



TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Física

**ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE CONDUCCIÓN PRESENTES EN
ESTRUCTURAS RRAM DE ÓXIDO DE HAFNIO**

Autor: Jonathan Boo Álvarez

Tutor/es: Guillermo Vinuesa Sanz / Héctor García García

Agradecimientos

Agradecer al departamento de electricidad y electrónica de la universidad de Valladolid, al grupo de caracterización de materiales y dispositivos electrónicos por guiarme en la realización del presente trabajo. Agradecer en especial a mis tutores Guillermo Vinuesa Sanz y Héctor García García que han resuelto todas las dudas que han ido surgiendo en el proceso.

Índice

1. FUNDAMENTO TEÓRICO	1
1.1. Introducción al resistive switching	1
1.2. Tipos de memorias existentes	2
1.3. Fundamentos sobre el resistive switching	3
1.4. Electroforming	4
1.5. Materiales en el resistive switching	6
1.6. Mecanismos para el resistive switching bipolar	7
1.7. Mecanismos de conducción	8
1.7.1. Emisión Schottky	8
1.7.2. Efecto túnel Fowler-Nordheim	9
1.7.3. Efecto túnel directo (Direct Tunneling)	9
1.7.4. Emisión Poole-Frenkel	9
1.7.5. Space-Charge-Limited-Conduction	10
1.7.6. Conducción Iónica	10
1.7.7. Conducción Ohmica	10
1.7.8. Hopping	11
1.7.9. Trap-Assisted Tunneling	11
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	12
2.1. Obtención de los ciclos I-V	12
2.2. Análisis de V_{set} y V_{reset} de los ciclos I-V	15
2.3. Análisis del mecanismo de conducción en el estado HRS	17
2.3.1. Análisis de la dependencia del estado HRS con el voltaje	17
2.3.2. Análisis de la dependencia del estado HRS con la temperatura	23
2.4. Análisis del mecanismo de conducción en el estado LRS	29
2.4.1. Análisis de la dependencia del estado LRS con la temperatura	29
2.4.2. Análisis de la dependencia del estado LRS con la temperatura	33
3. CONCLUSIONES	39

ABSTRACT

Debido a que estamos cada vez más cerca de alcanzar el límite tecnológico en el ámbito de la computación (con la tecnología actual de transistores), se han explorado otras tecnologías, entre las que destacan los memristores o memorias resistivas (RRAM), las cuales poseen una serie de características muy útiles para su aplicación en computación neuromórfica. En este trabajo analizaremos en profundidad los mecanismos de conducción subyacentes al fenómeno de resistive switching. Para ello, caracterizaremos una muestra TiN/Ti/10nm – HfO₂/W en un gran rango de temperaturas, analizando la dependencia de la corriente que atraviesa el dispositivo con el voltaje aplicado y con la temperatura.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. Introducción al resistive switching

Debido a las crecientes exigencias en el ámbito de la computación durante los últimos 30 años, la investigación en la tecnología CMOS basada en transistores MOSFET ha aumentado enormemente en este periodo. La principal forma de incrementar el rendimiento de las memorias ha sido aumentar el número de dispositivos (los mencionados transistores) presentes en ellas, disminuyendo el tamaño de dichos dispositivos. Sin embargo, a medida que nos acercamos al límite de miniaturización de los 10nm se dificulta en gran medida poder incluir un mayor número de componentes en el mismo espacio (debido al propio proceso de litografía con el que se fabrican).

Un elemento que podría sustituir a los actuales dispositivos de almacenamiento sería el memristor (resistencia variable con memoria), que fue propuesto por Chua en 1971 como el cuarto componente elemental de la circuitería. Este elemento posee una estructura similar a la de un condensador (estructura MIM o metal/aislante/metal), constando de dos electrodos metálicos separados por una capa aislante (figura 1a). Debido a esta estructura tan simple, los memristores pueden ser fácilmente integrados en una estructura crossbar array (figura 1b). Todo esto, unido a su bajo consumo, gran velocidad de conmutación y capacidad de retención a la hora de mantener la información, los hacen uno de los candidatos ideales para sustituir a las actuales memorias.

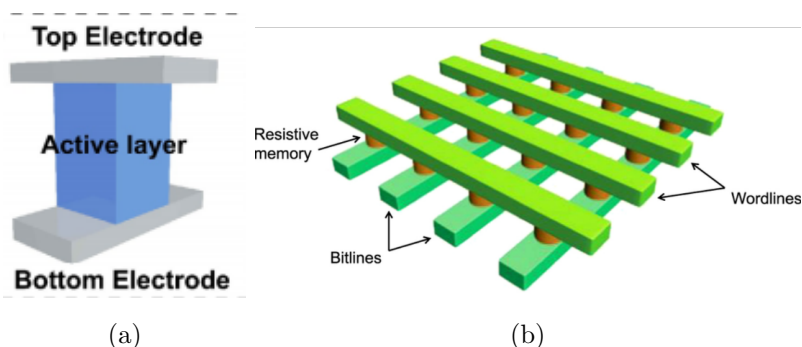


Figura 1: a) Estructura de un memristor, b) estructura de crossbar array

1.2. Tipos de memorias existentes

Las memorias actuales basadas en semiconductores pueden ser clasificadas en función de cuantas veces pueden ser reescritas, en memorias de lectura/escritura (RAM) y en memorias de solo lectura (ROM).

En las RAM la información puede ser escrita/leída sin limitación de veces (siempre que el dispositivo siga operativo), además, su velocidad de lectura/escritura es prácticamente la misma. Este tipo de memorias pueden ser volátiles o no volátiles (NVM) en función de si la información se retiene al eliminar la alimentación. Algunos ejemplos de memorias volátiles son las RAM estáticas (SRAM) o las RAM dinámicas (DRAM), siendo las SRAM más rápidas que las DRAM. Por otro lado, en las memorias ROM la cantidad de ciclos de lectura/escritura son limitados, además, su velocidad de lectura/escritura es más lenta y son de tipo no volátil. Este tipo de memorias se pueden clasificar en memorias de un solo uso (OTPROM) y en memorias reprogramables (EPROM).

La mayor parte del mercado a día de hoy está formada por memorias DRAM y memorias FLASH (memorias no volátiles más comunes, como por ejemplo los pendrives).

En las memorias FLASH se escribe y se borra aplicando diferentes tensiones, puesto que cada celda es un transistor MOSFET de doble puerta. La gran limitación de este tipo de memorias es que se necesitan tensiones de 5V para la escritura, lo cual es demasiado alto para futuros estándares. Además, las memorias FLASH tienen un número limitado de ciclos de lectura/escritura de 10^5 , mientras que en las DRAM es de $3 \cdot 10^6$ ciclos, sin embargo, el problema en estas últimas es que se necesitan refrescar, y, además, se está alcanzado el límite de su miniaturización.

En los últimos años han surgido varios tipos de memorias que podrían rivalizar con las actuales. Entre ellas destacan las RAM basadas en cambio de fase (PCRAM), las RAM magnéticas (MRAM), las RAM ferroeléctricas (FRAM) y las RAM resistivas (RRAM). Siendo estas últimas serán las que estudiaremos en profundidad en este trabajo.

- *Memorias ferroeléctricas*: Basadas en el ciclo histérico de los materiales ferroeléctricos.
- *Memorias de cambio de fase*: Se basan en materiales que son capaces de cambiar de fase de forma reversible entre una fase amorfa y una fase cristalina al aplicar un estímulo eléctrico, siendo dos estados claramente diferenciados donde la resistencia de cada estado es distinta.
- *Memorias magnéticas*: Existen dos tipos, las que se escriben magnéticamente en un material ferromagnético y las basadas en spintrónica, donde en función de la polarización magnética se obtiene una resistencia.
- *Memorias RAM resistivas*: Por su propia definición, gran parte de las memorias mencionadas podrían englobarse en este apartado, pero este tipo de memorias utilizan un mecanismo claramente diferenciado, el resistive switching. En este caso la capa intermedia cambia entre dos estados: uno de alta resistencia (HRS, high resistivity state) y baja resistencia (LRS, low resistivity state) mediante la aplicación de un voltaje entre los dos electrodos. Este es un proceso similar a la ruptura de un dieléctrico, pero con la característica de que es un proceso reversible. Son las memorias RRAM las que tienen unas curvas I-V experimentales que verdaderamente se asemejan a lo teorizado por Chua para los memristores.

1.3. Fundamentos sobre el resistive switching

Varias muestras metal/aislante/metal presentan el ciclo de histéresis de las memorias resistivas. Este tipo de muestras funcionan de la siguiente manera. Supongamos que partimos de un estado de alta resistencia (desde ahora HRS), se aumentará el voltaje hasta lograr una transición a un estado de baja resistencia (desde ahora LRS), esto se produce por la formación de un filamento conductivo dentro del material (entraremos en materia sobre esto más adelante). La tensión a la que se produzca esta transición es lo que conocemos como V_{set} . Ahora nos encontraremos en el estado LRS, aumentando de nuevo la tensión lograremos romper parcialmente el filamento conductivo regresando de nuevo al estado HRS. La tensión a la que se produzca esta nueva transición es lo que conocemos como V_{reset} . La mayoría de muestras muestran un voltaje umbral característico (V_{set} y V_{reset}) y varios estados de resistencia intermedios. En todo caso la muestra permanecerá en el estado LRS o HRS hasta que se alcance ese voltaje umbral.

El resistive switching puede ser bipolar o unipolar, en el unipolar solo podremos controlar el voltaje/corriente aplicado a la muestra, mientras que en el bipolar podremos controlar también la polaridad de dicho voltaje/resistencia.

En el caso del switching unipolar, si partimos de un estado HRS, al aumentar el voltaje, alcanzaremos V_{set} , pasando ahora a encontrarnos en el estado LRS (imponiendo siempre una

corriente límite para no llegar a quemar el dispositivo). Una vez alcanzado el estado LRS lo único que tendremos que hacer es aumentar el voltaje de nuevo hasta volver a alcanzar el V_{reset} y caer al estado HRS (ruptura parcial del filamento conductor)(figura 2a). Por otro lado, tenemos el switching bipolar (el cual es el que estudiaremos en la muestra que trataremos en este estudio), en el cual, partiendo de un estado HRS, al aumentar el voltaje llegaremos al V_{set} , pasando así al estado LRS. La diferencia es que ahora para volver al estado HRS deberemos invertir la polaridad del voltaje, llegando así a un V_{reset} negativo donde se producirá de nuevo la transición al estado HRS (figura 2b).

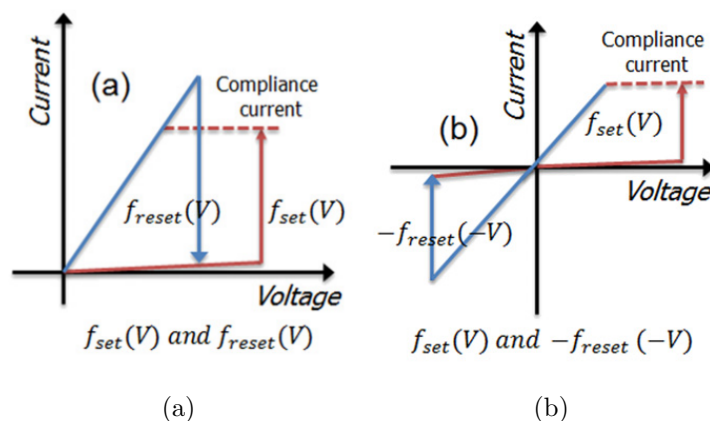


Figura 2: a) Esquema de funcionamiento del switching unipolar, b) Esquema de funcionamiento del switching bipolar

Para que la muestra pueda llegar a tener este comportamiento debe sufrir antes un cambio en su capa interna que permita que aparezcan estos dos estados de resistencia mencionados (recordemos que en un principio la capa interna no es más que un aislante), este proceso es lo que llamamos electroforming.

1.4. Electroforming

En el sentido tradicional, el electroforming se refiere a un proceso electroquímico de formación de estructuras metálicas.

Este nombre viene debido a que el resistive switching es generalmente atribuido a la formación/ruptura de un filamento conductor en la capa intermedia del material. El electroforming será el proceso mediante el cual ese filamento conductor será formado. Recordemos que la formación de este filamento conductor nada tiene que ver con una ruptura del dieléctrico, puesto que en este caso estamos hablando de un proceso reversible en el sentido en que estos filamentos, que no tienen porque ser de carácter metálico, pueden romperse y recomponerse varias veces.

Para realizar el electroforming deberemos someter nuestra muestra a un elevado campo eléctrico, teniendo cuidado de no alcanzar la ruptura del dieléctrico en el proceso. Para evitar esto impondremos una corriente límite.

La formación de filamentos conductivos mediante electroforming fue sugerida en primer lugar por Dearnaley en 1967 [1]. Más tarde se vio que imperfecciones o inhomogeneidades en la capa intermedia podían llevar a la generación de filamentos diferentes a la generación en un caso ideal [2].

En los óxidos metálicos (que es el caso de la muestra que estamos estudiando) el proceso de electroforming es debido a que los metales de transición pueden variar sus estados de valencia, rompiendo enlaces con el oxígeno y generando así vacantes cargadas (ya que al perder su enlace con el oxígeno se forma un ion), las cuales modifican la concentración de portadores de carga en el material actuando como una especie de dopado. En el ánodo se generará un proceso de electrolisis (generación de vacantes) fomentando de esta manera la migración de iones y provocando la formación de los filamentos.

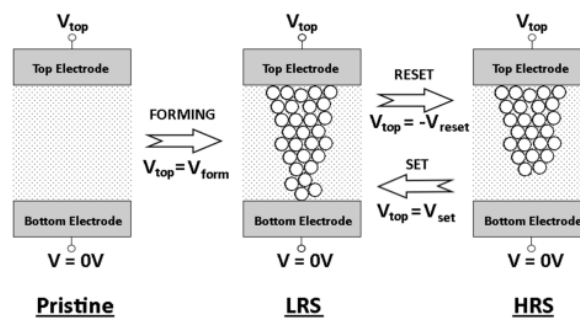


Figura 3: Esquema de formación y ruptura parcial del filamento conductivo en un memristor

A lo largo del tiempo se han propuesto diferentes mecanismos para el proceso de electroforming.

Partiremos del primer modelo de Hickmott [3], donde la ionización de impurezas hace que se forme un nuevo nivel de energía accesible, de modo que los electrones presentes en el cátodo pueden introducirse en la capa intermedia. En un modelo posterior, Simmons y Verderber [4] asumen que se produce una inyección de iones metálicos desde el ánodo hacia la capa intermedia mediante fuerzas electrostáticas. Barriac más tarde afirma que esta inyección de iones metálicos desde el ánodo se produce debido a la fusión del ánodo con la capa activa, provocada por la gran cantidad de calor disipada durante el proceso de electroforming [5]. En este modelo se asume una contribución a la corriente de carácter iónico (debida a la inyección del ánodo) y una

contribución de carácter electrónica (debida a los electrones que atraviesan la capa intermedia mediante efecto túnel).

