



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

Trabajo Fin de Grado

Grado en Física

**Mecanismos de conducción y
conmutación resistiva en estructuras
Metal-Aislante-Metal**

Autor: Adrián Valdavida Aparicio

Tutor: Salvador Dueñas Carazo

Agradecimientos

Agradecer al departamento de electricidad y electrónica de la universidad de Valladolid, al grupo de caracterización de materiales y dispositivos electrónicos (GIR GCME) que desde el inicio del proyecto me acogieron calurosamente en su laboratorio y me enseñaron todo lo necesario para la consecución del trabajo realizado en el laboratorio y en especial a mi tutor Salvador Dueñas Carazo por guiarme en la realización de este proyecto.

Índice general

1. Marco teórico	11
1.1. Introducción	11
1.1.1. Clasificación de las memorias basadas en semiconductores . . .	11
1.1.2. Limitaciones tecnológicas de las memorias actuales	13
1.1.3. Memorias emergentes	13
1.2. Bases de la conmutación resistiva	16
1.2.1. Tipos de conmutación resistiva	16
1.2.2. Medidas de conmutación resistiva	18
1.3. Electroforming	18
1.3.1. Mecanismos iniciales del electroforming	20
1.3.2. Reacciones electrolíticas y migraciones de defectos iónicos . . .	21
1.3.3. El cambio de la resistencia durante el electroforming	24
1.3.4. Tansición de fase	24
1.3.5. Electroforming en conmutación unipolar o bipolar	24
1.4. Mecanismos y materiales con conmutación resistiva	25
1.4.1. Conmutación resistiva en óxidos	25
1.4.2. Calcogenuros	28

1.4.3.	Materiales basados en carbono y otros materiales	29
1.4.4.	Mecanismos de conmutación resistiva	29
1.5.	Aplicaciones de las memorias no volátiles	35
1.5.1.	Escalabilidad de las RRAMs	36
1.5.2.	Estabilidad de las RRAMs	36
1.5.3.	Velocidad de conmutación de las RRAMs	37
2.	Tratamientos experimentales	38
2.1.	Introducción	38
2.2.	Conmutación resistiva en estructuras MIM basadas en Ta ₂ O ₅ -TiO ₂	38
2.3.	Estudio de la admitancia en estructuras MIM basadas en HfO ₂	42
2.3.1.	Primer estudio: Ciclos de histéresis de admitancia	42
2.3.2.	Segundo estudio: Observación experimental de susceptancia negativa	45
3.	Fase experimental	48
3.1.	Descripción del equipo de laboratorio	48
3.1.1.	Sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200- SCS	48
3.1.2.	Mesa de puntas Casade Microtech junto con microscopio Leica	50
3.2.	Descripción de las muestras	50
3.3.	Resultados obtenidos	51
3.3.1.	Lote Zr-O-Co	52
3.3.2.	Lote Er-O-Fe	60
4.	Conclusión final	66

ÍNDICE GENERAL

5

Bibliografía

67

Índice de figuras

1.1. Clasificación de las memorias de semiconductores [1]	12
1.2. Combinaciones posibles de set y reset en curvas I-V. Para la conmutación unipolar las cuatro combinaciones son posibles, mientras que para la conmutación bipolar solo lo son la (b) y la (c). [9,10]	17
1.3. Barrido de corriente para una muestra Pt/Ti/TiO ₂ /Pt. Las uniones tienen cinco diferentes tamaños de almohadilla: 100x100, 200x200, 300x300, 400x400 y 500x500 nm ² [11].	19
1.4. Crecimiento esquematizado de un CF en (a) NiO hiperestequiométrico y (b) TiO ₂ hipoestequiométrico. Las flechas rojas indican la dirección de migración de las vacantes de oxígeno y la deriva de las vacantes de Ni [1]	23
1.5. Curvas de conmutación umbral de una lámina VO ₂ sobre un sustrato de Si oxidado. El primer ciclo (línea negra) muestra un voltaje umbral mayor que los siguientes ciclos [18].	26
1.6. (a) Esquema de la interfase metal/SE donde el metal está positivamente cargado. La correspondiente concentración de carga (b), el potencial electrostático (c) y los perfiles de energía electrónica a través de la unión (d) están ilustrados. [1]	31
1.7. Esquema de un CF incrustado en una base aislante entre dos electrodos (M1 y M2) [9].	32
1.8. Definición de NVM termodinámica y cinética y ejemplos de cada tipo. EL diagrama de energía frente a la configuración ilustra la estabilidad energética de cada estado [1].	36
2.1. Electroforming y primeros ciclos de conmutación bipolar de una muestra MIM de Pt/Ta ₂ O ₅ -TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ /RuO _x a temperatura ambiente [23]. 39	

2.2. Respuesta de la conmutación bipolar a voltajes escalonados en una muestra MIM de Pt/Ta ₂ O ₅ -TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ /RuO _x [23].	40
2.3. Histéresis de la capacidad (a), y la conductancia (b), durante un ciclo de conmutación completo de una muestra MIM de Pt/Ta ₂ O ₅ -TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ /RuO _x a temperatura ambiente [23].	41
2.4. Ciclos de conmutación bipolar de muestras MIM de Pt/Ta ₂ O ₅ -TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ /RuO _x y Pt/TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ -TiO ₂ /RuO _x a temperatura ambiente, obtenidos variando el voltaje de set [23].	42
2.5. Ciclos de conmutación resistiva en los que se muestran los procesos de set y reset, y la influencia de la corriente límite [24].	43
2.6. (a): Curvas de conductancia-voltaje en la región de set, obtenidos mediante un barrido de voltaje en DC. (b): Curvas de B/ω vs voltaje en la región de set, obtenidos mediante un barrido de voltaje en DC [24].	44
2.7. (a): Curvas de conductancia-voltaje en la región de reset, obtenidos mediante un barrido de voltaje en DC. (b): Curvas de B/ω vs voltaje en la región de reset, obtenidos mediante un barrido de voltaje en DC [24].	44
2.8. (a): Curvas de B/ω frente a V a diferentes frecuencias para voltajes positivos. (b): Curvas de G frente a V a diferentes frecuencias para voltajes positivos [24].	44
2.9. Circuito equivalente de tres parámetros de una estructura MIM [24]. .	45
2.10. (a): Histerón de G a 0 V. (b): Histerón B/ω a 0 V. Realizados para 3 frecuencias diferentes [25].	46
2.11. (a): Histerón de R con el voltaje programado (b): Histerón de L con el voltaje programado. Realizados para 3 frecuencias diferentes [25]. .	47
3.1. Analizador de semiconductores Keithley 4200-SCS.	49
3.2. Mesa de puntas Cascade Microtech equipada con un microscopio Leica.	50
3.3. Imagen superficial a escala micrométrica de una de las muestra estudiadas en el laboratorio.	51
3.4. Forming en un electrodo mediano de la muestra C1090.	52

3.5. (a): Visualización de 2 ciclos de reset entre 0 y -3 V. Se entiende que son reset por la bajada pronunciada y localizada de intensidad que se produce en la ida de la curva. (b): Representación de varios set entre 0 y 2 V. Se aprecia que son set por la subida de intensidad brusca que muestran las curvas en la ida.	53
3.6. Histerón I-V en un electrodo mediano de la muestra C1090.	53
3.7. (a): Representación de 20 ciclos estables de reset entre 0 y -3 V. (b): Visualización de 20 ciclos estables de set en capacidad entre 0 y 2 V.	54
3.8. (a): Representación de 20 ciclos estables de reset entre 0 y -3 V. (b): Visualización de 20 ciclos estables de set en capacidad entre 0 y 2 V.	54
3.9. Representación de los histerones de C y G.	55
3.10. Forming en un electrodo mediano de la muestra C1093.	55
3.11. (a): Visualización de 20 ciclos de reset entre 0 y -3 V. Se entiende que son reset por la bajada pronunciada y localizada de intensidad que se produce en la ida de la curva. (b): Representación de 20 ciclos de set entre 0 y 2 V. Se aprecia que son set por la subida de intensidad brusca que muestran las curvas en la ida.	56
3.12. Histerón I-V de la muestra C1093, tomado a través de un electrodo mediano.	56
3.13. (a): Representación de 20 ciclos estables de reset entre 0 y -3 V. (b): Visualización de 20 ciclos estables de set en capacidad entre 0 y 2 V.	57
3.14. (a): Representación de 20 ciclos estables de reset entre 0 y -3 V. (b): Visualización de 20 ciclos estables de set en capacidad entre 0 y 2 V.	57
3.15. Representación de los histerones de C y G.	58
3.16. Forming en un electrodo grande de la muestra C1095.	58
3.17. (a): Visualización de un reset entre 0 y -10 V. (b): Representación de un set entre 0 y 9 V.	59
3.18. Histerón I-V de la muestra C1095, tomado a través de un electrodo grande.	59
3.19. Primeros sets obtenidos en la muestra 968 para un barrido de tensión de entre 0 V y 5 V.	61

3.20. Sets volátiles obtenidos en la muestra 968 para un barrido de tensión de entre 0 V y 10 V.	61
3.21. Transitorio de corriente llevado a cabo durante un periodo de 250 s, para un voltaje fijado en -5 V.	62
3.22. Primeros sets obtenidos en la muestra 970 para un barrido de tensión de entre 0 V y -5 V.	63
3.23. Sets en acumulación obtenidos en la muestra 970 para un barrido de tensión de entre 0 V y 7.5 V.	63
3.24. Primeros sets obtenidos en la muestra 971 para un barrido de tensión de entre 0 V y -4.5 V.	64
3.25. (a): Visualización de los ciclos de reset entre 0 y 3.5 V. (b): Representación de los ciclos de set entre 0 y -3.5 V.	65

Resumen-Abstract

Resumen

La conmutación resistiva de estructuras MIM (metal-aislante-metal) está siendo investigada por su posible aplicación inmediata en el campo de los dispositivos de memoria entre otras aplicaciones.

En este trabajo de fin de grado, primero se ha realizado un acercamiento al fenómeno de la conmutación a partir de la explicación teórica de lo que subyace al mismo, así como también su aplicación tecnológica en el campo de las memorias y sus requerimientos. Seguidamente, se han explicado los tratamientos experimentales a seguir en la caracterización de las estructuras MIM a través de dos experimentos de laboratorio. Finalmente, se han mostrado los resultados obtenidos en la caracterización realizada en los laboratorios de dos lotes de muestras MIM.

Abstract

The resistive switching of MIM structures (Metal-insulator-metal) is being investigated for its possible immediate application in the field of memory devices among other applications.

In this final project, firstly an approach to the phenomenon of commutation based on the theoretical explanation of what lies behind it has been made, as well as its technological application in the field of memories and their requirements. Subsequently, the experimental treatments to be followed in the characterization of the MIM structures have been explained through two laboratory experiments. Finally, the results obtained in the characterization carried out in the laboratories of two batches of MIM samples have been shown.

Capítulo 1

Marco teórico

1.1. Introducción

1.1.1. Clasificación de las memorias basadas en semiconductores

Avances sustanciales en tecnología de circuitos integrados en las últimas décadas han permitido la aparición de ordenadores con potentes capacidades de procesamiento debido a memorias y procesadores de alta velocidad.

Las memorias de semiconductores se clasifican en base a cuantas veces pueden ser reescritas, en memorias de acceso aleatorio, RAMs¹, y en memorias de solo lectura, ROMs². En las RAM la información puede ser escrita o leída desde cualquier célula sin limitaciones cíclicas en los procesos de lectura o escritura mientras que en las ROM estos ciclos son limitados. En las RAM, los tiempo de escritura y lectura son prácticamente iguales, mientras que en las ROM, el proceso de escritura requiere más tiempo que el de lectura. Estas últimas son no volátiles, es decir, que la información almacenada permanece en la memoria después de apagarla.

Las memorias RAM también pueden ser clasificadas en función de la capacidad para retener la información en memorias volátiles y memorias no volátiles (NVMs³). Las memorias volátiles pierden la información almacenada una vez que esta se apaga. Las memorias dinámicas (DRAMs) y las estáticas (SRAMs) son ejemplos de memorias volátiles. Las SRAMs son muy rápidas (en cuestión de tiempos de escritura y borrado) comparadas con las DRAMs, pero la densidad⁴ es muy baja debido al gran

¹Random acces memories.

²Read-only memories.

³Non-volatile memories.

⁴Capacidad de almacenamiento.

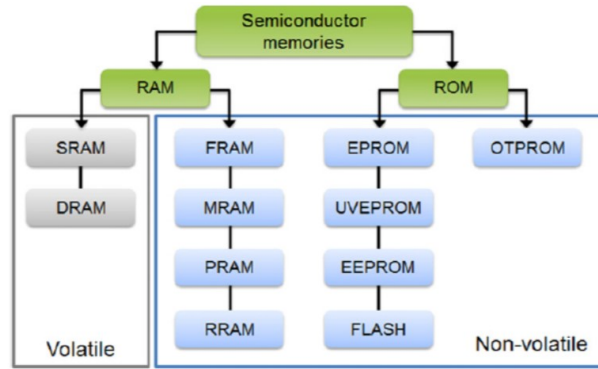


Figura 1.1: Clasificación de las memorias de semiconductores [1]

tamaño de la celda unidad en comparación con las DRAMs, cuya celda unidad es mucho más pequeña. Por tanto, las SRAMs son usadas para memorias caché, en las cuales el tiempo de acceso es de vital importancia, mientras que las DRAMs son usadas como memorias principales donde la capacidad es crítica para el almacenamiento temporal de información y su procesamiento [2].

En función de la reprogramabilidad, las ROMs son clasificadas como una-vez programable (OTPROMs) y borrable-programable (EPROMs). Las primeras no son reprogramables, esto es, que no se pueden borrar. EPROMs pueden ser borradas mediante la exposición a la radiación ultravioleta (UVEPROMs) y mediante medios eléctricos (EEPROMs).

Ya que las memorias DRAMs y las FLASH (de la clase EPROM) constituyen la mayor parte del mercado de memorias basadas en semiconductores, abordaremos la comparación entre estas dos principales memorias y las nuevas emergentes que están siendo seriamente consideradas para remplazar a las actuales en términos de velocidad de operación o procesamiento y de densidad de almacenamiento.

Las DRAMs fueron usadas tradicionalmente como controladores tecnológicos en la industria de los semiconductores. Sin embargo, tras la generación de un gigabyte, las memorias FLASH se han puesto al día con las DRAMs y ahora están escalando por encima en términos de densidad de almacenamiento y de tamaño mínimo [3]. Para un mayor avance en la tecnología de almacenamiento/procesamiento de la información, se necesitan nuevas tecnologías de memoria que cumplan el lema de los circuitos integrados: pequeño, barato, rápido y de confianza. Numerosas alternativas a las DRAMs y a las FLASH han sido profundamente estudiadas en aras de obtener memorias más potentes y útiles, las llamadas memorias emergentes. El objetivo de la búsqueda de nuevas memorias es conseguir memorias no-volátiles, rápidas, de alta capacidad, de baja potencia consumida, de alta velocidad de transferencia de datos y de confianza. Si las memorias emergentes cumplen satisfactoriamente con estas características de las RAMs y ROMs, entonces pueden ser las memorias universales del futuro.

1.1.2. Limitaciones tecnológicas de las memorias actuales

Las memorias FLASH son además una clase de EEPROM, en estas cada célula de memoria consiste en un transistor metal-óxido-semiconductor de efecto de campo (MOSFET) con una puerta flotante adicional, no como en las EEPROMs, que son dos MOSFET. El tiempo de operación de las memorias FLASH es mucho más alto que el de las DRAMs, y por tanto son usadas como un medio secundario de almacenamiento. La principal limitación de las memorias FLASH es que mientras su diseño es magnífico para operar con 5 V, existe un acuerdo internacional dentro de la industria electrónica por el cual este nivel de operación bajará a 3.3 V primero, a 1.1 V después, hasta alcanzar los 0.5 V eventualmente, en los próximos años.

Las memorias FLASH no van a funcionar de forma segura a 0.5 V, para remediar esto se ha estudiado la introducción de 'bombas de carga' en cada célula, lo que provocaría una caída de los campos, un incremento del coste y de los mecanismos de falla. A pesar de que su uso está muy extendido, las memorias FLASH presentan desventajas: largos tiempos de escritura y borrado así como un número limitado de ciclos de escritura/borrado en comparación con las DRAMs. Es por estos inconvenientes que las memorias FLASH no se consideran candidatas para futuras memorias secundarias.

De forma similar, las omnipresentes DRAMs han llegado a su límite de escalado y mejorar su densidad de almacenamiento supone un problema. En 2005, la tecnología DRAM alcanzó niveles sub-100nm, y se está transicionando lentamente de tecnología de condensadores metal-aislante-semiconductor a condensadores metal-aislante-metal (MIM) con enfoque en el diseño de condensadores y nuevos dieléctricos de alta permitividad, k . Los requerimientos son dobles: desde un punto de vista material se piden dieléctricos con baja corriente de fuga y alta resistencia a la rotura, y desde un punto de vista industrial se pide la deposición de películas de dieléctrico de alta permitividad en estructuras tridimensionales. Las DRAMs consumen alrededor del 40 % de toda la potencia consumida y esto solo va en aumento, por tanto la eficiencia se vuelve un problema crítico. Una posible solución es sustituir las DRAMs por NVMs. La eficiencia es muy importante para sistemas computacionales móviles.

En resumen, ambos tipos de memorias, DRAMs y FLASH, han alcanzado ya sus límites de miniaturización. Afortunadamente, existen memorias emergentes que quizás puedan abordar esta preocupación.

1.1.3. Memorias emergentes

Existen más de una docena de memorias, basadas en diferentes conceptos, que han sido consideradas como memorias emergentes. Las de mayor potencial para superar las DRAMs y las FLASH son: RAMs ferromagnéticas (FRAMs), RAMs resistivas (RRAMs), RAMs magnéticas (MRAMs) y RAMs de cambio de fase (PRAMs).

PRAMs, MRAMs y RRAMs están basadas en la resistencia mientras que las FRAMs están basadas en la capacidad.

Memorias ferroeléctricas

Cuando un campo eléctrico, mayor que el campo coercitivo, es aplicado a un material ferroeléctrico, el cambio provocado en la polarización es de naturaleza histerética. En un caso ideal, el bucle de polarización frente a campo eléctrico presenta dos estados de polarización distinguibles. La estabilidad de ambos estados de polarización conforma las bases de las FRAMs [4].

Las FRAMs son consideradas aun como memorias emergentes, ya que la densidad esperada de almacenamiento no ha alcanzado todavía el régimen de los gigabytes, estas siguen estancadas en el régimen de los megabytes. Esto se debe principalmente al gran tamaño de su celdilla en comparación con las DRAMs y las FLASH. Por tanto, se ha consensuado por la comunidad que la arquitectura de las FRAMs de alta densidad necesita características de condensadores 3D para incrementar el área capacitiva sin incrementar el tamaño lateral de la celda para obtener la polarización necesaria y conservar la potencia de la señal.

La densidad también puede ser incrementada utilizando materiales con mejores propiedades. Además han sido demostrados los nano-condensadores ferroeléctricos, los cuales pueden ser la clave para superar a las DRAMs y las FLASH.

Memorias de cambio de fase

Los materiales que presentan cambio de fase tienen la habilidad de transicionar de forma reversible entre la fase amorfa y la cristalina con la ayuda del calentamiento por efecto Joule. Estas transiciones conllevan un cambio en la resistencia y en la reflectividad. Sin embargo, problemas con la calidad del material y con la potencia consumida han frenado la comercialización de esta tecnología, pero el progreso en la obtención de semiconductores y el desarrollo de materiales de cambio de fase de alta calidad han relanzado estas memorias de nuevo. Un ejemplo de memorias que utilizan materiales de cambio de fase son CDs y DVDs, aunque están basadas en el cambio de la reflectividad del material. Actualmente, las PRAMs tienen potencial para sustituir a las memorias NOR-FLASH [5].

Memorias magnéticas

Las MRAMs han sido consideradas como posibles candidatas para reemplazar muchas clases de las actuales memorias. Principalmente, dos tipos de MRAMs han sido

desarrolladas: MRAMs de escritura de campo y de transmisión de torque o momento de giro de spin (STTMRAMs). El problema principal con las memorias de campo es la alta corriente de escritura, lo que dificulta el escalado. Mientras que uno de los problemas con las STTMRAMs es el proceso de ON/OFF y la disipación de energía durante el mismo, aun así, estas memorias tienen buen potencial como nueva generación de memorias, ya que combinan ventajas de las SRAMs (alta velocidad), las FLASH (no volatilidad) y las DRAMs (escalabilidad) [6].

