 ciclos) correspondientes a las diferentes muestras fabricadas a 300 °C. b: Mapas de memoria de estas mismas muestras. Imagen publicada en [222].

Se puede observar que ambas muestras H1A1 y H9A1 presentan voltajes de conmutación similares, si bien la última presenta valores de corriente inferiores para el LRS. La estructura H4A1 es la que difiere más del resto, mostrando valores de conmutación más elevados, así como una ratio entre estados resistivos mucho más pequeña, pues presenta los valores de corriente más bajos para el LRS y los más altos para el HRS.

Este resultado puede ser explicado teniendo en cuenta la estructura multicapa de las muestras. Como nuestros dispositivos presentan un mecanismo VCM, el filamento conductor que conecta los electrodos metálicos a través del dieléctrico debe estar formado por vacantes de oxígeno [88, 223]. Por ello, debemos tener en consideración que, entre los sucesivos ciclos ALD de HfO_2 en cada muestra, solo se ha depositado un ciclo ALD de Al_2O_3 . Así, por cada 9 ciclos de HfO_2 en la muestra H9A1 (4 ciclos en la H4A1 y 1 ciclo en la H1A1), solo hay uno de Al_2O_3 (Fig 3.21).

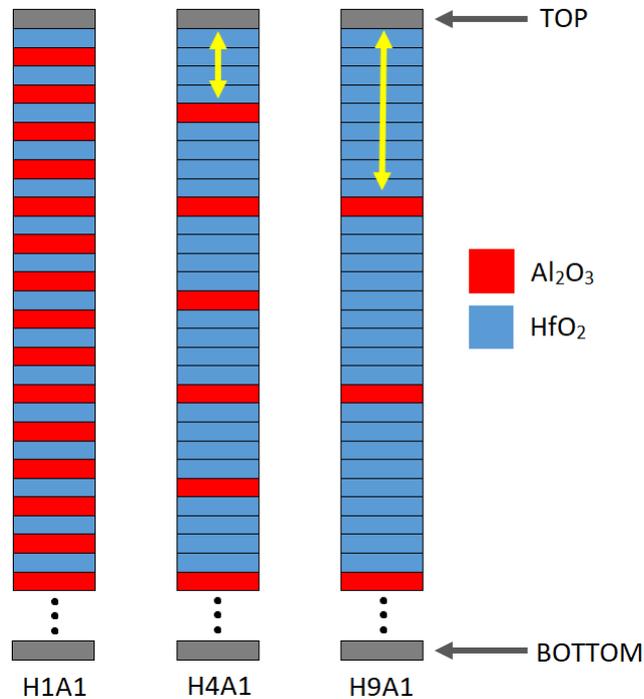


Fig. 3.21: Secuencia de deposición de capas ALD de las diferentes muestras fabricadas a 300 °C.

Como un solo ciclo ALD es insuficiente para conformar una capa definida de Al_2O_3 pero el aluminio debe estar oxidado porque el método de crecimiento del mismo es mediante oxidación, el resultado más probable en nuestras estructuras es la formación de una capa de HfAlO_x entre las sucesivas capas de HfO_2 . Sabiendo esto, es posible justificar las diferencias en las propiedades eléctricas de cada muestra basándonos en las diferentes reactividades de cada óxido.

La explicación radicaría en el hecho de que el HfAlO_x es más difícil de reducir que el HfO_2 , por lo que los iones de oxígeno tenderían a recombinarse con las vacantes de oxígeno en estas capas, llevando a la ruptura del filamento. Esto está sustentado por los resultados publicados por Fadida et al. [224] que prueban que la energía de enlace del HfAlO_x es mayor que la del HfO_2 , debido principalmente al enlace Al-O. El resultado es consistente con el hecho de que la primera energía de ionización del aluminio es más pequeña que la del hafnio, puesto que el átomo de aluminio tiene un electrón libre en su última

capa (configuración electrónica del Al: [Ne] 3s² 3p¹). A mayores, investigaciones previas en estructuras MIM que presentan conmutación resistiva han demostrado que, en caso de que el aislante esté formado por varios óxidos, se formará un filamento asimétrico que estará truncado o tendrá su parte más débil justo en la interfaz que separa ambos dieléctricos [215, 219, 225, 226]. Como la capa de HfAlO_x que presentan nuestras muestras no está claramente definida después de un ciclo ALD, es posible que la ruptura del filamento ocurra también en esta capa difusa y no solo en las interfaces con el HfO₂. Por ello, la formación y disolución parcial del filamento podría estar controlada por la separación de las distintas capas de HfAlO_x. El mecanismo filamentario propuesto se puede visualizar en la Fig. 3.22.

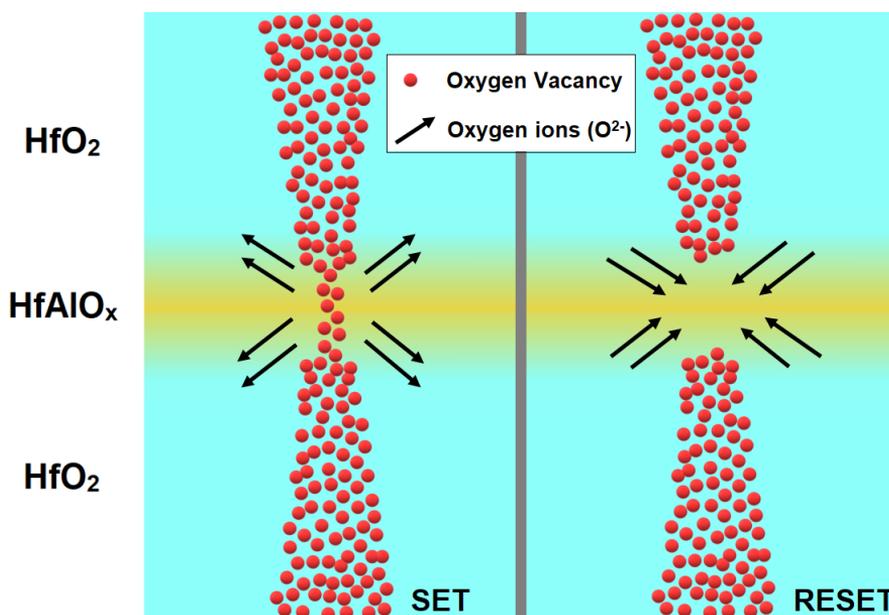


Fig. 3.22: Esquema del mecanismo filamentario propuesto para las muestras H9A1 y H4A1. Imagen publicada en [222].

Este mecanismo explicaría el hecho de que la muestra H4A1 mostrase una ratio entre LRS y HRS menor a la del dispositivo H9A1. Al presentar más capas de HfAlO_x la formación del filamento entre los dos electrodos metálicos sería mas compleja, dando lugar a un CF menos definido que en el caso de la muestra H9A1, que provocaría valores de corriente más bajos para el LRS. Así también, la disrupción del filamento no sería tan grande puesto que las capas de HfAlO_x están separadas por solo 4 capas de HfO₂ en vez de por 9, por lo

cual la barrera de energía a superar por los electrones sería menor, dando lugar a corrientes más elevadas en el HRS. En el caso de la muestra H1A1, nuestro hipotético mecanismo filamentario no sería aplicable, pues el dieléctrico más que presentar capas ligeramente separadas de HfAlO_x estaría compuesto de HfAlO_x en su totalidad.

Sin embargo, es cierto que las muestras H1A1 y H9A1 presentan ciclos I-V muy similares pese a que una debería estar compuesta por un solo dieléctrico (HfAlO_x), y la otra presentaría el mecanismo filamentario que aquí se discute. Para confirmar la hipótesis presentada se realizan medidas de conductancia de ambas muestras. Efectivamente, se puede observar en la Fig. 3.23 que la muestra que presenta capas de HfAlO_x separando varias capas de HfO_2 (H9A1) presenta propiedades aislante mucho más definidas que el dispositivo cuyo dieléctrico está compuesto por HfAlO_x (H1A1).

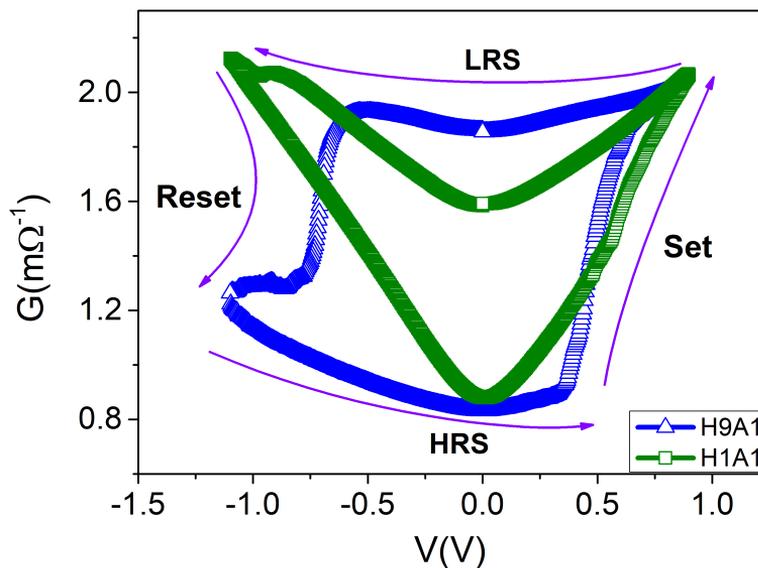


Fig. 3.23: Curvas conductancia-voltaje (G-V) de las muestras H9A1 y H4A1 promediadas. Imagen publicada en [222].

Discutimos ahora el efecto de la temperatura de fabricación en la conmutación resistiva de las muestras, para ello comparamos en la Fig. 3.24 las curvas I-V de dos muestras H9A1 fabricadas a 300 °C y 400 °C, respectivamente.

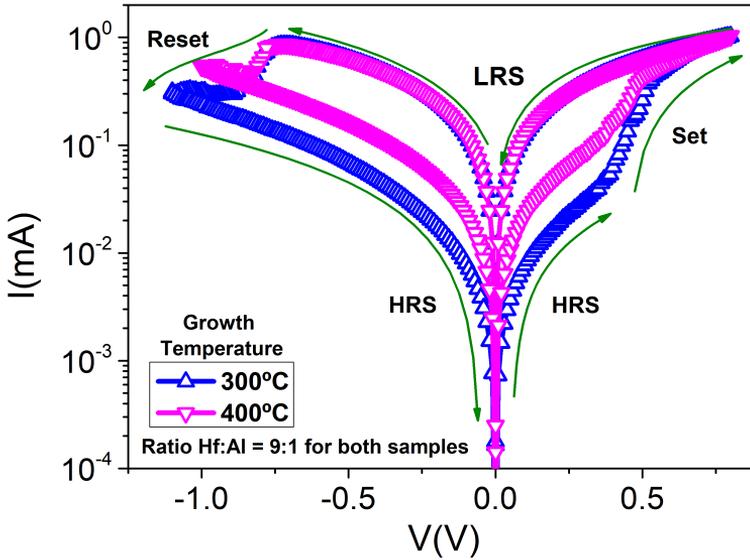


Fig. 3.24: Curvas I-V promediadas de dos muestras H9A1 fabricadas a diferentes temperaturas. Imagen publicada en [222].

Como se puede observar, el HRS presenta valores de corriente más elevados para la muestra fabricada a mayor temperatura. Esto es posible debido a una tendencia a una mayor cristalización del dieléctrico al fabricar la muestra a 400°C. Si bien ambas muestras permanecieron esencialmente amorfas al realizar medidas de difracción de rayos X (XRD), al realizar las mismas medidas XRD en muestras más gruesas con la misma composición y temperatura de fabricación se pudo observar cristalización para la muestra crecida a 400 °C (Fig. 3.25).

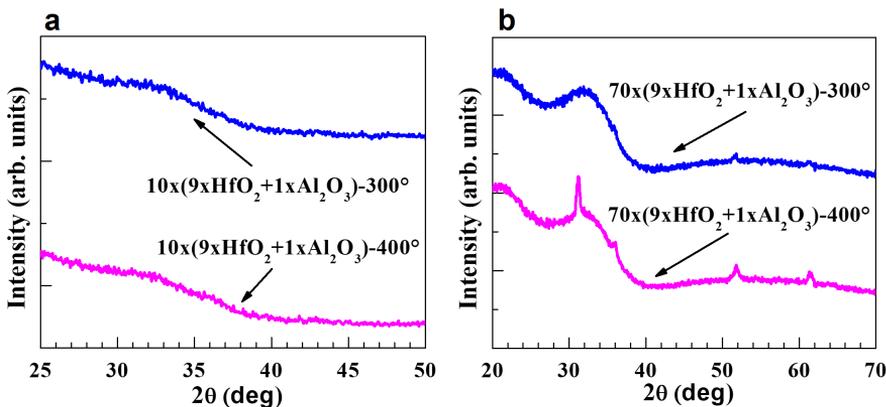


Fig. 3.25: Patrones XRD de las muestras H9A1 a 300 °C y 400 °C con (a) espesor de 15-20 nm y (b) espesor de ~ 70 nm. Imagen publicada en [222].

Por tanto, si bien el dieléctrico de nuestra muestra H9A1 fabricada a 400 °C no puede haber cristalizado, no se puede descartar del todo un ordenamiento en un rango limitado. Esta hipótesis estaría además sustentada por el índice de refracción medido por elipsometría (Tabla 1) que indica un valor bastante más elevado para la muestra crecida a 400°C en comparación con la fabricada a 300 °C, lo que es esperable cuando hay cierto ordenamiento/cristalización.

Los resultados expuestos en esta sección han sido publicados en:

G. Vinuesa, O. G. Ossorio, H. García, B. Sahelices, H. Castán, S. Dueñas, M. Kull, A. Garre, T. Jogiaas, A. Tamm, A. Kasikov y K. Kukli, “Effective control of filament efficiency by means of spacer HfAlO_x layers and growth temperature in HfO_2 based ReRAM devices”, *Solid-State Electronics*, vol. 183, pág 108 085, 2021. DOI: 10.1016/j.sse.2021.108085 [222].

3.2.2. Diferencias en la conmutación resistiva de estructuras MIM basadas en HfO_2 :grafeno fabricadas a partir de distintos procesos

Como se ha mencionado al comienzo de la sección 3.2, las muestras caracterizadas en este apartado fueron fabricadas mediante ALD en la Universidad de Tartu en Estonia. Todos los dispositivos que aquí se estudian tienen un área de 0.052 mm^2 y presentan la siguiente estructura MIM: $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{graphene}/\text{HfO}_2/\text{Ti}$ (Fig. 3.26).

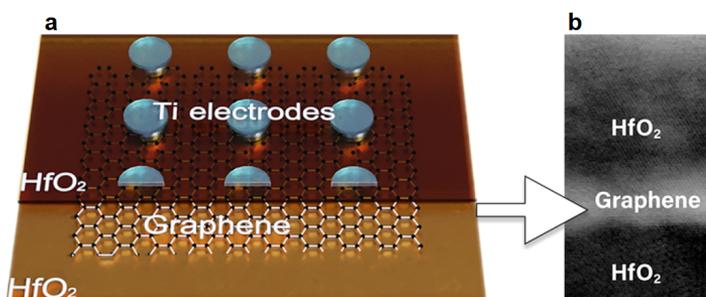


Fig. 3.26: Esquema (a) e imagen SEM (b) de la estructura $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{graphene}/\text{HfO}_2/\text{Ti}$. Imagen publicada en [227].

En los últimos años, ha habido un interés por el uso de óxido de grafeno como dieléctrico en estructuras MIM [228, 229]. En un estudio previo [230], se depositó una capa de grafeno entre el dieléctrico formado por HfO_2 y el metal *top*, para generar un reservorio de oxígeno en la interfaz óxido/metal y mejorar la conmutación resistiva de la muestra. Además, se cree que este material podría actuar como una barrera intermedia que controle el transporte iónico entre un óxido metálico y los metales que conforman los electrodos [231].

Debido a lo complicado de la deposición ALD de grafeno, se fabrican cuatro estructuras idénticas $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{graphene}/\text{HfO}_2/\text{Ti}$ usando diferentes tratamientos para depositar la capa de grafeno. El objetivo de la caracterización eléctrica del trabajo es observar si los diferentes métodos de deposición del grafeno provocan cambios en las propiedades eléctricas de la muestra, justificando estas diferencias en caso de que las hubiere. El proceso de fabricación y los diferentes tratamientos experimentales aplicados al grafeno para depositarlo se pueden ver en la Fig. 3.27.

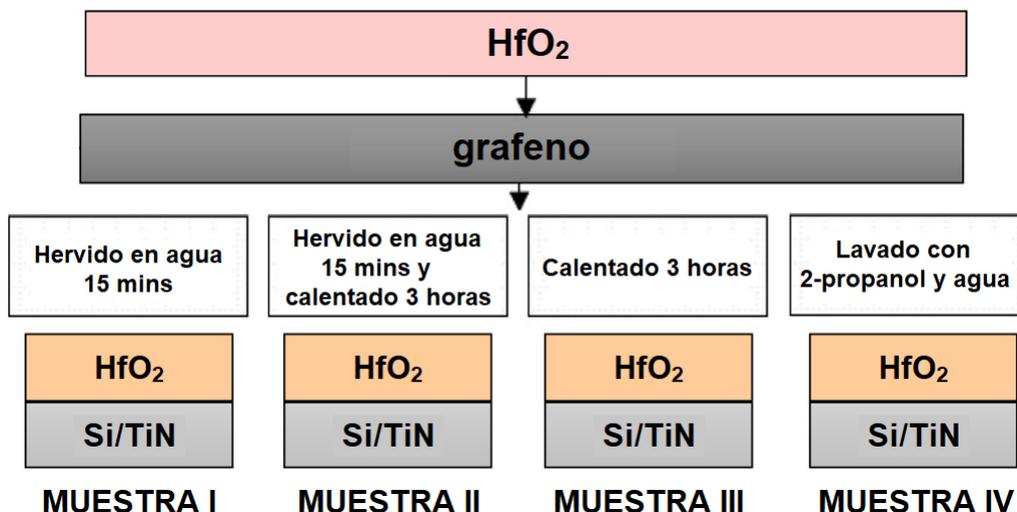


Fig. 3.27: Esquema del proceso de fabricación de las muestras indicando los diferentes tratamientos efectuados a cada muestra para depositar el grafeno. Imagen publicada en [227].

Tras realizar el electroforming, se adquirieron las curvas I-V de las diferentes muestras. Todos los dispositivos muestran una conmutación resistiva con poca variabilidad ciclo-a-ciclo. Los voltajes de conmutación y las corrientes correspondientes al HRS y LRS presentan valores relativamente bajos, por lo que estos dispositivos son prometedores en lo que concierne a aplicaciones de bajo consumo y de memoria. En la Fig. 3.28 se puede observar una comparativa entre las curvas I-V de las cuatro muestras.

Es fácil ver que todas los tratamientos dieron lugar a muestras que presentan conmutaciones resistivas muy similares, dando a entender que la deposición del grafeno, en principio, se podría hacer de cualquiera de las cuatro formas estudiadas, y el resultado sería una celda resistiva completamente funcional. No obstante, se pueden observar algunas diferencias entre las propiedades eléctricas de las muestras. Las dos muestras sometidas a un tratamiento de calor durante 3 horas (muestras II y III) presentan voltajes de conmutación algo mas reducidos que la muestra II, que únicamente recibió el tratamiento de agua hervida durante 15 minutos. Esto puede indicar que el tratamiento de calor favorece una mejor deposición del grafeno, perfeccionando el contacto de éste con el HfO₂.

