



Universidad de Valladolid

Trabajo Fin de Grado

**Estudio de la Influencia de la
Temperatura sobre los Mecanismos de
Conmutación Resistiva en Estructuras
RRAM de óxido de Hafnio**

Autor: Jonathan Boo Alvarez
Tutor: Salvador Dueñas Carazo



AGRADECIMIENTOS

Agradecer al departamento de electricidad y electrónica de la universidad de Valladolid, al grupo de caracterización de materiales y dispositivos electrónicos por acogerme en su grupo y hacerme sentir uno mas en sus reuniones donde he aprendido bastante. Agradecer en especial a mi tutor Salvador Dueñas Carazo por hacerme sentir uno mas de su grupo de investigación y a Hector García García, que me ha guiado durante todo el proceso de toma y tratamiento de datos resolviendo mis dudas.

Índice

1. Fundamento teórico del resistive switching	6
1.1. Introducción al resistive switching	6
1.2. Memorias basadas en semiconductores	7
1.2.1. Limitaciones de las actuales memorias	8
1.2.2. Memorias emergentes	8
1.2.3. Primeras investigaciones	10
1.3. Fundamentos básicos del resistive switching	10
1.3.1. Tipos de resistive switching	11
1.4. Características en el resistive switching	13
1.4.1. Uniformidad	13
1.4.2. Endurance	14
1.4.3. Retención	14
1.4.4. Accesibilidad a multiples estados distinguibles	15
1.4.5. Capacidad de escalado	15
1.5. Electroforming	16
1.5.1. Mecanismos para el electroforming	17
1.6. Materiales en resistive switching	23
1.6.1. Óxidos binarios de metales de transición	23
1.6.2. Óxidos de metales de transición de tipo perovskita	24
1.6.3. Óxidos con gran constante dieléctrica	25
1.7. Mecanismos en resistive switching	25
1.7.1. Interfaz entre electrodo y capa activa	26
1.7.2. Mecanismos de conducción en switching bi-estable	27
1.7.3. Mecanismos en el switching unipolar	28
1.7.4. Mecanismo para el resistive switching bipolar	30
2. Dispositivo experimental	32
3. Tratamiento de datos, resultados y conclusiones	33
3.1. Medida de los ciclos I-V	33
3.2. Medidas de V_{set}	39
3.3. Medida de V_{reset}	42
3.4. Medida de la caída de corriente en V_{reset}	43
3.5. Medida de la resistencia en HRS y LRS	46
3.6. Dispersión en V_{set}	47
3.7. Transición $HRS \rightarrow LRS$	54
3.8. Conclusiones	57
4. Aplicaciones de los memristores	58
4.1. Computación neuromórfica	58
4.1.1. Proyecto MoNETA	59
4.2. Memorias no volátiles	60
4.2.1. Escalabilidad	60
4.2.2. Estabilidad	61

4.2.3. Velocidad	61
5. Paper publicado	65

RESUMEN

Debido a la necesidad de nuevas tecnologías en el ámbito de la computación, el almacenamiento de datos o el desarrollo de inteligencias artificiales, los memristores se han postulado como uno de los dispositivos de mayor relevancia en el futuro, ya que comparten una combinación de características muy útiles para estas aplicaciones, como son la gran similitud que poseen con las sinapsis neuronales y la gran utilidad del mecanismo de funcionamiento que poseen. En primer lugar, haremos una descripción de como funciona el resistive switching, los materiales utilizados y los mecanismos que provocan el switching. En este documento nos centraremos en el estudio de un dispositivo $TiN/Ti/10nm - HfO_2/W$ y la dependencia de sus características con la temperatura durante el resistive switching. En último lugar haremos una breve review sobre las posibles aplicaciones de este tipo de memristores.

ABSTRACT

Owing to the need of new technologies in the field of computing, the storage data or the artificial intelligences development, memristors have been regarded as one of the most relevant devices in the future. Memristors show some useful characteristics for the aforementioned uses. Some of this characteristics are: the similarity with neuronal synapses and the usefulness of the particular mechanism (resistive switching) they show. On first place, we'll make a description of the process of resistive switching, materials used and mechanisms behind resistive switching. Later, we'll focus on the study of dependence of the characteristics in a $TiN/Ti/10nm - HfO_2/W$ cell with temperature on I-V cycles. Finally we'll make a short review about the applications of memristors.

1. Fundamento teórico del resistive switching

1.1. Introducción al resistive switching

Con la gran cantidad de datos que se manejan a día de hoy y su constante crecimiento, el procesamiento de la información de los dispositivos actuales y su capacidad de almacenamiento son sometidos a estándares cada vez más altos. La ley de Moore indica que aproximadamente cada dos años el número de transistores presentes en un procesador se duplica, por ello los ordenadores basados en la tecnología de semiconductor complementario de óxido metálico (CMOS), la cual está basada en transistores de tipo MOS, ha crecido tanto en las últimas décadas.

Los mayores retos a los que se enfrentan los dispositivos basados en esta tecnología es el consumo de energía y la resolución necesaria para la fabricación de dichos dispositivos cuando nos acercamos al límite de los 10nm.

Uno de los candidatos que mejor se ajustan a las necesidades que hemos dictado es el memristor (nombre que se le da a una resistencia variable con memoria). Los memristores fueron propuestos por Chua en 1971 como el cuarto componente elemental de la circuitería [1]. Tras años de investigación en 2008 se produce la primera implementación física de memristores en los laboratorios de HP [2]. De la forma más básica y general podemos decir que el memristor posee una estructura como la de un condensador, de forma que tenemos una capa activa (aislante) que separa dos electrodos.

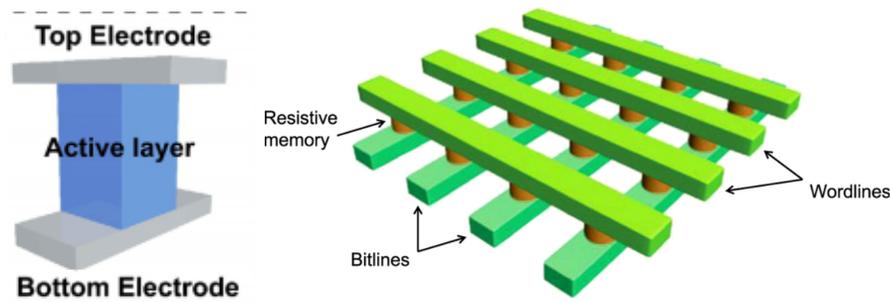


Figura 1: Estructura del memristor y acoplo de memristores en crossbar array

Debido a esta estructura tan simple los memristores pueden ser fácilmente integrados en una estructura en cruz (crossbar array) y ser apilados en una estructura tridimensional [3]. Todo esto, unido a la compatibilidad de fabricación de los memristores con la tecnología de fabricación de los transistores CMOS existente, ha permitido el gran avance de los estudios en memristores. Los memristores más recientes muestran características muy útiles tales como gran diferencia entre los estados ON/OFF, bajo consumo, gran velocidad a la hora de hacer el switching y gran longevidad.

De acuerdo al tiempo de retención del estado LRS, los memristores pueden dividirse en dos tipos: volátiles y no volátiles. Mientras que para los memristores no volátiles los estados HRS y LRS se mantienen tras retirar el voltaje entre los electrodos, para los memristores

volátiles el dispositivo volverá al estado HRS tras la eliminación del voltaje entre los electrodos en poco tiempo.

El cambio en la conductancia de memristor está relacionado con el movimiento de iones en la capa activa, efectos térmicos y efectos electrónicos que pueden ser controlados mediante la amplitud del voltaje aplicado, la anchura del pulso, la temperatura y más factores.

1.2. Memorias basadas en semiconductores

Los dispositivos móviles electrónicos han forzado un gran avance a la hora de lograr memorias de gran densidad/velocidad y bajo consumo. Las memorias basadas en semiconductores se clasifican, basándose en cuantas veces puedes ser reescritas, en memorias de acceso aleatorio (RAM) y memorias de solo lectura (ROM).

En las RAM la información puede ser escrita o leída en una celda (lugar donde se almacena la información) sin limitación de cuantas veces lo hagas, mientras que en las ROM los ciclos de lectura/escritura son limitados. Además, en las memorias RAM la velocidad de lectura y escritura es prácticamente la misma, mientras que en las ROM la escritura es más lenta que la lectura de datos. Las memorias ROM son no-volátiles, lo cual significa que la información almacenada en ellas se mantiene almacenada, aunque no tenga ninguna fuente de alimentación.

Las RAM en cambio pueden ser clasificadas en función de si retienen la información tras eliminar la fuente de alimentación (memorias no volátiles o NVM) o por el contrario la información desaparece al poco tiempo de eliminarla (memorias volátiles). Algunos ejemplos de memorias volátiles son por ejemplo las memorias RAM dinámicas (DRAM) o las memorias RAM estáticas (SRAM). Las SRAM son más rápidas que las DRAM, por ello las SRAM son utilizadas como memorias caché (donde se necesita acceder rápidamente a la información) mientras que las DRAM son utilizadas como memoria principal (ya que en este caso es más importante la capacidad de almacenamiento que la velocidad de este).

Por otro lado, las ROM se clasifican, en función de las veces que se puede reescribir la información, en memorias de un solo uso (OTPROM) y memorias reprogramables (EPROM). En las OTPROM la información escrita no puede ser cambiada por otra, mientras que en las EPROM la información se puede eliminar para volver a escribir sobre ellas.

A pesar de que las memorias DRAM y las memorias FLASH (memorias no volátiles más comunes, como pendrives) constituyen la mayor parte del mercado de memorias basadas en semiconductores, varias alternativas a estas han sido estudiadas en los últimos años para ser futuras memorias de uso universal.

1.2.1. Limitaciones de las actuales memorias

En las memorias FLASH se escribe y se borra información aplicando electricidad, cada celda de la memoria FLASH consiste de un transistor MOSFET. La gran limitación que poseen las memorias FLASH es que tienen un gran funcionamiento trabajando a 5V, pero debido a acuerdos internacionales en la industria de la electrónica el voltaje estándar de trabajo se verá reducido hasta 0,5V. Las memorias FLASH no funcionan correctamente a ese voltaje, la solución vendría por la introducción dentro de las memorias de una reserva de carga, lo cual provocaría un mayor coste y una mayor probabilidad de fallo de las memorias.

Obviando este gran problema la tecnología de las actuales FLASH tiene ciertas desventajas como son su velocidad de escritura/borrado y un limitado número de ciclos (10^5) comparados con los de las DRAM ($3 \cdot 10^{16}$).

Por otro lado, las DRAM están llegando al límite de su miniaturización (conseguir hacer las celdas más pequeñas) habiendo entrado el 2005 en el límite por debajo de los 100nm.

En definitiva, tanto la tecnología actual de las memorias DRAM como de las memorias FLASH está llegando al límite de la miniaturización que reside por debajo de los 21nm. El desarrollo de una nueva tecnología que sea capaz de combinar las mejores características de las actuales memorias con la tecnología CMOS (semiconductor complementario de óxido metálico), y solventar los problemas de las actuales memorias, es el objetivo a día de hoy.

1.2.2. Memorias emergentes

Varios tipos de memorias que han sido considerados memorias emergentes. Las más destacables son las RAM basadas en cambio de fase (PRAM) [4], las RAM magnéticas (MRAM) [5], las RAM ferroeléctricas (FRAM)[6] y las RAM resistivas (RRAM). El dispositivo que nosotros estudiaremos está centrado en este último tipo de memorias.

- *Memorias Ferroeléctricas*

Cuando a un material ferroeléctrico se le aplica un campo eléctrico lo suficientemente fuerte ($E > E_{coercitivo}$) se produce un cambio en la polarización del material mediante un ciclo de histéresis, este ciclo presenta dos estados de polarización distinguibles (polarización saturada en cada una de las dos direcciones en las que se aplique el campo), este es el fundamento en el que se basan las memorias FRAM.

Estas memorias poseen varias ventajas respecto a las FLASH convencionales, como son un bajo consumo, una rápida velocidad de escritura y aguantan un gran número de ciclos. A día de hoy el mayor problema es aumentar la densidad de celdas debido al tamaño de estas (son bastante alargadas), la densidad es bastante baja comparada con las de las DRAM y las memorias FLASH.

El mayor de los problemas a la hora de la integración de las FRAM es lograr tecnologías [7] capaces de: grabar reduciendo el daño el daño por plasma en los capacitores, apilar capas de material ferroeléctrico con una polarización homogénea, encapsular de manera eficiente las celdas en el capacitor o conectar verticalmente las celdas apiladas.

- *Memorias de cambio de fase*

Los materiales con cambio de fase (calcogenuros básicamente), muestran la habilidad de, como su nombre indica, cambiar de fase de forma reversible entre fases amorfas y fases cristalinas mediante el calor generado por efecto Joule.

Este cambio entre fases trae consigo un cambio en la resistencia, generando así dos estados diferenciados, uno para cada fase. Sin embargo, hay problemas a la hora de implementar esta tecnología, tales como la calidad de los materiales utilizados y el consumo.

A día de hoy ya existen memorias que implementan esta tecnología como los DVDs y los CDs, pero estos dispositivos no se basan en la resistencia de las diferentes bases, si no el cambio en la reflectividad. Investigaciones recientes en esta tecnología de cambio de fase han demostrado un buen potencial a la hora de miniaturizar las células en el nivel inferior a los 16nm[8].

- *Memorias magnéticas*

La investigación en este tipo de memorias se ha centrado principalmente en dos tipos de memorias magnéticas.

El primero son las MRAM escritas mediante campo magnético, su mayor problema es que necesitan una gran corriente para generar el campo magnético suficiente para escribir en la celda, lo cual conlleva un gran consumo y dificultades para miniaturizar.

El segundo son las que se basan en spintrónica (cada orientación del spin es un valor binario) y combinan una gran velocidad y escalabilidad, mientras que el único problema que presentan es la disipación de energía [9].

- *Memorias Resistivas*

Esta categoría incluye todo tipo de memorias que se sirven de la diferencia en la resistencia de los distintos estados, estos estados de resistencia se utilizan como números binarios 0 y 1. Atendiendo a esta definición las PRAM y las MRAM podrían englobarse en esta categoría, pero este tipo de memorias utilizan un mecanismo claramente diferenciado y demostrado. Por otro lado, las RRAM utilizan un mecanismo para cambiar su resistencia que no es del todo conocido.

La celda en la que se produce el resistive switching consiste en una capa en la que se produce el cambio de resistencia a la que llamaremos capa conmutadora o capa activa, esta capa está acomodada entre dos electrodos, uno superior y otro inferior. Esta disposición es similar a la de un capacitor (dos laminas conductoras separadas por un dieléctrico).

La celda está caracterizada por tener dos estados accesibles, uno con mayor resistencia, llamado HRS (high resistance state) y otro con menor resistencia LRS (low resistance state). Mediante la aplicación de un voltaje entre los dos electrodos la capa activa cambiará reversiblemente entre ambos estados. Una vez que la célula se encuentra en uno de los estados mantiene ese valor de resistencia durante un largo periodo de tiempo (memorias no volátiles).

Este tipo de resistive switching reversible ha sido observado principalmente en óxidos binarios, los mas investigados son SiO_2 y TiO_2 . En este tipo de memorias es donde se encuentra englobado el dispositivo que vamos a tratar en este documento.

1.2.3. Primeras investigaciones

En el año 2000 se hacen los primeros estudios donde se demuestra que hay un cambio en la resistencia inducido mediante un campo eléctrico en materiales de tipo perovskita (las perovskitas son un tipo de material cerámico en el que se combinan elementos metálicos con no metálicos, usualmente oxígeno) [10]. Antes, en 1997 Asamitsu [11] observó un comportamiento de resistive switching, generado tanto por la acción de campos eléctricos como de campos magnéticos. En el año 2000 se publican los primeros estudios de resistive switching en materiales de este tipo (perovskitas), en los que se demuestra su aplicación en memorias NVM [12]. Este tipo de investigaciones despertaron un gran interés en la aplicación de este tipo de dispositivos en memorias RRAM, el cual se ha mantenido hasta el día de hoy. Este interés ha llevado a la experimentación en este campo con otros tipos de óxidos, entre los que se encuentran los óxidos de metales de transición, en los que se engloba nuestro dispositivo.

Se ha publicado un gran número de papers sobre es fenómeno, investigando una amplia variedad de materiales en los que ocurre este fenómeno, esta diversidad hace que se vuelva más complicado entender los mecanismos que provocan el resistive switching. A raíz de todas estas publicaciones podemos deducir que los fenómenos físicos detrás del resistive switching aún no han sido completamente dilucidados, hasta tal punto que incluso se han observado diferentes comportamientos del switching en dispositivos idénticos.

1.3. Fundamentos básicos del resistive switching

Varios sistemas metal/aislante/metal muestran ciclos I-V de tipo histerético. Si tomamos una corriente alterna, el comportamiento histerético del ciclo I-V está fundamentado en la frecuencia de los pulsos. Si el retraso entre máximos y mínimos en los pulsos de voltaje (suponiendo estos pulsos cuadrados) es mayor que el tiempo que tarda en cargarse o descargarse la celda, el comportamiento histerético desaparece.

Varias celdas metal/aislante/metal muestran este ciclo de histéresis al aplicar un voltaje continuo, mostrando un voltaje umbral característico y varios estados de resistencia intermedios entre los dos principales. Todos los estados accesibles pueden ser volátiles o no volátiles en función del tipo de memristores con los que estemos tratando. El número de estados a los que podremos acceder es como mínimo 2 (HRS y LRS), lo cual ya nos basta para poder aplicar código binario. La celda permanece en el estado LRS o HRS hasta que se alcance el voltaje umbral que produce el cambio de un estado a otro (V_{set} ó V_{reset}).

El estado se mantendrá aunque el voltaje sea eliminado si tratamos con una memoria no volátil, mientras que si se trata de una memoria volátil la información almacenada desaparecerá después de un periodo de tiempo. Además, el switching entre estos dos estados se puede controlar fácilmente mediante los voltajes umbral, haciendo que este tipo de dispositivos sean perfectos para almacenar información que puede ser reescrita.

1.3.1. Tipos de resistive switching

El resistive switching puede ser clasificado en unipolar o bipolar en función de los grados de libertad del voltaje/corriente aplicado (si aplicamos uno medimos el otro). En el switching unipolar solo podemos controlar la amplitud del voltaje/corriente aplicado, mientras que en el switching bipolar podemos controlar tanto la amplitud como la polaridad.

En el switching unipolar podemos representar todo el ciclo en un solo cuadrante, incluyendo el set ($HRS \rightarrow LRS$) y el reset ($LRS \rightarrow HRS$). El paso $HRS \rightarrow LRS$ se logra aumentando el voltaje, una vez que se produce el set tenemos una corriente límite para que el dispositivo no se queme, en la siguiente vuelta del ciclo la celda se mantiene en el estado LRS hasta que una vez alcanzado el reset, cae al estado HRS de nuevo.

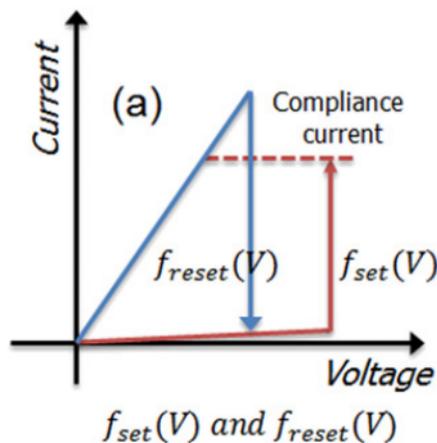


Figura 2: Ciclo I-V en el switching unipolar

Por otro lado, en el switching bipolar necesitamos dos cuadrantes para representar el ciclo. En este caso, partiendo del estado HRS, el voltaje aumenta hasta el set, entonces se produce una transición hacia el estado LRS. En el momento en el que empezamos a disminuir la amplitud del voltaje esta transición se frena pasando la celda al estado LRS, donde la tendremos una resistencia constante menor. Cambiando la polaridad del voltaje y aumentando de nuevo su amplitud se mantendrá en el estado LRS hasta que una vez alcanzado el valor de reset se produce de nuevo el cambio al estado HRS.

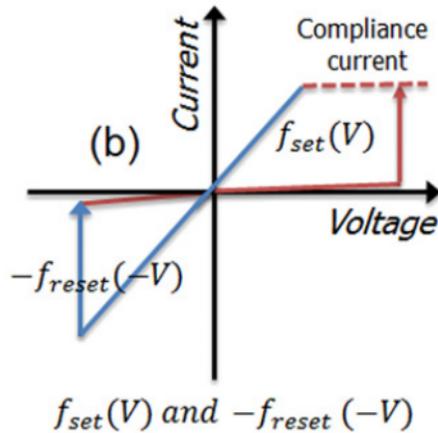


Figura 3: Ciclo I-V en el switching bipolar

Se pueden diferenciar cuatro estados diferentes de la celda: el estado cuando está recién fabricada, el estado una vez hecho el electroforming, el estado HRS y el estado LRS.

Cuando se fabrica la célula es básicamente un capacitor, por lo que su resistencia es muy grande (la mayor de los cuatro estados). Como paso inicial para llegar a la configuración en la que se produce el resistive switching necesitamos realizar el proceso de electroforming, que consiste en la aplicación de el voltaje/corriente necesarios para que se formen los filamentos conductivos que gobiernan el resistive switching. En general el estado durante el electroforming es comparable al estado LRS. Una vez realizado el electroforming el dispositivo no puede volver a su estado inicial de fábrica.

Cuando aplicamos voltaje a la célula deberemos seleccionar una corriente límite para evitar que se produzca una ruptura del dieléctrico, del mismo modo tendremos que tener cuidado a la hora de aplicar corriente, ya que introduciendo este input no podremos hacer el reset. Esto es debido a que si haciendo el reset aumentamos la corriente mas allá de la corriente máxima, para alcanzar ese valor de corriente se tendrá que generar un potencial muy grande, este potencial tan grande puede conllevar una ruptura del dieléctrico.

La relación HRS/LRS varía en función del material de la capa activa y del material del que están formados los electrodos. Cabe destacar que tanto el voltaje como la corriente son buenos inputs a la hora de realizar medidas en switching bipolar.

1.4. Características en el resistive switching

Una de las condiciones necesarias para utilizar estas células RRAM es poder juntar muchas con una gran densidad, pero estas condiciones están limitadas por las características de las células. Por ello se precisará que cumplan una serie de características.

1.4.1. Uniformidad

La fluctuación de los parámetros/características de las memorias RRAM incluye los voltajes de operación y las resistencias en los estados HRS y LRS, las cuales no solo deben ser iguales ciclo a ciclo, si no también dispositivo a dispositivo, ya que una gran variación en las resistencias o los voltajes (V_{set} y V_{reset}) entre dispositivos puede causar errores en la lectura/escritura. Estas variaciones en la uniformidad vienen dadas por la cantidad y la distribución de las vacantes de oxígeno.

En los dispositivos RRAM con conducción de tipo filamental, las vacantes de oxígeno/infusiones de iones de los electrodos delimitan el funcionamiento del resistive switching. Durante el set el comportamiento errático de los filamentos (tamaño, número, localización...) causa una variación en los valores de LRS y V_{set} . Al mismo tiempo el gap formado en el reset (ruptura del filamento) es el responsable de la variación en los valores de HRS y V_{reset} , por lo que las variaciones de LRS/HRS son influenciadas por las vacantes de oxígeno/infusión de electrodos en la región del gap donde se rompe el filamento.

Una de las formas de mejorar la uniformidad es dotar al dispositivo con una capa extra, por ejemplo, con algún óxido de aluminio, de forma que esta capa funciona como una reserva de oxígeno. Incrementar la densidad de vacantes de oxígeno estabiliza la creación de los filamentos conductivos.