Memorias resistivas

Estas incluyen todos los tipos de memorias que utilizan dos o más estados diferenciados de resistencia distinguidos de forma binaria por 0 y 1. Cuando las RRAMs fueron introducidas, su funcionamiento no estaba bien comprendido. Los materiales que se usan en estas memorias son todos aquellos que manifiesten conmutación resistiva no volátil provocada por campos eléctricos. La conmutación resistiva en cada célula del tipo 1T1R de una RRAM consiste en un estrato que conmuta, un electrodo superior (TE) y un electrodo inferior (BE) haciendo un sandwich al estrato [7].

La conmutación resistiva reversible ha sido observada en varios óxidos binarios hace más de cuatro décadas ya. Más tarde se observó este comportamiento también en ferroeléctricos, se reportó un comportamiento histerético entre la corriente y el voltaje en un sistema formado por Au en el electrodo superior, PTO (PbTiO_3) como dieléctrico y LSCO ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$) en el electrodo inferior. Este sistema tiene la limitación de que el nivel de la señal es débil, lo cual es un obstáculo para la aplicación de este sistema en memorias, ya que los sensores no pueden leer la señal de manera confiable. La actual investigación del fenómeno de la conmutación resistiva comenzó a principios de siglo, incluso algo antes ya se obtuvieron muestras de este comportamiento. Se descubrió el fenómeno en diferentes óxidos lo que desencadenó un enorme interés en la aplicación de estos compuestos en las RRAMs [8].

Una enorme cantidad de artículos sobre conmutación resistiva muestran que la cualidad se da en materiales con diferentes propiedades, por ejemplo, ferroeléctricos, dieléctricos, semiconductores... Esto hace que sea complicado conocer el porque de la conmutación resistiva. Existen una gran cantidad de publicaciones intentando encontrar la física detrás del fenómeno también. Además, hay muchos artículos mostrando diferentes comportamientos de cambio en un mismo sistema, lo que hace que sea más complicado incluso entender el fenómeno.

Memorias resistivas como las PRAMs y las RRAMs presentan menos problemas de escalado en comparación con memorias capacitivas como las DRAMs y las FRAMs. Cuando se mejoren algunos problemas de velocidad con las RRAMs estas podrían reemplazar a las DRAMs e incluso podrían sustituir los discos duros una vez hayan alcanzado unos tiempos de vida comparables.

1.2. Bases de la conmutación resistiva

Muchos aislantes colocados entre dos electrodos muestran una característica I-V histerética. El origen de esta histéresis parece ser doble: Corriente alterna dependiente del tiempo y corriente histerética. El primer caso ha sido visto en dieléctricos de alta resistividad en los cuales el flujo de corriente continua es mucho más pequeño que el de corriente alterna. El comportamiento histerético I-V con corriente continua recae en un barrido de voltaje, esto es, al decrecer la tasa de barrido, la histéresis disminuye. De hecho, si el tiempo de espera entre cada escalón, en un barrido escalonado de voltaje, es mayor que el tiempo de carga/descarga del condensador la histéresis desaparece. Por lo tanto, esta histéresis I-V debería distinguirse de la histéresis de corriente continua frente a voltaje.

Sin embargo, algunas células MIM muestran histéresis de corriente continua frente a voltaje con voltajes límite característicos, y algunos estados de resistencia distinguidos en la región de por debajo del voltaje umbral. Esto quiere decir que son conmutadores resistivos no volátiles. El número permitido de estados resistivos estables es de al menos dos en la región sub-umbral. lo cual es suficiente para escribir valores binarios (código binario). Este comportamiento histerético consigue que el conmutador permanezca en el estado de alta resistividad, HRS⁵, o en el de baja resistividad, LRS⁶, a menos que el voltaje aplicado exceda el umbral. En añadido, el conmutador mantiene estos dos estados estables incluso si el voltaje es reducido a cero, consiguiendo mantener la última acción. De mayor importancia es que, la conmutación puede entre HRS y LRS puede ser programada mediante la aplicación de voltajes adecuados muchas veces. Por lo tanto, la conmutación resistiva es la base de las nuevas, reescribibles y no-volátiles RRAMs.

Se cree que un filamento conductor (CF⁷) que se forma entre los dos electrodos actúa como interruptor del circuito que se forma, en la mayoría de los casos de conmutación resistiva. La rotura o formación de este filamento ocurre a escala nanométrica en tiempos muy cortos, nanométricos también. Se discutirá brevemente, en este capítulo, las bases de la conmutación resistiva, como los tipos y métodos de medida.

1.2.1. Tipos de conmutación resistiva

Actualmente, la comunidad científica ha aceptado la existencia de dos clases de conmutación en varios materiales, unipolar y bipolar. La conmutación resistiva, por tanto, puede ser clasificada en unipolar y bipolar en función del número de grados de libertad para una entrada operacional⁸. La conmutación unipolar presenta un

⁵High resistance state.

⁶Low resistance state.

⁷Conductive filament.

⁸Input.

grado de libertad: la amplitud de la señal de entrada, mientras que la conmutación bipolar presenta dos: la amplitud y la polaridad de la señal de entrada. Las funciones que explican los comportamientos unipolar y bipolar son escalar y vectorial, respectivamente. Ya que la conmutación unipolar no depende de la polarización de la señal de entrada, tanto el set (HRS \rightarrow LRS) como el reset (LRS \rightarrow HRS) pueden ser representados en el primer y tercer cuadrante en la gráfica I-V. Como se ilustra en la figura 2, se define el lugar geométrico de set y reset en función del voltaje aplicado como $f_{set}(V)$ y $f_{reset}(V)$ en el primer cuadrante del gráfico I-V. La conmutación unipolar puede aparecer con cualquier combinación de set y reset, cuatro combinaciones son posibles. Señalar que las combinaciones ($f_{set}(V)$ y $-f_{reset}(-V)$) y ($-f_{set}(-V)$ y $f_{reset}(V)$) también describen la conmutación bipolar. Por esto con solo la observación de la gráfica I-V y la localización del set y del reset no podemos asegurar si el material presenta conmutación unipolar o bipolar.

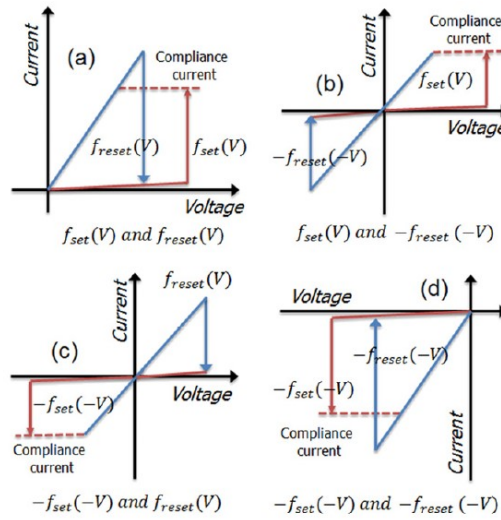


Figura 1.2: Combinaciones posibles de set y reset en curvas I-V. Para la conmutación unipolar las cuatro combinaciones son posibles, mientras que para la conmutación bipolar solo lo son la (b) y la (c). [9,10]

En la conmutación bipolar, tanto la amplitud como la polaridad de la señal aplicada deben satisfacer las condiciones apropiadas para la operación. Las posibles combinaciones de curvas I-V para la conmutación bipolar son mostradas en la figura 2, casos (b) y (c), para poder identificarla se debe asegurar de que las otras combinaciones de set y reset no aparecen.

Se pueden definir cuatro estados resistivos diferentes en una célula conmutadora: estado de fabricación, estado de electroformación (más conocido por su término en inglés: electroforming), HRS y LRS. Dado que la mayoría de materiales que conmutan son inicialmente aislantes, el estado de fabricación es el de mayor resistencia de los cuatro estados. Para iniciar la medida de la conmutación, primero se necesita un proceso de electroforming que suele llevarse a cabo aplicando un alto voltaje o corriente sobre el estado de fabricación de la célula. Este proceso conlleva una gran

bajada de la resistencia, de hecho, el estado de electroforming es comparable al LRS, mientras que la resistencia en el HRS es menor que en el estado de fabricación.

1.2.2. Medidas de conmutación resistiva

Para tomar medidas, se pueden utilizar varias formas de señal como barridos de corriente o voltaje y pulsos constantes de voltaje o corriente. Los barridos son utilizados con frecuencia para identificar de forma rápida y simple el comportamiento conmutativo, mientras que la aplicación de los pulsos es muy útil para la investigación cuantitativa de los mecanismos de conmutación. Para obtener buenas medidas es importante ser cuidadoso con los parámetros de corriente o voltaje de la señal de entrada.

En la conmutación unipolar, la diferencia entre el HRS y el LRS es de varios órdenes de magnitud, aunque esto depende de los materiales que componen la muestra y de las condiciones de medida. Por lo tanto, la variación de la resistencia con la potencia disipada es muy alta. Tanto las fuentes de corriente como de voltaje pueden llevar a realizar el set, pero para el caso de voltaje se necesita programar una corriente límite a no sobrepasar para proteger la célula de una ruptura dieléctrica. A diferencia de con el set, una fuente de corriente puede no conseguir el reset. Cuando el reset ocurre mediante un barrido de corriente, un gran aumento de la potencia disipada tiene lugar como resultado de un gran aumento en la resistencia. Este aumento muy abrupto en la potencia disipada puede llevar a la ruptura dieléctrica en lugar de al reset. Para el caso en el que se aplica voltaje, aparece una gran disminución de la potencia disipada, lo que conlleva a que no se produzca la ruptura dieléctrica. Sin embargo, ambos tipos de señales de entrada pueden ser utilizadas en muestras bipolares.

1.3. Electroforming

Tradicionalmente, se conocía por electroforming al proceso electroquímico de la formación estructural metálica. El principio en el cual se basa el electroforming recae en las reacciones de reducción y de oxidación de elementos metálicos que son depositados en la superficie del cátodo.

Para la conmutación resistiva, se necesita de un tratamiento inicial para activar la conmutación en el material. Este tratamiento es conocido como 'forming' o 'electroforming'. Se cree que este proceso da lugar a la creación de CFs en el aislante. Este proceso conlleva a la transferencia electrónica por iones, es decir, reacciones redox. Para electroformar una célula original se la debe someter a un alto estrés eléctrico, lo cual se consigue aplicando tanto voltaje como corriente sobre la célula. Este alto estrés conlleva a la formación de los CFs y a la consecuente reducción de la

resistencia de la célula por varios órdenes de magnitud, esto también genera un gran aumento de la potencia disipada pudiendo esto destruir la célula. Afortunadamente, la mayoría de fuentes llevan una función que permite fijar una corriente máxima para no provocar una ruptura dieléctrica. Esta ruptura dieléctrica se diferencia de el electroforming en que esta lleva a un estado permanente de baja resistencia y volver a un estado de alta resistencia, es imposible. A pesar de la función de corriente límite, el problema del exceso de corriente cuando esta alcanza el valor límite no puede ser evitado. Este problema lleva a un efecto incontrolable en el siguiente comportamiento de conmutación. Sin embargo, si se utiliza una fuente de corriente en lugar de una de voltaje es innecesario programar una corriente límite así que el problema del exceso puede ser evitado.

El electroforming desencadena la conducción de forma localizada mediante la creación de CFs. Muchas imperfecciones en la célula; como aspereza interfacial entre el electrodo y el aislante, huecos intersticiales, composición inhomogénea; pueden llevar a la distribución no uniforme del campo eléctrico interno, lo cual influye en la formación de los CFs. El crecimiento de los CFs quizás se guíe por el proceso de mayor relevancia como ocurre en la sinapsis neuronal en animales. El CF más relevante consigue mayor fuerza durante su crecimiento, lo cual se debe a un alto valor de campo en su vecindad y/o a la consecuente alta temperatura local. Se ha descubierto que la resistencia de las células electroformadas no escalan con el tamaño del electrodo. Esto implica una distribución no uniforme de los CFs por todo el área de la almohadilla⁹.

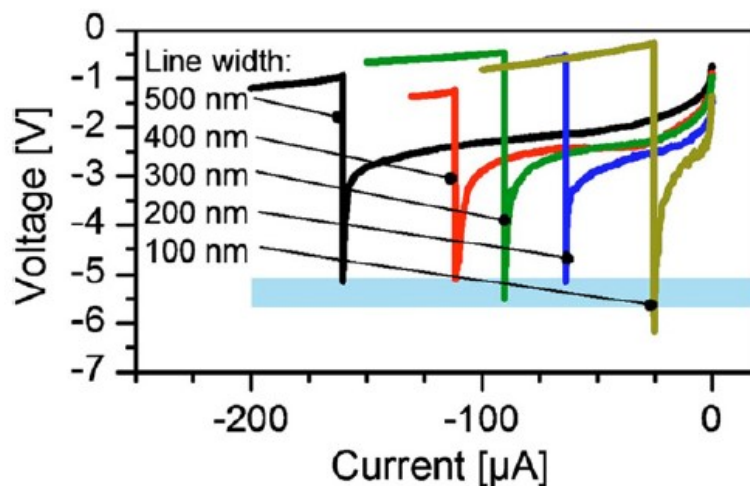


Figura 1.3: Barrido de corriente para una muestra Pt/Ti/TiO₂/Pt. Las uniones tienen cinco diferentes tamaños de almohadilla: 100x100, 200x200, 300x300, 400x400 y 500x500 nm² [11].

La evolución de la resistencia en lo que al electroforming se refiere puede ser monitoreada aplicando un barrido de corriente y midiendo a la vez el voltaje que cruza

⁹Lámina interfásica.

cada célula de diferentes tamaños de almohadilla. En los puntos que cruzan las uniones de una muestra Pt/Ti/TiO₂/Pt inicialmente, en la región de baja corriente, se exhibe un buen crecimiento de la dependencia con el tamaño de la almohadilla, que evoluciona, a medida que la corriente aplicada se incrementa, a un no crecimiento con la dependencia del tamaño de la almohadilla. Entonces, la corriente al momento del electroforming (I_{ef}) se observa que es proporcional al ancho lineal del electrodo en lugar de al tamaño de la almohadilla. Justo después de la repentina caída del voltaje, el estado de electroforming está alcanzado para cada unión y entonces no se observa escalado ni con el tamaño de la almohadilla ni con el del ancho lineal.

Fíjese la atención en evidencias experimentales de las cuales se puede deducir cualitativamente un mecanismo de electroforming. Señalar que el mecanismo del electroforming no ha sido completamente entendido por el momento, por lo que en esta sección harán algunas especulaciones. Se va a centrar la atención en óxidos de metales de transición (TMO¹⁰) binarios no-estequiométricos¹¹, especialmente TiO₂ y NiO, los cuales son bien conocidos por ser semiconductores tipo n y tipo p respectivamente.

Un gran número de TMO binarios presentan conmutación resistiva. Ya que los iones de los metales de transición pueden variar sus estados de valencia, un número limitado de defectos puntuales pueden ser incluidos en la matriz del TMO sin provocar una transición de fase. La introducción de defectos de carga puntuales en la matriz de un TMO lleva a un cambio en la concentración de los portadores electrónicos lo que es equivalente a un efecto de dopaje. Los tipos mayoritarios de portadores de los TMOs hipo- e hiperestequiométricos¹² son electrones y huecos, respectivamente.

Basándose en observaciones experimentales, se puede concretar varios fenómenos que ocurren durante el electroforming: (i) reacciones electrolíticas anódicas y migración iónica, (ii) cambio de resistencia, (iii) calentamiento por efecto Joule y cambio de fase. Estos fenómenos serán tratados más en detalle en las siguientes secciones.

1.3.1. Mecanismos iniciales del electroforming

Algunos mecanismos del electroforming fueron sugeridos ya en los años 60 y 70 por pioneros en la materia. Hickmott [14] vio el electroforming desde un punto de vista puramente electrónico. En este modelo, la ionización de impurezas inmóviles en el electroforming lleva a la formación de una banda de impurezas en la banda prohibida de manera que los electrones pueden saltar a esta banda sin necesidad del proceso de emisión termoiónica. Con respecto al origen de la banda de impurezas, el modelo de Simmons and Verderber [15] difiere del modelo de Hickmott en que ellos asumen la inyección de iones metálicos desde el ánodo a la banda de impurezas.

¹⁰Transition metal oxide.

¹¹Que tiene una composición elemental cuya proporción no puede ser descrita con enteros.

¹²Que contiene menos (hipo), o más (hiper), de la cantidad estequiométrica de un átomo o grupo.

Aunque los autores no mencionan explícitamente el mecanismo de la inyección de los iones metálicos, se puede estimar por contexto que la inyección ocurre de forma eléctrica, a través de fuerzas electrostáticas sobre los átomos de metal ionizados. Básicamente, estos dos modelos basan el transporte electrónico a través de la unión en la conducción por electrones deslocalizados.

Según Barriac [16], la inyección iónica desde el ánodo a la capa aislante era resultado de la fusión local entre el ánodo y el aislante, inducida por la alta potencia disipada durante el electroforming. Este modelo difiere del de Simmons and Verderber en el mecanismo de inyección iónica.

Greene [12] dio otro punto de vista al mecanismo del electroforming. Su modelo asume una separación de fase en el aislante y una generación de gas en el ánodo.

Dearnaley [13] enfatizó que el electroforming lleva a la creación de los CFs. Estos comienzan a crecer desde muchos puntos en la interfase entre el aislante y el ánodo, donde los campos eléctricos locales son altos. En el mecanismo de conducción del estado de electroforming, se estima que el proceso dominante de conducción es el salto electrónico a lo largo de una cadena unidimensional.

Los mecanismos propuestos por Greene y Dearnaley tratan las células como sistemas abiertos que intercambian oxígeno gaseoso con la atmósfera. Estos modelos consideran posibles reacciones de oxidación en la interfase aislante-ánodo entre el electrodo reactivo al oxígeno y el gas creado, y señalan que estas reacciones de oxidación llevan a segundas fases óxidas que dificultan el electroforming.

Más de dos décadas después, Chudnovskii [17] conjeturó que el electroforming en algunos TMOs binarios, induce transiciones de fase de óxidos más elevados (de mayor resistencia) a óxidos más bajos¹³ (de menor resistencia). Su predicción estaba fundamentada en simples cálculos de la energía libre de formación de los óxidos más bajos. Esta energía resultó ser negativa, por tanto espontánea, y el calor de Joule generado por el electroforming se creyó que aceleraba estas reacciones espontáneas.

1.3.2. Reacciones electrolíticas y migraciones de defectos iónicos

Como observaron Greene y Dearnaley [12], la formación de oxígeno gaseoso y la subsecuente deformación estructural han sido frecuentemente observadas en muchos óxidos. El oxígeno gaseoso surge como consecuencia de una reacción electrolítica (anódica): $2\text{O}^{2-} \rightarrow 4\text{e}^- + \text{O}_{2(g)}$, implicando que el número de aniones en óxido no se conserva y el electroforming se ve afectado por la presión parcial del oxígeno atmosférico ya que la reacción inversa también ocurre.

¹³Menor cantidad de oxígenos en el óxido.

En una célula Pt/TiO₂/Pt se ha identificado que el oxígeno surge en el ánodo, midiendo la dependencia de los cambios morfológicos con la polaridad del voltaje de electroforming. Cuando el TE es usado como ánodo, este desaparece localmente, lo cual puede ocurrir como resultado de la erupción del oxígeno gaseoso a través del TE. Cuando el BE es usado como ánodo, se observa la formación de burbujas debajo de la célula. Observaciones similares han sido vistas en láminas ferroeléctricas.

Si un metal noble como Pt o Au es usado como ánodo en una célula, el oxígeno gaseoso puede ser incorporado al ánodo, como resultado de la reacción anódica, la cual entonces forma una unión quimisorbente¹⁴ con el metal anódico.

Muchos TMOs hipo- e hiperestequiométricos presentan conmutación resistiva. TiO₂ y NiO son ejemplos de TMOs hipo- e hiperestequiométricos, respectivamente. Los hipoestequiométricos surgen de la formación de (i) vacantes de oxígeno o (ii) cationes intersticiales. Ambos defectos generan dos electrones deslocalizados (libres) y por tanto, actúan de donadores.

Por el otro lado, los hiperestequiométricos surgen de la formación de (iii) oxígenos intersticiales o (iv) vacantes catiónicas.