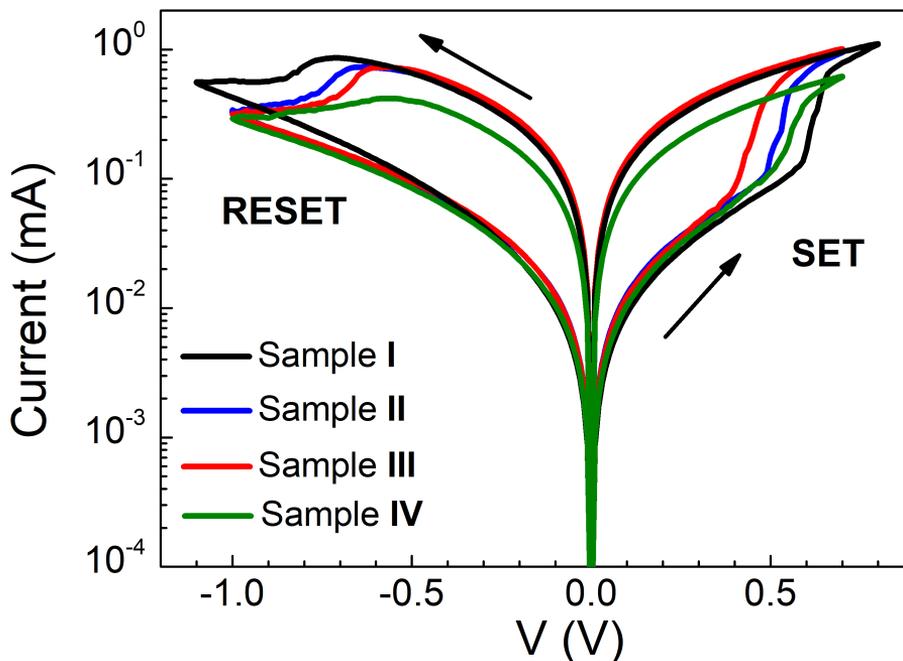


Fig. 3.28: Comparativa de las curvas IV correspondientes a estructuras $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{graphene}/\text{HfO}_2/\text{Ti}$. Imagen publicada en [227].

La ratio entre estados de resistencia es de un orden de magnitud para las muestras I, II y III, sin embargo, la muestra IV que fue sometida a un lavado con 2-propanol y agua presenta una clara reducción en la ventana funcional entre estados resistivos, lo que se puede ver aún mas claramente en la comparativa entre mapas de memoria (Fig. 3.29). La explicación mas probable a este fenómeno es que el uso de 2-propanol junto con H_2O haya provocado la densificación de una capa de hidrocarburos junto a la de grafeno, aumentando el número de defectos en el dieléctrico. Este aumento en el número de defectos lleva a un incremento en las corrientes de fuga provocando que la energía aplicada en forma de campo eléctrico se disperse por todo el material. Así, menos energía es dedicada a la formación del filamento, lo que da lugar a un CF menos conductivo que en los otros casos, provocando que los valores de resistencia del LRS sean mas elevados.

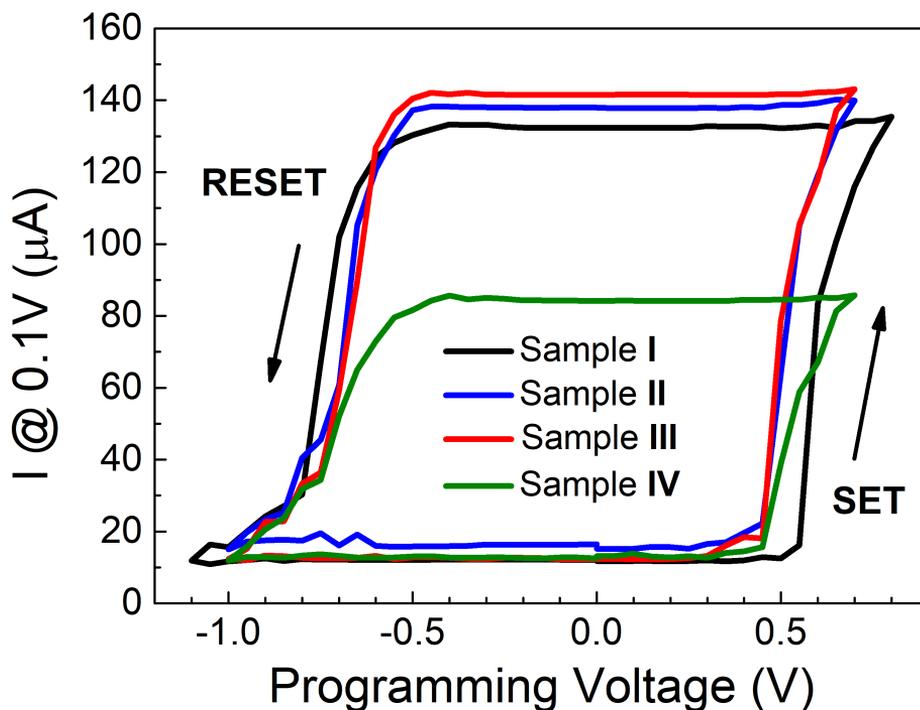


Fig. 3.29: Comparativa de los mapas de memoria I-V correspondientes a estructuras TiN/HfO₂/graphene/HfO₂/Ti. Imagen publicada en [227].

Los resultados expuestos en esta sección han sido publicados en:

T. Kahro, A. Tarre, T. Käämbre, H.-M. Piirsoo, J. Kozlova, P. Ritslaid, A. Kasikov, T. Jõgiaas, **G. Vinuesa**, S. Dueñas, H. Castán, A. Tamm y K. Kukli, “Hafnium Oxide/Graphene/Hafnium Oxide - Stacked Nanostructures as Resistive Switching Media”, ACS Applied Nano Materials, vol. 4, n. 5, págs. 5152-5163, 2021. DOI: 10.1021/acsanm.1c00587 [227].

3.2.3. Efecto del praseodimio en la conmutación resistiva de estructuras MIM basadas en $\text{HfO}_2:\text{Pr}_2\text{O}_3$

Este apartado presenta la caracterización de una serie de muestras basadas en secuencias de ciclos $\text{HfO}_2:\text{PrO}_x$ que varían esta ratio de pulsos ALD desde 2:1 hasta 5:1. A mayores, se caracteriza eléctricamente una muestra cuyo dieléctrico está únicamente compuesto por HfO_2 para realizar una comparativa con las muestras que contienen praseodimio y justificar cómo afecta éste a las propiedades eléctricas y conmutación resistiva de los dispositivos.

Las estructuras MIM discutidas en este apartado están constituidas por un electrodo *bottom* compuesto de rutenio, un dieléctrico compuesto por HfO_2 o bien una combinación $\text{HfO}_2:\text{PrO}_x$ y un metal *top* de titanio, de tal forma que la estructura es la siguiente: $\text{Ru}/\text{HfO}_2:\text{PrO}_x/\text{Ti}$. El área de todos los dispositivos es de 0.002 mm^2 . La lista de muestras junto con la ratio de ciclos y su espesor se pueden encontrar en la Tabla 3.

Sample	$\text{HfO}_2:\text{PrO}_x$ cycle ratio	Thickness, nm
HfO_2 (referencia)	—	65
H5P1 - g	5:1	50
H5P1 - f	5:1	19
H3P1	3:1	23
H2P1	2:1	28

Tabla 3: Lista de muestras fabricadas mediante secuencias de ciclos $\text{HfO}_2:\text{PrO}_x$. El espesor de las muestras fue determinado por elipsometría espectroscópica. El código usado para nombrar las diferentes muestras indica el número de ciclos usados para cada óxido, HfO_2 (H) y PrO_x (P).

Aunque el praseodimio es un elemento que se puede encontrar en estudios relacionados con la conmutación resistiva, aparece normalmente en óxidos de perovskita como el $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [15, 16, 55]. Hay dos estudios previos, en los que el praseodimio ha actuado de dopante en dieléctricos compuestos por CeO_2 [232] y ZnO [233].

No obstante, no hay investigaciones previas acerca de estructuras MIM cuyo dieléctrico esté compuesto por HfO_2 dopado con Pr, ni acerca de los efectos que este último pueda tener sobre la conmutación resistiva del óxido de hafnio. Este es el principal objetivo del trabajo que se presenta en este apartado.

Era de esperar que el praseodimio afectase a la cristalinidad del HfO_2 , estabilizando las fases tetragonal, cubica y/o ortorrómbica del óxido de hafnio. Si bien la muestra de referencia presenta HfO_2 en fase inequívocamente monoclinica al observar los resultados de XRD, los patrones de difracción del resto de muestras resultaron inservibles, pues la distinción entre las diferentes fases del HfO_2 mencionadas antes es muy complicada. Es por ello que se decidió realizar una medida de la capacidad de las muestras en estado prístino, sin realizar el electroforming (Fig. 3.30). Gracias a esta medida se puede determinar la constante dieléctrica de las muestras y por tanto, la fase cristalina del HfO_2 que predominaría en cada una de ellas.

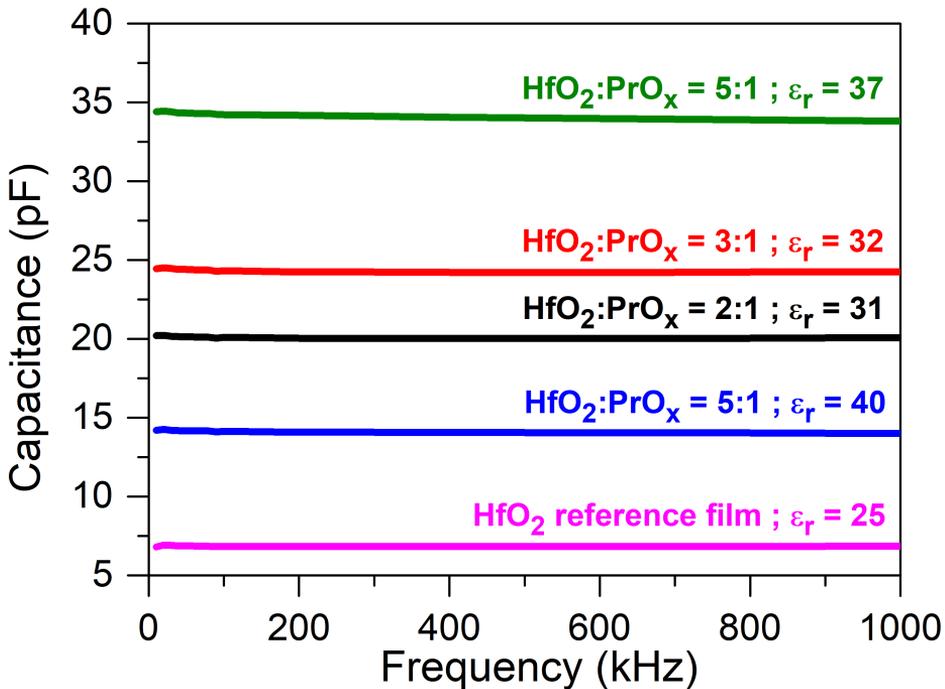


Fig. 3.30: Medida de la capacidad a lo largo de un barrido de frecuencia correspondiente a estructuras MIM Ru/ HfO_2 :PrO_x/Ti con diferentes ratios HfO_2 :PrO_x.

El cálculo de la constante dieléctrica nos permite confirmar que, en las muestras H5P1, la fase cristalina tetragonal del HfO_2 está mucho más presente que en las otras muestras, ya que sus constantes son mucho mayores, lo que es consistente con la literatura [234].

Tras realizar el electroforming de todas las muestras (que tuvo lugar de manera muy abrupta en torno al rango 11-13 V con una *compliance* de 1 μA), adquirimos las curvas I-V, de las cuales mostramos una comparativa en la Fig 3.31.

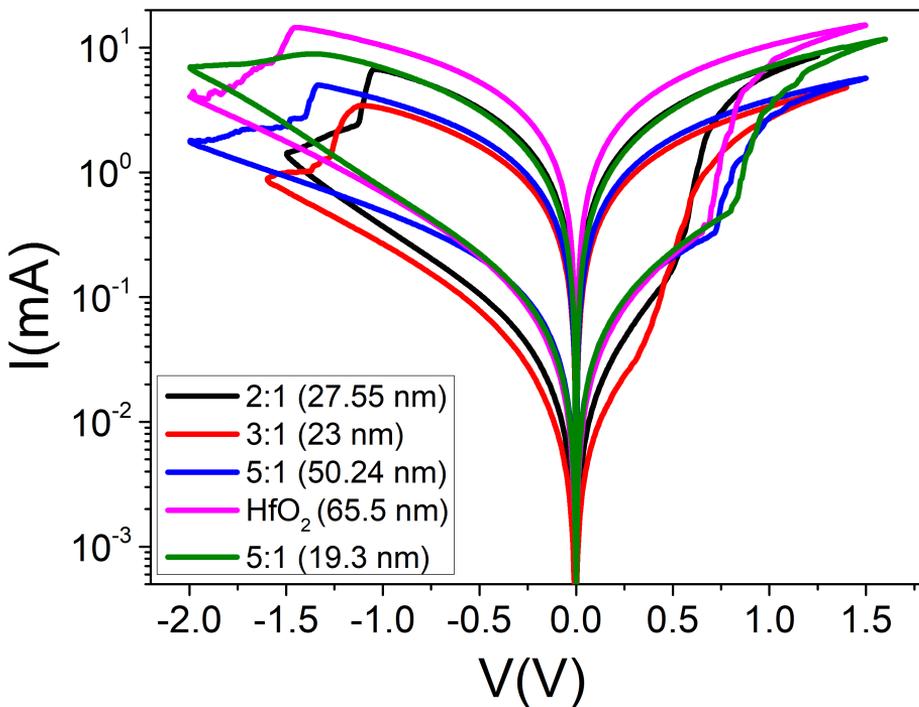


Fig. 3.31: Curvas I-V (promedio de 20 ciclos) correspondientes a las diferentes estructuras MIM Ru/ HfO_2 : PrO_x /Ti.

Todas las muestras mostraron conmutación resistiva de forma estable y repetitiva. Es fácil ver que la muestra de referencia exhibe la menor resistencia en el LRS, y comparte valores de voltaje de conmutación con las dos muestras H5P1. Las curvas de los tres dispositivos son similares, lo cual sin duda está relacionado con el hecho de que los dispositivos H5P1 poseen poco contenido en praseodimio en comparación con las muestras H3P1 y H2P1. La muestra

H5P1-f exhibe una curva I-V parecida a la de la muestra de referencia, pero con unas transiciones más suavizadas, sin embargo la muestra H5P1-g presenta valores de corriente reducidos para ambos estados LRS y HRS. Es posible que la adición de pulsos ALD de PrO_x este afectando negativamente a la formación del filamento, introduciendo defectos en el dieléctrico de tal forma que la energía se dispersa, dedicándose en menos medida a la formación del filamento [232, 233]. La muestra H5P1-f palia esta oposición a la formación del filamento con el hecho de que es el dispositivo más delgado de todos los estudiados.

En cuanto a las dos muestras H3P1 y H2P1, presentan voltajes de conmutación y corrientes en ambos estados reducidas en comparación con las otras muestras, lo que sin duda está relacionado con el alto contenido en praseodimio de estos dispositivos, lo que supondría una mayor densificación del dieléctrico, limitando la corriente del HRS, y un mayor número de defectos, que podrían llevar a voltajes de conmutación menores (en adición a su espesor reducido). No obstante, es cierto que la muestra H2P1 tiene valores de corriente superiores a los de la H3P1 pese a contener mayor cantidad de praseodimio. Esto es debido a que, a espesores tan reducidos (i.e. la nanoescala), no es posible esperar, por ejemplo, una relación directa entre la adición de un elemento particular y las propiedades del material al que se añade. En su lugar, ciertas composiciones optimizan las propiedades (en este caso, eléctricas) del material [235, 236]. Concretamente, si observamos la evolución de los estados HRS y LRS con el contenido en praseodimio en la Fig. 3.32, podemos observar una clara no-dependencia (o, al menos, una dependencia no evidente).

Tanto las ratios como las propiedades mencionadas antes (valores de corriente en HRS y LRS, voltajes de conmutación) se pueden ver con detalle en la comparativa de los mapas de memoria de las diferentes muestras (Fig. 3.33). Mientras que el ratio LRS/HRS de la muestra de referencia es de 30, el de las muestras H5P1 es de 10, y el de las muestras con mayor contenido de praseodimio (H3P1 y H2P1) es 60.

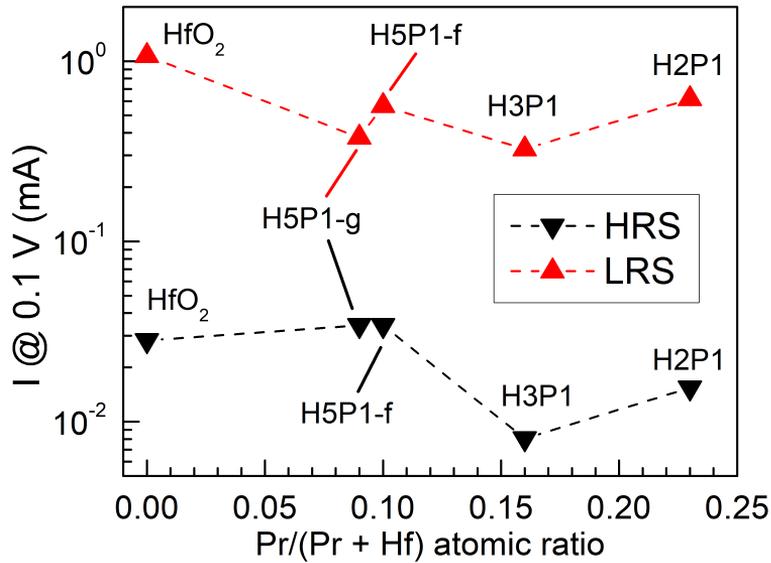


Fig. 3.32: Valores de corriente a 0.1 V correspondientes al HRS y LRS de las diferentes estructuras MIM Ru/ HfO_2 : PrO_x /Ti. Los ratios atómicos se estimaron mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF).

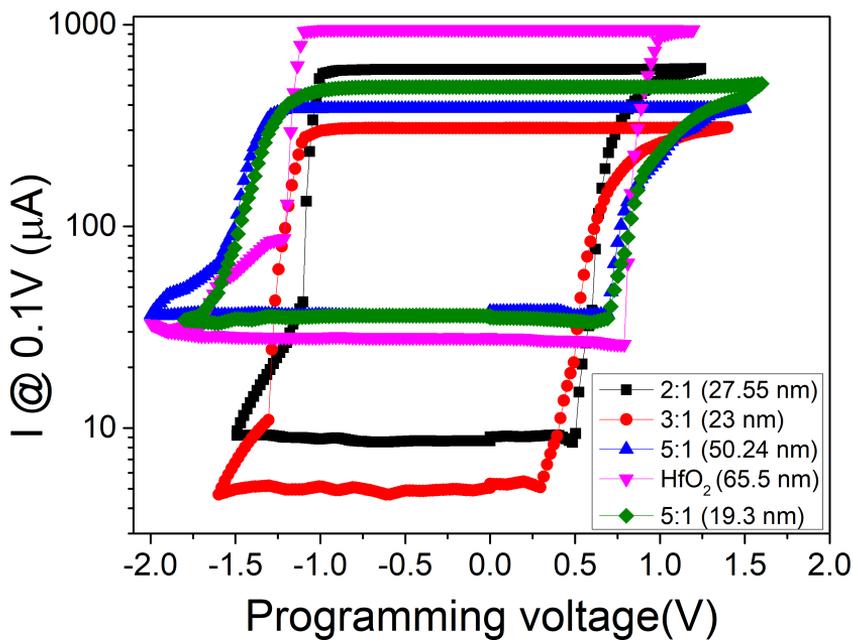


Fig. 3.33: Mapas de memoria I-V correspondientes a las diferentes estructuras MIM Ru/ HfO_2 : PrO_x /Ti.