Los caminos para formar los filamentos conductores pueden ser definidos en parte introduciendo ciertas impurezas en el aislante, debido a que las vacantes de oxígeno pueden ser fácilmente formadas cerca de los puntos donde está el dopaje donde la energía de activación es menor. Introduciendo los dopantes adecuados podremos regular en parte la concentración y la localización de dichas vacantes.

1.4.2. Endurance

También conocido como durabilidad o aguante. Lo entendemos como el número de ciclos de lectura/escritura que puede realizar la celda antes de romperse.

Los requisitos de durabilidad son variados en función de la aplicación que le vayamos a dar al dispositivo. Mientras que para memorias de almacenamiento DRAM necesitamos una cantidad aproximada de 10^{15} ciclos ininterrumpidos, para aplicaciones en memorias flash será suficiente con 10^3 ciclos.

Una durabilidad insuficiente puede reducir la capacidad de escritura/lectura, ya que los ciclos no dejan de poder realizarse inmediatamente, si no que las características de los ciclos se irán degradando hasta que la celda quede inservible.

De acuerdo a los últimos reportes científicos, la durabilidad del dispositivo se puede ver afectada por parámetros como: las características del pulso de voltaje, la energía de activación, la anchura del dieléctrico, la temperatura que alcanza el filamento y su tamaño y forma.

1.4.3. Retención

Una retención de la información almacenada durante más de 10 años en un estrés térmico de hasta 85°C es lo esperado para una memoria no-volátil. Esta retención puede fallar y se encuentran dos tipos de fallos, uno gradual y otro repentino.

En el fallo gradual podemos estudiar la evolución de la resistencia para extrapolar el punto en el que fallará el dispositivo. Sin embargo, a veces ocurre un incremento/decrecimiento repentino de la resistencia. Para intentar prever este cambio repentino en la resistencia aplicaremos otro método: procederemos variando la temperatura para anotar los valores de voltaje y de tiempo transcurrido en el fallo, con ello dibujaremos una gráfica de Arrhenius (gráfica de $\ln(\frac{1}{t})$ frente a $\frac{1}{T}$) para así obtener la energía de activación y extrapolar la temperatura de operación óptima del sistema para que esta variación repentina de la resistencia sea mucho menos probable.

Generalmente es aceptado que esta pérdida gradual de la información almacenada está relacionada con una difusión de las vacantes de oxígeno. En el LRS la concentración de vacantes en el filamento decrece por difusión a la zona que rodea el filamento consiguiendo así que se degraden las características de la retención de este modo LRS. En el HRS la forma en que se produce esta degradación es mediante una difusión de las mencionadas vacantes a la zona del gap entre el filamento y el electrodo, degradando así las características de retención del modo HRS.

La causa del fallo drástico de retención es distinta a la del caso gradual. En el LRS la resistencia del dispositivo sufre un incremento drástico cuando el camino principal del filamento de conducción se corta. En el HRS el proceso sería el contrario, el filamento se reconstruiría debido a la generación de vacantes de oxígeno en puntos estratégicos mediante activación

térmica o como efecto de un campo eléctrico externo.

Las características de la retención dependen de numerosas variables como el tamaño del filamento, el número de estos, la energía de activación, la anchura del gap, la concentración de vacantes... La mejor forma para prevenir estos fallos es conseguir un filamento lo suficientemente fuerte para que se mantenga estable con más facilidad.

1.4.4. Accesibilidad a multiples estados distinguibles

La capacidad para obtener varios estados distinguibles en el memristor es conocido como almacenamiento multinivel. Esto permite almacenar varios bits en una sola célula. Cuantos más estados tengamos mejor, ya que esto permite aumentar la densidad de almacenamiento (la cantidad de datos que podemos almacenar ocupa menos volumen físico) y el poder de computación sin incrementar el coste (menos células).

De acuerdo a la teoría filamentaria, la resistencia del estado LRS es dependiente del tamaño del filamento conductor (cuanto mayor sea el filamento más corriente lo atraviesa y menor es la resistencia), mientras que la resistencia del estado HRS depende del tamaño del gap entre el filamento y el electrodo. La fluctuación que hay en estos estados intermedios debido a la naturaleza estocástica de la formación/ruptura del filamento es el mayor impedimento a la hora de lograr mayor capacidad de almacenamiento multinivel.

Si la corriente correspondiente a un voltaje en el estado LRS (valor escrito) tiene una fluctuación considerable en sus valores, impedirá que otros estados se sitúen cerca de este último, ya que podrían ser confundidos con facilidad. De este modo el espaciado (en la gráfica I-V) que deberemos dejar entre estados deberá ser mayor para que no se solapen y se puedan confundir sus valores, esto hace que el número de estados válidos dentro del ciclo sea menor, disminuyendo así la capacidad de computación o de almacenamiento.

1.4.5. Capacidad de escalado

Con esto nos referiremos a lo pequeños que podemos hacer nuestros memristores sin afectar a su funcionamiento. Teóricamente se ha estudiado el límite de este escalado en las memorias RRAM basándose en cálculos atómicos para conocer el número mínimo de átomos que debemos modificar para crear y para romper el filamento.

1.5. Electroforming

Para poder reproducir el resistive switching, la celda tiene que sufrir un cambio respecto a su estado. Este cambio se introduce mediante el electroforming, este proceso es el que gobierna el posterior comportamiento durante los ciclos.

En un sentido tradicional el electroforming se refiere a un proceso electroquímico de formación de estructuras metálicas. Este proceso se basa en reacciones redox.

En resistive switching necesitamos hacer un tratamiento previo para poder activar los ciclos de este proceso, este tratamiento previo es lo que conocemos como electroforming. Este proceso es el que crea los filamentos conductivos dentro del material aislante. El electroforming en los materiales destinados a resistive switching difiere del electroforming tradicional en que es un proceso reversible, en el sentido de que los filamentos de carácter “metálico” formados pueden romperse y recomponerse varias veces.

Para realizar el electroforming en una celda debemos aplicar un gran campo eléctrico. Esto puede hacerse aplicando un gran voltaje en la celda, el estrés eléctrico al que se somete hace que se formen los filamentos conductivos disminuyendo la resistencia drásticamente. El voltaje a partir del cual se empiezan a formar los filamentos (voltaje de electroforming) es relativamente alto, lo que hace que si seguimos aumentando el voltaje la disipación de calor no sea la suficiente, se acumule demasiado calor y se produzca una ruptura total de dieléctrico. Como hemos indicado antes, para que esto no ocurra imponemos una corriente máxima limitando así el calentamiento de la celda. La ruptura del dieléctrico que se produce no es igual al proceso de electroforming, ya que como indicamos antes, este último es un proceso reversible y la ruptura del dieléctrico reduce la resistencia de la celda de forma irreversible (se mantiene indefinidamente en el estado LRS).

La formación de filamentos conductivos mediante el electroforming fue sugerida en primer lugar por Dearnaley en 1967 [13]. Imperfecciones en la formación de la celda o inhomogeneidades en el aislante pueden llevar a un campo eléctrico no homogéneo dentro de la celda al hacer el electroforming. Esto puede hacer que los filamentos se generen de forma diferente a como lo harían en un caso ideal [14].

Esta formación de los filamentos sigue un proceso en el que el primer filamento que se complete será el que deje pasar toda la corriente, es decir, el primer filamento formado será el filamento responsable del resistive switching [15]. Se ha observado que la resistencia de la celda, una vez hecho el electroforming, no crece con el tamaño de esta, esto quiere decir que la parte importante del filamento en el proceso de switching es por donde se rompe, sin importar la longitud del mismo.

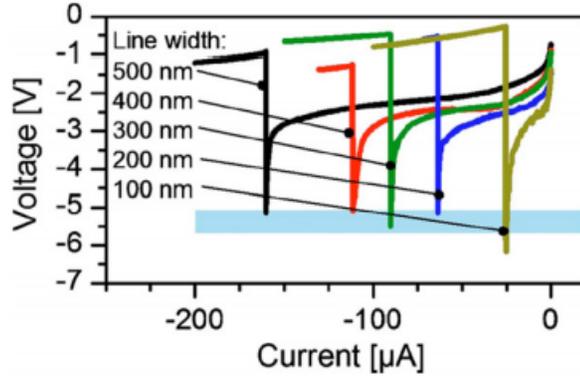


Figura 4: Evolución de la resistencia de una celda $Pt/Ti/TiO_2/Pt$ con tamaños 100x100, 200x200, 300x300, 400x400 y 500x500

En la figura observamos como independientemente del tamaño de la celda, la resistencia no varía durante el electroforming en una celda TiO_2 . Podemos ver también que la corriente necesaria para llevar a cabo el electroforming crece con el tamaño de la celda, lo cual puede ser debido a que hay un mayor número de filamentos intentando formarse.

En los óxidos binarios, que es el caso que nos concierne, el proceso de electroforming es debido a que los metales de transición pueden variar sus estados de valencia, rompiendo enlaces con el oxígeno. Esto genera vacantes cargadas (al perder el oxígeno se forma un ion) que modifica la concentración de portadores de carga en el material (actúa como un dopaje).

Basándonos en la mayoría de experimentos realizados, podemos conocer varios de los fenómenos que se llevan al cabo durante el electroforming. En el ánodo se genera un proceso de electrolisis (generación de vacantes) fomentando una migración de iones. Esto conlleva a la formación de los filamentos produciendo un cambio de estado que varía la resistencia. Por último, cabe destacar que, como hemos dicho previamente, un factor muy importante en el proceso de electroforming, y en los propios ciclos de resistive switching, es el calor generado mediante efecto Joule.

1.5.1. Mecanismos para el electroforming

Una visión con más precisión de todos estos mecanismos se puede ver en el paper de Dearnaley [16].

Partiremos del primer modelo de Hickmott, el cual estudió el electroforming desde un enfoque electrónico [17]. En este modelo la ionización de las impurezas presentes durante el proceso de electroforming hace que se forme un nuevo nivel de energía accesible, de tal modo que los electrones presentes en el cátodo pueden introducirse en la capa intermedia a través de estos niveles de energía.

Más tarde, Simmons y Verderber [18] varían el origen de esta nueva banda de energía debida a las impurezas. En este paper se asume que se produce una inyección de iones metálicos desde el ánodo hacia la capa intermedia. No se explica a ciencia cierta cuál es el mecanismo mediante el que se produce esta inyección de iones, se da a entender que dicha inyección se produce mediante fuerzas electrostáticas debidas a la diferencia de potencial entre los electrodos.

Barriac [19] más tarde afirma que la inyección de los iones metálicos desde el ánodo hacia la capa intermedia se produce debido a una fusión entre el ánodo con la capa activa provocado por la gran cantidad de calor que se disipa durante el proceso de electroforming. La corriente eléctrica en este modelo de Barriac tiene una contribución de corriente iónica (inyección anódica) y una contribución de corriente electrónica (mediante efecto túnel a través de la barrera de potencial del aislante).

Por otro lado, tenemos un enfoque distinto como el de Greene [20], el cual propone un modelo en el que contribuyen varios procesos. Se producirá una oxidación de los aniones en el ánodo ($N^- \rightarrow N + e^-$) mientras que se producirá una reducción de los cationes en el cátodo ($M^+ + e^- \rightarrow M$), gracias a estos procesos se producen reacciones electroquímicas (MN) en la capa aislante. Todo esto genera una inyección de “vacantes de aniones” desde el cátodo. En este modelo el mecanismo de conducción será debido a que los electrones saltarán de vacante en vacante, saliendo de los pozos de potencial gracias al campo eléctrico generado durante el electroforming.

Dearnaley en [21] hace hincapié en que el proceso de electroforming conlleva a la formación de filamentos conductivos. Dearnaley apunta que los filamentos comienzan a crecer desde la interfase ánodo/aislante. El mecanismo de conducción predominante será debido al salto de electrones a través de la cadena de impurezas.

Estos mecanismos ponen de manifiesto que las celdas en las que se produce el switching actúan como sistemas en los que se intercambia oxígeno con el ambiente, ya que la incorporación de oxígeno en la capa intermedia es lo que provoca la reacción en el cátodo: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$. Tanto en el modelo de Dearnaley como el de Greene se consideran también reacciones de oxidación en la interfase ánodo/aislante que entorpecen el proceso de electroforming [20].

Chudnovskii en [23] deduce que durante el electroforming en óxidos binarios de metales de transición se produce un cambio de fase, desde estados de oxidación más altos (mayor resistencia) a estados de oxidación más bajos (menos resistivos). Estos cálculos se basan en la energía libre de formación de los óxidos binarios, donde las energías calculadas indicaban que eran procesos espontáneos y el calor generado durante el electroforming aceleraba estas reacciones espontáneas.

• *Reacciones anódicas y migración de defectos iónicos*

Como hemos indicado antes, ya se había observado el intercambio de oxígeno entre los óxidos que forman la capa aislante y la atmósfera. La evolución de este proceso se debe mayormente a la reacción que se produce en el ánodo: $2O^{2-} \rightarrow 4e^- + O_2$, la cual implica que el número de aniones en la capa intermedia no se conserva, por lo que el proceso de electroforming se verá afectado por este intercambio de oxígeno (y por lo tanto se verá afectado por la presión de la atmósfera).

En el estudio de una celda $Pt/TiO_2/Pt$ [24] se comprobó que este intercambio de oxígeno se producía en el ánodo mediante la comprobación de cambios morfológicos durante el electroforming según la polaridad de este. Cuando el electrodo superior era utilizado como ánodo se observó una emisión de oxígeno a través de este electrodo.

Cuando era el electrodo inferior el usado como ánodo la emisión de oxígeno se producía bajo la célula como podemos observar en la siguiente figura.

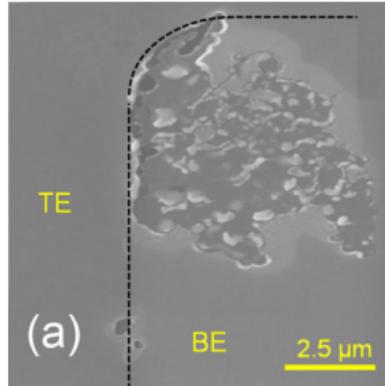


Figura 5: Emisión de oxígeno en electroforming con voltaje positivo en una celda $Pt/10nm - TiO_2/Pt$

Del mismo modo se hallaron más vacantes de oxígeno en las cercanías del ánodo que en las del cátodo, por lo que el ánodo se presenta como una fuente de vacantes de oxígeno producidas por la reacción $2O^{2-} \rightarrow 4e^- + O_2$.

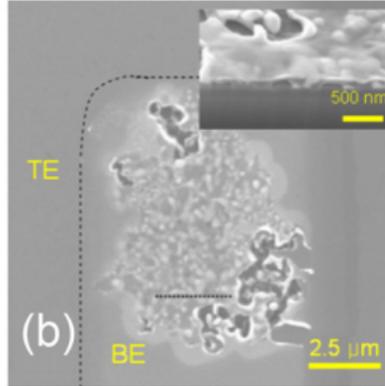


Figura 6: Emisión de oxígeno en electroforming con voltaje negativo en una celda $Pt/10nm - TiO_2/Pt$

En el caso de los óxidos de metales de transición podemos discernir dos casos distintos.

Por un lado, tenemos los óxidos hipo-estequiométricos, los cuales resultan de la formación de vacantes de oxígeno o de cationes intersticiales. Marucco en [25] demuestra que en el TiO_2 las vacantes de oxígeno (junto con intersticiales de Ti en menor medida) son causantes del proceso de electroforming.

Por otro lado, tenemos los óxidos hiper-estequiométricos, los cuales provienen de la formación de intersticiales de oxígeno o de vacantes catiónicas (justo al contrario que los hipo-estequiométricos). Algunos óxidos de este tipo como el NiO [26] han puesto de manifiesto que los defectos en este tipo de óxidos provienen de reacciones de oxidación, estos defectos sirven como aceptores.

Con lo visto hasta ahora, el ánodo de la celda sirve como fuente de defectos. En los óxidos hipo-estequiométricos las vacantes de oxígeno generadas por el ánodo migran hacia el cátodo (debido al voltaje del electroforming) depositándose en las cercanías de este, de modo que habrá un crecimiento de una fase oxígeno-deficiente desde el cátodo hacia el ánodo.

Mientras, en los óxidos hiper-estequiométricos el ánodo generará vacantes catiónicas (del metal que esté formado el óxido), que migrarán hacia el ánodo durante el electroforming. Las vacantes catiónicas se depositarán en las cercanías del ánodo, haciendo que crezca una fase de exceso de cationes desde el cátodo hacia el ánodo. Cuando esta fase toque el ánodo es cuando se habrá alcanzado el estado de electroforming.

Podemos concluir que, en los óxidos de metales de transición, durante el electroforming se forman filamentos conductivos que podemos entender como fases que crecen desde el cátodo hacia el ánodo.

• *Cambio en la resistencia*

Veamos ahora de que forma se produce el cambio de resistencia (cambio de estado) du-

rante el proceso de electroforming. Este cambio será distinto en función del tipo de material con el que estemos tratando.

En el TiO_2 (recordemos que es hipo-estequiometrico) la fase oxígeno-deficiente que crece desde el cátodo contiene un gran número de iones $Ti^{(4-n)+}$ (provenientes de la reducción $Ti^{4+} + ne^- \rightarrow Ti^{(4-n)+}$) haciendo que la conductividad de esta fase sea mucho mayor. Podemos estimar el avance de esta fase como el avance como el avance de un “cátodo virtual”. El avance de este cátodo virtual conlleva una disminución de anchura de la fase resistiva del TiO_2 , lo que implica una disminución en la resistencia de la celda.

Para el NiO (hiper-estequiométrico) tenemos una fase de exceso de cationes metálicos creciendo desde el cátodo hacia el ánodo, que al igual que antes actuará como cátodo virtual, haciendo que la fase resistiva decrezca y disminuyendo así la resistencia total de la celda.

Podemos entonces deducir que la disminución de la resistencia durante el electroforming proviene del avance de una fase menos resistiva, que hemos denominado cátodo virtual. Cuando el cátodo virtual alcanza el ánodo la resistencia de la célula pasa abruptamente a ser la de la fase poco resistiva, alcanzando así el estado de electroforming.

Esto que hemos explicado es el análogo a la formación de los filamentos conductivos.

• *Transición de fase*

Tras la explicación teórica mediante la separación de fases del electroforming, Kwon observó los filamentos conductivos en el TiO_2 con un microscopio TEM en 2010 [27]. Estos filamentos estaban compuestos de una fase de Magnéli (fases que poseen elevada conductividad y elevada resistencia a la corrosión) del TiO_2 (esta fase era Ti_4O_7). Mas tarde Strachan encontró esta misma transición de fase, de TiO_2 a Ti_4O_7 , mediante un microscopio de escaner de rayos X [28].

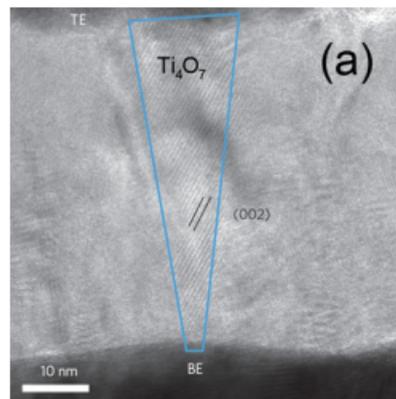


Figura 7: Filamento cónico de la fase de Magnéli Ti_4O_7 en una matriz TiO_2

Yajima dio a conocer la transición de fase en celdas Pt/CuO/Pt [29] donde se vio la consecución del estado de electroforming mediante la formación de un filamento oxígeno-deficiente conectando ambos electrodos. Se demostró también que este filamento consistía a su vez de dos fases diferentes, CuO y Cu_2O .

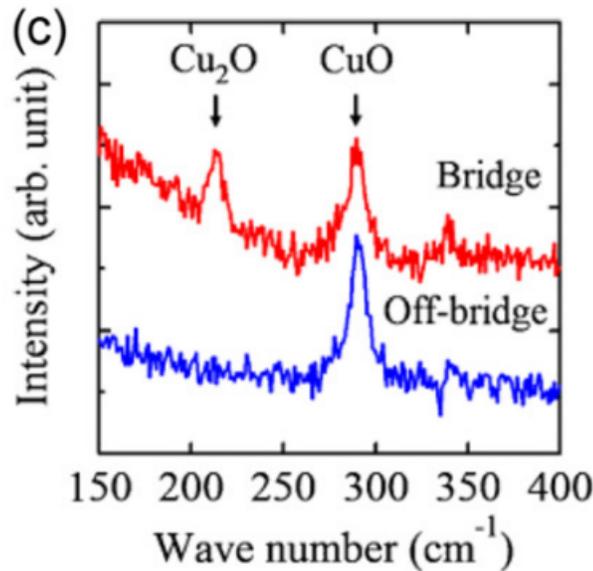


Figura 8: Espectro Raman de los filamentos conductivos donde se observan las fases CuO Y Cu_2O

Para la transición de fase en los óxidos de metales de transición se necesita cierta cantidad de energía. Esta energía procede del calor generado mediante efecto Joule mayoritariamente. El electroforming conlleva cambios morfológicos en la estructura de la celda como hemos visto anteriormente, de forma que estos cambios implican un calentamiento de la celda, si el calor generado es el suficiente puede incluso llegarse a fundir el electrodo dependiendo del material del que esté hecho.

•***Electroforming en switching unipolar/bipolar***

Para ambos tipos de switching, tanto unipolar como bipolar, el procedimiento para hacer el electroforming es el mismo, sin embargo si en una celda conviven ambos tipos de switching podemos llegar a activar selectivamente uno de los dos mediante el proceso de electroforming.

Jeong [30] considera que, en una celda $Pt/TiO_2/Pt$, la corriente límite programada en el electroforming es el factor que determina el tipo de switching. Una baja corriente límite activa de forma más predominante el switching bipolar que el unipolar ($< 0,1mA$), mientras que una corriente límite mayor ($> 1mA$) conlleva que el switching unipolar predomine sobre el

bipolar. Estas observaciones sugieren que una alta corriente límite durante el electroforming, la cual genera mayor disipación de energía, conlleva a activar con mayor fuerza el switching unipolar.

El electroforming en el switching bipolar se cree debido a la introducción de fases asimétricas durante el proceso, esto en general es posible debido a diferentes electrodos, es decir, el electrodo superior y el inferior serán de distintos materiales. De esta forma, durante el proceso se tomará uno de los dos electrodos como base para el crecimiento del cátodo virtual en función de la polaridad del input introducido.

1.6. Materiales en resistive switching

La mayoría de los materiales implicados en el proceso de switching muestran un comportamiento relacionado con una conducción debida a filamentos conductivos (comportamiento filamentario). Veamos entonces los diferentes materiales utilizados en células destinadas a resistive switching.

1.6.1. Óxidos binarios de metales de transición

Veremos los comportamientos de switching que se han observado en varios de estos óxidos. Algunos ejemplos son TiO_2 , NiO , Nb_2O_5 ... Varios de estos óxidos como FeO , TiO , MnO o NiO han sido clasificados como aislantes Mott (materiales que deberían conducir la electricidad según la teoría de bandas, pero que en la práctica son aislantes), este tipo de aislantes sufren transiciones de un comportamiento aislante a comportamiento metálico. Sin embargo, esta transición se atribuye a la correlación electrón-electrón, lo cual choca con los cambios de fase relacionados con los defectos que hemos visto anteriormente.

El primero de los metales de transición es el titanio, el cual ha sido ampliamente investigado como hemos visto en todas las referencias hasta ahora. En 2007 Jeong [30] encuentra un comportamiento de switching bipolar en celdas $Pt/TiO_2/Pt$, y más tarde observa la coexistencia de switching bipolar y unipolar en estas mismas celdas. Con el descubrimiento del memristor se ha despertado un gran interés en la aplicación de memristores de TiO_2 a memorias RRAM así como su aplicación en sistemas neuromórficos debido a su capacidad de replicar las sinapsis neuronales.