En el electroforming, una reacción electrolítica ocurre en el ánodo, llevando a la reducción del TMO. Esto significa que el ánodo sirve como fuente de defectos. Una célula bajo condiciones de electroforming, es considerada que consiste en una fuente de defectos (ánodo), un pozo y un espaciador. En TiO₂, las vacantes de oxígeno son introducidas al ánodo. A menos que el cátodo contenga un gran número de iones de oxígeno capaces de neutralizar las vacantes de oxígeno, el cátodo no puede servir como pozo. Las vacantes de oxígeno son por tanto acumuladas en el cátodo, y una fase deficiente en oxígeno crece desde el cátodo hacia el ánodo. Esto implica que ocurre una migración del cátodo virtual hacia el ánodo.

En NiO, se conjetura que en la reducción se forman vacantes de oxígeno en lugar de níquel intersticial. Por tanto, la reacción anódica durante el electroforming quizás lleve a la creación de vacantes de oxígeno en lugar de níquel intersticial. Se cree que el NiO tiene el defecto de vacante de níquel de forma inherente, por lo que tanto las vacantes de oxígeno como las de níquel coexisten en el electroforming. Las vacantes de oxígeno y de níquel migran hacia el cátodo y el ánodo, respectivamente, bajo un voltaje de electroforming. El NiO no tiene una fuente obvia de vacantes de níquel porque el cátodo bloquea los iones de níquel a menos que los átomos/iones de níquel tengan alta solubilidad en el cátodo. Sin una fuente de vacantes de níquel, la concentración de vacantes cerca del cátodo comienza a decrecer a medida que migran al ánodo. Simultáneamente, las vacantes de oxígeno se acumulan en el cátodo desde el ánodo. Para altas acumulaciones de vacantes de oxígeno en el cátodo, hay gran cantidad de NiO monofásico inestable en el cátodo.

¹⁴Dicho de las superficies interfásicas que realizan adsorción, esto es, acumulación de una sustancia en una determinada superficie interfásica.

La termodinámica no permite la deficiencia de oxígeno en el NiO, por lo que, cerca del cátodo, el NiO puede experimentar una separación física en Ni y NiO. Por las reacciones que implican esta separación física, el níquel metálico crece desde el cátodo hasta el ánodo. Cuando la fase de níquel alcanza el ánodo, el electroforming está completado.

El proceso de crecimiento del filamento de Ni durante el electroforming esta ilustrado en la figura 4(a). Por comparación con un TMO hipoestequiométrico, el proceso de crecimiento de un CF está ilustrado también en la figura 4(b). Estos filamentos pueden ser rotos y formados de nuevo en los procesos de conmutación.

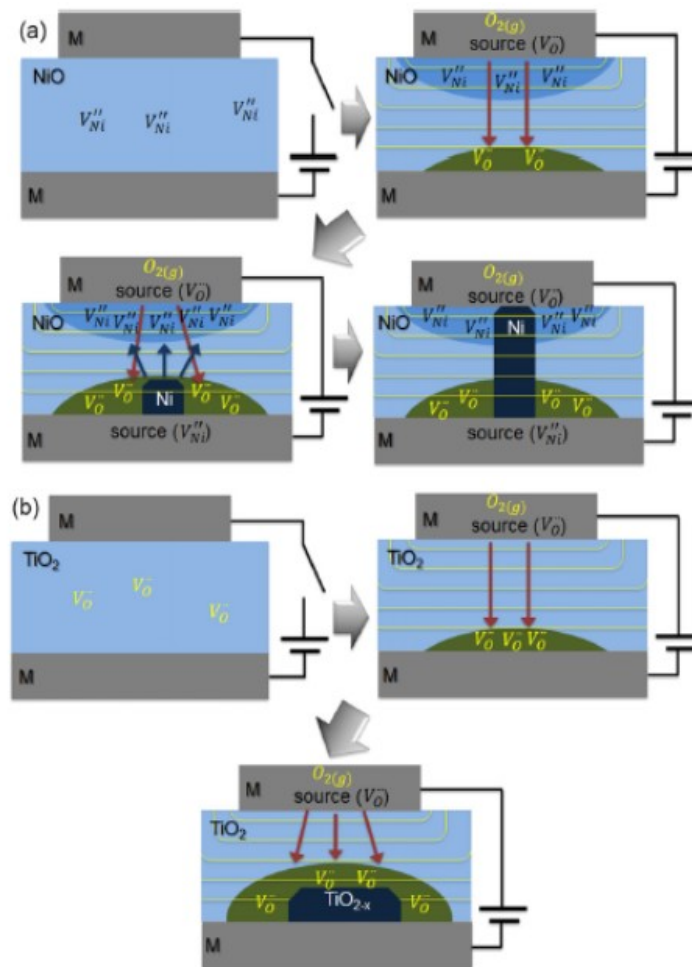


Figura 1.4: Crecimiento esquematizado de un CF en (a) NiO hiperestequiométrico y (b) TiO₂ hipoestequiométrico. Las flechas rojas indican la dirección de migración de las vacantes de oxígeno y la deriva de las vacantes de Ni [1]

De los mecanismos de electroforming de estos TMOs podemos sacar las siguientes conclusiones: (i) la transición hacia un estado de valencia más bajo es el resultado de la reducción electroquímica del estado de valencia más alto (estado original), y (ii) la reacción de reducción ocurre principalmente en el cátodo, y por tanto los CFs crecen desde el cátodo hacia el ánodo.

1.3.3. El cambio de la resistencia durante el electroforming

En el TiO_2 , la condición de neutralidad de carga es producida por los iones de Ti reducidos, esto es, que cumplen la reacción de reducción: $\text{Ti}^{4+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{(4-n)+}$. Esta reacción incrementa la población de electrones libres en la banda de conducción. La fase deficiente de oxígeno que crece desde el cátodo durante el electroforming contiene un gran número de iones $\text{Ti}^{(4-n)+}$, y por tanto, la fase de conducción es mucho más grande que la estequiométrica. Además, la función de la interfase, entre el cátodo y el óxido, de bloquear los electrones se vuelve menos importante con el incremento de las vacantes de oxígeno. Se estima que la migración desde el cátodo virtual de las células de TiO_2 conlleva a un encogimiento de la distancia efectiva del resistor TiO_2 , lo que implica un decrecimiento de la resistencia.

Para el caso del NiO, la fase fronteriza entre el Ni y el NiO hace de cátodo, y también se mueve hacia el ánodo. La distancia efectiva del resistor NiO también decrece a medida que el cátodo virtual se mueve. Se puede concluir que la bajada de la resistencia durante el electroforming se debe a la migración del cátodo virtual hacia el ánodo. Cuando el cátodo virtual alcanza el ánodo una enorme degradación de la resistencia tiene lugar, como se observa en la figura 3. Entonces se ha alcanzado el estado de electroforming.

1.3.4. Transición de fase

Por tanto, se entiende el electroforming en términos de caminos nano-filamentosos conductores que crecen de diferentes fases desde la fase original en su estado inicial. El movimiento del cátodo virtual sigue una formación de dendrita¹⁵. Para la transición de fase de los TMOs, una cierta cantidad de energía térmica es necesaria. El calor generado por efecto Joule durante el electroforming es la principal fuente de esta energía térmica. El electroforming crea cambios morfológicos en la célula. Los cambios implican que la célula se pone muy caliente y la temperatura de la célula es suficiente como para generar el oxígeno gaseoso e incluso fundir el Pt.

1.3.5. Electroforming en conmutación unipolar o bipolar

Para la conmutación unipolar y bipolar, casi el mismo proceso es utilizado. Sin embargo, solo uno de los tipos puede ser encontrado en sistemas conmutativos en los cuales ambos tipos coexisten. Jeong consideró la corriente límite programada como el factor determinante en una célula de Pt/ TiO_2 /Pt. Para corrientes bajas (<0.1 mA) se obtiene conmutación bipolar mientras que para corrientes más altas (>1 mA) se consigue conmutación unipolar. Estas observaciones sugieren que, la elevada

¹⁵Cristal metálico, que se caracteriza por una estructura análoga a la de un árbol con múltiples ramas.

potencia disipada como resultado de una alta corriente límite, activa la conmutación unipolar.

El electroforming en la conmutación resistiva puede ser un proceso de introducción de interfaces asimétricas en una célula, esto es, diferentes TE y BE. Por lo tanto, el electroforming quizás tome una de las dos interfases como una interfase activa, dependiendo de la polaridad del voltaje de electroforming. La interfase quizás sea electroquímicamente activa de forma que las reacciones redox que tienen lugar en la vecindad de la interfase son probablemente responsables de la consiguiente conmutación bipolar.

1.4. Mecanismos y materiales con conmutación resistiva

La conmutación resistiva ha sido observada en varios tipos de materiales, como los dieléctricos, ferroeléctricos, ferromagnéticos y semiconductores, que son básicamente óxidos y calcogenuros¹⁶ superiores. La mayoría de materiales muestran conmutación de tipo filamentosa, aunque algunos no lo hacen.

1.4.1. Conmutación resistiva en óxidos

TMOs binarios

La conmutación resistiva y el fenómeno de resistencia diferencial negativa en TMOs binarios fueron ya advertidos en los años 60. A partir del año 2000 se comenzó una investigación exhaustiva sobre la conmutación resistiva y los materiales que la presentan para posibles aplicaciones en RRAMs. Diversos TMOs, como los óxidos con metales del cuarto, quinto y sexto periodo¹⁷ han mostrado conmutación resistiva no volátil.

Se van a revisar los TMOs de los periodos 4, 5 y 6. El primer elemento de los metales de transición es el Ti. Este elemento ha sido el más investigado. La primera evidencia de conmutación resistiva fue encontrada en 2007 por Jeong [20] en una célula de Pt/TiO₂/Pt y se observó la coexistencia de la conmutación bipolar y unipolar. Recientemente, investigadores de los laboratorios de Hewlett-Packard han encontrado el memristor, el cual desencadenó gran interés en la aplicación de memristores basados en TiO₂ a las RRAMs, así como a los sistemas neuromórficos.

¹⁶compuestos químicos que contienen un anión formado por un elemento anfígeno (Grupo 16) y un elemento metal de carácter electropositivo.

¹⁷Filas de la tabla periódica.

Cuando se observa el diagrama de fase de los compuestos V-O se ve que es prácticamente igual al de los compuestos Ti-O. A pesar de esta similitud, la conmutación resistiva del VO_2 muestra monoestabilidad, también muestra un set que lleva a un LRS a cierto voltaje (V_{set}). Mientras que el voltaje aplicado sea mayor que un cierto valor (V_{reset}) el LRS puede ser retenido. Sin embargo, tan pronto como el voltaje caiga por debajo del V_{reset} , el estado cambia de vuelta a un HRS. Curvas típicas I-V de conmutación umbral¹⁸ se muestran en la figura 5.

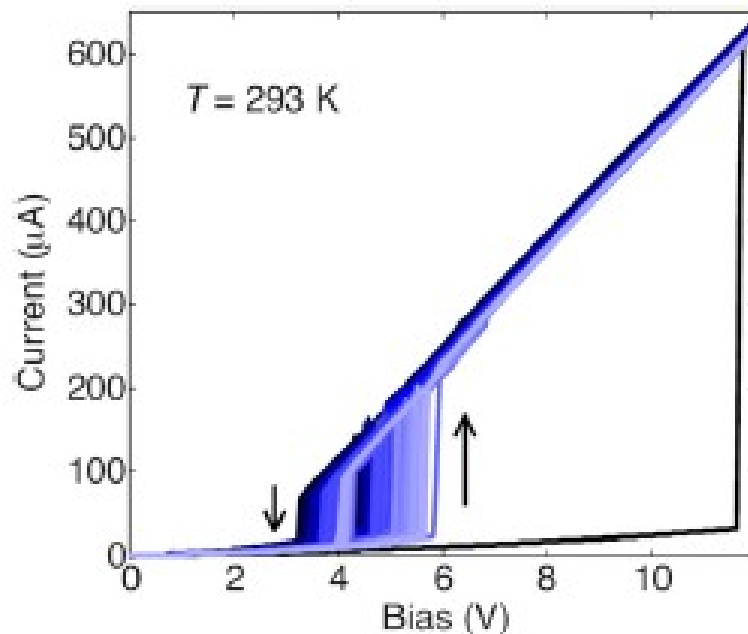


Figura 1.5: Curvas de conmutación umbral de una lámina VO_2 sobre un substrato de Si oxidado. El primer ciclo (línea negra) muestra un voltaje umbral mayor que los siguientes ciclos [18].

El primer ciclo es identificado por mostrar un mayor V_{set} que el V_{set} de los siguientes ciclos. Kim [18] ha definido el primer valor de V_{set} como voltaje de entrenamiento. Este voltaje puede actuar como voltaje de electroforming para la conmutación resistiva biestable.

Se ha demostrado que la conmutación umbral está involucrada en la formación de los CFs en el aislante VO_2 , el cual conecta los dos electrodos. Sin embargo, se supone que los CFs formados desaparecen cuando el voltaje cae por debajo del V_{reset} .

El Cr_2O_3 rara vez ha sido investigado. Chen observó conmutación bipolar entre electrodos de Pt y TiN. En cambio, el Cr_2O_3 no ha mostrado conmutación entre dos electrodos inertes (sin capas interfaciales) de Pt.

MnO_x y FeO_x son conocidos como materiales que presentan conmutación unipolar. Cuando están entre dos electrodos de Pt, muestran conmutación unipolar biestable.

¹⁸Conmutación resistiva volátil.

Shima ha investigado el compuesto hiperestequiométrico CoO. Colocado entre dos electrodos de Pt, la resistencia del estado original y el HRS decrece tras un tiempo en una atmósfera rica en oxígeno una vez aplicado un recocido. Esto implica que la oxidación de CoO incrementa el número de portadores libres (huecos). Cuando una célula Pt/CoO/Pt se deja 60 s en una atmósfera rica en oxígeno tras un recocido, se vuelve tan defectuosa que no muestra conmutación ni electroforming.

Los sistemas NiO con o sin dopantes son conocidos como aislantes Mott¹⁹ y su cambio de resistencia ha sido ampliamente estudiado bajo el marco de las transiciones Mott²⁰. Además, la conmutación unipolar del NiO ha sido extensamente investigada por su aplicación en RRAMs. Como con la mayoría de materiales con conmutación, el electroforming es necesario para activar la conmutación resistiva. Se cree que los CFs están compuestos por una fase de Ni metálica separada de la matriz materna de NiO.

El CuO_x también presenta conmutación resistiva unipolar.

EL NbO₅ ha mostrado conmutación tanto bipolar como unipolar, en función de los electrodos entre los que se encuentre. Conmutación resistiva y el fenómeno de resistencia diferencial negativa han sido encontrados en TaO_x.

Muy recientemente, se ha investigado profundamente la conmutación bipolar intrínseca del WO₃. A nivel industrial este óxido quizás sea la mejor opción como material conmutativo por su compatibilidad con el tungsteno convencional. En este caso, El WO₃ funciona como un medio difusor de cationes en lugar de conmutar. Los compuestos W-O son capaces de acomodar la deficiencia de oxígeno mediante la formación de planos cristalográficos. El WO₃ es conocido por mostrar conmutación bipolar con varias combinaciones de electrodos.

TMOs tipo perovskita compleja

Los TMOs tipo perovskita compleja exhiben varias propiedades, paraelectricidad, ferroelectricidad, una magnetorresistencia colosal y por supuesto, conmutación resistiva. Se han encontrado muchos TMOs paraeléctricos tipo perovskita compleja como SrTiO₃ (STO) y (Ba,Sr)TiO₃ (BST), entre otros, que muestran conmutación resistiva. También en perovskitas ferroeléctricas como el PbTiO₃.

¹⁹Materiales que deberían conducir bajo la teoría de bandas convencional, pero cuando se miden resultan ser aislantes.

²⁰Transición metal-no metal.

Óxidos dieléctricos de alta permitividad con gran gap

Debido a la necesidad de materiales con alta permitividad y baja corriente de fuga en DRAMs, dieléctricos de alta permitividad con grandes gaps han sido intensamente investigados. Ha habido esfuerzos en detallar la naturaleza de la conmutación resistiva en dieléctricos, incluyendo al Al_2O_3 y al Gd_2O_3 . Láminas de Al_2O_3 son empleadas en células conmutativas de varias formas: Al_2O_3 en contacto con (I) electrodos inertes, (II) electrodos de Al y (III) en otros electrodos reactivos al oxígeno.

- (I) Láminas de Al_2O_3 entre electrodos inertes han exhibido conmutación unipolar.
- (II) Cuando los electrodos de Al son usados en células basadas en Al_2O_3 , se observan ambas naturalezas conmutativas, unipolar y bipolar.
- (III) Existen publicaciones exponiendo la conmutación resistiva de láminas de Al_2O_3 en contacto con electrodos de Ti, los cuales son reactivos al oxígeno.

Se han propuesto varios mecanismos para la conmutación resistiva del Al_2O_3 , incluyendo la transición de fase debida al calor de Joule, la captura y liberación de portadores, y la formación y ruptura de CFs.

El Gd_2O_3 es también un material que presenta conmutación resistiva. Cao consiguió medidas exitosas de conmutación unipolar en células Pt/ Gd_2O_3 /Pt. En células ITO/ Gd_2O_3 /ITO²¹ presentan conmutación unipolar y bipolar. En términos de estabilidad la bipolar es preferible. Sin embargo, la proporción de cambio de estado entre el HRS al LRS y viceversa de la conmutación bipolar es mucho mas baja que la de la conmutación unipolar.

1.4.2. Calcogenuros

Esta sección tratará los calcogenuros elevados, esto es, calcogenuros pero excluyendo a los óxidos.

Sulfuros, seleniuros y telururos son conocidos por mostrar conmutación resistiva. Algunos sulfuros amorfos y cristalinos exhiben conmutación bipolar, conocida como efecto de memoria polarizada. También se ha reportado conmutación resistiva en telururos amorfos y cristalinos.

Jeong encontró conmutación unipolar en seleniuros amorfos. Se observó conducción filamentosa en el LRS, lo que implica que los CFs están involucrados en esta conmutación unipolar.

²¹Indium tin oxide (óxido de estaño e indio).

1.4.3. Materiales basados en carbono y otros materiales

Recientemente se ha reportado conmutación en láminas de óxido de grafeno. Estos sistemas tienen (I) electrodos difusivos como el Cu o (II) electrodos reactivos al oxígeno como el Al.

- (I) En este caso, la mayoría de láminas aislantes permiten a los iones de Cu dispersarse en ellas pueden mostrar conmutación resistiva bipolar atribuida a la formación y ruptura de los CFs. Por tanto, en este sistema, la lámina de oxido de grafeno sirve como medio de difusión de cationes y como espaciador separando ambos electrodos, así que la conmutación resistiva no puede ser considerada como intrínseca de la lámina de óxido de grafeno.
- (II) La conmutación resistiva en este caso está principalmente atribuida a una capa interfacial de Al_2O_3 entre el óxido de grafeno y el electrodo de Al.

La conmutación resistiva bipolar podría ser observada en una célula basada en carbono con uno de los dos electrodos de Al. Debida al mismo motivo que se ha citado anteriormente, la capa interfacial de Al_2O_3 .

Muchos materiales orgánicos han mostrado naturaleza de conmutación resistiva y son candidatos potenciales para las RRAMs.

1.4.4. Mecanismos de conmutación resistiva

Se han visto numerosos materiales que presentan conmutación resistiva. Además segundas fases, las cuales son interfaciales, formadas de manera no intencionada son más responsables de la conmutación resistiva por ellas mismas que el material aislante considerado como tal. Sin embargo, hay aún demasiados materiales en los que descubrir el mecanismo de conmutación. Afortunadamente existe el general y sistemáticamente independiente consenso de que los CFs tienen un papel clave en la conmutación resistiva. Hay excepciones como los sistemas conmutativos que varían su resistencia en función del tamaño de la almohadilla. En los sistemas no filamentosos la transición entre los estados de HRS y LRS es más gradual con respecto a los casos filamentosos, además no necesitan del proceso de electroforming.

Vale la pena mencionar que la conducción filamentososa no necesariamente lleva a una resistencia que no escala, porque el escalado de la resistencia es un problema de la uniformidad distribucional de los CFs.

La interfase entre el electrodo y la lámina conmutadora es quizás de gran importancia para la conducción en estados biestables y en la conmutación entre estados. La

resistencia interfacial de muchos sistemas conmutativos parece controlar la resistencia total y su cambio probablemente conduzca a la conmutación resistiva. Por esto, es necesario discutir algunas teorías básicas sobre la capa interfásica.

La interfase entre el electrodo y el material conmutativo

Muchos óxidos conmutativos incluyendo TMOs complejos y binarios son electrolitos sólidos (SE²²) en los cuales no solo los portadores electrónicos, sino que también los iones móviles o defectos iónicos contribuyen al transporte de corriente.