Con todos los resultados anteriores, parece indicado afirmar que dopar HfO_2 con praseodimio mejora las propiedades resistivas de las estructuras MIM estudiadas, ya que las muestras con mayor contenido en praseodimio (H3P1 y H2P1) presentan las ratios entre estados resistivos más elevadas, además de los voltajes de conmutación y los valores de resistencia más elevados en el HRS. Por tanto son las más indicadas para aplicaciones de bajo consumo y aplicaciones de memoria.

Al realizar un experimento para comprobar la variabilidad ciclo-a-ciclo con una secuencia de pulsos $V_{set} - 0.1V - V_{reset} - 0.1V$ se puede certificar que, si bien todas las muestras presentan mucha variabilidad (especialmente en el LRS), son los dispositivos H2P1 y H3P1 los que resultan más prometedores en cuestión de ratio LRS/HRS y de mantener unos valores de corriente en un cierto rango conforme pasan los ciclos (Fig. 3.34).

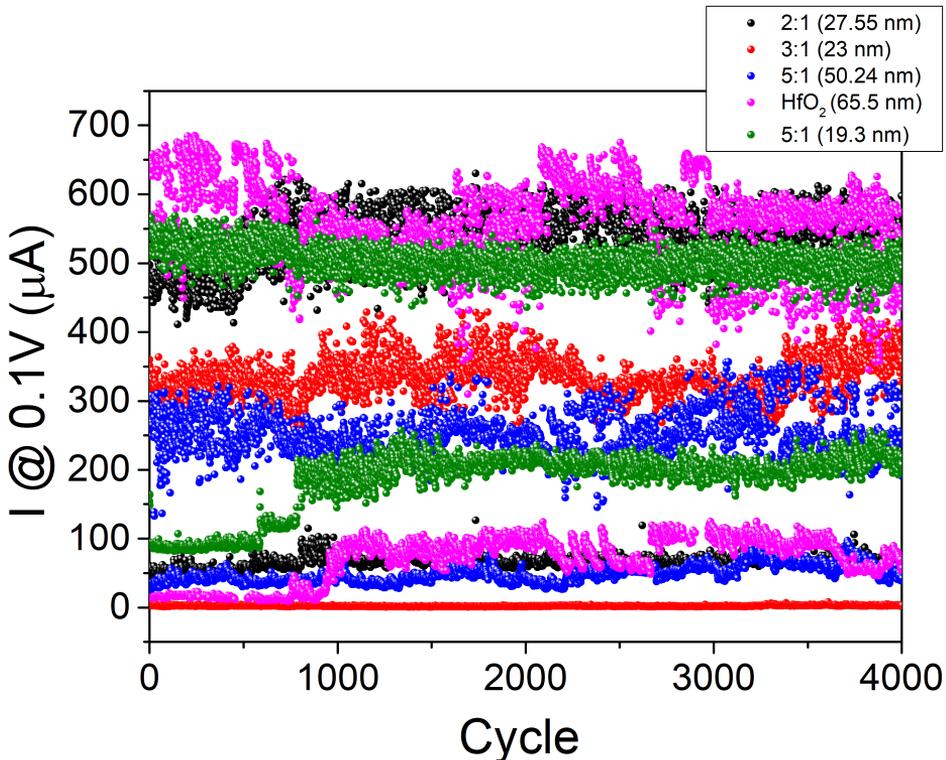


Fig. 3.34: Variabilidad ciclo-a-ciclo de las diferentes estructuras MIM $\text{Ru}/\text{HfO}_2:\text{PrO}_x/\text{Ti}$.

No obstante, realizando este mismo experimento con una I_{cc} de 5 mA, vemos que la variabilidad de todas las muestras se reduce mucho (Fig. 3.35), y en concreto ambos dispositivos H5P1 resultan los más esperanzadores en cuanto a variabilidad de los estados resistivos. Podemos inferir de este resultado que, debido a que la secuencia de pulsos es rápida ($\sim 100\text{ms}$), es necesario limitar la corriente para minimizar la degradación de los dispositivos. Una vez hecho esto, es posible afirmar que fomentar la fase tetragonal del HfO_2 podría ser beneficioso en términos de variabilidad para celdas resistivas.

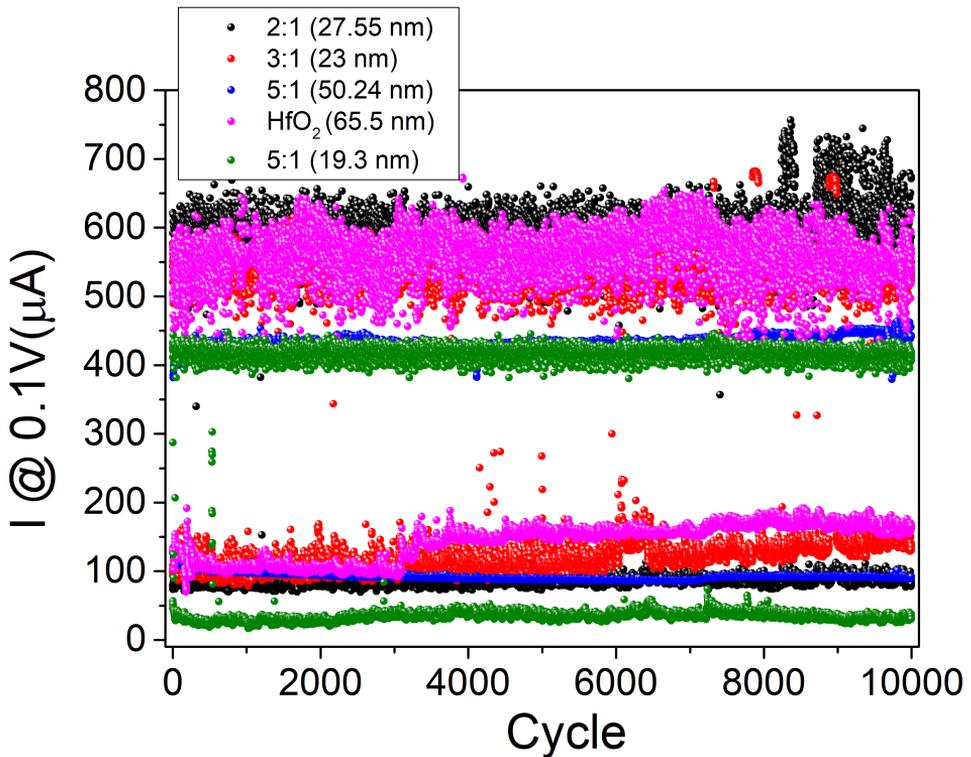


Fig. 3.35: Variabilidad ciclo-a-ciclo de las diferentes estructuras MIM $\text{Ru}/\text{HfO}_2:\text{PrO}_x/\text{Ti}$ aplicando una $I_{cc} = 5 \text{ mA}$.

3.3. Estructuras MIM cuyo dieléctrico es ZrO_2 , MnO_x o combinaciones de ambos

Las estructuras MIM estudiadas en esta sección fueron fabricadas en la Universidad de Tartu en Estonia mediante ALD. Todas las muestras constan de un electrodo *bottom* compuesto por TiN, tras el cual se suceden las diferentes secuencias de deposición de ZrO_2 y MnO_x . Una vez hecho esto se deposita el metal *top*, compuesto por titanio. La lista de muestras así como su espesor se pueden encontrar en la Tabla 2.

Cycle Sequence	Thickness, nm
200x(ZrO_2)	26
200x(MnO_x)	50
100x(ZrO_2) + 100x(MnO_x)	36
50x(ZrO_2) + 50x(MnO_x)	14
50x(MnO_x) + 50x(ZrO_2) + 50x(MnO_x) + 50x(ZrO_2) + 50x(MnO_x)	35

Tabla 2: Lista de muestras fabricadas mediante secuencias de ciclos $ZrO_2:MnO_x$. El espesor fue medido por elipsometría espectroscópica. Tabla publicada en [165].

Es importante mencionar que al hablar de las secuencias de óxido de manganeso no especificamos la estequiometría. Esto se debe a que, al depositar el manganeso, se formaron ambos Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , es por ello que nos referiremos en general a estas láminas como MnO_x . Los resultados de difracción de rayos X (XRD) que confirman este hecho se pueden encontrar en la Fig. 3.36.

Pese a que se han realizado estudios acerca de la conmutación resistiva del ZrO_2 con anterioridad [237, 238], solo existe un estudio previo que haya estudiado este fenómeno para el MnO_x [239]. Es por esto que el objetivo del estudio que se detalla en este apartado era la realización de medidas preliminares para estudiar la conmutación resistiva bipolar en ambos óxidos y diversas combinaciones de los mismos, con la finalidad de determinar si son buenos candidatos para futuras memorias RRAM.

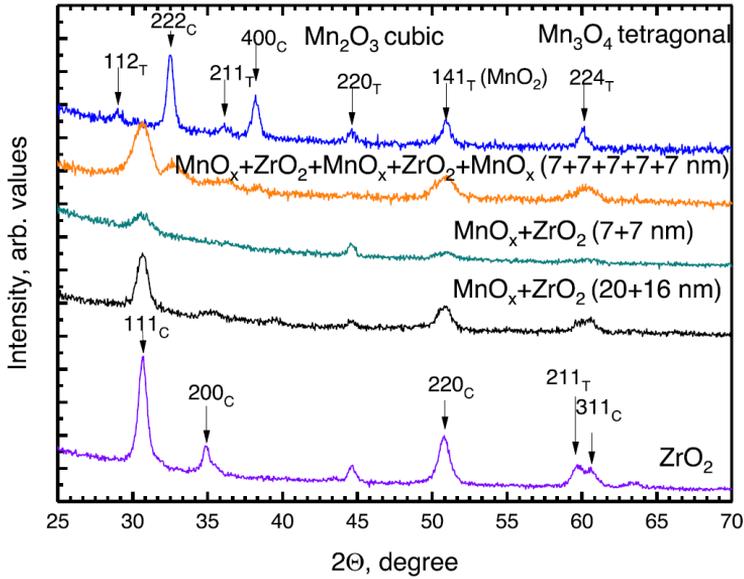


Fig. 3.36: Difractogramas de las muestras fabricadas mediante secuencias de ciclos $ZrO_2:MnO_x$. Imagen publicada en [165].

Tras realizar el electroforming, podemos ver en la figura Fig. 3.37 que todas las muestras presentaron conmutación resistiva de forma repetitiva.

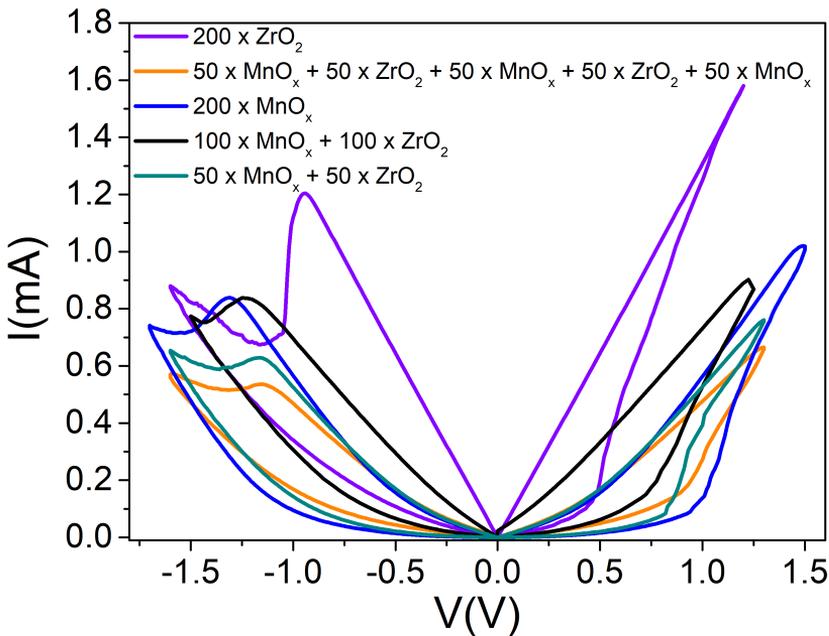


Fig. 3.37: Comparativa de las curvas I-V correspondientes a las muestras fabricadas mediante secuencias de ciclos $ZrO_2:MnO_x$. Imagen publicada en [165].

Las muestras que presentan un aislante compuesto por un solo óxido (las que podríamos llamar “puras”), ya sea ZrO_2 o MnO_x presentan las ratios más elevadas entre HRS y LRS, seguidas por la muestra más delgada que es la compuesta por la secuencia $50xZrO_2 + 50xMnO_x$ (en adelante 50x50). La ratio entre ambos estados de resistencia disminuye conforme aumenta el número de ciclos usados en las muestras cuyo dieléctrico es una combinación de ambos óxidos. Esto se puede observar mejor en la comparativa de los mapas de memoria normalizados en la Fig. 3.38. La muestra $100xZrO_2 + 100xMnO_x$ (100+100) presenta la ventana funcional entre estados más delgada junto con la estructura multicapa ($50xMnO_x + 50xZrO_2 + 50xMnO_x + 50xZrO_2 + 50xMnO_x$). Estas muestras son las más gruesas y, debido a que constan de capas de distintos óxidos, presentan interfaces entre ellos, que truncan el crecimiento del filamento conductor y limitan su formación [215, 219, 225, 226].

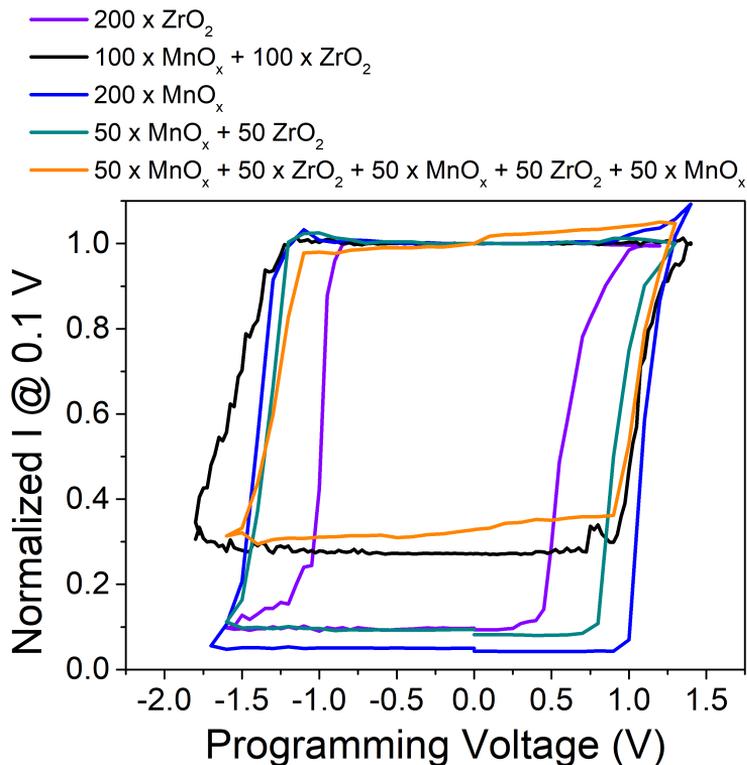


Fig. 3.38: Comparativa de los mapas de memoria I-V correspondientes a las muestras fabricadas mediante secuencias de ciclos $ZrO_2:MnO_x$. Imagen publicada en [165].

La estructura compuesta únicamente por ZrO_2 presenta los voltajes de conmutación más pequeños, sin embargo, los valores de corriente en el LRS son los más elevados con mucha diferencia respecto del resto de muestras, y las transiciones de SET y RESET son las más abruptas (Fig. 3.39), lo que implica que conseguir estados de resistencia intermedios en estas muestras es extremadamente complicado. Las altas corrientes podrían hacer que estas estructuras no fueran las más indicadas para aplicaciones de bajo consumo, no obstante, las transiciones rápidas son una ventaja para cambiar de estado de forma rápida.

Mientras tanto, la estructura “pura” de MnO_x muestra los valores de corriente más bajos para ambos estados HRS y LRS, manteniendo una gran ratio entre estados resistivos. Ambas propiedades convierten a esta muestra en una candidata ideal para aplicaciones de memoria (Fig. 3.39).

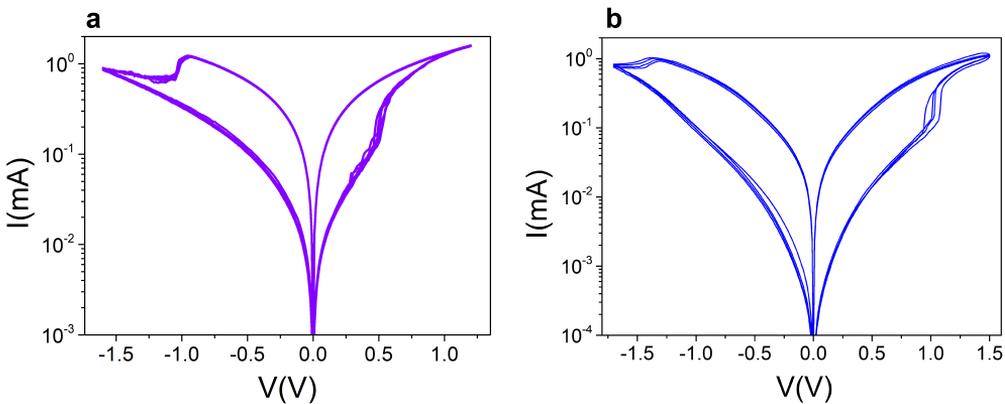


Fig. 3.39: Curvas I-V correspondientes a la muestra “pura” de (a) ZrO_2 y (b) MnO_x . Imagen publicada en [165].

Por otro lado, las muestras que presentan una combinación de óxidos poseen unas transiciones de SET y RESET suaves (Fig. 3.40), que permiten obtener estados intermedios entre el LRS y HRS. Esto las hace más indicadas para aplicaciones multinivel o neuromórficas, ya que podrían funcionar como sinapsis electrónicas [22]. Además, estas estructuras muestran unas ratios entre estados resistivos más pequeñas con la excepción de la muestra 50x50, lo que las hace menos indicadas para aplicaciones de memoria. En la Fig. 3.41 se pueden observar los varios estados de resistencia a los que se puede acceder para el dispositivo 100x100, que es el que presenta las transiciones mas suaves.

