



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Caracterización eléctrica de mecanismos de conducción en aislantes con  
propiedades de conmutación resistiva**

*Autor: José Miguel Lendínez Sánchez*

*Tutores: Helena Castán Lanaspá y Salvador Dueñas Carazo*

*Me gustaría agradecer este trabajo a mis tutores Salvador y Helena, así como a los demás miembros del grupo que me han ayudado a sacarlo adelante: Guillermo, Héctor y Óscar.*

*A mis compañeros en este camino: Alvarito, Gonzalo e Ignacio.*

*Y a mi profesor y amigo Juan María.*

*Valladolid, 27 de junio de 2022*

# Índice general

<b>1. Motivación</b>	<b>1</b>
1.1. Un nuevo elemento pasivo: el memristor . . . . .	2
1.2. El problema del cuello de botella entre velocidades de CPU y memoria RAM . .	4
1.3. Una solución al problema: memorias RRAMS . . . . .	4
1.4. Otras aplicaciones de interés: dispositivos neuromórficos . . . . .	6
<b>2. La conmutación resistiva</b>	<b>8</b>
2.1. Mecanismos de conducción . . . . .	9
2.1.1. Mecanismos de conducción <i>electrode-limited</i> . . . . .	9
2.1.2. Mecanismos de conducción <i>bulk-limited</i> . . . . .	10
2.2. Fundamentos de la conmutación resistiva . . . . .	11
2.3. El modelo filamentario . . . . .	12
2.3.1. Memorias Termoquímicas - <i>TCM</i> . . . . .	13
2.3.2. Memorias Electroquímicas - <i>ECM</i> . . . . .	15
2.3.3. Memorias de Cambio de Valencia - <i>VCM</i> . . . . .	16
<b>3. Métodos experimentales</b>	<b>18</b>
3.1. Técnicas de caracterización . . . . .	19
3.1.1. Caracterización <i>I-V</i> de muestras bipolares . . . . .	19
3.1.2. Caracterización <i>I-V</i> de muestras unipolares . . . . .	21
3.2. Instrumentos, software y proceso de preparación de las muestras . . . . .	22
3.2.1. Instrumentos empleados en la caracterización . . . . .	22
3.2.2. Software . . . . .	23
3.2.3. Preparación de las muestras MIM y MIS . . . . .	24
3.3. Medidas en temperatura . . . . .	25
<b>4. Resultados</b>	<b>26</b>
4.1. Estudio de los mecanismos de conducción en estructuras <i>MIM</i> con combinaciones de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}_3\text{O}_4$ como aislante . . . . .	27
4.1.1. Descripción del experimento . . . . .	27
4.1.2. Resultados y discusión . . . . .	28
4.2. Estudio en temperatura de la <i>conmutación resistiva</i> y de los estados intermedios en un dispositivo $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{W}$ . . . . .	29
4.2.1. Descripción del experimento . . . . .	30
4.2.2. Resultados y discusión . . . . .	30
4.3. Respuesta de muestras $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3:\text{HfO}_2/\text{n-Si}$ al control por tensión y corriente . .	34
4.3.1. Descripción del experimento . . . . .	34
4.3.2. Resultados y discusión . . . . .	35
<b>5. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>39</b>

# Introducción

---

En este trabajo se llevan a cabo diversos experimentos de caracterización eléctrica sobre muestras metal-aislante-metal (*MIM*) y metal-aislante-semiconductor (*MIS*) enmarcados en el estudio del fenómeno de *conmutación resistiva*, esto es, el cambio reversible entre diferentes estados de resistencia en los dispositivos en cuestión tras recibir un estímulo eléctrico determinado. Se examinan tres tipos de muestras distintas según su estructura cuyos comportamientos son muy diferentes entre sí, lo que resulta en la necesidad de emplear una amplia gama de técnicas de caracterización.

La realización de este estudio debe entenderse a partir de la colaboración del *Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos*, grupo de investigación de la Universidad de Valladolid en el que se realiza, con otros grupos y centros de investigación. Es especialmente determinante para la elaboración de este trabajo la colaboración con el *Instituto de Microelectrónica de Barcelona* y la *Universidad de Tartu*, centros donde se manufacturan las muestras caracterizadas. El escrito que aquí se presenta es fruto del vínculo que se establece entre el autor y el grupo de investigación a partir de la realización de las prácticas en empresa durante el verano de 2021 y que permanece durante todo el curso escolar 2021/2022 a través de una beca de colaboración con departamentos universitarios concedida por el Ministerio de Educación.

El estudio consta de tres experimentos. El primero de ellos consiste en la determinación de los mecanismos de conducción protagonistas en muestras  $\text{Au/Ti/Fe}_2\text{O}_3:\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiN/Si}(100)$  que no presentan el fenómeno de *conmutación resistiva*. En segundo lugar se lleva a cabo un estudio de la dependencia con la temperatura en la *conmutación resistiva bipolar* que manifiesta una muestra  $\text{TiN/Ti/HfO}_2/\text{W}$  y en su influencia en la posibilidad de presentar estados intermedios de resistencia. Por último se caracteriza un lote de muestras  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3:\text{HfO}_2/\text{n-Si}$  y se analiza la dependencia de la robustez del fenómeno de *conmutación resistiva* con el tipo de señal de control aplicada, rampas de tensión o rampas de corriente.

Mediante estos experimentos se cubre un gran espectro de lo que es habitual en el trabajo de caracterización de muestras que presentan el fenómeno en cuestión, por lo que sirve también para aportar una visión global sobre el efecto de *conmutación resistiva*.

Esta memoria se estructura de la siguiente manera:

En primer lugar, en el *capítulo 1*, se explican los motivos que llevan al creciente interés en estudiar el fenómeno de *conmutación resistiva*. En segundo lugar, en el *capítulo 2*, se detalla el fundamento teórico del fenómeno en cuestión. A continuación, en el *capítulo 3*, se introducen las técnicas de caracterización y el método experimental llevado a cabo. En el *capítulo 4* se presentan y comentan los resultados obtenidos mediante la realización de los tres experimentos. Por último, en el *capítulo 5*, se mencionan brevemente las conclusiones obtenidas y se abren líneas futuras de investigación que continúen la labor realizada.

# Capítulo 1

## Motivación

---

En este capítulo se pretende establecer un contexto tanto teórico como práctico que transmita el interés existente en estudiar y caracterizar eléctricamente dispositivos *MIM* (*Metal-Insulator-Metal*) y *MIS* (*Metal-Insulator-Semiconductor*) que presentan el fenómeno de conmutación resistiva, *grosso modo*, la capacidad de alterar reversiblemente la resistencia eléctrica que manifiestan al ser recorridos por una corriente eléctrica (efecto que se estudia detalladamente en el **Capítulo 2**).