Greene aporta un enfoque distinto, en el cual se propone un modelo donde contribuyen varios procesos [6]. Una oxidación de aniones en el ánodo ($N^- \rightarrow N + e^-$) mientras que se producirá una reducción de cationes en el cátodo ($M^+ + e^- \rightarrow M$). Gracias a estos procesos se producen reacciones electroquímicas en la capa intermedia generando una inyección de vacantes de aniones desde el cátodo. En este modelo la conducción será debida a que los electrones saltarán de vacante en vacante ayudados por el campo eléctrico que estamos generando con la diferencia de potencial.

Por otro lado, Dearnaley da bastante importancia a que el proceso de electroforming conlleva la formación de filamentos conductivos. Dearnaley apunta que los filamentos crecen desde la interfase ánodo/aislante, de forma que el mecanismo de conducción predominante en este caso será debido al salto de electrones a través de la cadena de impurezas generada en la capa intermedia.

Todos estos mecanismos ponen de manifiesto que en la muestra se produce un intercambio de oxígeno, ya que la incorporación de oxígeno en la capa intermedia es lo que provoca la reacción de reducción en el cátodo ($O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$) o la reacción de oxidación en la interfase ánodo/aislante ($2O^{2-} \rightarrow 4e^- + O_2$).

En el caso de los óxidos binarios de metales de transición (nuestro caso), Chudnovskii [7] deduce que durante el proceso de electroforming ocurre un cambio de fase, donde se pasa de estados de oxidación más altos (mayor resistencia) a estados de oxidación más bajos (menos resistivos) en un proceso espontáneo ayudado por el calor generado en el electroforming.

En este caso de óxidos de metales de transición podemos discernir dos casos distintos. Por un lado, tenemos los óxidos hipo-estequiométricos [8], los cuales resultan de la formación de vacantes de oxígeno o de cationes intersticiales. Por otro lado, tenemos los óxidos hiper-estequiométricos [9], los cuales resultan de la formación de intersticiales de oxígeno o de vacantes catiónicas (al contrario que en el caso anterior).

Podemos, de alguna forma, concluir que, en los metales de transición, durante el electroforming se forman filamentos que crecen desde el cátodo hacia el ánodo.

1.5. Materiales en el resistive switching

La mayoría de materiales presentan un comportamiento filamentario durante el resistive switching. Entre los materiales más utilizados destacan los óxidos de metales de tipo perovskita, los

óxidos con gran constante dieléctrica o los óxidos binarios de metales de transición. Nos centraremos en este último tipo que es el que nos concierne.

Varios monóxidos de metales de transición como el FeO, TiO, MnO o NiO han sido clasificados como aislantes Mott, lo cual significa que son materiales que deberían conducir la electricidad según la teoría de bandas, pero que en la práctica se comportan como aislantes. Este tipo de aislantes sufren transiciones de comportamiento metálico a aislante y viceversa. Los óxidos de titanio han sido ampliamente estudiados [10] encontrando un switching bipolar en muestras Pt/TiO₂/Pt. Del mismo modo los óxidos de vanadio presentan un comportamiento similar, con una característica propia como es el resistive switching monoestable [11], donde 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 el voltaje baja por debajo de ese valor se produce un regreso al estado HRS. Entre otros óxidos de metales de transición que también han sido estudiados se encuentra el cromo, donde se ha observado switching bipolar en una muestra Pt/Cr₂O₃/TiN [12]. En óxidos como el MnO_x y el FeO_x se ha logrado ver switching unipolar [13]. En los óxidos de cobre es muy notable que el calor generado por efecto Joule induce un desplazamiento de los iones de oxígeno a lo largo de los filamentos.

Entre todos los óxidos de metales de transición destaca el óxido de hafnio, el cual ha sido ampliamente estudiado mostrando características sobresalientes para su aplicación como memoria resistiva [14][15][16].

Una vez vistos los diferentes materiales que pueden presentar este comportamiento pasemos a centrarnos en el fenómeno propiamente dicho, más en concreto, en el switching bipolar el cual es nuestro caso.

1.6. Mecanismos para el resistive switching bipolar

Los primeros modelos para el switching bipolar eran modelos que empleaban mecanismos puramente electrónicos [17]. Es ya en los años 2000 cuando se proponen los primeros mecanismos mediante el cambio de valencia o mediante la formación y ruptura de filamentos conductivos.

Cuando más tarde se observó que en ciertas muestras tanto el estado HRS como el estado LRS presentaban un comportamiento metálico en su dependencia con la temperatura, fue cuando se atribuyó este comportamiento a la formación de filamentos conductores. En este caso la migración de vacantes de oxígeno en un óxido de metal de transición da lugar a la reducción de los iones del metal de transición, provocando un cambio de valencia impulsado por el calor generado mediante efecto Joule.

El resistive switching puede ser clasificado en 3 categorías: metalización electroquímica (ECM), mecanismo termoquímico (TCM) y mecanismo de cambio de valencia (VCM). El ECM está relacionado con la migración de cationes metálicos dentro del sólido de la capa intermedia. TCM está relacionado con el cambio en la estequiometría del óxido de la capa intermedia debido al incremento de temperatura producido por el paso de corriente. Por último, VCM se basa en la migración de aniones de oxígeno por efecto del campo aplicado, cambiando de esa manera la valencia de la red catiónica resultante.

La explicación de cómo se produce el fenómeno del resistive switching está influenciado por tres fenómenos interrelacionados, estos fenómenos son la evolución del filamento conductivo, el mecanismo de conducción de la corriente en los diferentes estados y la evolución con la temperatura. Mientras que la evolución del filamento conductivo se ha asociado generalmente a la migración de iones como hemos explicado anteriormente, es en el mecanismo de conducción eléctrica donde no hay tanto consenso, ya que hay diferentes mecanismos que pueden incluso coexistir entre sí.

1.7. Mecanismos de conducción

El paso de corriente a través de la muestra puede tomar lugar a través de varios mecanismos diferentes.

1.7.1. Emisión Schottky

Se produce cuando los electrones activados térmicamente son inyectados a través de la barrera de potencial del dieléctrico. Cuando los electrones obtienen la energía suficiente mediante la activación térmica, serán capaces de superar la barrera de energía que supone la interfase electrodo/dieléctrico (Figura 4a).

Debido a que se produce una emisión de portadores de carga del metal al dieléctrico, este mecanismo también es conocido como emisión termiónica, además en este tipo de conducción la densidad de corriente que atraviesa la muestra está relacionada con el voltaje aplicado y con la temperatura mediante la fórmula:

$$J_{se} = \frac{4\pi q m^* (kT)^2}{h^3} \exp \left[\frac{-q(\Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon}})}{kT} \right] \quad (1)$$

Donde m^* es la masa efectiva del electrón en el óxido, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, h es la constante de Planck, E es el campo eléctrico, Φ_B es la altura de la barrera de potencial y ϵ es la permitividad del óxido.

1.7.2. Efecto túnel Fowler-Nordheim

Cuando la energía de los electrones activados térmicamente es menor que la barrera de potencial que se encuentran los electrones, estos serán rechazados. Sin embargo, la mecánica cuántica (mediante la función de onda del electrón) nos dice que hay una probabilidad no nula de que el electrón pueda atravesar la barrera de potencial mediante efecto túnel si esta es lo suficientemente delgada. De este modo el efecto túnel Fowler-Nordheim ocurre cuando el campo eléctrico aplicado es lo suficientemente grande para permitir que los electrones atraviesen la barrera triangular que supone la interfase metal-aislante(figura 4b).La ecuación para Fowler-Nordheim tunneling es la siguiente:

$$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \Phi_B} E^2 \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_B^{3/2}\right) \quad (2)$$

Donde m^* es la masa efectiva del electrón en el óxido, h es la constante de Planck y Φ_B es la altura de la barrera de potencial.

1.7.3. Efecto túnel directo (Direct Tunneling)

Los portadores de carga pueden enfrentarse a una barrera triangular o a una barrera cuadrada con un ancho proporcional al grosor de la capa intermedia. Cuando esto ocurra el paso del electrón del electrón se producirá por efecto túnel directo, siendo más sencillo tener este tipo de conducción de carga cuanto más fina sea la capa intermedia. En ciertas muestras se ha observado que para grosores de 4-5nm y mayores se suele producir túnel Fowler-Nordheim para los electrones, mientras que, para grosores de 3,5nm y menores, el paso de electrones se produce por túnel directo(figura 4c). La ecuación para este tipo de conducción es la siguiente:

$$J_{DT} = \exp\left[\frac{-8\pi\sqrt{2q}}{3h} (m^* \Phi_B)^{1/2} \kappa t_{ox,eq}\right] \quad (3)$$

Donde κ es la constante dieléctrica del óxido y $t_{ox,eq}$ es la anchura equivalente del óxido.

1.7.4. Emisión Poole-Frenkel

Este mecanismo podemos entenderlo como una emisión Schottky a pequeña escala, es decir, ocurre cuando los electrones atrapados en las trampas de potencial presentes en el dieléctrico se ven excitados térmicamente a la banda de conducción del óxido, saltando así de una trampa a otra (figura 4d). Como se trata de atravesar una barrera de potencial, la expresión de este mecanismo será muy similar a la de la emisión Schottky, excepto que, en este caso, la altura de la barrera de la capa intermedia en Schottky será reemplazada con la profundidad de los pozos de potencial de las trampas en Poole-Frenkel. Su ecuación es la siguiente:

$$J_{PF} = q\mu N_c E \exp\left[\frac{-q(\Phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{kT}\right] \quad (4)$$

Donde μ es la movilidad del electrón, N_c es la densidad de estados en la banda de conducción, E es el campo eléctrico aplicado, Φ_T es la profundidad de las trampas de potencial, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

1.7.5. Space-Charge-Limited-Conduction

Este mecanismo consta de varias regiones fácilmente identificables. A bajo voltaje tendremos una región Ohmica (I proporcional a V), mientras que a voltajes mas altos tendremos una dependencia cuadrática con el voltaje.

En el régimen de bajo voltaje, la conducción viene dada por los electrones libres que se han generado en la capa de óxido por acción de la temperatura. Cuando el voltaje excede cierto punto, la densidad de electrones que son inyectados desde los electrodos comienza a crecer, dominando la conducción y haciendo que la dependencia sea cuadrática (figura 4g). La densidad de corriente para este mecanismo de conducción viene dada por la ecuación:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (5)$$

Donde ϵ_i es la permitividad eléctrica del óxido, μ es la movilidad del electrón en el óxido, θ es la proporción entre electrones libres y atrapados y d es la anchura del óxido.

1.7.6. Conducción Iónica

Cuando la conducción viene dada por el movimiento de iones como consecuencia del campo aplicado (estos iones pueden surgir de defectos presentes en la capa dieléctrica), tendremos lo que conocemos como conducción iónica, la cual es similar a un proceso de difusión de iones. Debido a la acción del campo aplicado en el nivel de energía del defecto, los iones pueden saltar la barrera de potencial que supone el defecto y caer en otro defecto distinto. Generar un movimiento de iones dentro de la capa intermedia siempre será más costoso que desplazar electrones, de forma que este mecanismo solo tendrá una aportación significativa cuando no aparezcan otros mecanismos (figura 4h). En este caso, la velocidad de difusión juega un papel importante en la densidad de corriente, la cual viene definida por la siguiente ecuación:

$$J_{ionic} \propto \frac{E}{T} \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (6)$$

Donde ΔG es la entalpía libre de activación.

1.7.7. Conducción Ohmica

Existen algunos electrones que se vuelven electrones móviles debido a la excitación térmica, a pesar de que el gap entre E_c y E_v es grande. Estos electrones dan lugar a una corriente propor-

cional al campo eléctrico aplicado. Como el gap de energía entre ambas bandas es tan grande la corriente generada por este método es muy débil, y normalmente solo se puede apreciar si no hay una contribución significativa de otros mecanismos (figura 4e). La corriente producida por este mecanismo puede modelarse mediante la siguiente ecuación:

$$J_{ohmic} = \sigma E = q\mu N_c E \exp \left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT} \right] \quad (7)$$

Donde σ es la conductividad eléctrica, μ es la movilidad del electrón, N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción, E_c es la energía de la banda de conducción y E_F es la energía del nivel de Fermi.

1.7.8. Hopping

Al igual que decíamos que Poole-Frenkel es una emisión Schottky a pequeña escala, en este caso tenemos un túnel directo a pequeña escala. En este caso los electrones saltarán de un pozo de potencial al siguiente mediante efecto túnel (su energía en este caso es menor que la de la barrera de potencial)(figura 4f). En este mecanismo tendremos una dependencia con la anchura del dieléctrico y con la distancia de salto entre las trampas, resultando en la siguiente ecuación:

$$J_{hopping} = qan\nu \exp \left[\frac{qaE}{kT} - \frac{E_a}{kT} \right] \quad (8)$$

Donde a es la distancia media de salto del electrón, n es la concentración de electrones en la banda de conducción, ν es la frecuencia de vibración térmica de los electrones atrapados y E_a es la energía de activación necesaria para pasar desde el nivel de energía de las trampas a la banda de conducción.

1.7.9. Trap-Assisted Tunneling

En este mecanismo los portadores de carga también pasan de un pozo de potencial a otro mediante efecto túnel. Cuando el proceso sea inelástico, el electrón se relajará hasta el nivel de energía de la trapa, emitiendo en ese caso fonones con una energía igual a la perdida por el electrón. En este mecanismo, las trampas actúan solo como intermediarios para los portadores, de modo que no actuarán como estados deslocalizados donde pueda permanecer estable. La expresión que modela este comportamiento es la siguiente:

$$J_{TAT} = A \exp \left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_T^{3/2} \right) \quad (9)$$

Donde A es una constante y Φ_T es la energía del electrón en las trampas de potencial respecto a la banda de conducción.

