

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster Universitario en Semiconductores y Tecnologías Electrónicas



**Universidad
de Valladolid**



**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**

ESTUDIO DE LA TERMODINÁMICA DE MECANISMOS DE SET Y RESET EN MEMRISTORES DE CONMUTACIÓN RESISTIVA

Nombre del autor

Teresa del Val de la Fuente

Nombre de los tutores

Guillermo Vinuesa Sanz

Salvador Dueñas Carazo

Curso: 2024/2025

Fecha de presentación: Julio de 2025

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MEMRISTORES: DEFINICIÓN, CLASIFICACIÓN Y PRINCIPIOS DE FUNCIONAMIENTO	4
2.1. Definición de memristor	4
2.2. Clasificación de memristores	8
2.2.1. PCM	9
2.2.2. FeRAM	10
2.2.3. MRAM	10
2.2.4. RRAM	10
2.2.4.1. Mecanismo termoquímico (TCM)	12
2.2.4.2. Cambio de valencia (VCM)	13
2.2.4.3. Metalización electroquímica (ECM)	14
2.3. Mecanismos de conducción	15
2.3.1. Conducción Óhmica	15
2.3.2. Conducción Space-Charge-Limited (SCLC)	16
3. MUESTRAS Y EQUIPO EXPERIMENTAL	17
4. RESULTADOS	21
4.1. Curvas I-V	22
4.2. Histerones	25
4.3. Transitorios	27
4.4. Robustez	33
4.5. Lazos anidados y acumulados	35
4.6. Histerones anidados	38
5. CONCLUSIONES	39
6. BIBLIOGRAFÍA	40

Resumen

Actualmente, uno de los mayores retos que quedan por superar en el área de la computación es el cuello de botella de Von Neumann. Una de las posibles soluciones que se está investigando son las memorias RRAM las cuales, gracias a la conmutación resistiva, son capaces de funcionar como memorias no volátiles y presentan otras múltiples aplicaciones. Esto las dota de gran interés y, consecuentemente, constituyen el foco de este trabajo.

Con el objetivo de investigar estos dispositivos, se han caracterizado tres muestras diferentes: Óxido de hafnio (HfO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y una bicapa de $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este estudio consiste en las siguientes medidas, a partir de las cuales se ha analizado y comparado el comportamiento de estos dispositivos: curvas I-V, histerones, robustez, lazos anidados, lazos acumulados, histerones anidados y transitorios de corriente. Los transitorios se han ajustado a un modelo para describir y comparar con mayor precisión las transiciones de RESET. Además, para alcanzar una mayor comprensión de los mecanismos de conducción y para estudiar los efectos de la temperatura en ciertos parámetros, se han presentado las anteriores medidas a diferentes temperaturas. Mediante la interpretación de todos estos resultados se han determinado las posibles aplicaciones de estas muestras.

Abstract

Currently, one of the biggest challenges in computing that remains to be solved is Von Neumann's bottleneck. One of the possible solutions which are being investigated is RRAM memories which, thanks to resistive switching, can operate as non-volatile memories and could be implemented for several other applications. This makes them of great interest and therefore they constitute the purpose of this work.

In an effort to investigate these devices, three different samples have been characterized: Hafnium oxide (HfO_2), aluminum oxide (Al_2O_3) and a bilayer of $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. This research comprises the following measurements from which the behavior of these devices has been analyzed and compared: I-V curves, hysteresis, endurance, nested cycles, accumulated cycles, nested hysteresis and current transients. The current transients have been fitted to a model to describe and compare RESET transitions more precisely. In addition, to achieve a greater comprehension of their conduction mechanisms as well as to study the effects of temperature in certain parameters, the previous measurements at different temperatures have been presented. Through the interpretation of all of these results the possible applications of these samples have been determined.

1. INTRODUCCIÓN

Desde 1945 la computación ha sido gobernada por la arquitectura de Von Neumann [1]. Este tipo de arquitectura se compone principalmente de una unidad de memoria físicamente separada de una unidad de procesamiento o CPU. Esta configuración impide realizar las operaciones tanto de memoria como de procesamiento de forma simultánea, lo cual introduce la necesidad de transmitir los datos entre ambas unidades a través de buses. Sin embargo, estos buses limitan la capacidad de los ordenadores, a este fenómeno se le ha denominado cuello de botella de Von Neumann [2].

Con el objetivo de superar este cuello de botella, la gran mayoría de las CPUs se basan en procesadores que emplean tecnología Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS) [3], gracias a la cual los procesadores han sido capaces de evolucionar cumpliendo la ley de Moore y la ley de escalabilidad de Dennard. Sin embargo, a medida que el volumen de datos generados y procesados aumenta, cada vez es más complicado superar las limitaciones inherentes a la arquitectura de Von Neumann lo que impedirá, inevitablemente, que los ordenadores actuales puedan cumplir con las demandas de bajo consumo de energía y velocidad [2]. Este cuello de botella es consecuencia de la superioridad en velocidad de la unidad de procesamiento frente a la unidad de memoria; y del consumo de tiempo y energía invertidos en la constante transmisión de datos entre ambas unidades. Además, el creciente interés por la inteligencia artificial y el Internet of Things (IoT) está acelerando este proceso [4]. Por este motivo, se están investigando varias alternativas para afrontar este reto, siendo los memristores una de las alternativas más prometedoras [2]. Al ser dispositivos no volátiles y capaces de realizar las funciones de operación y memoria de forma simultánea, podrían ser los indicados para implementar la denominada In-memory computing, en la cual la unidad de memoria es capaz de realizar las operaciones de la unidad de procesamiento, por lo que se pondría fin a los problemas procedentes de la arquitectura de Von Neumann [5].

Los memristores son dispositivos resistivos no lineales cuyo valor de resistencia puede ser modificado mediante la aplicación de un campo eléctrico externo entre sus extremos. Este cambio es reversible, por lo que es posible conmutar entre diferentes estados resistivos, y no volátil, por lo que no se requiere energía para mantener el estado una vez se deja de aplicar el voltaje. A este comportamiento, se le denomina conmutación resistiva [6]. La investigación sobre este tipo de dispositivos no hace más que crecer al igual que su comercialización promovida por empresas como Intel, IBM o Samsung [7]. El motivo se encuentra en sus interesantes características entre las que cabe destacar: su gran robustez y retención, su bajo consumo de energía (se estima del orden de pJ [8] o incluso fJ [9]), su compatibilidad con la tecnología CMOS [10], su dimensiones nanométricas [11] o su velocidad de lectura y escritura [12].

Gracias a las características previamente mencionadas, los memristores presentan aplicaciones en múltiples áreas (ver figura 1) como las memorias no volátiles, la computación neuromórfica, la criptografía o las telecomunicaciones. De hecho, aunque los memristores aún no son comercializables en las tres últimas áreas [13], [14] se espera que jueguen un papel relevante en el campo de telecomunicaciones 5G/6G [15] y, a través de su implementación en redes neuronales, en el sector de la inteligencia artificial, el cual se encuentra en pleno auge [16].



Figura 1: Áreas de aplicación de los memristores. Extraída de [13]

Según el ámbito de aplicación, será necesario priorizar ciertos parámetros de estos dispositivos ya que lo que puede resultar beneficioso para una aplicación puede ser perjudicial para otra. Como es el caso de la computación neuromórfica y las memorias no volátiles que precisan de comportamientos opuestos, como se detallará más adelante. En la figura 2 se recogen los requerimientos para cada área de aplicación de los memristores.

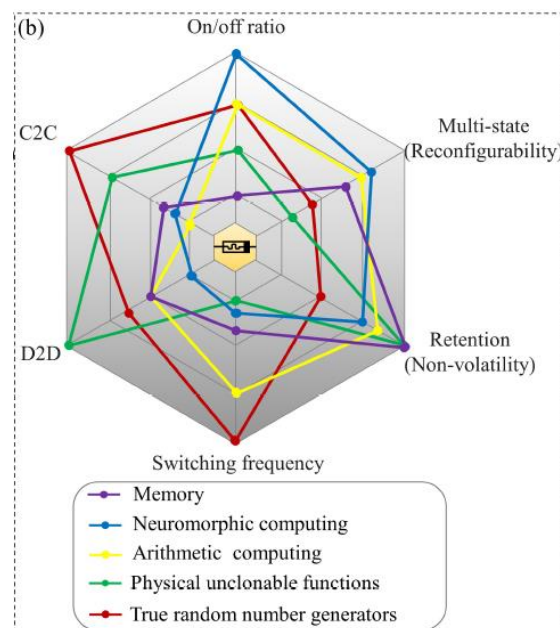


Figura 2: Requisitos para diferentes aplicaciones. Extraída de [17]

Actualmente, dentro de la tecnología CMOS, se trabaja con transistores Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors (MOSFET) para la realización de operaciones lógicas, lo cual es un gran inconveniente debido a que requieren de alimentación externa para almacenar datos, es decir, son volátiles. Las memorias no volátiles, por otra parte, no requieren de energía para retener su estado, como es el caso de los memristores. Es por esto que son capaces de solucionar este primer problema, justificando el interés

actual por estos dispositivos en esta área [18]. Para que estos sistemas sean óptimos, es preciso que sean capaces de conmutar entre dos estados de resistencia bien diferenciados que puedan asociarse al cero y al uno lógicos, es decir, una gran ratio on/off. Asimismo, la retención en los dispositivos es crucial para la minimización del consumo de energía en el almacenamiento ya que se suprime la necesidad de operaciones de refresco. Sin embargo, este parámetro suele estar comprometido con la velocidad de conmutación entre estados que agiliza el procesamiento de datos. Por último, la robustez de los dispositivos está ligada a la vida útil de las memorias no volátiles, ya que marca el número de ciclos de lectura/escritura que es capaz de soportar [17].

A parte de almacenar cada vez un volumen más amplio de datos, también es necesario contar con medidas de protección más sofisticadas. En este caso, a través de los memristores es posible implementar dos medidas de seguridad relacionadas con la criptografía: el True Random Number Generator (TRNG) y la Physical Unclonable Function (PUF) gracias a la estocasticidad inherente de la conmutación resistiva en los memristores. Por un lado, la PUF se basa en la variabilidad y dispositivo a dispositivo y la retención para generar claves de seguridad estables, mientras que el TRNG, cuyo objetivo es crear secuencias de números aleatorias, dispone de diferentes fuentes de aleatoriedad como la variabilidad ciclo a ciclo o probabilidad de conmutación [17]. Además, el TRNG se beneficia del bajo consumo energético, coste y veloz tiempo de respuesta de los memristores [18].

Otra área relacionada con el tratamiento de datos en la que los memristores pueden jugar un papel clave son las telecomunicaciones 5G y 6G. Los sistemas “Wireless” precisan de interruptores de radiofrecuencia para transmitir señales del orden de THz por diferentes canales a gran velocidad. Los memristores ciertamente presentan una gran frecuencia de conmutación y, a diferencia de los transistores, no consumen energía en mantener los estados de on y off, por lo que también han despertado gran interés en este ámbito [13].

A diferencia de las aplicaciones anteriores, en las cuales interesa disponer de dos estados de resistencia bien diferenciados entre los que se debe conmutar con facilidad, la computación neuromórfica requiere de una transición entre estados gradual que permita obtener un comportamiento más analógico [18]. La motivación surge de la capacidad que posee el cerebro de procesar la información con consumo de energía muy pequeño. Esto se debe a que el cerebro se compone de neuronas conectadas por sinapsis a través de las cuales transmiten la información. Esa transmisión se realiza mediante picos de potencial denominados spikes reduciendo así el consumo de energía necesario [19]. El spike procedente de una neurona es modulada por los pesos sinápticos. Las sinapsis pueden implementarse a través de memristores cuya conductividad se asocia al peso sináptico [20]. De este modo, la computación neuromórfica trata de imitar el comportamiento del cerebro para superar el cuello de botella de Von Neumann [21]. Como la variación y el valor de estos pesos se relacionan con la plasticidad y el aprendizaje a largo plazo [19], es esencial poseer un control preciso sobre la conductancia de los memristores. Un memristor con gran linealidad es, por tanto, el indicado para estos circuitos. Aun así, también conviene una gran ratio on/off para disponer de un mayor número de estados, un bajo consumo de energía similar a las sinapsis biológicas, una gran velocidad de conmutación, buena retención y robustez,

y la estocasticidad que, al contrario que en casos anteriores, puede ayudar en la implementación de sinapsis [22].

A pesar de que los memristores se llevan comercializando como memorias no volátiles desde 2006 [13], aún existen varias dificultades que todavía quedan por afrontar que son inherentes al funcionamiento de este tipo de dispositivos. La estocasticidad en la conmutación resistiva tiene su origen en los mecanismos que rigen este fenómeno, lo que, como se mencionó previamente, se traduce en una gran variabilidad ciclo a ciclo y dispositivo a dispositivo. Para la fabricación y, sobre todo, la comercialización de memorias resistivas este comportamiento resulta un gran inconveniente [10]. Igualmente, la robustez en los memristores no suele ser lo suficientemente alta para su uso en criptografía o en memorias resistivas [13]. Por último, en el caso de los memristores con mecanismo filamentario, dispositivos en los que se enfoca este trabajo como se explicará en la siguiente sección, presentan una baja linealidad que dificulta controlar de forma uniforme los cambios en su conductividad. Este comportamiento junto con la asimetría I-V, en la cual los cambios de conductividad aplicando voltajes positivos y negativos son diferentes, pueden complicar la modificación de los pesos sinápticos y los algoritmos y circuitos necesarios para implementar las funciones neuronales, lo cual resulta desfavorable para la computación neuromórfica [22].

Con el objetivo de superar estos desafíos, se tratará de aportar más información sobre los mecanismos responsables de la conmutación resistiva y la dinámica que gobierna los mismos a través de los resultados experimentales obtenidos mediante el estudio de dispositivos Resistive Random-Access Memory o RRAM. Se comenzará con la definición de memristor y se presentará una clasificación según su principio de funcionamiento. Posteriormente se describirá en detalle el funcionamiento de las RRAM en base a sus principios de conmutación y algunos de sus mecanismos de conducción. A continuación, se describirán la estructura de las muestras estudiadas, el equipo experimental utilizado y se explicarán los resultados obtenidos que se dividen en seis apartados: curvas I-V, histerones, transitorios, robustez, lazos anidados y lazos acumulados e histerones anidados. Finalmente, se resumirá la información extraída de los resultados obtenidos en el apartado de conclusiones.

2. MEMRISTORES: DEFINICIÓN, CLASIFICACIÓN Y PRINCIPIOS DE FUNCIONAMIENTO

2.1. Definición de memristor

Tal y como se adelantó en el apartado anterior, un memristor (contracción de los términos “memory” y “resistor”) se puede definir como “un dispositivo de dos terminales cuya resistencia depende de la magnitud, polaridad y tiempo del voltaje que se le aplica, y cuyo estado resistivo es no volátil” [12]. Este elemento fue postulado por Chua en 1971 como el cuarto elemento fundamental pasivo [23], junto con la resistencia R , la capacidad C y la inductancia L . Para ello se basó en la simetría entre las relaciones ya conocidas entre el voltaje V , la carga q , la corriente i y el flujo magnético ϕ y apreció la ausencia de la relación entre el flujo magnético y la carga eléctrica.

$$dV = R di \quad (1)$$

$$d\phi = L di \quad (2)$$

$$dq = C dV \quad (3)$$

$$d\phi = V dt \quad (4)$$

$$dq = i dt \quad (5)$$

$$d\phi = M dq \quad (6)$$

Las ecuaciones 4 y 5 son dos leyes físicas, mientras que las ecuaciones 1-3 definen los tres elementos fundamentales lineales. Chua definió la memristividad, denotada por M en la ecuación 6, como la relación entre el flujo magnético y la carga [24]. La figura 3 recoge todas las expresiones anteriores en un formato más visual.

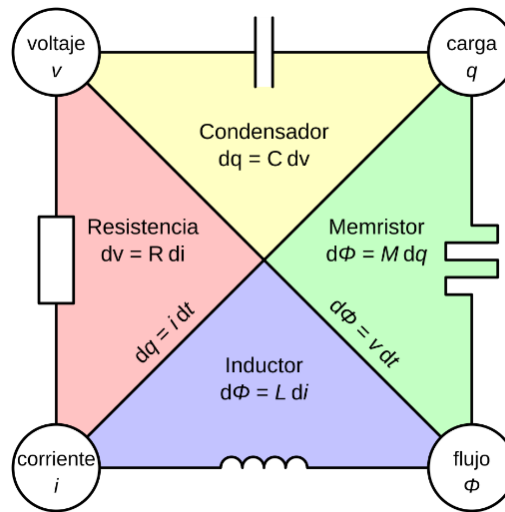


Figura 3: Esquema de los cuatro elementos básicos pasivos. Extraído de [25].

A diferencia de la resistencia, la capacidad y la inductancia, el memristor es un dispositivo no lineal el cual se considera fundamental ya que no es posible reproducir su comportamiento a partir de los elementos fundamentales pasivos anteriores sin recurrir a elementos activos [26]. Específicamente, en la figura 4 se aprecia una curva I-V que varía con la frecuencia y muestra el carácter no volátil de los memristores.

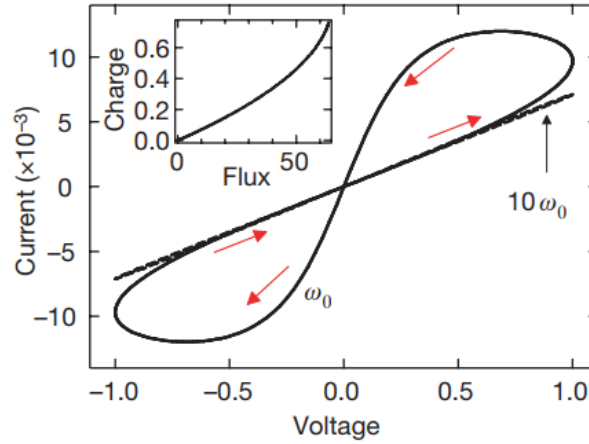


Figura 4: Ciclo de histéresis característico de un memristor. Extraído de [26].