En un primer lugar, en la **Sección 1.1**, se introduce un marco teórico que engloba y permite modelar el comportamiento de este tipo de dispositivos. Para ello, se introduce el *memristor* como nuevo elemento de la teoría de circuitos exponiendo sus propiedades básicas y se relaciona con las muestras que se caracterizan en este trabajo.

A continuación, se presenta el principal interés que posee este tipo de elementos en cuanto a su utilidad práctica. Para ello, se introduce en la **Sección 1.2** el problema del *cuello de botella* que genera el desigual desarrollo técnico de microprocesadores y memorias. En la **Sección 1.3** se muestran diferentes propuestas para solventar esta cuestión, entre las cuales se destacan las memorias *RRAM*, basadas en dispositivos como los que se estudian en este documento.

Por último, para enfatizar la utilidad práctica de esta tecnología, se comenta en la **Sección 1.4** otra aplicación de estos dispositivos, en este caso en el ámbito de la computación neuromórfica. El hecho de que las muestras que expresan conmutación resistiva soporten una amplia gama de estados intermedios de resistencia es crucial para el modelado de los procesos neuronales de *facilitación* y *depresión* que tienen lugar en las sinapsis biológicas.

### 1.1. Un nuevo elemento pasivo: el memristor

En el ámbito de la teoría de circuitos son conocidos los tres componentes fundamentales: resistencias, capacidades e inductancias. El comportamiento de cada uno de estos elementos puede describirse a partir de una relación entre 2 de las 4 variables básicas que permiten describir un circuito:  $i$ -intensidad de corriente,  $v$ -voltaje,  $q$ -carga, y  $\varphi$ -flujo magnético.

En 1971, Leon Ong Chua, en su notable artículo “*Memristor - The Missing Circuit Element*” [1], presenta al mundo argumentos científicos y lógicos a favor de la existencia de otro elemento circuital fundamental con pleno derecho. No fue hasta casi 40 años más tarde cuando un equipo de científicos de *HP labs* resolvió todas las dudas generadas en torno a la idea de la existencia de dispositivos reales que mostrasen un comportamiento como el descrito por Chua. El mayor de estos problemas lidiaba con el hecho de que estos componentes debían manifestar una resistencia diferencial negativa en algún punto de su rango de funcionamiento.

Las 4 variables básicas que permiten describir un circuito se pueden tomar 2 a 2 formando un total de 6 combinaciones posibles. El artículo de Chua está basado en la idea de completar la forma en la que estas magnitudes se relacionan por pares. Como se puede observar en la **Tabla 1.1**, 5 de estas parejas de variables se encuentran conectadas mediante ecuaciones descritas por los componentes ya mencionados o a partir de la teoría circuital básica.

Combinación de variables	$q - i$	$\varphi - v$	$v - i$	$q - v$	$\varphi - i$	$\varphi - q$
Relación	$q(t) = \int_{-\infty}^t i(\tau) d\tau$	$\varphi(t) = \int_{-\infty}^t v(\tau) d\tau$	$dv = R di$	$dq = C dv$	$d\varphi = L di$	*
Motivo	Definición	Ley de Faraday-Lenz	-	-	-	-
Componente	-	-	Resistencia	Capacidad	Inductancia	*

**Tabla 1.1:** Relaciones por pares entre las variables básicas en teoría de circuitos ( $i$ -intensidad de corriente,  $v$ -voltaje,  $q$ -carga y  $\varphi$ -flujo magnético) antes de la introducción del nuevo componente fundamental.

La última de las parejas de esta tabla es la que incentiva la postulación, a partir de argumentos de simetría respecto a las demás relaciones, de un nuevo elemento esencial de dos terminales. Este nuevo componente ha de satisfacer una ecuación de la siguiente naturaleza:

$$d\varphi = M(q) dq \tag{1.1}$$

donde  $M(q)$  tiene unidades de resistencia (ohmios,  $\Omega$ ) y se denomina **memristancia incremental**.

Se deriva de la definición anterior que en un tiempo  $t_0$ , el voltaje entre los terminales de este componente verifica:

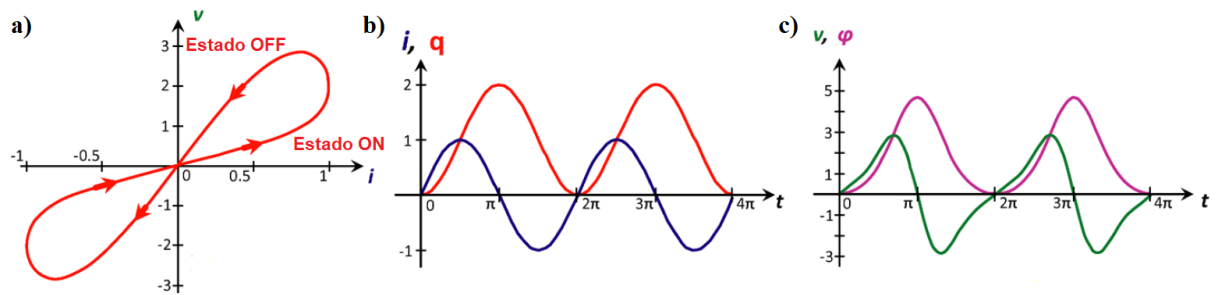
$$v(t_0) = M(q(t_0)) i(t_0) = M \left( \int_{-\infty}^{t_0} i(\tau) d\tau \right) i(t_0) \tag{1.2}$$

Lo que significa que el dispositivo se comporta en dicho instante como una resistencia de valor  $M(q(t_0))$ , que depende de la integral de la corriente respecto al tiempo hasta el momento de interés. Es decir, la resistencia que presenta en un tiempo determinado  $t_0$  depende de la historia de las corrientes que han circulado por él. Esto justifica el acrónimo utilizado para darle nombre: **memristor**, procedente del inglés *memory* (memoria) y *resistor* (resistencia).

El *memristor* se comporta entonces como una resistencia variable pasiva, esto es, no necesita un *input* de energía para alterar su estado de resistencia. De hecho, tal y como se muestra en [2], permite modelar el comportamiento de una gran cantidad de dispositivos que muestran *conmutación resistiva*, manufacturados a partir de los más diversos materiales y procesos. Concretamente, Chua demuestra que los dispositivos que muestran *conmutación resistiva* han de ser *memristores*.