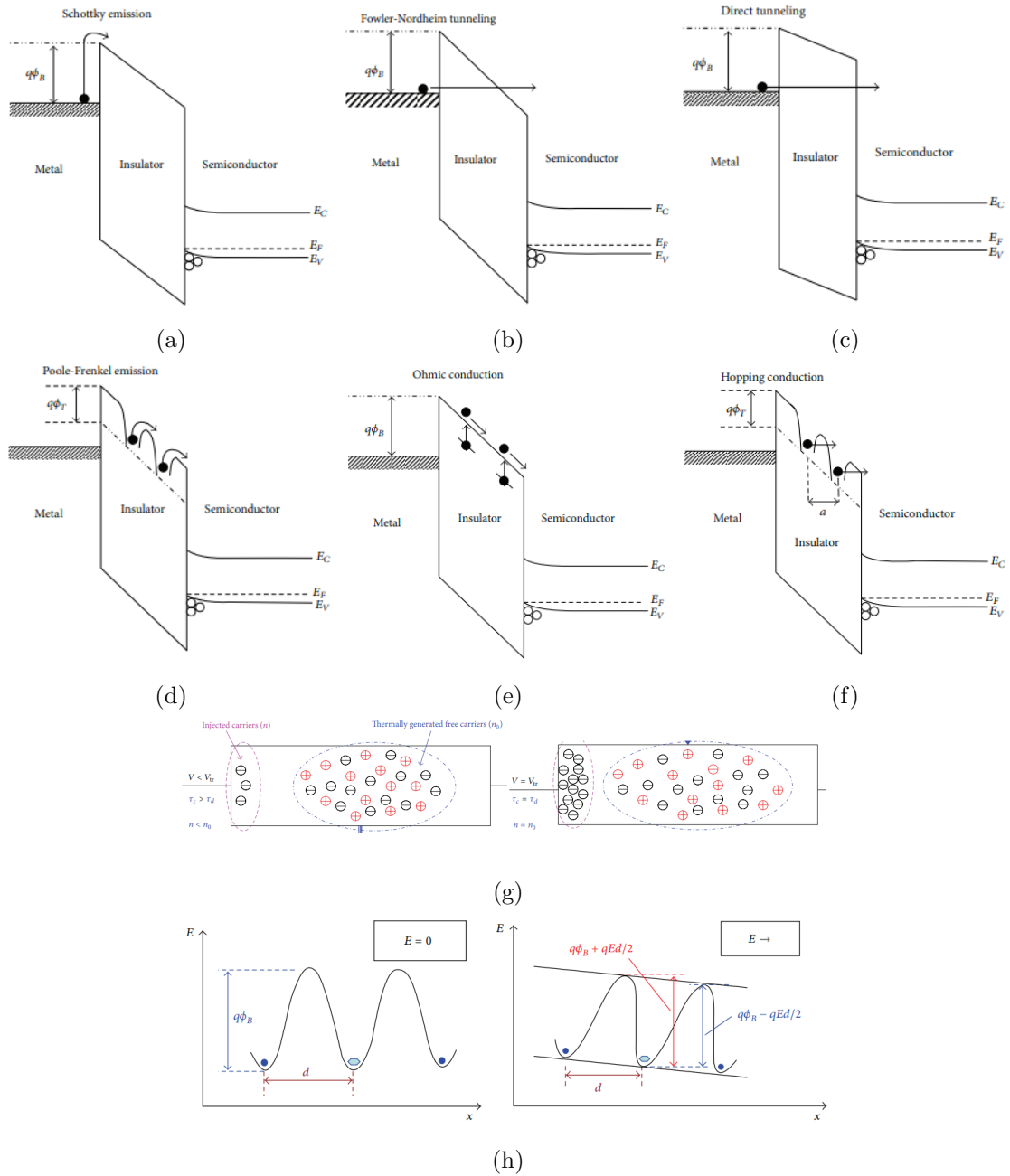


Figura 4: Esquemas de los mecanismos de conducción a) Emisión Schottky. b) Efecto Túnel Fowler-Nordheim. c) Efecto Túnel Directo. d) Emisión Poole-Frenkel. e) Conducción Ohmica. f) Hopping. g) SCLC. h) Conducción Iónica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

2.1. Obtención de los ciclos I-V

En nuestro caso vamos a estudiar la dependencia con la temperatura en el resistive switching bipolar de una muestra de óxido de hafnio $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{W}$. Esta muestra ha sido fabricada en

una oblea de 100mm de silicio con una capa de 500nm de SiO_2 crecida por oxidación térmica que sirve como aislante de las muestras en la oblea de silicio. Tanto el electrodo superior (top electrode) como el inferior (bottom electrode) han sido depositados mediante pulverización catódica (sputtering) y están compuestos de una capa de 200nm de TiN sobre otra capa de 15nm Ti, y de una capa de 100nm de W respectivamente. La capa intermedia de HfO_2 tiene una anchura de 10nm y ha sido formada mediante deposición de capas atómicas (ALD). La superficie del electrodo superior es $2,304 \cdot 10^5 \mu m^2$, mientras que el electrodo inferior es común a todas las muestras. La muestra que estamos estudiando está en una lámina junto a otras varias muestras de la misma anchura, pero diferentes tamaños.

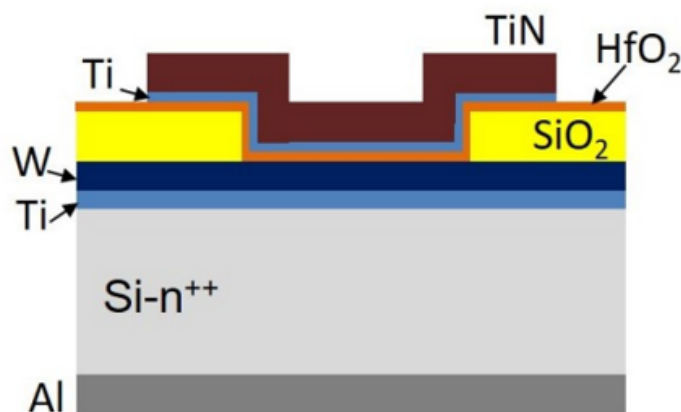


Figura 5: Esquema de la estructura del dispositivo TiN/Ti/ HfO_2 /W.

La muestra que vamos a utilizar precisa de un electroforming previo de 3,5V usando una corriente límite de $10 \mu A$, 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 Analizador de parámetros semiconductores HP 4155B junto a un programa que aplica un voltaje en pasos de 0,025V y mide la corriente asociada a cada 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 muestra parte del estado HRS, antes de los 0,8V se encuentra el V_{set} , de modo que sufre una transición hacia el estado LRS (reconstrucción del filamento conductivo). Cuando la amplitud del voltaje empieza a decrecer la célula ya se encuentra en uno de los posibles estados 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.

El procedimiento experimental se llevará a cabo introduciendo la muestra en un criostato Oxford junto con nitrógeno líquido, de este modo se medirán los ciclos de switching en temperaturas que van desde los 77K hasta los 350K. Para ello se maneja la temperatura del criostato mediante un controlador de temperatura Oxford Instruments ITC502, el cual calienta el criostato hasta la temperatura objetivo. Para que la temperatura no siga aumentando durante la medida debemos estar atentos durante el proceso de medida (que dura unos 20min) e ir añadiendo pequeñas cantidades de nitrógeno líquido cuando vemos que la temperatura empieza a aumentar, para así regularla y que se mantenga lo más cerca posible de la temperatura objetivo. Todo este proceso será controlado mediante un ordenador con una conexión GPIB con una configuración similar a la de la siguiente imagen.

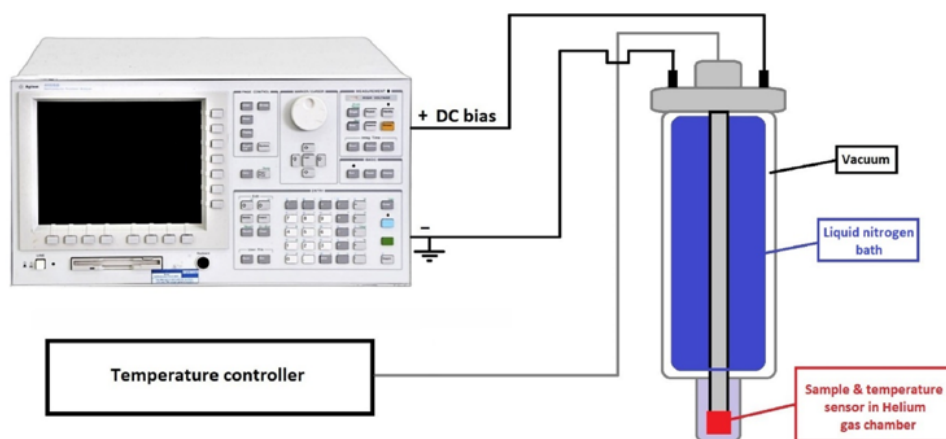


Figura 6: Representación del dispositivo experimental empleado.

Una vez realizada la medida se cambia la temperatura mediante el controlador de temperatura hasta alcanzar el nuevo objetivo (tener en cuenta que siempre medimos desde temperaturas más bajas hacia temperaturas más altas) y se esperará el tiempo suficiente a que la muestra estabilice su temperatura para que la medida sea lo más precisa posible y se añadirá nitrógeno líquido durante la medida siempre que sea necesario. 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:

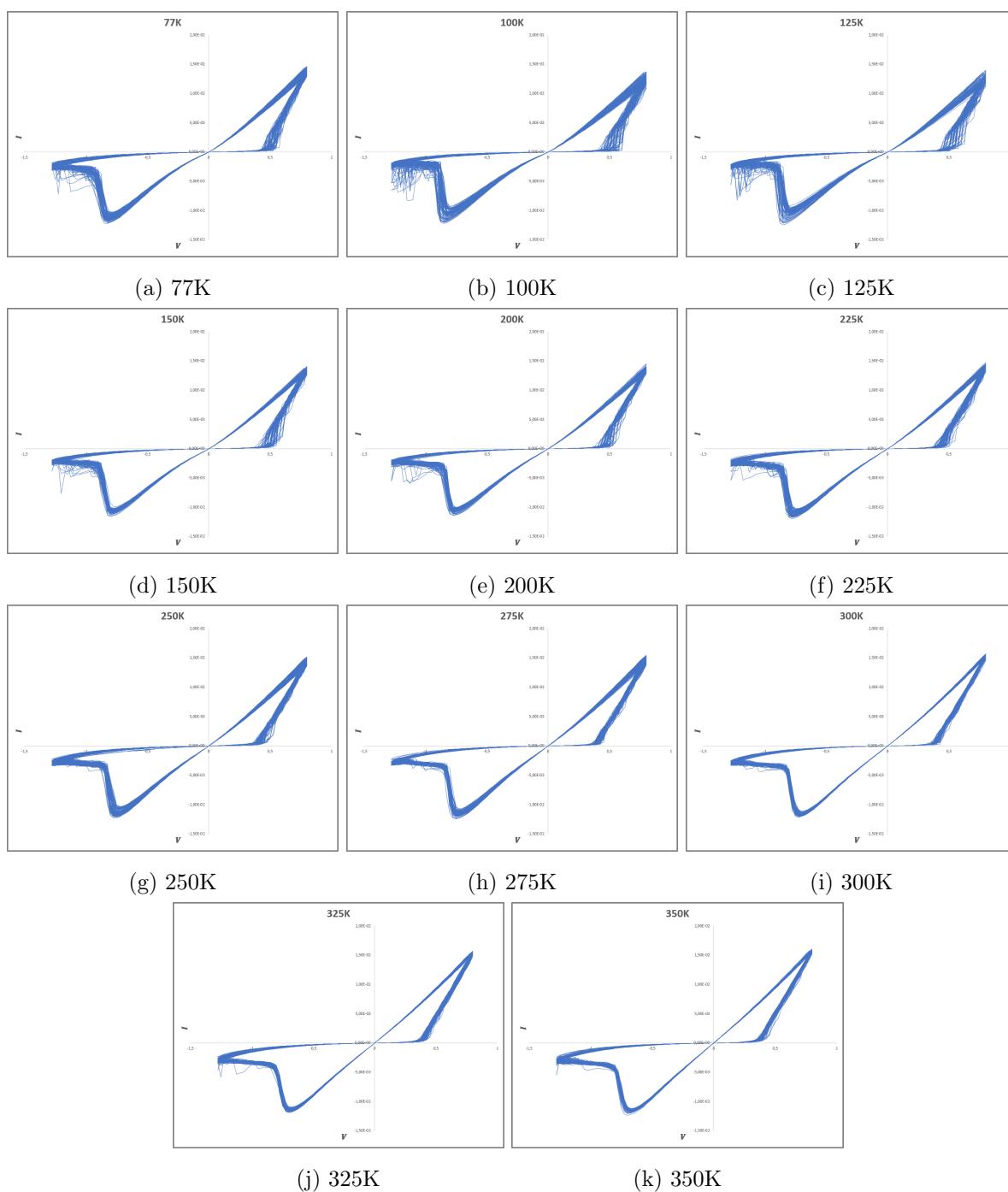


Figura 7: Ciclos $I[A]$ - $V[V]$ para diferentes temperaturas.

2.2. Análisis de V_{set} y V_{reset} de los ciclos I-V

En primer lugar, podemos ver que a medida que aumentamos la temperatura del ensayo, el voltaje al que se produce el Set es más pequeño, además observamos que a bajas temperaturas la transición hacia el estado LRS se produce en un rango más amplio de voltajes, mientras que a altas temperaturas se produce prácticamente siempre a la misma temperatura. Haciendo este mismo análisis en la transición desde el estado LRS hacia el estado HRS vemos que nuevamente

el voltaje al que se produce el reset es menor a medida que se aumenta la temperatura.

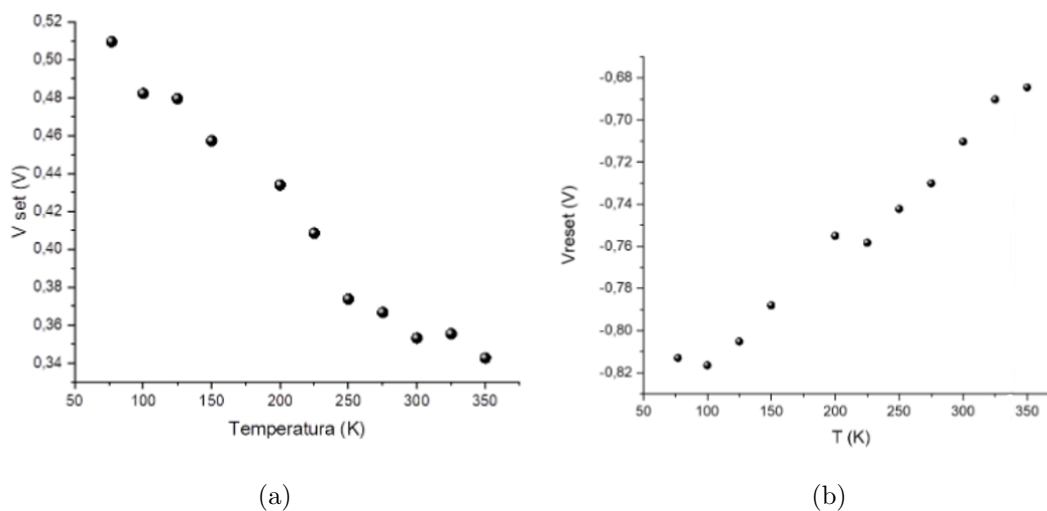


Figura 8: a) Dependencia de la tensión de set con la temperatura. b) Dependencia de la tensión de reset con la temperatura.

En ambos casos esto puede tener su explicación en que a mayores temperaturas es más fácil transportar los iones que conforman el filamento [18][19].

Para poder analizar los mecanismos de conducción de nuestra muestra haremos un ciclo promedio con los 100 ciclos que tenemos para cada temperatura. Para lograrlo tomaremos el promedio de los 100 valores de corriente que corresponden a cada valor de voltaje, de este modo obtendremos un ciclo representativo para cada temperatura. Los ciclos representativos que obtenemos serán los siguientes:

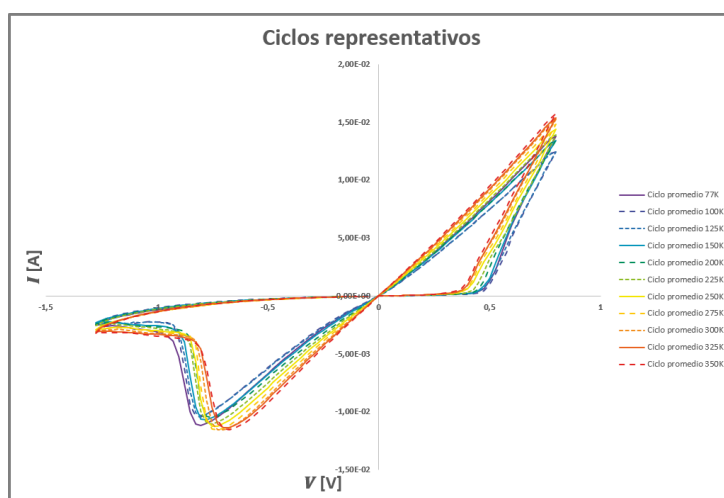


Figura 9: Ciclos promediados para cada temperatura.