Es conocido que el comportamiento I-V de una célula metal/SE/metal depende fuertemente de los electrodos. La barrera de Schottky formada en la interfase metal/SE juega un papel importante en el transporte electrónico, principalmente inyección mediante SBH (Schottky barrier height²³). Se supone que la SBH es proporcional a la función de trabajo del metal. Sin embargo, en realidad quizás una haya capa interfacial entre el metal y el SE, la cual es equivalente a un condensador delgado plano-paralelo.

Yang [19] identificó el papel de la capa interfacial en la inyección de corriente a través de la interfase metal/SE en el TiO₂ en contacto con varios electrodos metálicos. La SBH en la interfase se ve fuertemente afectada por la energía libre de formación del óxido, en lugar de la función de trabajo. Esto indica que el Te actúa como un agente reductor, provocando la reducción del TiO₂. La reducción del TiO₂ puede generar vacantes de oxígeno en la vecindad de la superficie del TiO₂ mientras se mantiene la estructura cristalina. Por otro lado, la reducción puede llevar a la transición de fase del TiO₂ a su óxido más bajo. Ambos métodos resultan en una bajada de la resistencia interfacial de forma que la resistencia total decrece.

Se necesitan emplear las capas de Helmholtz y de difusión doble en la descripción de la interfase metal/SE. La transferencia electrónica entre el metal y el SE causa una carga espacial que conlleva a una capa interfacial dipolar y esto es equivalente a un condensador, representado en la figura 6. Debido a la gran concentración electrónica en el metal la longitud de penetración del campo eléctrico en la zona del metal es muy corta. En el lado del SE, el campo eléctrico es apantallado tanto por los portadores de carga como por los defectos iónicos a través de la capa de doble difusión. Los iones del plano Helmholtz son responsables del primer apantallamiento y del segundo son responsables los portadores electrónicos y los iones/defectos de la capa de doble difusión.

²²Solid electrolytes.

²³Barrera de potencial formada en la unión metal-semiconductor.

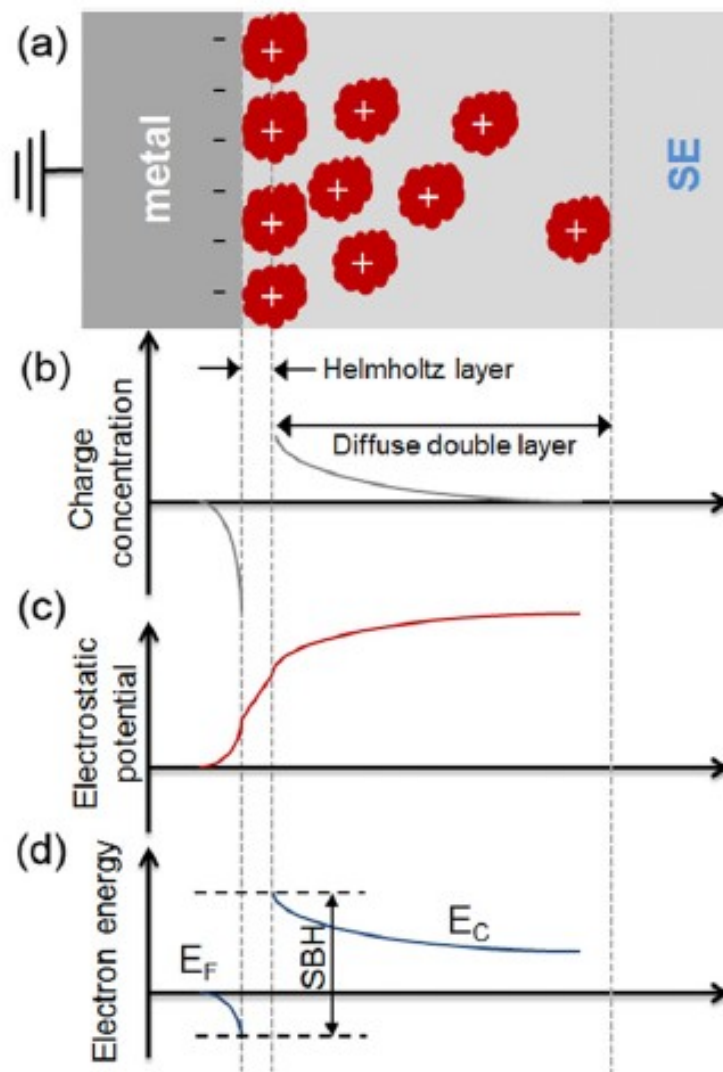


Figura 1.6: (a) Esquema de la interfase metal/SE donde el metal está positivamente cargado. La correspondiente concentración de carga (b), el potencial electrostático (c) y los perfiles de energía electrónica a través de la unión (d) están ilustrados. [1]

Una gran concentración de iones/defectos en la vecindad de la interfase metal/SE probablemente lleve a una mayor caída de voltaje a través de la capa Helmholtz y por tanto la SBH, que ven los electrones inyectados desde el metal, decrece.

Mecanismos de conducción en estados biestables

El circuito equivalente de una célula de conmutación que incorpora un CF está ilustrado en la figura 7. Este circuito equivalente está muy simplificado para un mejor entendimiento. La corriente electrónica que fluye a lo largo de la unión M1/I/M2 puede ser dividida en corriente de inyección, volúmica y de eyección. Los tres resistores

en serie, R_{IM1} , R_{IB} y R_{IM2} , son respectivamente equivalentes a las tres corrientes. Es claro ver, que dependiendo de la polaridad del voltaje aplicado y del tipo los portadores mayoritarios, R_{IM1} y R_{IM2} pueden intercambiar los roles. Sin embargo. A diferencia de la unión M1/I/M2 los tres resistores, R_{CFM1} , R_{CFB} y R_{CFM2} de la unión M/CF/M, en la figura 7, son quizás independientes unas de otras.

Cuando la resistencia del CF ($R_{CFM1} + R_{CFB} + R_{CFM2}$) es es mucho más baja que la del resto del volumen, solo se mide la corriente que fluye a través del CF de forma externa. A pesar de la alta conductividad del CF comparada con la de la matriz original, si la sección eficaz del CF es suficientemente pequeña como para hacer la resistencia igual o incluso mayor que el de la matriz original, la corriente que circula por el CF no será destacada. Münstermann identificó la coexistencia de la conducción filamentosa con la no filamentosa, incluso descubrió que esta última puede ser incluso mayor o comparable a la filamentosa, por lo que también puede ser medible.

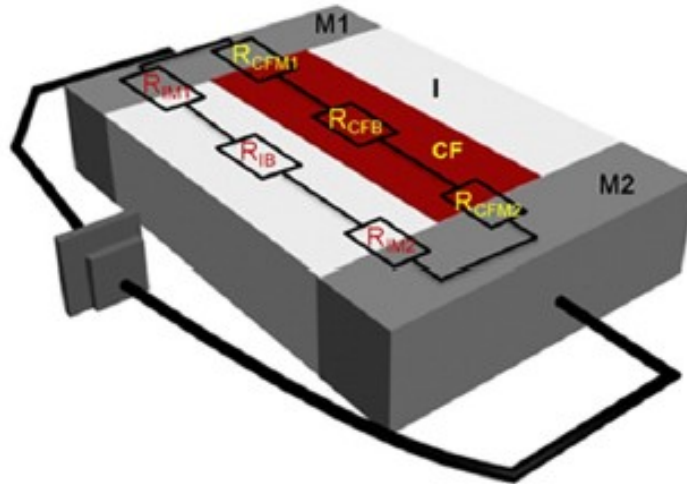


Figura 1.7: Esquema de un CF incrustado en una base aislante entre dos electrodos (M1 y M2) [9].

Hay evidencia indirecta señalando que los resistores son responsables de la conmutación resistivas en muchas células.

Mecanismos de conmutación unipolar

Muchos modelos han sido introducidos desde los años 60. Aunque estos modelos son universales en lugar de específicos para cada material. Hickmott [14], y Simmons y Verdeber [15] han intentado explicar los efectos de la resistencia diferencial negativa en forma de N, esto es, el reset, en términos de la interacción entre los portadores electrónicos y las impurezas inmóviles que llevan a estados estables o a una banda de

energía en el gap. Estos mecanismos son para conmutación unipolar. Ellos consideraron que la conmutación resistiva era producida por el cambio en la configuración electrónica del gap sin ningún cambio microestructural. Hickmott puntualizó que una disminución en la conductancia en el reset es el resultado de una bajada del número de centros de impureza cargados.

La conmutación pasiva no volátil puramente electrónica apenas satisface los largos tiempos de retención y los cortos tiempos de conmutación. Además es necesario tener en cuenta en que mecanismos de conmutación puramente electrónicos, la conmutación y la retención son procesos inversos. Por lo tanto, una conmutación rápida y una buena capacidad de retención son inconsistentes.

Generalmente, un voltaje o una corriente aplicada a una célula conmutadora lleva una polarización eléctrica o a introducir carga. Al remover la señal aplicada, se produce una descarga inmediata. La constante de tiempo de carga es comparable a la de descarga. La constante de tiempo de carga es comparable a la de descarga, por tanto, tiempos cortos de conmutación, en general, implican tiempos cortos de retención, lo cual no es consistente con las características de la conmutación resistiva.

La conducción y conmutación filamentososa fue sugerida por Dearnaley [13]. En este modelo el reset se produce por la ruptura de los CFs por el calor de Joule, mientras que el mecanismo asumido para el set es la reconstrucción de esos filamentos rotos. Actualmente, el mecanismo basado en este proceso se llama tipo fusión-contrafusión. Este mecanismo es comúnmente usado para describir la conmutación resistiva unipolar un numerosos sistemas.

Waser [7] se ha referido a la conmutación unipolar en TMOs como a un cambio de memoria termoquímico (TCM²⁴). Este efecto esta atribuido al cambio del estado de valencia de los iones de los metales de transición inducido por la temperatura. En este modelo, las transiciones a fases óxidas más bajas son espontáneas en un ancho rango de temperaturas en el estado estándar.

El reset en conmutación unipolar es aun un misterio. Ha habido muchos intentos de describir las características I-V de este cambio por medio del mecanismo fusión-antifusión. En esas publicaciones, el reset se creía atribuido a la desaparición de los CFs por efecto Joule.

Al asumir que los CFs son cilíndricos, el punto más caliente se encontrará en el centro del los filamentos debido al calor liberado por los electrodos que conecta el CF. Por tanto, es probable que sea responsable de la conmutación si el proceso es impulsado por la temperatura. Pero esto no cuadra con las publicaciones que han identificado experimentalmente que la interfase entre el electrodo y el aislante es una región determinante para la conmutación.

Jeong [21] consideró otro proceso térmico como responsable del reset, basado en una

²⁴Termochemical memory.

transición de fase orden-desorden impulsada por el efecto Joule. Se considero el reset como una transición de un estado ordenado a uno desordenado.

Mecanismos de conmutación bipolar

Aunque la conmutación bipolar fue ya observada en los años 60, estaba lejos de comprenderse en esa época. En 1970, Hovel [22] intento usar un mecanismo puramente electrónico basado en la captura y liberación de electrones. En 2000, Beck consideró el cambio de estado de valencia de los dopantes, en aislantes dopados, como un mecanismo de conmutación bipolar.

Waser y Aono habían entendido la conmutación bipolar en TMOs binarios y paraeléctricos tipo perovskita en términos de migración de iones/defectos de oxígeno y clasificaron este tipo de conmutación como de la clase migración de anión. Más tarde, Waser sugirió una más avanzada y general terminología "memoria de cambio de valencia" (VCM²⁵) que puede ser aplicada a las clases migración de anión y de catión. La idea es que la migración de las vacantes de oxígeno en un TMO, la cual está guiada por el gradiente de potencial electroquímico de las vacantes de oxígeno, conlleva a la reducción de los iones de los metales de transición.

El set en una célula VCM surge de la reducción de los iones de los metales de transición, lo que resulta en un aumento de la población electrónica en la banda de conducción y por tanto la conductividad crece. El reset puede ser conseguido como resultado de un cambio de polaridad en el voltaje aplicado. El cambio de polaridad conlleva a una reoxidación de los iones de los metales de transición, lo que vacía la banda de conducción y consecuentemente disminuye la conducción.

EL efecto VCM quizá esté unido al cambio de SBH. Cuanto mayor es la concentración de iones de metales de transición reducidos o de vacantes de oxígeno en la capa de doble difusión, menor es la SBH de la interfase. Por tanto, la conmutación bipolar de tipo VCM se explica también en términos del cambio de SBH con respecto a la polaridad del voltaje aplicado.

Un mecanismo electrónico de conmutación bipolar ha sido recientemente revisado. Se consideró que la distribución asimétrica de las trampas de electrones en TiO₂ causan curvas asimétricas I-V en la conmutación bipolar. La conducción limitada por espacios cargados (SCLC²⁶) fue considerada como mecanismo dominante de conducción en los estados bi-estables. En este modelo, se cree que la captura y liberación de electrones ocurre durante el set y el reset respectivamente, y por tanto, la SCLC, fuertemente afectada por la distribución de las trampas vacías y llenas, exhibe cambio de resistencia con respecto a la polaridad del voltaje aplicado.

²⁵Valence-change memory.

²⁶Space-charged-limited conduction.

Otro tipo de conmutación resistiva, la ferroeléctrica, en una unión metal/ferroeléctrico/metal (MFM) se piensa que es el resultado de un cambio en la banda de conducción del ferroeléctrico por la inversión de la polarización del ferroeléctrico.

Otro tipo de conmutación resistiva ferroeléctrica difiere del mencionado arriba en el modo de transportar la corriente a través del ferroeléctrico, este modo es el efecto túnel cuántico. EL cambio en la banda de conducción de ferroeléctrico con respecto a la dirección de polarización resulta en un cambio en el elemento de la matriz del túnel y por tanto, en la conmutación resistiva. Sin embargo la conmutación resistiva en ferroeléctricos no siempre está causada por un cambio ferroeléctrico. La conmutación resistiva en sistemas ferroeléctrico-resistivos quizás se pueda atribuir a una propiedad genérica de los TMOs: la inclusión de defectos intrínsecos.

1.5. Aplicaciones de las memorias no volátiles

Dados los beneficios de bajo consumo y alta velocidad, las RRAMs son un potencial candidato para la siguiente generación de NVMs. Las principales preocupaciones para su aplicación tecnológica son la escalabilidad, estabilidad y velocidad de conmutación. Si estas preocupaciones son eliminadas, las RRAMs quizás se conviertan en las memorias que puedan reemplazar a las DRAMs, las FLASH e incluso los discos duros, en un futuro cercano.

En lo referido al principio de funcionamiento de las NVMs, se las puede clasificar como memorias termodinámicas o cinéticas. Las memorias termodinámicas tienen los dos valores binarios '0' y '1', definidos por estados energéticamente estables y diferenciables. FRAMs y MRAMs pertenecen a esta categoría. En las FRAMs estos estados son +P y -P, mientras que en las MRAMs, los estados spin up y spin down corresponden a los valores binarios.

Las memorias cinéticas tienen dos estados diferentes: uno en la configuración de energía mínima ('0') y otro en la configuración meta-estable de alta energía ('1'). La estabilidad de esos dos estados es cuestión de la altura de la barrera de energía en la transición de '1' a '0'. Si la barrera es suficientemente alta, el estado '1' es capaz de ser mantenido por un tiempo suficientemente largo. Las memorias FLASH, las PRAMs y las RRAMs son consideradas cinéticas.

En las PRAMs, la fase amorfa, menos estable, corresponde al '1' mientras que la cristalina corresponde al '0'. Para las RRAMs se conjetura que la bi-estabilidad esta definida por mecanismos cinéticos, por la configuración de los CFs integrados.

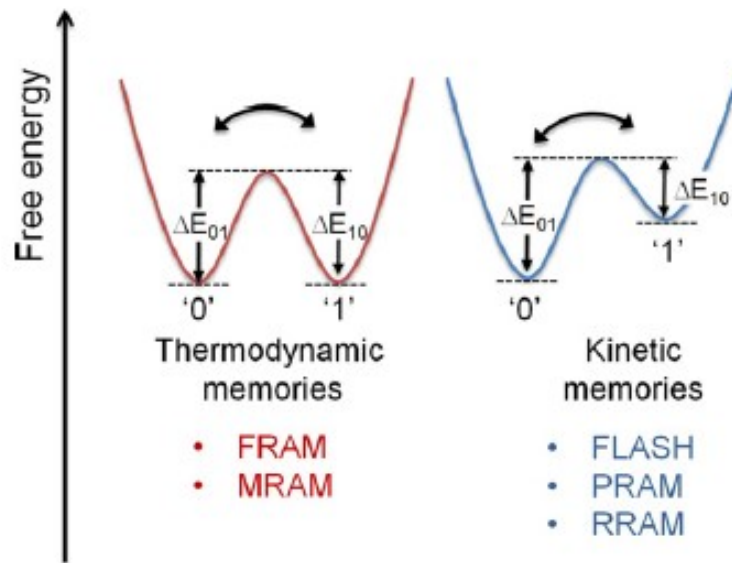


Figura 1.8: Definición de NVM termodinámica y cinética y ejemplos de cada tipo. EL diagrama de energía frente a la configuración ilustra la estabilidad energética de cada estado [1].

1.5.1. Escalabilidad de las RRAMs

Para que las RRAMs puedan ser implementadas en un futuro, es importante que las células alcancen niveles nanométricos. La configuración y geometría de los CFs en la matriz del aislante son los factores críticos en la escalabilidad de las RRAMs. Por el momento, el desarrollo de las RRAMs está aun en una fase temprana, por lo que las RRAMs están lejos de ser comercializadas.

1.5.2. Estabilidad de las RRAMs

El tiempo de vida de los CFs formados en una matriz aislante podría ser un parámetro clave para determinar la estabilidad de las células conmutadoras en las RRAMs. Tanto el LRS como el HRS de las células conmutadoras se cree que no son energéticamente estables, conllevando a serios problemas de retención o durabilidad. Además, la creación de gas y el efecto Joule producido durante el electroforming y la conmutación resistiva son grandes obstáculos para alcanzar RRAMs altamente estables.

Estos problemas quizás puedan ser resueltos eligiendo materiales adecuados.

1.5.3. Velocidad de conmutación de las RRAMs

Las RRAMs como memorias universales deberían ser capaces de alcanzar a las DRAMs en términos de velocidad de conmutación. Se han encontrado buenos resultados en cuanto a velocidad de conmutación de las células basadas en TiO_2 .

Este capítulo está basado principalmente en el artículo [1].

Capítulo 2

Tratamientos experimentales

2.1. Introducción

Actualmente, se consideran las RRAMs como candidatas adecuadas para las memorias del futuro. Las RRAMs modifican la resistividad de estructuras metal/aislante/metal (MIM) o metal/aislante/semiconductor (MIS), en este caso, el estudio está centrado en las estructuras tipo MIM.

Como se ha mencionado, la conmutación resistiva depende del aislante principalmente, a pesar de que los electrodos también tienen un importante papel. Los aislantes más adecuados para el estudio de la conmutación resistiva son los TMOs, los cuales presentan conmutación resistiva al formarse mediante la técnica de deposición de capas atómica (ALD¹). Los óxidos de esta clase más utilizados en el estudio de la conmutación resistiva por su mejor comportamiento son TiO_2 y HfO_2 .

En las siguientes secciones se presentan estudios sobre muestras basadas en estos dos óxidos para observar las técnicas y tratamientos llevados a cabo, así como también, los resultados de esos experimentos para comprender su finalidad.

2.2. Conmutación resistiva en estructuras MIM basadas en Ta_2O_5 - TiO_2

Las muestras bajo investigación del aislante fueron obtenidas mediante ALD a 350°C , utilizando TiCl_4 y TaCl_5 como precursores metálicos para el TiO_2 y el Ta_2O_5 respectivamente, y ozono (O_3), como precursor para el oxígeno.

¹Atomic layer deposition.

2.2. CONMUTACIÓN RESISTIVA EN ESTRUCTURAS MIM BASADAS EN Ta_2O_5 - TiO_2

Se llevaron a cabo medidas eléctricas sobre las estructuras MIM colocando la muestra en una caja hermética a la luz y eléctricamente blindada. Las curvas I-V fueron medidas usando analizador de parámetros semiconductores HP-4155B. Las curvas C-V y G-V fueron tomadas por el analizador de semiconductores Keithley 4200SCS. Después del estudio de muestras originales, los filamentos en los dispositivos MIM fueron electroformados por un barrido de voltaje en corriente continua (DC) de 0 a 0.7 V con una corriente límite de 10 mA. Entonces, los sucesivos ciclos I-V mostrando las transiciones de el LRS al HRS fueron realizados con una corriente de 100 mA [23].