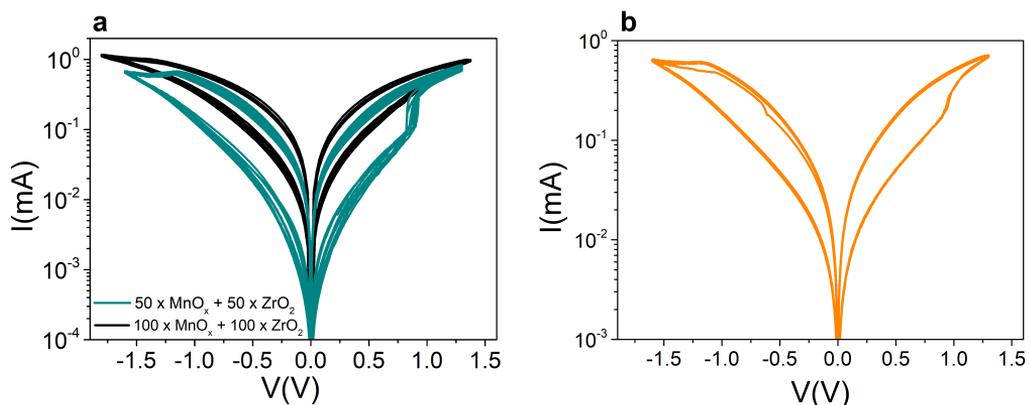


Fig. 3.40: Curvas I-V correspondientes a las muestra cuyos dieléctricos son combinaciones de ZrO_2 y MnO_x . a: Muestras 50x50 y 100x100. b: Estructura multicapa. Imagen publicada en [165].

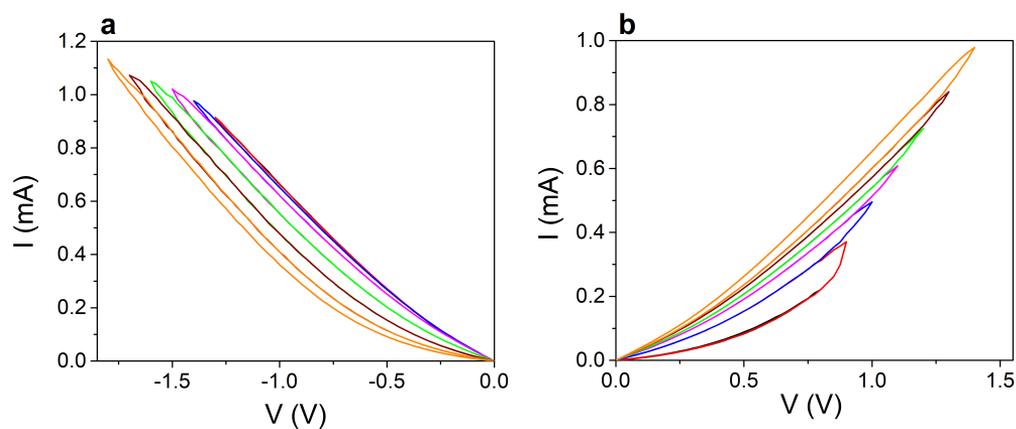


Fig. 3.41: Curvas I-V que muestran varios estados intermedios en forma de lazos acumulados correspondientes a la muestra 100×100 en el (a) RESET y (b) SET.

Los resultados expuestos en esta sección han sido publicados en:

K. Kalam, R. Rammula, P. Ritslaid, T. Käämbre, J. Link, R. Stern, **G. Vinuesa**, S. Dueñas, H. Castán, A. Tamm y K. Kukli, “Atomic layer deposited nanolaminates of zirconium oxide and manganese oxide from manganese(III)acetylacetonate and ozone”, *Nanotechnology*, vol. 32, n. 33, pág. 335 703, 2021. DOI: 10.1088/1361-6528/abfee9 [165].

4 | Conclusiones

Esta tesis doctoral se ha dedicado a la caracterización eléctrica en profundidad de dispositivos RRAM compuestos por estructuras Metal-Aislante-Metal, así como al estudio e investigación de los mecanismos físicos causantes de la conmutación resistiva en dichos dispositivos. Gran parte de la tesis se ha centrado en el análisis de la evolución de la conmutación resistiva en estos dispositivos con algunas magnitudes como la temperatura de medida, la temperatura de fabricación, el grosor y/o la composición del dieléctrico. A continuación se presentan los principales resultados y aportaciones de esta tesis, que aglutinan todo el trabajo realizado y destacan las principales aportaciones realizadas a este campo del conocimiento.

- La dependencia de la conmutación resistiva con la temperatura de medida en dispositivos TiN/Ti/HfO₂/W se ha estudiado en el rango 77 - 350 K. Los valores de voltaje de RESET (cambio de LRS a HRS) y SET (cambio de HRS a LRS) aumentan conforme disminuye la temperatura. Estos resultados están en acuerdo con el hecho de que las energías térmicas de iones y vacantes de oxígeno decrecen con la temperatura, reduciendo su movilidad.
- Aún más importante, se pudo observar que la potencia absorbida en la transición de RESET es constante en todo el rango de temperaturas. Reducir el valor de la temperatura de medida disminuye la corriente de *hopping*, provocando que el voltaje de RESET necesario sea cada vez mayor y manteniendo la potencia absorbida en esta transición constante. De este análisis se puede inferir que el RESET es un proceso activado por efecto Joule, y sólo puede ser controlado por la temperatura local del filamento.

- La descarga controlada de un condensador permite estudiar las transiciones de SET y RESET en detalle, controlando la formación del filamento conductor que se forma en el dieléctrico. La potencia máxima depende del voltaje inicial del condensador, y el tiempo que la corriente puede fluir a través del dispositivo depende del valor de la capacidad del condensador. Por tanto debe alcanzarse una situación de compromiso, pues aumentar uno de esos dos parámetros provoca la disminución del otro. Una velocidad de operación alta requerirá valores de voltaje elevados y viceversa.
- Sin embargo, se precisa de unos valores mínimos de potencia y tiempo de descarga para provocar el cambio en el estado de resistencia; si alguno de estos valores no alcanza un valor lo suficientemente elevado, la variación resistiva no ocurrirá. Además se puede observar un proceso de acumulación al aplicar descargas consecutivas. La misma variación en conductividad se puede conseguir aplicando un pulso de descarga largo o varios pulsos más cortos. Sin embargo esta equivalencia entre descargas de distinta duración no es lineal y el cambio es limitado, bien por la disminución en la duración de la descarga (SET), o por la disminución de la potencia con cada descarga sucesiva (RESET). Esta limitación puede ser superada usando diferentes descargas que incrementen de forma paulatina el voltaje inicial del condensador, lo que permite finalizar ambos procesos de SET y RESET.
- Esta técnica de caracterización basada en la descarga de un condensador es interesante, ya que permite analizar en detalle ambos procesos de SET y RESET. Sin embargo su utilidad se reduce al estudio de los dispositivos en cuestión ya que la técnica presenta varios inconvenientes que reducen su aplicabilidad y sentido práctico: (i) Si el valor de la capacidad del condensador es elevado, el área que ocupe el condensador será demasiado grande. (ii) El tiempo requerido para cargar el condensador y encender o apagar los relés aumentaría el tiempo total de operación del dispositivo.

-
- Variar el espesor de la capa de HfO_2 en dispositivos $\text{TiN/Ti/HfO}_2/\text{Pt}$ provoca un cambio en la polaridad de la conmutación resistiva bipolar de la muestra, que podría estar relacionado con la localización geométrica en que se produzca la ruptura y formación cíclicas del filamento, dependiendo de si se produce en la interfaz Ti/HfO_2 o en la HfO_2/Pt .
 - Intercalar capas de HfAlO_x de forma estratégica, cada cierto número de capas de HfO_2 , permite modificar las propiedades aislantes del dieléctrico, mejorándolas si las comparamos con un dieléctrico completamente formado por HfAlO_x . Esto es debido a que el óxido de aluminio se reduce con mayor dificultad, y su energía de enlace es superior a la del HfO_2 , provocando que el filamento se rompa en las capas de HfAlO_x .
 - Crecer dispositivos $\text{HfO}_2:\text{HfAlO}_x$ a mayor temperatura puede provocar el inicio de un proceso de cristalización de las mismas, aumentando su conductividad especialmente en el HRS. Por tanto, limitar la temperatura del proceso de ALD puede ser beneficioso con miras a aplicaciones en el ámbito de las memorias, ya que la diferencia entre estados de resistencia será mayor.
 - Todos los tratamientos usados para depositar la capa de grafeno en estructuras MIM $\text{TiN/HfO}_2/\text{grafeno/HfO}_2/\text{Ti}$ dan como resultado una celda resistiva perfectamente funcional. A saber, esos tratamientos del sustrato son: (i) Hervir en agua durante 15 mins. (ii) Calentar durante 3 horas. (iii) Hervir en agua durante 15 mins y calentar durante 3 horas. (iv) Lavar con 2-propanol y agua.
 - El calentamiento durante 3 horas optimiza el contacto entre la capa de grafeno y la de HfO_2 dando lugar a voltajes de conmutación reducidos.
 - Lavar con 2-propanol y agua puede provocar la aparición de una capa de hidrocarburos cercana a la de grafeno, aumentando la densidad de defectos en la zona. Esto, sin embargo, provoca que la energía aplicada en forma de campo eléctrico se disperse, por lo que el filamento conductivo formado es más débil y la resistencia del LRS mayor.

- Dopar estructuras MIM basadas en HfO_2 con praseodimio podría mejorar las propiedades de las mismas desde un punto de vista de aplicación a memorias RRAM. Se ha demostrado que alterar la cantidad de praseodimio modifica la estructura cristalina del dieléctrico y por tanto las propiedades eléctricas de la muestra, afectando a la conmutación resistiva de la misma. Las muestras con una ratio de ciclos $\text{HfO}_2:\text{PrO}_x$ de 5:1 presentaron las constantes dieléctricas más elevadas, indicando el predominio de la fase tetragonal del HfO_2 .
- En términos de consumo, las muestras con una ratio $\text{HfO}_2:\text{PrO}_x$ de 3:1 mostraron valores de corriente más bajos para ambos estados HRS y LRS. Por tanto, el dopado de dispositivos basados en hafnio con praseodimio parece ser prometedor a la hora de modificar de forma conveniente las propiedades del primero con miras a las aplicaciones en memorias no volátiles.
- Limitar la corriente a la hora de realizar operaciones de conmutación rápidas entre el LRS y HRS parece reducir la variabilidad ciclo-a-ciclo de los estados resistivos en estructuras MIM $\text{Ru}/\text{HfO}_2:\text{PrO}_x/\text{Ti}$.
- Las estructuras MIM basadas en ZrO_2 , MnO_x o en combinaciones de ambos dan lugar a celdas resistivas completamente funcionales. No obstante, fabricar estructuras multicapa obstruye la formación del filamento conductor, provocando que la conmutación resistiva de estas muestras sea peor.
- En principio, el óxido de manganeso resultaría mas prometedor con miras a aplicaciones de bajo consumo, ya que su conmutación resistiva presenta valores de resistencia mayores que los del ZrO_2 para ambos estados HRS y LRS. Además, la muestra de MnO_x también sería la más indicada para aplicaciones multinivel, ya que sus transiciones de SET y RESET son más suaves.

Finalmente, y después de presentar toda la investigación realizada así como sus conclusiones, podemos exponer algunas líneas de trabajo futuras que pueden surgir a partir de esta tesis doctoral:

- Realizar a bajas temperaturas otros experimentos propios e importantes de celdas resistivas, como por ejemplo, la evolución de los estados intermedios, la retención o la robustez con la temperatura.
- Explorar otros espesores de la capa de HfO_2 para los dispositivos $\text{Ti/TiN/HfO}_2/\text{Pt}$ con el objetivo de estudiar en más profundidad el origen de los mecanismos filamentosarios que se producen en estas estructuras.
- Estudiar otras configuraciones para los dispositivos basados en ciclos de $\text{HfO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes ratios a los aquí presentados, para observar en profundidad cómo varían y afectan las concentraciones de los distintos óxidos a la conmutación resistiva y evaluar cómo se podrían modificar a placer para fabricar una memoria resistiva de características óptimas.
- Explorar el efecto de la temperatura de fabricación de las muestras en un rango más amplio, para confirmar su efecto sobre la estructura y propiedades eléctricas de la muestra.
- Estudiar otras configuraciones para los dispositivos basados en ciclos de $\text{HfO}_2:\text{PrO}_x$, $\text{HfO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{ZrO}_2:\text{MnO}_x$, para observar en profundidad cómo afectan las concentraciones de los distintos óxidos a la conmutación resistiva y evaluar cómo se podrían modificar para fabricar una memoria resistiva de características óptimas.
- La simulación y modelado atomístico por primeros principios o usando el método Monte-Carlo, así como la simulación del campo eléctrico en los dispositivos estudiados podrían esclarecer los mecanismos físicos subyacentes en estas muestras, así como confirmar o refutar las hipótesis propuestas en esta tesis doctoral correspondientes a mecanismos filamentosarios.

Contribuciones científicas

Publicaciones en revistas

- I** H. García, J. Boo, **G. Vinuesa**, Ó. G. Ossorio, B. Sahelices, S. Dueñas, H. Castán, M. B. González y F. Campabadal. “Influences of the temperature on the electrical properties of HfO₂-based resistive switching devices”, *Electronics*, vol. 10, n. 22, 2021. DOI: 10.3390/electronics10222816 [183].
- II** **G. Vinuesa**, O. G. Ossorio, H. García, B. Sahelices, H. Castán, S. Dueñas, M. Kull, A. Garre, T. Jogiaas, A. Tamm, A. Kasikov y K. Kukli, “Effective control of filament efficiency by means of spacer HfAlO_x layers and growth temperature in HfO₂ based ReRAM devices”, *Solid-State Electronics*, vol. 183, pág. 108 085, 2021. DOI: 10.1016/j.sse.2021.108085 [222].
- III** H. García, **G. Vinuesa**, Ó. G. Ossorio, B. Sahelices, H. Castán, S. Dueñas, M. B. González y F. Campabadal, “Study of the set and reset transitions in HfO₂-based ReRAM devices using a capacitor discharge”, *Solid-State Electronics*, vol. 183, pág. 108 113, 2021. DOI: 10.1016/j.sse.2021.108113 [190].
- IV** T. Kahro, A. Tarre, T. Käämbre, H.-M. Piirsoo, J. Kozlova, P. Ritslaid, A. Kasikov, T. Jõgiaas, **G. Vinuesa**, S. Dueñas, H. Castán, A. Tamm y K. Kukli, “Hafnium Oxide/Graphene/Hafnium Oxide - Stacked Nanostructures as Resistive Switching Media”, *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, n. 5, págs. 5152-5163, 2021. DOI: 10.1021/acsanm.1c00587 [227].

- V** Ó. G. Ossorio, **G. Vinuesa**, H. García, B. Sahelices, S. Dueñas, H. Castán, E. Pérez, M. K. Mahadevaiah y C. Wenger, “Performance Assessment of Amorphous HfO₂-Based RRAM Devices for Neuromorphic Applications”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 10, n. 8, pág. 083 002, 2021. DOI: 10.1149/2162-8777/ac175c [240].
- VI** K. Kalam, R. Rammula, P. Ritslaid, T. Käämbre, J. Link, R. Stern, **G. Vinuesa**, S. Dueñas, H. Castán, A. Tamm y K. Kukli, “Atomic layer deposited nanolaminates of zirconium oxide and manganese oxide from manganese(III)acetylacetonate and ozone”, *Nanotechnology*, vol. 32, n. 33, pág. 335 703, 2021. DOI: 10.1088/1361-6528/abfee9 [165].
- VII** Ó. G. Ossorio, **G. Vinuesa**, H. García, B. Sahelices, S. Dueñas, H. Castán, M. Ritala, M. Leskela, M. Kemell y K. Kukli, “Analysis of the performance of Nb₂O₅-doped SiO₂-based MIM devices for memory and neural computation applications”, *Solid-State Electronics*, vol. 186, pág. 108 114, 2021, ISSN: 0038-1101. DOI: 10.1016/j.sse.2021.108114 [241].
- VIII** A. Lamela, Ó. G. Ossorio, **G. Vinuesa** y B. Sahelices, “Off-chip prefetching based on Hidden Markov Model for non-volatile memory architectures”, *Plos one*, vol. 16, nº 9, e0257047, 2021. DOI: 10.1371/journal.pone.0257047 [242]

Publicaciones en congresos

- I Ó. G. Ossorio, S. Poblador, **G. Vinuesa**, S. Dueñas, H. Castán, M. Maestro-Izquierdo, M. G. Bargalló y F. Campabadal, “Single and complex devices on three topological configurations of HfO₂ based RRAM”, en 2020 IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC), 2020, págs. 1-4. DOI: 10.1109/LAEDC49063.2020.9073596 [173].
- II C. S. Cruz González, B. Sahelices, J. Jiménez, Ó. G. Ossorio, H. Castán, M. González, **G. Vinuesa**, S. Dueñas, F. Campabadal y H. García, “Semiempirical Memdiode Model for Resistive Switching Devices in Dynamic Regimes”, en 2021 13th Spanish Conference on Electron Devices (CDE), 2021, págs. 74-77. DOI: 10.1109/CDE52135.2021.9455723 [243].
- III S. Dueñas, H. Castán, Ó. G. Ossorio, **G. Vinuesa**, H. García, K. Kukli y M. Leskelä, “Double Swing Quiescent-Current: An Experimental Detection Method of Ferroelectricity in Very Leaky Dielectric Films”, ECS Transactions, vol. 97, n. 1, págs. 3-6, 2020. DOI: 10.1149/09701.0003ecst [244].
- IV **G. Vinuesa**, P. Marín, Ó. G. Ossorio, B. Sahelices, H. García, H. Castán y S. Dueñas, “Thermoelectrical Characterization of Piezoelectric Diaphragms: Towards a Better Understanding of Ferroelectrics for Future Memory Applications”, ECS Transactions, vol. 102, n. 2, págs. 45-59, 2021. DOI: 10.1149/10202.0045ecst [245].

Contribuciones a congresos

- 1 **G. Vinuesa**, Ó. G. Ossorio, H. García, B. Sahelices, H. Castán, S. Dueñas, M. Kull, A. Tarre, T. Jogiaas, A. Tamm, A. Kasikov y K. Kukli, “Effective control of filament efficiency by means of spacer HfAlO_x layers and growth temperature in HfO_2 based ReRAM devices”. 22th conference on Insulating Films On Semiconductors (INFOS 2021), 28 Junio - 2 Julio 2021, Rende (Italia). Comunicación Oral.
- 2 Ó. G. Ossorio, **G. Vinuesa**, H. García, B. Sahelices, S. Dueñas, H. Castán, M. Ritala, M. Leskelä y K. Kukli, “Analysis of the performance of Nb_2O_5 -doped SiO_2 -based MIM devices for memory and neural computation applications”. 22th conference on Insulating Films On Semiconductors (INFOS 2021), 28 Junio - 2 Julio 2021, Rende (Italia). Comunicación Oral.
- 3 H. García, **G. Vinuesa**, Ó. G. Ossorio, B. Sahelices, H. Castán, S. Dueñas, M. B. González y F. Campadabal, “Study of the set and reset transitions in HfO_2 -based ReRAM devices using a capacitor discharge”. 22th conference on Insulating Films On Semiconductors (INFOS 2021), 28 Junio - 2 Julio 2021, Rende (Italia). Comunicación Oral.
- 4 S. Dueñas, H. Castán, Ó. G. Ossorio, **G. Vinuesa**, H. García, K. Kukli y M. Leskelä, “Double Swing Quiescent-Current: An Experimental Detection Method of Ferroelectricity in Very Leaky Dielectric Films”. 237th Electro-Chemical Society Meeting (237th ECS Meeting), 10 - 14 Mayo 2020, Montreal (Canadá). Comunicación Oral.
- 5 **G. Vinuesa**, P. Marín, Ó. G. Ossorio, B. Sahelices, H. García, H. Castán y S. Dueñas, “Thermoelectrical Characterization of Piezoelectric Diaphragms: Towards a Better Understanding of Ferroelectrics for Future Memory Applications”. 239th Electro-Chemical Society Meeting (239th ECS Meeting), 30 Mayo - 3 Junio 2021, Chicago (E.E.U.U.). Comunicación Oral.