En 1976, se extendió la definición de memristor a otros sistemas denominados memristivos. Los sistemas memristivos constituyen un caso especial de los sistemas dinámicos, de forma que pueden describirse mediante las dos siguientes ecuaciones:

$$\dot{x} = f(x, u, t) \quad (7)$$

$$y = g(x, u, t) \quad (8)$$

Siendo u la variable de entrada, y la variable de salida, g la función respuesta y x el estado del sistema. Según la ecuación 8, si u toma el valor 0 entonces la salida también se anula. Este comportamiento es el que distingue a los sistemas memristivos y se aprecia en las curvas I-V de la figura 4 como ciclos de histéresis pinchados en el origen. El efecto de memoria viene dado por la dependencia temporal del estado x con los estados anteriores como refleja la ecuación 7 [27]. A partir de las ecuaciones 9 y 11 pueden definirse dos tipos de memristores: los controlados por corriente y los controlados por voltaje.

$$M(q) = \frac{d\phi(q)}{dq} \quad (9)$$

$$V(t) = M(q(t)) \cdot i(t) \quad (10)$$

$$W(\phi) = \frac{dq(\phi)}{d\phi} \quad (11)$$

$$i(t) = W(q(t)) \cdot V(t) \quad (12)$$

Las ecuaciones 9 y 11 definen la memristancia M y la memductancia W . Partiendo de estas ecuaciones se puede llegar a las expresiones 10 y 12 que describen el comportamiento de los memristores controlados por corriente y por voltaje respectivamente [24]. Efectivamente, si se comparan con la expresión 8, en el primer

caso la entrada u se corresponde con la corriente, la salida y con el voltaje y la función respuesta g con la memristancia. En el segundo caso se invierten la entrada y la salida, y la función respuesta corresponde a la memductancia [28].

Sin embargo, existe cierta reticencia a aceptar el memristor como un elemento fundamental pasivo. La razón se ha detectado en la ambigüedad en la definición de memristor propuesta por Chua en 1971, reflejada en la ecuación 6. Esta presenta la memristividad M como la relación entre la integral del voltaje con respecto al tiempo, denominado flux linkage, y la carga eléctrica. Sin embargo, es habitual considerar que el flux linkage es proporcional o igual al flujo magnético lo cual en caso general es incorrecto salvo para el caso de una inductancia ideal [29]. También se argumenta que el memristor no puede considerarse un elemento pasivo debido a que es necesario emplear elementos activos para modelar el comportamiento de resistencia diferencial negativa que presenta [30]. A pesar de estos estudios, se ha establecido un consenso general que apoya la conceptualización del memristor como el cuarto elemento pasivo fundamental [31].

Desde su teorización en 1971 hubo que esperar hasta 2008 para que se lograra la fabricación del primer memristor por HP. La razón de esta tardanza se debe a que el efecto de la memristividad crece inversamente con el tamaño [26] y, a medida que el acceso a nuevas técnicas de fabricación lo permitía, cada vez fueron fabricándose dispositivos más y más pequeños en los que logró observar este efecto, aunque sin alcanzarse una comprensión de este [12]. El memristor fabricado por HP consistía en dos electrodos de platino separados por una capa de TiO_2 en la cual parte de esta presenta vacantes de oxígeno que actúan como dopantes, tal y como se aprecia en la figura 5. Al aplicar un campo eléctrico entre los electrodos, parte de los aniones de oxígeno son desplazados por el campo generando vacantes de oxígeno en una parte de la capa de TiO_2 . Las vacantes reducen la resistencia del material, por lo que variando el espesor de esta zona es posible conmutar entre dos estados de resistencia no volátiles [26].

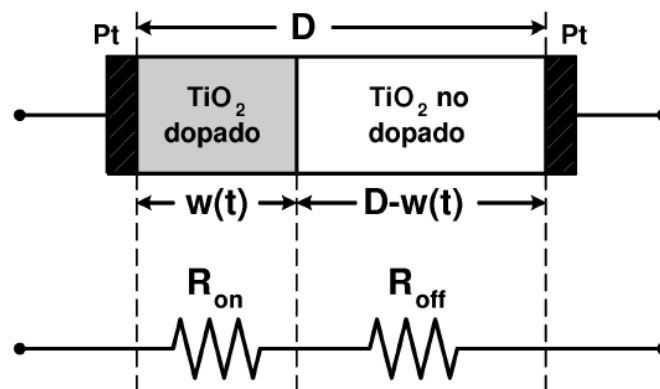


Figura 5: Esquema de la estructura del memristor fabricado por HP en 2008. Extraído de [32].

Este primer memristor se basa en la migración de los iones de oxígeno por lo que se corresponde con una RRAM [2]. Aunque este tipo de memristores constituyen el foco de

este trabajo y se describirán más detalladamente, en la siguiente sección se expone una clasificación general de los diferentes tipos de memristores.

2.2. Clasificación de memristores

Pese a que las prometedoras características de los memristores continúan impulsando su estudio de forma continuada, aún no se ha establecido una clasificación unánime. Por ejemplo, la taxonomía de Known Memristors de la figura 6 divide los principales tipos de memristores en redox, electrónicos y otros.

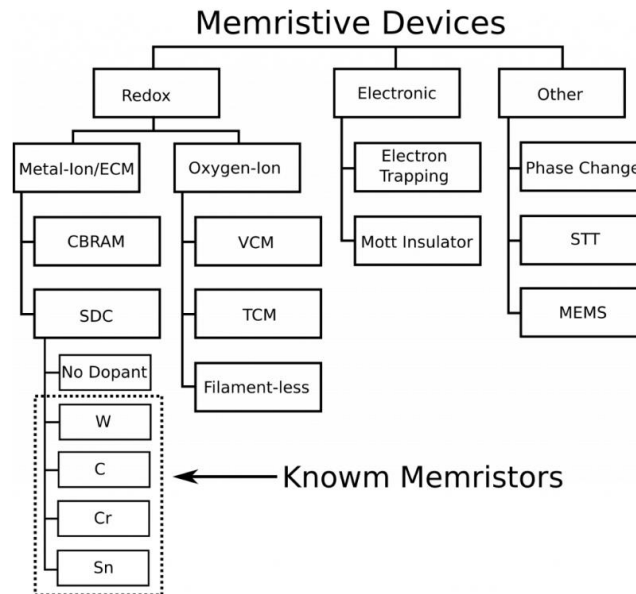


Figura 6: Izquierda: clasificación realizada por Known Memristors [33].

No obstante, es más habitual organizarlos en base al principio físico que rige el funcionamiento de estos dispositivos. La figura 7 representa las cuatro clases más comunes de memristores, aunque existen otros tipos que no se tratarán en este trabajo como son los de intercalación [2], [34], los de puerta iónica [2], los de transición Mott y los basados en trapping/detrapping [34].

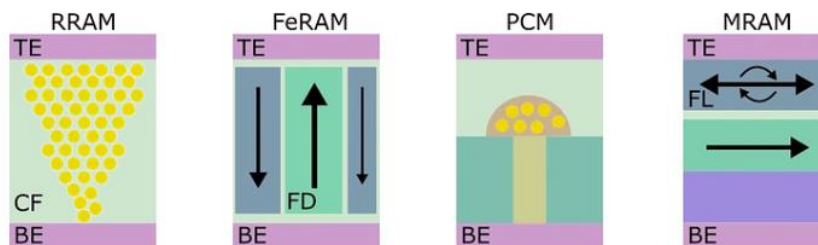


Figura 7: clasificación según principio de funcionamiento [35].

De todas las posibles clasificaciones en este trabajo se ha optado por diferenciar cada tipo de memristor en base a su principio de funcionamiento, en especial, la clasificación

se ha restringido a los siguientes cuatro tipos: memorias resistivas (RRAM), memorias de cambio de fase (PCM), memorias ferroeléctricas (FeRAM) y memorias magnetorresistivas (MRAM). La figura 8 exhibe una comparativa de los principales parámetros de interés para cada tipo de memristor.

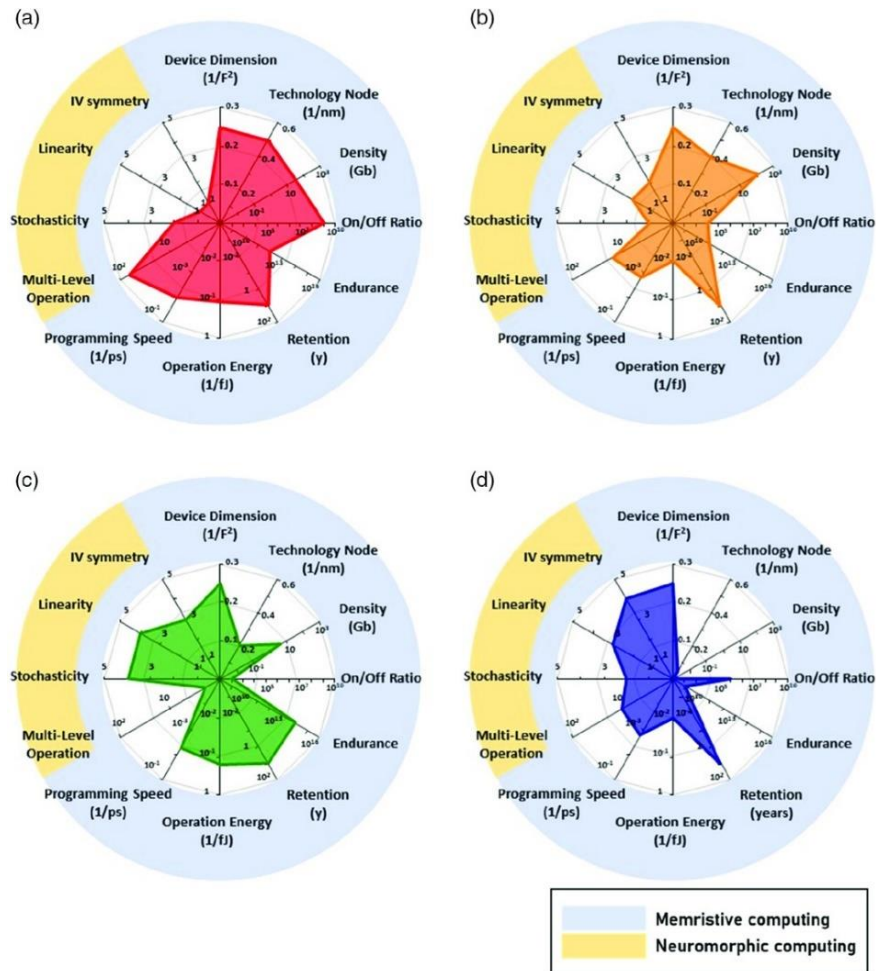


Figura 8: Parámetros de interés en computación neuromórfica y memorias no volátiles para diferentes tipos de memristores. a) RRAM, b) PCM, c) MRAM, d) FeRAM. Extraído de [36].

2.2.1. PCM

Este tipo de memorias modifican su estado resistivo a partir de la transición de un material entre su fase cristalina y su fase amorfa. El método consiste en aplicar pulsos de voltaje entre los electrodos de manera que, a través de un calentador, circula una corriente calentando el material mediante efecto Joule. Según la longitud y la magnitud del pulso es posible cristalizar el material para lograr un estado de baja resistencia, también denominado Low Resistive State (LRS) o pasar a una fase amorfa para alcanzar un estado de alta resistencia o High Resistive State (HRS) [36]. Este comportamiento, lo exhiben los denominados materiales de cambio de fase. Dentro de estos materiales se encuentran los calcógenos como el $Ge_2Sb_2Te_5$. Además, se ha

sugerido que las PCM presentan una transición gradual entre estados, por lo que resultan interesantes en el ámbito de la computación neuromórfica y gracias a la madurez de esta tecnología, ya se han comercializado como dispositivos de almacenamiento [2].

2.2.2. FeRAM

Una FeRAM es una unión túnel ferroeléctrica, que consiste en una capa de material ferroeléctrico situada entre dos electrodos metálicos. Su funcionamiento se basa en la corriente túnel de los electrones que atraviesan la barrera de potencial del material ferroeléctrico y cuya altura puede modificarse según la alineación de sus dipolos eléctricos [36]. Materiales como el HfO_2 han conseguido revivir el interés por las FeRAM [2] siendo su bajo consumo de energía [2], su alta velocidad y su resistencia a la radiación algunas de sus características más relevantes [37].

2.2.3. MRAM

De forma similar a las FeRAM, las MRAM también se componen de una unión túnel. En este caso, la estructura consta de dos capas ferromagnéticas metálicas, una con polarización fija y otra con polarización variable, denominadas capa fija y capa libre respectivamente, separadas por un fino aislante. En las MRAM, el estado resistivo viene determinado por la orientación relativa de los espines de la capa libre con respecto a los de la capa fija. A este fenómeno se le denomina efecto de magnetorresistencia túnel, y los estados resistivos se obtienen de forma que, una orientación paralela de los espines de la capa libre con respecto a la capa fija se corresponde con el LRS, y una antiparalela con el HRS [2]. Existen varios tipos de MRAM como la Spin Transfer Torque (STT) o la Spin Orbit Torque (SOT) las cuales, gracias a su resistencia a la radiación y a las altas temperaturas, serían las indicadas para fabricar dispositivos que deben trabajar en el espacio exterior [38].

Aunque la conmutación resistiva es exhibida por todas las memorias descritas anteriormente [39], esta suele asociarse principalmente a las RRAM. Puesto que las muestras estudiadas en este trabajo pertenecen a esta clase de memorias, se describirán más en detalle.

2.2.4. RRAM

Estas memorias han suscitado gran interés desde el memristor fabricado por HP en 2008 [2], gracias a su gran escalabilidad e integración en estructuras crossbar, compatibilidad con la tecnología CMOS y la simpleza de su estructura, entre otros [40]. Con respecto al último punto, las RRAM presentan una estructura compuesta únicamente de dos electrodos metálicos separados por una capa aislante fina en la cual se producen los mecanismos físicos responsables del cambio entre estados resistivos. Este cambio se denomina conmutación resistiva o resistive switching, y ocurre al aplicar una diferencia

de potencial entre los electrodos metálicos. En estos dispositivos, la conmutación resistiva está asociada a la migración iónica y reacciones redox en el aislante [41]. La aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos metálicos permite utilizar estos mecanismos para controlar el estado de resistencia.

Expresamente, el electrodo al que se le aplica el potencial se le denomina top y el electrodo conectado a tierra se le denomina bottom. Aunque para cada tipo de RRAM sea diferente, los materiales más adecuados para el electrodo top suelen ser metales activos como: Ag, Ni o Ti, mientras que para el electrodo bottom suele ser más indicado metales no reactivos como el Pt [40] o el Au [42]. El material de la capa aislante es el más importante del dispositivo, existiendo varias opciones. Cabe destacar los óxidos metálicos como: HfO_2 , ZrO_2 , ZnO_2 , TiO_2 [31], o Al_2O_3 [28]. Aunque también es posible seleccionar otros materiales como las perovskitas, por ejemplo, el $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [43] o materiales 2D como el grafeno [40].

Análogamente al funcionamiento de las memorias anteriores, las RRAM también presentan dos estados resistivos: el LRS y el HRS. Para lograr la conmutación entre los estados resistivos existen dos procesos: el SET y el RESET. El paso del HRS al LRS se denomina SET, proceso en el cual se forma un filamento conductivo que une ambos electrodos reduciendo la resistencia. En cambio, el RESET conlleva la disolución parcial de este filamento y la transición del LRS al HRS. En el caso de los dispositivos prístinos, de manera general, es necesario realizar un electroforming para observar la conmutación entre estados. Específicamente consiste en aplicar un voltaje mayor que en el SET para formar este filamento conductivo [44]. La figura 9 ilustra todos estos procesos explicados anteriormente.

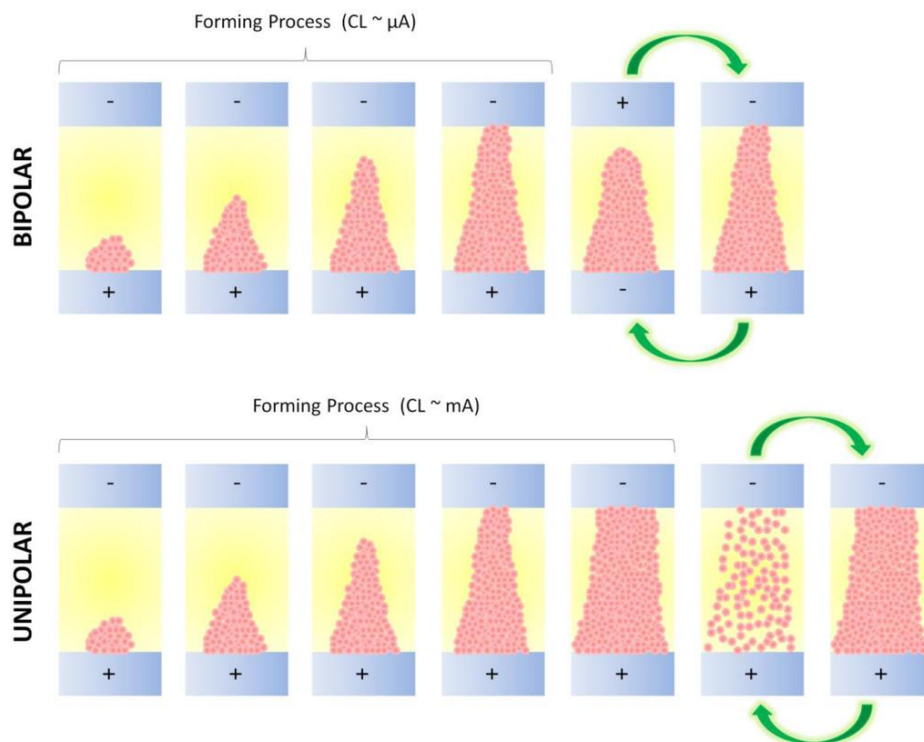


Figura 9: Procesos de forming, SET y RESET para conmutación bipolar y unipolar. Extraída de [45].

Como se describirá más adelante, la polaridad necesaria para los procesos de SET y RESET depende de su mecanismo de conmutación. Por este motivo, la conmutación resistiva puede dividirse en dos tipos: bipolar y unipolar. Si los procesos de SET y RESET requieren de polaridades opuestas se dice que la conmutación es bipolar, mientras que, si ambos procesos ocurren bajo la misma polaridad, se dice que la conmutación es unipolar. En este último caso, es la magnitud del voltaje aplicado la que determina si tiene lugar el SET o el RESET siendo la magnitud mayor en el primer caso [44]. La figura 10 ilustra ambas clases de conmutación resistiva.

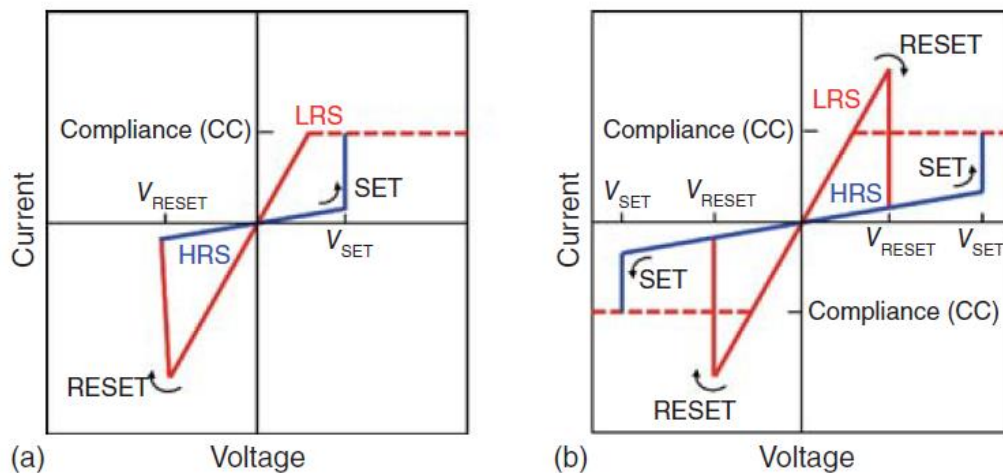


Figura 10: Izquierda: procesos de SET y RESET en conmutación bipolar. Derecha: procesos de SET y RESET en conmutación unipolar. Extraída de [28]

Una vez expuesto el funcionamiento general de las RRAM se explicarán sus diferentes mecanismos de conmutación. Fundamentalmente, estos dispositivos se organizan en tres grupos atendiendo a su mecanismo de conmutación resistiva: termoquímicas, cambio de valencia y electroquímicas. Se hará especial énfasis en las memorias de cambio de valencia ya que es el mecanismo que rige las muestras estudiadas.