Las medidas de corriente fueron llevadas a cabo variando el voltaje aplicado de dos formas: barridos de DC y pulsos. Es obligatorio realizar mediciones utilizando pulsos polarizados, ya que las RRAMs operan mediante pulsos. La figura 2.1 muestra el electroforming y los primeros ciclos de conmutación medidos de una muestra MIM de Pt/Ta_2O_5 - TiO_2 - Ta_2O_5/RuO_x a temperatura ambiente.

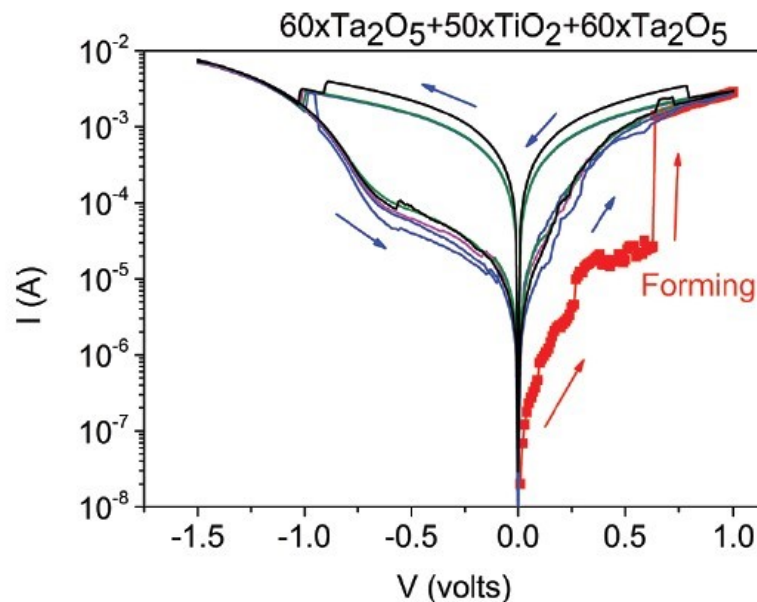


Figura 2.1: Electroforming y primeros ciclos de conmutación bipolar de una muestra MIM de Pt/Ta_2O_5 - TiO_2 - Ta_2O_5/RuO_x a temperatura ambiente [23].

El voltaje aplicado fue progresivamente variando como indican las flechas. Después del primer ciclo de forming a 0.7 V, se aplicaron rampas de voltaje mostrando los dos estados resistivos diferentes. Los voltajes positivos producen la transición del HRS al LRS (set). En el barrido de regreso, el LRS se mantiene. Utilizando la polaridad negativa, cuando el voltaje alcanza valores de alrededor de -1 V, el dispositivo conmuta hacia el HRS (reset). Por tanto esta muestra exhibe conmutación bipolar a bajos valores de voltaje. Los parámetros de la conmutación resistiva no dependen del tamaño del área del electrodo por lo que se puede afirmar que el mecanismo de conmutación está basado en los CFs. La hipótesis más probable es la generación de

vacantes de oxígeno bajo el campo eléctrico aplicado durante el electroforming. Las vacantes tienden a agruparse y generalmente lo hacen en forma de filamento bajo el campo eléctrico.

En general, las curvas de set y reset son asimétricas como se puede observar en la figura 2.1. Esto probablemente se debe a que la muestra es asimétrica, es decir el TE y el BE son diferentes.

Los pulsos de voltaje polarizado comprenden pulsos positivos y negativos, los cuales llevan a las muestras a los estados de baja y alta resistencia, respectivamente. Para ilustrar esta técnica, se ha incluido un ejemplo de un condensador MIM de Pt/Ta₂O₅-TiO₂-Ta₂O₅/RuO_x en la figura 2.2. Usando voltajes escalonados en lugar de en rampa nos permite registrar los transitorios de corriente para diferentes estados. En este caso se puede observar como los transitorios de corriente aparecen cuando se cambia a voltajes negativos, esto es, el proceso de reset.

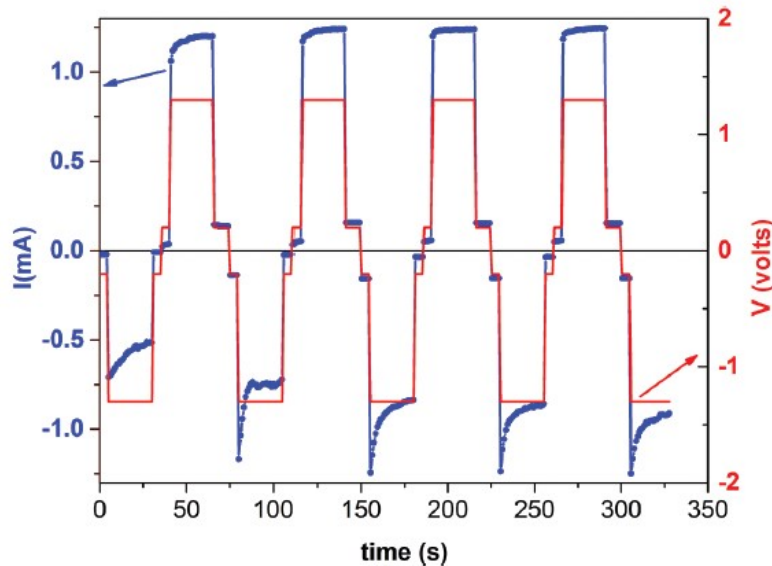


Figura 2.2: Respuesta de la conmutación bipolar a voltajes escalonados en una muestra MIM de Pt/Ta₂O₅-TiO₂-Ta₂O₅/RuO_x [23].

La conmutación resistiva también afecta a los parámetros de una pequeña señal de corriente alterna AC, medidos a bajas y medias frecuencias. En efecto, la capacidad y la conductancia también muestran comportamiento histerético durante el ciclo completo de conmutación, como se observa en la figura 2.3. Ambas magnitudes presentan una gran variación cuando la muestra va del LRS al HRS y viceversa, incluso a voltaje 0. Este hecho indica que el estado de la memoria puede ser leído a 0 V detectando la admitancia a 0 V, sin ningún consumo de potencia.

Para estudiar la influencia del voltaje de set en la forma de los ciclos de conmutación, se llevó a cabo el siguiente experimento. Después del paso inicial del electroforming, se realizaron algunos ciclos bajo las mismas condiciones de corriente límite para estabilizar el proceso. Una vez obtenidas las curvas de conmutación, se registraron

2.2. CONMUTACIÓN RESISTIVA EN ESTRUCTURAS MIM BASADAS EN Ta_2O_5 - TiO_2 41

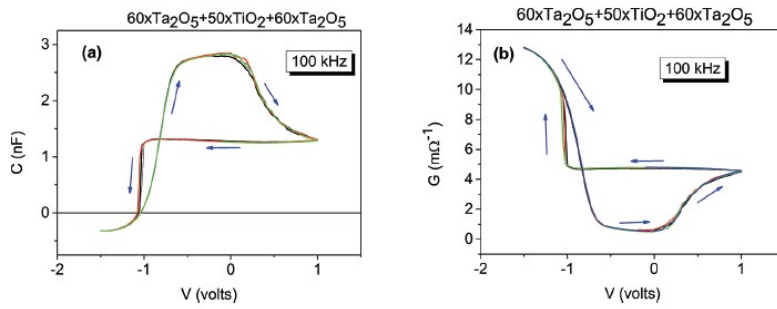


Figura 2.3: Histéresis de la capacidad (a), y la conductancia (b), durante un ciclo de conmutación completo de una muestra MIM de Pt/Ta_2O_5 - TiO_2 - Ta_2O_5/RuO_x a temperatura ambiente [23].

algunos ciclos variando los valores del voltaje de set, independientemente del valor de la corriente límite. Incrementando el voltaje de set, se obtuvieron curvas más amplias. Se puede ver que la corriente crece gradualmente en el set, mientras que decrece abruptamente en el reset. Al observar las figuras 2.4a y 2.4b se puede ver que los ciclos son más amplios en la muestra de TiO_2 - Ta_2O_5 - TiO_2 que en la de Ta_2O_5 - TiO_2 - Ta_2O_5 , indicando una diferencia más marcada entre los estados de baja y alta resistencia cuando la capa interna es Ta_2O_5 . Haciendo mucho más fina la capa de Ta_2O_5 con respecto las capas circundantes de TiO_2 (figuras 2.4c y 2.4d), los ciclos de conmutación se vuelven mas amplios, pero en la muestra (75-1-75²), los ciclos no son lo suficientemente estables. Por el contrario, la muestra (75-3-75) mantiene condiciones adecuadas en las repeticiones desde los primeros ciclos y por tanto ambos estados resistivos son claramente distinguibles.

²Nombre de la muestra basado en los ciclos de deposición de capas de material en la técnica de formación ALD.

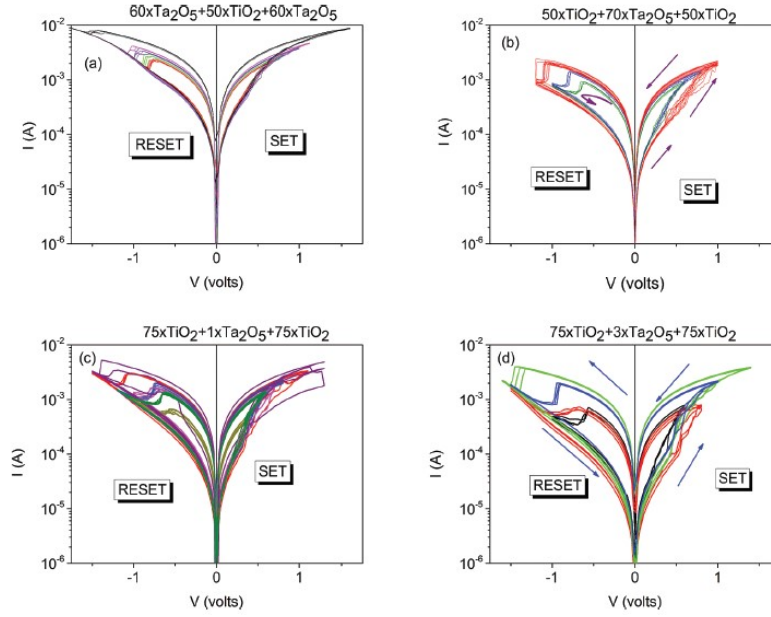


Figura 2.4: Ciclos de conmutación bipolar de muestras MIM de Pt/ Ta_2O_5 - TiO_2 - Ta_2O_5 / RuO_x y Pt/ TiO_2 - Ta_2O_5 - TiO_2 / RuO_x a temperatura ambiente, obtenidos variando el voltaje de set [23].

2.3. Estudio de la admitancia en estructuras MIM basadas en HfO_2

Los dispositivos bajo investigación son RRAMs basadas en $\text{TiN}/\text{Ti}/20 \text{ nm-HfO}_2/\text{W}$. Las láminas de HfO_2 fueron formadas mediante la técnica ALD a $225 \text{ }^\circ\text{C}$ usando TDMAH^3 y H_2O como precursores oxidantes.

Se llevaron a cabo medidas eléctricas sobre las estructuras MIM colocando la muestra en una caja hermética a la luz y eléctricamente blindada. La corriente DC y la admitancia se midieron usando el analizador de semiconductores Keithley 4200SCS. Un modelo correspondiente de admitancia fue seleccionado para representar la caracterización porque directamente entrega los valores de conductancia (G) y susceptancia (B) en los que se centra este estudio.

2.3.1. Primer estudio: Ciclos de histéresis de admitancia

El primer paso es realizar el electroforming para activar las propiedades de conmutación del dispositivo, para ello se utilizó un voltaje de 4 V y una corriente límite de 0.1 mA . Después, se realizaron ciclos con buen resultado, incrementando progresivamente el voltaje de set.

³Tetrakis(dimethylamino)hafnium(IV).

sivamente la corriente límite, hasta un valor máximo de 50 mA que no se alcanzó, para controlar el tamaño como el número de los CFs, lo cual se ha representado en la figura 2.5.

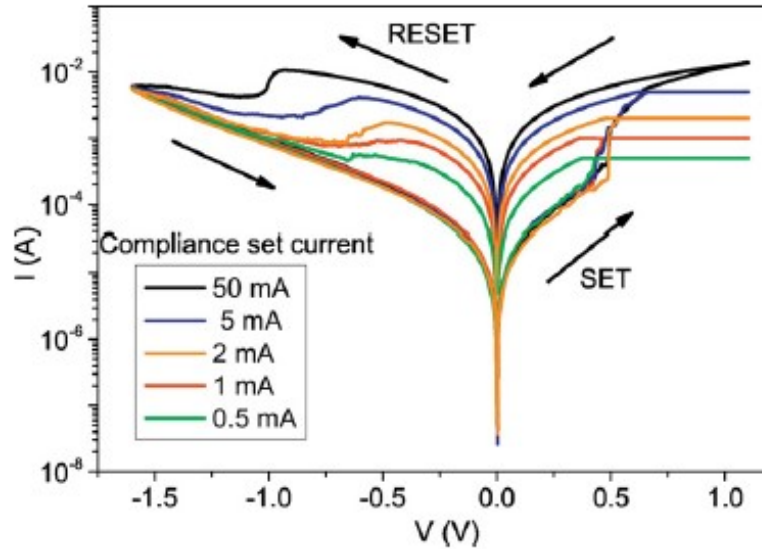


Figura 2.5: Ciclos de conmutación resistiva en los que se muestran los procesos de set y reset, y la influencia de la corriente límite [24].

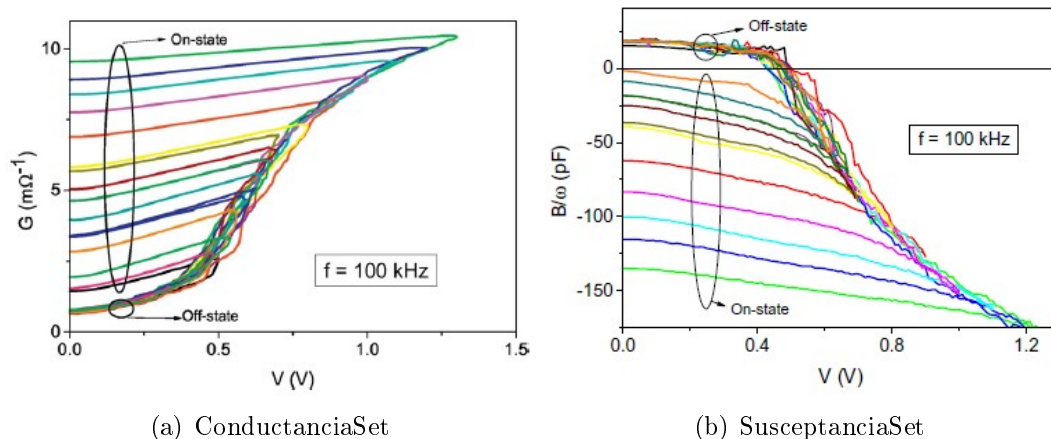
Similar a como ocurre con la característica I-V, la parte real (conductancia, G) y la imaginaria (susceptancia, B) de la admitancia, exhiben comportamiento histerético. Se realizaron medidas con pequeña señal, a temperatura ambiente y a diferentes frecuencias en un rango de 20-500 KHz y con una corriente límite de 50 mA. El voltaje aplicado en la región de set consiste en dos rampas lineales: $0 \text{ V} \rightarrow V_{peak} \rightarrow 0 \text{ V}$, donde V_{peak} es positivo y va de 0 V a 1.3 V, lo que lleva a un set completo. Las figuras 2.6 muestran las curvas de G y B/ω^4 a una frecuencia de 100 KHz obtenidas de esta forma [24].

En estas figuras se muestra como los valores experimentales varían continuamente debido al incremento del grosor de los CFs.

Similarmente, en la región de reset, V_{peak} es un voltaje negativo que va desde 0 V a -1.6 V, permitiendo un reset completo, como se observa en la figura 2.7

La señal B/ω en el estado ON (LRS) depende de la frecuencia y es negativa, por el contrario la señal G no depende de la frecuencia, como se aprecia en la figura 2.8.

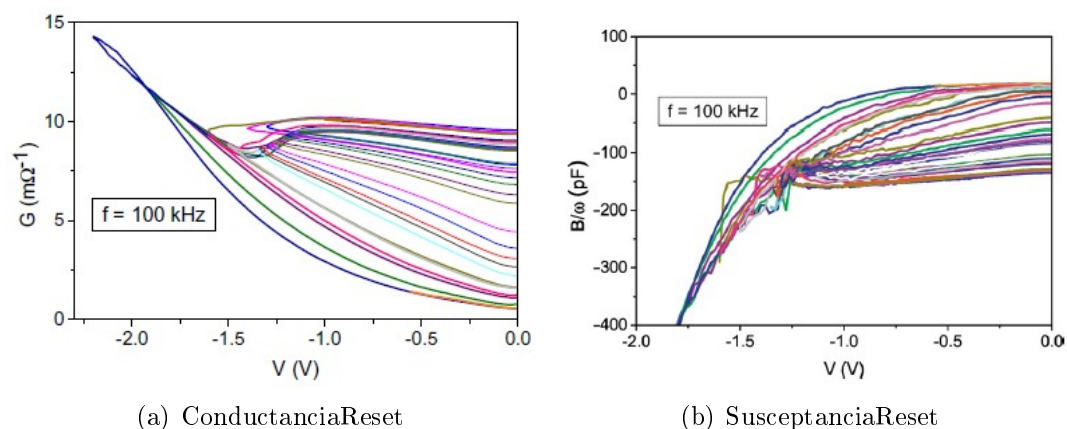
⁴Frecuencia angular.



(a) ConductanciaSet

(b) SusceptanciaSet

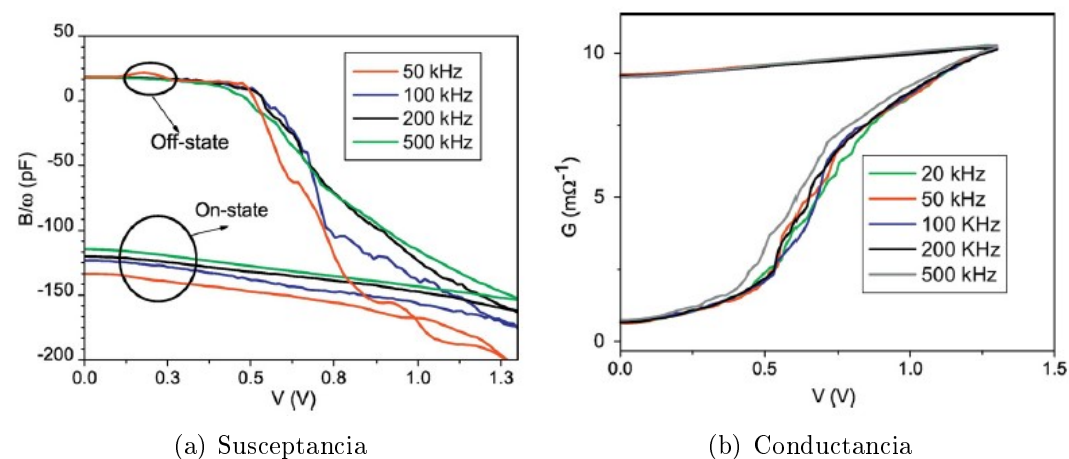
Figura 2.6: (a): Curvas de conductancia-voltaje en la región de set, obtenidos mediante un barrido de voltaje en DC. (b): Curvas de B/ω vs voltaje en la región de set, obtenidos mediante un barrido de voltaje en DC [24].



(a) ConductanciaReset

(b) SusceptanciaReset

Figura 2.7: (a): Curvas de conductancia-voltaje en la región de reset, obtenidos mediante un barrido de voltaje en DC. (b): Curvas de B/ω vs voltaje en la región de reset, obtenidos mediante un barrido de voltaje en DC [24].



(a) Susceptancia

(b) Conductancia

Figura 2.8: (a): Curvas de B/ω frente a V a diferentes frecuencias para voltajes positivos. (b): Curvas de G frente a V a diferentes frecuencias para voltajes positivos [24].