2.3. Análisis del mecanismo de conducción en el estado HRS

En este primer análisis trataremos de obtener el mecanismo de conducción presente en el estado HRS. Para ello estudiaremos la dependencia de la corriente en el estado HRS (de los ciclos representativos que hemos obtenido) con el voltaje y con la temperatura.

Para llevar a cabo este análisis, simplificaremos las ecuaciones de los mecanismos de conducción en su dependencia con el voltaje y con la temperatura.

2.3.1. Análisis de la dependencia del estado HRS con el voltaje

En primer lugar, veremos cómo es la dependencia con el voltaje.

$$J_{se} = \frac{4\pi qm^*(kT)^2}{h^3} \exp \left[\frac{-q(\Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon}})}{kT} \right] \rightarrow \ln(J_{se}) \propto \sqrt{E} \quad (10)$$

$$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \Phi_B} E^2 \exp \left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_B^{3/2} \right) \rightarrow \ln \left(\frac{J_{FN}}{E^2} \right) \propto \frac{1}{E} \quad (11)$$

$$J_{DT} = \exp \left[\frac{-8\pi\sqrt{2q}}{3h} (m^* \Phi_B)^{1/2} \kappa t_{ox,eq} \right] \rightarrow J_{DT} \propto ct_e \quad (12)$$

$$J_{PF} = q\mu N_c E \exp \left[\frac{-q(\Phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{kT} \right] \rightarrow \ln \left(\frac{J_{PF}}{E} \right) \propto \sqrt{E} \quad (13)$$

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \rightarrow J_{SCLC} \propto E^2 \quad (14)$$

$$J_{ionic} \propto \frac{E}{T} \exp \left(\frac{-\Delta G}{kT} \right) \rightarrow J_{ionic} \propto E \quad (15)$$

$$J_{ohmic} = \sigma E = q\mu N_c E \exp \left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT} \right] \rightarrow J_{ohmic} \propto E \quad (16)$$

$$J_{hopping} = qanv \exp \left[\frac{qaE}{kT} - \frac{E_a}{kT} \right] \rightarrow \ln(J_{hopping}) \propto E \quad (17)$$

$$J_{TAT} = A \exp \left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_T^{3/2} \right) \rightarrow \ln(J_{TAT}) \propto \frac{1}{E} \quad (18)$$

Como la estructura del dispositivo que estamos estudiando es igual a la de un condensador, en este caso también podemos modelar el campo eléctrico en su interior de la forma $V = E \cdot d$, donde d será la anchura de la capa conmutadora intermedia. Debido a esto, en estas ecuaciones de dependencia podemos sustituir sin problema E por V . Podemos entonces hacer estas representaciones para las diferentes temperaturas, de forma que tendremos una buena dependencia lineal para los mecanismos predominantes. Lo haremos tanto en la dirección en la que nos movemos hacia voltajes negativos como en la dirección en la que nos movemos hacia voltajes positivos, ya

que el signo solo implica el cambio de polaridad de ambas variables físicas.

- $I - V$

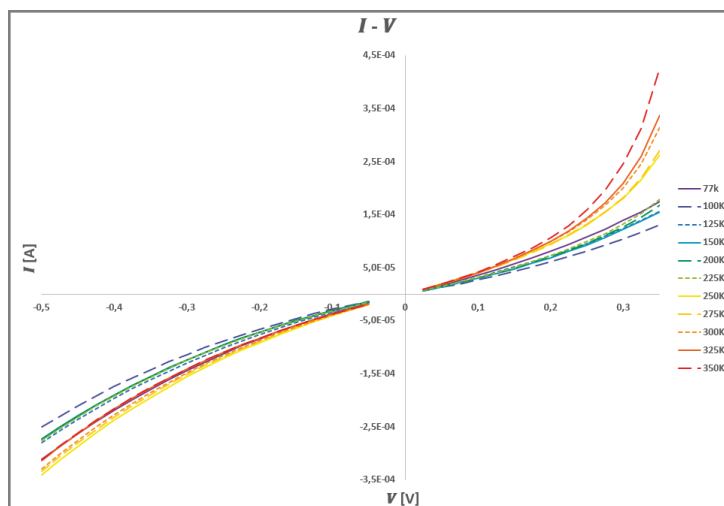


Figura 10: Representación $I - V$.

En este caso vemos que la relación no es muy lineal. Tal y como se puede apreciar en la figura vamos a hacer los diferentes análisis tanto hacia voltajes positivos como hacia voltajes negativos (recordemos que el signo tanto de la corriente como del voltaje solo indican la polaridad de los mismos). Esto lo hacemos debido a que es probable que la rama de voltajes negativos nos dé información que podemos estar obviando por parte de la rama positiva, ya que, como hemos mencionado en el análisis de V_{set} y V_{reset} , al encontrarnos cerca del set en los voltajes más altos podemos ver afectadas las medidas para los diferentes mecanismos. En el caso de esta representación $I - V$ puede servir para los mecanismos de conducción iónica, conducción óhmica y efecto túnel directo. En el caso del efecto túnel directo su ecuación nos indica que no hay una dependencia de ningún tipo con el voltaje, por lo que para este caso en concreto esperaríamos una corriente constante (o que variara muy poco) a medida que crece el voltaje, lo cual no parece suceder en el caso que se nos presenta (sobre todo a altas temperaturas). De este mismo modo analizaremos el resto de representaciones en busca de mecanismos de conducción que presenten una buena dependencia con el voltaje.

- $\ln(I/V) - \sqrt{V}$

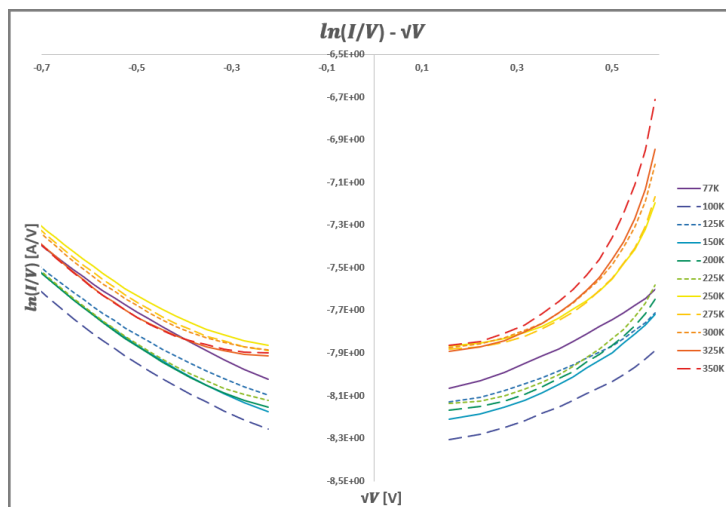


Figura 11: Representación $\ln(I/V) - \sqrt{V}$.

Esta representación sería la correspondiente al mecanismo de conducción Poole-Frenkel. En este caso no apreciamos una buena dependencia lineal a excepción de las temperaturas más bajas.

- $\ln(I) - \sqrt{V}$

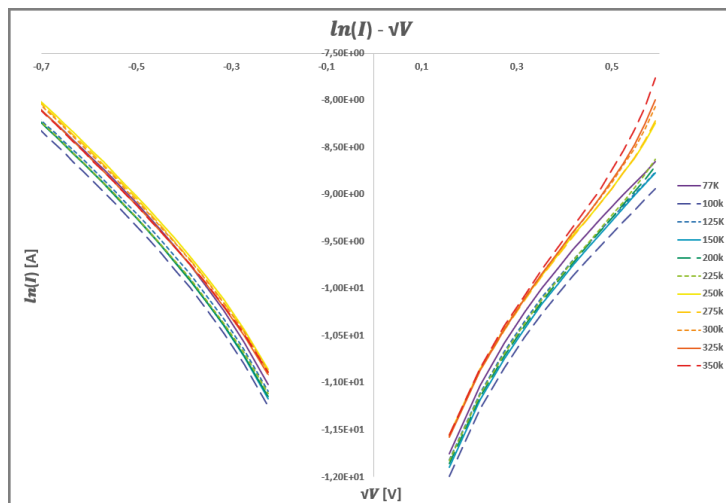


Figura 12: Representación $\ln(I) - \sqrt{V}$.

En este caso tenemos la representación correspondiente al mecanismo de conducción Schottky. Para este mecanismo obtenemos una dependencia claramente lineal para todas las temperaturas.

- $I - V^2$

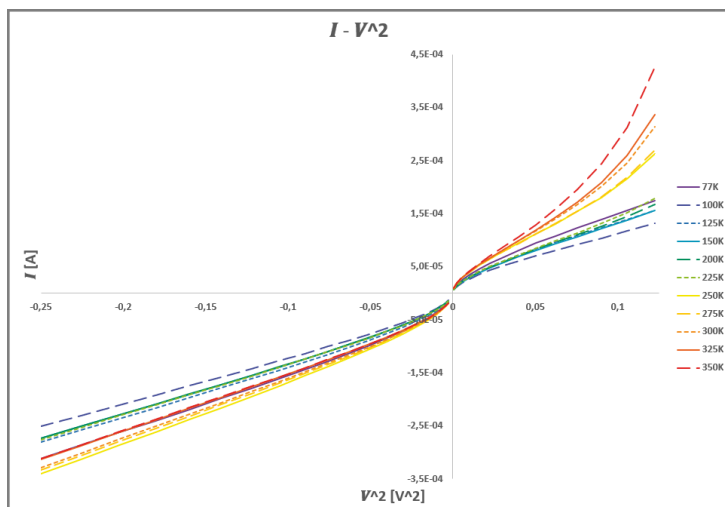


Figura 13: Representación $I - V^2$.

Esta representación sería la correspondiente al mecanismo SCLC (realmente solo para la parte donde la ley se vuelve cuadrática). Podemos ver que tenemos una buena relación lineal sobre todo en la rama negativa, mientras que esta relación lineal se pierde para temperaturas altas en la rama positiva.

- $\ln(I/V^2) - 1/V$

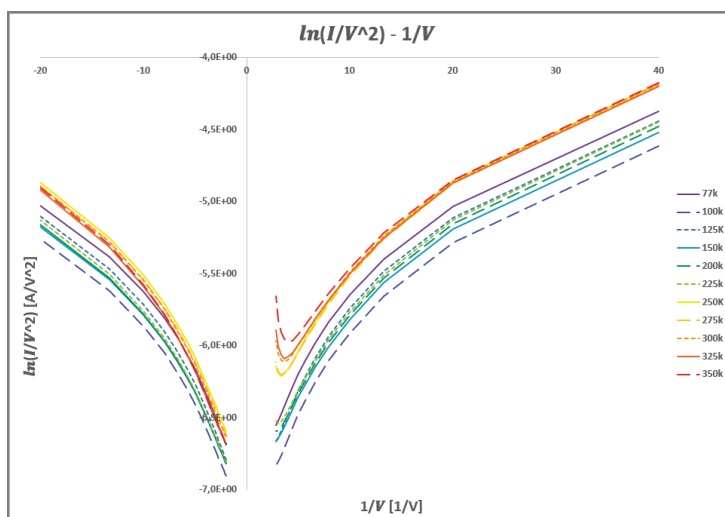


Figura 14: Representación $\ln(I/V^2) - 1/V$.

Representación correspondiente al mecanismo Fowler-Nordheim. No parece haber una buena dependencia lineal en esta representación en ninguna de las ramas de voltaje.

- $\ln(I) - 1/V$

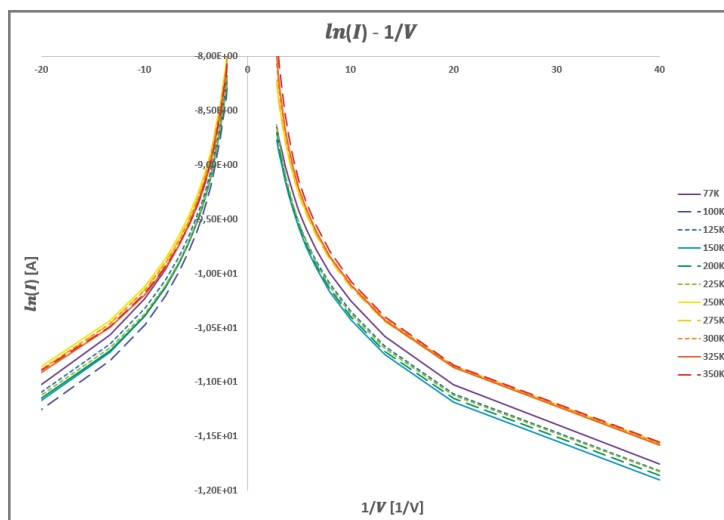


Figura 15: Representación $\ln(I) - 1/V$.

Para la representación correspondiente al mecanismo TAT no obtenemos una relación lineal, y al igual que en el caso anterior esto se reflejará en los coeficientes de determinación obtenidos.

- $\ln(I) - V$

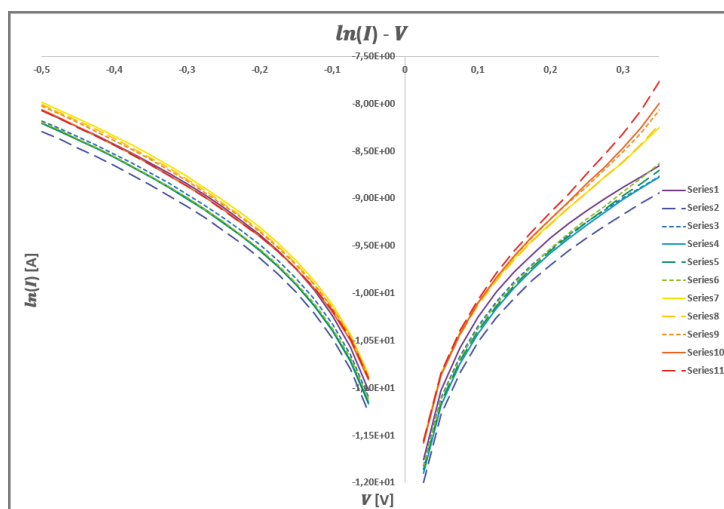


Figura 16: Representación $\ln(I) - V$.

La dependencia lineal no es de las mejores para esta representación, la cual es la correspondiente al mecanismo de hopping.

Para todos estos ajustes se calculará el coeficiente de determinación (R^2) de forma que podremos hacernos una mejor idea de la dependencia lineal de estos casos.