- 6 Ó. G. Ossorio, **G. Vinuesa**, H. García, B. Sahelices, S. Dueñas, H. Castán, E. Pérez, M. K. Mahadevaiah y C. Wenger, “Performance Assessment of Amorphous HfO₂-Based RRAM Devices for Neuromorphic Applications”. 239th Electro-Chemical Society Meeting (239th ECS Meeting), 30 Mayo - 3 Junio 2021, Chicago (E.E.U.U.). Comunicación Oral.

- 7 C. S. Cruz González, **G. Vinuesa**, Ó. G. Ossorio, H. García, B. Sahelices, H. Castán, S. Dueñas, J. Jiménez, M. B. González y F. Campabadal, “Semiempirical Memdiode Model for Resistive Switching Devices in Dynamic Regimes”. 13th Spanish Conference on Electron Devices (CDE 2021), 9 - 11 Junio 2021, Sevilla (España). Presentación de póster.

- 8 Ó. G. Ossorio, S. Poblador, **G. Vinuesa**, S. Dueñas, H. Castán, M. Maestro-Izquierdo, M. B. Bargallo y F. Campabadal, “Single and complex devices on three topological configurations of HfO₂ based RRAM”. IEEE Latin American Electron Devices Conference (LAEDEC 2020), 25 - 28 Febrero 2020, San José (Costa Rica). Comunicación Oral.

Bibliografía

- [1] W. A. Wulf y S. A. McKee, «Hitting the memory wall: Implications of the obvious,» *ACM SIGARCH Computer Architecture News*, vol. 23, n.º 1, págs. 20-24, 1995. DOI: 10.1145/216585.216588.
- [2] P. Machanick, *Approaches to addressing the memory wall*. University of Brisbane, Brisbane, QLD, Australia, nov. de 2002.
- [3] D. Patterson, T. Anderson, N. Cardwell, R. Fromm, K. Keeton, C. Kozyrakis, R. Thomas y K. Yelick, «A case for intelligent RAM,» *Micro, IEEE*, vol. 17, págs. 34-44, abr. de 1997. DOI: 10.1109/40.592312.
- [4] B. Hoefflinger, «Towards Terabit Memories,» en *Chips 2020: A Guide to the Future of Nanoelectronics*, B. Hoefflinger, ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012, págs. 229-249, ISBN: 978-3-642-23096-7. DOI: 10.1007/978-3-642-23096-7_11.
- [5] A. Chen, «A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and applications,» *Solid-State Electronics*, vol. 125, págs. 25-38, 2016. DOI: 10.1016/j.sse.2016.07.006.
- [6] I. Baek, M. Lee, S. Seo, M. Lee, D. Seo, D.-S. Suh, J. Park, S. Park, H. Kim, I. Yoo et al. «Highly scalable nonvolatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses,» en *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting, 2004.*, IEEE, 2004, págs. 587-590. DOI: 10.1109/IEDM.2004.1419228.
- [7] D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru y C. S. Hwang, «Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status,» *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, n.º 7, pág. 076502, 2012. DOI: 10.1088/0034-4885/75/7/076502.

- [8] L. Wang, C.-H. Yang y J. Wen, «Physical principles and current status of emerging non-volatile solid state memories,» *Electronic Materials Letters*, vol. 11, n.º 4, págs. 505-543, 2015. DOI: 10.1007/s13391-015-4431-4.
- [9] T. Ma y J.-P. Han, «Why is nonvolatile ferroelectric memory field-effect transistor still elusive?» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 23, n.º 7, págs. 386-388, 2002. DOI: 10.1109/LED.2002.1015207.
- [10] E. Y. Tsymbal y H. Kohlstedt, «Tunneling Across a Ferroelectric,» *Science*, vol. 313, n.º 5784, págs. 181-183, 2006. DOI: 10.1126/science.1126230.
- [11] M. Julliere, «Tunneling between ferromagnetic films,» *Physics Letters A*, vol. 54, n.º 3, págs. 225-226, 1975, ISSN: 0375-9601. DOI: 10.1016/0375-9601(75)90174-7.
- [12] J. M. Daughton y J. S. Huang, *Magnetoresistive memory including thin film storage cells having tapered ends*, US Patent 4,731,757, 1988.
- [13] T. Kishi, H. Yoda, T. Kai, T. Nagase, E. Kitagawa, M. Yoshikawa, K. Nishiyama, T. Daibou, M. Nagamine, M. Amano, S. Takahashi, M. Nakayama, N. Shimomura, H. Aikawa, S. Ikegawa, S. Yuasa, K. Yakushiji, H. Kubota, A. Fukushima, M. Oogane, T. Miyazaki y K. Ando, «Lower-current and fast switching of a perpendicular TMR for high speed and high density spin-transfer-torque MRAM,» en *2008 IEEE International Electron Devices Meeting*, 2008, págs. 1-4. DOI: 10.1109/IEDM.2008.4796680.
- [14] Y. Huai et al. «Spin-transfer torque MRAM (STT-MRAM): Challenges and prospects,» *AAPPS bulletin*, vol. 18, n.º 6, págs. 33-40, 2008.
- [15] S. R. Ovshinsky, «Reversible electrical switching phenomena in disordered structures,» *Physical Review Letters*, vol. 21, n.º 20, pág. 1450, 1968. DOI: 10.1103/PhysRevLett.21.1450.
- [16] G. W. Burr, M. J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L. A. Lastras, A. Padilla et al. «Phase change memory technology,» *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics:*

- Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 28, n.º 2, págs. 223-262, 2010. DOI: 10.1116/1.3301579.
- [17] Y. Chen, «ReRAM: History, Status, and Future,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 67, n.º 4, págs. 1420-1433, 2020. DOI: 10.1109/TED.2019.2961505.
- [18] V. Gupta, S. Kapur, S. Saurabh y A. Grover, «Resistive Random Access Memory: A Review of Device Challenges,» *IETE Technical Review*, vol. 37, n.º 4, págs. 377-390, 2020. DOI: 10.1080/02564602.2019.1629341.
- [19] T. D. Dongale, A. C. Khot, A. V. Takaloo y T. G. Kim, «Facile synthesis of nickel cobaltite quasi-hexagonal nanosheets for multilevel resistive switching and synaptic learning applications,» *NPG Asia Materials*, vol. 13, n.º 1, págs. 1-12, 2021. DOI: 10.1038/s41427-021-00286-z.
- [20] A. C. Khot, T. D. Dongale, J. H. Park, A. V. Kesavan y T. G. Kim, «Ti₃C₂-Based MXene Oxide Nanosheets for Resistive Memory and Synaptic Learning Applications,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 13, n.º 4, págs. 5216-5227, 2021. DOI: 10.1021/acscami.0c19028.
- [21] M. Pedró, J. Martín-Martínez, M. Maestro-Izquierdo, R. Rodríguez y M. Nafría, «Self-Organizing Neural Networks Based on OxRAM Devices under a Fully Unsupervised Training Scheme,» *Materials*, vol. 12, n.º 21, 2019, ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma12213482.
- [22] J. Zhu, T. Zhang, Y. Yang y R. Huang, «A comprehensive review on emerging artificial neuromorphic devices,» *Applied Physics Reviews*, vol. 7, n.º 1, pág. 011312, 2020. DOI: 10.1063/1.5118217.
- [23] L. Chua, «Memristor-The missing circuit element,» *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, n.º 5, págs. 507-519, 1971. DOI: 10.1109/TCT.1971.1083337.

- [24] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart y R. S. Williams, «The missing memristor found,» *nature*, vol. 453, n.º 7191, págs. 80-83, 2008. DOI: 10.1038/nature06932.
- [25] L. Chua y S. M. Kang, «Memristive devices and systems,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 64, n.º 2, págs. 209-223, 1976. DOI: 10.1109/PROC.1976.10092.
- [26] D. Stewart, D. Ohlberg, P. Beck, Y. Chen, R. S. Williams, J. O. Jeppesen, K. Nielsen y J. F. Stoddart, «Molecule-independent electrical switching in Pt/organic monolayer/Ti devices,» *Nano Letters*, vol. 4, n.º 1, págs. 133-136, 2004. DOI: 10.1021/nl1034795u.
- [27] M. Di Ventra, Y. V. Pershin y L. O. Chua, «Circuit Elements With Memory: Memristors, Memcapacitors, and Meminductors,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 97, n.º 10, págs. 1717-1724, 2009. DOI: 10.1109/JPROC.2009.2021077.
- [28] L. Chua, «If It's Pinched It's a Memristor,» en *Memristors and Memristive Systems*, R. Tetzlaff, ed. New York, NY: Springer New York, 2014, págs. 17-90, ISBN: 978-1-4614-9068-5. DOI: 10.1007/978-1-4614-9068-5_2.
- [29] V. Rana y R. Waser, «Redox-Based Memristive Devices,» en *Memristors and Memristive Systems*, R. Tetzlaff, ed. New York, NY: Springer New York, 2014, págs. 223-251, ISBN: 978-1-4614-9068-5. DOI: 10.1007/978-1-4614-9068-5_7.
- [30] D. J. Wouters, R. Waser y M. Wuttig, «Phase-Change and Redox-Based Resistive Switching Memories,» *Proceedings of the IEEE*, vol. 103, n.º 8, págs. 1274-1288, 2015. DOI: 10.1109/JPROC.2015.2433311.
- [31] S. Duan, X. Hu, L. Wang, C. Li y P. Mazumder, «Memristor-based RRAM with applications,» *Science China Information Sciences*, vol. 55, n.º 6, págs. 1446-1460, 2012. DOI: 10.1007/s11432-012-4572-0.

- [32] D. Sacchetto, Y. Leblebici y G. De Micheli, «Silicon Nanowire-Based Memristive Devices,» en *Memristors and Memristive Systems*, R. Tetzlaff, ed. New York, NY: Springer New York, 2014, págs. 253-280, ISBN: 978-1-4614-9068-5. DOI: 10.1007/978-1-4614-9068-5_8.
- [33] S. Yu, Y. Wu, R. Jeyasingh, D. Kuzum y H.-S. P. Wong, «An Electronic Synapse Device Based on Metal Oxide Resistive Switching Memory for Neuromorphic Computation,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 58, n.º 8, págs. 2729-2737, 2011. DOI: 10.1109/TED.2011.2147791.
- [34] H. Jeong y L. Shi, «Memristor devices for neural networks,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 52, n.º 2, pág. 023 003, 2018.
- [35] T. Hickmott, «Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 33, n.º 9, págs. 2669-2682, 1962. DOI: 10.1063/1.1702530.
- [36] J. Simmons y R. Verderber, «New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films,» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 301, n.º 1464, págs. 77-102, 1967. DOI: 10.1098/rspa.1967.0191.
- [37] F. Argall, «Switching phenomena in titanium oxide thin films,» *Solid-State Electronics*, vol. 11, n.º 5, págs. 535-541, 1968. DOI: 10.1016/0038-1101(68)90092-0.
- [38] G. Dearnaley, A. Stoneham y D. Morgan, «Electrical phenomena in amorphous oxide films,» *Reports on Progress in Physics*, vol. 33, n.º 3, pág. 1129, 1970. DOI: 10.1088/0034-4885/33/3/306.
- [39] D. Oxley, «Electroforming, switching and memory effects in oxide thin films,» *Electrocomponent Science and Technology*, vol. 3, n.º 4, págs. 217-224, 1977. DOI: 10.1155/APEC.3.217.
- [40] H. Pagnia y N. Sotnik, «Bistable switching in electroformed metal-insulator-metal devices,» *physica status solidi (a)*, vol. 108, n.º 1, págs. 11-65, 1988. DOI: 10.1002/pssa.2211080102.

- [41] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara e Y. Tokura, «Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites,» *Nature*, vol. 388, n.º 6637, págs. 50-52, 1997. DOI: 10.1038/40363.
- [42] M. Kozicki, M. Yun, L. Hilt y A. Singh, «Applications of programmable resistance changes in metal-doped chalcogenides,» *Pennington NJ USA: Electrochem. Soc.*, vol. 298, pág. 309, 1999.
- [43] A. Beck, J. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel y D. Widmer, «Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications,» *Applied Physics Letters*, vol. 77, n.º 1, págs. 139-141, 2000. DOI: 10.1063/1.126902.
- [44] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov y K. Szot, «Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges,» *Advanced Materials*, vol. 21, n.º 25-26, págs. 2632-2663, 2009. DOI: 10.1002/adma.200900375.
- [45] R. WASER y M. AONO, «Nanoionics-based resistive switching memories,» en *Nanoscience and Technology*, págs. 158-165. DOI: 10.1142/9789814287005_0016.
- [46] Z. Shen, C. Zhao, Y. Qi, W. Xu, Y. Liu, I. Z. Mitrovic, L. Yang y C. Zhao, «Advances of RRAM Devices: Resistive Switching Mechanisms, Materials and Bionic Synaptic Application,» *Nanomaterials*, vol. 10, n.º 8, 2020, ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano10081437.
- [47] Y. Lin, L. Jiang, R. Zhao y C.-W. Nan, «High-permittivity core/shell structured NiO-based ceramics and their dielectric response mechanism,» *Physical Review B*, vol. 72, n.º 1, pág. 014 103, 2005. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.014103.
- [48] M. Fujimoto, H. Koyama, M. Konagai, Y. Hosoi, K. Ishihara, S. Ohnishi y N. Awaya, «TiO₂ anatase nanolayer on TiN thin film exhibiting high-speed bipolar resistive switching,» *Applied physics letters*, vol. 89, n.º 22, pág. 223 509, 2006. DOI: 10.1063/1.2397006.

- [49] H. Y. Jeong, J. Y. Lee y S.-Y. Choi, «Interface-engineered amorphous TiO₂-based resistive memory devices,» *Advanced Functional Materials*, vol. 20, n.º 22, págs. 3912-3917, 2010. DOI: 10.1002/adfm.201001254.
- [50] Y. Sakotsubo, M. Terai, S. Kotsuji, Y. Saito, M. Tada, Y. Yabe y H. Hada, «A new approach for improving operating margin of unipolar ReRAM using local minimum of reset voltage,» en *2010 Symposium on VLSI Technology*, 2010, págs. 87-88. DOI: 10.1109/VLSIT.2010.5556181.
- [51] X. Liu, S. M. Sadaf, S. Park, S. Kim, E. Cha, D. Lee, G.-Y. Jung y H. Hwang, «Complementary Resistive Switching in Niobium Oxide-Based Resistive Memory Devices,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 34, n.º 2, págs. 235-237, 2013. DOI: 10.1109/LED.2012.2235816.
- [52] Y. Li, S. Long, M. Zhang, Q. Liu, L. Shao, S. Zhang, Y. Wang, Q. Zuo, S. Liu y M. Liu, «Resistive Switching Properties of Au/ZrO₂/Ag Structure for Low-Voltage Nonvolatile Memory Applications,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, n.º 2, págs. 117-119, 2010. DOI: 10.1109/LED.2009.2036276.
- [53] M.-C. Wu, Y.-W. Lin, W.-Y. Jang, C.-H. Lin y T.-Y. Tseng, «Low-Power and Highly Reliable Multilevel Operation in ZrO₂ 1T1R RRAM,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 32, n.º 8, págs. 1026-1028, 2011. DOI: 10.1109/LED.2011.2157454.
- [54] X. Liu, I. Kim, M. Siddik, S. M. Sadaf, K. P. Biju, S. Park y H. Hwang, «Resistive switching mechanism of a Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃-based memory device and assessment of its suitability for nano-scale applications,» *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 59, n.º 2, págs. 497-500, 2011. DOI: 10.3938/jkps.59.497.
- [55] S. Liu, N. Wu y A. Ignatiev, «Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films,» *Applied Physics Letters*, vol. 76, n.º 19, págs. 2749-2751, 2000. DOI: 10.1063/1.126464.

- [56] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer y R. Waser, «Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃,» *Nature materials*, vol. 5, n.º 4, págs. 312-320, 2006. DOI: 10.1038/nmat1614.
- [57] C.-H. Cheng, A. Chin y F. Yeh, «Ultralow-power Ni/GeO/STO/TaN resistive switching memory,» *IEEE electron device letters*, vol. 31, n.º 9, págs. 1020-1022, 2010. DOI: 10.1109/LED.2010.2055828.
- [58] A. Beck, J. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel y D. Widmer, «Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications,» *Applied Physics Letters*, vol. 77, n.º 1, págs. 139-141, 2000. DOI: 10.1063/1.126902.
- [59] C.-C. Lin, C.-C. Lin, B.-C. Tu, J.-S. Yu, C.-H. Lin y T.-Y. Tseng, «Resistive switching properties of SrZrO₃-based memory films,» *Japanese journal of applied physics*, vol. 46, n.º 4S, pág. 2153, 2007. DOI: 10.1143/JJAP.46.2153.
- [60] P. Blom, R. Wolf, J. Cillesen y M. Krijn, «Ferroelectric schottky diode,» *Physical Review Letters*, vol. 73, n.º 15, pág. 2107, 1994. DOI: 10.1103/PhysRevLett.73.2107.
- [61] P. Maksymovych, S. Jesse, P. Yu, R. Ramesh, A. P. Baddorf y S. V. Kalinin, «Polarization control of electron tunneling into ferroelectric surfaces,» *Science*, vol. 324, n.º 5933, págs. 1421-1425, 2009. DOI: 10.1126/science.1171200.
- [62] D. S. Jeong, R. Thomas, R. Katiyar, J. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru y C. S. Hwang, «Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status,» *Reports on progress in physics*, vol. 75, n.º 7, pág. 076 502, 2012. DOI: 10.1088/0034-4885/75/7/076502.
- [63] P. Feng, C. Chao, Z.-s. Wang, Y.-c. Yang, Y. Jing y Z. Fei, «Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges,» *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 20, págs. 1-15, 2010. DOI: 10.1016/S1002-0071(12)60001-X.