2.2.4.1. Mecanismo termoquímico (TCM)

Las memorias termoquímicas se basan en la formación y ruptura del filamento conductivo mediante el efecto Joule [40]. Este mecanismo suele asociarse a la conmutación unipolar [46], pero también es compatible con el comportamiento bipolar. Como muestra la figura 11, en el LRS las corrientes son elevadas, lo que lleva asociado un gran calentamiento por efecto Joule. Esta reacción termoquímica permite la difusión de los iones que componen el filamento y, como resultado, este se disuelve, es decir, se produce el RESET mediante la aplicación de un voltaje entre los electrodos. En la conmutación unipolar, el SET también se produce con otro voltaje del mismo signo y de mayor magnitud que, por efecto Joule, permite la migración de los iones que conforman el filamento [40].

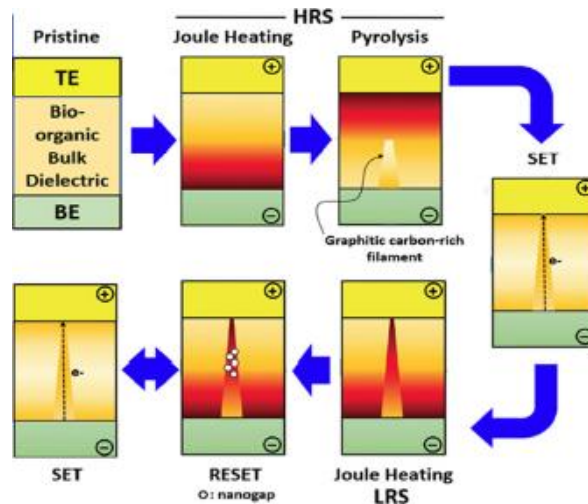


Figura 11: Conmutación resistiva basada en el mecanismo termoquímico. Extraída de [46]

2.2.4.2. Cambio de valencia (VCM)

El mecanismo de cambio de valencia consiste en la migración de vacantes y aniones de oxígeno gracias a la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos [46]. En estas memorias uno de los electrodos se fabrica con un metal con tendencia a oxidarse y de baja función de trabajo denominado electrodo óhmico, mientras que el otro requiere de un metal inerte con alta función de trabajo al que se le denomina electrodo activo [41]. No obstante, la diferencia de actividad entre los electrodos no es esencial para el funcionamiento de la memoria [40]. Por último, la capa aislante suele estar constituida por óxidos como el HfO_2 , TiO_2 o Ta_2O_5 [41].

Inicialmente, es necesario realizar un electroforming aplicando un voltaje elevado que atraiga a los iones de oxígeno hacia uno de los electrodos creando así vacantes en la capa aislante. Estas vacantes de oxígeno forman el filamento conductivo que conecta ambos electrodos reduciendo así su resistencia. Debido a que la distribución de vacantes determina el estado resistivo del dispositivo, la conmutación resistiva es controlada mediante el desplazamiento de los iones de oxígeno cerca del electrodo activo. En la figura 12 se ilustran ambos procesos de SET y RESET. Para alcanzar el HRS, se aplica un voltaje positivo al electrodo activo que provoca la oxidación del óxido y repele las vacantes disolviendo el filamento. En cambio, para regresar al LRS un voltaje negativo produce la reducción del óxido, atrae de vuelta las vacantes y restaura el filamento [47].

Las memorias de cambio de valencia presentan un comportamiento distinto durante el SET y el RESET, siendo el primer proceso más abrupto que el segundo. Durante el SET, la migración iónica es responsable del aumento en la corriente. A su vez la corriente provoca un aumento de la temperatura del filamento a través del efecto Joule favoreciendo aún más el desplazamiento de las vacantes y acelerando el proceso. Por otra parte, en el RESET hay dos factores que influyen en la transición: el decrecimiento de la temperatura del filamento asociada la disminución de la corriente; y la generación

de una corriente de difusión opuesta a la de arrastre relacionada con el gradiente de difusión [41].

Como se ha mencionado previamente, la concentración de vacantes está relacionada con la resistencia de la capa aislante. La conmutación resistiva se ve influenciada por esta concentración de tres formas diferentes: las vacantes tienden a agruparse en forma de filamentos lo que reduce la resistencia en aquellas zonas donde la concentración es mayor; la altura y anchura de la barrera Schottky existente en la interfaz entre el electrodo metálico y el óxido, que influye en la resistencia del dispositivo, depende de la distribución de vacantes; y, relacionado con el punto anterior, las vacantes pueden crear trampas para electrones dentro la barrera Schottky, su neutralización por el trapping también modifica la barrera y con ello la resistencia.

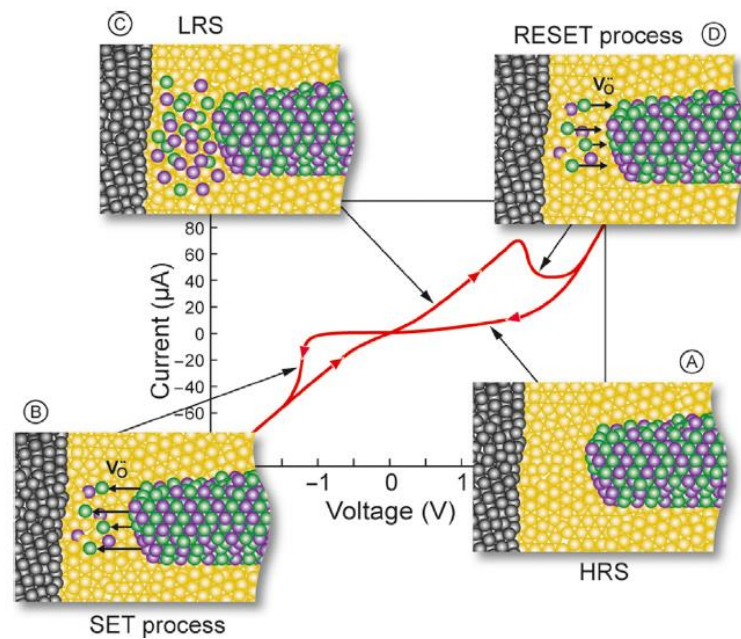


Figura 12: Conmutación resistiva basada en el mecanismo de cambio de valencia. Extraída de [41]

2.2.4.3. Metalización electroquímica (ECM)

De forma similar a las memorias de cambio de valencia, las memorias electroquímicas también basan su funcionamiento en la migración iónica, pero a diferencia de las anteriores, los iones son cationes metálicos en lugar de vacantes de oxígeno. Por este motivo, la formación del filamento conductivo requiere de una diferencia de actividad entre los electrodos [41]. El electrodo top debe ser un metal electroquímicamente activo como el Ag o el Cu. En cambio, el electrodo bottom se fabrica con materiales inertes como el Pt, Au o W [43]. Adicionalmente, la capa aislante debe favorecer el desplazamiento de los iones por lo que los compuestos del metal activo como Ag_2S o AgI ; o buenos conductores de estos iones como GeS son más los indicados [41].

Partiendo de la estructura anterior, el SET se realiza mediante la aplicación de un voltaje positivo al electrodo activo. El voltaje provoca la oxidación del metal activo liberándose cationes metálicos. Gracias al campo eléctrico entre los electrodos, los cationes migran

por la capa aislante hasta llegar al electrodo inerte donde se reducen y empiezan a conformar el filamento. El dispositivo cambia al LRS una vez el filamento formado por los átomos metálicos une ambos electrodos [41]. En el RESET, en cambio, se fija un voltaje negativo que disuelve el filamento en su parte más fina a través del efecto Joule regresando así al HRS [43]. Ambos procesos pueden apreciarse en la figura 13.

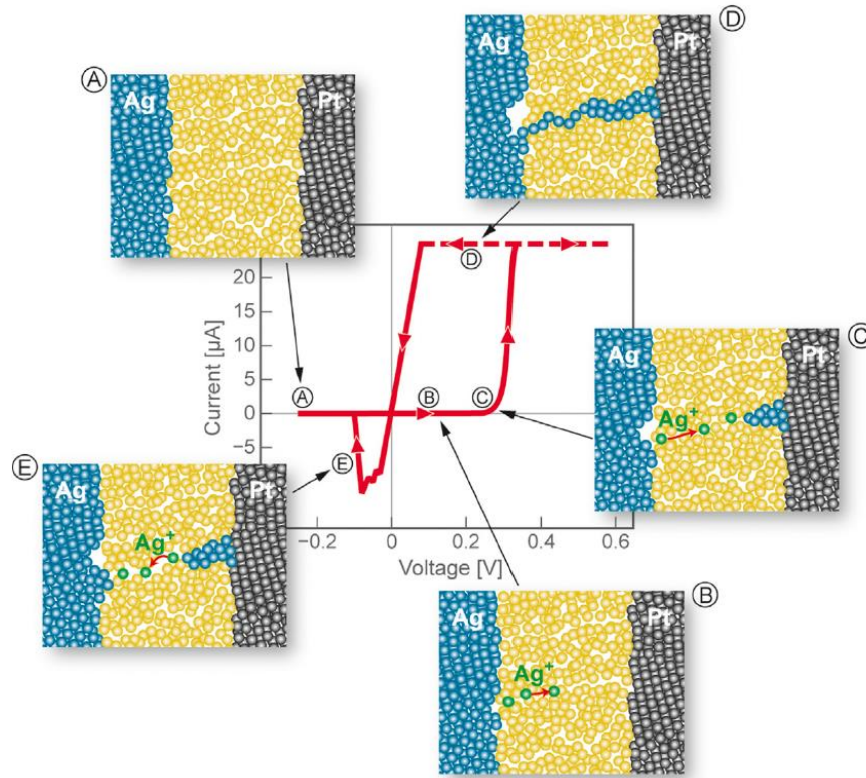


Figura 13: Conmutación resistiva basada en metalización termoquímica. Extraída de [41]

2.3. Mecanismos de conducción

Si bien los diferentes modos de conmutación resistiva expuestos anteriormente permiten comprender el cambio entre estados resistivos. Es, asimismo, crucial conocer los mecanismos de conducción existentes en este tipo de memorias, especialmente en las memorias de cambio de valencia. Entre estos cabe mencionar los siguientes mecanismos: emisión Schottky, Fowler-Nordheim tunnelling, direct tunnelling, hopping, space-charge limited conduction (SCLC), conducción óhmica, emisión de Poole-Frenkel y trap assisted tunnelling [48]. En concreto, se pondrá el foco únicamente en los mecanismos de conducción que se utilizarán en el apartado de resultados, conducción óhmica y SCLC, los cuales se explican a continuación:

2.3.1. Conducción Óhmica

Este mecanismo de conducción se basa en el movimiento de los electrones libres en la banda de conducción. Estos electrones se generan térmicamente y llegan a la banda de

conducción desde la banda de valencia o desde las impurezas. Los aislantes presentan un bandgap bastante ancho, lo que hará que la generación sea pequeña. Esto reduce el nivel de corriente y, consecuentemente, será más fácil de observar este mecanismo en ausencia de otros mecanismos de conducción que puedan enmascararlo. La ecuación 13 indica que la corriente aumenta linealmente con el voltaje:

$$J_{\text{ohmico}} = \sigma E = q\mu N_C E \exp\left(\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right) \quad (13)$$

Siendo σ la conductividad, μ la movilidad de los electrones, N_C la densidad de estados en la banda de conducción, E_C la banda de conducción y E_F el nivel de Fermi [49].

2.3.2. Conducción Space-Charge-Limited (SCLC)

Este mecanismo se divide en tres regímenes en base al voltaje aplicado. A bajos voltajes ($V < V_{tr}$, con $V_{tr} = V(\tau_d = \tau_c)$), el tiempo de tránsito de los portadores τ_c es mayor que la constante de relajación τ_d . Esto implica que la densidad de portadores generados térmicamente supera a la de los portadores inyectados. De esta forma, estos se redistribuirán para mantener la neutralidad eléctrica. Una vez, estos portadores queden atrapados, la conducción será óhmica. Estos fenómenos se representan en la figura 14 (a).

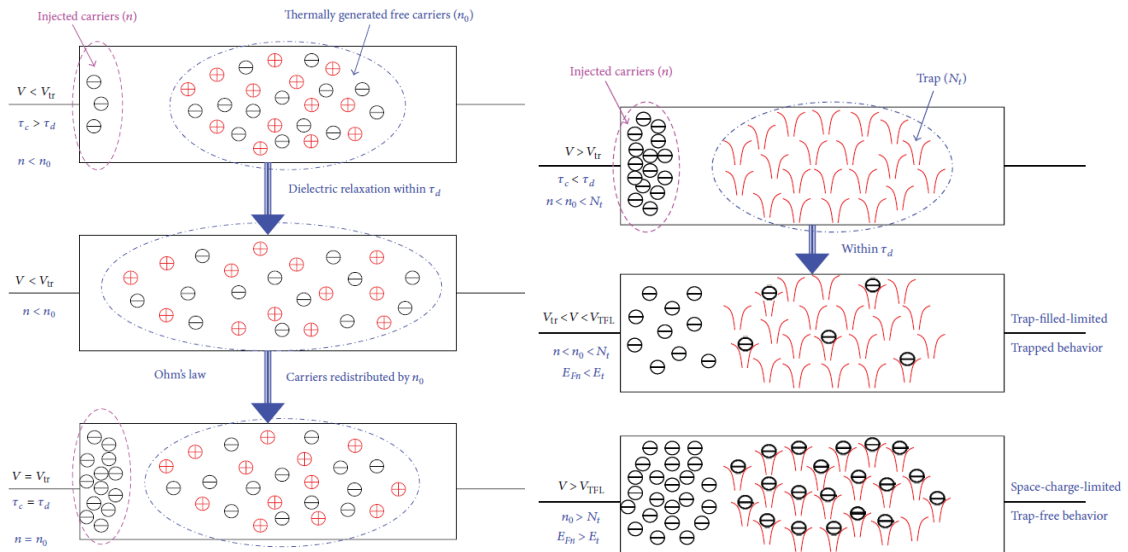


Figura 14: a) Comportamiento óhmico para $V < V_{tr}$ y relajación del dieléctrico. b) Distribución de portadores inyectados para $V > V_{tr}$ en regímenes SCLC con trampas sin llenar y trampas llenadas.

Para voltajes superiores a V_{tr} , el tiempo de tránsito supera al de relajación y, por tanto, el nivel de inyección de portadores es mayor que el de los portadores térmicos. Bajo estas condiciones se comienzan a llenar las trampas, lo cual modifica la dependencia de la corriente con el voltaje. A esta región se la denomina SCLC de trampas sin llenar.

Por último, si el nivel de inyección es muy elevado todas las trampas se llenan y la corriente obedece la ley de Child. La dependencia con el voltaje es idéntica al del régimen anterior pero su valor es superior [50]. La ecuación 14 indica la relación de la corriente con respecto al voltaje en la región SCLC de trampas sin llenar, suponiendo la existencia de trampas monoenergéticas.

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

Con ϵ_i la permitividad del óxido, d el espesor del material y θ la proporción de carga libre y atrapada en trampas superficiales [49].

3. MUESTRAS Y EQUIPO EXPERIMENTAL

En este trabajo se busca estudiar los mecanismos que rigen la conmutación resistiva en las memorias resistivas. Con este fin, se han caracterizado tres muestras que difieren en la capa aislante situada entre los electrodos: HfO_2 , Al_2O_3 y una bicapa de HfO_2 y Al_2O_3 ; cuya estructura se enmarca en esta categoría. Las muestras han sido fabricadas y proporcionadas por el Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM). La estructura de estas muestras se aprecia en la figura 15 y su proceso de fabricación se describirá a continuación.

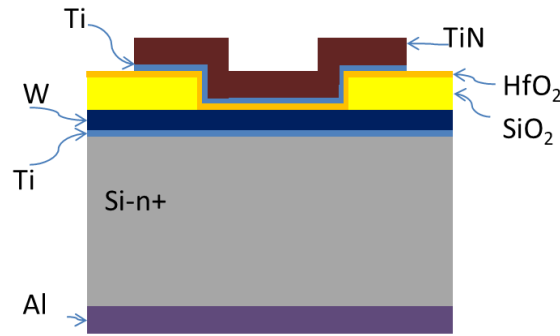


Figura 15: Estructura de la muestra de HfO_2 . En las muestras de Al_2O_3 y bicapa de HfO_2 y Al_2O_3 la estructura es idéntica salvo por el material que compone la capa aislante.

Se parte de una oblea de silicio dopada tipo n de 100 mm de diámetro y 275 μm de espesor. Sobre el silicio se deposita el electrodo bottom, el cual se compone de una capa de Ti de 20 nm seguida de otra capa de W de 50 nm. A continuación, mediante la técnica Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) se deposita una capa de SiO_2 de 100 nm. De esta capa se retira el área de la zona efectiva del dispositivo mediante fotolitografía.

El siguiente paso consiste en depositar la capa aislante de la muestra. Cabe hacer un inciso debido a que esta parte del proceso es la que diferencia a las tres muestras, al requerir cada una de materiales distintos. En el primer caso se deposita una capa de 10 nm de HfO_2 , para la segunda una de 10 nm de Al_2O_3 y, en el último, una capa de 10 nm de HfO_2 depositada sobre una capa de 2 nm de Al_2O_3 .

En los tres procesos se ha utilizado la técnica Atomic Layer Deposition (ALD) para crecer las capas a 225 °C, tomando como precursores H_2O y tetrakis(dimetilamido)-hafnio para las capas de hafnio, y trimetilaluminio para las capas de aluminio. El ALD es uno de los métodos más utilizados para el crecimiento de capas finas y, debido a su relevancia, se dará una breve descripción de este. El ALD consiste en depositar capas a partir de la reacción autolimitada de reactantes en estado gaseoso con la superficie de un sustrato. Este proceso consta de varias etapas que pueden visualizarse en la figura 16.