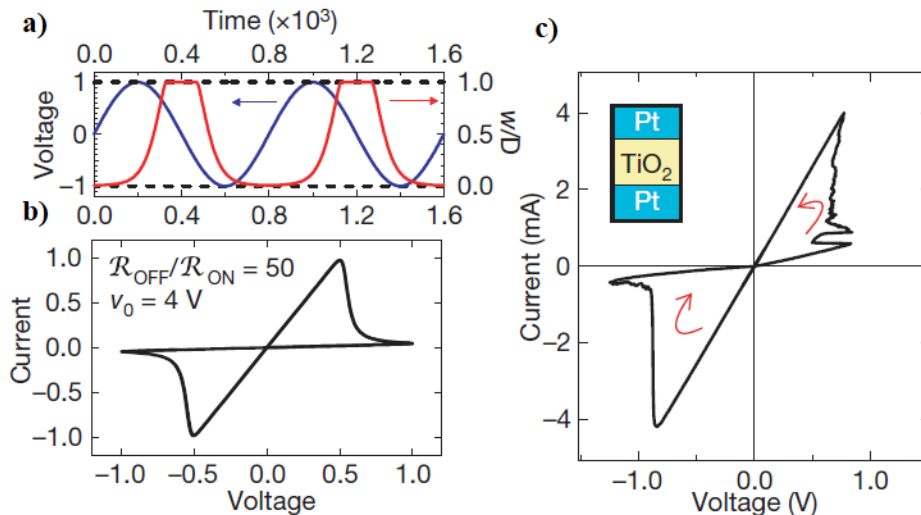
Entre otras características que pueden derivarse a partir de las relaciones (1.1) y (1.2), la más destacable es que los *memristores* han de presentar una *figura de Lissajous* de  $(v(t), i(t))$  con forma de lazo centrado en el origen  $(v, i) = (0, 0)$  en respuesta a cualquier fuente de corriente periódica que aplique valores tanto positivos como negativos [3]. En estas figuras, conocidas como *pinched hysteresis loop*, se pueden identificar dos estados diferenciados de memristancia incremental [4] (habitualmente se habla en términos de resistencias o conductancias, sin indicar expresamente que el dispositivo es un *memristor*):

- Estado *OFF*: El dispositivo presenta valores de resistencia más altos.
- Estado *ON*: El dispositivo presenta valores de resistencia más bajos.



**Figura 1.1:** Extraído de [2]. En las tres gráficas se muestra la respuesta de un *memristor* ideal de *memristancia incremental*  $M(q(t)) = 1 + (q(t))^2$  por el que circula una corriente alterna  $I(t) = A \sin(\omega t)$ . **a)** *Figura de Lissajous*  $(v(t), i(t))$ . **b)** y **c)** muestran la respuesta en las 4 variables básicas.

Se puede generalizar el *memristor* a un grupo más grande de dispositivos dinámicos no-lineales denominados **sistemas memristivos** [5] en los que la *memristancia incremental* pasa de depender de la carga a depender de otras variables de estado del componente.



**Figura 1.2:** Extraído de [7]. **a)** Estímulo de voltaje aplicado a un dispositivo memristivo teórico bajo el modelado propuesto en [7]. La *memristancia incremental*  $M(w)$  depende en este caso de una variable de estado  $w$  (distancia de dopado en una capa delgada de óxido). **b)** Representa la curva  $i-v$  que caracteriza su comportamiento. **c)** Resultados experimentales para un dispositivo Pt/TiO<sub>2-x</sub>/Pt.

Esta visión más amplia es la que permite al grupo liderado por Stukov [7] proponer un modelo en 2008 en el que el comportamiento memristivo aparece de forma natural, disipando

finalmente todas las incertidumbres aún existentes en torno a este elemento. Este esquema se basa en el fenómeno conjunto de movimiento electrónico y transporte iónico que tiene lugar en dispositivos pertenecientes al ámbito de la nano-electrónica. Mediante este modelo se consiguen resultados satisfactorios en el modelado de los ciclos de histéresis  $i-v$  observados en numerosas ocasiones en dispositivos *MIM* y *MIS* donde como aislante se emplea un óxido [8, 9]. Esto se ilustra en la **Figura 1.2**.

Por lo tanto, el desarrollo del memristor, desde su primera aparición hasta su determinación experimental, es crucial para establecer un marco teórico para el trabajo que se expone en este documento, ya que se basa principalmente en la caracterización de muestras *MIM* y *MIS* que presentan las propiedades aquí expuestas.

## 1.2. El problema del cuello de botella entre velocidades de CPU y memoria RAM

Uno de los mayores problemas que aparecen en el mundo de la computación actual es la diferencia existente entre las mejoras, en términos de velocidad, de los microprocesadores (o *CPU*) y los avances en la rapidez de las *Memorias de Acceso Dinámico* (o memorias *DRAM*). Esta marcha desigual podría resultar en que el progreso científico en el ámbito de los microprocesadores quedara limitado por el “lento” proceso de mejora de la rapidez de dichas memorias [10, 11].

El problema se origina por la diferencia en las *curvas de aprendizaje* referentes al desarrollo de ambos componentes. Una *curva de aprendizaje*, en este contexto, se refiere a una relación exponencial de la mejora de la velocidad de dichos elementos respecto al tiempo. Un ejemplo de *curva de aprendizaje* conocida es la *Ley de Moore*, que afirma que el aumento del número de transistores en los microprocesadores implica que la potencia de las *CPU* se vé duplicada cada año y medio [12].

Las diferencias entre ambas curvas de desarrollo quedan patentes al analizar los siguientes datos: desde la década de los 80, la velocidad de los microprocesadores ha aumentado (de acuerdo con la *Ley de Moore*) alrededor de un 60 % por año, mientras que la rapidez de las memorias *DRAM* solamente se consigue mejorar alrededor de un 7 % en el mismo periodo de tiempo. La **Figura 1.3** ilustra estas tendencias [13, 14].

Este problema, añadido al hecho de que las memorias actuales basadas en la tecnología *CMOS* (*Complementary Metal-Oxide Semiconductor*, tipo de transistor) está alcanzando sus límites fundamentales en lo que a tamaño se refiere, está llevando a la industria a plantearse nuevos tipos de Memorias No Volátiles (*NVM*<sup>1</sup>).