En óxidos de vanadio se observan características similares a las de los óxidos de titanio. A pesar de esta similitud los óxidos de vanadio muestran una característica específica propia como es el resistive switching monoestable [31], en el cual a partir de un cierto voltaje (V_{set}) se alcanza el estado LRS y mientras el voltaje sea mayor a cierto valor (V_{reset}) se mantendrá en dicho estado, si disminuye por debajo de ese valor se produce un regreso al estado HRS, por lo tanto se produce una pérdida de información cuando se apaga (siempre vuelve al estado HRS cuando se elimina la alimentación).

El primer ciclo de este switching muestra un mayor valor de V_{set} que el resto de ciclos que lo siguen, este primer ciclo se conoce como “voltaje de entrenamiento”. Este primer ciclo es necesario para iniciar el consecuente proceso de switching, actúa como voltaje de electroforming. Este switching monoestable involucra la formación de filamentos conductivos que conectan ambos electrodos, estos filamentos desaparecen cuando el voltaje cae por debajo de V_{reset} .

En óxidos de cromo como el Cr_2O_3 se ha investigado poco el proceso de resistive switching. Chen logró replicar switching bipolar en una celda de este tipo [32] con electrodos de Pt y TiN. Sin embargo en una lámina de Cr_2O_3 entre dos electrodos de Pt no logró reproducir ciclos de resistive switching.

En óxidos como el MnO_x y el FeO_x se ha logrado ver switching unipolar [33,34].

Por otro lado, cuando una celda Pt/CoO/Pt es recocida en oxígeno se producen “fugas” que no permiten electroforming ni resistive switching [35].

Otro de los óxidos que ha sido ampliamente estudiado es el NiO, el cual fue clasificado como aislante Mott, que inicialmente mostró el mecanismo de switching unipolar. En este caso estaba involucrada la formación/ruptura de filamentos conductivos, estos filamentos se estima que están compuestos de una fase Ni separada del NiO de la matriz.

En óxidos de cobre se observó que el calor generado por efecto Joule induce un desplazamiento de los iones de oxígeno a lo largo de los filamentos conductivos como mecanismo de switching.

Estos son algunos de los óxidos más estudiados en los últimos años. En el caso del HfO_2 , que es el que nosotros estamos estudiando, se ha descubierto que los óxidos de metales de transición pertenecientes al periodo 6 han demostrado un excelente comportamiento en resistive switching bipolar como se ha visto en celdas TaO_x [36] o WO_3 [37].

1.6.2. Óxidos de metales de transición de tipo perovskita

Este tipo de materiales presentan varios comportamientos como el ferroeléctrico, el magnetorresistivo, el multiferroico. . . donde se incluye el resistive switching.

Se han estudiado varios dispositivos de esta naturaleza, como el $SrZrO_3$ dopado con cromo [12], el $SrTiO_3$ [38] o el $(Ba, Sr)TiO_3$ [39], donde todos ellos exhiben el comportamiento de resistive switching.

En el caso de materiales de comportamiento ferroeléctrico, el resistive switching se debe a la probabilidad de que se produzca efecto túnel, la cual varía durante el switching, esto es más ampliamente explicado en [40].

En el año 2000, en materiales magnetorresistivos, se encuentra que el switching es producido mediante un cambio en la resistencia generado por el campo eléctrico [16], encontrando también que el campo magnético es innecesario. Nian en [41] observó que este cambio de resistencia generado por el campo eléctrico es debido a la migración de vacantes de oxígeno y su posterior redistribución.

1.6.3. Óxidos con gran constante dieléctrica

Estos materiales poseen un gran gap en teoría de bandas (muy aislantes). Los materiales de este tipo más estudiados son el Al_2O_3 y el Gd_2O_3 .

Los mecanismos para el resistive switching en el Al_2O_3 incluyen el cambio de fase debido al efecto Joule, el atrapamiento y liberación de portadores electrónicos, y la formación y ruptura de filamentos conductivos como podemos ver en [42].

Por otro lado en el Gd_2O_3 [43] se ha logrado medir switching unipolar, estas celdas logran funcionar de forma correcta incluso sin electroforming. Este material bajo una gran presión de oxígeno se convierte en altamente aislante de forma que sí que se requeriría electroforming.

Por último debemos hacer mención de otros materiales de interés como son los calcogenuros o los materiales basados en el carbono.

1.7. Mecanismos en resistive switching

En el ámbito del resistive switching hay un consenso general en que los filamentos conductivos son los que juegan el papel fundamental en el resistive switching. Por supuesto sigue habiendo excepciones donde el mecanismo de switching es no filamentario. Este mecanismo no filamentario es conocido como de tipo interfaz [44], este mecanismo no precisa de electroforming y tanto el proceso de set como de reset son graduales a diferencia del mecanismo filamental donde eran más abruptos.

La conducción filamentaria no deriva necesariamente en una resistencia no escalable, ya que esta propiedad es debida a la distribución uniforme de los filamentos conductivos. Si esta distribución es uniforme, la escalabilidad de la resistencia dependerá de la superficie de la celda, sin embargo, la conducción depende de las características de cada filamento. Cuando la resistencia no depende del tamaño de la celda, se deduce que solo unos pocos filamentos, cuyo número no es proporcional al tamaño, son los causantes de la conducción. Toda esta hipótesis concuerda con la idea de que el crecimiento de los filamentos se produce de la forma en que el primero en formarse es el que lleva todo el peso de la conducción. Discutiremos también algunas teorías basadas en la interfaz entre el electrodo y la capa aislante.

1.7.1. Interfaz entre electrodo y capa activa

Varios de los materiales de los que hemos hablado en el apartado anterior, incluyendo los óxidos de metales de transición (que es el caso que nos concierne), son electrolitos sólidos, en los cuales tanto los portadores electrónicos como los iones/defectos móviles contribuyen al transporte de corriente.

En los óxidos hipo-estequiométricos tanto electrones como vacantes de oxígeno/cationes intersticiales sirven como portadores de carga, mientras que en los hiper-estequiométricos los huecos y las vacantes catiónicas/oxígenos intersticiales son los que actúan como portadores de carga.

Se conoce [45] que el comportamiento I-V de una celda metal/electrolito sólido/metal viene dado predominantemente por el material del que se componga el electrodo. Esto pone de manifiesto la importancia de la interfaz ánodo/electrolito o cátodo/electrolito a la hora de la inyección de portadores electrónicos. La barrera de Schottky debida a la interfaz metal/electrolito juega un papel importante en el transporte electrónico. La altura de dicha barrera debe ser proporcional a la función de trabajo del metal (mínima energía que necesita el electrón para escapar de la superficie del metal), sin embargo, en realidad debe haber otra capa entre el metal y la capa activa (aislante) equivalente a un capacitor muy fino. La aplicación de voltaje a la celda lleva a una desviación de la altura de la barrera con respecto a su valor ideal.

Yang identificó la función de esta fina capa a la hora de producirse el paso de corriente a través de esta interfaz en una celda de TiO_2 [46]. La barrera de potencial en la interfaz de este dispositivo se ve afectada por la energía libre de formación del óxido del metal del electrodo, lo cual sugiere que el metal del electrodo funciona como agente reductor sobre el TiO_2 .

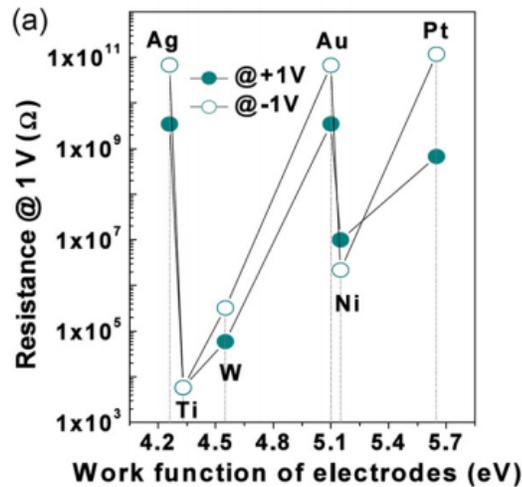


Figura 9: función de trabajo del electrodo superior en función de su composición

Una menor energía libre de oxidación del metal conlleva una menor energía libre en la transferencia de iones oxígeno entre el óxido del metal y el TiO_2 . Esta reducción del TiO_2 genera vacantes de oxígeno en las cercanías de la interfaz, lo cual resulta en una disminución de la resistencia de la interfaz haciendo así que disminuya también la resistencia total del dispositivo.

Cuando la interfaz metal/electrolito se forma, se produce una transferencia de electrones entre ambos debido a la diferencia en el potencial electroquímico. La transferencia de electrones genera una carga espacial, haciendo así que se genere una capa dipolar equivalente a un capacitor.

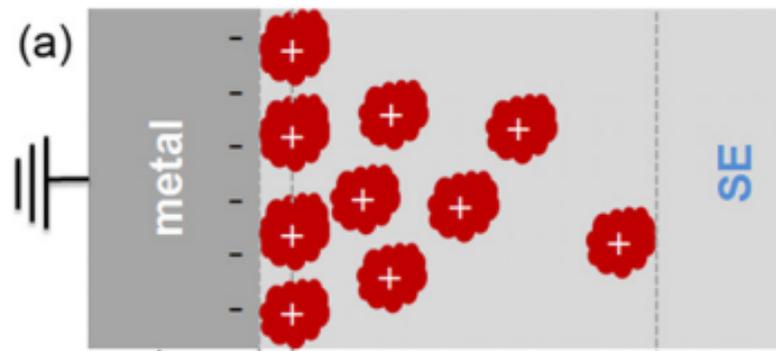


Figura 10: Esquema de la interfaz metal/electrolito (electrodo/capa activa)

Debido a la alta concentración de electrones en el metal, la anchura efectiva de apantallamiento del campo eléctrico en esta zona es estrecha. En el electrolito (capa activa) por otro lado, el campo eléctrico es apantallado por algunos portadores electrónicos y sobre todo por los iones/defectos, el número de portadores de carga en esta zona es menor que en el metal, por lo que la longitud efectiva de apantallamiento del campo eléctrico deberá ser mayor para compensar. De esta forma la anchura de la interfaz ocupa más espacio en el lado de la capa activa que en el lado del electrodo.

Una mayor concentración de defectos/iones cerca de la interfaz lleva a un mayor cambio en el voltaje, por lo que la altura de la barrera de Schottky disminuirá, evidenciando así la relación entre la altura de la barrera y la concentración de vacantes/defectos [47].

1.7.2. Mecanismos de conducción en switching bi-estable

El switching bi-estable es aquel en el que se almacena la información incluso después de la eliminación de la fuente de alimentación.

El flujo de corriente a través de un dispositivo metal/aislante/metal puede ser dividido en corrientes de inyección, acumulación y eyección. Según la teoría de la interfaz enunciada en el apartado anterior podemos entender el dispositivo como 3 resistores en serie [48]: la interfaz entre un electrodo y la capa activa, la propia capa activa y por último, la interfaz entre la capa activa y el otro electrodo. Estos resistores son los equivalentes a las 3 corrientes anteriormente mencionadas, por supuesto, dependiendo de la polaridad del voltaje aplicado las resistencias equivalentes a ambas interfaces pueden intercambiar su rol. Estas 3 resistencias son independientes entre sí, esto es debido a la pequeña anchura de apantallamiento del campo eléctrico, que no permite una distribución eficiente de los portadores inyectados en la base del filamento conductivo.

La resistencia del filamento conductivo será la suma de las 3 resistencias en serie, esta resistencia será menor que la del resto del volumen de la celda, ya que en principio es el único punto por el que circula corriente. Si el área de la sección del cilindro es lo suficiente pequeña para hacer que la resistencia sea comparable a la del resto del dispositivo provocará que la corriente a través del filamento no sea la predominante en el sistema, provocando que la corriente sea no filamental. Münstermann [49] identificó la coexistencia de corriente filamentaria y no filamentaria en un sistema $SrTiO_3$ dopado con Fe.

En el caso del TiO_2 se ha observado que el estado LRS del switching unipolar muestra un comportamiento metálico, mientras que el HRS del unipolar y los dos estados en el bipolar muestran un comportamiento activado térmicamente [50], lo cual implica que para estos 3 últimos estados la conducción a través de los filamentos se produce mediante la superación de una barrera de potencial donde son necesarias ciertas energías (energías de activación) para que esto pase.

Kim [51] observó en el switching unipolar de un dispositivo $Pt/TiO_2/Pt$ que la interfaz con el ánodo era la que jugaba un papel fundamental en el proceso de switching, a su vez Jeong [52] observó en el switching bipolar del mismo dispositivo que la interfaz que jugaba un papel importante en el switching podía ser tanto la del ánodo como la del cátodo, por lo que podemos concluir que ambas interfaces pueden contribuir a este proceso.

1.7.3. Mecanismos en el switching unipolar

Desde los años 60 se han dado a conocer varios mecanismos en el resistive switching. Estos modelos son universales y no son tan específicos del material. Los modelos que discutiremos a continuación son solo válidos para el switching unipolar.

Hickmott [17] y Simmons [18] han tratado de explicar el cambio en el reset en función de la interacción entre los portadores de carga y las impurezas fijas en la capa activa, dando lugar a estados localizados en la banda de energía dentro del gap. En estos estudios se considera que el resistive switching es manejado mediante el cambio de configuración electrónica. Hickmott reportó que la disminución de la conductancia en el reset es el resultado de la disminución de impurezas cargadas. Por otro lado, Simmons comparó el potencial electroquímico de los electrones del cátodo con el máximo de la banda de impurezas tratando de relacionar el cambio en la conducción con esta diferencia.

El cambio de fase entre aislante y metal en los aislantes Mott debido a la aplicación de un campo eléctrico es otro de los mecanismos de switching posibles. Se ha observado que no se produce ningún cambio en la estructura de los aislantes Mott durante el proceso de switching.

Cuando el switching es puramente electrónico, los estados electrónicos generados debido a la aplicación del voltaje/corriente externo se relajan rápidamente a su estado inicial tras la eliminación de voltaje, por lo que la información desaparece. Esta relajación viene gobernada por una constante de tiempo de relajación, de forma que el tiempo que el dispositivo pueda almacenar la información que ha sido escrita en él dependerá de esta constante. En estos mecanismos puramente electrónicos el switching es el proceso contrario al almacenamiento de la información, por ello en el modelo de Hickmott el reset y la retención del estado LRS están relacionados con el atrapamiento y liberación de los electrones presentes en la capa activa. En general si la constante de relajación en el atrapamiento es grande, también lo será en la liberación.

Todo esto nos lleva a lograr un switching monoestable, el cual ya hemos explicado anteriormente.

Una conducción filamentaria en el switching fue sugerida por Dearnaley [13], en este modelo, el reset es el resultado de la ruptura del filamento debido al efecto Joule, mientras que en el set el filamento vuelve a formarse.

En óxidos de metales de transición el switching es atribuido a un cambio de valencia en los iones metálicos inducido por la temperatura. En este modelo un cambio en el estado de oxidación tiene lugar durante el electroforming, la reducción no puede ser espontánea por lo que otros factores deben estar involucrados. Yang [45] comparó la energía libre de oxidación de menores estados de oxidación del Ti en el TiO_2 , observando así que la transición de TiO_2 hacia menores estados de oxidación puede ser espontánea en función del metal del que estén compuestos los electrodos.

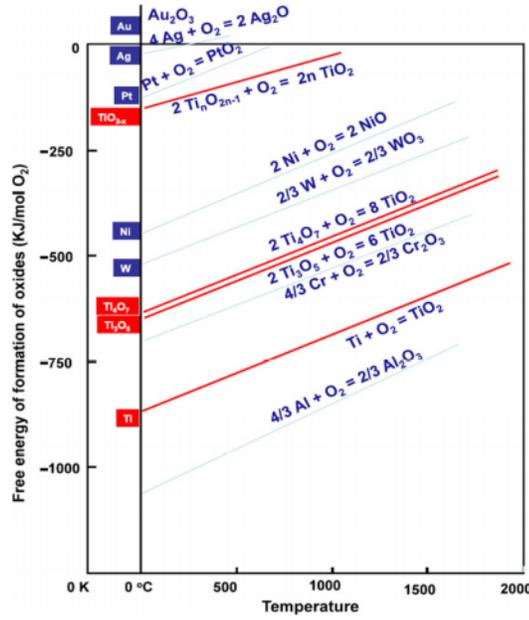


Figura 11: Energías de oxidación de diferentes metales de capa activa

Recordemos que un mayor estado de oxidación implica una mayor cantidad de energía positiva parcial en el elemento en cuestión.

El proceso de reset en el switching unipolar sigue siendo un proceso bastante desconocido. Este proceso de reset es atribuido a la disolución del filamento debido al efecto Joule. Considerando los procesos redox y la difusión térmica de metales en el filamento Bocquet [53] encontró una ecuación que es capaz de predecir el comportamiento del set y el reset en función de las condiciones iniciales.

$$\sigma_{CF}(x) \cdot \xi(x)^2 = -K_{th,CF} \frac{\delta^2 T_{CF}(x)}{\delta x^2} + h \frac{T_{CF}(x) - T_{Ox}}{t_{Ox}} \quad (1)$$

Donde σ_{CF} es la conductancia del filamento, $T_{CF}(x)$ es la temperatura del filamento, T_{Ox} es la temperatura del óxido, $K_{th,CF}$ es la conductividad térmica del filamento t_{Ox} la anchura del óxido y h el coeficiente de transferencia de calor entre el filamento y el óxido que lo rodea.

Suponiendo un filamento de forma cilíndrica el punto más caliente estará situado en el centro, por lo tanto, será el punto en el que el filamento se rompa debido al efecto Joule y el causante del switching. Sin embargo, hay varios papers en los que se identifica la interfaz entre el electrodo y la capa efectiva como la zona en la que se produce el switching, dando a entender que la forma del filamento no será cilíndrica, si no cónica.

1.7.4. Mecanismo para el resistive switching bipolar

En 1970 se proponen los primeros modelos [54] para el switching bipolar empleando mecanismos puramente electrónicos relacionados con el atrapamiento y la liberación de electrones

en los defectos, de forma similar al modelo de Hickmott que vimos anteriormente. Ya en el año 2000 se proponen los primeros mecanismos mediante el cambio de valencia o mediante la formación y ruptura de filamentos conductivos en el switching bipolar.

Más tarde en [55] en un dispositivo $SrZrO_3$ dopado con Cr se observó que tanto el estado LRS como el HRS exhiben un comportamiento metálico con una resistencia dependiente de la temperatura. El cambio en la conductividad de los filamentos fue acusado como el mecanismo para que se produzca el switching, el cual es debido al desplazamiento de vacantes de oxígeno en la dirección del campo eléctrico.

En años posteriores, se propuso un modelo en que el switching bipolar era entendido en términos de un efecto de migración de aniones (iones de oxígeno/defectos). Basándose en este modelo se propone el modelo de memoria basada en el cambio de valencia que puede ser aplicado tanto a un modelo basado en la migración de aniones, como a uno basado en la migración de cationes. El fundamento de este nuevo modelo es que la migración de vacantes de oxígeno en un óxido de metal de transición está generada por un gradiente de potencial electroquímico, esta migración da lugar a la reducción de los iones del metal de transición. La reducción es la que hace que se cumpla la condición de neutralidad de carga, el cambio de valencia es impulsado por el calor generado mediante efecto Joule en la migración de defectos/iones y portadores electrónicos. Cuando son los electrones los que migran a través de las trampas introducidas por los defectos, se produce lo que conocemos como efecto Poole Frenkel, el cual es el mecanismo más común de conducción en este tipo de dispositivos durante el resistive switching.

El set se produce mediante el proceso de reducción en el que se generan electrones que pasan a la banda de conducción, lo cual incrementa la conductividad. Por otro lado, el reset se logra alterando la polaridad del voltaje, lo que consigue que los electrones vuelvan al lugar del que partieron produciendo así una re-oxidación de estos, de esta manera se vaciará la banda de conducción de portadores libres de carga y disminuirá así la conducción de la celda. Estas reacciones redox se estima que ocurren en la interfaz electrodo/capa activa que vimos en apartados anteriores.

Este mecanismo que hemos mencionado viene acompañado de un cambio en la altura de la barrera de Schottky. Cuanto mayor sea la concentración de iones reducidos o de vacantes de oxígeno en la interfaz, más baja será la altura de la barrera en dicha interfaz.

Más tarde Kim [56] propone un modelo en el que los electrones son atrapados o liberados en trampas de potencial creadas por los defectos o por las vacantes. Este proceso ocurre durante el set (se atrapan electrones formando un camino que será el filamento conductivo) y el reset (los electrones se liberan de las trampas y eliminan el camino), este modelo se ve afectado en gran medida por la concentración y distribución de defectos y vacantes de oxígeno.

2. Dispositivo experimental

- **Analizador de parámetros semiconductores HP 4155B**

En este equipo se han realizado las medidas electricas. Es el aparato que aplica el voltaje que solicitamos y mide la corriente asociada.

- **Criostato Oxford**

Criostato en el que se introduce la muestra para mantener mejor su temperatura durante las mediciones.

- **Controlador de temperaturas Oxford Instruments ITC502**

Este aparato es capaz de medir la temperatura a la que se encuentra la muestra, siendo además el responsable de calentar la muestra hasta la siguiente temperatura precisada (recalcar que este equipo solo calienta la muestra, no es capaz de enfriarla)

- **Nitrógeno líquido**

Utilizamos nitrógeno líquido para regular el aumento de temperatura en la muestra durante la medición. Siempre que la temperatura de la muestra aumente, añadimos una pequeña cantidad de nitrógeno líquido para contrarrestar este aumento de temperatura.

Cabe destacar que las medidas se han realizado controlando el analizador HP 4155B mediante ordenador utilizando el software Agilent VEE.

3. Tratamiento de datos, resultados y conclusiones

3.1. Medida de los ciclos I-V

En nuestro caso vamos a estudiar la dependencia con la temperatura en el resistive switching bipolar de una celda de óxido de hafnio HfO_2 con electrodos de TiN/Ti y W. El ancho de la celda es de 10 nm y la superficie del electrodo superior es $2,304 \cdot 10^5 \mu m^2$, mientras que el electrodo inferior es común a todas las células. La célula que estamos estudiando está en una lámina junto a otras varias células de la misma anchura, pero diferentes tamaños.

La celda que vamos a utilizar ya se le ha realizado el electroforming previamente, por lo tanto, ya puede realizar ciclos de resistive switching sin problema.

Lo primero que haremos será realizar esos ciclos de resistive switching para diferentes temperaturas, para ello utilizaremos un programa que aplica un voltaje que crece 0,025V en cada paso y mide la corriente asociada a ese voltaje. El programa invierte la polaridad dos veces por ciclo: partiendo de 0V avanza hasta 0,8V, al llegar a ese voltaje la amplitud empieza a decrecer al mismo ritmo hasta que una vez alcanzado el valor de 0V se invierte la polaridad y se vuelve a aumentar la amplitud del voltaje hasta -1,275V donde la amplitud vuelve a decrecer hasta 0V invirtiendo de nuevo la polaridad.

En todo este ciclo la celda parte del estado HRS, antes de los 0,8V se encuentra el V_{set} , de modo que sufre una transición hacia el estado LRS. Cuando la polaridad se invierte la célula ya se encuentra en estado LRS y ha disminuido su resistencia, por lo que encontraremos mayores valores de corriente (en valor absoluto) que para los mismos voltajes en el HRS. Cuando se invierte la polaridad y el voltaje crece (en valor absoluto) antes de alcanzar el valor de -1,275V se encuentra con el V_{reset} , que devuelve la célula al estado HRS aumentando la resistencia de nuevo.