Se parte de un sustrato el cual reacciona con los reactantes en estado gaseoso, denominados precursores, para formar una monocapa sobre el sustrato y una serie de productos. Después se retiran o purgan estos productos mediante un gas inerte para poder introducir el siguiente precursor. Nuevamente se produce la reacción entre el segundo precursor y la monocapa del precursor anterior para depositar la primera capa del material. Finalmente, los productos vuelven a purgarse con el gas inerte. Este proceso se repite hasta que se logra crecer una capa del espesor deseado, normalmente varios nanómetros. De este modo, se consigue crecer capas muy finas con un alto grado de uniformidad [51].

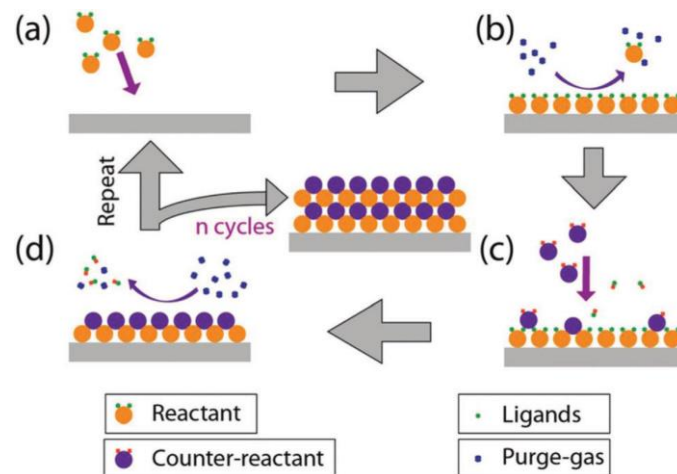


Figura 16: Etapas de ALD. Extraída de [52].

Volviendo al proceso de fabricación de las muestras, al final, se deposita una capa de 200 nm de TiN y, posteriormente, una de 10 nm de Ti. Ambas capas constituyen el electrodo top. El electrodo se graba a través de una etapa de lift-off. Por último, se metaliza la parte inferior de la oblea de silicio con una capa de 500 nm de Al.

La caracterización eléctrica de los dispositivos estudiados se analizará a través de diferentes medidas como: curvas I-V, histerones, robustez o transitorios; las cuales se

describirán en detalle en el siguiente apartado. Para la realización de las medidas se dispone del siguiente equipo experimental:

- **Analizador de parámetros en continua de semiconductores HP 4155B:** Con el analizador de parámetros se aplican voltajes y corrientes para medir diferentes características de los memristores.

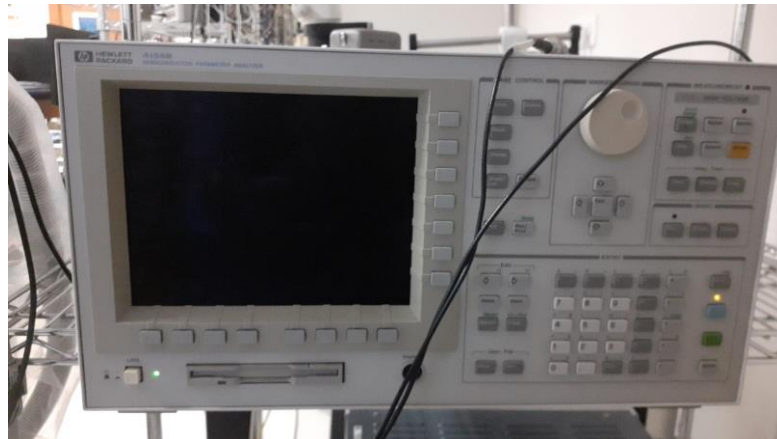


Figura 17: Analizador de parámetros en continua de semiconductores HP 4155B

- **Sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS:** Este instrumento permite caracterizar eléctricamente las muestras aplicando corrientes y voltajes de igual forma que el analizador de parámetros. A mayores es capaz de realizar medidas de conductancia y capacidad, útiles para estudiar el comportamiento en frecuencia de las muestras.



Figura 18: Sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS

- **Mesa de puntas Cascade Microtech con microscopio Leica:** Debido al pequeño tamaño de los electrodos se emplean puntas finas conductoras para aplicar los voltajes o corrientes correspondientes a los electrodos. El microscopio y los soportes permiten situar las puntas sobre la muestra a caracterizar.

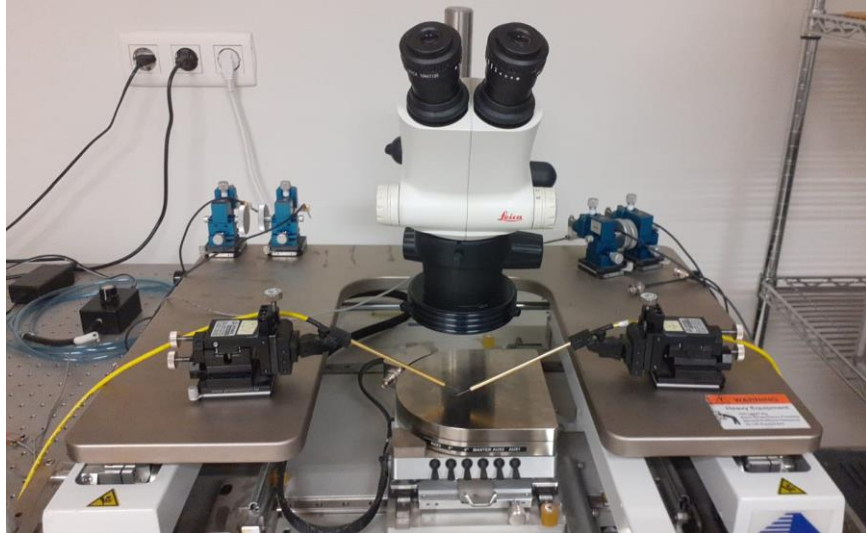


Figura 19: Mesa de puntas Cascade Microtech con microscopio Leica.

- **Criostato de nitrógeno líquido Oxford Instruments con controlador de temperatura Oxford Instruments ITC503:** estos instrumentos permiten regular la temperatura de la muestra conectada al criostato. Se disminuye la temperatura al añadir nitrógeno líquido y se aumenta mediante una resistencia. Esta última se maneja mediante el controlador de temperatura.



Figura 20: Criostato de nitrógeno líquido.

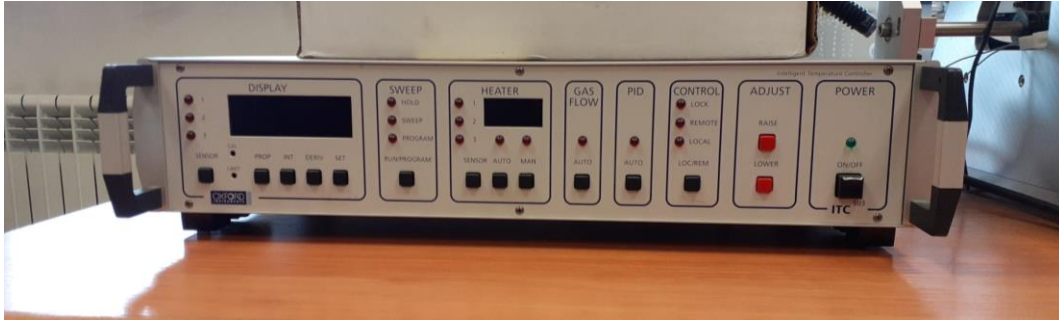


Figura 21: Controlador de temperatura.

4. RESULTADOS

En este apartado se presentarán los resultados obtenidos para las tres muestras caracterizadas y se describirán las medidas realizadas. Con el fin de discernir los mecanismos responsables de la conmutación resistiva, en estas muestras se analizarán los resultados mediante una comparativa en la que se tratará de justificar las diferencias observadas.

Antes de pasar a la discusión de los resultados, cabe mencionar que se puede estimar la permitividad de las capas a través de medidas de capacidad frente a voltaje. Específicamente se mide la capacidad de muestras con área $120\ \mu\text{m} \times 120\ \mu\text{m}$ aplicando un voltaje alterno a una frecuencia de 100 kHz.

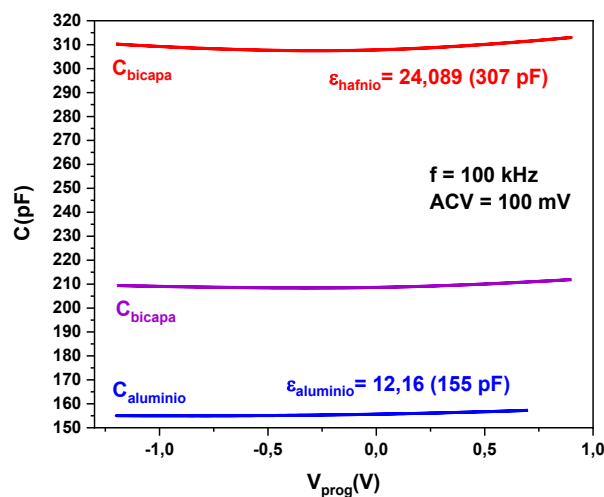


Figura 22: Capacidades medidas a 100 kHz para los tres dispositivos.

Se obtiene que las capacidades de los dispositivos de óxido de hafnio y óxido de aluminio son 307 pF y 155 pF respectivamente. A partir de las dimensiones de los dispositivos se extrae las respectivas permitividades eléctricas relativas de estas capas. Para el HfO₂ es 24.089 y para el Al₂O₃ es 12.16. Estos valores se asemejan a los que se puede encontrar en la literatura, siendo 15-25 para el óxido de hafnio y 8-11 para el óxido de aluminio respectivamente [53].

4.1. Curvas I-V

Las curvas corriente-voltaje constituyen una de las características más importantes de este tipo de dispositivos. Las curvas I-V permiten observar de forma sencilla varios parámetros relevantes como: los voltajes en los que se produce el SET (V_{set}) y el RESET (V_{reset}), su variabilidad ciclo a ciclo, los valores de corriente que corresponden al LRS y al HRS o su ratio. La obtención de las curvas I-V consiste en aplicar una rampa de voltaje partiendo desde 0 V hasta alcanzar un valor determinado para posteriormente regresar a 0 V. Este procedimiento se repite con voltajes de la polaridad opuesta en el caso de la conmutación bipolar para medir un ciclo completo. En este se aprecia las transiciones de SET y RESET y los estados LRS y HRS. La figura 23 muestra 10 ciclos medidos para cada muestra.

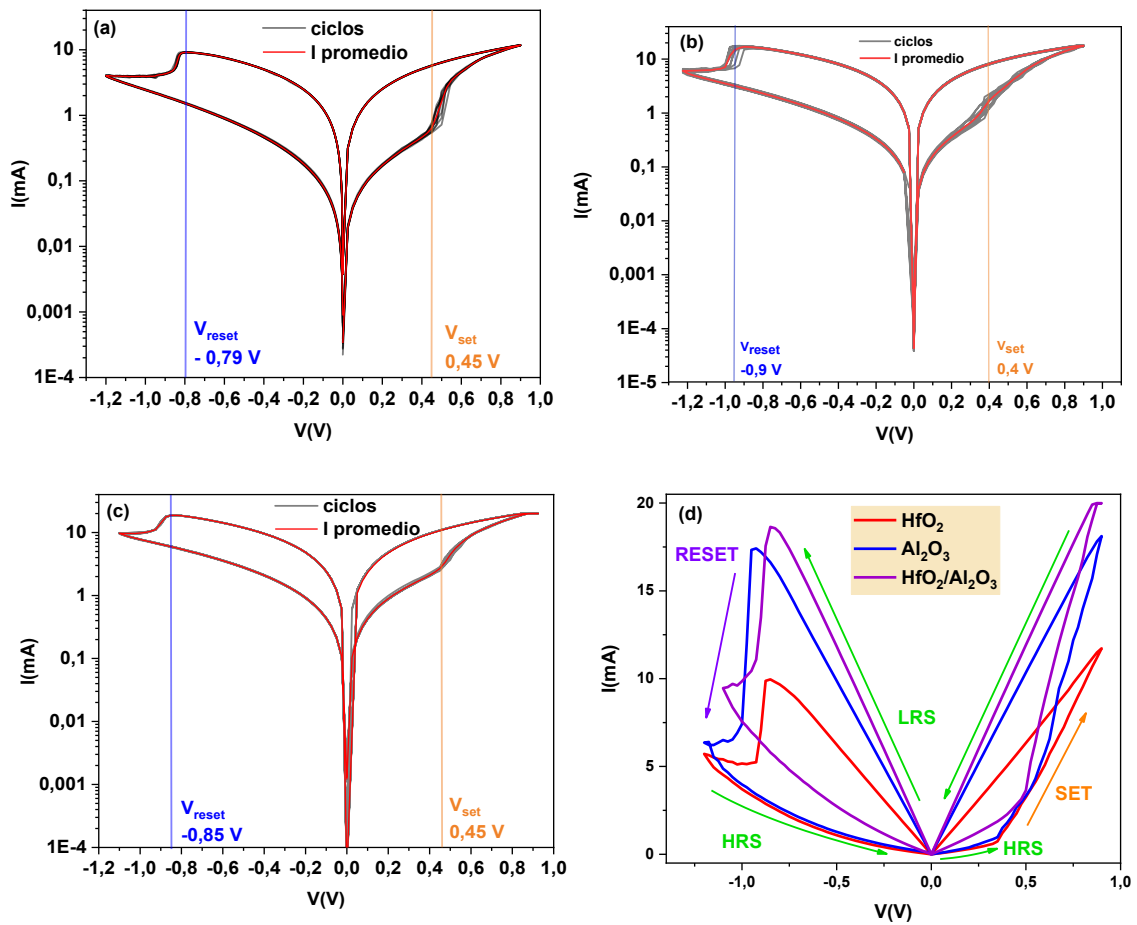


Figura 23: 10 curvas I-V. Se ha representado en negro los 10 ciclos y la curva roja representativa es el promedio de todos los ciclos (a) HfO₂, (b) Al₂O₃, (c) HfO₂/Al₂O₃. (d) Comparativa del promedio de las curvas I-V para los tres dispositivos.

En las figuras (a, b y c) se observa que todas las muestras presentan conmutación bipolar con voltajes de SET positivos y voltajes de RESET negativos de valor similar. Su variabilidad ciclo a ciclo es muy baja. Por este motivo, se ha tomado como curva representativa el promedio de los 10 ciclos y los voltajes de SET y RESET para cada curva son próximos a los indicados en las figuras. La figura (d) muestra una comparativa entre

las curvas promedio de cada dispositivo. Cabe destacar que el dispositivo bicapa presenta los niveles de corriente más altos en el HRS. Esto puede deberse a la presencia de una elevada densidad de defectos en la interfaz de Ti/HfO₂ que contribuyan a la corriente de fuga, incrementando la corriente en este estado [54]. También se observa que la muestra de Al₂O₃ exhibe la ratio LRS/HRS más elevado. Esto se discutirá en mayor profundidad en el apartado de histerones.

Como se mencionó anteriormente, la estructura de estas muestras presenta un electrodo top de TiN/Ti y un electrodo bottom de W/Ti. El titanio y el wolframio poseen funciones trabajo bastante similares (4.33 eV y 4.32 – 5.22 eV respectivamente [55]) por lo que este tipo de memoria es compatible con el mecanismo de cambio de valencia. Asimismo, se aprecia que, en las tres muestras, la conmutación es bipolar por lo que es improbable que el mecanismo termoquímico sea el responsable de la conmutación resistiva. Por último, cabe mencionar que las memorias electroquímicas suelen sufrir una gran variabilidad ciclo a ciclo y presentar transiciones de SET y RESET muy abruptas. El filamento que se forma a partir de iones metálicos procedentes del electrodo activo es la causa de este comportamiento [56]. En las curvas de la figura 18 tanto la baja variabilidad como la suavidad de las transiciones son más características de las memorias de cambio de valencia. Cabe mencionar, además, que no hay electrodo electroquímicamente activo en este caso, lo que hace imposible encontrar un mecanismo ECM.

Para averiguar los mecanismos que gobiernan la conducción en ambos estados de resistencia de la muestra de HfO₂, se han medido las curvas I-V de dicho dispositivo a varias temperaturas. Mediante estas curvas también es posible determinar qué mecanismos de conducción controlan el paso de la corriente en el LRS y el HRS. En las memorias de cambio de valencia, debido a que el filamento está formado por vacantes de oxígeno, en el LRS puede mostrar un comportamiento metálico o no metálico según la concentración de vacantes. En cambio, el mecanismo electroquímico solo puede presentar un comportamiento metálico por la naturaleza del filamento [57].

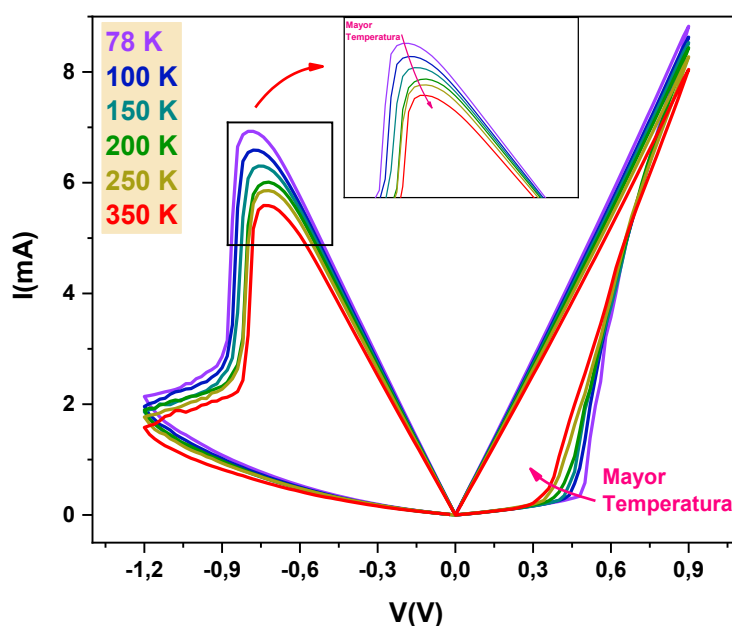


Figura 24: Promedio curvas I-V para temperaturas desde 78 K hasta 300 K para HfO₂.

En la figura 24 se muestra como el voltaje de RESET decrece a medida que aumenta la temperatura. Esto se debe a que conforme crece la temperatura, los iones de oxígeno disponen de más energía térmica y requieren de un campo eléctrico menor para formar o destruir el filamento. El mismo comportamiento se observa con el voltaje de SET que también decrece a medida que aumenta la temperatura [57].