RAMA	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
MECANISMO	IONIC / DT / OHMIC		PF		SE		SCLC		FN		TAT		HOPPING	
77K	0,9824	0,9861	0,9926	0,9807	0,9893	0,9814	0,9926	0,9843	0,9427	0,9041	0,8607	0,8279	0,9166	0,9431
100K	0,9793	0,9865	0,9864	0,9683	0,991	0,9816	0,9943	0,984	0,949	0,9027	0,8552	0,8276	0,9172	0,947
125K	0,9818	0,9856	0,9862	0,959	0,9904	0,9823	0,993	0,985	0,9453	0,9041	0,8572	0,8259	0,9188	0,9456
150K	0,9797	0,9801	0,9878	0,9533	0,9909	0,9854	0,9942	0,9894	0,9498	0,9154	0,8552	0,817	0,9255	0,9467
200K	0,9789	0,9737	0,9814	0,9266	0,9919	0,9876	0,9946	0,9924	0,953	0,921	0,8514	0,8101	0,931	0,9491
225K	0,9785	0,9661	0,9757	0,9006	0,9924	0,9895	0,9948	0,9943	0,9536	0,9262	0,8496	0,8032	0,9363	0,9504
250K	0,9799	0,9428	0,9689	0,8505	0,9925	0,9924	0,9941	0,9936	0,9517	0,9356	0,8493	0,7869	0,9472	0,9506
275K	0,9787	0,9355	0,9636	0,8463	0,9931	0,9931	0,9947	0,9924	0,9541	0,939	0,8467	0,782	0,9499	0,9522
300K	0,9777	0,9113	0,9542	0,8397	0,9936	0,9941	0,995	0,986	0,9547	0,9442	0,8447	0,7688	0,9568	0,9537
325K	0,9766	0,8962	0,9418	0,8372	0,9942	0,9945	0,9955	0,9809	0,9557	0,9453	0,842	0,7607	0,9605	0,9555
350K	0,9766	0,856	0,9315	0,8268	0,9945	0,9943	0,9955	0,9632	0,9558	0,9354	0,8407	0,7394	0,969	0,9564
PROMEDIO	0,9791	0,9473	0,97	0,899	0,9922	0,9887	0,9944	0,986	0,9514	0,9248	0,8502	0,7954	0,933	0,95
TOTAL	0,963181818		0,934504545		0,990454545		0,990181818		0,938109091		0,822827273		0,944504545	

Figura 17: Tabla con los coeficientes de determinación de cada mecanismo en su dependencia con el voltaje.

Podemos observar que todos los ajustes tienen un valor alto de R^2 , pero destacamos los siguientes mecanismos:

- *Schottky*: Buena correlación para todas las temperaturas en ambas ramas de voltaje (tanto positiva como negativa).
- *SCLC*: Buena correlación (especialmente en la rama negativa) a excepción de las temperaturas más altas.

No debemos alarmarnos por esta peor dependencia en la rama positiva y a altas temperaturas, ya que, como hemos visto anteriormente el set se produce a menores voltajes a medida que aumentamos la temperatura, por ello es probable que en altos voltajes el ajuste sea algo peor.

Pasemos entonces a analizar la dependencia de la corriente obtenida con la temperatura para tener una mejor idea de cuál puede ser el mecanismo predominante durante la conducción en el estado HRS.

2.3.2. Análisis de la dependencia del estado HRS con la temperatura

Para estudiar la dependencia de la corriente con la temperatura haremos un análisis similar al realizado en el apartado anterior, de forma que buscaremos representaciones lineales en función de la temperatura para poder identificar el mecanismo predominante en la conducción.

La simplificación de la dependencia de las ecuaciones de conducción de cada mecanismo con la temperatura quedaría de la siguiente forma.

$$J_{se} = \frac{4\pi qm^*(kT)^2}{h^3} \exp \left[\frac{-q(\Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon}})}{kT} \right] \rightarrow \ln\left(\frac{J_{se}}{T^2}\right) \propto \frac{1}{T} \quad (19)$$

$$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h\Phi_B} E^2 \exp \left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_B^{3/2} \right) \rightarrow J_{FN} \propto cte \quad (20)$$

$$J_{DT} = \exp \left[\frac{-8\pi\sqrt{2q}}{3h} (m^*\Phi_B)^{1/2} \kappa t_{ox,eq} \right] \rightarrow J_{DT} \propto cte \quad (21)$$

$$J_{PF} = q\mu N_c E \exp \left[\frac{-q(\Phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{kT} \right] \rightarrow \ln(J_{PF}) \propto \frac{1}{T} \quad (22)$$

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \rightarrow J_{SCLC} \propto cte \quad (23)$$

$$J_{ionic} \propto \frac{E}{T} \exp \left(\frac{-\Delta G}{kT} \right) \rightarrow \ln(T \cdot J_{ionic}) \propto \frac{1}{T} \quad (24)$$

$$J_{ohmic} = \sigma E = q\mu N_c E \exp \left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT} \right] \rightarrow \ln(J_{ohmic}) \propto \frac{1}{T} \quad (25)$$

$$J_{hopping} = qan\nu \exp \left[\frac{qaE}{kT} - \frac{E_a}{kT} \right] \rightarrow \ln(J_{hopping}) \propto \frac{1}{T} \quad (26)$$

$$J_{TAT} = A \exp \left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_T^{3/2} \right) \rightarrow J_{TAT} \propto cte \quad (27)$$

Podemos de esta forma, al igual que hemos hecho para la dependencia con el voltaje, hacer las representaciones pertinentes y ver si obtenemos una buena dependencia lineal.

- $\ln(I/T^2) - 1/T$

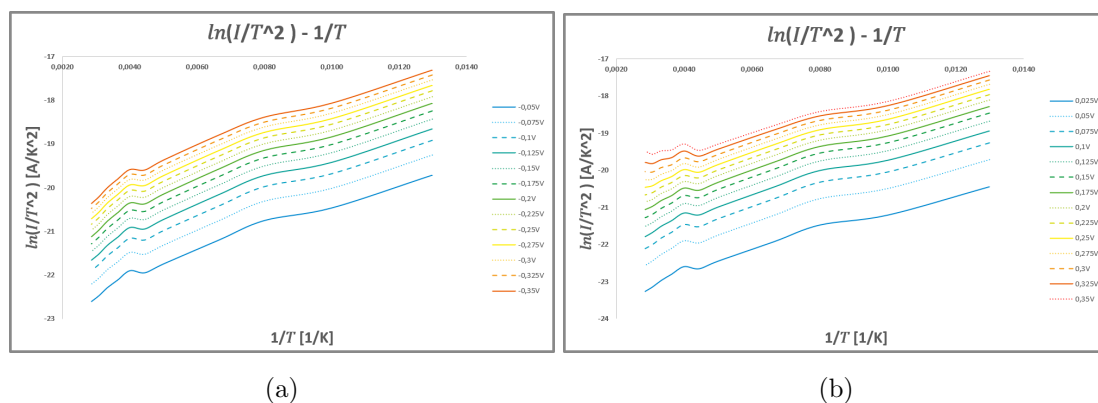


Figura 18: a) Representación $\ln(I/T^2) - 1/T$ para la rama negativa. b) Representación $\ln(I/T^2) - 1/T$ para la rama positiva.

Para la representación del mecanismo Schottky se aprecia una buena linealidad para ambas ramas.

- $\ln(I) - 1/T$

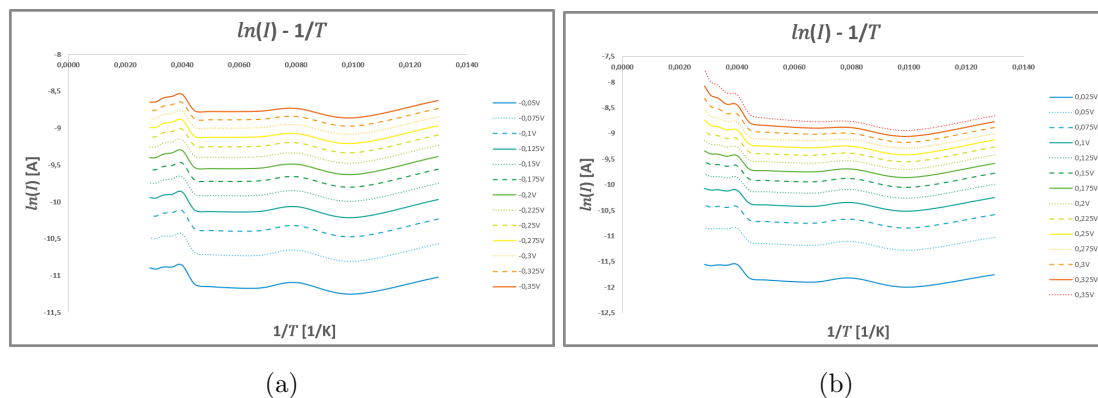


Figura 19: a) Representación $\ln(I) - 1/T$ para la rama negativa. b) Representación $\ln(I) - 1/T$ para la rama positiva.

Esta representación sería válida para los mecanismos Poole-Frenkel (PF), conducción óhmica y hopping. Podemos ver que la linealidad es mucho peor que en el caso anterior, esto se verá reflejado en los coeficientes de determinación para estos ajustes.

- $I - T$

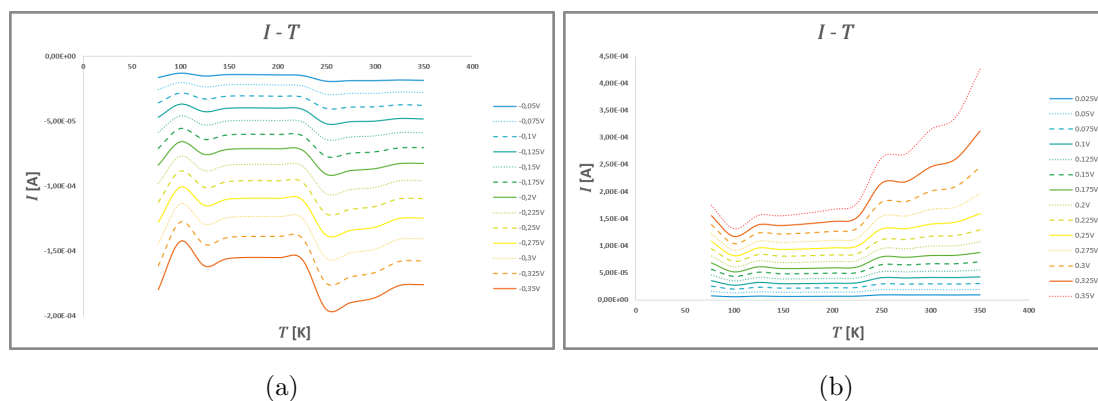


Figura 20: a) Representación $I - T$ para la rama negativa. b) Representación $I - T$ para la rama positiva.

Esta representación sería válida para los mecanismos de efecto túnel directo (DT), Fowler-Nordheim (FN), SCLC y TAT. Para todos estos mecanismos no existe una dependencia con la temperatura, por lo que, en parte, es independiente de la linealidad que encontremos, aunque parece claro que para los voltajes más altos a medida que aumentamos la temperatura tenemos cierta dependencia con la temperatura.

- $\ln(I \cdot T) - 1/T$

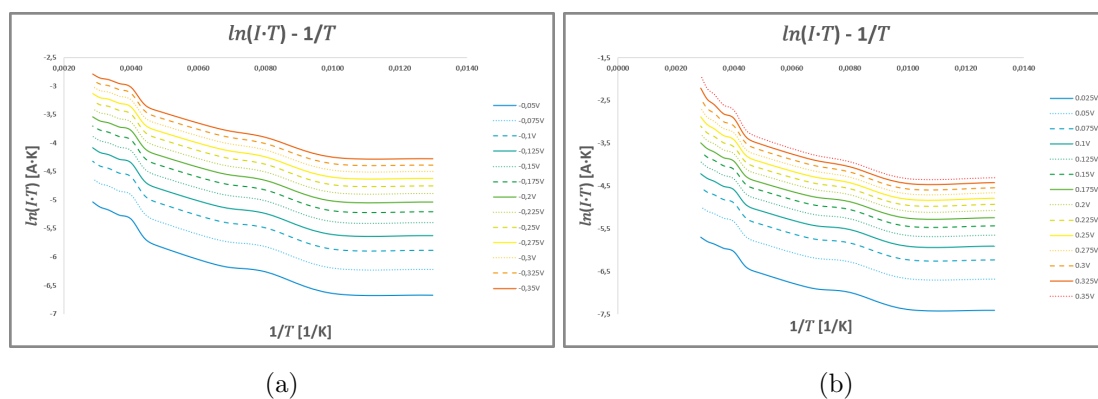


Figura 21: a) Representación $\ln(I \cdot T - 1/T)$ para la rama negativa. b) Representación $\ln(I \cdot T - 1/T)$ para la rama positiva.

Para la representación correspondiente a la conducción iónica también obtenemos una buena linealidad en los voltajes más altos de la rama positiva como posteriormente veremos reflejado sus coeficientes de determinación.

Se obtendrán de este modo los siguientes coeficientes de determinación para el análisis con la temperatura.

RAMA	-	+	-	+	-	+	-	+
MECANISMO	IONIC		PF / OHMIC / HOPPING		SE		SCLC / FN / TAT / DT	
0,025V	-	0,8849	-	0,3973	-	0,9798	-	0,6654
0,05V	0,8892	0,881	0,3209	0,3677	0,9775	0,9808	0,5669	0,6465
0,075V	0,8903	0,8778	0,2647	0,3448	0,9766	0,9819	0,4945	0,6355
0,1V	0,8914	0,8753	0,2179	0,3352	0,9756	0,9828	0,4284	0,6344
0,125V	0,8933	0,8726	0,1861	0,3353	0,9749	0,984	0,3812	0,6458
0,15V	0,895	0,8709	0,1617	0,3502	0,9741	0,9849	0,3398	0,667
0,175V	0,8968	0,8681	0,1463	0,3628	0,9734	0,9858	0,3115	0,6857
0,2V	0,8982	0,8662	0,136	0,3838	0,9728	0,987	0,2908	0,7125
0,225V	0,8992	0,8616	0,1304	0,3986	0,9725	0,9883	0,2793	0,7322
0,25V	0,9002	0,8551	0,1289	0,4227	0,9723	0,9901	0,2744	0,7595
0,275V	0,9012	0,8497	0,131	0,4483	0,9721	0,9904	0,2757	0,7787
0,3V	0,9019	0,8421	0,1325	0,4712	0,972	0,9911	0,2764	0,7958
0,325V	0,9027	0,8323	0,1376	0,4964	0,9718	0,9892	0,2813	0,8098
0,35V	0,9033	0,818	0,1433	0,5183	0,9718	0,9802	0,2885	0,8115
PROMEDIO	0,8971	0,8611	0,1721	0,40232857	0,9736	0,9855	0,34528462	0,71287857
TOTAL	0,879122527		0,287214286		0,979548077		0,529081593	

Figura 22: Tabla con los coeficientes de determinación de cada mecanismo en su dependencia con la temperatura.

A la vista de los resultados vemos que los dos mecanismos más prometedores son el de conducción iónica y la emisión Schottky, mientras que SCLC podría ser un candidato debido a que, aunque el ajuste no sea bueno del todo, este mecanismo no tiene una tendencia clara con la temperatura, por lo que podría ser válido.