- [64] C. N. Lau, D. R. Stewart, R. S. Williams y M. Bockrath, «Direct observation of nanoscale switching centers in metal/molecule/metal structures,» *Nano Letters*, vol. 4, n.º 4, págs. 569-572, 2004. DOI: 10.1021/nl035117a.
- [65] Z. Donhauser, B. Mantooth, K. Kelly, L. Bumm, J. Monnell, J. Stapleton, D. Price, A. Rawlett, D. Allara, J. Tour et al. «Conductance switching in single molecules through conformational changes,» *Science*, vol. 292, n.º 5525, págs. 2303-2307, 2001. DOI: 10.1126/science.1060294.
- [66] Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R.-H. Tseng y C.-W. Chu, «Electrical switching and bistability in organic/polymeric thin films and memory devices,» *Advanced Functional Materials*, vol. 16, n.º 8, págs. 1001-1014, 2006. DOI: 10.1002/adfm.200500429.
- [67] S. H. Kim, K. S. Yook, J. Jang y J. Y. Lee, «Correlation of memory characteristics of polymer bistable memory devices with metal deposition process,» *Synthetic Metals*, vol. 158, n.º 21-24, págs. 861-864, 2008. DOI: 10.1016/j.synthmet.2008.06.004.
- [68] D.-I. Son, J.-H. Kim, D.-H. Park, W. K. Choi, F. Li, J. H. Ham y T. W. Kim, «Nonvolatile flexible organic bistable devices fabricated utilizing CdSe/ZnS nanoparticles embedded in a conducting poly N-vinylcarbazole polymer layer,» *Nanotechnology*, vol. 19, n.º 5, pág. 055 204, 2008. DOI: 10.1088/0957-4484/19/05/055204.
- [69] Y. Song, Q. Ling, S. Lim, E. Teo, Y. Tan, L. Li, E. Kang, D. Chan y C. Zhu, «Electrically bistable thin-film device based on PVK and GNPs polymer material,» *IEEE electron device letters*, vol. 28, n.º 2, págs. 107-110, 2007. DOI: 10.1109/LED.2006.889519.
- [70] W.-J. Joo, T.-L. Choi, K.-H. Lee e Y. Chung, «Study on threshold behavior of operation voltage in metal filament-based polymer memory,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n.º 27, págs. 7756-7760, 2007. DOI: 10.1021/jp0684933.

- [71] A. Prakash, D. Jana y S. Maikap, «TaO_x-based resistive switching memories: Prospective and challenges,» *Nanoscale research letters*, vol. 8, pág. 418, 2013. DOI: 10.1186/1556-276X-8-418.
- [72] F. Palumbo, C. Wen, S. Lombardo, S. Pazos, F. Aguirre, M. Eizenberg, F. Hui y M. Lanza, «A review on dielectric breakdown in thin dielectrics: silicon dioxide, high-k, and layered dielectrics,» *Advanced Functional Materials*, vol. 30, n.º 18, pág. 1900657, 2020. DOI: 10.1002/adfm.201900657.
- [73] C.-H. Ho, S. Y. Kim y K. Roy, «Ultra-thin dielectric breakdown in devices and circuits: A brief review,» *Microelectronics Reliability*, vol. 55, n.º 2, págs. 308-317, 2015. DOI: 10.1016/j.microrel.2014.10.019.
- [74] J. S. Lee, S. Lee y T. W. Noh, «Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches,» *Applied Physics Reviews*, vol. 2, n.º 3, pág. 031303, 2015. DOI: 10.1063/1.4929512.
- [75] D. S. Jeong, B. J. Choi y C. S. Hwang, «Electroforming Processes in Metal Oxide Resistive-Switching Cells,» en *Resistive Switching*. John Wiley & Sons, Ltd, 2016, cap. 10, págs. 289-316, ISBN: 9783527680870. DOI: 10.1002/9783527680870.ch10.
- [76] F. Nardi, S. Larentis, S. Balatti, D. C. Gilmer y D. Ielmini, «Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM - Part I: Experimental Study,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 59, n.º 9, págs. 2461-2467, 2012. DOI: 10.1109/TED.2012.2202319.
- [77] A. C. Jasmin, «Filamentary model in resistive switching materials,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 1901, n.º 1, pág. 060004, 2017. DOI: 10.1063/1.5010507.
- [78] D. Ielmini, «Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling,» *Semiconductor Science and Technology*, vol. 31, n.º 6, pág. 063002, 2016. DOI: 10.1088/0268-1242/31/6/063002.

- [79] M. H. Jang, R. Agarwal, P. Nukala, D. Choi, A. T. C. Johnson, I.-W. Chen y R. Agarwal, «Observing Oxygen Vacancy Driven Electroforming in Pt–TiO₂–Pt Device via Strong Metal Support Interaction,» *Nano Letters*, vol. 16, n.º 4, págs. 2139-2144, 2016. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02951.
- [80] C.-F. Chang, J.-Y. Chen, G.-M. Huang, T.-Y. Lin, K.-L. Tai, C.-Y. Huang, P.-H. Yeh y W.-W. Wu, «Revealing conducting filament evolution in low power and high reliability Fe₃O₄/Ta₂O₅ bilayer RRAM,» *Nano Energy*, vol. 53, págs. 871-879, 2018, ISSN: 2211-2855. DOI: 10.1016/j.nanoen.2018.09.029.
- [81] K. Fujiwara, T. Nemoto, M. J. Rozenberg, Y. Nakamura y H. Takagi, «Resistance Switching and Formation of a Conductive Bridge in Metal/Binary Oxide/Metal Structure for Memory Devices,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, n.º 8, págs. 6266-6271, 2008. DOI: 10.1143/jjap.47.6266.
- [82] R. Yasuhara, K. Fujiwara, K. Horiba, H. Kumigashira, M. Kotsugi, M. Oshima y H. Takagi, «Inhomogeneous chemical states in resistance-switching devices with a planar-type Pt/CuO/Pt structure,» *Applied Physics Letters*, vol. 95, n.º 1, pág. 012110, 2009. DOI: 10.1063/1.3175720.
- [83] X. Wu, S. Mei, M. Bosman, N. Raghavan, X. Zhang, D. Cha, K. Li y K. L. Pey, «Evolution of Filament Formation in Ni/HfO₂/SiO_x/Si-Based RRAM Devices,» *Advanced Electronic Materials*, vol. 1, n.º 11, pág. 1500130, 2015. DOI: 10.1002/aelm.201500130.
- [84] H. Y. Jeong, J. Y. Lee y S.-Y. Choi, «Direct observation of microscopic change induced by oxygen vacancy drift in amorphous TiO₂ thin films,» *Applied Physics Letters*, vol. 97, n.º 4, pág. 042109, 2010. DOI: 10.1063/1.3467854.
- [85] S. Lee, J. S. Lee, J.-B. Park, Y. Koo Kyoung, M.-J. Lee y T. Won Noh, «Anomalous effect due to oxygen vacancy accumulation below the electrode in bipolar resistance switching Pt/Nb:SrTiO₃ cells,» *APL Materials*, vol. 2, n.º 6, pág. 066103, 2014. DOI: 10.1063/1.4884215.

- [86] A. Sawa, «Resistive switching in transition metal oxides,» *Materials today*, vol. 11, n.º 6, págs. 28-36, 2008. DOI: 10.1016/S1369-7021(08)70119-6.
- [87] J. S. Lee, S. Lee y T. W. Noh, «Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches,» *Applied Physics Reviews*, vol. 2, n.º 3, págs. 031 303, 2015. DOI: 10.1063/1.4929512.
- [88] T.-C. Chang, K.-C. Chang, T.-M. Tsai, T.-J. Chu y S. M. Sze, «Resistance random access memory,» *Materials Today*, vol. 19, n.º 5, págs. 254-264, 2016, ISSN: 1369-7021. DOI: 10.1016/j.mattod.2015.11.009.
- [89] Z. Zhang, Z. Wang, T. Shi, C. Bi, F. Rao, Y. Cai, Q. Liu, H. Wu y P. Zhou, «Memory materials and devices: From concept to application,» *InfoMat*, vol. 2, n.º 2, págs. 261-290, 2020. DOI: 10.1002/inf2.12077.
- [90] C. Schindler, S. C. P. Thermadam, R. Waser y M. N. Kozicki, «Bipolar and Unipolar Resistive Switching in Cu-Doped SiO₂,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 54, n.º 10, págs. 2762-2768, 2007. DOI: 10.1109/TED.2007.904402.
- [91] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli y A. L. Lacaita, «Filament Conduction and Reset Mechanism in NiO-Based Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 56, n.º 2, págs. 186-192, 2009. DOI: 10.1109/TED.2008.2010583.
- [92] D. Ielmini, R. Bruchhaus y R. Waser, «Thermochemical resistive switching: materials, mechanisms, and scaling projections,» *Phase Transitions*, vol. 84, n.º 7, págs. 570-602, 2011. DOI: 10.1080/01411594.2011.561478.
- [93] D. Ielmini, C. Cagli y F. Nardi, «Resistance transition in metal oxides induced by electronic threshold switching,» *Applied Physics Letters*, vol. 94, n.º 6, págs. 063 511, 2009. DOI: 10.1063/1.3081401.

- [94] S. Long, X. Lian, T. Ye, C. Cagli, L. Perniola, E. Miranda, M. Liu y J. Suñé, «Cycle-to-Cycle Intrinsic RESET Statistics in HfO₂-Based Unipolar RRAM Devices,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 34, n.º 5, págs. 623-625, 2013. DOI: 10.1109/LED.2013.2251314.
- [95] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli y A. L. Lacaita, «Self-Accelerated Thermal Dissolution Model for Reset Programming in Unipolar Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 56, n.º 2, págs. 193-200, 2009. DOI: 10.1109/TED.2008.2010584.
- [96] S. Long, L. Perniola, C. Cagli, J. Buckley, X. Lian, E. Miranda, F. Pan, M. Liu y J. Suñé, «Voltage and power-controlled regimes in the progressive unipolar RESET transition of HfO₂-based RRAM,» *Scientific reports*, vol. 3, n.º 1, págs. 1-8, 2013. DOI: 10.1038/srep02929.
- [97] S. Larentis, F. Nardi, S. Balatti, D. C. Gilmer y D. Ielmini, «Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM—Part II: Modeling,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 59, n.º 9, págs. 2468-2475, 2012. DOI: 10.1109/TED.2012.2202320.
- [98] D. Ielmini, «Modeling the Universal Set/Reset Characteristics of Bipolar RRAM by Field- and Temperature-Driven Filament Growth,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 58, n.º 12, págs. 4309-4317, 2011. DOI: 10.1109/TED.2011.2167513.
- [99] M. Lanza, «A Review on Resistive Switching in High-k Dielectrics: A Nanoscale Point of View Using Conductive Atomic Force Microscope,» *Materials*, vol. 7, n.º 3, págs. 2155-2182, 2014, ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma7032155.
- [100] D. Ielmini, R. Bruchhaus y R. Waser, «Thermochemical resistive switching: materials, mechanisms, and scaling projections,» *Phase Transitions*, vol. 84, n.º 7, págs. 570-602, 2011. DOI: 10.1080/01411594.2011.561478.

- [101] R. Yasuhara, K. Fujiwara, K. Horiba, H. Kumigashira, M. Kotsugi, M. Oshima y H. Takagi, «Inhomogeneous chemical states in resistance-switching devices with a planar-type Pt/CuO/Pt structure,» *Applied Physics Letters*, vol. 95, n.º 1, pág. 012 110, 2009. DOI: 10.1063/1.3175720.
- [102] C. M. Osburn y R. W. Vest, «Defect structure and electrical properties of NiO—II. Temperatures below equilibration,» *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 32, n.º 6, págs. 1343-1354, 1971, ISSN: 0022-3697. DOI: 10.1016/S0022-3697(71)80192-0.
- [103] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli y A. L. Lacaita, «Self-Accelerated Thermal Dissolution Model for Reset Programming in Unipolar Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 56, n.º 2, págs. 193-200, 2009. DOI: 10.1109/TED.2008.2010584.
- [104] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli y A. L. Lacaita, «Filament Conduction and Reset Mechanism in NiO-Based Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 56, n.º 2, págs. 186-192, 2009. DOI: 10.1109/TED.2008.2010583.
- [105] R. Waser y R. Bruchhaus, «Redox-based Resistive Switching Memories,» en *Nanoelectronics and information technology: advanced electronic materials and novel devices*. John Wiley & Sons, 2012, cap. 5, págs. 685-709, ISBN: 9783527409273.
- [106] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson y M. N. Kozicki, «Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects,» *Nanotechnology*, vol. 22, n.º 25, pág. 254 003, 2011. DOI: 10.1088/0957-4484/22/25/254003.
- [107] M. N. Kozicki y M. Mitkova, *Nanotechnology Vol. 3*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [108] T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa y M. Aono, «Forming and switching mechanisms of a cation-migration-based oxide resistive memory,» *Nanotechnology*, vol. 21, n.º 42, pág. 425 205, 2010. DOI: 10.1088/0957-4484/21/42/425205.

- [109] Y. Hirose y H. Hirose, «Polarity-dependent memory switching and behavior of Ag dendrite in Ag-photodoped amorphous As_2S_3 films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 47, n.º 6, págs. 2767-2772, 1976. DOI: 10.1063/1.322942.
- [110] J. J. Yang, J. P. Strachan, F. Miao, M.-X. Zhang, M. D. Pickett, W. Yi, D. A. Ohlberg, G. Medeiros-Ribeiro y R. S. Williams, «Metal/ TiO_2 interfaces for memristive switches,» *Applied physics A*, vol. 102, n.º 4, págs. 785-789, 2011. DOI: 10.1007/s00339-011-6265-8.
- [111] S. Dirkmann, J. Kaiser, C. Wenger y T. Mussenbrock, «Filament growth and resistive switching in hafnium oxide memristive devices,» *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, n.º 17, págs. 14 857-14 868, 2018. DOI: 10.1021/acsmi.7b19836.
- [112] L. Zhang, Y.-Y. Hsu, F. T. Chen, H.-Y. Lee, Y.-S. Chen, W.-S. Chen, P.-Y. Gu, W.-H. Liu, S.-M. Wang, C.-H. Tsai, R. Huang y M.-J. Tsai, «Experimental investigation of the reliability issue of RRAM based on high resistance state conduction,» *Nanotechnology*, vol. 22, n.º 25, pág. 254 016, 2011. DOI: 10.1088/0957-4484/22/25/254016.
- [113] Y. Chen, L. Goux, L. Pantisano, J. Swerts, C. Adelman, S. Mertens, V. Afanasiev, X. Wang, B. Govoreanu, R. Degraeve, S. Kubicek, V. Paraschiv, B. Verbrugge, N. Jossart, L. Altimime, M. Jurczak, J. Kittl, G. Groeseneken y D. Wouters, «Scaled X-bar $\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$ RRAM cells processed with optimized plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) for TiN electrode,» *Microelectronic Engineering*, vol. 112, págs. 92-96, 2013, ISSN: 0167-9317. DOI: 10.1016/j.mee.2013.02.087.
- [114] A. Napoleon, N. Sivamangai, N. Nithya y R. Naveenkumar, «Models Comparison And Validation With the Experimental Nano-Scale Silicon Substrate Based Annealed $\text{Pt}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ Resistive Random Access Memory Cell,» 2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-704249/v1.
- [115] J. jinlong, G. qiuhong, C. shi, L. ye, K. shaoyin, H. wei, W. jianyuan, L. cheng y C. songyan, «Any-polar resistive switching behavior in Ti intercalated $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$ device,» *Chinese Physics B*, 2021. DOI: 10.1088/1674-1056/abf34e.

- [116] D. Choi y C. Soo Kim, «Coexistence of unipolar and bipolar resistive switching in Pt/NiO/Pt,» *Applied Physics Letters*, vol. 104, n.º 19, pág. 193 507, 2014. DOI: 10.1063/1.4875918.
- [117] D. S. Jeong, H. Schroeder y R. Waser, «Coexistence of Bipolar and Unipolar Resistive Switching Behaviors in a Pt/TiO/Pt Stack,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, n.º 8, G51, 2007. DOI: 10.1149/1.2742989.
- [118] D. Xu, Y. Xiong, M. Tang y B. Zeng, «Coexistence of the bipolar and unipolar resistive switching behaviors in vanadium doped ZnO films,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 584, págs. 269-272, 2014, ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.09.073.
- [119] J. S. Kwak, Y. H. Do, Y. C. Bae, H. S. Im, J. H. Yoo, M. G. Sung, Y. T. Hwang y J. P. Hong, «Roles of interfacial $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ layer and TiN electrode on bipolar resistive switching in TiN/TiO₂/TiN frameworks,» *Applied Physics Letters*, vol. 96, n.º 22, pág. 223 502, 2010. DOI: 10.1063/1.3442499.
- [120] K. M. Kim, G. H. Kim, S. J. Song, J. Y. Seok, M. H. Lee, J. H. Yoon y C. S. Hwang, «Electrically configurable electroforming and bipolar resistive switching in Pt/TiO₂/Pt structures,» *Nanotechnology*, vol. 21, n.º 30, pág. 305 203, 2010. DOI: 10.1088/0957-4484/21/30/305203.
- [121] Y. C. Bae, A. R. Lee, J. B. Lee, J. H. Koo, K. C. Kwon, J. G. Park, H. S. Im y J. P. Hong, «Oxygen Ion Drift-Induced Complementary Resistive Switching in Homo TiO_x/TiO_y/TiO_x and Hetero TiO_x/TiON/TiO_x Triple Multilayer Frameworks,» *Advanced Functional Materials*, vol. 22, n.º 4, págs. 709-716, 2012. DOI: 10.1002/adfm.201102362.
- [122] H. Z. Zhang, D. S. Ang, C. J. Gu, K. S. Yew, X. P. Wang y G. Q. Lo, «Role of interfacial layer on complementary resistive switching in the TiN/HfO_x/TiN resistive memory device,» *Applied Physics Letters*, vol. 105, n.º 22, pág. 222 106, 2014. DOI: 10.1063/1.4903341.

- [123] L. Goux, Y.-Y. Chen, L. Pantisano, X.-P. Wang, G. Groeseneken, M. Jurczak y D. Wouters, «On the gradual unipolar and bipolar resistive switching of TiN/HfO₂/Pt memory systems,» *Electrochemical and Solid State Letters*, vol. 13, n.º 6, G54, 2010. DOI: 10.1149/1.3373529.
- [124] S. Brivio, J. Frascaroli y S. Spiga, «Role of metal-oxide interfaces in the multiple resistance switching regimes of Pt/HfO₂/TiN devices,» *Applied Physics Letters*, vol. 107, n.º 2, pág. 023504, 2015. DOI: 10.1063/1.4926340.
- [125] Z. Fang, X. P. Wang, J. Sohn, B. B. Weng, Z. P. Zhang, Z. X. Chen, Y. Z. Tang, G.-Q. Lo, J. Provine, S. S. Wong, H.-S. P. Wong y D.-L. Kwong, «The Role of Ti Capping Layer in HfO_x-Based RRAM Devices,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 35, n.º 9, págs. 912-914, 2014. DOI: 10.1109/LED.2014.2334311.
- [126] B. Gao, S. Yu, N. Xu, L. Liu, B. Sun, X. Liu, R. Han, J. Kang, B. Yu e Y. Wang, «Oxide-based RRAM switching mechanism: A new ion-transport-recombination model,» en *2008 IEEE International Electron Devices Meeting*, 2008, págs. 1-4. DOI: 10.1109/IEDM.2008.4796751.
- [127] M. J. Kim, I. G. Baek, Y. H. Ha, S. J. Baik, J. H. Kim, D. J. Seong, S. J. Kim, Y. H. Kwon, C. R. Lim, H. K. Park, D. Gilmer, P. Kirsch, R. Jammy, Y. G. Shin, S. Choi y C. Chung, «Low power operating bipolar TMO ReRAM for sub 10 nm era,» en *2010 International Electron Devices Meeting*, 2010, págs. 19.3.1-19.3.4. DOI: 10.1109/IEDM.2010.5703391.
- [128] M.-J. Lee, C. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo et al. «A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures,» *Nature materials*, vol. 10, n.º 8, págs. 625-630, 2011. DOI: 10.1038/nmat3070.
- [129] C. Nauenheim, C. Kuegeler, A. Ruediger y R. Waser, «Investigation of the electroforming process in resistively switching TiO₂ nanocrosspoint

- junctions,» *Applied physics letters*, vol. 96, n.º 12, pág. 122902, 2010. DOI: 10.1063/1.3367752.
- [130] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han et al. «Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory,» *Nature nanotechnology*, vol. 5, n.º 2, págs. 148-153, 2010. DOI: 10.1038/nnano.2009.456.
- [131] R. Bruchhaus, C. R. Hermes y R. Waser, «Memristive switches with two switching polarities in a forming free device structure,» *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 1337, 2011. DOI: 10.1557/opl.2011.858.
- [132] S. Dueñas, H. Castán, H. García y L. Bailón, «Electrical Characterization of High-K Dielectric Gates for Microelectronic Devices,» en *Dielectric Material*, M. A. Silaghi, ed., Rijeka: IntechOpen, 2012, cap. 10. DOI: 10.5772/50399.
- [133] F.-C. Chiu, T.-M. Pan, T. K. Kundu y C.-H. Shih, *Thin film applications in advanced electron devices*, 2014. DOI: 10.1155/2014/578168.
- [134] E. L. Murphy y R. Good Jr, «Thermionic emission, field emission, and the transition region,» *Physical review*, vol. 102, n.º 6, pág. 1464, 1956. DOI: 10.1103/PhysRev.102.1464.
- [135] J. Orloff, «Schottky emission,» *Handbook of Charged Particle Optics*, vol. 2, págs. 5-6, 2008. DOI: 10.1201/9781420045550.
- [136] R. H. Fowler y L. Nordheim, «Electron emission in intense electric fields,» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 119, n.º 781, págs. 173-181, 1928. DOI: 10.1098/rspa.1928.0091.
- [137] K. Onlaor, T. Thiwawong y B. Tunhoo, «Electrical switching and conduction mechanisms of nonvolatile write-once-read-many-times memory devices with ZnO nanoparticles embedded in polyvinylpyrrolidone,» *Organic electronics*, vol. 15, n.º 6, págs. 1254-1262, 2014. DOI: 10.1016/j.orgel.2014.03.024.