Ahora se pasará al estudio del LRS y HRS con sus correspondientes mecanismos de conducción. Comenzando por el LRS, se aprecia un aumento de corriente conforme disminuye la temperatura, lo cual implica que la muestra presenta un comportamiento metálico. Esto se debe a que en este dispositivo la concentración de vacantes de oxígeno es muy elevada. Por lo tanto, los electrones disponen de un camino de baja resistencia entre los electrodos [58]. El mecanismo de conducción que domina en el LRS es el óhmico tal y como puede verse en las figuras 25 (a y b):

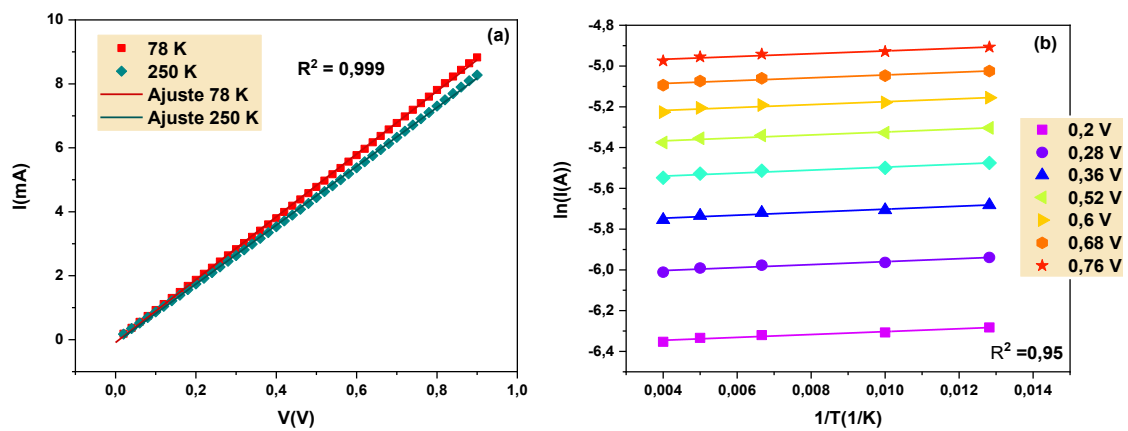


Figura 25: (a) Ajuste en voltaje para LRS. (b) Ajuste en temperatura para LRS.

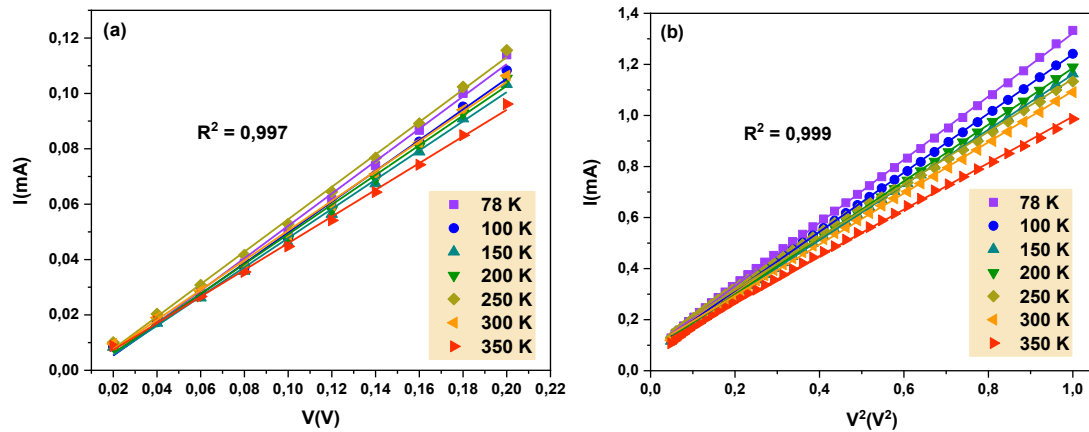


Figura 26: (a) Ajuste a voltajes bajos (ley de ohm) para HRS. (b) Ajuste a voltajes altos (SCLC trampas sin llenar) para HRS.

Por otra parte, el mecanismo de conducción que determina el comportamiento en el HRS es la conducción Space-Charge-Limited. En la figura 26 (a) se aprecia que para voltajes muy bajos existe una dependencia lineal de la corriente con el voltaje, es decir,

la conducción es óhmica. Pero para voltajes más elevados la dependencia pasa a ser proporcional a V^2 , tal y como se muestra en la figura 26 (b), lo cual indica que el mecanismo es SCLC en el régimen de trampas sin llenar.

4.2. Histerones

El interés de los histerones, también llamados mapas de memoria, radica en la facilidad para observar los estados LRS y HRS, así como la ratio LRS/HRS y como estos varían ciclo a ciclo. Estas magnitudes son cruciales para las aplicaciones de memoria no volátiles. Para obtener un histerón se aplica un voltaje que varía con el tiempo como en la figura 27. El proceso de medición de los histerones consiste en modificar el estado resistivo al aplicar un voltaje de programación (V_{prog}) en forma de pulso. Posteriormente, se lee cada estado con un voltaje de lectura (V_{read}) lo suficientemente pequeño para no modificar el estado, en este caso 0.1 V. Esto, además, demuestra que para “leer” el estado de la memoria, esto es “0”, para el HRS, o “1”, para el LRS; no es necesario un voltaje especialmente elevado, es decir, no consume apenas potencia.

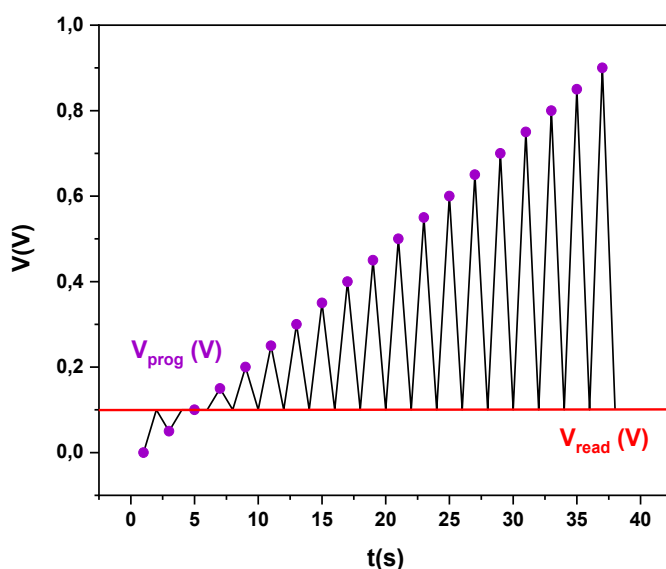


Figura 27: Voltaje aplicado para la medición de un histerón.

La figura 28 recoge los histerones medidos para las tres muestras. La capa de HfO_2 presenta los estados LRS y HRS más bajos de acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado anterior. En cambio, la muestra de Al_2O_3 posee transiciones muy abruptas, especialmente en el RESET, con una ratio más elevada. Finalmente, cabe destacar que en la bicapa de HfO_2 y Al_2O_3 la ratio es 3 o 4 veces más pequeña con un estado LRS similar al del Al_2O_3 , pero una corriente en el HRS bastante más elevada.

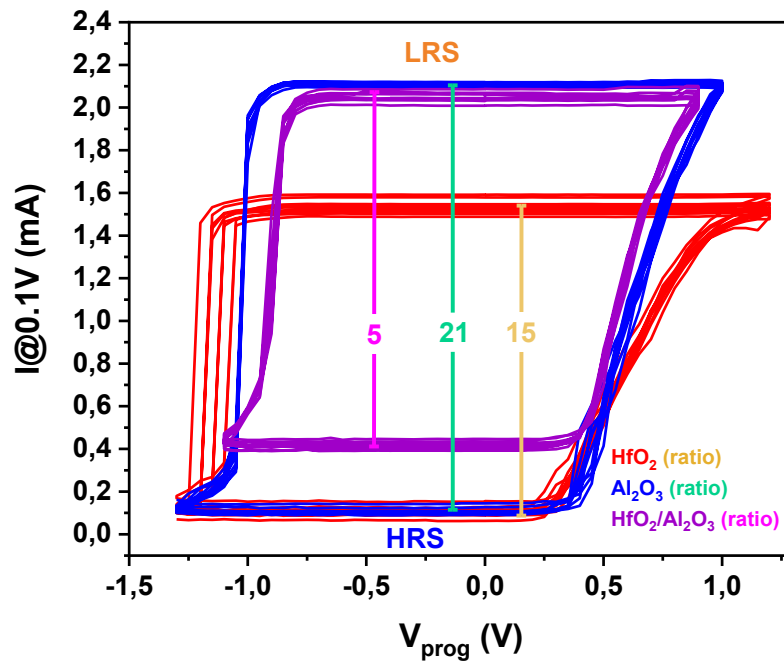


Figura 28: Histerones obtenidos para la capa de HfO_2 (rojo), de Al_2O_3 (azul) y bicapa (morado). Sus respectivas ratios LRS/HRS se muestran en las líneas verticales.

Aunque el Al_2O_3 suele presentar una conductividad menor que el HfO_2 , es posible explicar por qué el primero tiene menor resistencia que el segundo en el LRS. Primero, porque en este estado el mecanismo filamentario es el principal responsable de la conducción de corriente, por lo que se puede argumentar que el filamento es más grueso o más estable en este material. Segundo, porque al tener una concentración notable de vacantes de oxígeno en ambos dispositivos, se forman subóxidos (óxidos subestequiométricos) en ambos materiales [59], y tanto éstos como los cationes metálicos de Al, poseen mayor conductividad que los correspondientes del hafnio [60]. Esto contribuye a un LRS más alto en corriente, lo cual conlleva a un gran aumento de la ratio on/off. Esto ofrece la posibilidad de usar la capa de Al_2O_3 para memorias no volátiles en las cuales interesa una gran diferencia entre estados.

A parte de comparar la relación entre los estados LRS y HRS de las muestras a través de sus respectivos histerones, también resulta de gran interés estudiar el efecto de la temperatura en estos estados. Para ello, se han medido los histerones del dispositivo de óxido de hafnio a diferentes temperaturas.

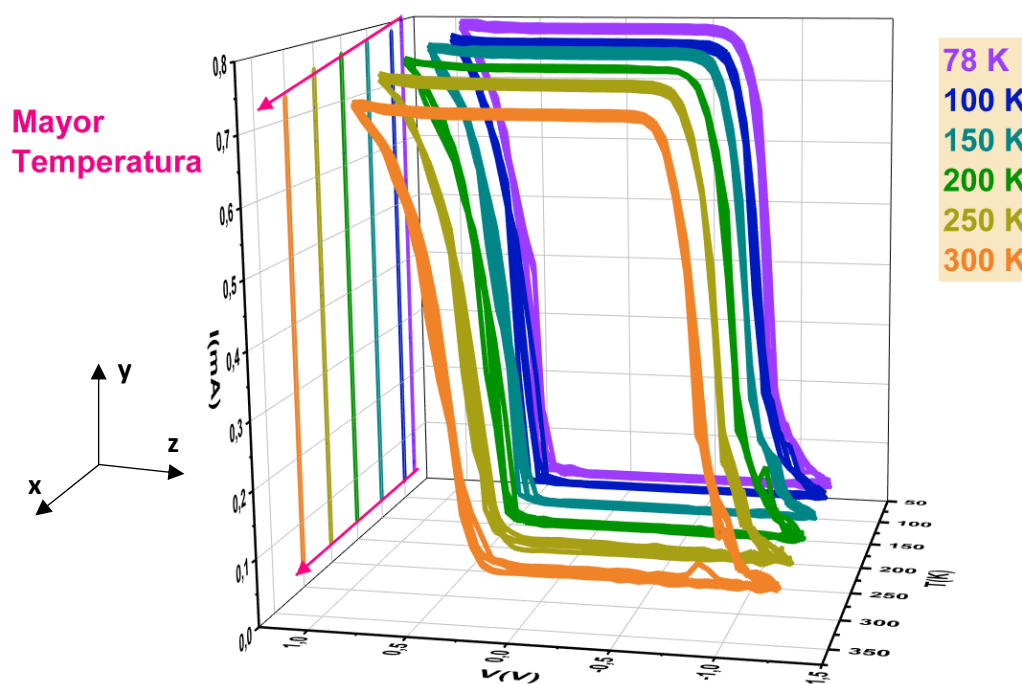


Figura 29: histerones en temperatura junto con su proyección sobre el plano con temperatura en eje “x” y corriente en eje “y” para la capa de HfO_2 .

Tal y como se muestra en la figura 29, a medida que aumenta la temperatura se aprecia una reducción de la ratio on/off. Este descenso está asociado al comportamiento metálico de la muestra, discutido en el apartado de curvas I-V, que provoca la disminución de la corriente en el LRS y, consecuentemente, en la ventana de estados resistivos disponibles.

4.3. Transitorios

Aunque las transiciones de SET y RESET son apreciables en las curvas I-V, para realizar un estudio más profundo y lograr una mayor comprensión se debe recurrir a la medición de transitorios de corriente. Los transitorios se obtienen de aplicar un voltaje constante y medir la evolución temporal de la corriente. Así se observa el cambio entre estados con mayor detalle. En caso de ser un RESET se debe partir del LRS y posteriormente aplicar el voltaje correspondiente, y para el SET se debe partir del HRS.

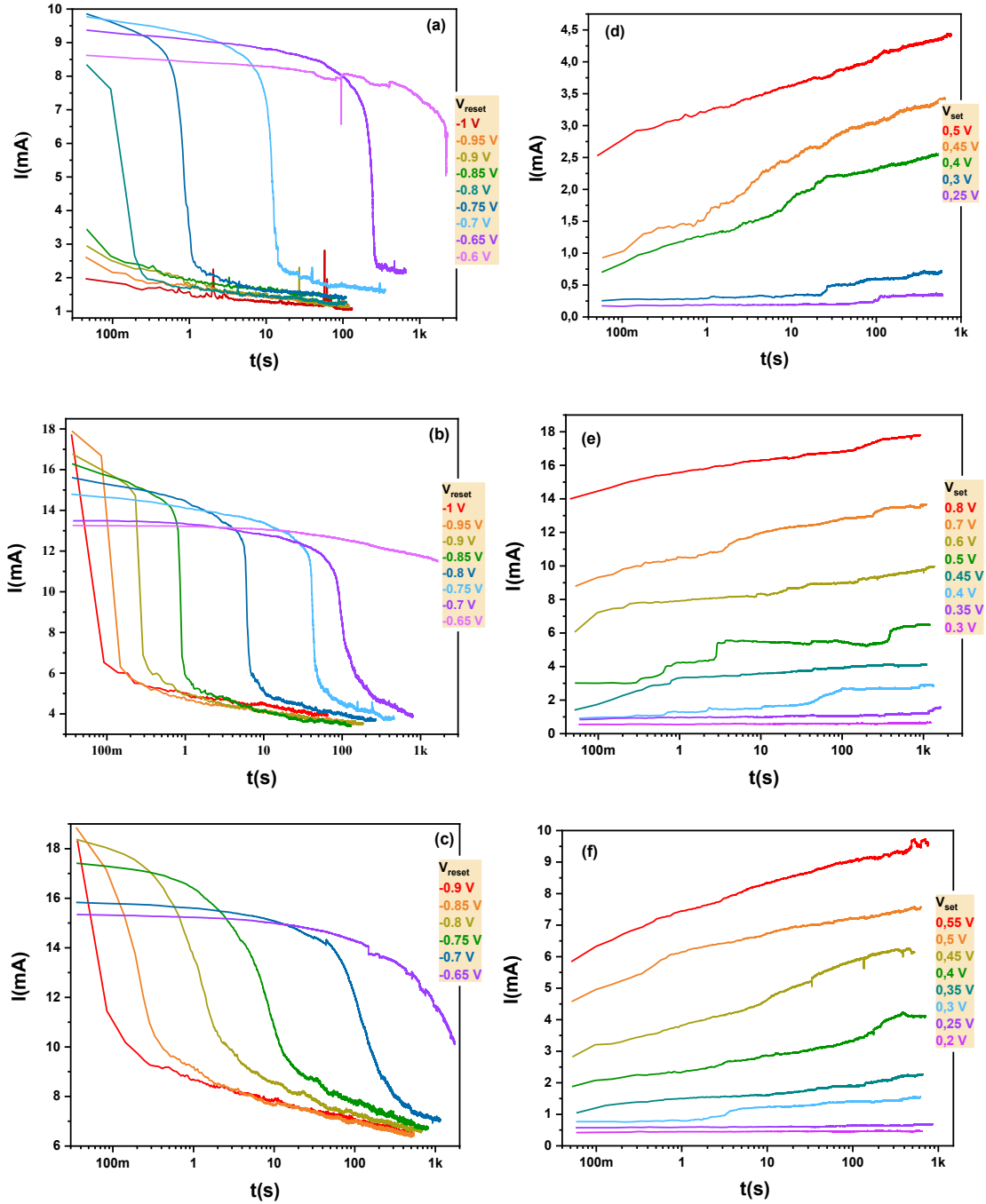


Figura 30: Transitorios aplicando diferentes voltajes de RESET para (a) HfO₂, (b) Al₂O₃ y (c) HfO₂/Al₂O₃. Transitorios aplicando diferentes voltajes de SET para (d) HfO₂, (e) Al₂O₃ y (f) HfO₂/Al₂O₃

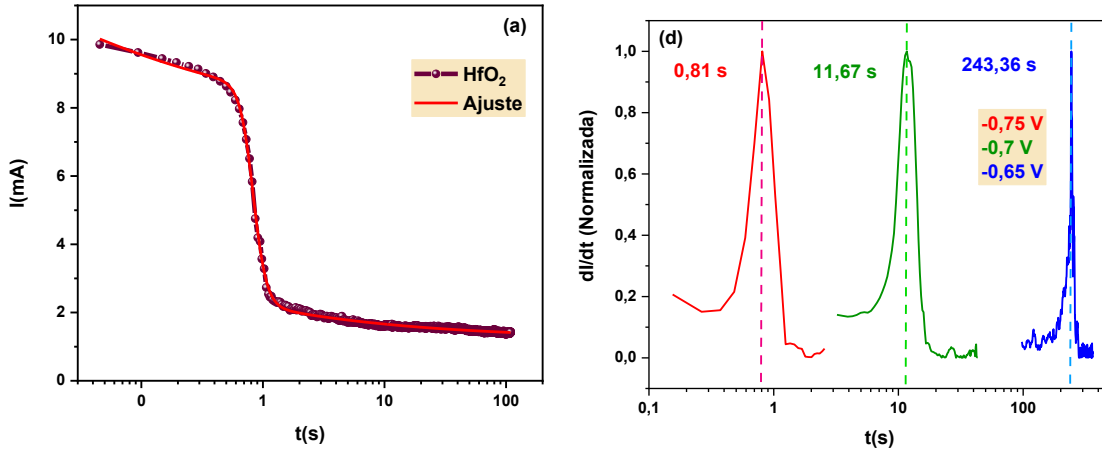
La figura 30 (a, b y c) muestra que las transiciones de RESET son funciones sigmoideas. Inicialmente, puede apreciarse el estado LRS como una curva horizontal seguida de un descenso rápido en el cual se produce la transición y acaba con un descenso mucho más lento. Por otra parte, las figuras (d, e y f) muestran las transiciones de SET que son mucho más progresivas. Estas se asemejan a líneas rectas salvo por los pequeños saltos de corriente que aparecen en algunas transiciones. Sin embargo, lo que realmente se observa es la parte final de las transiciones. Esto se debe a que son tan rápidas que no

se alcanza a ver el comienzo del SET, lo cual dificulta su análisis a través de un modelo matemático.