## 1.3. Una solución al problema: memorias RRAMS

Puesto el foco de la industria sobre el desarrollo de nuevas memorias no volátiles, diferentes tecnologías se están poniendo a prueba. A continuación se exponen las propuestas más prometedoras para consolidarse como sucesoras de las memorias *RAM* (*Random Access Memory*) basadas en *CMOS* de silicio [15, 16].

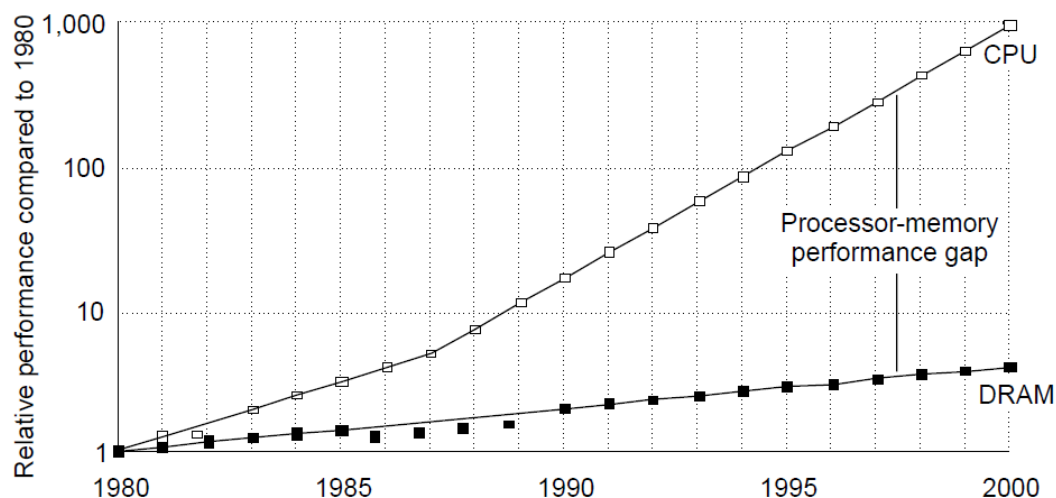
- **Memorias basadas en el cambio de fase - *Phase change RAM* (*PCRAM*):** Estas memorias cimentan su funcionamiento en los cambio de fase de *calcogenuros* (compuestos formados por un elemento del grupo 16 y un metal electropositivo) que pueden existir tanto en fase *amorfa*, en la que muestran una alta resistencia eléctrica, como en fase *cristalina*, en la cual su resistencia es menor [17]. De esta manera se tiene que el compuesto puede

---

<sup>1</sup>*Non Volatile Memory*: Memoria capaz de mantener la información almacenada una vez se apaga la alimentación. Las memorias *DRAM* son una forma de *NVM*



presentar dos estados diferenciados “0” y “1” entre los cuales puede alternarse al aplicar una diferencia de potencial entre los terminales del dispositivo del que forma parte [18].



**Figura 1.3:** Extraído de [14]. En la figura se observan las *curvas de aprendizaje*, en términos de rendimiento relativo respecto a 1980, de microprocesadores y memorias *DRAM*, en escala logarítmica desde 1980 hasta el año 2000. Como se puede observar, la pendiente es significativamente mayor para el caso de los *CPU*.

- **Memorias basadas en el efecto túnel magnético - *Magnetic RAM (MRAM)*:** Estos dispositivos están basados en la resistencia que presenta un aislante delgado que separa dos materiales ferromagnéticos (*magnetic tunnel junction o MTJ*) al paso de la *corriente túnel* que aparece entre ellos [19]. Esta resistencia depende de la dirección de la magnetización de las capas ferromagnéticas y puede alterarse mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. De hecho, se puede permutar el estado de la *unión túnel magnética* entre una situación de alta resistencia ó “0” y un estado de baja resistencia “1”. El mecanismo de escritura de las memorias *MRAM* está siendo mejorado en lo que se conoce como *STTRAM o spin-transfer-torque RAM*, resultando más eficientes y escalables [20].
- **Memorias basadas en la ferroelectricidad - *Ferroelectric RAM (FeRAM)*:** Se pueden distinguir dos subtipos basados en materiales ferroeléctricos [21]. El concepto de ferroelectricidad es análogo al ferromagnetismo, consiste en una relación no lineal entre el campo eléctrico aplicado y la polarización que presenta el material, que se traduce en un ciclo de histéresis *campo eléctrico-polarización*.

  - Las memorias **FeFET** se distinguen de las memorias *flash* (cuyo uso está ampliamente extendido hoy en día) habituales en que la corriente del canal del FET (*Field Effect Transistor*) está modulada en este caso por la polarización de un material ferromagnético. De esta manera se pueden diferenciar los estados “0” y “1”, que presentan un carácter no volátil al existir polarización remanente en ausencia de campo aplicado [22].
  - Las memorias fundamentadas en efecto túnel ferroeléctrico **FJT** (*Ferroelectric Junction Tunnel*) consisten de una capa ferroeléctrica fina entre dos electrodos de metal en la cual aparece una corriente túnel que puede ser modulada para obtener dos estados de resistencia distintos que actúen como “0” y “1”.
- **Memorias basadas en la conmutación resistiva - *Resistive RAM (RRAM)*:** Estos dispositivos están formados por dos electrodos metálicos o semiconductores con una lámi-

na delgada dieléctrica entre ellos. Al aplicar un campo eléctrico entre los electrodos tiene lugar una *ruptura dieléctrica suave reversible* que se traduce en la posibilidad de establecer diferentes estados de resistencia no volátiles en el dieléctrico [23]. De este modo se pueden conseguir dos estados específicos denominados *High Resistance State (HRS)* y *Low Resistance State (LRS)* que actúan como “0” y “1” respectivamente. En el **Capítulo 2** se detalla el funcionamiento de estas estructuras.

Entre las características más relevantes para la utilización de un tipo u otro de tecnología para memorias no volátiles entre las expuestas se han de tener en cuenta los siguientes aspectos de su comportamiento:

- **Escalabilidad:** Tamaño mínimo de dispositivos funcionales y posibilidad de formar estructuras tridimensionales.
- **Velocidad:** Tiempo de escritura y lectura de los dispositivos.
- **Potencia:** Consumo en el proceso de cambio de estado ON/OFF.
- **Fiabilidad:** Capacidad de retención de los estados y durabilidad del dispositivo.