Metiendo la célula en un criostato junto con nitrógeno líquido hemos medido los ciclos de switching en temperaturas que van desde los 77K hasta los 350K. Para ello se controla la temperatura del criostato mediante el controlador de temperatura, el cual calienta el criostato hasta una cierta temperatura. Para que la temperatura no siga aumentando durante la medida debemos ir añadiendo pequeñas cantidades de nitrógeno líquido cuando vemos que la temperatura aumenta para regularla y que se mantenga dentro de un rango estable.

Una vez realizada la medida se cambia la temperatura mediante el controlador de temperatura hasta la nueva temperatura (tener en cuenta que siempre medimos desde temperaturas más bajas hacia temperaturas más altas) y se esperan 10-15 minutos a que la muestra se atempere para que la medida sea lo más precisa posible. Siguiendo estos pasos hemos medido 100 ciclos de la muestra a las temperaturas de 77K, 100K, 125K, 150K, 200K, 225K, 250K, 275K, 300K, 325K y 350K.

Los ciclos I-V obtenidos para cada temperatura se presentan en las siguientes gráficas:

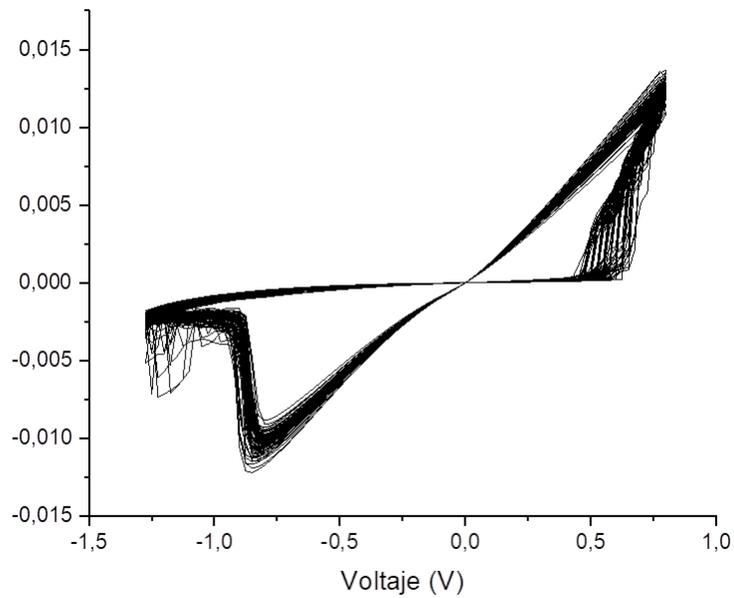


Figura 12: Ciclos I-V para T=77K

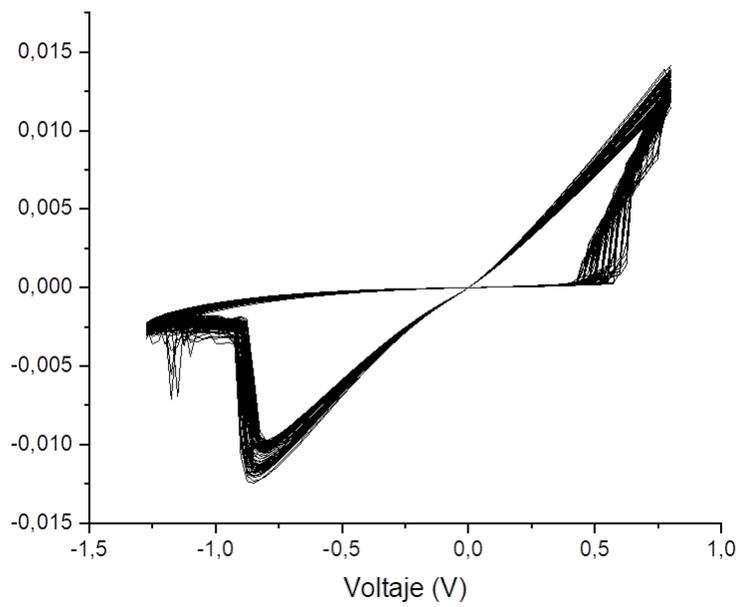


Figura 13: Ciclos I-V para T=100K

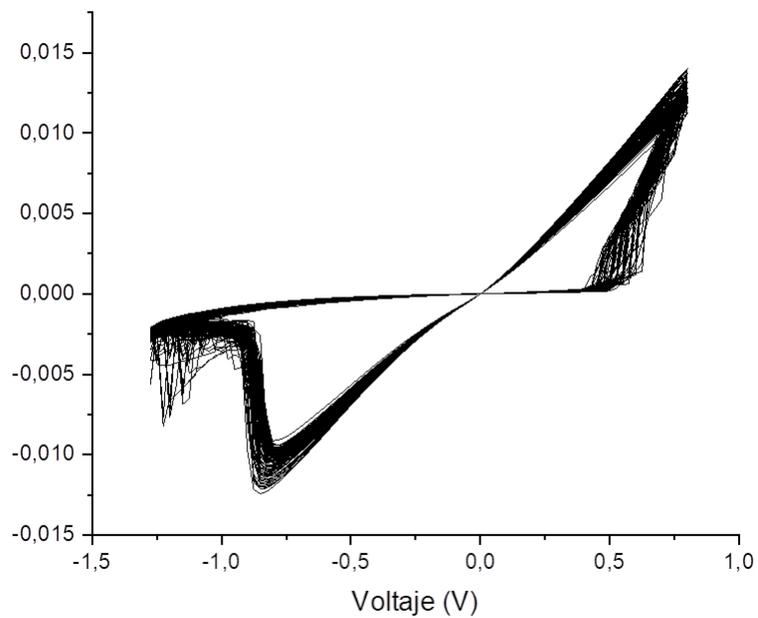


Figura 14: Ciclos I-V para $T=125\text{K}$

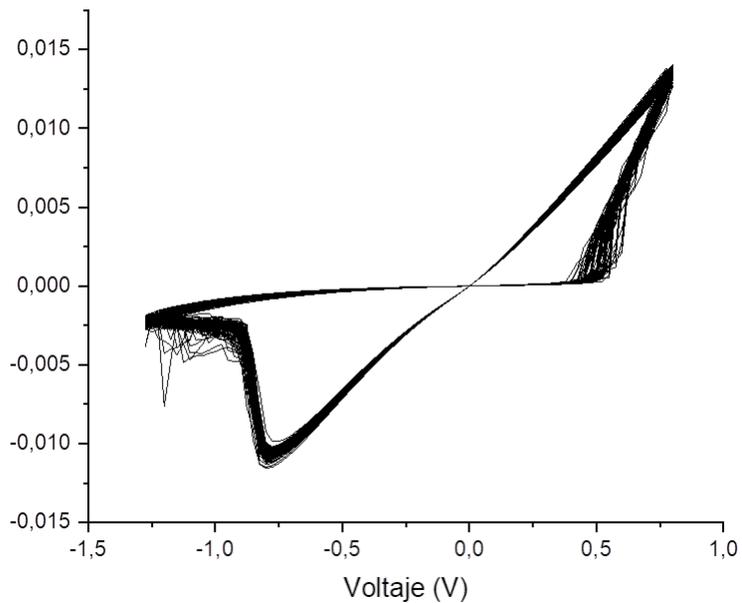


Figura 15: Ciclos I-V para $T=150\text{K}$

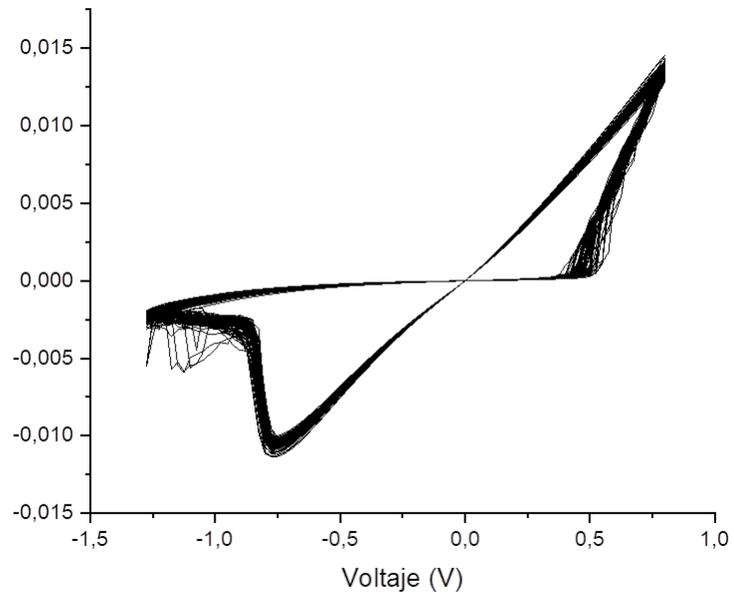


Figura 16: Ciclos I-V para $T=200\text{K}$

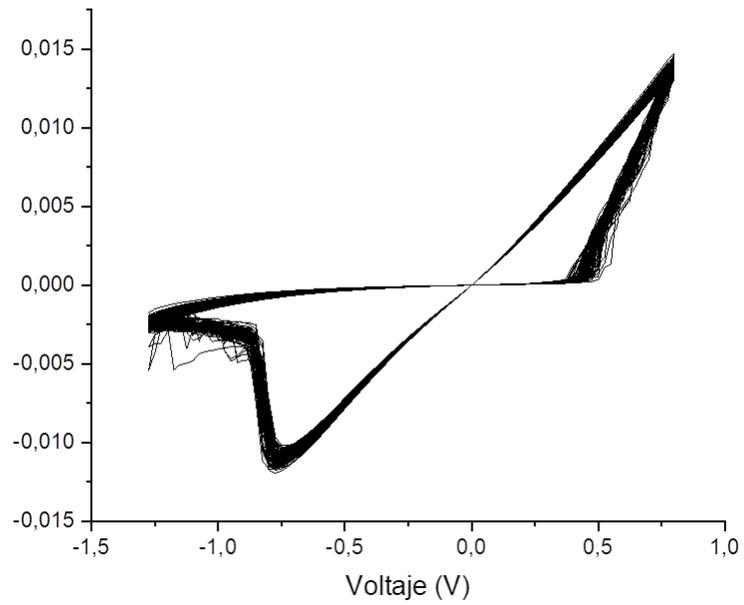


Figura 17: Ciclos I-V para $T=225\text{K}$

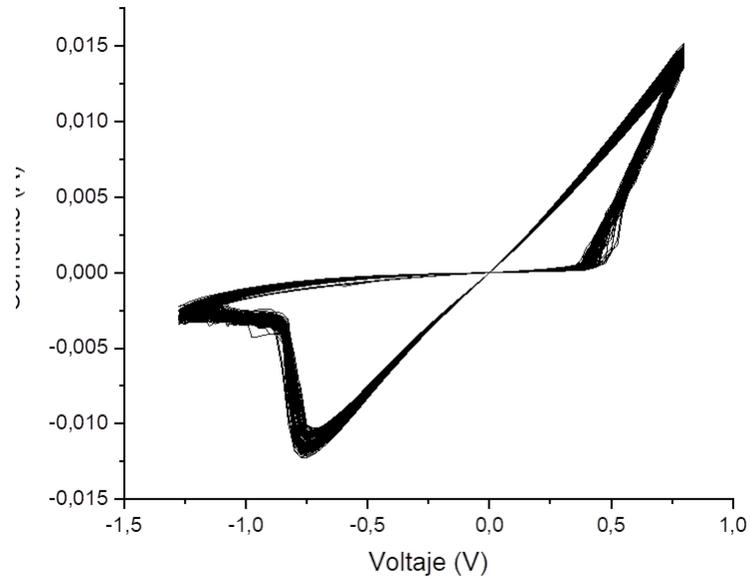


Figura 18: Ciclos I-V para $T=250\text{K}$

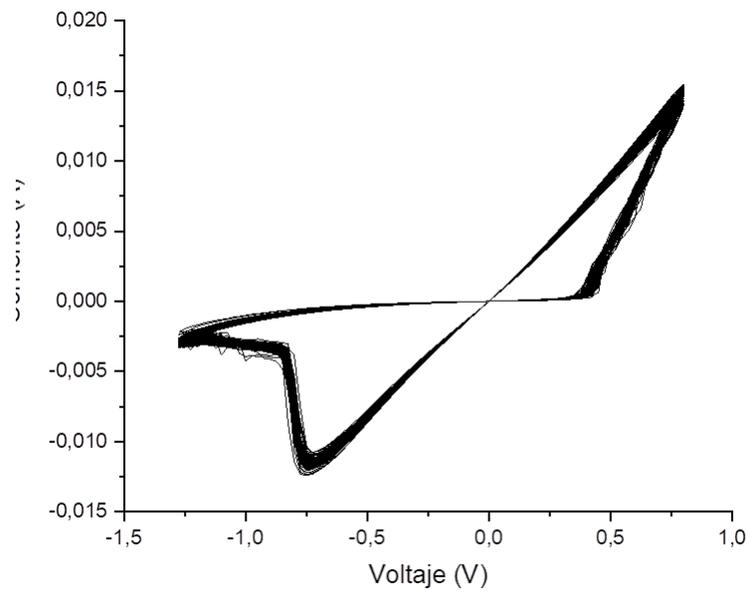


Figura 19: Ciclos I-V para $T=275\text{K}$

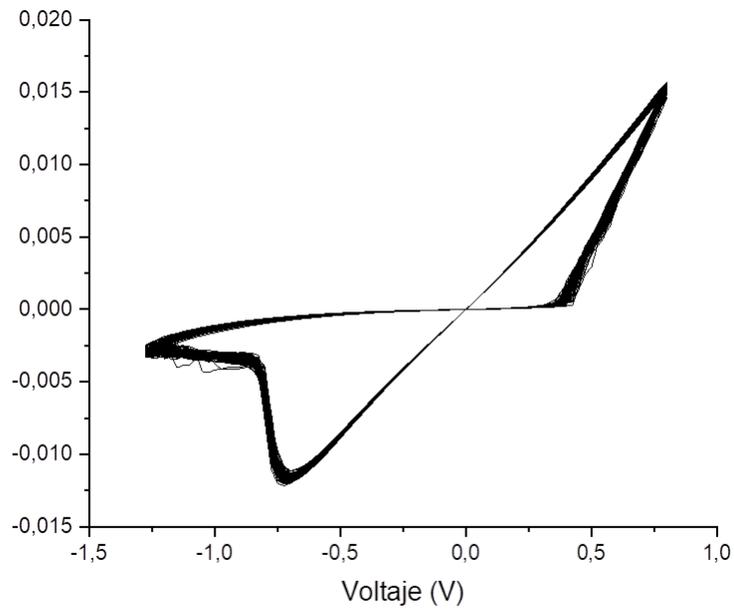


Figura 20: Ciclos I-V para $T=300\text{K}$

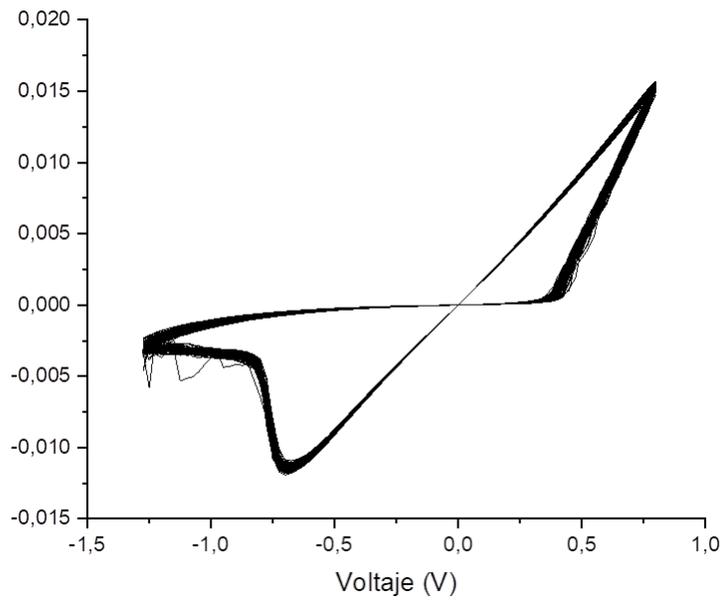


Figura 21: Ciclos I-V para $T=325\text{K}$

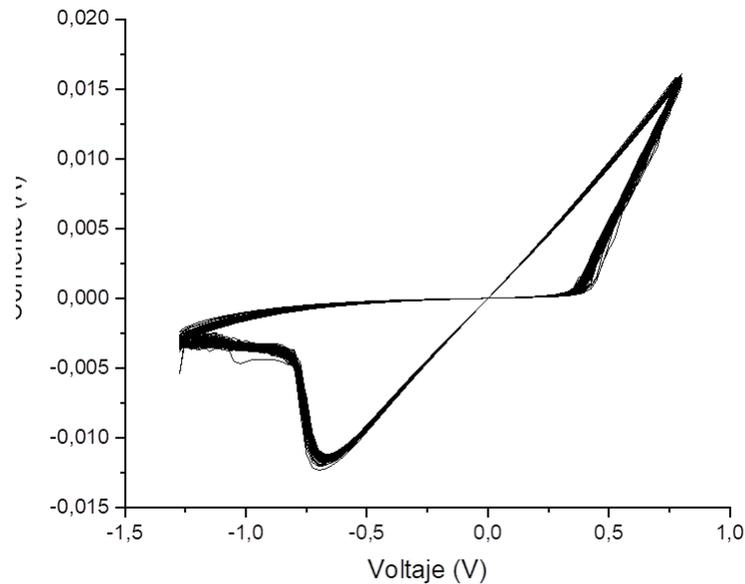


Figura 22: Ciclos I-V para T=350K

En cada ciclo se aplican 166 valores de voltaje y se miden 166 valores de corriente, por lo que tenemos $166 \times n^{\circ}$ de ciclos datos por cada temperatura que hemos medido. Una vez medidos los ciclos podemos empezar a tratar estos datos para obtener otras medidas.

3.2. Medidas de V_{set}

Lo primero que haremos será intentar obtener el valor del voltaje al que se produce el paso del HRS al LRS, es decir, V_{set} . Observaremos si hay alguna diferencia de este valor entre las diferentes temperaturas. Para hallar el set tomamos un valor de corriente que sea cercano pero superior al valor que toma la célula durante el estado HRS, por lo tanto, tomaremos el V_{set} en cada ciclo como el primer valor de voltaje al que le corresponde un valor de corriente mayor que ese que hemos fijado. Haciendo esto obtenemos diferentes valores de V_{set} a lo largo de una medida (en una misma temperatura), de modo que anotaremos los valores de voltaje obtenidos y cuantas veces se repiten a lo largo de la medida:

77K		100K		125K	
V_{set}	nº ciclos	V_{set}	nº ciclos	V_{set}	nº ciclos
0.4V	1	0.4V	5	0.4V	1
0.425V	6	0.425V	11	0.425V	10
0.45V	9	0.45V	21	0.45V	17
0.475V	16	0.475V	20	0.475V	22
0.5V	17	0.5V	15	0.5V	20
0.525V	28	0.525V	15	0.525V	13
0.55V	11	0.55V	10	0.55V	9
0.575V	9	0.575V	3	0.575V	6
0.6V	4			0.6V	2
0.625V	1				
media $V_{set} = 0,51V$		media $V_{set} = 0,482V$		media $V_{set} = 0,478V$	

150K		200K		225K	
V_{set}	nº ciclos	V_{set}	nº ciclos	V_{set}	nº ciclos
0.35V	1	0.35V	1	0.325V	1
0.375V	2	0.375V	5	0.35V	5
0.4V	6	0.4V	15	0.375V	20
0.425V	18	0.425V	34	0.4V	29
0.45V	23	0.45V	30	0.425V	28
0.475V	33	0.475V	11	0.45V	13
0.5V	15	0.5V	4	0.475V	3
0.525V	2			0.5V	1
media $V_{set} = 0,457V$		media $V_{set} = 0,434V$		media $V_{set} = 0,409V$	

250K		275K		300K	
V_{set}	nº ciclos	V_{set}	nº ciclos	V_{set}	nº ciclos
0.325V	4	0.325V	5	0.325V	23
0.35V	24	0.35V	42	0.35V	47
0.375V	42	0.375V	35	0.375V	24
0.4V	16	0.4V	17	0.4V	6
0.425V	11	0.425V	1		
0.45	3				
media $V_{set} = 0,379V$		media $V_{set} = 0,367V$		media $V_{set} = 0,353V$	

325K		350K	
V_{set}	n ^o ciclos	V_{set}	n ^o ciclos
0.3V	1	0.3V	2
0.325V	13	0.325V	49
0.35V	53	0.35V	41
0.375V	29	0.375V	8
0.4V	4	0.4V	1
media $V_{set} = 0,355V$		media $V_{set} = 0,339V$	

Observamos una tendencia a la disminución del V_{set} con el aumento de la temperatura. Representando todos los valores promedios de V_{set} en cada medida en función de su temperatura correspondiente:

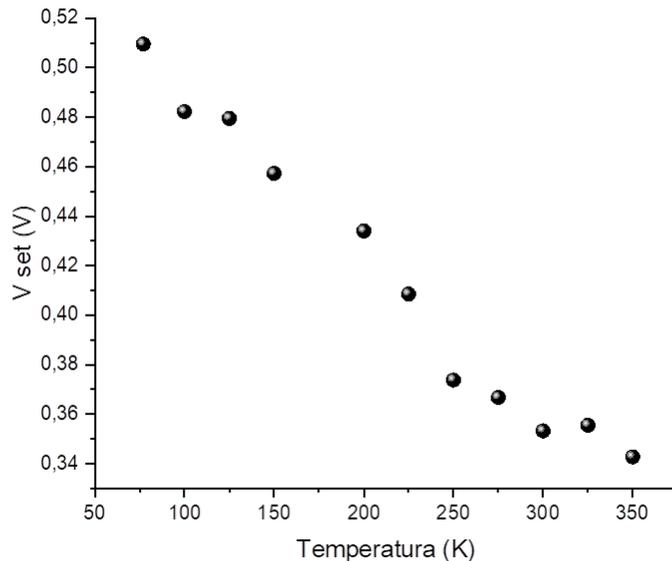


Figura 23: Representación de la tendencia de V_{set} con la temperatura

Vemos que la relación entre V_{set} y la temperatura parece ser lineal. Esto concuerda con la teoría ya que una mayor temperatura conlleva a una mayor energía almacenada en el dispositivo, esto hace que disminuya la altura de la barrera de potencial facilitando así el efecto Poole Frenkel. Si la energía del sistema es mayor, el electrón tiene más fácil escapar de la trampa en la que se encuentra y pasar a la banda de conducción, logrando así la transición al estado LRS con un menor voltaje aplicado (la fuerza que ejerce el campo eléctrico no necesita ser tan grande para arrancar el electrón de la trampa).

Observamos que en la zona de la gráfica donde se produce el set hay una mayor dispersión de datos cuanto menor es la temperatura, mientras que a medida que aumenta la temperatura esta dispersión va desapareciendo. A pesar de que no conocemos realmente la causa de esta dispersión parece ser debida a diferentes energías de activación (energía necesaria para realizar el cambio de estado) en cada ciclo causadas por factores que desconocemos.