En primer lugar, desecharemos el mecanismo de conducción iónica a pesar de que puede tener cierta aportación a la corriente total. En este caso desechamos esta opción porque el movimiento de iones a través de la capa intermedia es mucho más costoso que desplazar electrones a través de esta misma capa, debido a esto, el resto de mecanismos presentes serán mucho más dominantes en su aportación a la conducción.

Una vez hemos descartado la posibilidad de que la conducción iónica tenga un peso relevante en la conducción, nuestro candidato más plausible pasa a ser una conducción por emisión Schottky, ya que tanto la dependencia con el voltaje como con la temperatura se amoldan a las ecuaciones de conducción de este mecanismo.

Tomando este mecanismo como mayoritariamente predominante podemos obtener la altura de la barrera Schottky para esta muestra. Para ello tomaremos en primer lugar la representación correspondiente a la emisión Schottky en su dependencia con la temperatura, pero en este caso

veremos la dependencia con $1/kT$ y tomaremos la pendiente de la ecuación resultante, la cual quedará de la siguiente forma.

$$n = -q \left(\Phi - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon}} \right) \quad (28)$$

De esta forma si representamos esta pendiente en función de \sqrt{E} obtendremos el siguiente gráfico.

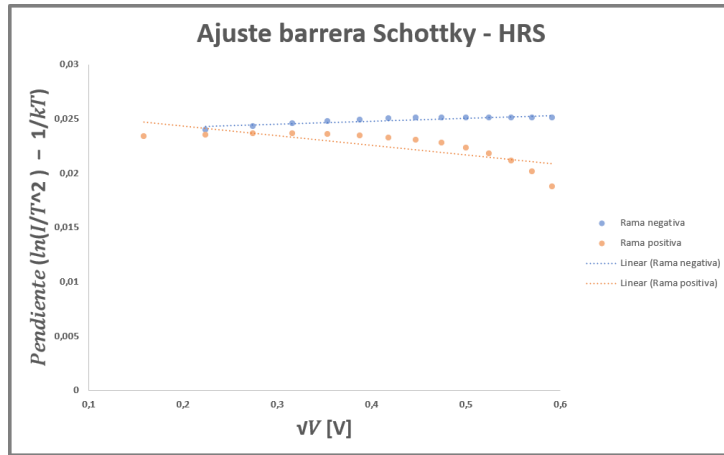


Figura 23: Representación para la obtención de la altura de la barrera Schottky.

Vemos que en esta representación en la rama positiva no tenemos una buena dependencia lineal, por lo que tomaremos solo la correspondiente a la rama negativa. De esta forma la ordenada en el origen quedaría de la siguiente forma:

$$m = -q\Phi \quad (29)$$

Obteniendo de este modo igual a la altura de la barrera en electronvoltios. Permittiéndonos obtener, de este modo, la altura de la barrera. Si tomamos como referencia este resultado de la rama negativa obtenemos una barrera de potencial de 0,026eV, lo cual está bastante alejado del supuesto valor teórico (del orden de 10^{-1} eV). Como el valor de la barrera Schottky se aleja bastante del valor teórico y además el ajuste para la rama positiva es bastante malo, esto nos hace descartar la emisión Schottky como mecanismo principal de conducción en esta experiencia. Este resultado es similar al obtenido en [20], donde obtienen una barrera de potencial de energía similar y descartan este mecanismo como mecanismo principal en la conducción en un dispositivo similar al nuestro.

Habiendo descartado la conducción iónica y la emisión Schottky nos queda la opción de que el mecanismo de conducción sea SCLC. Recordemos que para SCLC tenemos dos regiones bien diferenciadas.

En la primera región la corriente vendrá dada mayoritariamente por el desplazamiento de portadores libres mediante la acción de la diferencia de potencial aplicada. En esta región la dependencia con el voltaje será lineal.

En la segunda región la corriente vendrá dada mayoritariamente por los portadores de carga inyectados desde los electrodos metálicos, de forma que ahora la dependencia con el voltaje será cuadrática. Revisemos entonces nuestra gráfica I-V.

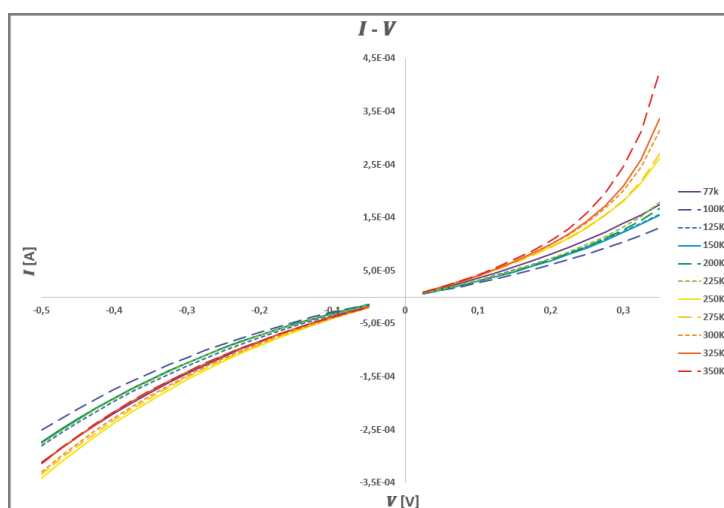


Figura 24: Representación $I - V$.

Si observamos la gráfica veremos que se asemeja bastante al caso descrito, puesto que a voltajes bajos tenemos una tendencia más lineal, mientras que a medida que aumenta el voltaje esta tendencia se va volviendo cuadrática. En la gráfica podemos ver también que el aumento de corriente es más acusado a altas temperaturas, esto puede tener dos orígenes. Por un lado, es posible que sea debido a que el mecanismo secundario (que en este caso es la emisión Schottky) aporta corriente a partir de los electrones libres generados mediante excitación térmica, y por lo tanto la aportación de corriente de este mecanismo secundario se hace más visible a mayores temperaturas. Por otro lado, como hemos mencionado antes, esto también puede ser debido a la disminución del voltaje al que se produce el set con la temperatura, de modo que al estar más cerca del set la corriente aumente a altas temperaturas.

Podemos concluir por lo tanto, que el mecanismo principal en la conducción es el SCLC en

el estado HRS, donde podría haber otros mecanismos secundarios que tengan una aportación menor a la corriente generada, como podría ser la emisión Schottky.

2.4. Análisis del mecanismo de conducción en el estado LRS

Haremos ahora el mismo análisis para el estado LRS tratando de obtener los mecanismos de conducción presentes. Al igual que para el estado HRS, partiremos de analizar la dependencia de la corriente con el voltaje.

2.4.1. Análisis de la dependencia del estado LRS con la temperatura

- $I - V$

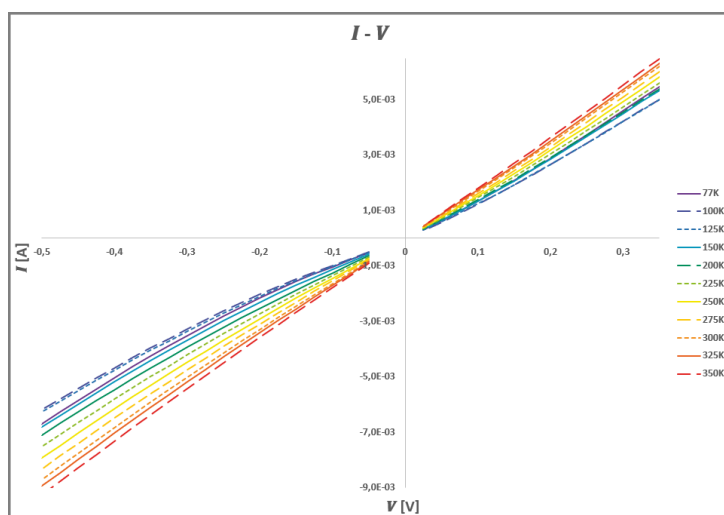


Figura 25: Representación $I - V$.

En este caso apreciamos que la relación tiene una clara dependencia lineal para todas las temperaturas. Recordemos que para el mecanismo de efecto túnel directo no debe haber dependencia con el voltaje o con la temperatura, y en este caso si se aprecia una dependencia directa entre corriente y voltaje.

- $\ln(I/V) - \sqrt{V}$

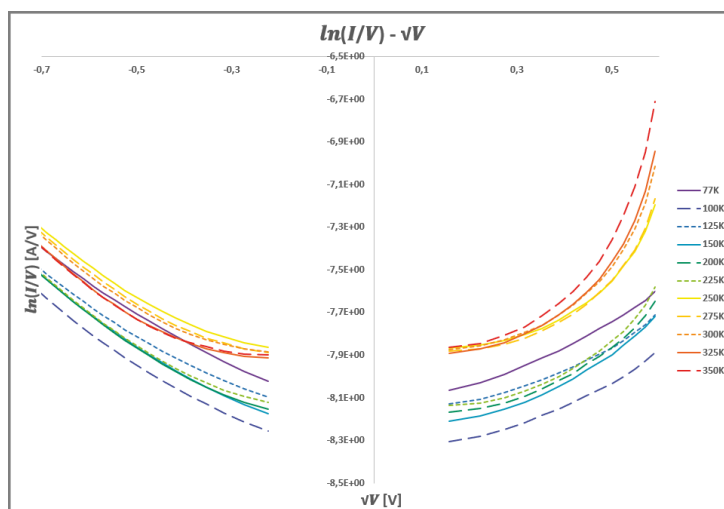


Figura 26: Representación $\ln(I/V) - \sqrt{V}$.

Vemos que la dependencia es prácticamente la misma que para el estado HRS.

- $\ln(I) - \sqrt{V}$

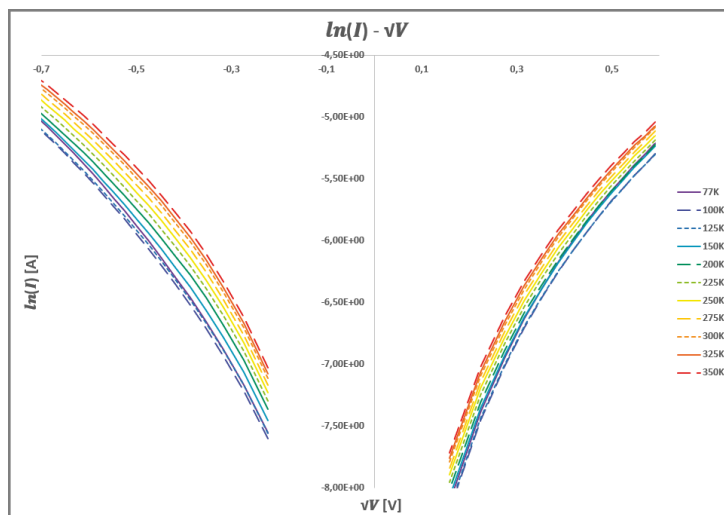


Figura 27: Representación $\ln(I) - \sqrt{V}$.

Al igual que para el estado HRS tenemos una dependencia bastante lineal para todas las temperaturas lo cual veremos al obtener los coeficientes de determinación.

- $I - V^2$

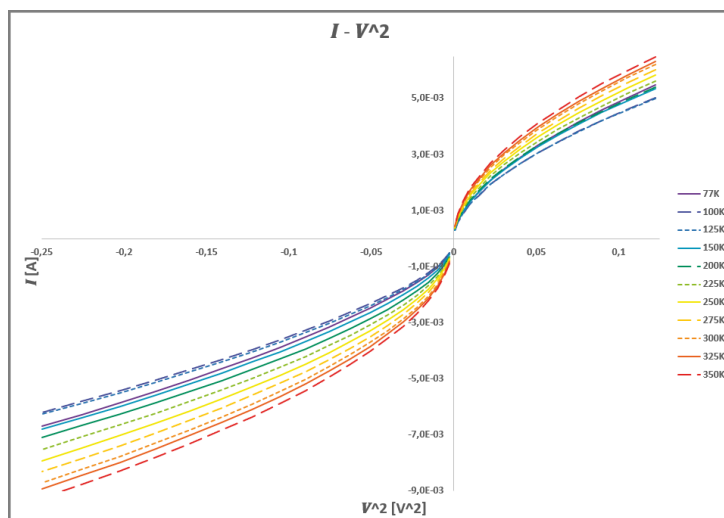


Figura 28: Representación $I - V^2$.

En el caso del estado LRS podemos apreciar que SCLC ya no es un mecanismo candidato a aparecer durante la conducción, lo cual es algo que ya podíamos imaginar al ver la buena dependencia lineal que hay en el gráfico I-V en todo el rango de voltajes.

- $\ln(I/V^2) - 1/V$

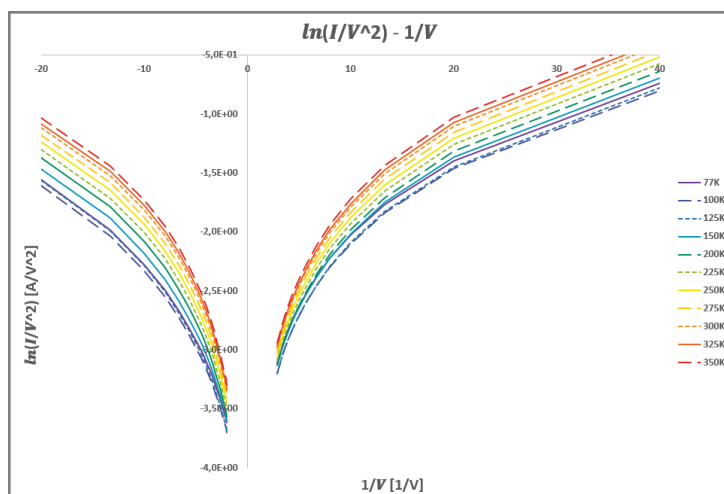


Figura 29: Representación $\ln(I/V^2) - 1/V$.

Al igual que ocurría en la representación $\ln(I) - \sqrt{V}$, el resultado es bastante similar al obtenido en el estado HRS, y la dependencia lineal no es clara.

- $\ln(I) - 1/V$

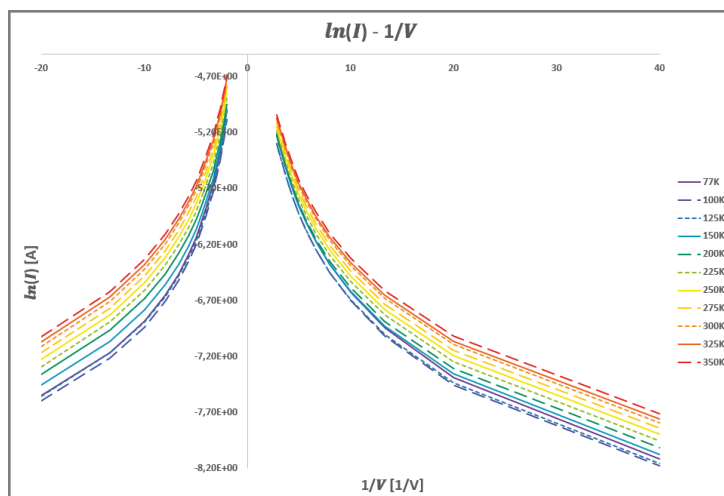


Figura 30: Representación $\ln(I) - 1/V$.

En esta ocasión también tenemos un resultado similar al obtenido en el HRS donde apenas apreciamos dependencia lineal.