Para obtener más información sobre las transiciones de RESET es posible ajustar los transitorios al modelo bi-dose presentado en [61]. En este modelo se incluyen varios parámetros que describen el comportamiento de los transitorios de RESET. El más importante es el tiempo de RESET τ_r , el cual es el máximo de la derivada del transitorio de RESET, por lo que aporta información sobre la facilidad que presenta un dispositivo para realizar esta transición y de cuánto tiempo requiere. Por otra parte, el parámetro τ_2 es la constante de tiempo correspondiente a la parte más lenta del transitorio. Respecto al resto de parámetros: I_0 es la corriente inicial, I_∞ es la corriente final, p es un factor que determina la contribución de la parte rápida y lenta del transitorio, y h_1 y h_2 son los coeficientes que determinan la inclinación de la curva en la parte rápida y lenta respectivamente. La expresión 11 describe los transitorios de RESET mediante los parámetros anteriores.

$$I(t) = I_0 + (I_\infty - I_0) \left(\frac{p}{1 + \left(\frac{\tau_r}{t}\right)^{h_1}} + \frac{1-p}{1 + \left(\frac{\tau_2}{t}\right)^{h_2}} \right) \quad (11)$$

A partir de los transitorios de RESET se puede extraer la constante de tiempo, que no es más que el tiempo para el cual la primera derivada de la corriente respecto del tiempo alcanza su valor máximo.



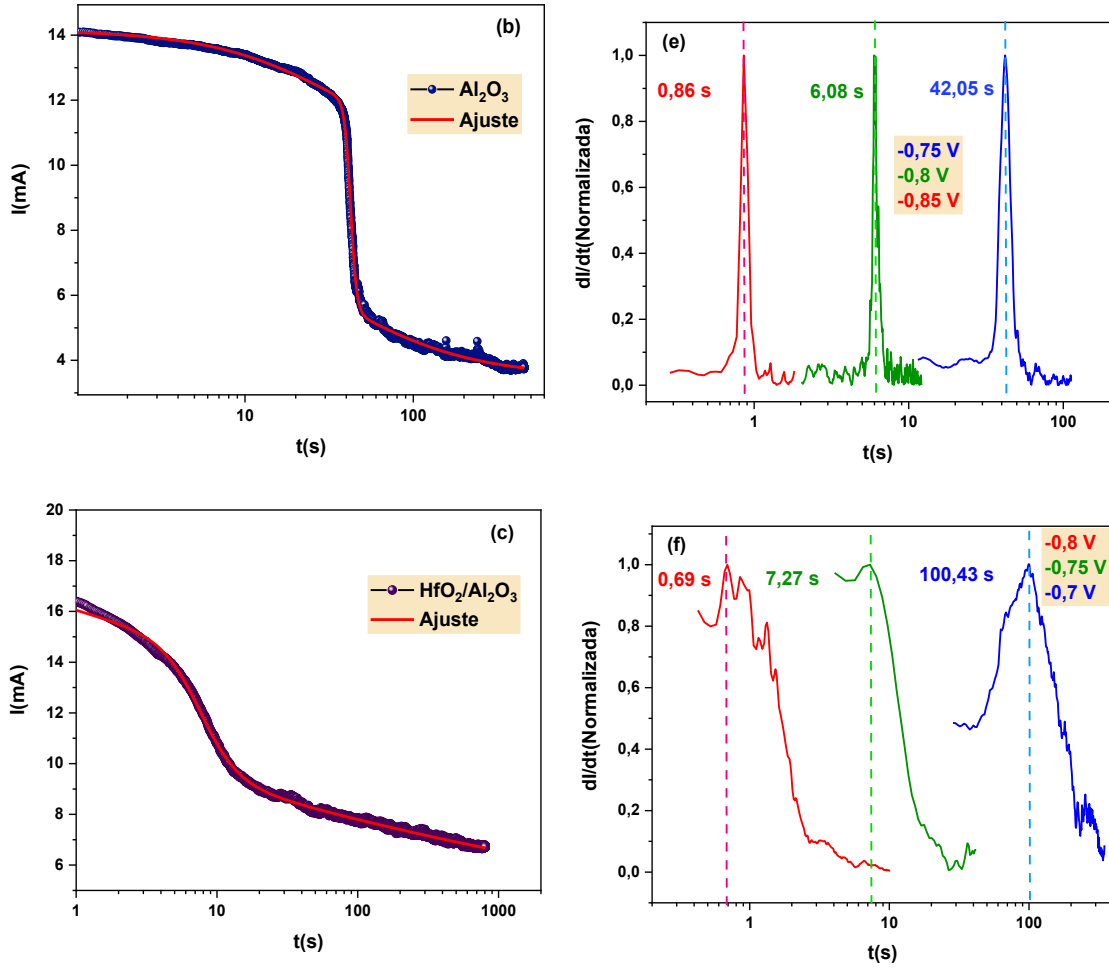


Figura 31: (a, b y c) Ajuste del modelo a transitorios de RESET a -0.75 V. Constantes de tiempo τ_r para varios valores de tensión de RESET de (d) HfO₂, (e) Al₂O₃ y (f) HfO₂/Al₂O₃.

En la siguiente tabla se recogen los valores de los parámetros extraídos a partir de los ajustes para cada muestra.

	τ_r (s)	τ_2 (s)	p	h_1	h_2	I_0 (A)	I_∞ (A)	R^2
HfO ₂	0.833	0.004	0.434	8.010	0.369	0.016	0.001	0.996
Al ₂ O ₃	42.404	38.586	0.601	24.430	1.110	0.014	0.004	0.998
Bicapa	7.638	0.889	0.255	3.230	0.189	0.024	0.003	0.996

Tabla 1: Parámetros de ajuste del modelo a los transitorios de RESET a $V_{\text{reset}} = -0.75$ V.

Como se puede observar, la constante de tiempo del óxido de aluminio τ_r supera a las correspondientes al óxido de hafnio y la bicapa. Esto corrobora que la movilidad de las vacantes de oxígeno es menor en el óxido de aluminio [62]. Es por esta razón que es necesario aplicar el V_{reset} durante más tiempo para que el dispositivo pueda realizar la transición al HRS. Esto influye negativamente en la velocidad de conmutación de este dispositivo tal y como se tratará en el apartado de robustez.

Por otra parte, la constante de tiempo para el óxido de hafnio es mucho más pequeña ya que su conductividad térmica es bastante menor [63] lo que favorece el aumento localizado de la temperatura en el filamento y que este se disuelva por efecto Joule.

Además, el valor del parámetro p para la bicapa es bastante menor que para los óxidos por separado. Como un valor bajo de p implica una contribución baja de la parte rápida del transitorio, esta muestra presenta un RESET mucho más gradual que las otras dos muestras. Esto presenta ciertas ventajas tal y como han demostrado varios estudios. Específicamente se ha analizado el efecto de unir capas Al_2O_3 con HfO_2 formando estructuras multicapa con características relevantes como la mejora de la retención [64] o un mayor control sobre los estados intermedios [65]. En apartados posteriores se discutirá el interés y aplicaciones de este comportamiento.

También resulta de gran interés la dependencia del tiempo de RESET con el voltaje aplicado y con la temperatura. Comenzando con la dependencia con la temperatura, se han medido transitorios de RESET a diferentes temperaturas en el dispositivo de HfO_2 y se ha hallado sus correspondientes tiempos de RESET. Estos aparecen en la figura 32.

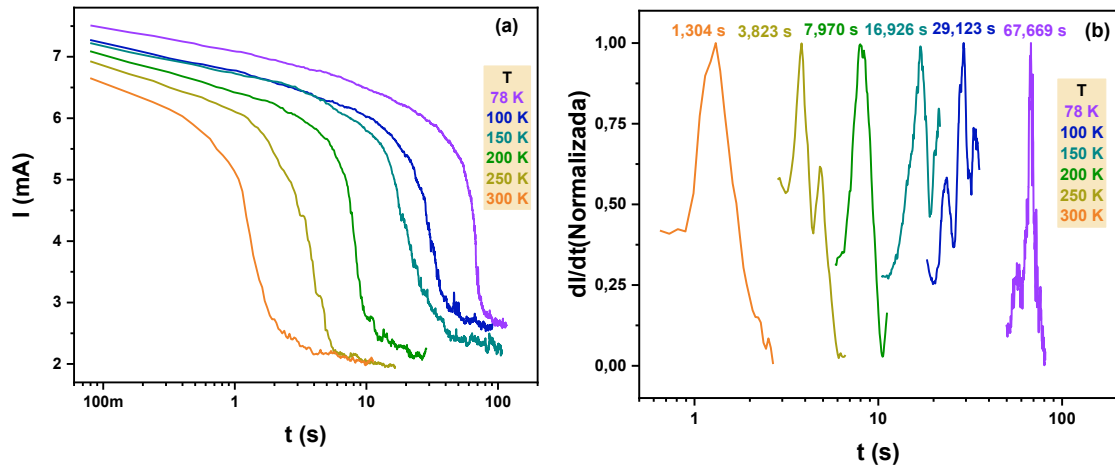


Figura 32: (a) Transitorios de RESET a diferentes temperaturas para HfO_2 . (b) Constantes de tiempo τ_r para diferentes temperaturas en HfO_2 .

Al igual que en el apartado de curvas I-V, a medida que la temperatura crece, las transiciones de RESET se suavizan y la constante de tiempo disminuye, ya que cada vez se requiere de un voltaje menor para iniciar la transición. Este comportamiento indica que el RESET no es solo un proceso activado mediante campo eléctrico, si no también térmicamente. En la figura 33 (a) se aprecia como la constante de RESET disminuye exponencialmente con la temperatura. Esta dependencia se asocia a una mayor disponibilidad de energía térmica por lo que se requiere de menos voltaje para completar la transición, tal y como se explicó anteriormente. Cabe tener en cuenta, además, que debido al comportamiento metálico que se observó en las curvas I-V a temperaturas mayores se comienza desde un estado LRS más bajo. Esto facilita la transición de RESET al necesitar destruir filamentos más débiles reduciendo así su correspondiente constante de RESET.

Por otra parte, queda estudiar la dependencia de este parámetro con el voltaje aplicado. Tal y como se muestra en los ajustes de la figura 33 (b), su comportamiento puede ser descrito mediante una ley exponencial:

$$\tau_r = \tau_0 \cdot e^{\beta V_{reset}} \quad \rightarrow \quad \ln(\tau_r) = \alpha + \beta V_{reset} \quad (12)$$

En la cual β indica como varía la constante de RESET con el voltaje. La recombinación de vacantes e iones de oxígeno se ve favorecida conforme crece el voltaje lo cual acelera las transiciones de RESET de acuerdo con la expresión 12 [61].

En la figura 33 (b) se ha representado la constante de tiempo de RESET para varios voltajes de las tres muestras y la tabla 2 recoge los valores de los parámetros de la expresión 12.

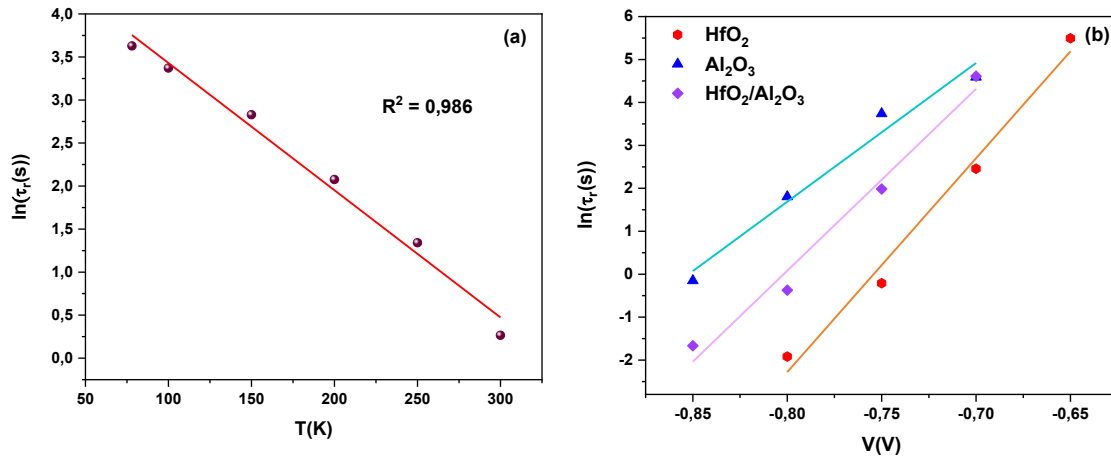


Figura 33: (a) Decrecimiento exponencial de τ_r con la temperatura. (b) Ajuste lineal para τ_r frente a voltaje.

	τ_0 (s)	α	β (1/V)	R^2
HfO₂	$2.064 \cdot 10^{16}$	37.566	49.807	0.985
Al₂O₃	$9.121 \cdot 10^{11}$	27.539	32.314	0.973
Bicapa	$5.662 \cdot 10^{14}$	33.970	42.363	0.979

Tabla 2: Parámetros de ajuste para la ley de Arrhenius de τ_r con V_{reset} .

En base a los resultados obtenidos del ajuste se observa que el parámetro β toma el mayor valor para el HfO_2 y el menor para el Al_2O_3 . Este parámetro establece en qué magnitud varía la constante de tiempo de RESET con respecto al voltaje aplicado. De este hecho se extrae que la constante de tiempo del HfO_2 es más sensible al voltaje aplicado en comparación a las otras muestras. Con la constante de RESET se determinó que movilidad de las vacantes de oxígeno en el óxido de hafnio supera a la del óxido de aluminio. Consecuentemente, al modificar el voltaje, el cambio de la constante de RESET será mucho más apreciable en el HfO_2 que en el Al_2O_3 .

4.4. Robustez

Al igual que el ratio entre estados es importante para la aplicación en memorias no volátiles, también es necesario que la conmutación entre los estados resistivos sea rápida. Además, ambos estados deben ser estables tras cada conmutación puesto que esto constituye la principal limitación, junto con la variación dispositivo a dispositivo, del uso comercial de los memristores [66]. Esta característica se observa en los tests de robustez. En ellos se mide los estados LRS y HRS a un voltaje de lectura (V_{read}) de 0.1 V tras aplicar el correspondiente pulso de voltaje de escritura (V_{set} o V_{reset}), tal y como se muestra en la figura 34.

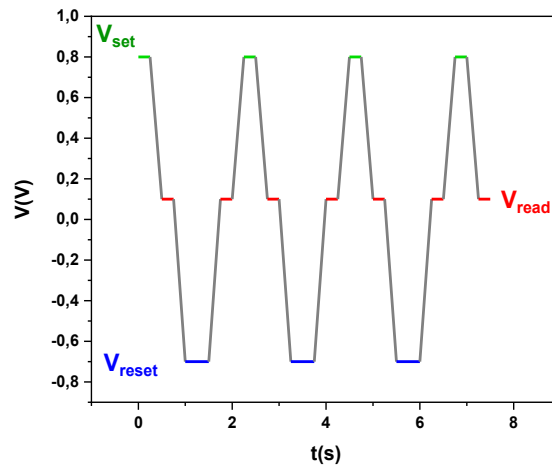


Figura 34: Voltaje aplicado para la medición de la robustez. La duración de la aplicación de los voltajes V_{set} y V_{reset} depende de la medida realizada.

En la figura 35 se recogen los valores de resistencia en el LRS y el HRS obtenidos de esta medida para los tres dispositivos. La capa de HfO_2 , presenta el mayor HRS lo cual concuerda con lo observado en su correspondiente histerón, pero sufre de una gran variabilidad. En cambio, el dispositivo bicapa presenta un HRS más bajo y mucho más estable. Esto se debe a la presencia de la capa de Al_2O_3 en contacto con el W que dificulta la captación de oxígeno por este reduciendo la estocasticidad en la formación de vacantes en la interfaz [67].

Si se analiza los resultados obtenidos para la capa de Al_2O_3 se observan dos aspectos: la alta variabilidad en ambos estados resistivos y, por otra parte, es la única muestra que requiere de un tiempo de aplicación del V_{reset} de 0.25 s, mientras que para los otros materiales no es necesario mantenerlo. El motivo de este comportamiento puede justificarse con los coeficientes de difusión de los iones de oxígeno en el material. El Al_2O_3 , se suele utilizar como barrera para la difusión del oxígeno [54] ya que el coeficiente de difusión del oxígeno es menor que en HfO_2 [68], y la movilidad de las vacantes de oxígeno también es menor. Esto se corroboró con las constantes de tiempo de RESET calculadas para esta muestra que superaban a las de óxido de hafnio y la bicapa.

Asimismo, se aprecia que el único dispositivo que es incapaz de soportar más de 2500 ciclos es el Al_2O_3 y la causa atiende a la estructura de los dispositivos. Una de las capas

en contacto con el óxido es de Ti. En previos estudios se ha demostrado que esta capa actúa como una reserva de oxígeno al estar en contacto con una capa de HfO_2 [69], [70]. Gracias a esta reserva, la conmutación siempre dispone de iones de oxígeno para romper o restaurar el filamento como ocurre en el caso de los dispositivos de HfO_2 y $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, la muestra de Al_2O_3 presenta una conductividad térmica mayor que el HfO_2 [63] lo cual favorece su dispersión y dificulta la ruptura del filamento por efecto Joule. Esto implica que esta muestra posee mayor facilidad para quedarse estancada en el LRS, como se aprecia en la figura 35.

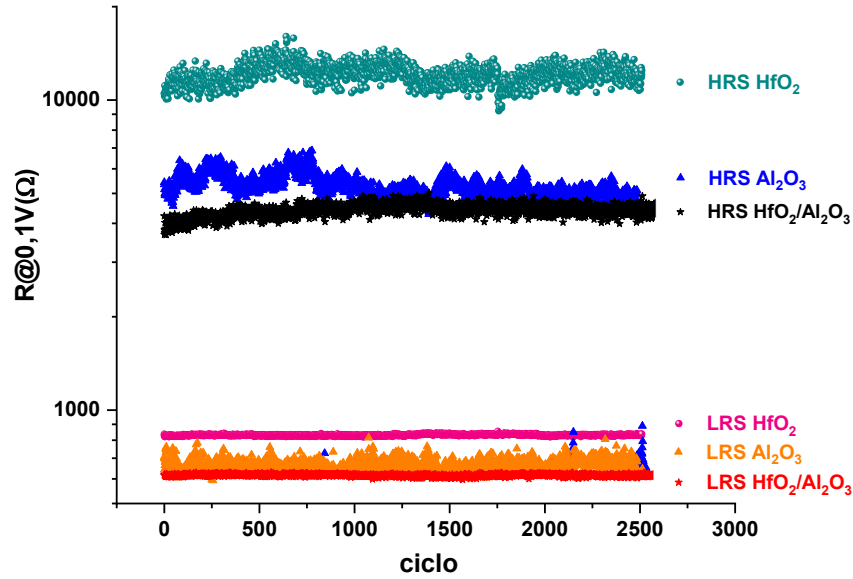


Figura 35: Robustez para las tres muestras. Se aplican el voltaje el menor tiempo posible salvo V_{reset} para Al_2O_3 que se mantiene durante 0.25 s.