En la **Tabla 1.2** se puede observar que las memorias *RRAM* son óptimas en términos de escalabilidad, velocidad y potencia, mientras que su fiabilidad aún debe mejorarse. Esto, junto con el hecho de que son muy versátiles en cuanto a materiales y estructuras de construcción, lo que prevé que los costes de producción a gran escala serán relativamente bajos, las hace destacar entre los demás tipos memorias *NVM*.

TECNOLOGÍA EMERGENTE DE NVM		PRAM	MRAM	FeRAM (FeFET)	ReRAM
<b>Escalabilidad</b>	Tamaño mínimo	$4.8 F^2$	$20 F^2$	$22 F^2$	$4 F^2$
	Posibilidad 3D	Sí	No	No	Sí
<b>Velocidad</b>	Tiempo de escritura	$\sim 10 ns$	$\sim 50 ns$	$\sim 10 ns$	$\sim 5 ns$
	Tiempo de lectura	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo
<b>Consumo</b>	Potencia cambios ON/OFF	Alta	Media	Baja	Baja
<b>Fiabilidad</b>	Retención	Alta	Alta	Alta	Media
	Durabilidad (ciclos)	$\sim 10^8$	$> 10^{16}$	$\sim 10^{14}$	$> 10^{10}$

**Tabla 1.2:** Extraído de [17]. Comparación de las características fundamentales a tener en cuenta en el análisis de las tecnologías emergentes en el campo de las *NVM*. La unidad  $F$  - *Feature Size* se utiliza comúnmente en el ámbito de la microelectrónica.

Es por estos motivos por lo que el interés acerca de los dispositivos que pueden actuar como memorias *RRAM* se ha incrementado últimamente. Sin embargo, aún es un campo joven que se encuentra en proceso de desarrollo. Todavía afronta desafíos importantes que permitan su utilización a gran escala en la industria (aunque ya ha reportado su implementación alguna compañía del sector).

Esta es la razón por la cual las líneas de investigación sobre el fenómeno de *conmutación resistiva* están en auge y lo que motiva la realización del estudio que se presenta en este documento.

## 1.4. Otras aplicaciones de interés: dispositivos neuromórficos

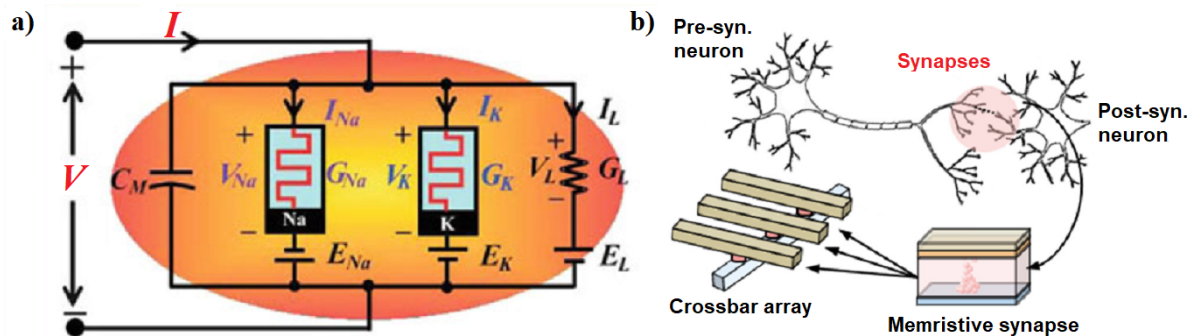
En un mundo cada vez mas informatizado, la cantidad de datos que se almacenan y procesan en diferentes ámbitos presenta un crecimiento exponencial. La computación neuromórfica

es muy prometedora para llevar a cabo estos cometidos, en tanto que conlleva un consumo de energía significativamente bajo respecto a otros métodos.

Esta rama consiste, *grosso modo*, en modelar los procesos nerviosos que tienen lugar en el cerebro. Existen dos unidades fundamentales: las neuronas, que pueden entenderse como elementos de procesamiento de información, y las sinapsis, utilizadas para transmitir las señales procesadas entre neuronas.

Los dispositivos que muestran *conmutación resistiva*, interpretados como *memristores*, hacen su primera aparición en este campo de forma temprana [5] a través de una representación circuital en términos de este nuevo componente de uno de los modelos más significativos en esta área, el *modelo de acción neuronal de Hodgkin y Huxley*<sup>2</sup>, **Figura 1.4.a**.

A partir de entonces, el fenómeno de conmutación resistiva ha ido ganando fuerza en este campo en el modelado del proceso de sinapsis. Su principal ventaja es que la conductancia de los dispositivos que presentan este efecto puede alterarse a través de un estímulo externo pasando por diferentes estados intermedios que consiguen representar fielmente los procesos que describen la acción de una sinapsis biológica, la *facilitación* y la *depresión* [24]. Esta analogía se muestra en la **Figura 1.4.b**. Diversos dispositivos de esta naturaleza han mostrado su utilidad en este ámbito, como es el caso de los descritos en [25, 26].



**Figura 1.4:** a) Extraído de [3]. Modelo de Hodgkin-Huxley sustituyendo las resistencias variables asociadas a los iones de sodio (Na) y potasio (K) por *memristores* (que se representan por el símbolo de la ilustración). b) Extraído de [26]. Analogía de la sinapsis biológica en términos de dispositivos memristivos.

<sup>2</sup>Hodgkin y Huxley recibieron el Premio Nobel en Fisiología en 1963 por este modelo que describe como se inician y se transmiten los potenciales de acción en las neuronas.

## Capítulo 2

# La conmutación resistiva

---

En este capítulo se abordan los principios físicos que describen el fenómeno de interés en este estudio, la *conmutación resistiva*.

En primer lugar, en la **Sección 2.1**, se exponen los diferentes mecanismos físicos que explican la conducción eléctrica en las estructuras *MIM* y *MIS*. Estos se clasifican en dos grandes grupos, dependiendo de si vienen delimitados por la interfaz electrodo/aislante, los cuales se denominan *electrode limited*, o si son las propiedades eléctricas del aislante las que determinan su comportamiento frente al paso de la corriente, llamados *bulk limited*.

A continuación, en la **Sección 2.2**, se describe el proceso de *conmutación resistiva* en células *RRAM*. Para ello se introduce la nomenclatura habitual en este campo de estudio y se detallan los procesos (*electroforming*, *SET* y *RESET*) y estados del dispositivo (*HRS/LRS* u *ON/OFF*) que definen sus características *I-V*. Además, se establece una clasificación de dichas células en dos grandes grupos: *unipolares*, aquellas en las que los procesos de *SET* y *RESET* no dependen de la polaridad del voltaje que se aplique entre sus terminales, y *bipolares*, donde dichos cambios de estado vienen determinados por la polaridad del campo externo.