- $\ln(I) - V$

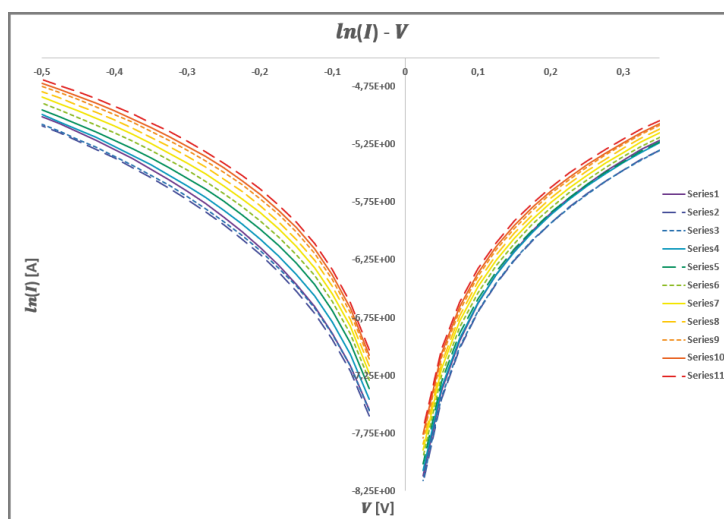


Figura 31: Representación $\ln(I) - V$.

En este caso tenemos mejor dependencia lineal en la rama negativa, y también en voltajes más elevados. A pesar de ello los coeficientes de determinación indican que esta dependencia se cumple parcialmente para todas las temperaturas.

Los coeficientes de determinación correspondientes a estas representaciones se listan en la siguiente tabla:

RAMA	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
MECANISMO	IONIC / DT / OHMIC		PF		SE		SCLC		FN		TAT		HOPPING	
77K	0,9933	0,9982	0,9028	0,997	0,9897	0,9706	0,9615	0,9632	0,9339	0,8749	0,8578	0,8512	0,9433	0,8953
100K	0,9941	0,9985	0,8831	0,9976	0,9893	0,9705	0,9801	0,9622	0,9318	0,8744	0,8591	0,8515	0,9425	0,8952
125K	0,995	0,9986	0,8625	0,9985	0,9885	0,9707	0,9783	0,9617	0,9277	0,8745	0,8622	0,8512	0,9407	0,8956
150K	0,9957	0,9986	0,8546	0,9982	0,9876	0,9711	0,9769	0,9616	0,9243	0,875	0,8653	0,8506	0,9389	0,8964
200K	0,9974	0,999	0,8242	0,993	0,9843	0,9709	0,9721	0,9597	0,9155	0,8737	0,8735	0,8513	0,9333	0,8961
225K	0,998	0,9991	0,8236	0,9881	0,9836	0,9707	0,9702	0,9588	0,9122	0,8729	0,8767	0,8518	0,9309	0,8958
250K	0,9985	0,9993	0,8363	0,9813	0,9824	0,9704	0,968	0,9577	0,9093	0,872	0,8797	0,8526	0,9285	0,8952
275K	0,9989	0,9994	0,8485	0,9723	0,9812	0,9699	0,966	0,9565	0,9066	0,8708	0,8824	0,8535	0,9262	0,8945
300K	0,9993	0,9996	0,8614	0,9558	0,98	0,9693	0,9637	0,955	0,9038	0,8694	0,8851	0,8548	0,9239	0,8934
325K	0,9995	0,9997	0,8701	0,9368	0,979	0,9686	0,9617	0,9534	0,9018	0,8679	0,8871	0,8562	0,922	0,8922
350K	0,9997	0,9998	0,8841	0,9163	0,9782	0,9679	0,9598	0,9517	0,9001	0,8664	0,8888	0,8576	0,9204	0,8903
PROMEDIO	0,997218	0,9991	0,8592	0,9759	0,984	0,9701	0,9708	0,9583	0,9152	0,872	0,8743	0,8529	0,9319	0,8946
TOTAL	0,998145455		0,91755		0,977045455		0,964536364		0,893586364		0,863636364		0,913236364	

Figura 32: Tabla con los coeficientes de determinación de cada mecanismo en su dependencia con el voltaje.

Procedamos ahora con el análisis para la dependencia con la temperatura para obtener los mecanismos predominantes, ya que respecto a la dependencia con el voltaje tenemos varios candidatos en este momento del análisis.

2.4.2. Análisis de la dependencia del estado LRS con la temperatura

- $\ln(I/T^2) - 1/T$

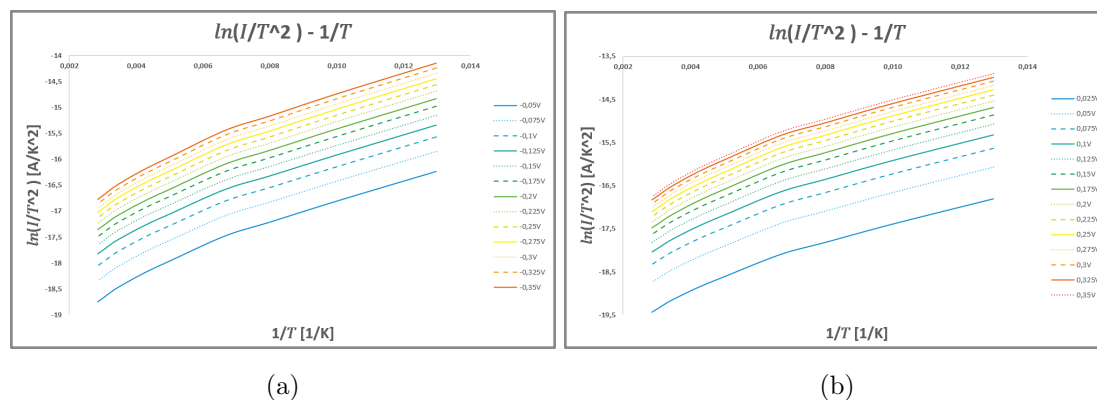


Figura 33: a) Representación $\ln(I/T^2) - 1/T$ para la rama negativa. b) Representación $\ln(I/T^2) - 1/T$ para la rama positiva.

Al igual que ocurría en el estado HRS la dependencia es bastante lineal para la representación correspondiente a la emisión Schottky, haciendo que sea nuevamente un mecanismo candidato a ser mecanismo principal en la conducción del dispositivo.

- $\ln(I) - 1/T$

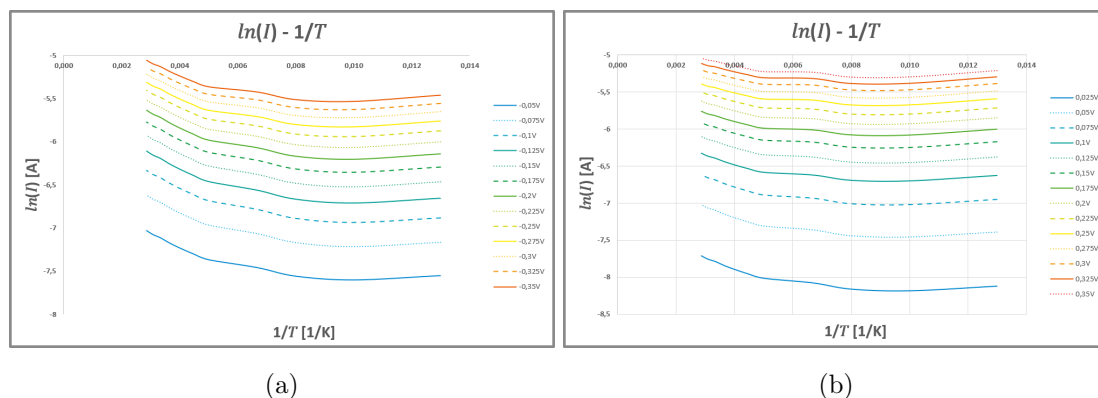


Figura 34: a) Representación $\ln(I) - 1/T$ para la rama negativa. b) Representación $\ln(I) - 1/T$ para la rama positiva.

En este caso el ajuste no es muy preciso, pero si tomamos solo las temperaturas más altas (por encima de 150K) sí que obtenemos una muy buena relación lineal, por lo que los mecanismos correspondientes a esta representación podrían ser buenos candidatos a contribuir en la corriente generada.

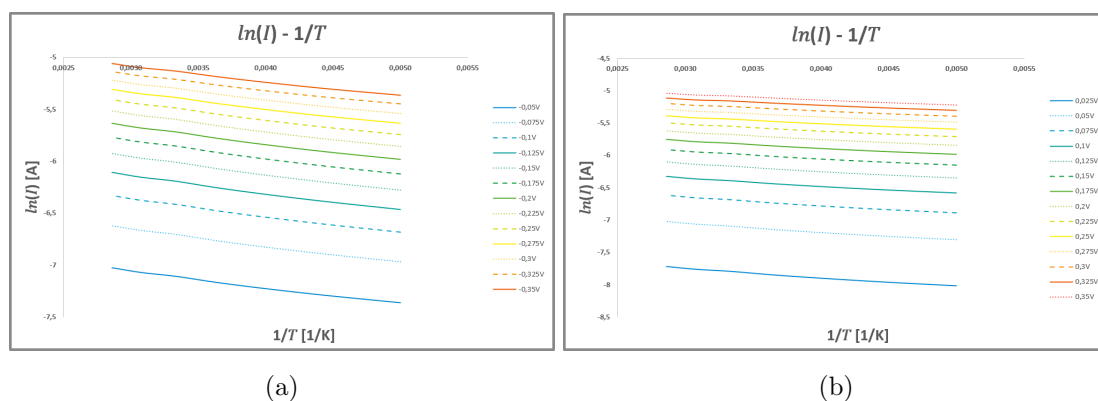


Figura 35: a) Representación $\ln(I) - 1/T$ para la rama negativa ($T_i > 150K$). b) Representación $\ln(I) - 1/T$ para la rama positiva ($T_i > 150K$).

En este caso la dependencia lineal es mucho mejor que tomando todo el rango de temperaturas, lo cual veremos reflejado en los coeficientes de determinación resultantes.

- $I - T$

Recordemos que esta representación es para comprobar la independencia con la temperatura que tienen ciertos mecanismos. Esto parece cumplirse a los voltajes más bajos, pero parece ser que sí que hay cierta dependencia con la temperatura a medida que aumentamos el voltaje, por lo cual, los mecanismos que no tienen dependencia con la temperatura no parecen ser mecanis-

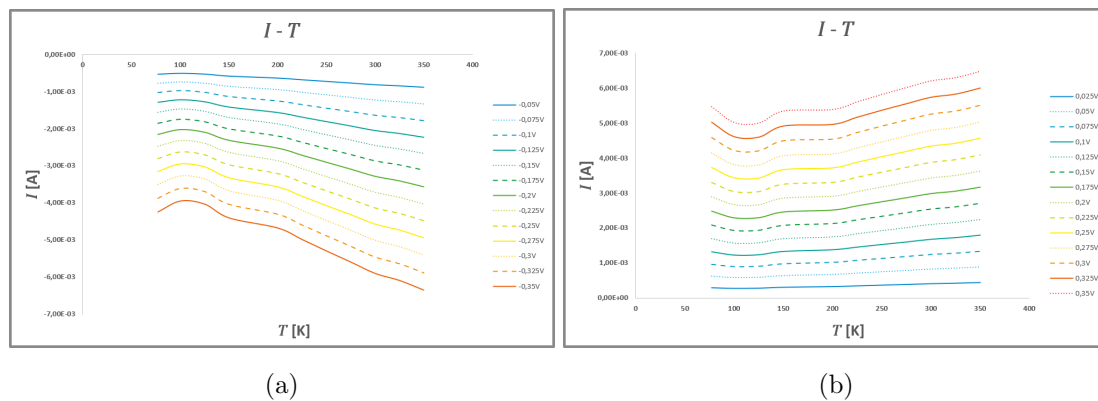


Figura 36: a) Representación $I - T$ para la rama negativa. b) Representación $I - T$ para la rama positiva.

mos con relevancia en la conducción respecto a otros mecanismos que sí que tienen dependencia con la temperatura.

- $\ln(I \cdot T) - 1/T$

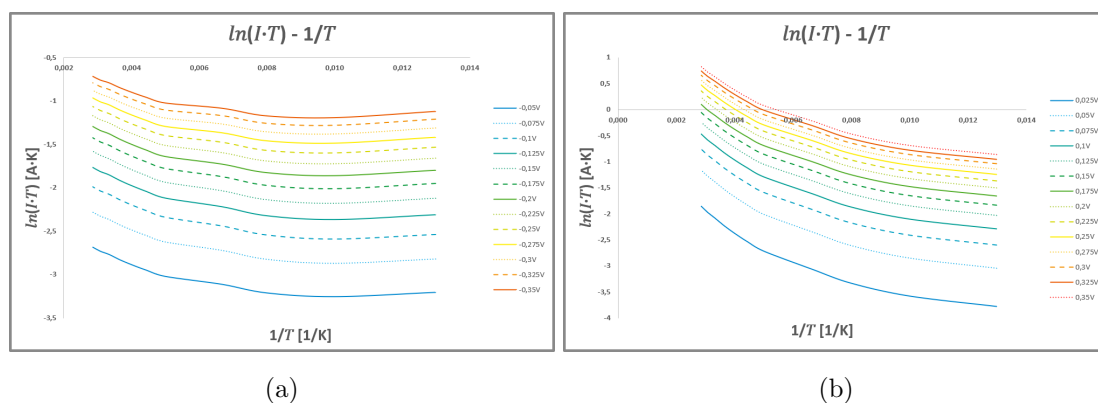


Figura 37: a) Representación $\ln(I \cdot T) - 1/T$ para la rama negativa. b) Representación $\ln(I \cdot T) - 1/T$ para la rama positiva.

En este caso, al igual que ocurría con la representación $\ln(I) - 1/T$, tenemos una buena dependencia lineal a altas temperaturas.

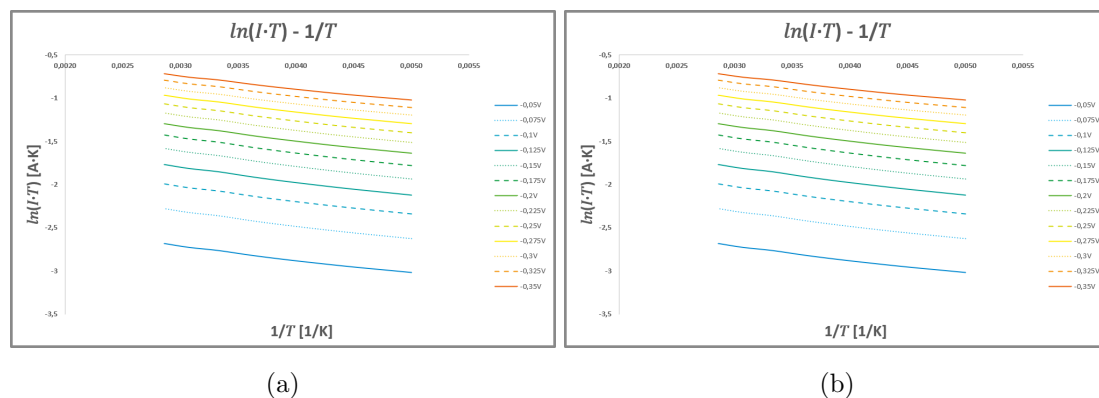


Figura 38: a) Representación $\ln(I \cdot T) - 1/T$ para la rama negativa. b) Representación $\ln(I \cdot T) - 1/T$ para la rama positiva.