2.3. ESTUDIO DE LA ADMITANCIA EN ESTRUCTURAS MIM BASADAS EN HFO₂45

Por lo tanto, en el estado de ON los filamentos pueden ser interpretados como una inductancia (L) en serie con una resistencia (R_{ON}). A su vez ambos elementos están en serie con un condensador que forma la estructura MIM (C). Por tanto, la admitancia total de la estructura se puede expresar como:

$$Y = \frac{1}{R_{ON} + j\omega L} \quad (2.1)$$

y las partes real e imaginaria de Y son:

$$Real(Y) = G = \frac{1}{R_{ON}} \frac{1}{1 + \frac{\omega^2 L^2}{(R_{ON})^2}} \quad (2.2)$$

$$Im(Y) = B = \omega \left(C - \frac{\frac{L}{(R_{ON})^2}}{1 + \frac{\omega^2 L^2}{(R_{ON})^2}} \right) \quad (2.3)$$

En la figura 2.9 se muestra el circuito de parámetros equivalente de la muestra MIM.

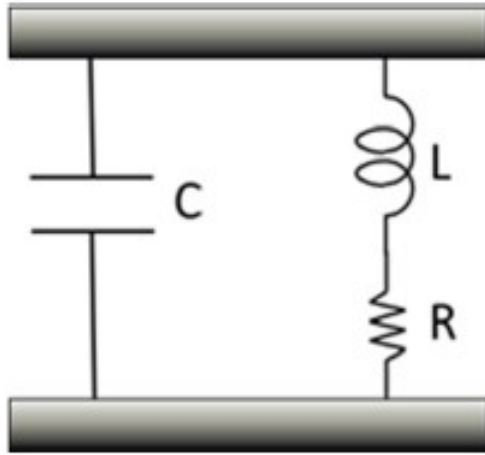


Figura 2.9: Circuito equivalente de tres parámetros de una estructura MIM [24].

2.3.2. Segundo estudio: Observación experimental de susceptancia negativa

Los CFs se formaron utilizando un voltaje de 4 V y una corriente límite de 0.1 mA, para evitar la ruptura dieléctrica, durante el proceso de electroforming. El LRS (estado ON) fue alcanzado aplicando un voltaje de +1.2 V, y el HRS (estado OFF) se consiguió al aplicar un voltaje de -1.6 V. Para estudiar en profundidad la evolución de los CFs con el voltaje, se ha registrado los parámetros de baja señal de la muestra

por medio de una secuencia programada de pulsos, en la cual cada pulso dura 1 ms [25]. La señal de admitancia fue medida a 0 V (para no modificar los CFs). El instrumento de adquisición de datos provee los valores de la admitancia siguiendo la siguiente expresión:

$$Y = G + jB \quad (2.4)$$

Siendo G la conductancia y B la susceptancia. En la figura 2.10 se muestra, para tres valores de frecuencia, la conductancia G (a), y la susceptancia entre la frecuencia angular B/ω (b), en función del voltaje. Esta figura se denomina histerón⁵.

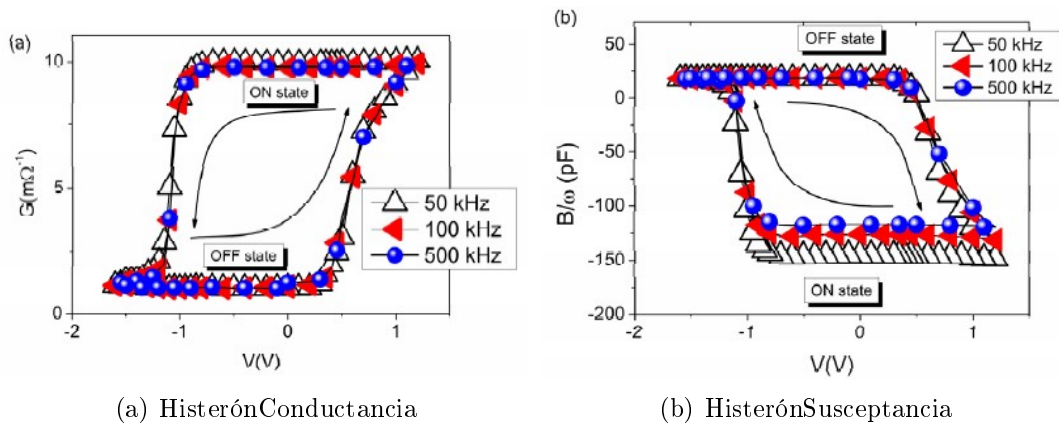


Figura 2.10: (a): Histerón de G a 0 V. (b): Histerón B/ω a 0 V. Realizados para 3 frecuencias diferentes [25].

En el estado de OFF, entre -1.6 V y +0.5 V, tanto G como $B\omega$ se mantienen constantes. La conductancia presenta valores bajos, como corresponde al HRS, mientras que $B\omega$ es positivo, lo que indica un comportamiento dominante como condensador. Por otro lado, en el estado ON ambas magnitudes permanecen constantes entre +1.2 V y -1 V. La G tiene un valor elevado, lo que corresponde al LRS, mientras que $B\omega$ es negativo, lo que indica un comportamiento dominante inductivo. La transición del estado de OFF al ON no es abrupta, sino gradual entre +0.4 V y +1.2 V, intervalo en el cual los CFs no están completamente formados. La destrucción de estos filamentos, es decir, el paso del estado ON al OFF, se produce gradualmente, especialmente en el caso de la conductancia, entre los -0.9 V y -1.6 V. El modelo circuital que representa esto es la figura 2.9, presentada y explicada previamente.

A partir de los resultados experimentales de la figura 2.10 y de las ecuaciones 2.2 y 2.3, se obtuvo la variación de R y de L con el barrido de voltaje programado, como se observa en los histerones de la figura 2.11.

⁵Término acuñado por uno de los investigadores del fenómeno de la conmutación resistiva, por su similitud con los ciclos de histéresis.

2.3. ESTUDIO DE LA ADMITANCIA EN ESTRUCTURAS MIM BASADAS EN HfO_2

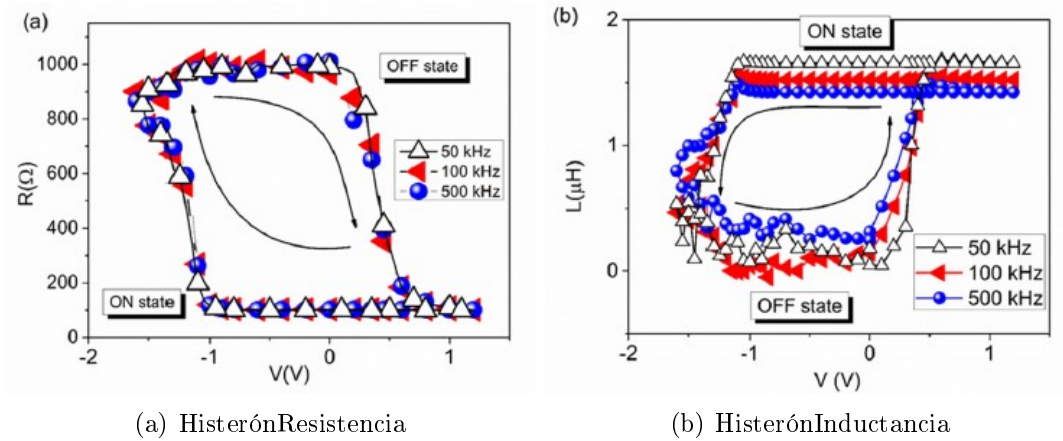


Figura 2.11: (a): Histerón de R con el voltaje programado (b): Histerón de L con el voltaje programado. Realizados para 3 frecuencias diferentes [25].

La evolución desde el estado de OFF al de ON comienza desde un valor ligeramente por encima de 0 V, cuando R empieza a decrecer y L a crecer. Cuando R y L alcanzan la saturación alrededor de +0.5 V, lo que indica que los CFs están completamente formados. Mientras que la transición del ON al OFF, L permanece constante y por tanto los CFs permanecen inalterados hasta que el voltaje llega a alrededor de -1 V, momento en el que los CFs comienzan a destruirse.

Capítulo 3

Fase experimental

A continuación se muestra con detalle el estudio de la conmutación resistiva de diversas muestras realizado en los laboratorios de caracterización de semiconductores de la ETSIT, en concreto en el laboratorio 1L012 y el laboratorio 1L011. Las técnicas han sido automatizadas mediante los softwares Agilent VEE y LabVIEW.

3.1. Descripción del equipo de laboratorio

En este capítulo se describe el equipamiento con el que se ha hecho la caracterización eléctrica de cada una de las muestras medidas. Se dará una breve descripción su finalidad y de sus características, ya que, los equipos son solamente un medio para llegar al objetivo de caracterizar las estructuras bajo estudio.

3.1.1. Sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS

El sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS se utilizó para medir y analizar las características de los dispositivos semiconductores. Es un equipo complejo con muchas funcionalidades.

El equipo Keithley, figura 3.1, es un sistema automatizado que permite hacer medidas I-V, C-V y G-V para la caracterización de dispositivos semiconductores. Permite tanto la medida con un barrido en voltaje o corriente como medidas pulsadas. El sistema está sustentado sobre una arquitectura PC y puede ser manejado desde las diferentes aplicaciones que tiene, las cuales están instaladas en un sistema operativo Microsoft Windows. Las diferentes medidas se hacen mediante las llamadas unidades

fuentes de unidades de medida (SMUs¹), cuyas capacidades pueden ser ampliadas por medio de componentes externos.



Figura 3.1: Analizador de semiconductores Keithley 4200-SCS.

Las unidades que utiliza para la medida de los dispositivos son:

1. Source-Measure Unit (SMU): el módulo fundamental del equipo, son unidades de tipo aplicación-medida cuyas operaciones fundamentales de medida son: al aplicar una fuente de tensión se mide corriente/voltaje y al aplicar una corriente se mide voltaje/corriente.
2. Unidad CVU: Se trata de una tarjeta de medición de impedancia de varias frecuencias (10 kHz a 10 MHz) que se instala en el propio Keithley 4200-SCS. La unidad CVU mide la impedancia introduciendo una tensión alterna a través del dispositivo que se vaya a medir y después mide la corriente alterna resultante y la diferencia de fase. La capacidad y la conductancia son parámetros derivados de la impedancia y fase medidas.
3. El último elemento del equipo Keithley 4200-SCS es el paquete 4200- PIV-A que viene incluido en el equipo. Incluye 2 unidades, la unidad de pulsos 4200-PG2 y con ella la unidad de osciloscopio 4200-SCP2. Las unidades de pulsos y de osciloscopio trabajan en paralelo con el fin de obtener la característica I-V del dispositivo medido.

¹Source-measure units.

3.1.2. Mesa de puntas Casade Microtech junto con microscopio Leica

En la figura 3.2 se puede observar la mesa de puntas utilizada para caracterizar las muestras. Mediante el microscopio se ajustan las puntas metálicas a la superficie de los electrodos, se requiere de gran precisión para no dañar el electrodo al rayándolo y estropear así medida.

La mesa consta de cuatro puntas colocadas sobre una superficie desplazable para facilitar el ajuste de las agujas al electrodo, las puntas también llevan su propio sistema de ajuste de alta precisión. El microscopio equipado posee la capacidad de hacer capturas de las superficie de las muestras, observándose así su diseño y textura superficial.



Figura 3.2: Mesa de puntas Cascade Microtech equipada con un microscopio Leica.

3.2. Descripción de las muestras

Las muestras con las que se trabajaron tienen todas una primera capa metálica dotada de electrodos con la siguiente forma y distribución mostradas en la figura 3.3.

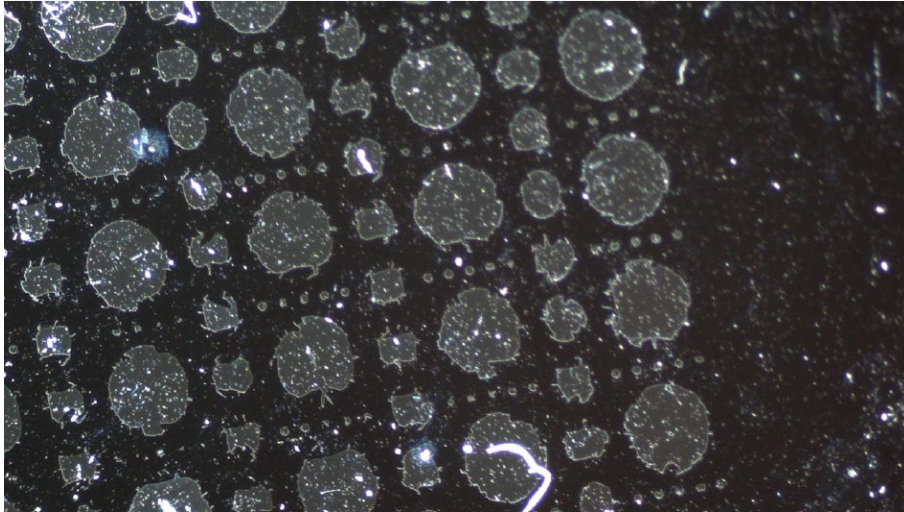


Figura 3.3: Imagen superficial a escala micrométrica de una de las muestra estudiadas en el laboratorio.

Los electrodos son las figuras geométricas de contorno circular sobre las cuales se colocan las agujas de la mesa de puntas, una de las agujas se coloca sobre uno de los electrodos y la otra a una toma a tierra, para cerrar el circuito y no destruir la muestra.

Como se observa figura 3.3, los electrodos presentan tres áreas de contacto diferentes, pero principalmente se ha trabajado con electrodos grandes y medianos, ya que debido al tamaño de las agujas es complicado situarlas sobre un electrodo pequeño con gran precisión, además de que, cualquier mínima vibración de la mesa de puntas puede hacer que la aguja se desplace mínimamente, pero lo suficiente como para perder contacto con la superficie de los electrodos pequeños.

Se caracterizaron dos lotes de muestras basadas en diferentes compuestos. Del primer lote de muestras, basadas en compuestos de $Zr-O-Co$, se analizaron por completo tres; con respecto del segundo lote, las muestras están basadas en compuestos de $Et-O-Fe$, este lote consta de cinco muestras de las cuales cuatro mostraron algún tipo de resultado. Todas las muestras caracterizadas en el estudio presentan conmutación resistiva bipolar.

3.3. Resultados obtenidos

Mencionar que, en muchas de las medidas no se obtiene ningún resultado válido, por lo que hay que tener paciencia e ir repitiendo las medidas, así como cambiando de electrodo una vez queda claro que en el electrodo seleccionado no se obtiene ningún tipo de comportamiento conmutativo.

A continuación se muestran las curvas obtenidas, las tensiones aplicadas para cada caso se pueden observar en las gráficas, pero se ha de aclarar en el proceso de caracterización se coloca siempre un límite de intensidad de corriente que suele rondar los microamperios para los procesos de forming y los miliamperios para el resto de la caracterización, aunque el valor de la corriente límite se va modificando en función de comportamiento de la muestra que se esté examinando en ese momento. El fin de esta corriente límite es evitar romper o inhabilitar el electrodo de trabajo.

Mencionar que solo se van a mostrar, por motivos de síntesis, los resultados obtenidos con el electrodo que mejor comportamiento de conmutación mostró.

3.3.1. Lote Zr-O-Co

Muestra C1090

La primera muestra caracterizada fue la C1090. En un electrodo mediano se obtuvo un buen comportamiento de forming:

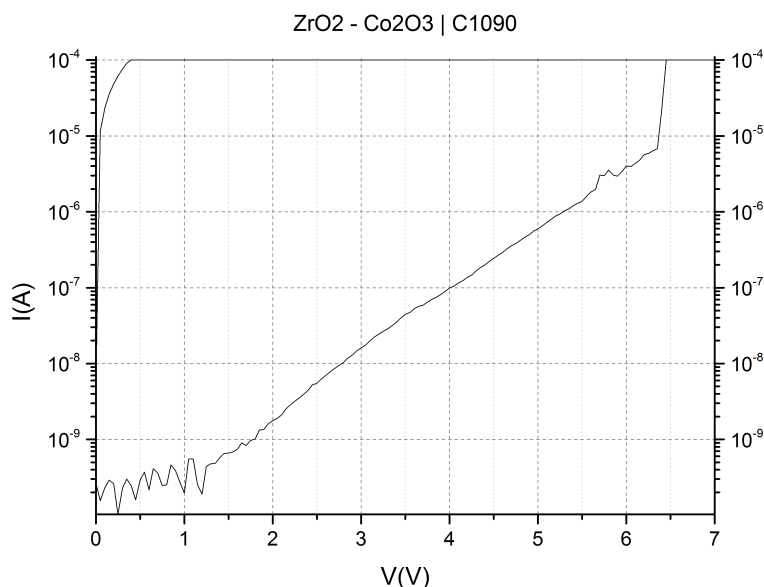


Figura 3.4: Forming en un electrodo mediano de la muestra C1090.

Como vemos en la figura 3.4, la corriente límite estaba situada a 100 mA, se ve claramente que se alcanza este valor para 6.5 V y la curva vuelve por el valor límite de la intensidad hasta bajar casi a 0 V, esta característica de intensidad máxima y constante hasta prácticamente cero a la vuelta de la curva es lo que caracteriza los procesos de forming.

Una vez obtenido el forming, se procedió a estudiar la característica I-V de la muestra por medio del electrodo seleccionado.

En la figura 3.5 se muestran varios ciclos estables de set y reset:

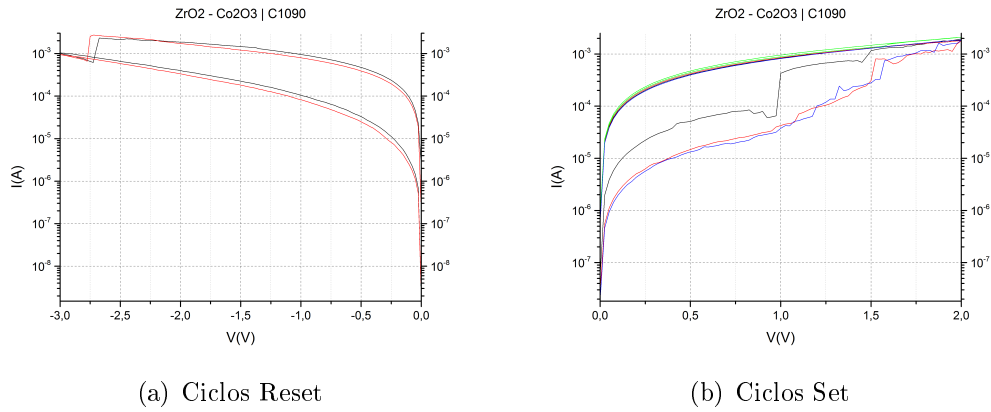


Figura 3.5: (a): Visualización de 2 ciclos de reset entre 0 y -3 V. Se entiende que son reset por la bajada pronunciada y localizada de intensidad que se produce en la ida de la curva. (b): Representación de varios set entre 0 y 2 V. Se aprecia que son set por la subida de intensidad brusca que muestran las curvas en la ida.

La caracterización I-V de la muestra se finalizó con un histerón de corriente y tensión. Para realizar el histerón se fijó el valor máximo de tensión alcanzado previamente en los ciclos de set y reset, respectivamente. Se observa claramente la diferencia entre el set y el reset, así como la transición de un estado a otro y los valores a los que ocurre el cambio de estado. En la figura 3.6 se muestra el resultado obtenido:

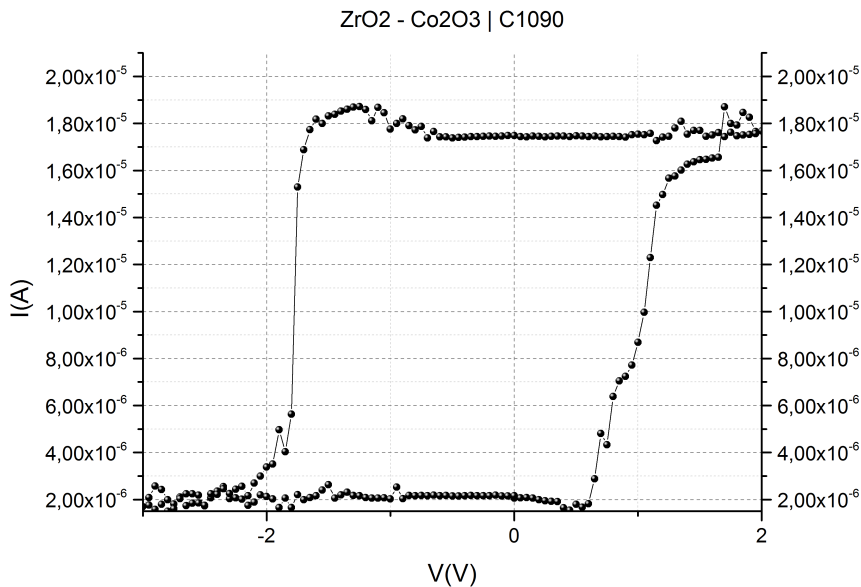


Figura 3.6: Histerón I-V en un electrodo mediano de la muestra C1090.