Una vez explicado el fenómeno, en la **Sección 2.3**, se introduce el modelo bajo el cual se describe un gran número de estos dispositivos *RRAM*, el *modelo filamentario*. Este establece que la aparición de dos estados de resistencia diferenciados en los dispositivos que muestran *conmutación resistiva* se debe a la formación/ruptura de un filamento que conecta ambos electrodos entre sí a través del dieléctrico. Este filamento actuaría como un “canal” donde la conducción se ve favorecida.

Para concluir este apartado, se detalla el funcionamiento de tres tipos de células *RRAM* ampliamente estudiadas en la bibliografía, aquellas en las cuales la formación del filamento está relacionada con procesos redox que tienen lugar en el dieléctrico. Entre estos dispositivos destacan las *memorias termoquímicas*, de comportamiento *unipolar* y gobernadas por procesos térmicos, las *memorias electroquímicas*, *bipolares* y basadas en la migración de cationes metálicos que resultan en el crecimiento de un “puente” metálico entre electrodos, y *memorias de cambio de valencia*, también *bipolares* cuyo funcionamiento es consecuencia de la migración de vacantes de oxígeno en óxidos de metales de transición.

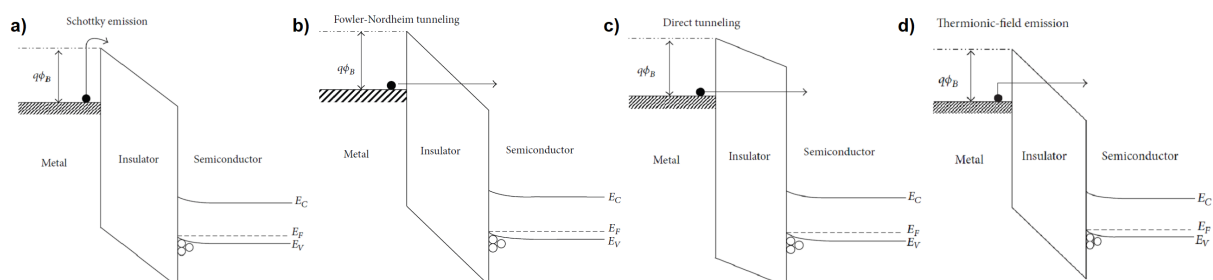
## 2.1. Mecanismos de conducción

Para abordar el estudio del fenómeno de *conmutación resistiva* resulta interesante, en primer lugar, introducir los diferentes mecanismos físicos a los que se debe la conducción eléctrica a través de estructuras formadas por dos electrodos conductores en torno a una lámina dieléctrica delgada, como son las *MIM* y *MIS* caracterizadas en este trabajo. Estos mecanismos se dividen típicamente en dos grupos: el primero engloba aquellos en los que el factor determinante para la conducción es la interfaz electrodo/dieléctrico, denominados mecanismos de conducción *electrode-limited*, mientras que al segundo pertenecen los que dependen de las propiedades del dieléctrico por sí mismo, conocidos como *bulk-limited* [27].

### 2.1.1. Mecanismos de conducción *electrode-limited*

El parámetro principal en este tipo de mecanismos es la altura de la barrera de potencial en la frontera electrodo/dieléctrico. Se presentan a continuación:

- a) **Emisión Schottky o termoiónica:** La conducción está causada por electrones que obtienen la energía suficiente para sobrepasar la barrera energética en la interfaz electrodo/dieléctrico mediante activación térmica [28]. Esta barrera se ve reducida por la *fuerza de imagen* en lo que se conoce como *Efecto Schottky* [29].
- b) **Emisión túnel Fowler-Nordheim:** Alguno de los electrones que inciden en la barrera consigue penetrarla, llegando al dieléctrico mediante *efecto túnel*. Si el campo aplicado es intenso, los electrones confrontan una barrera triangular (**Figura 2.1.b**). Este mecanismo está formado entonces por el movimiento de dichos portadores [30, 31].
- c) **Emisión túnel directa:** Es análoga a la anterior, en el caso en el que el campo no sea suficientemente intenso. Esta es la situación en la que la barrera energética se extiende a lo largo del dieléctrico al completo. Los electrones que la traspasan contribuyen a este tipo de conducción [32].
- d) **Emisión termoiónica-de efecto de campo:** Es un mecanismo intermedio entre la *emisión Schottky* y la *emisión por efecto túnel*. Para darse este tipo de conducción los electrones deben tener una energía mayor que la del *nivel de Fermi* del metal y menor que la de la banda de conducción en el dieléctrico [33].

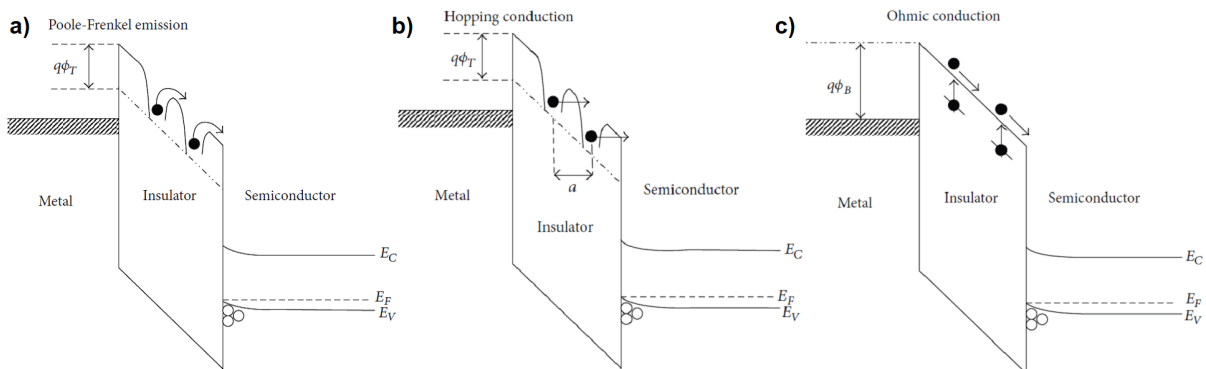


**Figura 2.1:** Extraído de [27]. Diagrama de bandas de estructuras *MIS* para los mecanismos de conducción descritos en la Sección 2.1.1 a) **Emisión Schottky o termoiónica**, b) **Emisión túnel Fowler-Nordheim**, c) **Emisión túnel directa**, d) **Emisión termoiónica-de efecto de campo**.