En las medidas de robustez también resulta interesante estudiar el efecto de la temperatura con el fin de observar cambio en la variabilidad ciclo a ciclo de las muestras y la estabilidad de la ratio on/off. En el dispositivo de óxido de hafnio se ha medido la corriente en 0.1 V para 10000 ciclos a 78 K y 298 K.

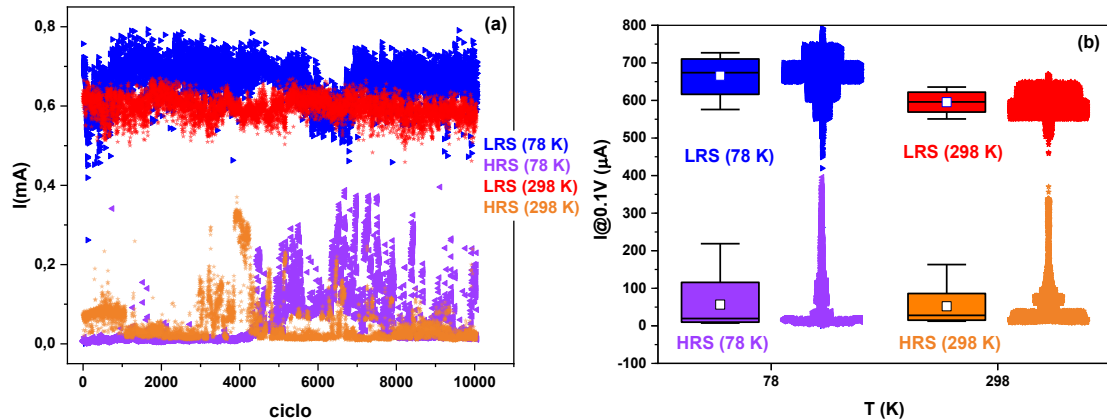


Figura 36: (a) Robustez a 78 K y 298 K para HfO_2 . Se aplican voltajes $V_{\text{set}} = 1.2 \text{ V}$ y $V_{\text{reset}} = -0.9 \text{ V}$ durante 0 s en ambos casos. (b) Representación en cajas y bigotes de los datos de

la figura (a). El cuadrado blanco constituye la media, los bigotes muestran entre el 5% y 95% de los datos.

Como se puede comprobar, en la figura 36 (a) se muestra como el LRS es menor a temperaturas más elevadas y presenta una menor variabilidad que el HRS debido a que la distancia entre el final del filamento y el electrodo metálico varía con cada transición de RESET [10]. En el caso del HRS, estas diferencias son más difíciles de apreciar a causa de su mayor variabilidad. Por tanto, se ha representado los datos obtenidos con un diagrama de cajas y bigotes como se puede ver en la figura 36 (b). En el HRS, al igual que el LRS, la variabilidad disminuye con la temperatura. Tal y como se explicó en el apartado de curvas I-V cuanto mayor sea la temperatura, de más energía térmica dispondrán las vacantes para formar el filamento. Esto provoca que, conforme disminuye la temperatura, el filamento formado sea menos compacto lo cual se relaciona con un aumento de la variabilidad ya que los caminos resistivos cambian mediante procesos de generación y recombinación [71].

4.5. Lazos anidados y acumulados

Otra característica de gran relevancia, especialmente en computación neuromórfica, es la presencia de estados resistivos intermedios. Específicamente se ha observado que en dispositivos multicapa de Al_2O_3 y HfO_2 es posible alcanzar un gran rango de estados multinivel [54], [72]. Para obtener estos estados es posible recurrir a dos medidas distintas: los lazos anidados y los lazos acumulados. A continuación, se describe el procedimiento para ambos tipos de medidas.

Comenzando por los lazos anidados, se miden varias curvas I-V en las que el voltaje aplicado para provocar el SET y el RESET se incrementan o disminuyen de forma sucesiva para cada ciclo. De este modo se obtienen los estados intermedios mediante sus correspondientes curvas I-V.

Otra opción para visualizar estados intermedios es la medida de lazos acumulados. En los lazos anidados entre ciclos sucesivos se borra el estado obtenido y se comienza desde la misma situación inicial. En los lazos acumulados, por otra parte, cada ciclo parte del último estado obtenido. Para los estados en voltajes positivos, de acuerdo con la polaridad de las muestras estudiadas, se empieza del HRS y se aumenta progresivamente el voltaje y con ello el estado resistivo del que se parte. Para voltajes negativos, se empieza desde el LRS y se aplican voltajes cada vez más negativos en cada ciclo hasta llegar al HRS.

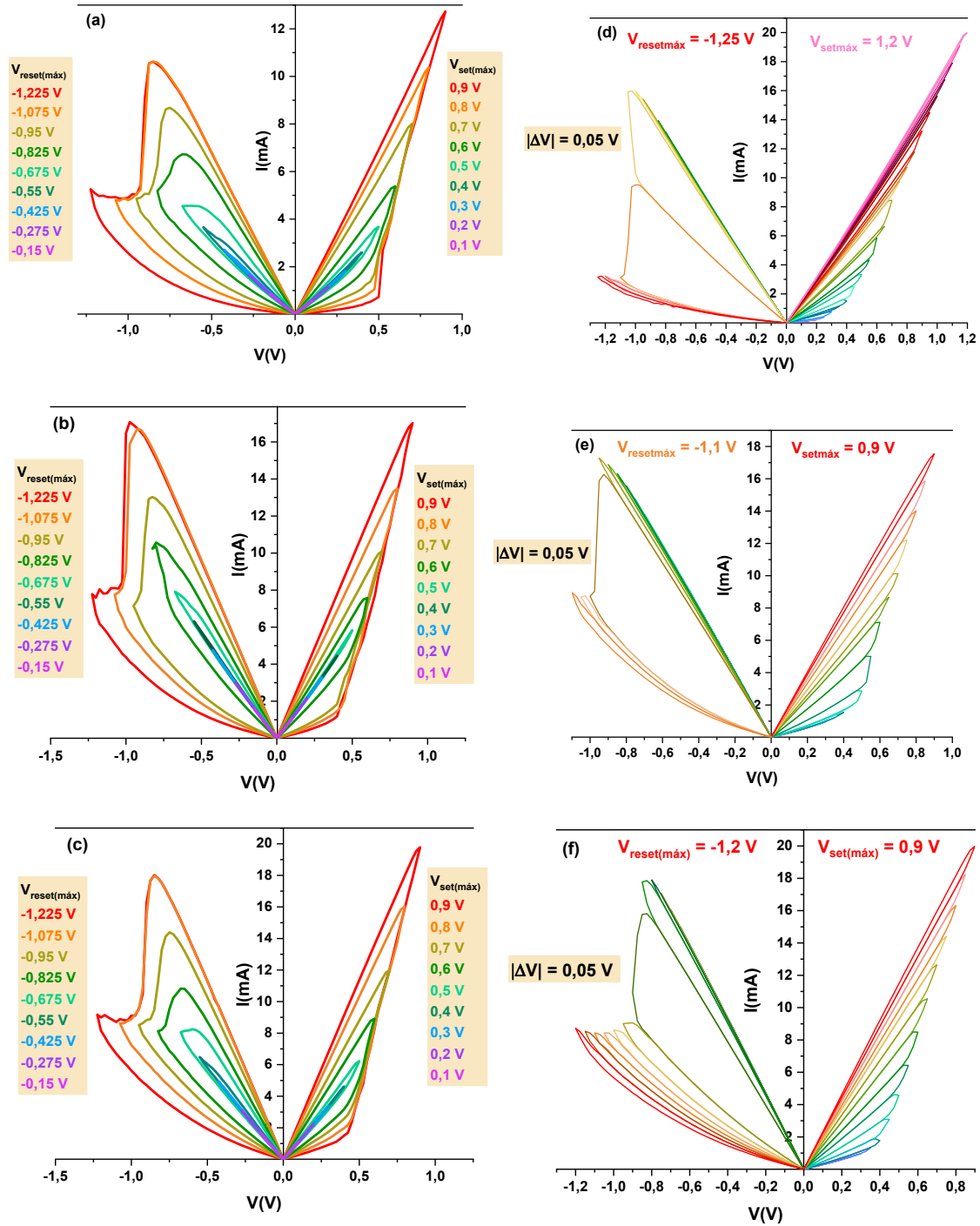


Figura 37: Lazos anidados para las muestras: (a) HfO₂, (b) Al₂O₃, (c) HfO₂/Al₂O₃. Lazos acumulados para las muestras: (d) HfO₂, (e) Al₂O₃, (f) HfO₂/Al₂O₃.

En la figura 37 se observa que el dispositivo bicapa es capaz de alcanzar un rango de estados intermedios mucho mayor que las muestras de HfO₂ y Al₂O₃, siendo este comportamiento especialmente apreciable en los voltajes negativos. A diferencia de las capas de óxido de hafnio y aluminio por separado, la muestra bicapa presenta una interfaz que separa sendos óxidos. En esta se produce la ruptura del filamento debido a que en esta zona el filamento es más estrecho y débil [67]. La transición suave que se ha observado en su correspondiente transitorio (valor pequeño de h_1) corrobora este

hecho. Esto da lugar a unas transiciones más suaves que favorecen el control sobre el estado resistivo del dispositivo.

Cabe también destacar que, en el óxido de aluminio, es notable la escasez de estados intermedios obtenidos en sus lazos negativos en el RESET. La causa es el gran peso de la parte rápida del transitorio y su elevada pendiente en la parte rápida y lenta (valores elevados de p , h_1 y h_2). Este hecho, que también se observa para el óxido de hafnio, aunque resulta menos acusado; hace que estos dispositivos no sean los más adecuados para aplicaciones multinivel.

En el caso de los transitorios de SET sí que se logra un gran rango de estados intermedios para todas las muestras debido a que sus respectivos transitorios son más graduales que los de RESET.

La temperatura al igual que afecta a la ratio on/off también influye en la velocidad de las transiciones. En las curvas I-V de la muestra de óxido de hafnio se apreciaba que a mayor temperatura las transiciones de SET y RESET se suavizaban al disponer de mayor energía térmica para el transporte de vacantes. Teniendo en cuenta que la gradualidad de la transición está relacionada con el número de estados intermedios que se pueden escribir, al modificar la temperatura, en esta misma muestra, se observará una variación en este aspecto.

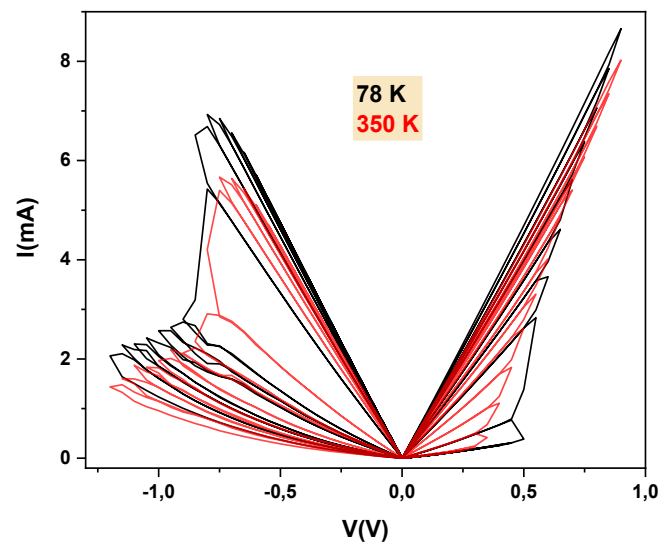


Figura 38: Lazos acumulados a 78 K y 350 K para la capa de HfO_2 .

Al examinar la figura 38, se aprecia como al aumentar la temperatura aparecen más estados intermedios tanto en voltajes positivos como en voltajes negativos. Esto se debe, como se mencionó previamente, a que tanto las transiciones de SET como de RESET pasan a ser más graduales permitiendo la escritura de nuevos estados resistivos intermedios.

4.6. Histerones anidados

Al igual que los lazos anidados permiten observar cómo varían las transiciones de SET y RESET y los estados intermedios que se pueden alcanzar, los histerones anidados facilitan la visualización de estos últimos. La obtención de los histerones anidados es análoga a la de los histerones previos salvo por la modificación del voltaje de SET y RESET máximos aplicados en cada ciclo.

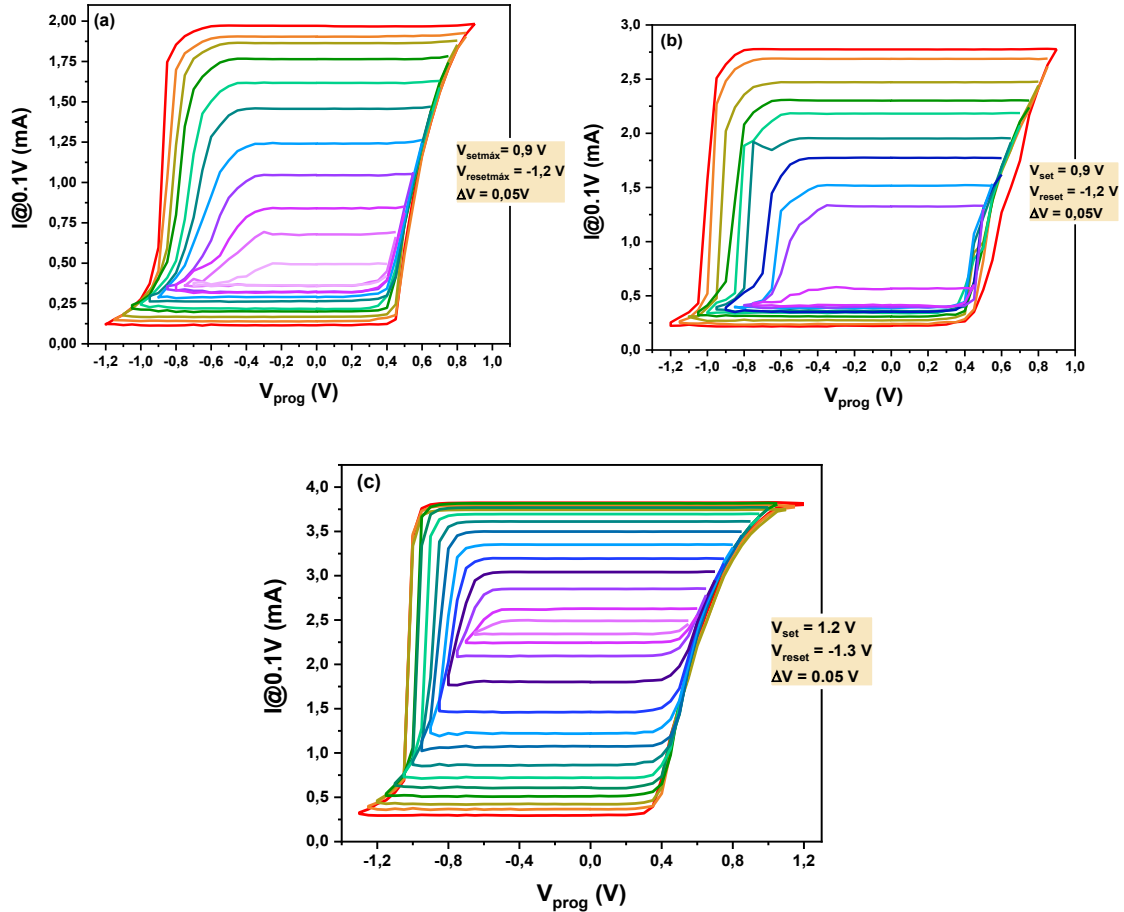


Figura 39: Histerones anidados para: (a) HfO_2 , (b) Al_2O_3 , (c) HfO_2/Al_2O_3 .

Al igual que en el apartado anterior, a partir de los histerones representados en la figura 39, se concluye que la muestra bicapa presenta más estados intermedios tanto para el LRS como el HRS, a diferencia de los dispositivos de óxido de hafnio y óxido de aluminio. Se observa que estos dos últimos son capaces de alcanzar varios estados LRS, pero pocos estados HRS. Esto se debe a lo mucho menos gradual que es la transición de RESET en estos dispositivos, en comparación con la muestra bicapa. En la bicapa, la separación entre estados es más uniforme lo que facilita el control y la selección del estado deseado, lo cual resulta extremadamente útil en computación neuromórfica.

5. CONCLUSIONES

En este estudio se ha tratado de lograr una mayor compresión de la conmutación resistiva mediante el análisis del funcionamiento de tres dispositivos diferentes. A continuación, se exponen los aspectos más relevantes que se han extraído para cada medida:

En el primer apartado de curvas I-V se caracterizaron las tres muestras de forma general a través de una comparativa. Se destacó que la muestra bicapa presenta los niveles de HRS más altos por la presencia de corrientes de fuga más grandes. También se estableció que el mecanismo de conmutación de las muestras es el de cambio de valencia en base a su estructura, al ser bipolares y a la suavidad de sus transiciones. Al final se determinaron los mecanismos de conducción en el LRS y HRS de la muestra de óxido de hafnio a través de medidas a diferentes temperaturas. De estos resultados se determinó que: en HRS el mecanismo de conducción es SCLC y en el LRS la conducción es óhmica. Además, en el LRS se observó un comportamiento metálico al disminuir la corriente con la temperatura. Y finalmente se observó que el voltaje de RESET y el de SET disminuyen con la temperatura, lo cual indica que son procesos activados térmicamente.

Respecto a los histerones se observó que la muestra de Al_2O_3 presenta la mayor ratio entre estados ya que posee valores de corriente en el HRS similares a los del HfO_2 , pero valores mucho mayores en el LRS, lo cual favorece su aplicación en memorias no volátiles. Este comportamiento se relacionó con una mayor conductividad eléctrica del Al_2O_3 o bien por una migración de cationes metálicos de Al o bien por la formación de óxidos subestequiométricos que incrementan la conductividad de la muestra. Para la muestra de óxido de hafnio se examinó el efecto de la temperatura en su ratio on/off. De acuerdo con los resultados del apartado anterior, la corriente en el LRS disminuye con la temperatura y con ello su correspondiente ratio.

En el apartado dedicado a los transitorios se analizaron las transiciones de SET y RESET en mayor profundidad. Se observó que las transiciones de SET son muy rápidas mientras que las de RESET son sigmoidales. Se ajustaron los transitorios de RESET a $V = -0.75 \text{ V}$ a un modelo para comparar las correspondientes transiciones de cada muestra a través de varios parámetros. Se observó que el dispositivo de óxido de aluminio presenta la mayor constante de tiempo de RESET corroborando una menor movilidad para las vacantes de oxígeno en este material. Por otra parte, el óxido de hafnio exhibe una constante de RESET más baja por su menor conductividad térmica. Del parámetro p se determinó que la bicapa muestra una menor contribución de la parte rápida del transitorio y, en consecuencia, transiciones más graduales. Asimismo, se realizó una comparativa de la dependencia de la constante de RESET con el voltaje de las muestras, siendo para el HfO_2 el más sensible gracias a la mayor movilidad de sus vacantes. Finalmente, de la muestra de HfO_2 se analizó también la dependencia de la constante de RESET con la temperatura, obteniéndose un decrecimiento exponencial por la disminución del LRS inicial y mayor disponibilidad de energía térmica.