3.3. Medida de V_{reset}

Veamos ahora el proceso contrario, es decir, el reset. En el reset se produce un cambio de signo en la pendiente de la curva que dibuja el ciclo. Para hallar V_{reset} hallaremos la pendiente de la curva mediante $\frac{I_{n+1}-I_n}{V_{n+1}-V_n}$ y centrándonos en el rango de voltajes donde se produce el reset vemos donde se produce este cambio de signo para cada ciclo:

77K		100K		125K	
V_{reset}	nº ciclos	V_{reset}	nº ciclos	V_{reset}	nº ciclos
-0.775V	1	-0.8V	47	-0.775V	12
-0.8V	51	-0.825V	40	-0.8V	60
-0.825V	43	-0.85V	13	-0.825V	23
-0.85V	5			-0.85V	5
media $V_{reset} = -0,813V$		media $V_{reset} = -0,817V$		media $V_{reset} = -0,805V$	

150K		200K		225K	
V_{reset}	nº ciclos	V_{reset}	nº ciclos	V_{reset}	nº ciclos
-0.775V	78	-0.725V	1	-0.725V	4
-0.8V	22	-0.75V	78	-0.75V	60
-0.75V	1	-0.775V	21	-0.775V	35
				-0.8V	1
media $V_{reset} = -0,788V$		media $V_{reset} = -0,755V$		media $V_{reset} = -0,758V$	

250K		275K		300K	
V_{reset}	nº ciclos	V_{reset}	nº ciclos	V_{reset}	nº ciclos
-0.725V	32	-0.7V	2	-0.7V	59
-0.75V	67	-0.725V	76	-0.725V	41
-0.775V	1	-0.75V	22		
media $V_{reset} = -0,742V$		media $V_{reset} = -0,73V$		media $V_{reset} = -0,71V$	

325K		350K	
V_{reset}	nº ciclos	V_{reset}	nº ciclos
-0.675V	39	-0.675V	90
-0.7V	61	-0.7V	11
media $V_{reset} = 0,69V$		media $V_{reset} = 0,685V$	

Aunque en este caso el V_{reset} crece con la temperatura, realmente lo que hace es disminuir en valor absoluto, lo cual concuerda con lo que pasaba en el set. Esto es debido a que a mayor temperatura mayor energía del sistema, por lo tanto, se necesita una corriente menor para generar el calor suficiente para romper el filamento, si necesitamos una corriente menor, el voltaje será menor también.

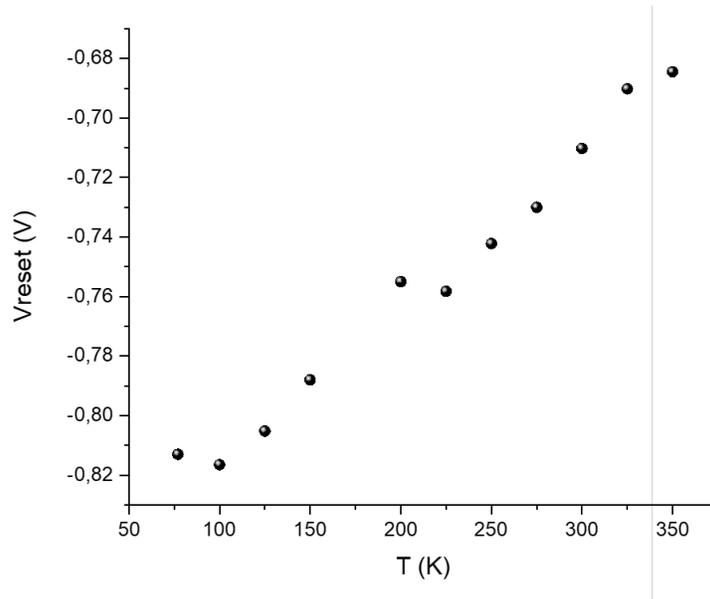


Figura 24: Representación de la tendencia de V_{reset} con la temperatura

3.4. Medida de la caída de corriente en V_{reset}

Otra de las medidas que podemos hacer para ver su dependencia con la temperatura es la caída de corriente cuando se produce el reset, es decir, el porcentaje de caída de corriente al pasar del estado LRS al HRS. Para ello medimos en cada ciclo la corriente que corresponde al punto donde se produce el reset (donde cambia la pendiente de la curva) y la corriente correspondiente a cuando alcanza el estado HRS. Una vez hecha esta medida para cada ciclo hacemos una media de las corrientes entre todos los ciclos que componen una medida para una temperatura y medimos la diferencia entre estas medias. Para hallar el porcentaje de

caída dividimos esta caída de corriente entre el valor en el LRS en este punto, es decir, el valor alto de corriente en el reset.

77K			100K			125K		
Punto	Voltaje	Corriente	Punto	Voltaje	Corriente	Punto	Voltaje	Corriente
alto	-0.825V	-0.010096A	alto	-0.825V	-0.0104852A	alto	-0.8V	-0.010336A
bajo	-0.95V	-0.0023766A	bajo	-0.925V	-0.0024447A	bajo	-0.925V	-0.0025102A
diferencia=0.0077194A			diferencia=0.0080405A			diferencia=0.0078258A		
%caida=76.46 %			%caida=76.68 %			%caida=75.71 %		

150K			200K			225K		
Punto	Voltaje	Corriente	Punto	Voltaje	Corriente	Punto	Voltaje	Corriente
alto	-0.8V	-0.0106188A	alto	-0.75V	-0.0105072A	alto	-0.75V	-0.0110267A
bajo	-0.9V	-0.0031508A	bajo	-0.875V	-0.0030627A	bajo	-0.875V	-0.0033395A
diferencia=0.007468A			diferencia=0.0074445A			diferencia=0.0076872A		
%caida=70.33 %			%caida=70.85 %			%caida=69.71 %		

250K			275K			300K		
Punto	Voltaje	Corriente	Punto	Voltaje	Corriente	Punto	Voltaje	Corriente
alto	-0.825V	-0.0112327A	alto	-0.725V	-0.0115428A	alto	-0.725V	-0.01154A
bajo	-0.925V	-0.0035847A	bajo	-0.85V	-0.0034984A	bajo	-0.825V	-0.0038635A
diferencia=0.007648A			diferencia=0.0080444A			diferencia=0.0076765A		
%caida=68.09 %			%caida=69.69 %			%caida=66.52 %		

325K			350K		
Punto	Voltaje	Corriente	Punto	Voltaje	Corriente
alto	-0.7V	-0.0113782A	alto	-0.675V	-0.0115392A
bajo	-0.825V	-0.0039278A	bajo	-0.825V	-0.0040632A
diferencia=0.0074504A			diferencia=0.007476A		
%caida=65.47 %			%caida=64.79 %		

Se aprecia una ligera disminución de este porcentaje con el aumento de la temperatura. Esta tendencia no es muy clara posiblemente debido a la dispersión en los valores de la corriente una vez que se ha vuelto al estado HRS a bajas temperaturas, como puede apreciarse en las gráficas de los ciclos.

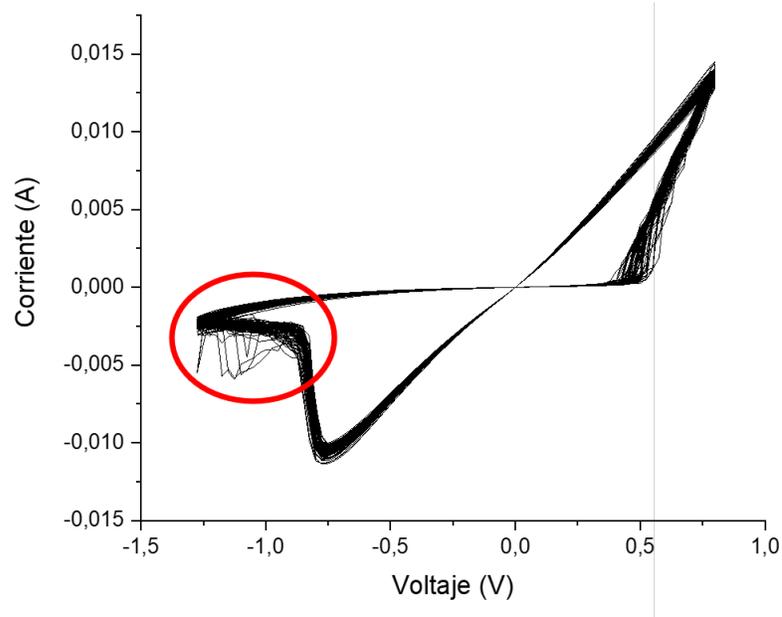


Figura 25: Dispersión en los ciclos tras producirse el reset

Esta disminución tendrá más sentido cuando veamos la resistencia en el estado LRS, pero el valor alto de corriente es “estable” con la temperatura, ya que aunque la pendiente crezca con la temperatura (como veremos más adelante) el V_{reset} se encuentra también más cerca del origen, compensando así el valor alto de corriente y logrando que se mantenga constante. Por lo tanto, esta disminución de porcentaje vendrá dada por el valor bajo de corriente en este punto. Esto puede apreciarse en las gráficas, viendo como cuando tras el reset se pasa al estado HRS los valores de corriente siguen siendo mayores (en valor absoluto) que cuando el voltaje está volviendo al valor 0, que es el estado HRS propiamente dicho. La pendiente en este tramo del ciclo (valores negativos altos) no es constante, es decir, aún no se ha alcanzado totalmente el estado HRS.

Podemos apreciar en la gráfica esta dependencia con la temperatura:

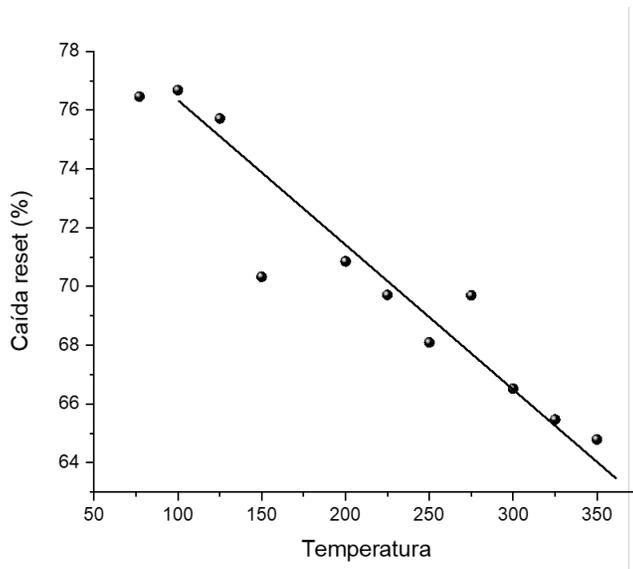


Figura 26: Caída en la corriente tras el V_{reset}

3.5. Medida de la resistencia en HRS y LRS

En las gráficas de los ciclos que tenemos se representa I frente a V , por lo que la pendiente en cada punto de la gráfica corresponde a la conductividad de la célula en ese instante (inverso de la resistencia). Mediremos entonces la resistencia para cada ciclo en un mismo voltaje (en este caso $0.1V$) dividiendo este voltaje entre el valor de corriente que le corresponde, tanto para el estado LRS como para el HRS. Una vez medida la resistencia en cada ciclo haremos una probabilidad acumulada de todos los ciclos y veremos su dependencia con la temperatura.

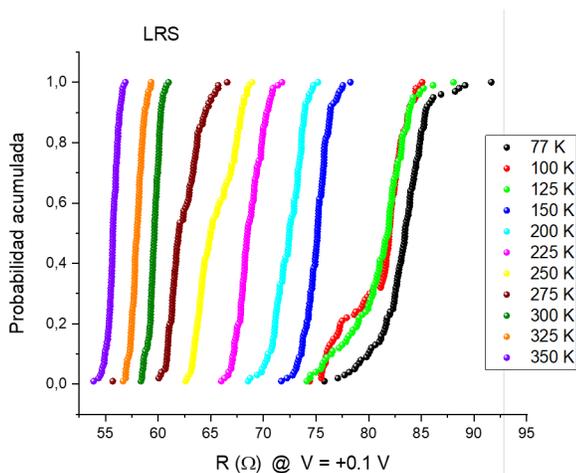


Figura 27: Probabilidad acumulada de la resistencia en el estado LRS

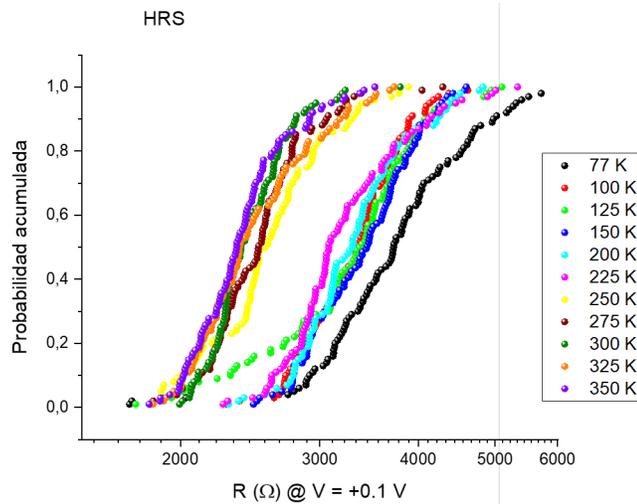


Figura 28: Probabilidad acumulada de la resistencia en el estado HRS

En ambos casos observamos una disminución de la resistencia con la temperatura. En el estado LRS queda muy bien definida esta dependencia, mientras que en el estado HRS también se observa, aunque con más desorden.

En un metal, una mayor temperatura conlleva un aumento de la resistencia, ya que la energía que gana el sistema en gran parte se traduce en vibraciones de la red catiónica que compone el metal y esto dificulta el desplazamiento de los electrones. En este caso, en el LRS, una mayor temperatura permite que la energía del sistema sea mayor y que por lo tanto sea más complicado atrapar un electrón en un estado localizado de energía, se permite así que permanezcan en la banda de conducción con mayor facilidad, mejorando así la conductancia y por lo tanto disminuyendo la resistencia del dispositivo. Por otro lado, en el estado HRS, aunque ocurre lo mismo, los electrones no permanecen mayoritariamente en la banda de conducción, si no que en este caso ese exceso de energía del sistema permite a algún electrón escapar un breve periodo de tiempo de la trampa (estado localizado) en la que se halla. Este electrón vuelve a caer en un estado localizado debido a que en el estado HRS la energía no es suficiente para permanecer en la banda de conducción.

3.6. Dispersión en V_{set}

Si nos centramos ahora en la zona del set, vemos que a bajas temperaturas parece haber un patrón en rejilla en esa dispersión de ciclos que encontramos. Este patrón de rejilla es debido al paso de voltaje que la máquina escoge para aplicar a la hora de hacer las medidas, como el punto en la gráfica no puede tomar ningún valor intermedio entre los pasos aparece este patrón. Esta dispersión de valores puede llevarnos a pensar en filamentos ramificados, donde cada uno de los posibles caminos que puede seguir la corriente nos lleva a un valor de set distinto en cada ciclo. Tomando esto en cuenta se han separado los ciclos que pasan por cada una de las líneas del patrón y se ha hecho un ciclo medio, dilucidando así el V_{set} de ca-

da uno de los “posibles caminos” que puede tomar la corriente de conducción en este proceso.