A continuación se estudiaron las características de capacidad (C) y de conductancia (G) de la muestra a través de mismo el electrodo.

En la figura 3.7 se muestran 20 ciclos estables de set y reset de B/ω :

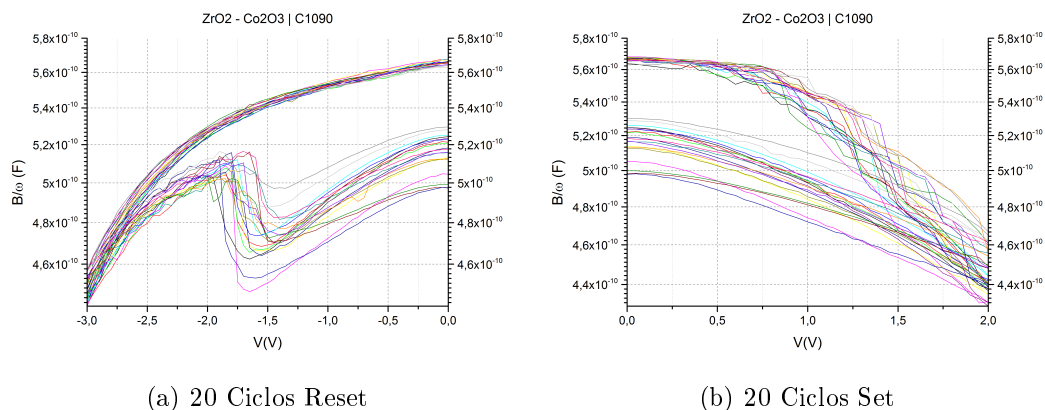


Figura 3.7: (a): Representación de 20 ciclos estables de reset entre 0 y -3 V. (b): Visualización de 20 ciclos estables de set en capacidad entre 0 y 2 V.

Mientras que la figura 3.8 muestra 20 ciclos estables de set y reset de G :

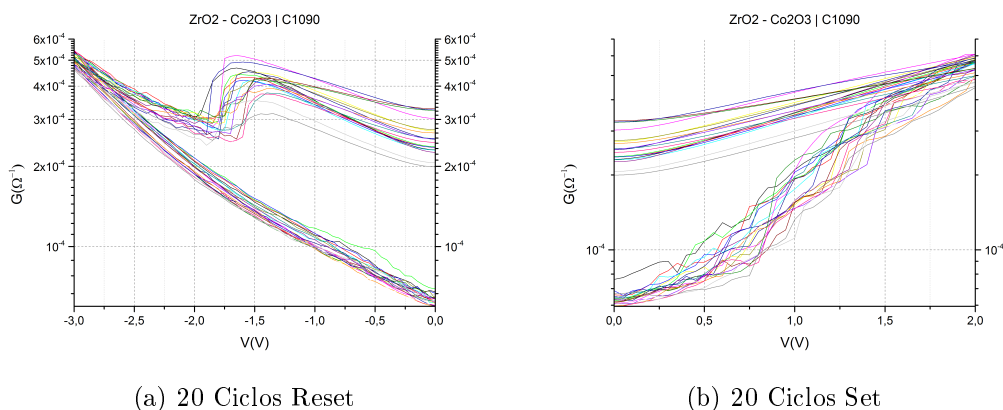


Figura 3.8: (a): Representación de 20 ciclos estables de reset entre 0 y -3 V. (b): Visualización de 20 ciclos estables de set en capacidad entre 0 y 2 V.

En las dos figuras mostradas previamente se observa claramente cómo se producen tanto el set como el reset, como sucede, análogamente, en la caracterización I-V. Los intervalos de tensión aplicados son los mismos, permitiendo conocer de antemano la configuración representada por cada ciclo (set o reset).

Para finalizar con la caracterización completa de la muestra, se realizaron los histérones mostrados en la figura 3.9:

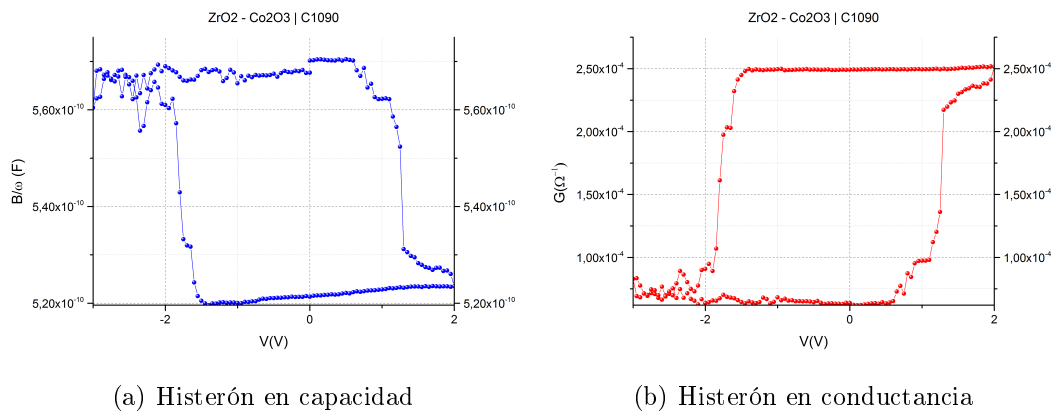


Figura 3.9: Representación de los histerones de C y G.

En ambos histerones se observa con claridad el cambio de estado, en analogía con la caracterización I-V, como era de esperar.

Muestra C1093

La segunda muestra caracterizada fue la C1093. En un electrodo mediano se obtuvo el comportamiento de conmutación buscado. El forming encontrado se muestra en la figura 3.10:

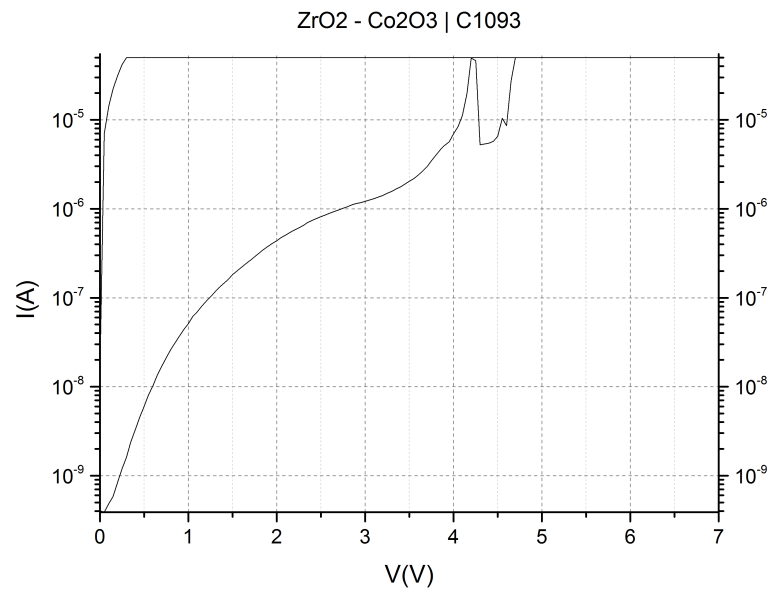


Figura 3.10: Forming en un electrodo mediano de la muestra C1093.

Esta ocasión, la corriente límite se fijó a 50 mA, se visualiza que se alcanza este

valor antes de llegar a los 5 V y la curva vuelve por el valor límite de la intensidad hasta comenzar a bajar casi a 0 V.

El siguiente paso es la caracterización I-V. En la figura 3.11 se muestran 20 ciclos estables de set y reset:

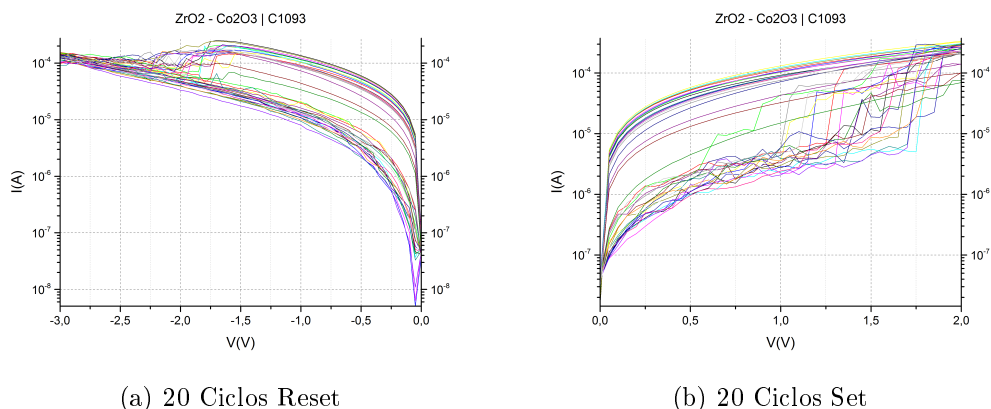


Figura 3.11: (a): Visualización de 20 ciclos de reset entre 0 y -3 V. Se entiende que son reset por la bajada pronunciada y localizada de intensidad que se produce en la ida de la curva. (b): Representación de 20 ciclos de set entre 0 y 2 V. Se aprecia que son set por la subida de intensidad brusca que muestran las curvas en la ida.

La caracterización I-V de la muestra se finalizó con un histerón I-V en el que se observa claramente la diferencia entre el set y el reset, así como la transición entre estados y los valores en los que se produce la misma. En la figura 3.12 se muestra el resultado obtenido:

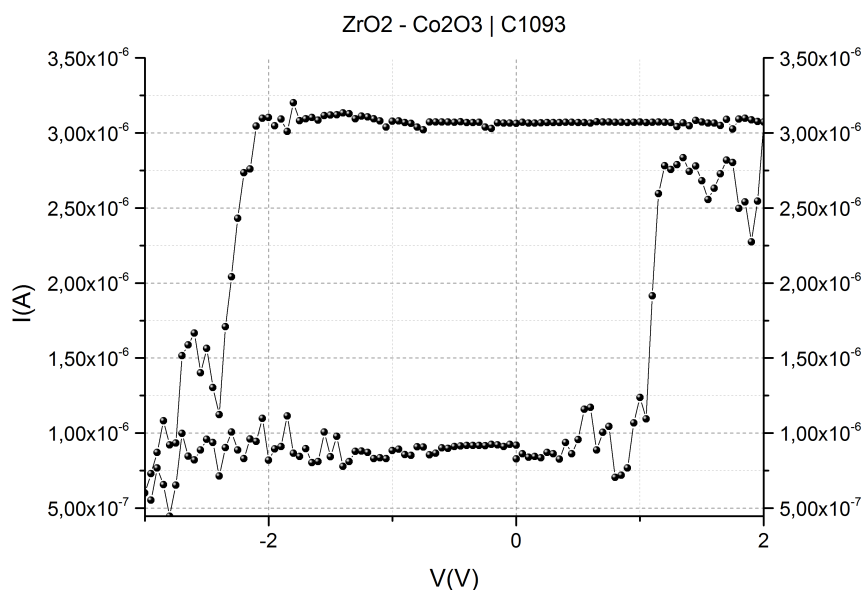


Figura 3.12: Histerón I-V de la muestra C1093, tomado a través de un electrodo mediano.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos del estudio de las características de capacidad (C) y de conductancia (G) de la muestra a través de mismo el electrodo.

En la figura 3.13 se muestran 20 ciclos estables de set y reset de B/ω :

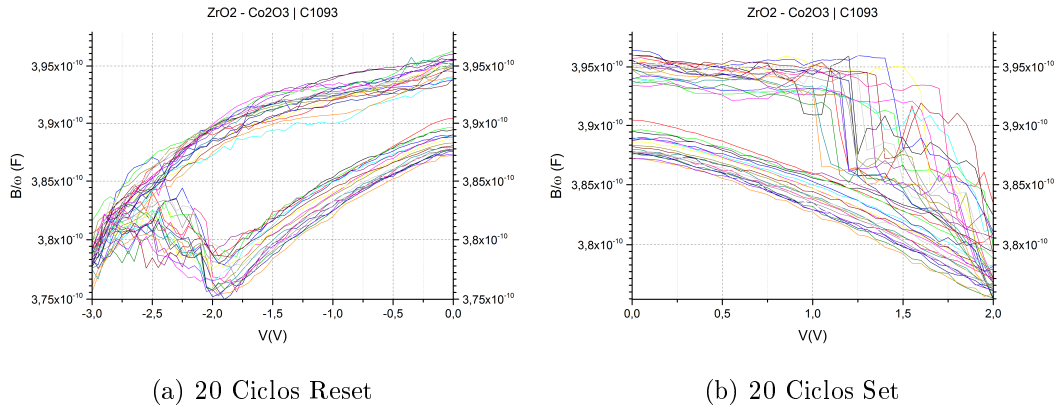


Figura 3.13: (a): Representación de 20 ciclos estables de reset entre 0 y -3 V. (b): Visualización de 20 ciclos estables de set en capacidad entre 0 y 2 V.

A su vez, en la figura 3.14 se muestran 20 ciclos estables de set y reset de G :

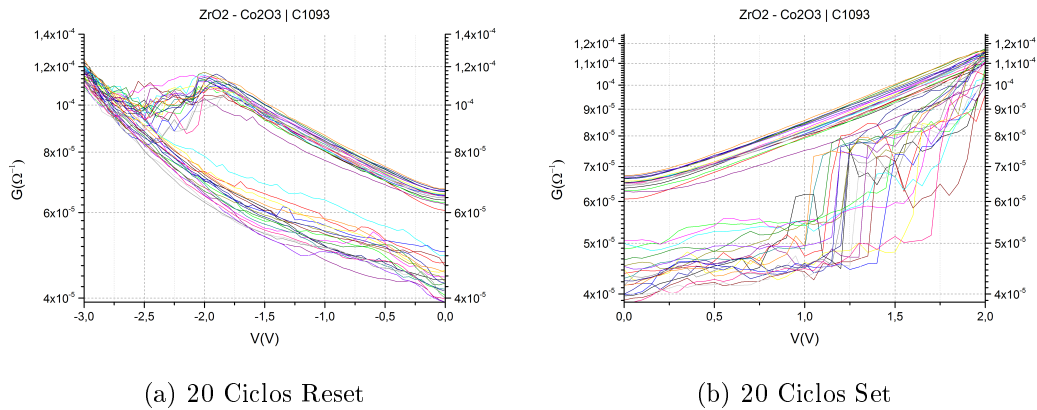


Figura 3.14: (a): Representación de 20 ciclos estables de reset entre 0 y -3 V. (b): Visualización de 20 ciclos estables de set en capacidad entre 0 y 2 V.

Se puede ver claramente tanto el set como el reset de ambas características, también que los valores de tensión utilizados son los mismos que en la caracterización I-V para facilitar el estudio.

Para acabar con el estudio de la muestra, se llevaron a cabo los histerones mostrados en la figura 3.15:

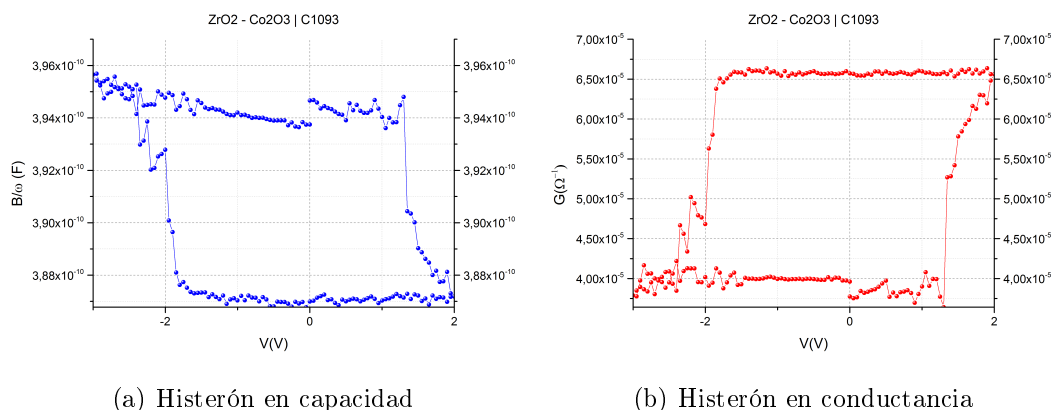


Figura 3.15: Representación de los histerones de C y G.

En ambos histerones se puede ver con claridad el cambio de estado y los valores en los que ocurre la transición; finalidad del histerón.

Mencionar que todos los ciclos de esta muestra presentaban ruido, señal de que la calidad de la muestra y de sus características, por ende, no son ideales.

Muestra C1095

La tercera y última muestra caracterizada de este lote fue la C1095. En un electrodo grande se el forming mostrado en la figura 3.16:

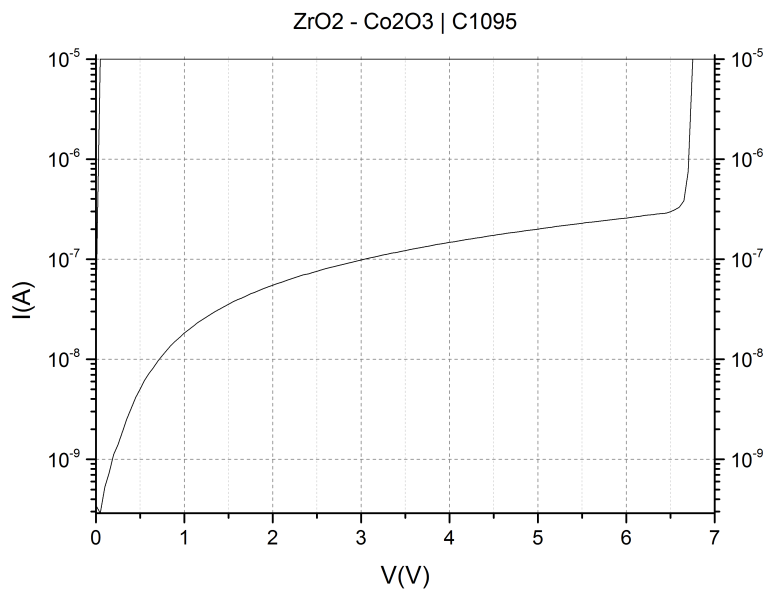


Figura 3.16: Forming en un electrodo grande de la muestra C1095.

Esta ocasión, la corriente límite se fijó a 100 mA, se visualiza que se alcanza este valor antes de llegar a los 7 V y la curva vuelve por el valor límite de la intensidad hasta comenzar a bajar casi a 0 V. Estos valores indican que la muestra no va a tener transiciones estables entre el LRS y el HRS ya que la corriente límite es demasiado baja.

Al buscar la caracterización I-V de la muestra el mejor set y reset posibles se encontraron en un electrodo mediano. En la figura 3.17 se pueden ver estas dos curvas:

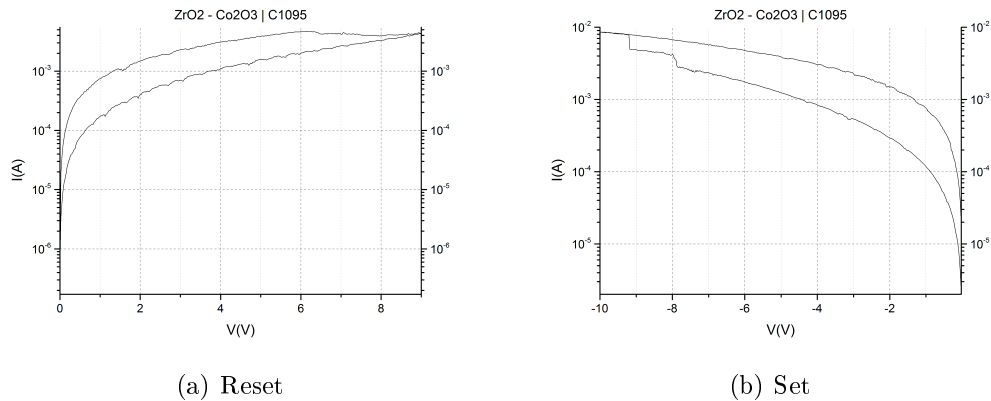


Figura 3.17: (a): Visualización de un reset entre 0 y -10 V. (b): Representación de un set entre 0 y 9 V.