### 2.1.2. Mecanismos de conducción *bulk-limited*

Para este grupo de mecanismos el parámetro más determinante resulta ser la energía de las trampas del dieléctrico que permiten la conducción. A partir del análisis de estos, se pueden deducir diferentes propiedades del aislante como son, por ejemplo, la *movilidad electrónica* o la *densidad de estados en la banda de conducción*.

- a) **Emisión Poole-Frenkel:** Es muy similar a la *emisión Schottky* en tanto que se debe a electrones que saltan desde las trampas del dieléctrico a la banda de conducción mediante excitación térmica. De hecho, también se conoce como *emisión Schottky interna*. Al aplicar un campo externo a través de la lámina dieléctrica, los electrones que se encuentran en las trampas ven reducida su energía potencial respecto a estas, lo que aumenta la probabilidad de que escapen [34, 35].
- b) **Conducción por hopping:** Está causada por electrones que “saltan” (del inglés *to hop*) de trampa en trampa mediante efecto túnel, ya que no disponen de suficiente energía para llevar a cabo este proceso de manera “clásica”. Resultaría el análogo a los modos de *emisión túnel* del apartado anterior en el caso de los mecanismos limitados por el *bulk* [36].
- c) **Conducción óhmica:** Está ocasionada por el movimiento de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia. Pese a que la diferencia de energía entre bandas es alta en los materiales aislantes, habrá un pequeño número de portadores que contribuyen a este tipo de corriente. El bajo nivel de ocupación de las bandas por sendos portadores es lo que causa que muchas veces esta contribución quede encubierta por otros mecanismos coexistentes [37].
- d) **Conducción iónica:** El movimiento de los iones a través del dieléctrico genera una corriente en la lámina. Los iones ocupan las posiciones de los defectos existentes en la red cristalina del aislante, entonces el campo eléctrico aporta energía a los iones, permitiendo a estos superar la barrera potencial presente entre las localizaciones de dichos defectos.



**Figura 2.2:** Extraído de [27]. Diagrama de bandas de estructuras *MIS* para los mecanismos de conducción descritos en la **Sección 2.1.2** a) **Emisión Poole-Frenkel**, b) **Conducción por hopping**, c) **Conducción óhmica**, d) **Conducción iónica**.

La forma habitual de identificar los mecanismos de conducción que caracterizan el comportamiento eléctrico de una muestra de esta naturaleza es mediante su dependencia de  $I$ , la corriente, con  $E$ , el campo eléctrico aplicado. En esta caracterización suele jugar un papel muy importante la temperatura del dispositivo.

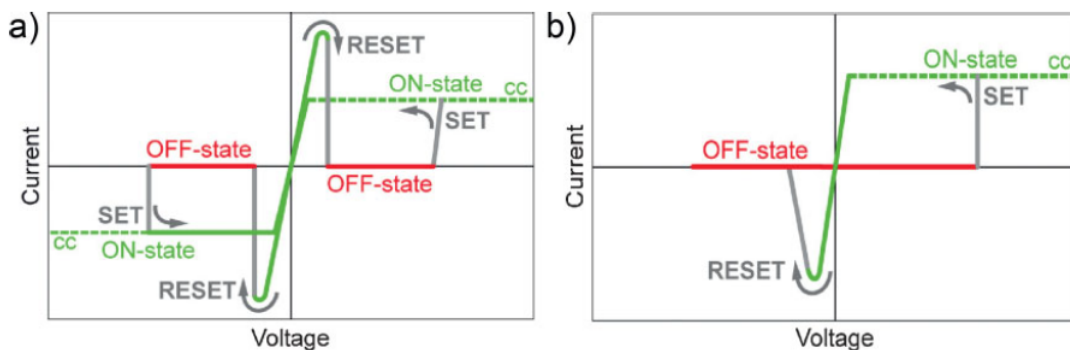
## 2.2. Fundamentos de la conmutación resistiva

Los primeros artículos enfocados en este fenómeno datan de 1962 [8], aunque se pueden encontrar estudios previos en los que se manifiesta un comportamiento que concuerda con este efecto. Pese a la realización de un gran número de experimentos relacionados con la *conmutación resistiva* durante estos primeros años, en los que se utilizaron muchos y muy diferentes materiales como dieléctrico (entre los que cabe destacar los óxidos metálicos) [9, 38-41], el desarrollo de la tecnología *CMOS* relegó este campo a un segundo plano. Sin embargo, dadas las limitaciones de esta última, ya comentadas en el **Capítulo 1**, y el posible ascenso de la tecnología *RRAM* como heredera de las *memorias no volátiles* actuales, se reinició la actividad investigadora en el ámbito de la conmutación resistiva con el inicio del nuevo siglo bajo la influencia de estudios como los de Asamitsu [42] y Beck [43].

El fenómeno de **conmutación resistiva** tiene lugar típicamente en estructuras *MIM* y *MIS* y consiste en la posibilidad de alternar la resistencia al paso de la corriente que presentan estas células entre al menos dos estados diferenciados, mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre sus terminales [44, 45]. Es muy común describir este efecto en función de la característica *I-V* de las muestras bajo estudio. El paso de un estado de alta resistencia, llamado *HRS* (*High Resistance State*) o *estado OFF*, a un estado de baja resistencia, *LRS* (*Low Resistance State*) o *estado ON*, se conoce como proceso de *SET* y el voltaje que se ha de aplicar para que este tenga lugar se denomina  $V_{set}$ , *voltaje de SET*. El proceso inverso, el cambio de un estado *LRS* a un estado *HRS*, se conoce como *RESET* y sucede para un valor de voltaje  $V_{reset}$ , *voltaje de RESET*.

Existen dos grandes bloques en función del modo en que operan las células que presentan este fenómeno: *conmutación resistiva unipolar* y *conmutación resistiva bipolar*. La operación de conmutación se denomina *unipolar* cuando tiene lugar independientemente de la polaridad del voltaje aplicado. Por otra parte, la *bipolar* es aquella en la que el proceso de *SET* tiene lugar en una polaridad determinada y el de *RESET* en la opuesta.

Para poder manifestar el fenómeno en cuestión, habitualmente es necesario llevar a cabo un *electroforming* en la muestra, que se encuentra inicialmente en un estado prístino o *virgen*. El *electroforming* consiste en una ruptura “suave” (*soft breakdown*) del dieléctrico mediante la aplicación de un voltaje  $V_{form}$ , mucho más intenso que el necesario posteriormente para llevar a cabo los procesos de *SET* y *RESET*  $|V_{form}| > |V_{set/reset}|$ , que habilita la posibilidad de conmutación reversible en el dispositivo [46, 47].