- [138] B. K. Sarker y S. I. Khondaker, «Thermionic emission and tunneling at carbon nanotube–organic semiconductor interface,» *ACS nano*, vol. 6, n.º 6, págs. 4993-4999, 2012. DOI: 10.1021/nn300544v.
- [139] J. Lu, Y. Deng, J. Song, Y. Hu, Z. Deng, Q. Cui, Z. Lou, Y. Hou y F. Teng, «Role of Hydroxyl on Conductivity Switching of Poly(ethylene oxide)/TiO₂ Electrical Bistable Devices,» *physica status solidi (a)*, vol. 216, n.º 18, pág. 1900443, 2019. DOI: 10.1002/pssa.201900443.
- [140] F.-C. Chiu, C.-Y. Lee y T.-M. Pan, «Current conduction mechanisms in Pr₂O₃/oxynitride laminated gate dielectrics,» *Journal of Applied Physics*, vol. 105, n.º 7, pág. 074103, 2009. DOI: 10.1063/1.3103282.
- [141] F.-C. Chiu, P.-W. Li y W.-Y. Chang, «Reliability characteristics and conduction mechanisms in resistive switching memory devices using ZnO thin films,» *Nanoscale research letters*, vol. 7, n.º 1, págs. 1-9, 2012. DOI: 10.1186/1556-276X-7-178.
- [142] N. F. Mott y E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford university press, 2012.
- [143] J. Lee, F. Chiu y P. Juan, «The application of high-dielectric-constant and ferroelectric thin films in integrated circuit technology,» *Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices*, vol. 4, pág. 159, 2009.
- [144] G. Sveshnikova, S. Kol'Tsov y V. Aleskovskii, «Formation of a silica layer of predetermined thickness on silicon by the Molecular-Layering method,» *Zh Prikl Khim*, vol. 43, págs. 1150-1152, 1970.
- [145] S. Koltsov, «Structural Changes of Silica Gel during Formation on Its Surface of Titanium Dioxide Layers,» *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, vol. 43, n.º 9, págs. 1956+, 1970.
- [146] V. Aleskovsky, «On chemistry and technology of solid substances,» *Journal of Applied Chemistry*, vol. 47, n.º 10, pág. 2145, 1974.
- [147] T. Suntola y J. Antson, «Method for producing compound thin films,» *US Patent No. 4,058,430*, 1977.

- [148] M. Ritala y J. Niinistö, «Industrial Applications of Atomic Layer Deposition,» vol. 25, n.º 8, págs. 641-652, 2019. DOI: 10.1149/1.3207651.
- [149] M. Leskelä, M. Mattinen y M. Ritala, «Review Article: Atomic layer deposition of optoelectronic materials,» *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 37, n.º 3, págs. 030801, 2019. DOI: 10.1116/1.5083692.
- [150] V. Dias, H. Maciel, M. Fraga, A. O. Lobo, R. Pessoa y F. R. Marciano, «Atomic Layer Deposited TiO₂ and Al₂O₃ Thin Films as Coatings for Aluminum Food Packaging Application,» *Materials*, vol. 12, n.º 4, 2019, ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma12040682.
- [151] E. Marin, A. Lanzutti y L. Fedrizzi, «Tribological properties of nanometric Atomic Layer Depositions applied on AISI 420 stainless steel,» *Tribology in Industry*, vol. 35, n.º 3, págs. 208, 2013.
- [152] D. Muñoz-Rojas, T. Maindron, A. Esteve, F. Piallat, J. Kools y J.-M. Decams, «Speeding up the unique assets of atomic layer deposition,» *Materials Today Chemistry*, vol. 12, págs. 96-120, 2019, ISSN: 2468-5194. DOI: 10.1016/j.mtchem.2018.11.013.
- [153] S. A. Skoog, J. W. Elam y R. J. Narayan, «Atomic layer deposition: medical and biological applications,» *International Materials Reviews*, vol. 58, n.º 2, págs. 113-129, 2013. DOI: 10.1179/1743280412Y.0000000009.
- [154] O. Graniel, M. Weber, S. Balme, P. Miele y M. Bechelany, «Atomic layer deposition for biosensing applications,» *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 122, págs. 147-159, 2018, ISSN: 0956-5663. DOI: 10.1016/j.bios.2018.09.038.
- [155] «Chapter 6 - Thin Films on Silicon,» en *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies (Second Edition)*, ép. Micro and Nano Technologies, M. Tilli, T. Motooka, V.-M. Airaksinen, S. Franssila, M. Paulasto-Kröckel y V. Lindroos, eds., Second Edition, Boston: William Andrew Publishing, 2015, págs. 124-205, ISBN: 978-0-323-29965-7. DOI: 10.1016/B978-0-323-29965-7.00006-3.

- [156] R. W. Johnson, A. Hultqvist y S. F. Bent, «A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications,» *Materials Today*, vol. 17, n.º 5, págs. 236-246, 2014, ISSN: 1369-7021. DOI: 10.1016/j.matmod.2014.04.026.
- [157] R. L. Puurunen, «Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process,» *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n.º 12, pág. 121 301, 2005. DOI: 10.1063/1.1940727.
- [158] S. M. George, «Atomic layer deposition: an overview,» *Chemical reviews*, vol. 110, n.º 1, págs. 111-131, 2010. DOI: 10.1021/cr900056b.
- [159] M. Leskelä y M. Ritala, «Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, n.º 45, págs. 5548-5554, 2003. DOI: 10.1002/anie.200301652.
- [160] M. Leskelä y M. Ritala, «Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures,» *Thin Solid Films*, vol. 409, n.º 1, págs. 138-146, 2002, Proceedings of the 2nd Asian Conference on Chemical Vapour Deposition, ISSN: 0040-6090. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00117-7.
- [161] T. Suntola, «Atomic layer epitaxy,» *Materials Science Reports*, vol. 4, n.º 5, págs. 261-312, 1989, ISSN: 0920-2307. DOI: 10.1016/S0920-2307(89)80006-4.
- [162] V. Cremers, R. L. Puurunen y J. Dendooven, «Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling,» *Applied Physics Reviews*, vol. 6, n.º 2, pág. 021 302, 2019. DOI: 10.1063/1.5060967.
- [163] A. Prakash y H. Hwang, «Multilevel Cell Storage and Resistance Variability in Resistive Random Access Memory,» *Physical Sciences Reviews*, vol. 1, n.º 6, pág. 20 160 010, 2016. DOI: 10.1515/psr-2016-0010.

- [164] E. Miranda, «Compact Model for the Major and Minor Hysteretic I–V Loops in Nonlinear Memristive Devices,» *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 14, n.º 5, págs. 787-789, 2015. DOI: 10.1109/TNANO.2015.2455235.
- [165] K. Kalam, R. Rammula, P. Ritslaid, T. Käambre, J. Link, R. Stern, G. Vinuesa, S. Dueñas, H. Castán, A. Tamm y K. Kukli, «Atomic layer deposited nanolaminates of zirconium oxide and manganese oxide from manganese(III)acetylacetonate and ozone,» *Nanotechnology*, vol. 32, n.º 33, pág. 335 703, 2021. DOI: 10.1088/1361-6528/abfee9.
- [166] A. Chen y M.-R. Lin, «Electrical Characterization of Resistive Switching Memories,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 1395, n.º 1, págs. 139-147, 2011. DOI: 10.1063/1.3657880.
- [167] M. Lanza, H.-S. P. Wong, E. Pop, D. Ielmini, D. Strukov, B. C. Regan, L. Larcher, M. A. Villena, J. J. Yang, L. Goux, A. Belmonte, Y. Yang, F. M. Puglisi, J. Kang, B. Magyari-Köpe, E. Yalon, A. Kenyon, M. Buckwell, A. Mehonic, A. Shluger, H. Li, T.-H. Hou, B. Hudec, D. Akinwande, R. Ge, S. Ambrogio, J. B. Roldan, E. Miranda, J. Suñe, K. L. Pey, X. Wu, N. Raghavan, E. Wu, W. D. Lu, G. Navarro, W. Zhang, H. Wu, R. Li, A. Holleitner, U. Wurstbauer, M. C. Lemme, M. Liu, S. Long, Q. Liu, H. Lv, A. Padovani, P. Pavan, I. Valov, X. Jing, T. Han, K. Zhu, S. Chen, F. Hui e Y. Shi, «Recommended Methods to Study Resistive Switching Devices,» *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, n.º 1, pág. 1 800 143, 2019. DOI: 10.1002/aelm.201800143.
- [168] S. Dueñas, H. Castán, K. Kukli, M. Mikkor, K. Kalam, T. Arroval y A. Tamm, «Memory Maps: Reading RRAM Devices without Power Consumption,» vol. 85, n.º 8, págs. 201-205, 2018. DOI: 10.1149/08508.0201ecst. dirección: <https://doi.org/10.1149/08508.0201ecst>.
- [169] W. Chen, W. Lu, B. Long, Y. Li, D. Gilmer, G. Bersuker, S. Bhunia y R. Jha, «Switching characteristics of W/Zr/HfO₂/TiN ReRAM devices for multi-level cell non-volatile memory applications,» *Semiconductor Science and Technology*, vol. 30, n.º 7, pág. 075 002, 2015. DOI: 10.1088/0268-1242/30/7/075002.

- [170] S. Dueñas, H. Castán, H. García, E. Miranda, M. Gonzalez y F. Campabadal, «Study of the admittance hysteresis cycles in TiN/Ti/HfO₂/W-based RRAM devices,» *Microelectronic Engineering*, vol. 178, págs. 30-33, 2017, Special issue of Insulating Films on Semiconductors (INFOS 2017), ISSN: 0167-9317. DOI: 10.1016/j.mee.2017.04.020.
- [171] A. Rodriguez-Fernandez, C. Cagli, L. Perniola, E. Miranda y J. Suñé, «Characterization of HfO₂-based devices with indication of second order memristor effects,» *Microelectronic Engineering*, vol. 195, págs. 101-106, 2018, ISSN: 0167-9317. DOI: 10.1016/j.mee.2018.04.006.
- [172] J. Niinistö, K. Kukli, M. Heikkilä, M. Ritala y M. Leskelä, «Atomic Layer Deposition of High-k Oxides of the Group 4 Metals for Memory Applications,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 11, n.º 4, págs. 223-234, 2009. DOI: 10.1002/adem.200800316.
- [173] Ó. Ossorio, S. Poblador, G. Vinuesa, S. Dueñas, H. Castán, M. Maestro-Izquierdo, M. G. Bargalló y F. Campabadal, «Single and complex devices on three topological configurations of HfO₂ based RRAM,» en *2020 IEEE Latin America Electron Devices Conference (LAEDC)*, 2020, págs. 1-4. DOI: 10.1109/LAEDC49063.2020.9073596.
- [174] G. Bersuker, D. Gilmer y D. Veksler, «2 - Metal-oxide resistive random access memory (RRAM) technology: Material and operation details and ramifications,» en *Advances in Non-Volatile Memory and Storage Technology (Second Edition)*, ép. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, B. Magyari-Köpe e Y. Nishi, eds., Second Edition, Woodhead Publishing, 2019, págs. 35-102, ISBN: 978-0-08-102584-0. DOI: 10.1016/B978-0-08-102584-0.00002-4.
- [175] C. Giovinazzo, J. Sandrini, E. Shahrabi, O. T. Celik, Y. Leblebici y C. Ricciardi, «Analog Control of Retainable Resistance Multistates in HfO₂ Resistive-Switching Random Access Memories (ReRAMs),» *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 1, n.º 6, págs. 900-909, 2019. DOI: 10.1021/acsaelm.9b00094.

- [176] R. Fang, W. Chen, L. Gao, W. Yu y S. Yu, «Low-Temperature Characteristics of HfO_x-Based Resistive Random Access Memory,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 36, n.º 6, págs. 567-569, 2015. DOI: 10.1109/LED.2015.2420665.
- [177] «Effect of film thickness and temperature on the resistive switching characteristics of the Pt/HfO₂/Al₂O₃/TiN structure,» *Solid-State Electronics*, vol. 173, pág. 107 880, 2020, ISSN: 0038-1101. DOI: 10.1016/j.sse.2020.107880.
- [178] A. Rodríguez-Fernandez, S. Aldana, F. Campabadal, J. Suñé, E. Miranda, F. Jiménez-Molinos, J. B. Roldán y M. B. Gonzalez, «Resistive Switching with Self-Rectifying Tunability and Influence of the Oxide Layer Thickness in Ni/HfO₂/n⁺-Si RRAM Devices,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 64, n.º 8, págs. 3159-3166, 2017. DOI: 10.1109/TED.2017.2717497.
- [179] L. K. Lata, P. K. Jain, U. Chand, D. Bhatia y M. Shariq, «Resistive switching characteristics of HfO₂ based bipolar nonvolatile RRAM cell,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 30, págs. 217-220, 2020, International Conference on Advancement in Nanoelectronics and Communication Technologies (ICANCT-2020), ISSN: 2214-7853. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.209.
- [180] C. Walczyk, D. Walczyk, T. Schroeder, T. Bertaud, M. Sowinska, M. Lukosius, M. Fraschke, D. Wolansky, B. Tillack, E. Miranda y C. Wenger, «Impact of Temperature on the Resistive Switching Behavior of Embedded HfO₂-Based RRAM Devices,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 58, n.º 9, págs. 3124-3131, 2011. DOI: 10.1109/TED.2011.2160265.
- [181] Y. Wang, Q. Liu, S. Long, W. Wang, Q. Wang, M. Zhang, S. Zhang, Y. Li, Q. Zuo, J. Yang et al. «Investigation of resistive switching in Cu-doped HfO₂ thin film for multilevel non-volatile memory applications,» *Nanotechnology*, vol. 21, n.º 4, pág. 045 202, 2009. DOI: 10.1088/0957-4484/21/4/045202.

- [182] R. Nakajima, A. Azuma, H. Yoshida, T. Shimizu, T. Ito y S. Shingubara, «Hf layer thickness dependence of resistive switching characteristics of Ti/Hf/HfO₂/Au resistive random access memory device,» *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 57, n.º 6S1, 06HD06, 2018. DOI: 10.7567/jjap.57.06hd06.
- [183] H. García, J. Boo, G. Vinuesa, Ó. G. Ossorio, B. Sahelices, S. Dueñas, H. Castán, M. B. González y F. Campabadal, «Influences of the Temperature on the Electrical Properties of HfO₂-Based Resistive Switching Devices,» *Electronics*, vol. 10, n.º 22, 2021, ISSN: 2079-9292. DOI: 10.3390/electronics10222816.
- [184] F. Zahoor, T. Z. A. Zulkifli y F. A. Khanday, «Resistive random access memory (RRAM): an overview of materials, switching mechanism, performance, multilevel cell (MLC) storage, modeling, and applications,» *Nanoscale research letters*, vol. 15, n.º 1, págs. 1-26, 2020. DOI: 10.1186/s11671-020-03299-9.
- [185] K.-H. Chen, R. Zhang, T.-C. Chang, T.-M. Tsai, K.-C. Chang, J. C. Lou, T.-F. Young, J.-H. Chen, C.-C. Shih, C.-W. Tung, Y.-E. Syu y S. M. Sze, «Hopping conduction distance dependent activation energy characteristics of Zn:SiO₂ resistance random access memory devices,» *Applied Physics Letters*, vol. 102, n.º 13, pág. 133503, 2013. DOI: 10.1063/1.4799655.
- [186] K. Fleck, C. La Torre, N. Aslam, S. Hoffmann-Eifert, U. Böttger y S. Menzel, «Uniting Gradual and Abrupt set Processes in Resistive Switching Oxides,» *Phys. Rev. Applied*, vol. 6, pág. 064015, 6 2016. DOI: 10.1103/PhysRevApplied.6.064015.
- [187] F. Cüppers, S. Menzel, C. Bengel, A. Hardtdegen, M. von Witzleben, U. Böttger, R. Waser y S. Hoffmann-Eifert, «Exploiting the switching dynamics of HfO₂-based ReRAM devices for reliable analog memristive behavior,» *APL Materials*, vol. 7, n.º 9, pág. 091105, 2019. DOI: 10.1063/1.5108654.
- [188] H. García, S. Dueñas, Ó. G. Ossorio y H. Castán, «Current Pulses to Control the Conductance in RRAM Devices,» *IEEE Journal of*

- the Electron Devices Society*, vol. 8, págs. 291-296, 2020. DOI: 10.1109/JEDS.2020.2979293.
- [189] H. García, O. Ossorio, S. Dueñas y H. Castán, «Controlling the intermediate conductance states in RRAM devices for synaptic applications,» *Microelectronic Engineering*, vol. 215, pág. 110984, 2019, ISSN: 0167-9317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2019.110984>.
- [190] H. García, G. Vinuesa, Ó. G. Ossorio, B. Sahelices, H. Castán, S. Dueñas, M. B. González y F. Campabadal, «Study of the set and reset transitions in HfO₂-based ReRAM devices using a capacitor discharge,» *Solid-State Electronics*, vol. 183, pág. 108113, 2021, ISSN: 0038-1101. DOI: 10.1016/j.sse.2021.108113.
- [191] S. Yu y H.-S. P. Wong, «A Phenomenological Model for the Reset Mechanism of Metal Oxide RRAM,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, n.º 12, págs. 1455-1457, 2010. DOI: 10.1109/LED.2010.2078794.
- [192] P. Huang, X. Y. Liu, B. Chen, H. T. Li, Y. J. Wang, Y. X. Deng, K. L. Wei, L. Zeng, B. Gao, G. Du, X. Zhang y J. F. Kang, «A Physics-Based Compact Model of Metal-Oxide-Based RRAM DC and AC Operations,» *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 60, n.º 12, págs. 4090-4097, 2013. DOI: 10.1109/TED.2013.2287755.
- [193] A. Makarov, V. Sverdlov y S. Selberherr, «Stochastic model of the resistive switching mechanism in bipolar resistive random access memory: Monte Carlo simulations,» *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 29, n.º 1, 01AD03, 2011. DOI: 10.1116/1.3521503.
- [194] W. Feng, H. Shima, K. Ohmori y H. Akinaga, «Investigation of switching mechanism in HfO_x-ReRAM under low power and conventional operation modes,» *Scientific reports*, vol. 6, n.º 1, págs. 1-8, 2016. DOI: 10.1038/srep39510.