De las medidas de robustez se estudió el efecto de la conductividad térmica y la movilidad de las vacantes de oxígeno en la capa de óxido de aluminio. En concreto, se observó que, a diferencia de las muestras de óxido de hafnio y bicapa, el óxido de aluminio requería de más tiempo de aplicación del voltaje de RESET, lo cual se le atribuye

a la menor movilidad de las vacantes de oxígeno en el Al_2O_3 . Igualmente, esta capa es la única que fue incapaz de conmutar 2500 ciclos quedándose estancada en el LRS a causa de su mayor conductividad térmica que dificulta el proceso de RESET. A pesar de ser considerada adecuada para su implementación como memorias no volátiles por su alta ratio on/off, estos aspectos pueden limitar o impedir su aplicación en esta área. También a través de estas medidas se analizó el efecto de la temperatura en la variabilidad de la muestra de óxido de hafnio, llegando a la conclusión de que una mayor temperatura facilita la formación de filamentos más compactos y, por tanto, reduce la variabilidad.

Con los lazos anidados y acumulados se ha comprobado que la bicapa de $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es capaz de alcanzar más estados intermedios que ambos materiales por separado, siendo este comportamiento más apreciable en voltajes negativos. Este hecho se ha relacionado con presencia de una interfaz en la cual se produce la ruptura del filamento y da lugar a transiciones suaves que facilitan la escritura de un mayor número de estados. Asimismo, para la capa de óxido de hafnio, se ha observado cómo un aumento de la temperatura es capaz de incrementar el número de estados intermedios por el motivo expuesto anteriormente.

Por último, respecto a los histerones anidados se ha comprobado que el número de estados intermedios tanto para el LRS como el HRS es mayor en la muestra bicapa que la de óxido de hafnio y óxido de aluminio. Esto se debe a que sus correspondientes transiciones de SET y RESET son más graduales lo que las hace más adecuadas para la computación neuromórfica.

Para finalizar cabe indicar que, a pesar del estudio exhaustivo de estas muestras, el fenómeno de la conmutación resistiva y los mecanismos que rigen el funcionamiento de las memorias de cambio de valencia, aún no se comprenden en su totalidad debido a su complejidad. Es por este motivo que se deben realizar más estudios respecto a las transiciones, especialmente las de SET, en este tipo de memorias mediante otros dispositivos. Esto puede realizarse o bien con otras estructuras o bien empleado otros métodos que permitan observar estas transiciones pudiendo así estudiarlas con la misma profundidad que las transiciones de RESET. También conviene seguir investigando estos dispositivos para hallar un método con el que superar las limitaciones mencionadas previamente como su variabilidad ciclo a ciclo, su variabilidad dispositivo a dispositivo o su velocidad de conmutación.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Von Neumann, "First Draft of a Report on the EDVAC," 1993. doi: 10.1109/85.238389.
- [2] S. J. Kim, S. Kim, and H. W. Jang, "Competing memristors for brain-inspired computing," 2021, doi: 10.1016/j.isci.
- [3] P. Barla, D. Shet, V. K. Joshi, and S. Bhat, "Design and Analysis of LIM Hybrid MTJ/CMOS Logic Gates," in *ICDCS 2020 - 2020 5th International Conference on Devices, Circuits and Systems*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Mar. 2020, pp. 41–45. doi: 10.1109/ICDCS48716.2020.243544.

-
- [4] K. Sun, J. Chen, and X. Yan, "The Future of Memristors: Materials Engineering and Neural Networks," Feb. 01, 2021, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adfm.202006773.
- [5] A. Sebastian, M. Le Gallo, R. Khaddam-Aljameh, and E. Eleftheriou, "Memory devices and applications for in-memory computing," Jul. 01, 2020, *Nature Research*. doi: 10.1038/s41565-020-0655-z.
- [6] G. Vinuesa *et al.*, "Variability and power enhancement of current controlled resistive switching devices," *Microelectron Eng*, vol. 276, p. 1, May 2023, doi: 10.1016/j.mee.2023.112008.
- [7] "Memristor Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2025 - 2030)." Accessed: Jan. 31, 2025. [Online]. Available: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/memristor-market/market-size>
- [8] S. Yu, Y. Wu, R. Jeyasingh, D. Kuzum, and H. S. P. Wong, "An electronic synapse device based on metal oxide resistive switching memory for neuromorphic computation," *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 58, no. 8, pp. 2729–2737, Aug. 2011, doi: 10.1109/TED.2011.2147791.
- [9] M. D. Pickett and R. Stanley Williams, "Sub-100fJ and sub-nanosecond thermally driven threshold switching in niobium oxide crosspoint nanodevices," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 21, Jun. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/21/215202.
- [10] J. B. Roldán *et al.*, *Variability in Resistive Memories*, vol. 5, no. 6. John Wiley and Sons Inc, 2023. doi: 10.1002/aisy.202200338.
- [11] Y. Yu, M. Xiao, D. Fieser, W. Zhou, and A. Hu, "Nanoscale memristor devices: materials, fabrication, and artificial intelligence," Jan. 29, 2024, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d3tc04510b.
- [12] R. Tetzlaff, Ed., *Memristors and Memristive Systems*. Dresden: Springer, 2014. doi: 10.1007/978-1-4614-9068-5.
- [13] M. Lanza *et al.*, "Memristive technologies for data storage, computation, encryption, and radio-frequency communication," Jun. 03, 2022, *American Association for the Advancement of Science*. doi: 10.1126/science.abj9979.
- [14] F. Aguirre *et al.*, "Hardware implementation of memristor-based artificial neural networks," Dec. 01, 2024, *Nature Research*. doi: 10.1038/s41467-024-45670-9.
- [15] M. Lanza and H. Tian, "Materials for Memristors," Apr. 10, 2024, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/adfm.202314512.
- [16] E. Miranda and J. Suñé, "Memristors for neuromorphic circuits and artificial intelligence applications," Feb. 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ma13040938.
- [17] X. Zhao, L. W. Chen, K. Li, H. Schmidt, I. Polian, and N. Du, "Memristive True Random Number Generator for Security Applications," Aug. 01, 2024, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*. doi: 10.3390/s24155001.

-
- [18] Y. Xiao *et al.*, “A review of memristor: material and structure design, device performance, applications and prospects,” 2023, *Taylor and Francis Ltd.* doi: 10.1080/14686996.2022.2162323.
- [19] D. Marković, A. Mizrahi, D. Querlioz, and J. Grollier, “Physics for neuromorphic computing,” Sep. 01, 2020, *Springer Nature*. doi: 10.1038/s42254-020-0208-2.
- [20] Z. Cao *et al.*, “Memristor-based neural networks: a bridge from device to artificial intelligence,” Mar. 08, 2023, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d2nh00536k.
- [21] Viet-Thanh Pham, Christos Volos, and Tomasz Kapitaniak, “Mem-elements for Neuromorphic Circuits with Artificial Intelligence Applications,” Elsevier, 2021, ch. 13, pp. 265–285. doi: 10.1016/b978-0-12-821184-7.00022-0.
- [22] W. Chen *et al.*, “Essential Characteristics of Memristors for Neuromorphic Computing,” Feb. 01, 2023, *John Wiley and Sons Inc.* doi: 10.1002/aelm.202200833.
- [23] L. Chua, “Memristor-The Missing Circuit Element,” 1971.
- [24] H. Li, “The memristor: Principle, mechanism, and application,” *Applied and Computational Engineering*, vol. 28, no. 1, pp. 110–118, Dec. 2023, doi: 10.54254/2755-2721/28/20230185.
- [25] “Memristor.” Accessed: Jan. 30, 2025. [Online]. Available: <https://es.wikipedia.org/wiki/Memristor>
- [26] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *Nature*, vol. 453, no. 7191, pp. 80–83, May 2008, doi: 10.1038/nature06932.
- [27] L. Chua and S. Kang, “Memristive_devices_and_systems,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 64, pp. 209–223, 1976, doi: 10.1109/PROC.1976.10092.
- [28] Rainer. Waser, *Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications*. Wiley-VCH, 2016. doi: 10.1002/9783527680870.
- [29] B. Tellini, M. Bologna, K. J. Chandía, and M. Macucci, “Revisiting the memristor concept within basic circuit theory,” *International Journal of Circuit Theory and Applications*, vol. 49, no. 11, pp. 3488–3506, Nov. 2021, doi: 10.1002/cta.3111.
- [30] I. Abraham, “The case for rejecting the memristor as a fundamental circuit element,” *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-29394-7.
- [31] J. Domaradzki, D. Wojcieszak, T. Kotwica, and E. Mańkowska, “Memristors: A short review on fundamentals, structures, materials and applications,” *International Journal of Electronics and Telecommunications*, vol. 66, no. 2, pp. 373–381, 2020, doi: 10.24425/ijet.2020.131888.
- [32] H. Vazquez-Leal, “Descripción del modelo eléctrico del memristor,” 2012. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/231205617>
- [33] “Knowm Memristors.” Accessed: Feb. 27, 2025. [Online]. Available: <https://knowm.org/memristors/>

-
- [34] S. Choi, T. Moon, G. Wang, and J. J. Yang, "Filament-free memristors for computing," Dec. 01, 2023, *Korea Nano Technology Research Society*. doi: 10.1186/s40580-023-00407-0.
 - [35] FilippoMoro, "Memristor-Aware-Training for Resilient Neural Networks ." Accessed: Feb. 27, 2025. [Online]. Available: <https://medium.com/@filippomoro.it/memristor-aware-training-for-resilient-neural-networks-769f3d832d9f>
 - [36] I. H. Im, S. J. Kim, and H. W. Jang, "Memristive Devices for New Computing Paradigms," *Advanced Intelligent Systems*, vol. 2, no. 11, Nov. 2020, doi: 10.1002/aisy.202000105.
 - [37] J. F. Scott and C. A. Paz De Araujo, "Ferroelectric memories," *Science* (1979), vol. 246, no. 4936, pp. 1400–1405, 1989, doi: 10.1126/science.246.4936.1400.
 - [38] M. Yang, Y. Cui, J. Chen, and J. Luo, "Materials, processes, devices and applications of magnetoresistive random access memory," *International Journal of Extreme Manufacturing*, vol. 7, no. 1, p. 012010, Feb. 2025, doi: 10.1088/2631-7990/ad87cb.
 - [39] Z. Wang *et al.*, "Resistive switching materials for information processing," Mar. 01, 2020, *Nature Research*. doi: 10.1038/s41578-019-0159-3.
 - [40] Z. Shen *et al.*, "Advances of RRAM devices: Resistive switching mechanisms, materials and bionic synaptic application," Aug. 01, 2020, *MDPI AG*. doi: 10.3390/nano10081437.
 - [41] S. Brivio and S. Menzel, "Resistive switching memories," in *Memristive Devices for Brain-Inspired Computing: From Materials, Devices, and Circuits to Applications - Computational Memory, Deep Learning, and Spiking Neural Networks*, Elsevier, 2020, ch. 2, pp. 17–61. doi: 10.1016/B978-0-08-102782-0.00002-2.
 - [42] J. Zhang and W. Li, "Perovskite Materials for Resistive Random Access Memories," 2016. [Online]. Available: www.intechopen.com
 - [43] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, and F. Zeng, "Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance," 2014, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.mser.2014.06.002.
 - [44] D. Kumar, R. Aluguri, U. Chand, and T. Y. Tseng, "Metal oxide resistive switching memory: Materials, properties and switching mechanisms," *Ceram Int*, vol. 43, pp. S547–S556, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.289.
 - [45] M. Lanza, "A review on resistive switching in high-k dielectrics: A nanoscale point of view using conductive atomic force microscope," 2014, *MDPI AG*. doi: 10.3390/ma7032155.
 - [46] S. S. Kundale *et al.*, "Review of Electrochemically Synthesized Resistive Switching Devices: Memory Storage, Neuromorphic Computing, and Sensing Applications," Jun. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/nano13121879.
 - [47] R. Waser, "Redox-based resistive switching memories," Oct. 2012. doi: 10.1166/jnn.2012.6652.

-
- [48] C. Wang, H. Wu, B. Gao, T. Zhang, Y. Yang, and H. Qian, "Conduction mechanisms, dynamics and stability in ReRAMs," *Microelectron Eng*, vol. 187–188, pp. 121–133, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.mee.2017.11.003.
 - [49] E. W. Lim and R. Ismail, "Conduction mechanism of valence change resistive switching memory: A survey," Sep. 09, 2015, *MDPI AG*. doi: 10.3390/electronics4030586.
 - [50] F. C. Chiu, "A review on conduction mechanisms in dielectric films," 2014, *Hindawi Publishing Corporation*. doi: 10.1155/2014/578168.
 - [51] F. Madaraka Mwema, T.-C. Jen, and L. Zhu, "Thin Film Coatings; Properties, Deposition, and Applications," 2022. [Online]. Available: <https://www.routledge.com/>
 - [52] J. Plutnar and M. Pumera, "Applications of Atomic Layer Deposition in Design of Systems for Energy Conversion," Oct. 01, 2021, *John Wiley and Sons Inc*. doi: 10.1002/sml.202102088.
 - [53] L. Zheng, X. Cheng, Y. Yu, Y. Xie, X. Li, and Z. Wang, "Controlled direct growth of Al₂O₃-doped HfO₂ films on graphene by H₂O-based atomic layer deposition," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 5, pp. 3179–3185, Feb. 2015, doi: 10.1039/c4cp04957h.
 - [54] A. Ranjan *et al.*, "Probing resistive switching in HfO₂/Al₂O₃ bilayer oxides using in-situ transmission electron microscopy," *Appl Mater Today*, vol. 31, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.apmt.2023.101739.
 - [55] "Work Function of Different Metals." Accessed: May 19, 2025. [Online]. Available: <https://www.refractorymetal.org/work-function-of-different-metals.html>
 - [56] O. Kapur *et al.*, "An ultra high-endurance memristor using back-end-of-line amorphous SiC," *Sci Rep*, vol. 14, no. 1, Dec. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-64499-2.
 - [57] H. García *et al.*, "Influences of the temperature on the electrical properties of HfO₂-based resistive switching devices," *Electronics (Switzerland)*, vol. 10, no. 22, Nov. 2021, doi: 10.3390/electronics10222816.
 - [58] H. García, G. Vinuesa, M. B. González, F. Campabadal, H. Castán, and S. Dueñas, "Reset transition in HfO₂-Based memristors using a constant power signal," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 186, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.mssp.2024.109037.
 - [59] J. Molina-Reyes and L. Hernandez-Martinez, "Understanding the resistive switching phenomena of stacked Al/Al₂O₃/Al thin films from the dynamics of conductive filaments," *Complexity*, vol. 2017, Jan. 2017, doi: 10.1155/2017/8263904.
 - [60] T. Huang *et al.*, "Metallic Aluminum Suboxides with Ultrahigh Electrical Conductivity at High Pressure," *Research*, vol. 2022, Jan. 2022, doi: 10.34133/2022/9798758.
 - [61] G. Vinuesa, H. García, M. B. González, F. Campabadal, H. Castán, and S. Dueñas, "Dynamics of set and reset processes in HfO₂ -based bipolar resistive switching devices," *Microelectron Eng*, vol. 296, Jan. 2025, doi: 10.1016/j.mee.2024.112281.

-
- [62] S. J. Huang, W. H. Hsieh, R. M. Ko, Z. H. Wang, and Y. K. Su, "Improved Resistive Switching Characteristics by O₂ Plasma Treatment in Tri-Layer HfO₂/Al₂O₃/HfO₂ RRAM," *IEEE Access*, 2025, doi: 10.1109/ACCESS.2025.3563689.
 - [63] Y. S. Song, S. Tayal, S. B. Rahi, J. H. Kim, A. K. Upadhyay, and B. G. Park, "Thermal-Aware IC Chip Design by Combining High Thermal Conductivity Materials and GAA MOSFET," in *2022 5th International Conference on Circuits, Systems and Simulation, ICCSS 2022*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2022, pp. 135–140. doi: 10.1109/ICCSS55260.2022.9802341.
 - [64] C. Y. Huang, J. H. Jieng, W. Y. Jang, C. H. Lin, and T. Y. Tseng, "Improved resistive switching characteristics by Al₂O₃ layers inclusion in HfO₂-based RRAM devices," *ECS Solid State Letters*, vol. 2, no. 8, 2013, doi: 10.1149/2.006308ssl.
 - [65] C. Mahata *et al.*, "Resistive switching and synaptic behaviors of an HfO₂/Al₂O₃ stack on ITO for neuromorphic systems," *J Alloys Compd*, vol. 826, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154434.
 - [66] M. Lanza *et al.*, "Standards for the Characterization of Endurance in Resistive Switching Devices," Nov. 23, 2021, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsnano.1c06980.
 - [67] E. Shahrabi, C. Giovinozzo, J. Sandrini, and Y. Leblebici, "The key impact of incorporated Al₂O₃ barrier layer on W-based ReRAM switching performance," in *PRIME 2018 - 14th Conference on Ph.D. Research in Microelectronics and Electronics*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Aug. 2018, pp. 69–72. doi: 10.1109/PRIME.2018.8430371.
 - [68] T. Nabatame, T. Yasuda, M. Nishizawa, M. Ikeda, T. Horikawa, and A. Toriumi, "Comparative Studies on Oxygen Diffusion Coefficients for Amorphous and γ -Al₂O₃ Films using ¹⁸O Isotope," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 42, no. 12, pp. 7205–7208, 2003, doi: 10.1143/jjap.42.7205.
 - [69] P. Calka *et al.*, "Engineering of the chemical reactivity of the Ti/HfO₂ interface for RRAM: Experiment and theory," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, no. 7, pp. 5056–5060, Apr. 2014, doi: 10.1021/am500137y.
 - [70] Z. Fang *et al.*, "The role of ti capping layer in HfO_x-Based RRAM Devices," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 35, no. 9, pp. 912–914, 2014, doi: 10.1109/LED.2014.2334311.
 - [71] D. Maldonado *et al.*, "An experimental and simulation study of the role of thermal effects on variability in TiN/Ti/HfO₂/W resistive switching nonlinear devices," *Chaos Solitons Fractals*, vol. 160, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.chaos.2022.112247.
 - [72] C. Mahata and S. Kim, "Multi-level resistive switching in HfO₂/Al₂O₃/HfO₂ based memristor on transparent ITO electrode," Barcelona: 2020 International Conference on Electronics, Information, and Communication (ICEIC), Apr. 2020. doi: 10.1109/ICEIC49074.2020.9051025.