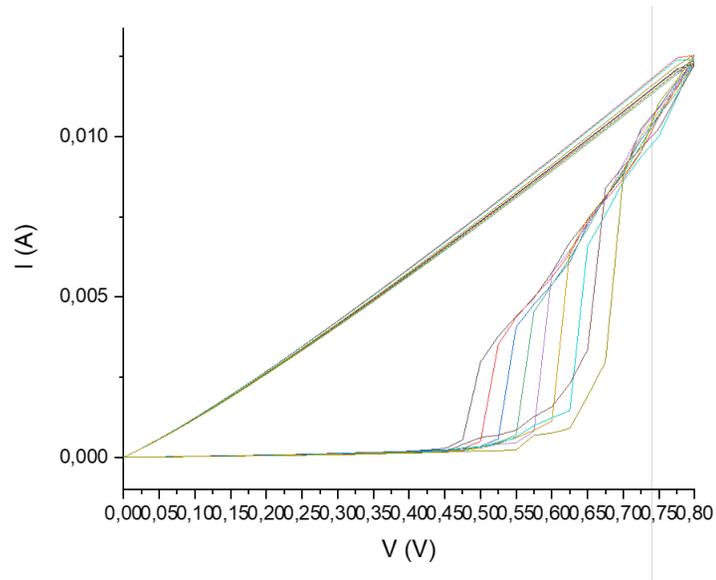


Figura 29: Patrón de rejilla en el set a $T=77K$

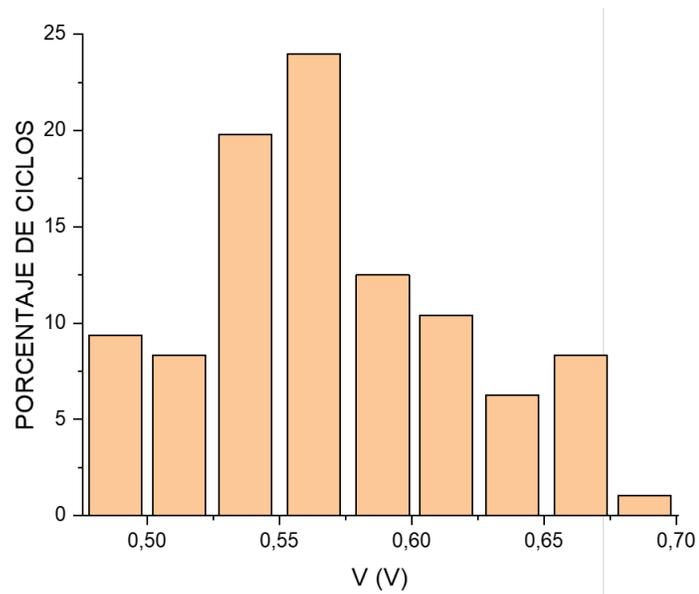


Figura 30: Dispersión de los valores de V_{set} a $T=77K$

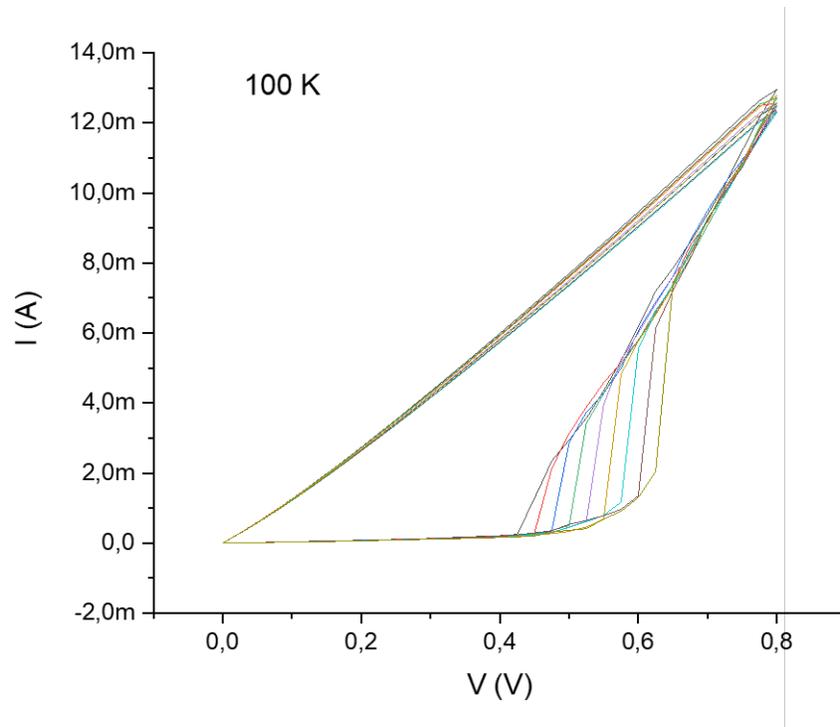


Figura 31: Patrón de rejilla en el set a $T=100\text{K}$

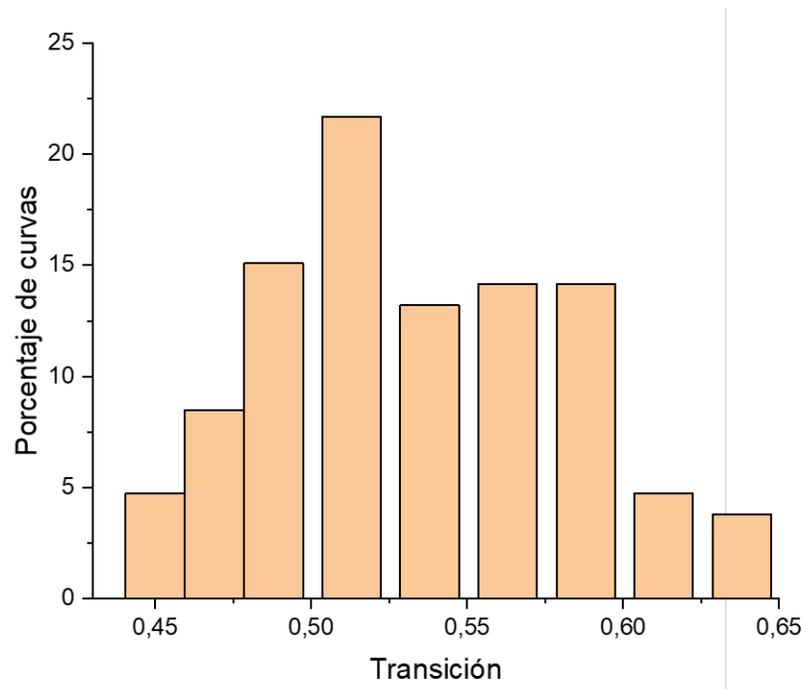


Figura 32: Dispersión de los valores de V_{set} a $T=100\text{K}$

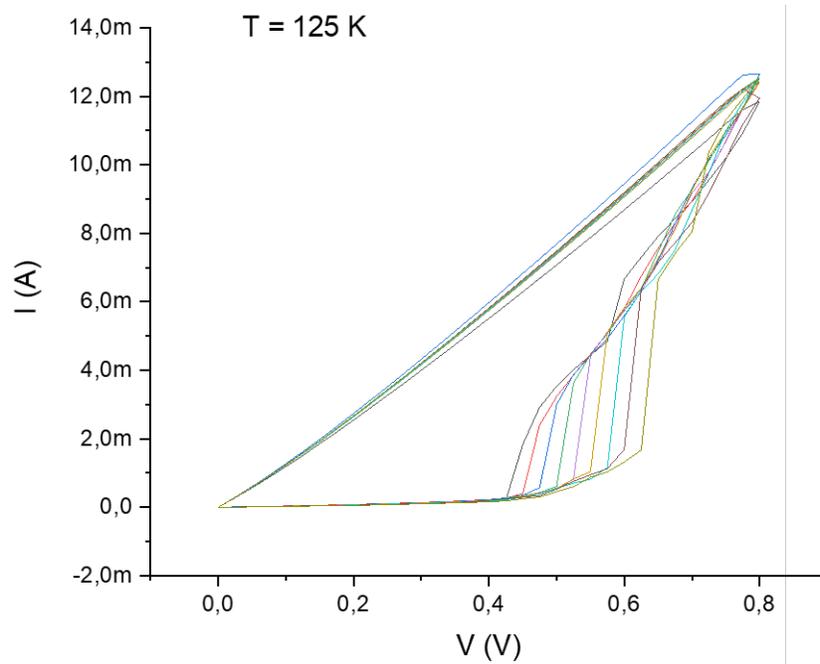


Figura 33: Patrón de rejilla en el set a $T=125$ K

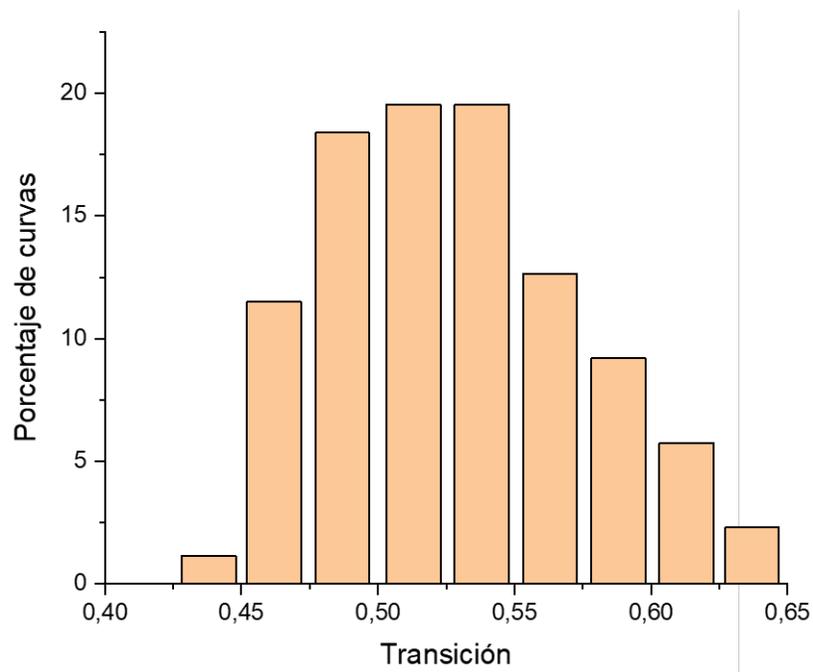


Figura 34: Dispersión de los valores de V_{set} a $T=125$ K

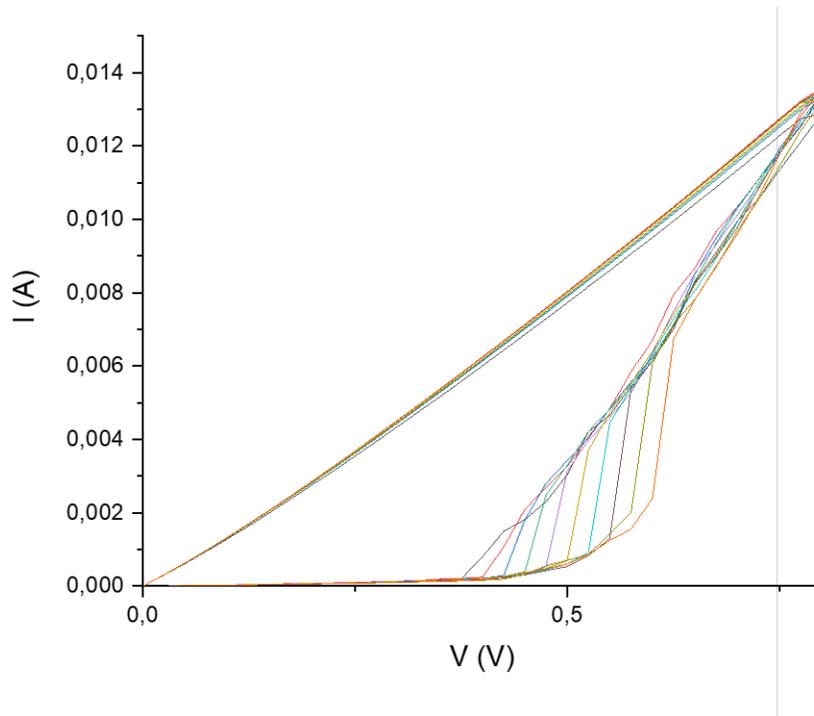


Figura 35: Patrón de rejilla en el set a $T=150K$

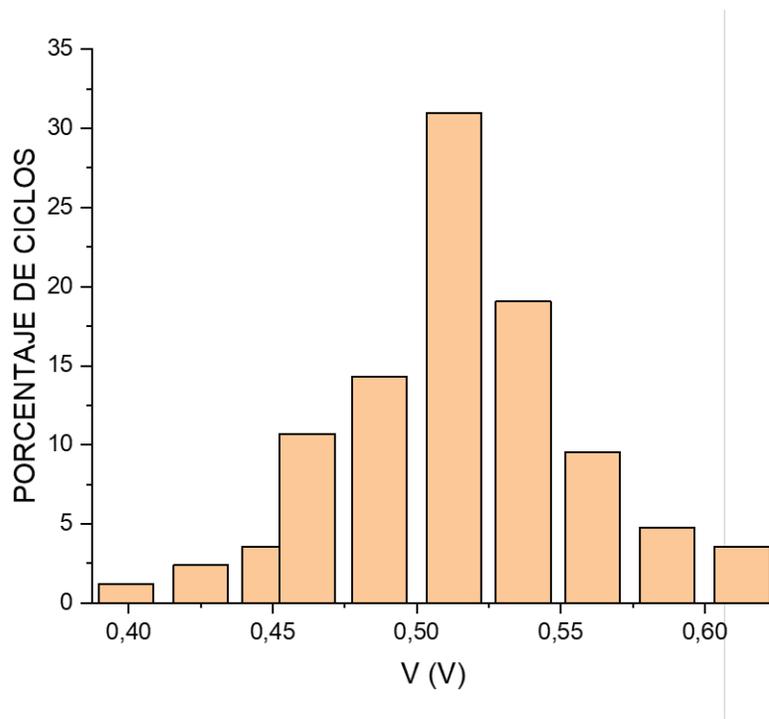


Figura 36: Dispersión de los valores de V_{set} a $T=150K$

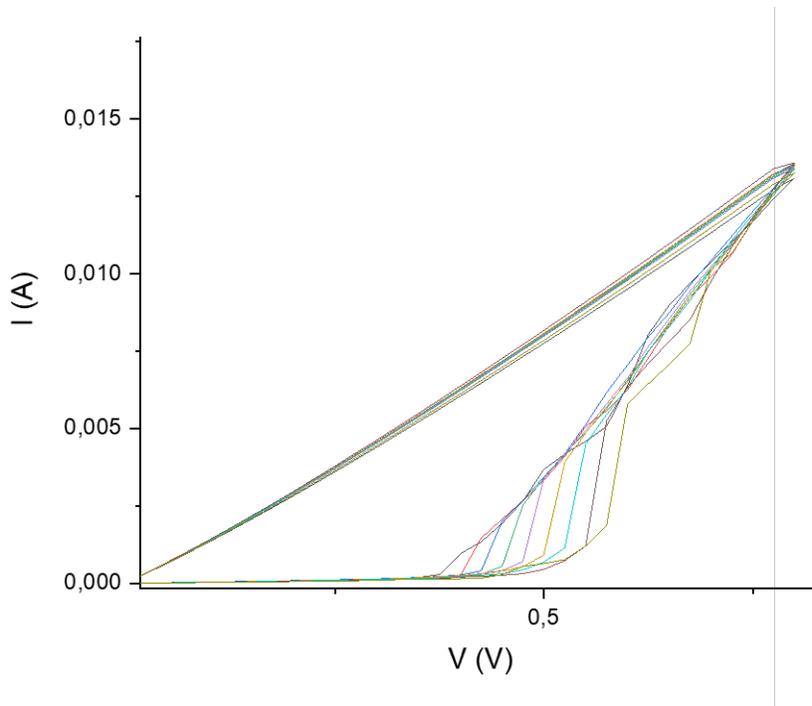


Figura 37: Patrón de rejilla en el set a T=200K

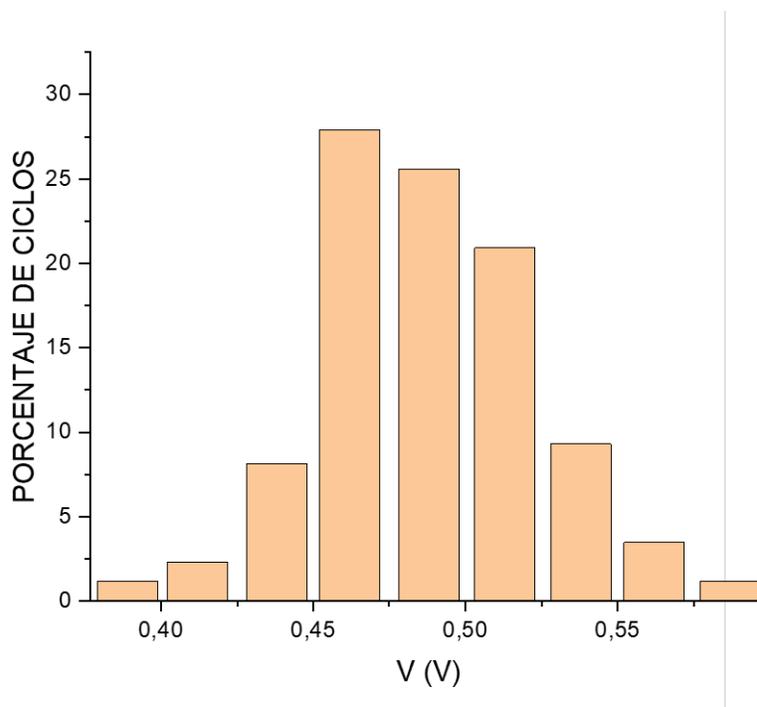


Figura 38: Dispersión de los valores de V_{set} a T=200K

A partir de 200K ya no se aprecia este patrón, ya que esta dispersión desaparece gradualmente con la temperatura. En las anteriores gráficas podemos apreciar que los saltos de corriente de mayor tamaño en el proceso de cambio de estado se producen a menor temperatura, por lo que podemos realizar un estudio sobre el número de saltos de cada altura en función de la temperatura. Para ello debemos calcular la altura de los saltos en el set mediante $I_{n+1} - I_n$ para todos los saltos presentes en el set y luego ordenarlos de mayor a menos para ver en cada rango cuantos saltos hay pertenecientes a cada temperatura.

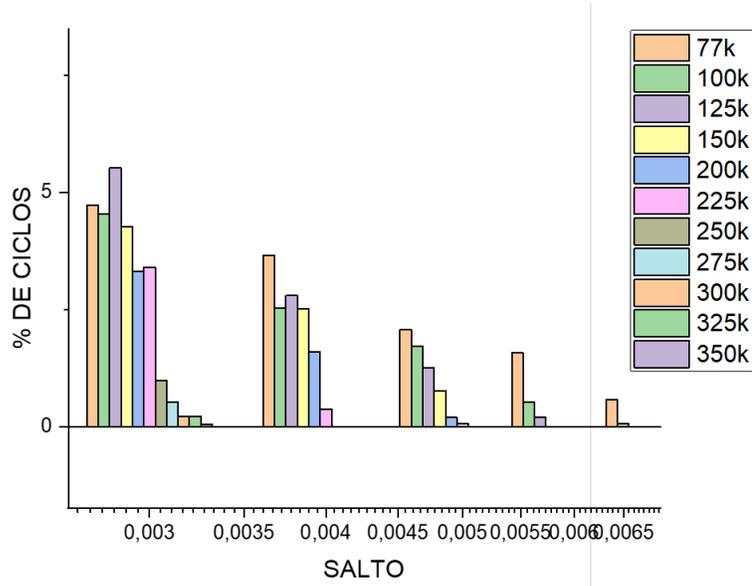


Figura 39: Tamaño de los saltos en función de la temperatura

Estos saltos son desde el estado HRS hasta la recta de crecimiento hacia el estado LRS como podemos observar mejor en el patrón de rejilla. Esta observación indica que una vez que se produce el set todos los ciclos siguen esta recta de crecimiento, por lo que los saltos de corriente más grande indican que se alcanza el set a un voltaje mayor, por lo tanto, el salto hasta esta recta de crecimiento será más grande. Esto nos lleva a pensar que la energía de activación varía en cada ciclo a bajas temperaturas, según lo visto en la teoría esto puede ser debido a que como la energía del sistema es menor el electrón no tiene la energía suficiente para escapar directamente a la banda de conducción de forma segura, sino que se produce una disminución de la barrera de Schottky que no es suficiente como para que el electrón la atravesase con seguridad, si no que tendrá que hacerlo a través de efecto túnel. De esta forma el electrón tendrá una cierta probabilidad de atravesar la barrera y como esta probabilidad da lugar a un proceso estocástico hace que se produzca una dispersión en los valores del V_{set} .

3.7. Transición $HRS \rightarrow LRS$

Tomando los valores de la gráfica en la que observamos la rejilla, podemos tomar todos los puntos que se ajustan a la recta de crecimiento entre el HRS y el LRS. Una vez tomados todos los puntos de la recta, para cada temperatura podemos hacer un ajuste lineal y sacar la ecuación de la recta. Haciendo una comparación entre las rectas de todas las temperaturas obtenemos la siguiente gráfica.

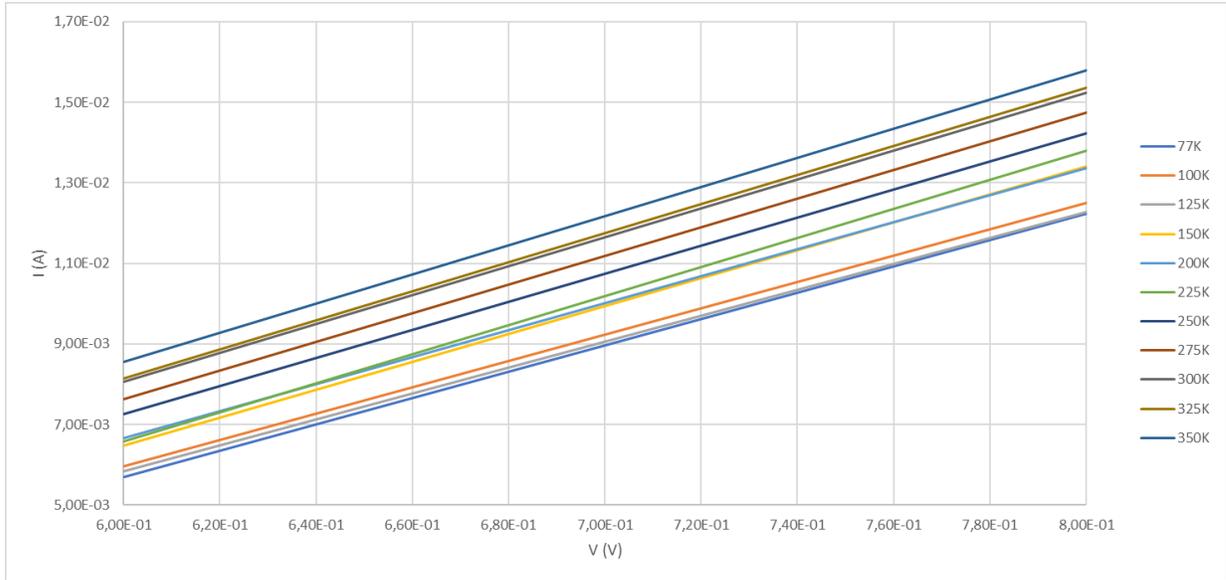


Figura 40: Rectas de ajuste en la transición $HRS \rightarrow LRS$

Podemos observar que todas las rectas tienen una pendiente muy parecida pero que se diferencian en su ordenada en el origen. Por lo tanto, estas rectas tendrán una ecuación de la forma:

$$I = a + b \cdot V \quad (2)$$

Donde a es la ordenada en el origen y b la pendiente de cada recta. Según la ley de Ohm una curva I-V viene dada por la ecuación:

$$R = \frac{V}{I} = \frac{V}{a + bV} \quad (3)$$

Observando así que la resistencia que se alcanza después del set depende únicamente del voltaje que estemos aplicando. Si queremos ver de que manera varía la resistencia durante el set debemos aplicar:

$$\frac{dR}{dV} = \frac{d}{dV} \left(\frac{V}{a + bV} \right) = \frac{a + bV - bV}{(a + bV)^2} = \frac{a}{(a + bV)^2} \quad (4)$$

Introduciendo los valores de a y b sacados del anterior ajuste lineal podemos representar esta variación de la resistencia en el set para cada temperatura.

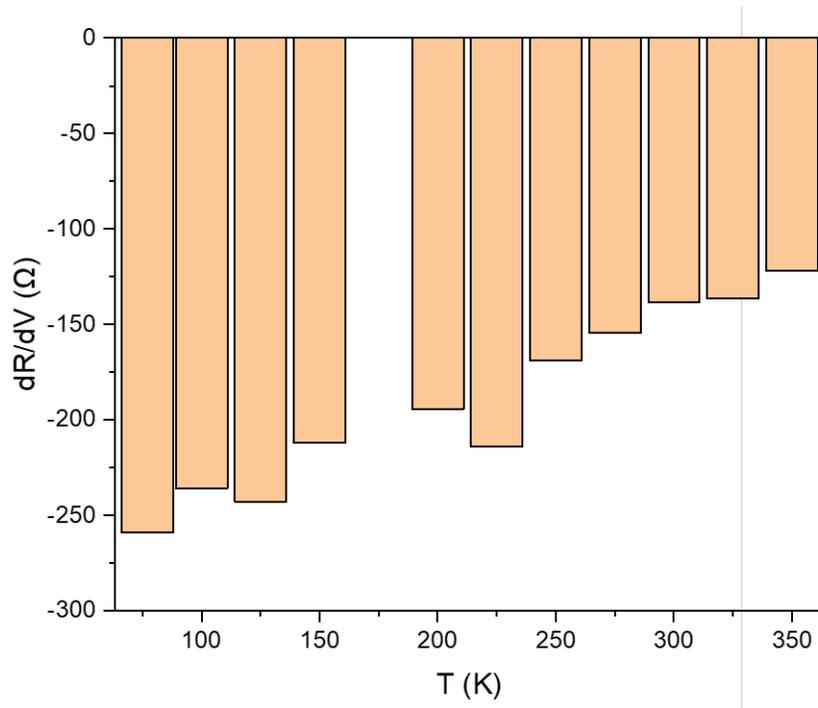


Figura 41: Variación de la resistencia durante la transición $HRS \rightarrow LRS$

Aunque la recta sea creciente en la gráfica esa recta representa la conductancia, ya que es una gráfica I-V, de modo que al crecer la conductancia decrece la resistencia $R = \frac{1}{G}$ (G es la conductancia en siemens) y vemos que esta disminución de la resistencia, que es el camino hacia el estado LRS, es inversamente proporcional a la temperatura. Esto concuerda con los datos obtenidos anteriormente, ya que al producirse el set a un voltaje más bajo a altas temperaturas la resistencia empieza a disminuir antes, por lo que el ritmo de disminución no necesita ser tan grande para alcanzar un estado LRS con menor resistencia, ya que alcanzará valores menores de resistencia antes que en temperaturas más bajas.

A pesar de que esto parezca chocar con la teoría, la cual nos dice que a mayor temperatura la resistencia será menor ya que es más fácil alcanzar la energía de activación, realmente no contradice la teoría en ningún caso. Esta gráfica nos indica simplemente que el ritmo de decrecimiento de la resistencia es menor al aumentar la temperatura, pero si tomamos un valor de voltaje fijo tras el set veremos que la resistencia es menor a mayores temperaturas (dado por la ordenada en el origen de las rectas de ajuste) debido a que el set se produce antes.

Por último, podemos recalcar que el crecimiento de la corriente con el voltaje tras el set es constante independientemente de la temperatura, este crecimiento vendrá dado por la pendiente de las rectas de ajuste.

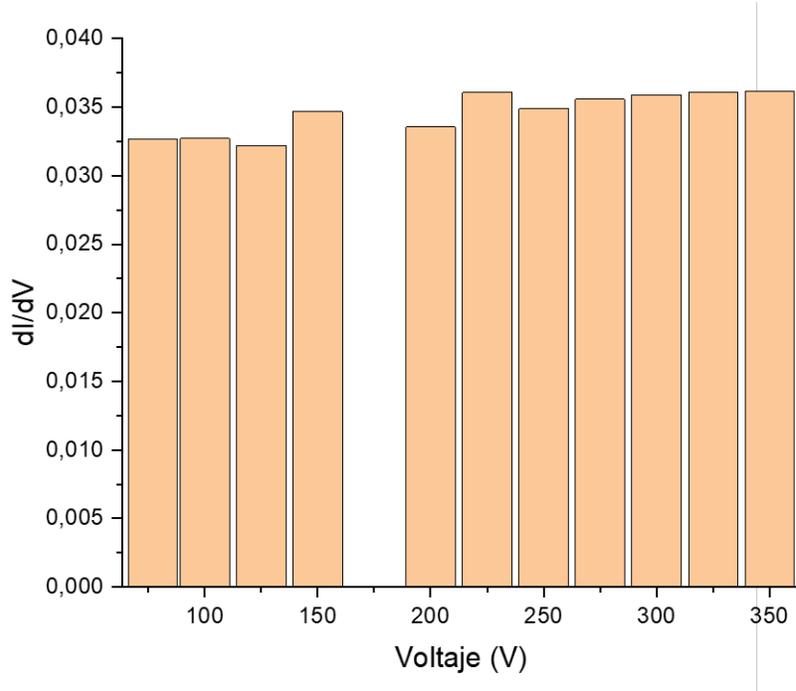


Figura 42: Variación de la corriente durante la transición $HRS \rightarrow LRS$

Tras haber estudiado las características de los ciclos de resistive switching en el dispositivo y su dependencia con la temperatura, observamos un consenso general con la teoría expuesta anteriormente. Sin embargo, hemos observado un fenómeno que la teoría no consigue explicar de forma exacta: la dispersión en los valores de V_{set} a bajas temperaturas. Podemos ver que la dispersión solo se produce en el set y no en el reset lo que nos lleva a pensar que esta dispersión está relacionada con las energías de activación del proceso de switching en el set.

La energía de activación es la energía necesaria para arrancar al electrón del estado localizado en el que se halla y enviarlo a la banda de conducción. Esta energía es la suficiente para permitir al electrón escapar del “pozo de potencial” en el que está y atravesar la barrera de Schottky (mediante efecto túnel como explicamos anteriormente) en la interfaz entre la capa activa y el electrodo. A la hora de producirse el reset basta con que el potencial aplicado (habiendo invertido la polaridad) genere la corriente suficiente para, mediante efecto Joule, romper el filamento conductivo. Como en este proceso nos encontramos inicialmente en el estado LRS los electrones acceden fácilmente a la banda de conducción, por lo tanto, con el potencial aplicado en el V_{reset} la energía que adquieren los electrones es la suficiente para que la probabilidad de atravesar la barrera de Schottky sea bastante alta, haciendo desaparecer la dispersión en el reset. En el set esta probabilidad es menor, de ahí esa dispersión en los valores de V_{set} .

3.8. Conclusiones

Podemos concluir brevemente recopilando los resultados obtenidos de como es la dependencia de los parámetros medidos con la temperatura.

Hemos visto que el voltaje al que se produce el set disminuye con la temperatura. Tras producirse el set la curva se ^amolda a la recta de crecimiento del estado HRS al estado LRS. Cuanto mayor es la temperatura antes se produce el salto a esta recta.

Del mismo modo, el voltaje al que se produce el reset también disminuye con la temperatura (tras haber invertido la polaridad). Lo cual refuerza la idea de que el filamento conductivo se rompe mediante una gran disipación de calor.

La caída de corriente, tras producirse el reset y volver de nuevo al estado HRS, decrece con la temperatura. Apreciando que los valores de corriente antes de producirse el reset varían muy poco con la temperatura, podemos pensar que la corriente una vez hemos vuelto al estado HRS es mayor cuanto mayor es la temperatura (la conductancia del estado HRS aumenta con la temperatura).

La resistencia correspondiente a los dos estados disminuye con la temperatura, lo cual concuerda con la idea de que la conductancia aumenta con la temperatura. Estos resultados encajan con una conducción basada en el atrapamiento/liberación de electrones en estados localizados (trampas) dentro de la matriz de la capa activa.

Por último hemos podido observar que la transición del estado HRS al estado LRS es lineal, donde la pendiente de las rectas varía muy poco con la temperatura y la dependencia con la temperatura viene dada por la ordenada en el origen.