Al igual que en el caso anteriormente mencionado, veremos los coeficientes de determinación para todo el rango de temperaturas y solo para las temperaturas mayores a 150K, apreciando que son mucho mejores en este rango escogido. Los coeficientes de determinación para todos estos ajustes se listarán en la siguiente tabla:

RAMA	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+
MECANISMO	IONIC		PF / OHMIC / HOPPING		SE		SCLC / FN / TAT / DT		PF / OHMIC / HOPPING (>150K)		IONIC (>150K)	
0.025V	-	0.9197	-	0.7213	-	0.9817	-	0.9585	-	0.9931	-	0.9936
0.05V	0.7882	0.9189	0.7825	0.6942	0.9826	0.9814	0.9776	0.9481	0.9948	0.9925	0.9948	0.9933
0.075V	0.7885	0.9185	0.7882	0.6687	0.983	0.981	0.9789	0.9371	0.9954	0.9921	0.9954	0.9932
0.1V	0.7798	0.9184	0.7865	0.645	0.9835	0.9806	0.9784	0.9259	0.9956	0.9916	0.9956	0.9931
0.125V	0.7723	0.9189	0.7798	0.6262	0.984	0.98	0.9765	0.9162	0.9957	0.9919	0.9957	0.9932
0.15V	0.7635	0.9194	0.7723	0.6091	0.9842	0.9795	0.9743	0.9069	0.9957	0.992	0.9957	0.9933
0.175V	0.7552	0.9199	0.7635	0.5933	0.9843	0.979	0.9718	0.8977	0.9956	0.9923	0.9956	0.9934
0.2V	0.7466	0.9206	0.7552	0.5803	0.9843	0.9785	0.9632	0.8895	0.9954	0.9929	0.9954	0.9936
0.225V	0.7387	0.9212	0.7466	0.5688	0.9841	0.9781	0.9685	0.882	0.9953	0.9931	0.9953	0.9937
0.25V	0.7311	0.9218	0.7387	0.5586	0.9839	0.9778	0.9639	0.8749	0.9952	0.9938	0.9952	0.9939
0.275V	0.7232	0.9223	0.7311	0.55	0.9836	0.9774	0.9613	0.8686	0.9952	0.9943	0.9952	0.9941
0.3V	0.7156	0.9228	0.7232	0.5418	0.9833	0.9771	0.9586	0.8625	0.9952	0.9949	0.9952	0.9943
0.325V	0.7084	0.9232	0.7156	0.5345	0.983	0.9769	0.9557	0.8568	0.9952	0.9953	0.9952	0.9945
0.35V	0.7013	0.9236	0.7084	0.5279	0.9827	0.9766	0.953	0.8514	0.9952	0.9957	0.9952	0.9947
PROMEDIO	0.747	0.9207	0.7532	0.6040714	0.9836	0.979	0.96813077	0.89629286	0.995346154	0.99325	0.9953	0.9937
TOTAL	0.833805495		0.677303571		0.981275247		0.933211813		0.994298077		0.994526648	

Figura 39: Tabla con los coeficientes de determinación de cada mecanismo en su dependencia con la temperatura.

Habiendo analizado la dependencia de la corriente tanto con el voltaje como con la temperatura postularemos los principales candidatos a ser SCLC mecanismos con una aportación relevante a la corriente generada.

- *Schottky*: Al igual que ocurría en el caso del estado HRS tenemos una buena correlación para el voltaje y para la temperatura en este caso en todos los rangos de voltaje y temperatura, por ello se postula como principal mecanismo de conducción.
- *Conducción Iónica*: Ocurre lo mismo que hemos mencionado para el mecanismo de emisión Schottky, tenemos una buena correlación en voltaje y temperatura, sobre todo para las temperaturas más altas.
- *Efecto Túnel Directo*: En este caso tenemos una muy buena correlación con el voltaje, pero algo peor con la temperatura (sobre todo a voltajes más altos).
- *Conducción Óhmica*: En este caso el ajuste con el voltaje es muy bueno, además tiene una

buena dependencia con la temperatura especialmente a altas temperaturas.

- *Hopping*: En este caso tenemos buena dependencia con el voltaje y buena dependencia térmica a altas temperaturas tal como ocurre con la conducción óhmica.

En primer lugar, al igual que hicimos en el estado HRS, podemos descartar el mecanismo de conducción iónica, ya que como indicamos anteriormente la energía necesaria para desplazar iones a través de la capa intermedia es mucho mayor que la energía necesaria para desplazar electrones, de modo que este mecanismo solo se hace relevante cuando no aparece ningún otro mecanismo de conducción.

El mecanismo de efecto túnel directo también puede ser descartado como un mecanismo principal, ya que no debería tener dependencia ni con el voltaje ni con la temperatura, sin embargo, sí que se aprecia dependencia con ambos sobre todo a altos voltajes, aunque esto también puede ser debido a que, como indicamos anteriormente, el V_{set} es menor con la temperatura, por lo que esto puede afectar a los resultados a altos voltajes. Debido a todo esto que hemos expuesto podemos descartar el efecto túnel directo como un mecanismo principal a la hora de conducir corriente a través de nuestro dispositivo, aunque esto no significa que no tenga cierta aportación (pero será mucho menor que la de otros mecanismos presentes).

Para ver si la emisión Schottky es un mecanismo predominante trataremos, al igual que anteriormente, de obtener la altura de la barrera Schottky y ver si el resultado obtenido es satisfactorio como para considerar a este mecanismo como principal. Tomando todo el rango de temperaturas la representación obtendremos la siguiente representación para obtener la altura de la barrera Schottky.

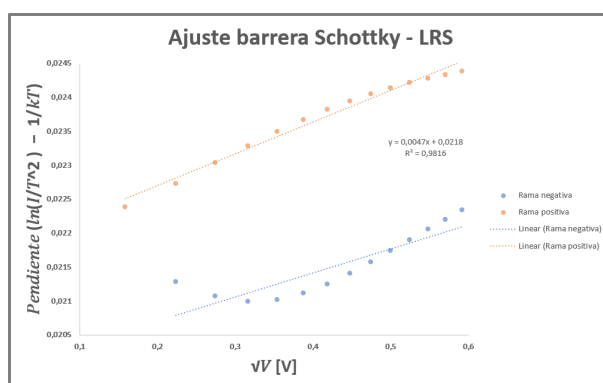


Figura 40: Representación para la obtención de la altura de la barrera Schottky con todo el rango de temperaturas

Se puede apreciar que el ajuste es mucho mejor para la rama positiva, por lo que tomare-

mos estos valores para obtener la altura de la barrera. En este caso el valor de la barrera es de 0,022eV, lo cual es similar a lo obtenido en el estado HRS. Procedamos ahora a hacer el mismo análisis con el rango de temperaturas altas anteriormente mencionado.

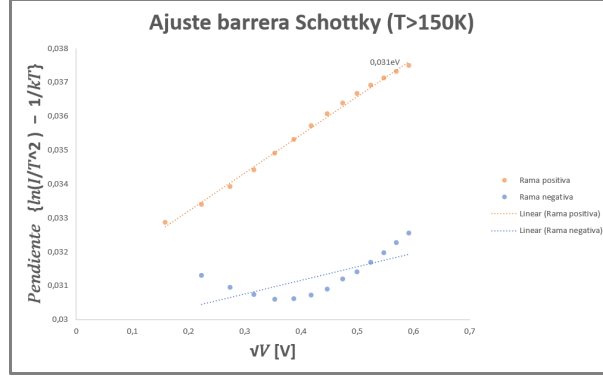


Figura 41: Representación para la obtención de la altura de la barrera Schottky para $T > 150K$

En este caso la altura de la barrera arroja un valor de 0,031eV, lo cual no es suficiente como para proponer la emisión Schottky como mecanismo principal de conducción.

Pasemos ahora al estudio de la conducción óhmica. En este caso podemos descartar fácilmente este mecanismo debido a que la conducción óhmica indica un comportamiento metálico en la conducción a través del filamento conductivo, de forma que la resistencia de este aumentaría con la temperatura. Sin embargo, aunque el ajuste para la temperatura de la ecuación de este mecanismo es bueno, si nos fijamos en la gráfica I-T podemos apreciar cómo, generalmente, la corriente aumenta con la temperatura. Esta disminución de la resistencia con la temperatura nos lleva a intuir un comportamiento semiconductor del filamento, por ello podemos descartar la conducción óhmica como mecanismo principal de conducción.

Con todo esto solo nos queda comprobar si la conducción por hopping es el mecanismo principal en el estado LRS. Para ello tomaremos el rango de temperaturas altas (el cual nos da una buena dependencia con la temperatura), ya que, si recordamos, la dependencia con el voltaje era prácticamente igual a todas las temperaturas. Tomaremos la pendiente de la representación de la dependencia con la temperatura correspondiente al mecanismo de Hopping (Pero al igual que antes veremos la dependencia con $1/kT$ en lugar de con $1/T$), la cual será la siguiente:

$$n = qaE - E_a \quad (30)$$

Tal como explicamos antes, el campo entre dos planas plano-paralelas (un condensador como es

este caso) viene dada por la ecuación $E = V/2d$, donde de forma que la pendiente será igual a:

$$n = \frac{qaV}{2d} - E_a \quad (31)$$

Si representamos esta pendiente en función del voltaje obtendremos la siguiente relación:

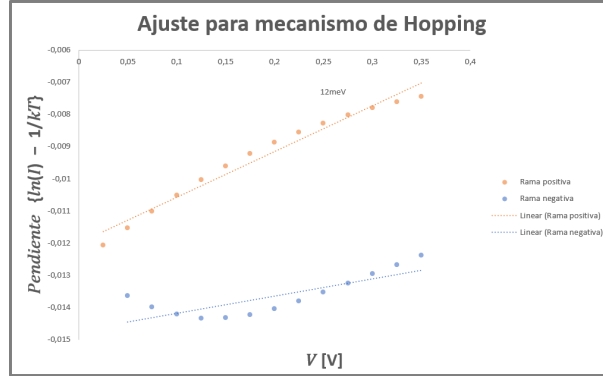


Figura 42: Representación para la obtención de la altura de la barrera Schottky para $T > 150K$

Tomaremos como referencia solo la rama positiva, que es la que tiene mejor ajuste. Con ello obtenemos una distancia media de salto de $a=0,28nm$ y una energía de activación de $12meV$, lo cual concuerda casi perfectamente con otros valores medidos en otros dispositivos similares [21].

3. CONCLUSIONES

En este análisis de los mecanismos de conducción de el dispositivo $TiN/Ti/HfO_2/W$ hemos podido ver como los ciclos I-V característicos se ven modificados por la acción de la temperatura, de forma que los voltajes de conmutación disminuyen a medida que se aumenta la temperatura. Esta variación con la temperatura indica que el movimiento de los iones que forman el filamento conductor tienen mayor movilidad cuanto mayor es la temperatura. Por otro lado, el funcionamiento de la muestra es diferente para el estado HRS y para el estado LRS. La forma en la que se produce la formación y ruptura del filamento conductor nos lleva a tener diferentes mecanismos de conducción en cada uno de los estados. En el estado HRS tras explorar varias opciones hemos visto que el mecanismo principal de conducción es SCLC, donde posiblemente haya una aportación de corriente (mucho menor a la principal) de otros mecanismos como puede ser la emisión Schottky, esto puede ser debido a que cuando todas las trampas de potencial presentes en el óxido metálico se encuentran llenas, pueden aparecer nuevos mecanismos de conducción. Del mismo modo para el estado LRS hemos visto que el principal mecanismo de conducción parecer ser la conducción por hopping, donde hemos podido obtener unos buenos valores de la distancia media de salto y de la energía de activación para este mecanismo.

Referencias

- [1] Dearnaley G 1967 *Phys.Lett. A* 25 760
- [2] Dearnaley G, Stoneham A M and Morgan D V 1970 *Rep. Prog. Phys.* 33 1129
- [3] Hickmott T W 1964 *J. Appl. Phys.* 35 2118
- [4] Simmons J G and Verderber R R 1967 *Proc. R. Soc. A* 301 77
- [5] Barriac C, Pinard P and Davoine F 1968 *C. R. Acad. Sci., Paris* 266 423
- [6] Greene P D, Bush E L and Rawlings I R 1968 *Proc. Symp. on Deposited Thin Film Dielectric Materials (Montreal)* p 167
- [7] Jeong D S 2009 *Resistive Switching in Pt/TiO₂/Pt* (Julich: Forschungszentrum Julich)
- [8] Chiang Y-M, Birnie D B III and Kingery W D 1997 *Physical Ceramics* (New York: Wiley)
- [9] Kwon D-H et al 2010 *Nature Nanotechnol.* 5 148
- [10] Kim J, Ko C, Frenzel A, Ramanathan S and Hoffman J E 2010 *Appl. Phys. Lett.* 96 213106
- [11] 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
- [12] Zhang S, Long S, Guan W, Liu Q, Wang Q and Liu M 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 055112
- [13] Shima H, Takano F, Akinga H, Tamai Y, Inoue I H and Takagi H 2007 *Appl. Phys. Lett.* 91 012901
- [14] Guillermo Vinuesa¹, Héctor García, Samuel Poblador, Mireia B. González, Francesca Campabadal, Helena Castán and Salvador Dueñas. Impact of the temperature on the conductive filament morphology in HfO₂-based RRAM.
- [15] Sichen Qin, Yifei Ma, Qian Wang, Jiawei Zhang, Guiquan Zhang, Lixin Yang, Rui Liu. Study on ion dynamics of hafnium oxide RRAM by electrode thermal effect
- [16] Heba Abunahla, Baker Mohammad, Maguy Abi Jaoude, Mahmoud Al-Qutayri. 2017 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS). Novel hafnium oxide memristor device: Switching behaviour and size effect.
- [17] Janousch M, Meijer G I, Staub U, Delley B, Karg S F and Andreasson B P 2007 *Adv. Mater.* 19 2232
- [18] Waser, R.; Aono, M. Nanoionics-based resistive switching memories. *Nat. Mater.* 2007, 6, 833–840.
- [19] Waser, R.; Menzel, S.; Rana, V. Recent progress in redox-based resistive switching. In *Proceedings of the 2012 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, Seoul, Korea, 20–23 May 2012; pp. 1596–1599.
- [20] Olga O. Permiakova, Alexander E. Rogozhin, Andrew V. Miakonkikh, Elizaveta A. Smirnova, Konstantin V. Rudenko. Transition between resistive switching modes in asymmetric HfO₂-based structures, *Microelectronic Engineering*, Volume 275, 2023, 111983, ISSN 0167-9317.

- [21] García, H.; Boo, J.; Vinuesa, G.; G. Ossorio, Ó.; Sahelices, B.; Dueñas, S.; Castán, H.; González, M.B.; Campabadal, F. Influences of the Temperature on the Electrical Properties of HfO₂-Based Resistive Switching Devices. *Electronics* 2021, 10, 2816.