- [195] J. S. Kwak, Y. H. Do, Y. C. Bae, H. S. Im, J. H. Yoo, M. G. Sung, Y. T. Hwang y J. P. Hong, «Roles of interfacial $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ layer and TiN electrode on bipolar resistive switching in TiN/TiO₂/TiN frameworks,» *Applied Physics Letters*, vol. 96, n.º 22, pág. 223 502, 2010. DOI: 10 . 1063/1 . 3442499.
- [196] K. M. Kim, G. H. Kim, S. J. Song, J. Y. Seok, M. H. Lee, J. H. Yoon y C. S. Hwang, «Electrically configurable electroforming and bipolar resistive switching in Pt/TiO₂/Pt structures,» *Nanotechnology*, vol. 21, n.º 30, pág. 305 203, 2010. DOI: 10 . 1088/0957-4484/21/30/305203.
- [197] Y. C. Bae, A. R. Lee, J. B. Lee, J. H. Koo, K. C. Kwon, J. G. Park, H. S. Im y J. P. Hong, «Oxygen Ion Drift-Induced Complementary Resistive Switching in Homo TiO_x/TiO_y/TiO_x and Hetero TiO_x/TiON/TiO_x Triple Multilayer Frameworks,» *Advanced Functional Materials*, vol. 22, n.º 4, págs. 709-716, 2012. DOI: 10 . 1002 / adfm . 201102362.
- [198] K. P. Biju, «Resistive switching characteristics of thermally oxidized TiN thin films,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 1942, n.º 1, pág. 060 023, 2018. DOI: 10 . 1063/1 . 5028793.
- [199] H. X. Zhu, J. Q. Huo, X. Y. Qiu, Y. Y. Zhang, R. X. Wang, Y. Chen, C. M. Wong, H. M. Yau y J. Y. Dai, «Thickness-Dependent Bipolar Resistive Switching Behaviors of NiO_x Films,» en *Materials and Technologies for Energy Supply and Environmental Engineering*, ép. Materials Science Forum, vol. 847, Trans Tech Publications Ltd, 2016, págs. 131-136. DOI: 10 . 4028 / www . scientific . net / MSF . 847 . 131.
- [200] K. P. Biju, X. Liu, M. Siddik, S. Kim, J. Shin, I. Kim, A. Ignatiev y H. Hwang, «Resistive switching characteristics and mechanism of thermally grown WO_x thin films,» *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n.º 6, pág. 064 505, 2011. DOI: 10 . 1063/1 . 3633227.
- [201] K. P. Biju, X. Liu, S. Kim, S. Jung, J. Park y H. Hwang, «Coexistence of filamentary and homogeneous resistive switching in graded WO_x thin

- films,» *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 5, n.º 3, págs. 89-91, 2011. DOI: 10.1002/pssr.201004455.
- [202] S. Petzold, E. Miranda, S. U. Sharath, J. Muñoz-Gorriz, T. Vogel, E. Piros, N. Kaiser, R. Eilhardt, A. Zintler, L. Molina-Luna, J. Suñé y L. Alff, «Analysis and simulation of the multiple resistive switching modes occurring in HfOx-based resistive random access memories using memdiodes,» *Journal of Applied Physics*, vol. 125, n.º 23, pág. 234 503, 2019. DOI: 10.1063/1.5094864.
- [203] L. Goux, X. P. Wang, Y. Y. Chen, L. Pantisano, N. Jossart, B. Govoreanu, J. A. Kittl, M. Jurczak, L. Altimime y D. J. Wouters, «Roles and Effects of TiN and Pt Electrodes in Resistive-Switching HfO2 Systems,» *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14, n.º 6, H244, 2011. DOI: 10.1149/1.3575165.
- [204] L. Goux, P. Czarnecki, Y. Y. Chen, L. Pantisano, X. P. Wang, R. Degraeve, B. Govoreanu, M. Jurczak, D. J. Wouters y L. Altimime, «Evidences of oxygen-mediated resistive-switching mechanism in TiN/HfO2/Pt cells,» *Applied Physics Letters*, vol. 97, n.º 24, pág. 243 509, 2010. DOI: 10.1063/1.3527086.
- [205] F. Raffone y G. Cicero, «Does platinum play a role in the resistance switching of ZnO nanowire-based devices?» *Solid State Ionics*, vol. 299, págs. 93-95, 2017, Defect interactions and their influence on ionic and electronic transport, ISSN: 0167-2738. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.10.020.
- [206] H. Y. Lee, Y. S. Chen, P. S. Chen, T. Y. Wu, F. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, M.-J. Tsai y C. Lien, «Low-Power and Nanosecond Switching in Robust Hafnium Oxide Resistive Memory With a Thin Ti Cap,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, n.º 1, págs. 44-46, 2010. DOI: 10.1109/LED.2009.2034670.
- [207] Y. H. Do, J. S. Kwak, Y. C. Bae, J. H. Lee, Y. Kim, H. Im y J. P. Hong, «TiN electrode-induced bipolar resistive switching of TiO2 thin films,» *Current Applied Physics*, vol. 10, n.º 1, Supplement, e71-e74, 2010, 2009 International Symposium on Next Generation Terabit Memory

- Technology, ISSN: 1567-1739. DOI: 10.1016/j.cap.2009.12.017.
- [208] C.-H. Wu, C.-H. Pan, P.-H. Chen, T.-C. Chang, T.-M. Tsai, K.-C. Chang, C.-C. Shih, T.-Y. Chi, T.-J. Chu, J.-J. Wu, X. Du, H.-X. Zheng y S. M. Sze, «Inert Pt electrode switching mechanism after controlled polarity-forming process in In₂O₃-based resistive random access memory,» *Applied Physics Express*, vol. 10, n.º 9, pág. 094 102, 2017. DOI: 10.7567/apex.10.094102.
- [209] K. Kinoshita, K. Tsunoda, Y. Sato, H. Noshiro, S. Yagaki, M. Aoki e Y. Sugiyama, «Reduction in the reset current in a resistive random access memory consisting of NiOx brought about by reducing a parasitic capacitance,» *Applied Physics Letters*, vol. 93, n.º 3, pág. 033 506, 2008. DOI: 10.1063/1.2959065.
- [210] D. C. Gilmer, G. Bersuker, H.-Y. Park, C. Park, B. Butcher, W. Wang, P. D. Kirsch y R. Jammy, «Effects of RRAM Stack Configuration on Forming Voltage and Current Overshoot,» en *2011 3rd IEEE International Memory Workshop (IMW)*, 2011, págs. 1-4. DOI: 10.1109/IMW.2011.5873225.
- [211] G. Bersuker, D. C. Gilmer, D. Veksler, P. Kirsch, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti y M. Nafría, «Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties,» *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n.º 12, pág. 124 518, 2011. DOI: 10.1063/1.3671565.
- [212] A. Hardtdegen, H. Zhang y S. Hoffmann-Eifert, «Tuning the Performance of Pt/HfO₂/Ti/Pt ReRAM Devices Obtained from Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition for HfO₂ Thin Films,» *ECS Transactions*, vol. 75, n.º 6, págs. 177-184, 2016. DOI: 10.1149/07506.0177ecst.
- [213] K. Cao, R. van Lent, A. W. Kleyn, M. Kurahashi y L. B. F. Juurlink, «Steps on Pt stereodynamically filter sticking of O₂,» *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 116, n.º 28, págs. 13 862-13 866, 2019, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1902846116.

- [214] A. Gutiérrez-González y R. D. Beck, «Unraveling the complexity of oxygen reactions on Pt surfaces,» *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 116, n.º 28, págs. 13 727-13 728, 2019, ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1908295116.
- [215] L. Wang, Q.-K. Liu, J.-P. Ma e Y.-B. Dong, «M(II)-coordination polymers (M=Zn and Cd) constructed from 1,2-bis[4-(pyridin-3-yl)phenoxy]ethane and 1,4-benzenedicarboxylic acid,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1084, págs. 1-8, 2015, ISSN: 0022-2860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.12.014.
- [216] M. Cazorla, S. Aldana, M. Maestro, M. B. González, F. Campabadal, E. Moreno, F. Jiménez-Molinos y J. B. Roldán, «Thermal study of multilayer resistive random access memories based on HfO₂ and Al₂O₃ oxides,» *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 37, n.º 1, pág. 012 204, 2019. DOI: 10.1116/1.5058294.
- [217] M. Mallol, M. Gonzalez y F. Campabadal, «Impact of the HfO₂/Al₂O₃ stacking order on unipolar RRAM devices,» *Microelectronic Engineering*, vol. 178, págs. 168-172, 2017, Special issue of Insulating Films on Semiconductors (INFOS 2017), ISSN: 0167-9317. DOI: 10.1016/j.mee.2017.05.024.
- [218] M. Maestro-Izquierdo, M. B. Gonzalez, F. Jimenez-Molinos, E. Moreno, J. B. Roldan y F. Campabadal, «Unipolar resistive switching behavior in Al₂O₃/HfO₂ multilayer dielectric stacks: fabrication, characterization and simulation,» *Nanotechnology*, vol. 31, n.º 13, pág. 135 202, 2020. DOI: 10.1088/1361-6528/ab5f9a.
- [219] C. Mahata, M. Kang y S. Kim, «Multi-Level Analog Resistive Switching Characteristics in Tri-Layer HfO₂/Al₂O₃/HfO₂ Based Memristor on ITO Electrode,» *Nanomaterials*, vol. 10, n.º 10, 2020, ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano10102069.
- [220] X. Huang, H. Wu, B. Gao, D. C. Sekar, L. Dai, M. Kellam, G. Bronner, N. Deng y H. Qian, «HfO₂/Al₂O₃ multilayer for RRAM arrays: a technique to improve tail-bit retention,» *Nanotechnology*, vol. 27, n.º 39, pág. 395 201, 2016. DOI: 10.1088/0957-4484/27/39/395201.

- [221] S. Brivio, J. Frascaroli y S. Spiga, «Role of Al doping in the filament disruption in HfO₂ resistance switches,» *Nanotechnology*, vol. 28, n.º 39, pág. 395 202, 2017. DOI: 10.1088/1361-6528/aa8013.
- [222] G. Vinuesa, O. Ossorio, H. García, B. Sahelices, H. Castán, S. Dueñas, M. Kull, A. Tarre, T. Jøgiaas, A. Tamm, A. Kasikov y K. Kukli, «Effective control of filament efficiency by means of spacer HfAlO_x layers and growth temperature in HfO₂ based ReRAM devices,» *Solid-State Electronics*, vol. 183, pág. 108 085, 2021, ISSN: 0038-1101. DOI: 10.1016/j.sse.2021.108085.
- [223] S. Munjal y N. Khare, «Advances in resistive switching based memory devices,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 52, n.º 43, pág. 433 002, 2019. DOI: 10.1088/1361-6463/ab2e9e.
- [224] S. Fadida, F. Palumbo, L. Nyns, D. Lin, S. Van Elshocht, M. Caymax y M. Eizenberg, «Hf-based high-k dielectrics for p-Ge MOS gate stacks,» *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 32, n.º 3, pág. 03D105, 2014. DOI: 10.1116/1.4837295.
- [225] C.-Y. Huang, C.-Y. Huang, T.-L. Tsai, C.-A. Lin y T.-Y. Tseng, «Switching mechanism of double forming process phenomenon in ZrO_x/HfO_y bilayer resistive switching memory structure with large endurance,» *Applied Physics Letters*, vol. 104, n.º 6, pág. 062 901, 2014. DOI: 10.1063/1.4864396.
- [226] T.-L. Tsai, H.-Y. Chang, J. J.-C. Lou y T.-Y. Tseng, «A high performance transparent resistive switching memory made from ZrO₂/AlON bilayer structure,» *Applied Physics Letters*, vol. 108, n.º 15, pág. 153 505, 2016. DOI: 10.1063/1.4946006.
- [227] T. Kahro, A. Tarre, T. Käämbre, H.-M. Piirsoo, J. Kozlova, P. Ritslaid, A. Kasikov, T. Jøgiaas, G. Vinuesa, S. Dueñas, H. Castán, A. Tamm y K. Kukli, «Hafnium Oxide/Graphene/Hafnium Oxide-Stacked Nanostructures as Resistive Switching Media,» *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, n.º 5, págs. 5152-5163, 2021. DOI: 10.1021/acsanm.1c00587.

- [228] S. Lee, J. Sohn, Z. Jiang, H.-Y. Chen y H.-S. P. Wong, «Metal oxide-resistive memory using graphene-edge electrodes,» *Nature communications*, vol. 6, n.º 1, págs. 1-7, 2015. DOI: 10 . 1038 / ncomms9407.
- [229] Z. Shen, C. Zhao, Y. Qi, I. Z. Mitrovic, L. Yang, J. Wen, Y. Huang, P. Li y C. Zhao, «Memristive non-volatile memory based on graphene materials,» *Micromachines*, vol. 11, n.º 4, pág. 341, 2020. DOI: 10 . 3390 / mi11040341.
- [230] C. Mannequin, A. Delamoreanu, L. Latu-Romain, V. Jousseume, H. Grampeix, S. David, C. Rabot, A. Zenasni, C. Vallee y P. Gonon, «Graphene-HfO₂-based resistive RAM memories,» *Microelectronic Engineering*, vol. 161, págs. 82-86, 2016. DOI: 10 . 1016 / j . mee . 2016 . 04 . 009.
- [231] J. Lee, C. Du, K. Sun, E. Kioupakis y W. D. Lu, «Tuning ionic transport in memristive devices by graphene with engineered nanopores,» *ACS nano*, vol. 10, n.º 3, págs. 3571-3579, 2016. DOI: 10 . 1021 / acsnano . 5b07943.
- [232] N. Chen y S. Li, «Synthesis of oxygen-deficient and monodispersed Pr doped CeO₂ nanocubes with enhanced resistive switching properties,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 576, n.º 1, pág. 012035, 2019. DOI: 10 . 1088 / 1757 - 899x / 576 / 1 / 012035.
- [233] M.-C. Kao, H.-Z. Chen, K.-H. Chen, J.-B. Shi, J.-H. Weng y K.-P. Chen, «Resistive switching behavior and optical properties of transparent Pr-doped ZnO based resistive random access memory,» *Thin Solid Films*, vol. 697, pág. 137816, 2020, ISSN: 0040-6090. DOI: 10 . 1016 / j . tsf . 2020 . 137816.
- [234] X. Zhao y D. Vanderbilt, «First-principles study of structural, vibrational, and lattice dielectric properties of hafnium oxide,» *Phys. Rev. B*, vol. 65, pág. 233106, 23 2002. DOI: 10 . 1103 / PhysRevB . 65 . 233106.

- [235] S. K. Hong, J. E. Kim, S. O. Kim, S.-Y. Choi y B. J. Cho, «Flexible Resistive Switching Memory Device Based on Graphene Oxide,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 31, n.º 9, págs. 1005-1007, 2010. DOI: 10.1109/LED.2010.2053695.
- [236] S. Asanuma, H. Akoh, H. Yamada y A. Sawa, «Relationship between resistive switching characteristics and band diagrams of Ti/Pr_{1-x}Ca_xMnO₃ junctions,» *Phys. Rev. B*, vol. 80, pág. 235 113, 23 2009. DOI: 10.1103/PhysRevB.80.235113.
- [237] C.-Y. Lin, S.-Y. Wang, D.-Y. Lee y T.-Y. Tseng, «Electrical Properties and Fatigue Behaviors of ZrO₂ Resistive Switching Thin Films,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, n.º 8, H615, 2008. DOI: 10.1149/1.2946430.
- [238] O. G. Ossorio, S. Dueñas, H. Castán, A. Tamm, K. Kalam, H. Seemen y K. Kukli, «Resistive Switching Properties of Atomic Layer Deposited ZrO₂/HfO₂ Thin Films,» en *2018 Spanish Conference on Electron Devices (CDE)*, 2018, págs. 1-4. DOI: 10.1109/CDE.2018.8596925.
- [239] S. Zhang, S. Long, W. Guan, Q. Liu, Q. Wang y M. Liu, «Resistive switching characteristics of MnO_x-based ReRAM,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, n.º 5, pág. 055 112, 2009. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/055112.
- [240] Ó. Ossorio, G. Vinuesa, H. García, B. Sahelices, S. Dueñas, H. Castán, E. Pérez, M. K. Mahadevaiah y C. Wenger, «Performance Assessment of Amorphous HfO₂-Based RRAM Devices for Neuromorphic Applications,» *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 10, n.º 8, pág. 083 002, 2021. DOI: 10.1149/2162-8777/ac175c.
- [241] Ó. Ossorio, G. Vinuesa, H. García, B. Sahelices, S. Dueñas, H. Castán, M. Ritala, M. Leskela, M. Kemell y K. Kukli, «Analysis of the performance of Nb₂O₅-doped SiO₂-based MIM devices for memory and neural computation applications,» *Solid-State Electronics*, vol. 186, pág. 108 114, 2021, ISSN: 0038-1101. DOI: 10.1016/j.sse.2021.108114.

- [242] A. Lamela, Ó. G. Ossorio, G. Vinuesa y B. Sahelices, «Off-chip prefetching based on Hidden Markov Model for non-volatile memory architectures,» *Plos one*, vol. 16, n.º 9, e0257047, 2021. DOI: 10.1371/journal.pone.0257047.
- [243] C. S. Cruz González, B. Sahelices, J. Jiménez, O. G. Ossorio, H. Castán, M. González, G. Vinuesa, S. Dueñas, F. Campabadal y H. García, «Semiempirical Memdiode Model for Resistive Switching Devices in Dynamic Regimes,» en *2021 13th Spanish Conference on Electron Devices (CDE)*, 2021, págs. 74-77. DOI: 10.1109/CDE52135.2021.9455723.
- [244] S. Dueñas, H. Castán, Ó. G. Ossorio, G. Vinuesa, H. García, K. Kukli y M. Leskelä, «Double Swing Quiescent-Current: An Experimental Detection Method of Ferroelectricity in Very Leaky Dielectric Films,» *ECS Transactions*, vol. 97, n.º 1, págs. 3-6, 2020. DOI: 10.1149/09701.0003ecst.
- [245] G. Vinuesa, P. Marín, Ó. G. Ossorio, B. Sahelices, H. García, H. Castán y S. Dueñas, «Thermoelectrical Characterization of Piezoelectric Diaphragms: Towards a Better Understanding of Ferroelectrics for Future Memory Applications,» *ECS Transactions*, vol. 102, n.º 2, págs. 45-59, 2021. DOI: 10.1149/10202.0045ecst.