4. Aplicaciones de los memristores

Las memorias basadas en resistive switching tienen una potencial aplicación en el campo de los circuitos embebidos (dentro de aislantes) y en el almacenamiento de alta densidad debido a sus propiedades antes mencionadas como su velocidad, bajo consumo y alta densidad. Las células RRAM que muestran resistive switching pueden también ser empleadas como dispositivos sinápticos en computación neuromórfica.

4.1. Computación neuromórfica

Los sistemas de computación neuromórfica que pueden imitar el funcionamiento de un cerebro humano son superiores a los basados en la computación convencional a la hora de reconocer objetos y procesar inputs sensoriales. El cerebro humano está compuesto de unas 10^{11} neuronas y 10^{15} sinapsis neuronales, de forma su computación se basa en recolectar la información de otras neuronas y generar un pico (pulso) que facilita el cálculo ajustando la fuerza como respuesta a la actividad neuronal.

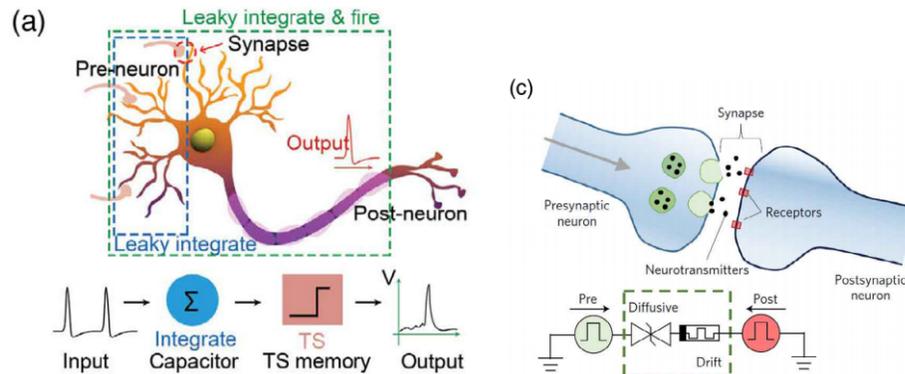


Figura 43: Equivalencias entre sistema nervioso y su análogo en computación

La imitación de las neuronas y las sinapsis neuronales por dispositivos electrónicos es un apartado crucial a la hora de su implementación en un gran número en sistemas compactos. La primera sinapsis basada en transistores fue propuesta por Carver Mead e incluía un gran número de estos imposibilitando así un bajo consumo.

Para alcanzar un nivel similar al humano se debe desarrollar una sinapsis con muy bajo consumo y que sea escalable hasta niveles inferiores a los 10nm. Un gran espectro de memorias no volátiles ha sido estudiado para emular las sinapsis, tal como memorias de cambio de fase (PCM), memorias con resistive switching basadas en oxido (RRAM), dispositivos basados en nanotubos de carbono (CNT)...

Sobre todos los candidatos las RRAMs son las más prometedoras debido a las características que antes hemos citado (excelente escalado, rápida velocidad de switching y bajo consumo de energía), lo que hace que el estudio sobre la imitación de sinapsis con estos dispositivos haya crecido considerablemente.

La plasticidad de las sinapsis es fundamental para el aprendizaje y la memorización en sistemas neuronales, mostrando un comportamiento con varios estados sinápticos que se ven modificados por la actividad neurológica en los picos pre-sináptico y post-sináptico (tiempo y relación entre ambos y la amplitud del voltaje). De acuerdo con la teoría de Hebb el cambio de estado sináptico es una función del tiempo relativo entre los picos, este comportamiento de la plasticidad dependiente del tiempo entre picos se conoce como STDP. Cuando el pico presináptico precede al postsináptico la sinapsis se estimula y potencia su actividad (excitación), cuando es el pico postsináptico el que precede al presináptico la sinapsis reduce su actividad y entra en estado depresivo (inhibición). La plasticidad de las sinapsis también se ve afectada por la relación entre los picos presináptico y postsináptico, este comportamiento se conoce como SRPD. La eficacia de la sinapsis se ve incrementada cuando la actividad del pico postsináptico permanece bajo ciertos valores críticos, por otro lado, la actividad se ve debilitada cuando la excitación postsináptica sobrepasa ciertos valores.

La resistencia del dispositivo representará la eficacia sináptica (fuerza de la conexión entre las neuronas). Cuanto mayor sea la resistencia de los estados, mejor será la capacidad y la estabilidad de los sistemas neuromórficos. Tras varios estudios se ha podido demostrar que un aprendizaje similar al de un cerebro puede ser implementado en estos dispositivos sinápticos, además las aplicaciones en computación con dispositivos sinápticos han replicado estructuras y algoritmos basados en los del cerebro.

En resumen, podemos ver que las RRAM tienen un excelente potencial en la computación neuromórfica ya que posee una densidad y una eficiencia comparables a las del córtex cerebral humano, el problema en su implementación surge en la variabilidad que sufren los dispositivos.

La forma de conectar las distintas células es otro de los problemas que se nos presentan a la hora de conseguir una gran densidad de dispositivos. Los actuales sistemas basados en memristores están contruidos en un esquema 3d en cruz (el crossbar array mencionado anteriormente), mientras que en el cerebro humano las neuronas forman una compleja red 3d donde los axones de una neurona transmiten la información a las dendritas de la siguiente.

En ciertos papers [56] se propone un diseño con una estructura más equilibrada en las 3 direcciones ortogonales.

4.1.1. Proyecto MoNETA

Recientemente, la agencia DARPA (Defense Advanced Research Projects Agency) del gobierno de los Estados Unidos ha financiado investigaciones donde expertos en computación e inteligencia artificial están en la búsqueda de construir un cerebro basado en electrónica que logre funcionar de forma similar al cerebro de un mamífero. Para ello se está desarrollado un

software específico llamado MoNETA (Modular Neuronal Exploding Traveling Agent) que logrará (junto a la estructura cerebral formada por memristores) una capacidad de procesamiento muy avanzada.

4.2. Memorias no volátiles

Debido al bajo consumo y la alta velocidad, las RRAM son el mejor candidato como memorias no volátiles en siguientes generaciones. Los mayores retos que debemos afrontar para su aplicación en este ámbito son la escalabilidad, la estabilidad y la velocidad de conmutación.

Según el principio en el que se base el funcionamiento de las memorias no volátiles podemos clasificarlas en memorias termodinámicas y en memorias cinéticas.

Las memorias termodinámicas poseen dos estados energéticamente estables y que siempre son igual de distinguibles, cada uno actuará como uno de los dos valores binarios 1 ó 0. Tanto las memorias FRAM como las MRAM pertenecen a esta categoría. En las FRAM tenemos dos estados de polarización (una polarización en un sentido y en el contrario) que son perfectamente estables siempre que el campo eléctrico sea nulo, la transición de un estado a otro se logra mediante la aplicación de un campo eléctrico en uno u otro sentido. Por otro lado, en las MRAMS, los dos estados completamente diferenciados son el spin-up y el spin-down que corresponden a los valores binarios. Estos estados son completamente estables cuando no actúa ningún campo magnético y cambian entre un estado y otro mediante la aplicación de un campo magnético.

Por otro lado, en las memorias cinéticas tenemos también dos estados diferenciados, uno será el mínimo de energía (valor 0) y otro será un estado de mayor energía pero que no es completamente estable (valor 1). Si la energía aplicada es lo suficientemente grande se escribirá un valor 1 en la memoria que será retenido durante un periodo de tiempo considerable. Tanto las memorias FLASH, como las PRAM y las RRAM son englobadas en esta categoría. En las PRAM la fase amorfa correspondería al valor 1, mientras que la cristalina al valor 0. En las RRAM, a pesar de que no se comprende del todo el funcionamiento de su resistive switching, los filamentos en los que se basa su funcionamiento no son completamente estables, tanto el LRS como el HRS no son completamente estables en las condiciones en las que operamos (temperatura ambiente, montaje, presión parcial de oxígeno...).

Veamos algunas ventajas e inconvenientes a la hora de su aplicación como memorias no volátiles.

4.2.1. Escalabilidad

La configuración y geometría de los filamentos conductivos es uno de los factores mas importantes a tener en cuenta a la hora de miniaturizar las memorias RRAM. Cuando el tamaño de las celdas de la RRAM es reducido a unas dimensiones menores que la sección de uno de los filamentos conductivos, las condiciones de formación de estos son distintas.

El calor generado en el efecto Joule se ha postulado como un factor importante en el proceso

de switching, por lo que el intercambio de calor entre celdas vecinas es otro de los inconvenientes a tener en cuenta a la hora de miniaturizar las memorias RRAM. Las memorias RRAM al no utilizar transistores MOSFET son capaces de cumplir con el diseño $4F^2$ ($2F$ es el largo de la célula cuadrada, donde F es la distancia mínima permitida por la litografía).

Al ser capaces de reducir tanto su tamaño el valor escrito en una celda puede dar una falsa lectura. Podemos leer una celda en estado HRS mientras que el resto de celdas de su matriz (recordemos que la arquitectura 3D está formada por uniones en cruz) están en estado LRS, entonces la corriente que estamos leyendo no es la de la celda HRS, si no la de las celdas vecinas LRS, esto es lo que conocemos como “corriente parásita”. Esto implica que el valor almacenado en la celda HRS no pueda ser correctamente leído.

4.2.2. Estabilidad

El tiempo de vida de los filamentos formados en la capa activa será la clave a la hora de determinar la estabilidad de las celdas RRAM, ya que ambos estados no son energéticamente estables. Este hecho es un problema a la hora de retener la información durante un largo periodo de tiempo. El intercambio de oxígeno con el medio y el calor generado mediante efecto Joule (los cuales expusimos anteriormente en el apartado de electroforming) son grandes obstáculos a la hora de lograr estabilidad en los estados de las RRAM.

Yang observo en [65] que en una celda $Ta/TaO_x/Pt$ se podía alcanzar una durabilidad de mas de 10^{10} ciclos en los que los estados se mantenían estables.

Aun se está lejos de comprender exactamente el funcionamiento de las RRAM, una mejor comprensión será el camino a seguir para lograr una mayor estabilidad.

4.2.3. Velocidad

Las memorias RRAM pueden superar la velocidad de las memorias DRAM como hemos visto anteriormente. La velocidad de conmutación ha sido medida en celdas $Pt/Ti/TiO_2/Pt$ [66] observando que es muy alta. Sin embargo, debemos remarcar que hay que tener especial cuidado a la hora de medir estas velocidades en el switching, especialmente si los pulsos de corriente/voltaje son demasiado cortos, ya que las medidas podrían ser erróneas.

Referencias

- [1] L. Chua IEEE Trans. Circuit Theory 1971, 18, 507
- [2] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams, Nature 2008, 453, 80.
- [3] S. Song, B. Cho, T.-W. Kim, Y. Ji, M. Jo, G. Wang, M. Choe, Y. H. Kahng, H. Hwang, T. Lee, Adv. Mater. 2010, 22, 5048.
- [4] Wuttig M and Yamada N 2007 Nature Mater. 6, 824
- [5] Fontana R E and Hetzler S R 2006 J. Appl. Phys. 99 08N902
- [6] Scott J F and AraujoCAPd 1989 Science 246 1400
- [7] Jung D J, Kim H-H and Kim K 2007 IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control 54 2535
- [8] Raoux S et al 2008 IBM J. Res. Dev. 52 465
- [9] Hosomi M et al 2005 IEEE Technical Digest Int. Electron Devices Meeting (Washington, DC) p 459
- [10] Liu S Q, Wu N J and Ignatiev A 2000 Appl. Phys. Lett. 76 2749
- [11] Asamitsu A, Tomioka Y, Kuwahara H and Tokura Y 1997 Nature 388 50
- [12] Beck A, Bednorz J G, Gerber C, Rossel C and Widmer D 2000 Appl. Phys. Lett. 77 139
- [13] Dearnaley G 1967 Phys. Lett. A 25 760
- [14] Dearnaley G, Stoneham A M and Morgan D V 1970 Rep. Prog. Phys. 33 1129
- [15] Dayan P and Abbott L F 2001 Theoretical Neuroscience (London: MIT Press)
- [16] Liu S Q, Wu N J and Ignatiev A 2000 Appl. Phys. Lett. 76 2749
- [17] Hickmott T W 1964 J. Appl. Phys. 35 2118
- [18] Simmons J G and Verderber R R 1967 Proc. R. Soc. A 301 77
- [19] Barriac C, Pinard P and Davoine F 1968 C. R. Acad. Sci., Paris 266 423
- [20] Greene P D, Bush E L and Rawlings I R 1968 Proc. Symp. on Deposited Thin Film Dielectric Materials (Montreal) p 167
- [21] Dearnaley G, Morgan D V and Stoneham A M 1970 J. Non-Cryst. Solids 4 593
- [22] Chudnovskii F A, Odynets L L, Pergament A L and Stefanovich G B 1996 J. Solid State Chem. 122 95
- [23] Jeong D S 2009 Resistive Switching in Pt/TiO₂/Pt (Julich: " Forschungszentrum Julich)
- [24] Marucco J-F, Gautron J and Lemasson P 1981 J. Phys. Chem. Solids 42 363

- [25] Chiang Y-M, Birnie D B III and Kingery W D 1997 *Physical Ceramics* (New York: Wiley)
- [26] Kwon D-H et al 2010 *Nature Nanotechnol.* 5 148
- [27] Strachan J P, Pickett M D, Yang J J, Aloni S, David Kilcoyne A L, Medeiros-Ribeiro G and Stanley Williams R 2010 *Adv. Mater.* 22 3573
- [28] Yajima T et al 2010 *Japan. J. Appl. Phys.* 49 060215
- [29] Jeong D S, Schroeder H and Waser R 2007 *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 G51
- [30] Kim J, Ko C, Frenzel A, Ramanathan S and Hoffman J E 2010 *Appl. Phys. Lett.* 96 213106
- [31] Chen S-C, Chang T-C, Chen S-Y, Li H-W, Tsai Y-T, Chen C-W, Sze S M, Yeh F-S and Tai Y-H 2011 *Electrochem. Solid-State Lett.* 14 H103
- [32] Zhang S, Long S, Guan W, Liu Q, Wang Q and Liu M 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 055112
- [33] Lee S B, Chae S C, Chang S H, Liu C, Jung C U, Seo S and Kim D-W 2007 *J. Korean Phys. Soc.* 51 S96
- [34] Shima H, Takano F, Akinga H, Tamai Y, Inoue I H and Takagi H 2007 *Appl. Phys. Lett.* 91 012901
- [35] Yang J J, Zhang M X, Strachan J P, Miao F, Pickett M D, Kelley R D, Medeiros-Ribeiro G and Williams R S 2010 *Appl. Phys. Lett.* 97 232102
- [36] Biju K P, Liu X, Siddik M, Kim S, Shin J, Kim I, Ignatiev A and Hwang H 2011 *J. Appl. Phys.* 110 064505
- [37] Szot K, Speier W, Bihlmayer G and Waser R 2006 *Nature Mater.* 5 312
- [38] Oligschlaeger R, Waser R, Meyer R, Karthaus S and Dittmann R 2006 *Appl. Phys. Lett.* 88 042901
- [39] Gruverman A et al 2009 *Nano Lett.* 9 3539
- [40] Nian Y B, Strozier J, Wu N J, Chen X and Ignatiev A 2007 *Phys. Rev. Lett.* 98 146403
- [41] Bardhan R A, Srivastava P C and Bhattacharya D L 1974 *Thin Solid Films* 24 S41
- [42] Cao X, Li X, Gao X, Yu W, Liu X, Zhang Y, Chen L and Cheng X 2009 *J. Appl. Phys.* 106 073723
- [43] Sawa A 2008 *Mater. Today* 11 28
- [44] Shen W, Dittmann R, Breuer U and Waser R 2008 *Appl. Phys. Lett.* 93 222102
- [45] Yang J J, Strachan J, Miao F, Zhang M-X, Pickett M, Yi W, Ohlberg D, Medeiros-Ribeiro G and Williams R 2011 *Appl. Phys. A* 102 785

- [46] Jeong D S, Schroeder H and Waser R 2009 Phys. Rev. B 79 195317
- [47] Baniecki J D, Shioga T, Kurihara K and Kamehara N 2003 J. Appl. Phys. 94 6741
- [48] Munstermann R, Menke T, Dittmann R and Waser R 2010 Adv. Mater. 22 4819
- [49] Shen W, Dittmann R and Waser R 2010 J. Appl. Phys. 107 094506
- [50] Kim K M, Choi B J, Shin Y C, Choi S and Hwang C S 2007 Appl. Phys. Lett. 91 012907
- [51] Jeong D S, Schroeder H and Waser R 2009 Nanotechnology 20 375201
- [52] Bocquet M, Deleruyelle D, Muller C and Portal J-M 2011 Appl. Phys. Lett. 98 263507
- [53] Hovel H J 1970 Appl. Phys. Lett. 17 141
- [54] Janousch M, Meijer G I, Staub U, Delley B, Karg S F and Andreasson B P 2007 Adv. Mater. 19 2232
- [55] Kim K M, Kim G H, Song S J, Seok J Y, Lee M H, Yoon J H and Hwang C S 2010 Nanotechnology 21 305203
- [56] R. Wang, J.-Q. Yang, M. Zhou, T. Chen R. Wang, J.-Q. Yang, Dr. S.-T. Han Institute of Microscale optoelectronics 10 1002

5. Paper publicado

Todos los resultados obtenidos en la realización de este Trabajo fin de Grado han servido para la publicación de un paper en APL, el cual será adjuntado al final del documento.

Influence of the temperature on the electrical properties of HfO₂-based resistive switching devices

H. García^{1,a)}, J. Boo¹, G. Vinuesa¹, O. G. Ossorio¹, B. Sahelices², S. Dueñas¹, H. Castán¹, M. B. González³, and F. Campabadal³.

¹ Dpto. Electricidad y Electrónica, University of Valladolid, Paseo de Belén 15, 47011 Valladolid, Spain

² Dpto. Informática, University of Valladolid, Paseo de Belén 15, 47011 Valladolid, Spain

³ Institut de Microelectrònica de Barcelona, IMB-CNM (CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain

^{a)} Corresponding author e-mail: hecgar@ele.uva.es

Abstract

In the attempt to understand the behavior of HfO₂-based resistive switching devices at low temperatures, TiN/Ti/HfO₂/W metal-insulator-metal devices were fabricated using the atomic layer deposition technique to grow the high-k layer. After performing an electroforming process at room temperature, the device was cooled in a cryostat to obtain 100 current-voltage cycles at several temperatures ranging from the liquid nitrogen temperature to 350 K. The measurements showed a semiconducting behavior in high and low resistance states. In low resistance state, a hopping conduction mechanism was obtained. The set and reset voltages increases when temperature decreases because the thermal energies for oxygen vacancies and ions are reduced. However, the temperature does not influence the power absorbed in the reset transition, indicating the local temperature in the filament control the transition. The set transition turns from gradual to abrupt when decreasing the temperature, due to a positive feedback between the current increase and the Joule heating at low temperatures.

The phenomenon of bipolar resistive switching based on the valence change mechanism (VCM) has been attracting great attention in the last years.^{1,2} In these devices, a conductive filament (CF) due to oxygen vacancies can be formed and ruptured by applying voltage or current signals. Due to their simple structure, fast operation speed, good endurance, and low power consumption, they are currently considered to be one of the next-generation alternatives to traditional non-volatile memories.^{3,4} The information in the VCM cells can be encoded in different resistance states obtaining an analog-like multilevel operation. This behavior allows the use of these devices for the implementation of artificial neuronal synapses in neuromorphic systems, since the synaptic weight between two neurons can be electrically adjusted.⁵ Various materials have been studied as resistive switching devices, such as perovskites,⁶ manganites,⁷ and even organic materials.⁸ However, metal oxides are the most widely studied materials,⁹ and, among them, HfO_x-based devices have been found to be highly scalable and CMOS compatible, robust, with ultrafast and low-energy consumption operation.^{10,11} In low-temperature applications, as aerospace applications, the lack of low cost high-density and durable NVM has been a main limiting factor.¹² The behavior of HfO_x-based resistive switching devices at low temperatures is important, not only to know the switching capability and stability at low temperatures but also to study the conduction mechanism in the high-k layer. However, not many studies on the low-temperature characteristics of HfO₂ devices can be found. In this work, our objective is the study of the electrical properties of HfO₂-based metal-insulator-metal structures by measuring current-voltage resistive switching cycles at several temperatures ranging from the liquid nitrogen temperature to 350 K. We focused our attention in the conduction mechanisms and in the influence of the temperature in set and reset transitions.

In order to carry out our study, TiN/Ti/HfO₂/W metal–insulator–metal devices were used as resistive switching devices. The hafnium oxide, which was grown at 225 °C by atomic layer deposition using tetrakis(dimethylamido)hafnium (TDMAH) and water as hafnium and oxygen precursors, was 10 nm thick. The bottom electrode consists of a 50 nm-W layer deposited on a 20 nm-Ti adhesion layer on a highly doped n-type silicon wafer. Electrical contact to the bottom electrode is made through the Al-metallized back of the silicon wafer. Metal electrodes were deposited by magnetron sputtering. The top electrode consists of a stack of a 200 nm TiN layer and a 10 nm Ti layer. Devices with an area of $1.44 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$ were used to perform the electrical measurements. Figure 1 shows a cross section picture of our devices.

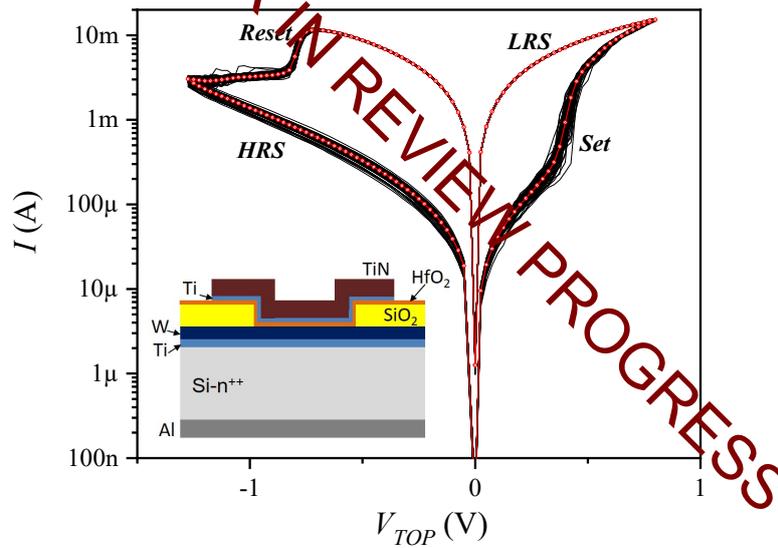


Fig. 1: Current-voltage cycles measured at 300 K (black lines) and the 100 cycles average (red line). A cross-section picture of our resistive switching devices is shown in the lower left.

The current-voltage (I-V) measurements were carried out using an HP 4155B Semiconductor Parameter Analyzer at several temperatures ranging from liquid nitrogen

temperature (≈ 78 K) to 350 K. Devices were cooled in darkness in an Oxford DM1710 cryostat, and an Oxford ITC 503 controller was used to monitor the temperature. One hundred current-voltage cycles were measured at each temperature (78, 100, 125, 150, 200, 225, 250, 275, 300, 325, and 350 K), starting the measurements at the lowest temperature.