Para acabar con la caracterización I-V de la muestra se realizó, desde un electrodo grande, un histerón I-V, el cual está representado en la figura 3.18:

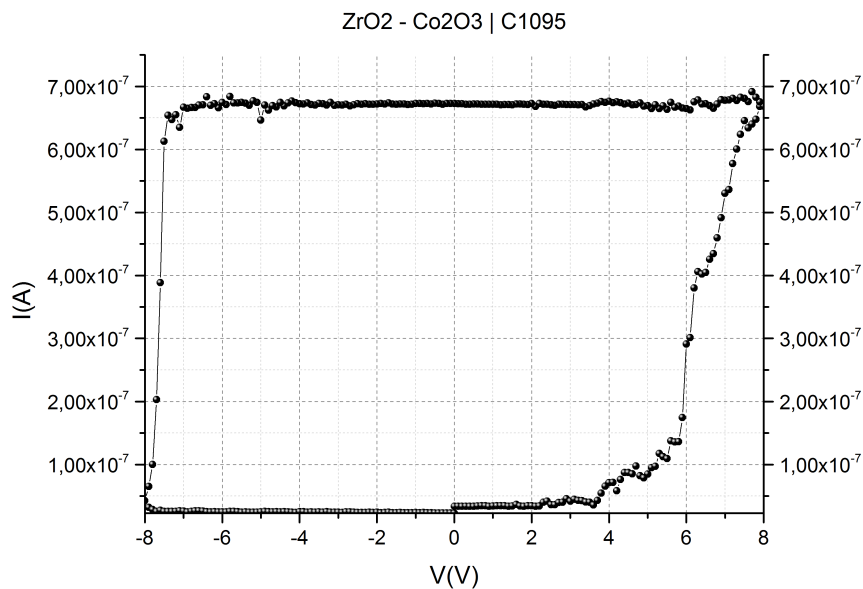


Figura 3.18: Histerón I-V de la muestra C1095, tomado a través de un electrodo grande.

Esta muestra no presentó estabilidad en las transiciones en ninguno de los electrodos seleccionados, se han mostrado los mejores resultados encontrados y aún así no son buenos. Debido al problema con la estabilidad de las transiciones hallado en esta muestra no se pudo realizar un análisis de sus características de capacidad y conductancia.

Concluimos tras la caracterización de las tres muestras tomadas de este lote que la muestra que mejores resultados dio fue la C1090, la C1093 también mostró buenas características, mientras que la C1095 es totalmente descartable. Aunque se necesitan mejores resultados para la aplicación industrial de las muestras.

3.3.2. Lote Er-O-Fe

Señalar que este lote de muestras es bastante "malo", al inicio de su estudio no se obtuvo ningún forming, era como si las muestras ya vinieran con el proceso realizado.

Además todas las muestras mostraban uno o varios sets, incluso en ambas polaridades, pero luego no se observaba ningún cambio de estado; por esto se puede decir que ninguna de las muestras ha dado signos claros de conmutación resistiva, por lo que los resultados obtenidos son escasos y de baja calidad como se muestra a continuación.

Muestra 968

La primera muestra analizada de este lote fue la 968. En uno de los electrodos se encontraron esos sets iniciales de los que se hablaba previamente al introducir este lote. En la figura 3.19 aparecen representados:

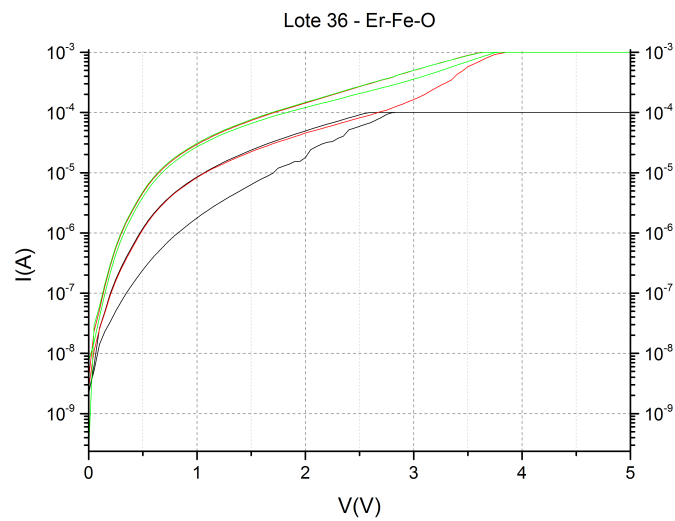


Figura 3.19: Primeros sets obtenidos en la muestra 968 para un barrido de tensión de entre 0 V y 5 V.

Esta muestra presentó una peculiaridad, y es que se obtuvo un conjunto sets volátiles, los cuales se muestran en la figura 3.20:

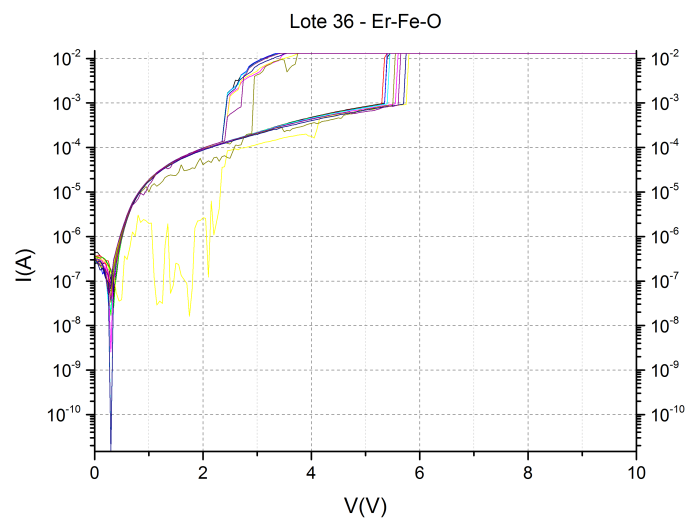


Figura 3.20: Sets volátiles obtenidos en la muestra 968 para un barrido de tensión de entre 0 V y 10 V.

Estos ciclos volátiles se pueden interpretar como si se tratasen de ciclos de histéresis, siendo esto consecuencia de que la muestra sea de naturaleza ferroeléctrica.

Dado el extraño comportamiento de la muestra se realizó un transitorio de corriente, el cual se puede observar en la figura 3.21:

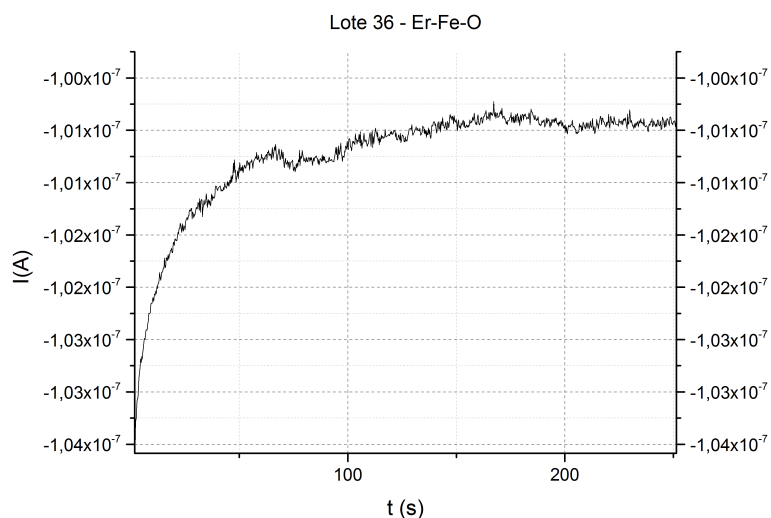


Figura 3.21: Transitorio de corriente llevado a cabo durante un periodo de 250 s, para un voltaje fijado en -5 V.

Se puede ver como la corriente se estabiliza y se vuelve constante en el tiempo, signo de que la muestra no mostraba la conmutación resistiva buscada.

Muestra 969

Esta segunda muestra presenta una parte de color blanquecino, cuya razón se desconoce.

En esta muestra se encontraron electrodos que conducían mucho la corriente y que, al realizar un primer test sobre ella se encontraba un set pero luego no mostraba ningún reset, acto seguido, desaparecía el set no volviendo a mostrar ningún comportamiento asociado a la conmutación resistiva.

La mayoría de electrodos presentaron este comportamiento aunque también se encontró algún electrodo que apenas conducía y que no mostraba absolutamente nada.

Debido este comportamiento inestable y a la falta de resultados concluyentes no se realizó ninguna representación de esta muestra y se pasó a la siguiente.

Muestra 970

Los primeros ciclos de set obtenidos al analizar esta tercera muestra se pueden observar en la figura 3.22:

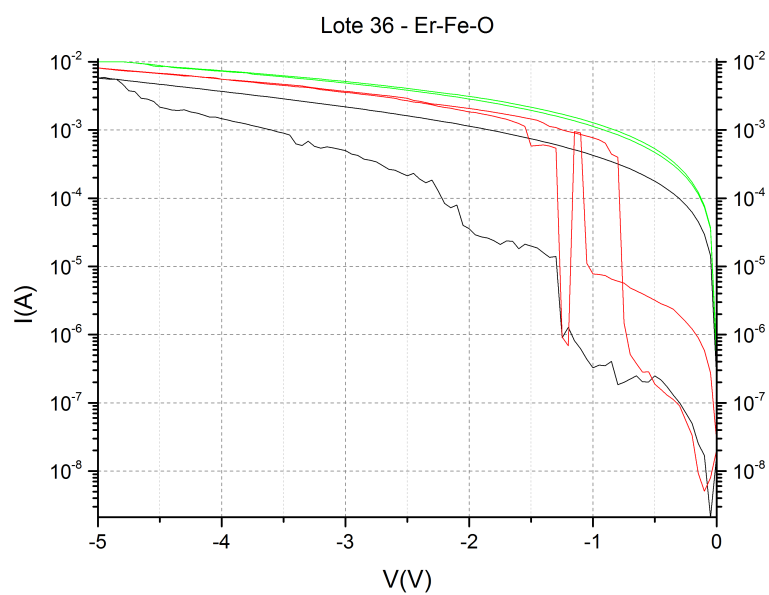


Figura 3.22: Primeros sets obtenidos en la muestra 970 para un barrido de tensión de entre 0 V y -5 V.

Al proseguir con el análisis de la muestra se encontró en uno de los electrodos un conjunto de sets en acumulación, pero tampoco se pudo conseguir nada más. Estos están representados en la 3.23:

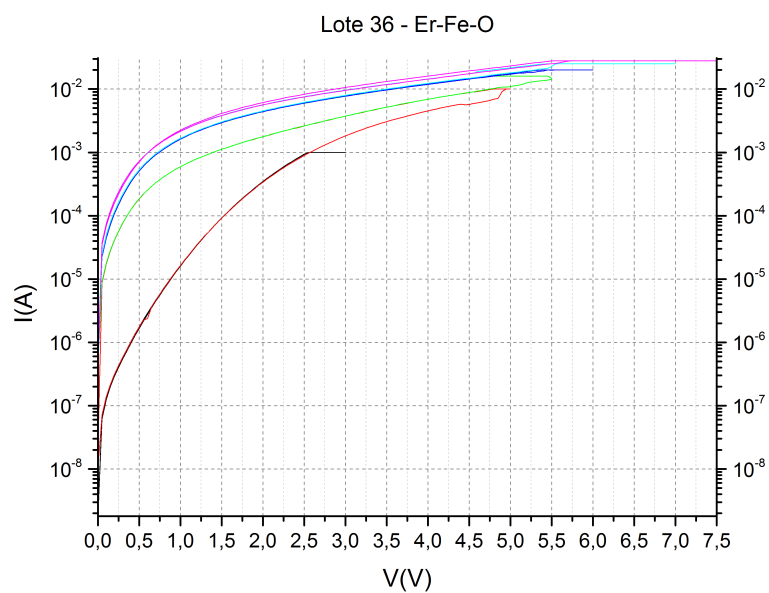


Figura 3.23: Sets en acumulación obtenidos en la muestra 970 para un barrido de tensión de entre 0 V y 7.5 V.

Muestra 971

De esta cuarta muestra tan solo se obtuvieron conjuntos de sets al analizar los electrodos. El conjunto encontrado de mejor calidad, baja a pesar de todo, está representado en la figura 3.24:

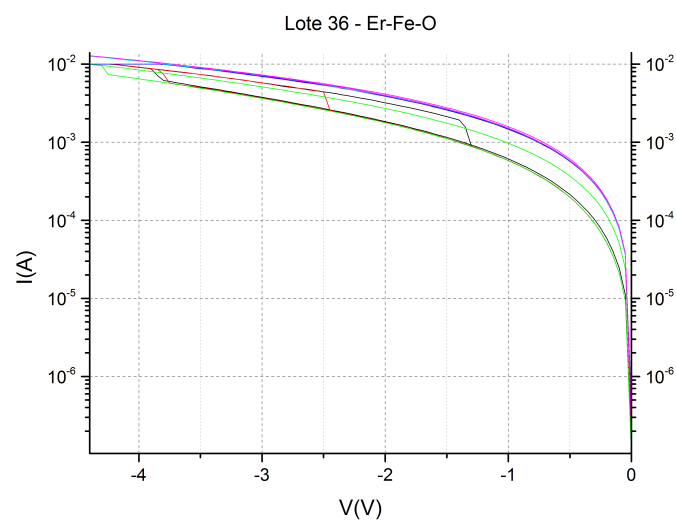


Figura 3.24: Primeros sets obtenidos en la muestra 971 para un barrido de tensión de entre 0 V y -4.5 V.

Muestra 972

En un electrodo de esta muestra se encontraron ambas transiciones, set y reset, pero fue algo puntual, sin estabilidad y de mala calidad.

Las transiciones encontradas se muestran en la figura 3.25:

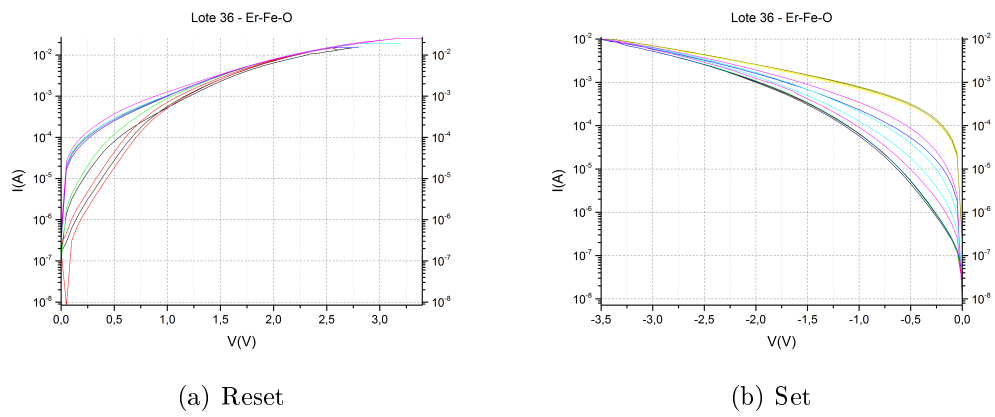


Figura 3.25: (a): Visualización de los ciclos de reset entre 0 y 3.5 V. (b): Representación de los ciclos de set entre 0 y -3.5 V.

Capítulo 4

Conclusión final

Se ha revisado la aplicación tecnológica de las RRAMs como NVMs emergentes, las bases de la conmutación resistiva y del proceso de electroforming, así como varios materiales capaces de mostrar la conmutación resistiva

Mencionar que existen más mecanismos y materiales que no han sido tratados en este trabajo. Principalmente porque aún no se ha entendido por completo la física detrás del fenómeno de la conmutación resistiva impidiendo así su aplicación tecnológica completa.

Se ha mostrado como el proceso desencadenante de la conmutación resistiva, el electroforming, afecta de forma significativa a este comportamiento y a los resultados obtenidos en el estudio del mismo.

Debido a esta importante influencia del electroforming sobre el fenómeno conmutativo, lo ideal para la aplicación de la conmutación resistiva a nivel tecnológico sería encontrar una manera de obtener la misma sin necesidad de un proceso tan agresivo con las estructuras MIM como lo es el electroforming.

En cuanto al trabajo desarrollado en el laboratorio, las técnicas de estudio son bastante sencillas de ejecutar; los principales problemas son el ajuste de las agujas sobre los electrodos para no inhabilitarlos y el control de la corriente límite en el forming para no destruir el electrodo.

Los resultados obtenidos dependen completamente de las muestras, de su calidad en lo que al fenómeno se refiere, la cual depende del éxito de su formación. Por lo que en vista a los resultados se puede decir que el lote de Zr-O-Co es el de mejor calidad porque el óxido en el que se basan las muestras presenta mejores propiedades de conmutación, aunque tampoco se puede afirmar que este lote sea realmente aprovechable en cuanto a sus propiedades de conmutación. Aún así es mucho más apto que el de Er-O-Fe, el cual no mostró conmutación resistiva.

Bibliografía

- [1] DOO SEOK JEONG, REJI THOMAS, R S KATIYAR, J F SCOTT, H KOHLSTEDT, A PETRARU AND CHEOL SEONG HWANG. *Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status.*
- [2] NATARAJAN S, CHUNG S, PARIS L AND KESHAVARZI A 2009. *IEEE Solid-State Circuits Mag.*
- [3] MIKOLAJICK T, NAGEL N, RIEDEL S, MUELLER T AND JUESTERS K-H 2007. *Mater. Sci.—Poland.*
- [4] SCOTT J F AND ARAUJO C A P D 1989. *Science.*
- [5] RAOUX S ET AL 2008. *IBM J. Res. Dev.*
- [6] FONTANA R E AND HETZLER S R 2006. *J. Appl. Phys.*
- [7] WASER R, DITTMANN R, STAIKOV G AND SZOT K 2009. *Adv.Mater.*
- [8] CHOI B J ET AL 2005. *J. Appl. Phys.*
- [9] MÜNSTERMANN R, MENKE T, DITTMANN R AND WASER R 2010. *Adv. Mater.*
- [10] OKUSHI H, MATSUDA A, SAITO M, KIKUCHI M AND HIRAI Y 1972. *Solid State Commun.*
- [11] NAUENHEIM C, KÜGELER C, RUEDIGER A AND WASER R 2010. *Appl. Phys. Lett.*
- [12] GREENE P D, BUSH E L AND RAWLINGS I R 1968. *Proc. Symp. on Deposited Thin Film Dielectric Materials (Montreal).*
- [13] DEARNALEY G, STONEHAM A M AND MORGAN D V 1970. *Rep. Prog. Phys.*
- [14] HICKMOTT T W 1964. *J. Appl. Phys.*
- [15] SIMMONS J G AND VERDERBER R R 1967. *Proc. R. Soc. A.*
- [16] BARRIAC C, PINARD P AND DAVOINE F 1968. *C. R. Acad. Sci.,Paris.*

- [17] CHUDNOVSKII F A, ODYNETS L L, PERGAMENT A L AND STEFANOVICH G B 1996. *Solid State Chem.*
- [18] KIM J, KO C, FRENZEL A, RAMANATHAN S AND HOFFMAN J E 2010. *Appl. Phys. Lett.*
- [19] YANG J J, STRACHAN J, MIAO F, ZHANG M-X, PICKETT M, YI W, OHLBERG D, MEDEIROS-RIBEIRO G AND WILLIAMS R 2011. *Appl. Phys.*
- [20] JEONG D S, SCHROEDER H AND WASER R 2007. *Electrochem. Solid-State Lett.*
- [21] JEONG D S, CHOI B J AND HWANG C S 2006. *J. Appl. Phys.*
- [22] HOVEL H J 1970. *Appl. Phys. Lett.*
- [23] HELENA CASTÁN, SALVADOR DUEÑAS, ALBERTO SARDIÑA, HÉCTOR GARCÍA, TÓNIS ARROVAL, AILE TAMM, TAIVO JÕGIAAS, KAUPU KUKLI AND JAAN AARIK. *RRAM Memories with ALD High-K Dielectrics: Electrical Characterization and Analytical Modeling.*
- [24] S. DUEÑAS, H. CASTÁN, H. GARCÍA, E.MIRANDA, M.B. GONZALEZ, F. CAMPABADAL. *Study of the admittance hysteresis cycles in TiN/Ti/HfO₂/W-based RRAM devices.*
- [25] S. DUEÑAS, H.CASTÁN, H. GARCÍA, O.G.OSSORIO, L.A. DOMÍNGUEZ, AND E. MIRANDA, SENIOR MEMBER, IEEE. *Experimental observation of negative susceptance in HfO₂-based RRAM devices.*