The fabricated devices show bipolar resistive switching behavior, as shown in Fig. 1 for the 300 K measurements, with set and reset transitions at positive and negative voltages respectively. Together with the 100 cycles measurements, we have represented the average in red color. These devices were previously studied, and a filamentary conduction was observed. The resistive switching mechanism was found to be valence change memory effect (VCM).¹³ In this mechanism, the conductive filaments are due to oxygen vacancies.¹⁴ It is well known the oxygen reservoir capability of Ti, which is able to attract/release oxygen from/to the HfO₂ layer during the I-V reversible cycles.¹⁵ This oxygen ion migration is responsible for the formation of percolation paths made of oxygen vacancies. An initial electroforming process is necessary to form the conductive filaments in our devices. We performed the electroforming at room temperature before cooling the device, and a current compliance of 200 μ A was used during the forming process to prevent irreversible oxide breakdown.

Figure 2(a) shows the resistance value cumulative probability in the low resistance state (R_{on}) at the temperatures used in this work. The cycle-to-cycle variability is not significant: it is known the low resistance state (LRS) variability worsens when a compliance current is used in the set transition,³ but we did not use any compliance in our I-V measurements. We can observe a semiconducting (or non-metallic) behavior in the LRS because the resistance value decreases when temperature increases. Usually, resistive switching devices at LRS show metallic behavior or hopping conduction. For

conductive bridge devices (CBRAMs) a metallic behavior is obtained because the conductive filament is due to metal ions, as has been observed by microscopy since several years ago.¹⁶ However, VCM devices can show either metallic or hopping conduction, depending on the oxygen vacancies concentration.¹⁷ For instance, metallic behavior was observed in TiN/HfO₂/Ti/TiN capacitors,¹⁸ and non-metallic was observed in TiN/HfAlO_x/Pt structures,¹² although metallic behavior was observed in the latter case for breakdown devices, where a very high oxygen vacancies concentration is present. We can observe the current in the LRS is thermally activated. These processes usually follow an Arrhenius law, indicating the existence of an activation energy (E_a). The use of $\ln(I_{on})$ vs. $1/kT$ relationship allows us to obtain an activation energy value, as we have represented in Fig. 2(c) for $V_{TOP} = +0.1$ V. We can observe the current reaches a saturation value at low temperatures. As the current is due to hopping via traps created by oxygen vacancies, electron thermal energy is not high enough at low temperatures to hop between nearest neighbor traps.

On the other hand, the equation of hopping conduction is:¹⁹

$$I = qANav_0 \exp\left(\frac{-E_T}{kT}\right) \exp\left(\frac{qaV}{2dkT}\right) \quad (1)$$

where A is the area, N is the density of space charge, a is the average of hopping distance, v_0 is the intrinsic vibration frequency, E_T is the barrier height of hopping, and d is the oxide film thickness. The activation energy E_a can be expressed as $E_T - qaV/2d$, so if we represent the activation energy for different applied voltages, we are able to obtain the barrier height of hopping as the intercept of vertical axes. We have represented the E_a vs. V_{TOP} plot in Fig. 2(d), and we obtained a barrier height of 11.9 meV. R. Fang *et al.* found E_T values ranging from 6 to 54 meV depending on the resistance state in TiN/HfAlO_x/Pt

capacitors,¹² a value of the same order of magnitude as our result. Moreover, the slope of the fitting line shown in Fig. 2(d) allows us to obtain the average of hopping distance in the LRS. The value obtained is 0.3 nm, a similar value than the one obtained by K-H. Chen *et al.*,¹⁹ who obtained a value of 1.44 nm when using a 10 μ A compliance current and a value of 0.3 nm when using a 100 μ A compliance current, in zinc-doped SiO₂-based resistive switching devices.

Figure 2(b) shows the resistance value (R_{off}) cumulative probability in the high resistance state (HRS). Now, cycle-to-cycle variability is larger than the LRS case. Variability is attributed to a change in the number of oxygen vacancies in the CF due to the stochastic nature of formation and rupture during the set and reset transitions. The indeterminate tunneling gap formed in the reset process is responsible for the variability of R_{off} .²⁰ Although a temperature dependence can be observed in HRS, the cycle-to-cycle variability makes it difficult to study this dependence. Different mechanisms have been proposed for the conduction in HRS such as Poole-Frenkel emission,²¹ tunneling,²² and Schottky emission.²³

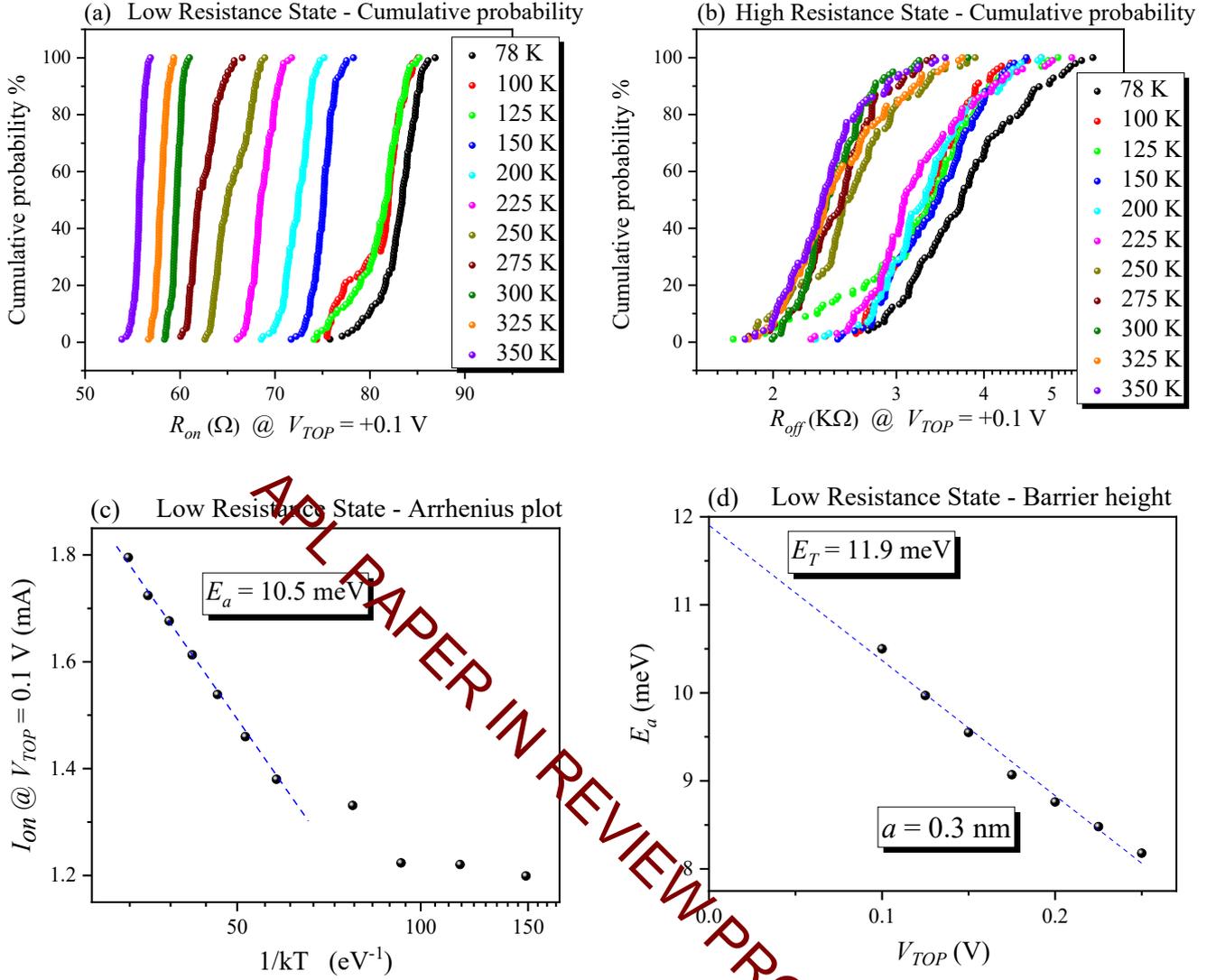


Fig. 2: R_{on} (a) and R_{off} (b) @ $V_{TOP} = +0.1$ V cumulative probabilities measured at different temperatures ranging from 78 K to 350 K, Arrhenius plot (c), and carrier height of hopping and average hopping distance (d).

Figure 3(a) shows the reset voltage (V_{res}) as a function of the temperature. The reset voltage has been obtained as the point having the maximum current in the reset process. Each point in the graph corresponds to the mean value of 100 I-V cycles and is plotted together with standard error bars. The reset voltage cycle-to-cycle variability is almost negligible, mainly at room or higher temperatures. However, there is a clear temperature

dependence: V_{reset} increases as temperature decreases. This trend is usually related with the thermal energies of oxygen vacancies: as the temperature cools down a higher electric field is needed to form or to rupture the conductive filaments because the thermal energies for oxygen vacancies and ions are reduced.¹² In a recent work, we observed, in measurements performed at room temperature, that set and reset transitions, and even intermediate resistance states, could be controlled by the power absorbed by the devices.²⁴ Fig. 3(b) shows the power absorbed by the devices in the reset transition as a function of the temperature. The power is always about 8 mW regardless of the temperature value. This result implies the reset is a Joule process: the conductive filament rupture is controlled by its local temperature. The temperature influences the resistance value in LRS (R_{on}) because, as explained, hopping conduction is a thermal activated process. Higher temperatures implies lower R_{on} values, and, as $V_{res} = \sqrt{P/R_{on}}$, lower voltage values are necessary to obtain the power necessary to attract oxygen ions from the Ti layer. We saw in Fig. 2(c) that the current in LRS (I_{on}) saturates at low temperatures. However, the reset power value (P_{reset}) remains constant despite the saturation I_{on} value at low temperatures because V_{reset} becomes constant at temperatures near the liquid nitrogen one (see Fig. 3(a)).

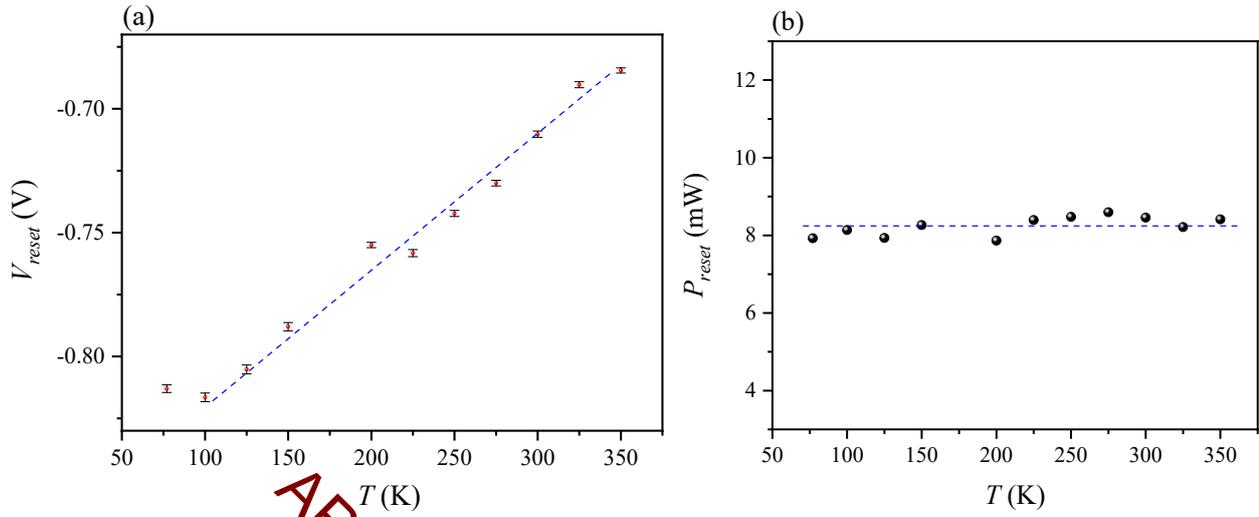


Fig. 3: Reset voltage, V_{reset} (a) and reset power, P_{res} , (b) measured for the different temperatures. Each point corresponds to the mean value of 100 I-V cycles.

Regarding the set voltage, Fig. 4(a) shows V_{set} for the different temperatures. The set voltage has been defined as the applied voltage whose derivative value reaches a fixed value. As for the reset voltage, each point in the graph corresponds to the mean value of 100 I-V cycles and is plotted together with standard error bars. The temperature dependence is similar that the one observed in the reset case: V_{set} increases as temperature decreases, because, as stated before, the thermal energies for oxygen vacancies and ions are reduced. However, although the cycle-to-cycle variability is small at high temperatures, now it increases when temperature decreases, as standard error bars indicate in Fig. 4(a). The stochastic formation of the CF is clearly enhanced at low temperatures. In the reset case, we did not see so high cycle-to-cycle variability at low temperatures, perhaps because the high current flowing through the filaments just before the reset increases the local temperature.

In order to show the differences in the set transition at low and high temperatures, 100 I-V cycles at positive V_{TOP} voltages are represented in Fig. 4(b) for 100 K and 350 K. In the case of $T=100$ K, we can observe different bands which have been plotted in black and red colors for a clear visualization. These bands are only a measurement artifact due to the voltage step used in the I-V measurements (25 mV). If a lower voltage step had been used, a greater number of bands would have been obtained and the bands would have been closer. There is another issue regarding the set transition. It is an abrupt transition for low temperatures, but it turns to a gradual transition for temperatures higher than about 200 K. The abrupt switching events are related to a positive feedback between the current increase and the Joule heating.^{25,26} The current increment is able to increase the local temperature, which causes a faster change in the oxygen vacancies concentration, and thereby increases again the current. At temperatures higher than about 200 K the abrupt transitions disappear. At these temperatures, the thermal energies for oxygen vacancies is high enough so they can move from or to the Ti layer at enough low voltages to obtain gradual set transitions. However, at lower temperatures higher electric fields are required to form the filament, increasing suddenly the power dissipated and the Joule heating. The mean values of the different bands shown in black and red colors in Fig. 4(b) for the 100 K measurement are represented in Fig. 4(c). Once the device is in the LRS after performing the set transition, the resistance state is independent of the V_{set} value, as we have represented in Fig. 4(d). For instance, if V_{set} value in a cycle is high, the positive feedback will also be high resulting in a high current step, obtaining, after the

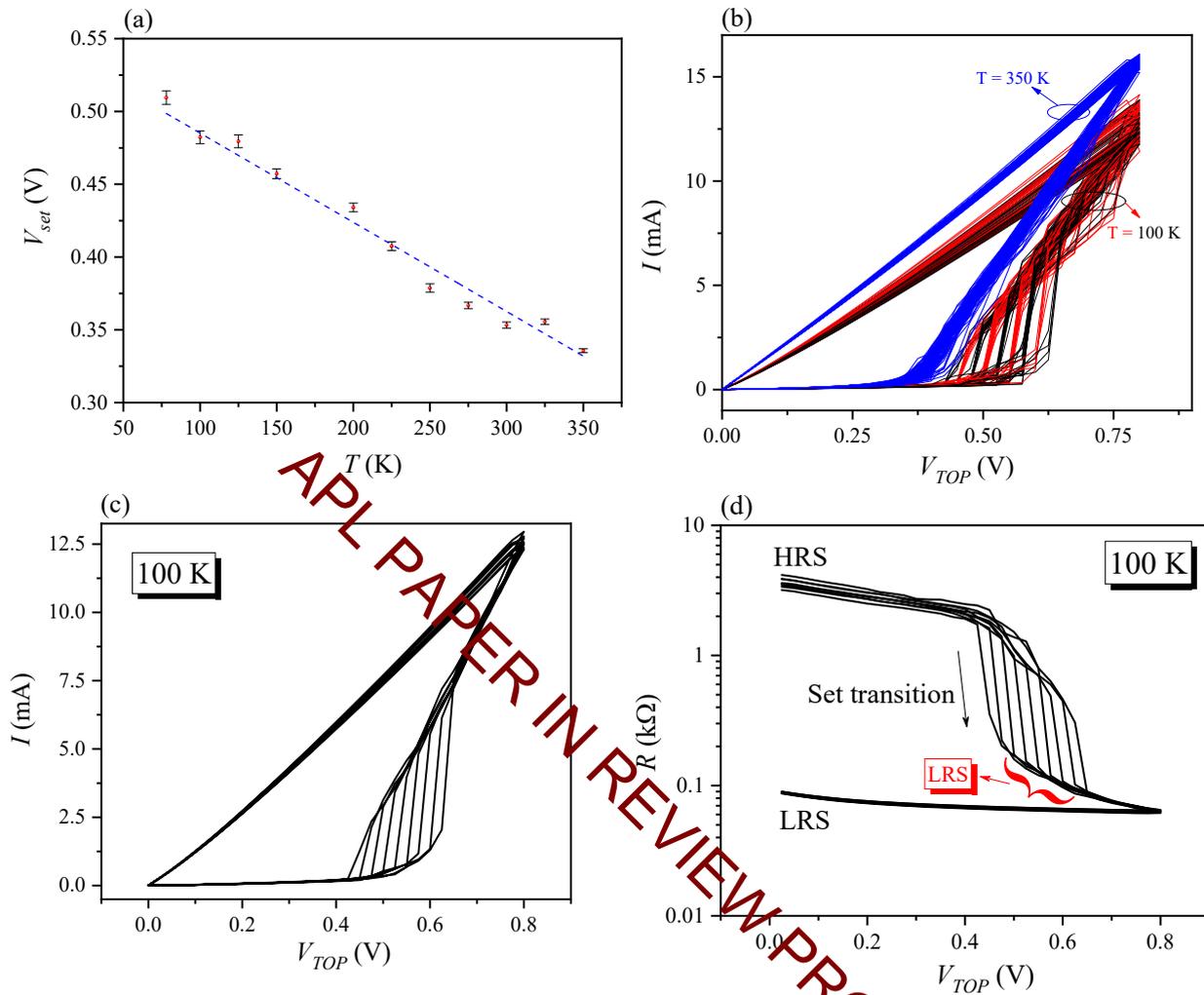


Fig. 4: Set voltage, V_{set} , mean value of 100 I-V cycles (a), I-V curves at positive voltages for $T=100$ K and $T=350$ K (b), the mean value of the different bands in the I-V characteristic measured at 100 K (c) and the R-V characteristic at 100 K obtained from the mean value of the bands (d).

transition to LRS, the same resistance value as the cycles with lower V_{set} values show at the same voltage. Hence, the cycle-to-cycle variation is not due to the existence of different conductive filaments, as their shape would probably be different and we would

obtain different resistance states depending on which filament is fully formed. The variation seems to be due to the stochastic nature of the switching mechanism.

In summary, our study of the electrical properties of TiN/Ti/HfO₂/W resistive switching devices reveals a non-metallic behavior and a hopping conduction mechanism in the low resistance state. A barrier height value of 11.9 eV and a hopping distance value of 0.3 nm were obtained, values of the same order of the ones found in other works. The reset voltage increases at low temperatures; however, the reset transition is a Joule process as no temperature dependence was found in the power absorbed in this transition. The decrease in the hopping current at low temperatures implies higher V_{res} to keep the power constant. In the case of the set transition, low temperatures increase the set voltage, and also enhance the cycle-to-cycle variability. The set transition turns from gradual transition at room temperatures to abrupt transition when devices are cooled at 200 K or lower temperatures. A positive feedback between the current increase and the Joule heating can explain this trend.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and the FEDER program through projects TEC2017- 84321-C4-2-R and TEC2017-84321-C4-1-R.

AUTHOR DELCARATIONS

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding authors upon reasonable request.

REFERENCES

- ¹Z. Shen, C. Zhao, Y. Qi, W. Xu, Y. Liu, I. Z. Mitrovic, L. Yang, and C. Zhao, *Nanomaterials* **10**(8), 1437 (2020).
- ²Z. Wang, H. Wu, G. W. Burr, C. S. Hwang, K. L. Wang, Q. Xia, and J. J. Yang, *Nat. Rev. Mater.* **5**(3), 173 (2020).
- ³F. Zahoor, T. Z. A. Zulkifli, and F. A. Khanday, *Nanoscale Res. Lett.* **15**, 90 (2020).
- ⁴Y. Fujisaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**(4R), 040001 (2013).
- ⁵I. Chakraborty, A. Jaiswal, A. K. Saha, S. K. Gupta, and K. Roy, *Appl. Phys. Rev.* **7**(2), 021308 (2020).
- ⁶X. Wu, H. Yu, and J. Cao, *AIP Adv.* **10**(8), 085202 (2020).
- ⁷C. Kalkert, J.-O. Krispeneit, M. Esseling, O. I. Lebedev, W. Meshnyaga, B. Damaschke, G. van Tendeloo, and K. Samwer, *Appl. Phys. Lett.* **99**(13), 132512 (2011).
- ⁸Y. C. Chen, H. C. Yu, C. Y. Huang, W. L. Chung, S. L. Wu, and Y. K. Su, *Sci. Rep.* **5**, 10022 (2015).
- ⁹D. Kumar, R. Aluguri, U. Chand, and T. Y. Tseng, *Ceram. Int.* **43** (Supplement 1), S547 (2017).
- ¹⁰P. Gonon, M. Mougnot, C. Vallée, C. Jorel, V. Jousseume, H. Grampeix, and F. El Kamel, *J. Appl. Phys.* **107**(7), 074507 (2010).
- ¹¹C. Giovinazzo, J. Sandrini, E. Shahrabi, O. T. Celik, Y. Leblebizi, and C. Ricciardi, *ACS Appl. Electron. Mater.* **1**(6), 900 (2019).

- ¹²R. Fang, W. Chen, L. Gao, W. Yu, and S. Yu, *IEEE Electron Device Lett.* **36**(6), 567 (2015).
- ¹³G. González-Cordero, M. B. González, H. García, F. Campabadal, S. Dueñas, H. Castán, F. Jiménez-Molinos, and J. B. Roldán, *Microelectron. Eng.* **178**, 26 (2017).
- ¹⁴R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
- ¹⁵Z. 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, and D-L. Kwong, *IEEE Electron Device Lett.* **35**(9), 912 (2014).
- ¹⁶X. Guo, C. Schindler, S. Menzel, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **91** (13), 133513 (2007).
- ¹⁷C. Wang, H. Wu, B. Gao, T. Zhang, Y. Yang, and H. Qian, *Microelectron. Eng.* **187-188**, 121 (2018).
- ¹⁸C. Walczyk, D. Walczyk, T. Schroeder, T. Bertaud, M. Sowinska, M. Lukosius, M. Fraschke, D. Wolansky, B. Tillack, E. Miranda, and C. Wenger, *IEEE Trans. Electron Devices* **58**(9), 3124 (2011).
- ¹⁹K-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, and S. M. Sze, *Appl. Phys. Lett.* **102**(13), 133503 (2013).
- ²⁰X-X. Xu, Q. Luo, T-C. Gong, H-B. Lv, Q. Liu, and M. Liu, *Chin. Phys. B* **30**(5), 058702 (2021).
- ²¹Y-M. Kim, and J-S. Lee, *J. Appl. Phys.* **104**(11), 114115 (2008).
- ²²S. Yu, X. Guan, and H-S. P. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **99**(6), 0635507 (2011).
- ²³C-Y. Lin, S-Y. Wang, D-Y. Lee, and T-Y. Tseng, *J. Electrochem. Soc.* **155**(8), H615 (2008).

²⁴H. García, G. Vinuesa, O. G. Ossorio, B. Sahelices, H. Castán, S. Dueñas, M. B. González, and F. Campabadal, *Solid-State Electron.* **183**, 108113 (2021).

²⁵K. Fleck, C. La Torre, N. Aslam, S. Hoffmann-Eifert, U. Böttger, and S. Menzel, *Phys. Rev. Appl.* **6**(6), 064015 (2016).

²⁶F. Cüppers, S. Menzel, C. Bengel, A. Hardtdegen, M. von Witzleben, U. Bötger, R. Waser, and S. Hoffmann-Eifert, *APL Mater.* **7**(9), 091105 (2019).

APL PAPER IN REVIEW PROGRESS