**Figura 2.3:** Extraído de [44]. Modos de operación básicos de dispositivos que muestran *conmutación resistiva*. La característica *I-V* ilustrada representa la respuesta a un señal triangular de voltaje. *cc* denota la *compliance* (limitación) de corriente. **a)** *conmutación resistiva unipolar* **b)** *conmutación resistiva bipolar*. Se pueden observar los estados *ON/OFF* y los procesos de *SET* y *RESET*.

En este proceso, la película delgada dieléctrica sufre una degradación de su estructura,

que se traduce en muchos casos en la formación de defectos, vacantes o irregularidades que posteriormente beneficiarán la conducción. Cuando el *electroforming* ocurre, la resistencia del dieléctrico disminuye notablemente, lo que resulta en que la potencia disipada en el dispositivo se dispara [48]. Este incremento abrupto puede causar que la muestra pase a un estado irreversible en el que no presenta *conmutación resistiva*, lo que se conoce como *hard breakdown*. Para evitar esta situación indeseable, se fija un límite de corriente (mediante un circuito de control), denominada *current compliance*, en el proceso de *electroforming*. De hecho, dado que en el *SET* también hay un aumento instantáneo de la potencia al llegar a  $V_{set}$ , es común utilizar una *compliance* para salvaguardar la integridad del dispositivo. En la siguiente figura se representan dos características *I-V* típicas de células *RRAM* que presentan *conmutación resistiva unipolar* y *bipolar* respectivamente.

El hecho de tener que realizar un *electroforming*, que también se denomina simplemente *forming*, previo a la utilización de este tipo de estructuras supone un perjuicio para su fabricación e implementación a gran escala. Es por esto por lo que hay interés en la posibilidad de desarrollar células de este tipo que no requieran de este proceso [49, 50].

Una vez descrito el fenómeno e introducida la nomenclatura perteneciente a este campo de estudio, se expone un modelo que explica el comportamiento de un gran número de dispositivos que muestran *conmutación resistiva*, tanto *unipolar* como *bipolar*.

### 2.3. El modelo filamentario

Este modelo se basa en la formación de filamentos conductores en el aislante de células *MIM* y *MIS* que conectan ambos electrodos entre sí como respuesta a los estímulos eléctricos externos. El efecto de dichos filamentos es una modificación de la estructura del dieléctrico que permite explicar la aparición del fenómeno de *conmutación resistiva*. Estos filamentos funcionan como “canales” que benefician la conducción, que pueden formarse y diluirse o romperse de forma reversible al recibir un estímulo eléctrico determinado, lo que justifica la existencia de dos estados de resistencia distintos en la lámina aislante [51, 52, 53]. De hecho, la disolución o ruptura parcial de estos filamentos puede explicar la aparición de estados intermedios de resistencia en estos dispositivos.

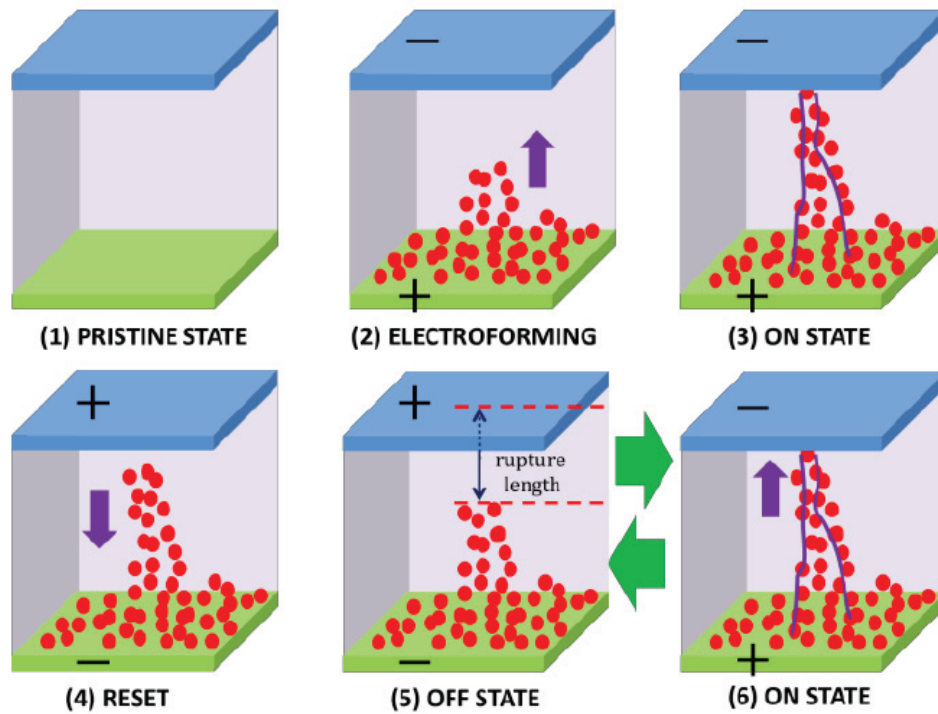
Una célula *RRAM* en estado prístino presenta una conductividad muy baja, como es de esperar en un material aislante. Al llevar a cabo el proceso de *electroforming*, se forma un filamento conductor que pone en contacto ambos electrodos. Una vez ha tenido lugar este proceso de *soft-breakdown* del dieléctrico, el dispositivo se encuentra en estado de baja resistencia *LRS*, pues la conducción es sencilla a través del filamento.

En esta situación, al aplicar un voltaje  $V_{reset}$ , el proceso de *RESET* se traduce en la disolución o ruptura del canal (ya sea total o parcialmente), que resulta en un nuevo incremento de la resistencia al paso de la corriente, estado *HRS*. Este aumento se origina en que al no tener el filamento completamente formado, la conducción ha de tener lugar, en mayor o menor medida, a través de una porción de aislante. Experimentalmente se observa que, tras el proceso de *RESET*, la resistencia que presenta la estructura es notablemente menor que en estado *virgen*, lo que apoya la hipótesis de una ruptura o disolución parcial. En efecto, el hecho de que el voltaje de *forming* sea mucho mayor que el voltaje de *SET* también se argumenta en esta línea, ya que si el filamento mantiene parte de su estructura tras el *RESET*, una nueva formación del filamento ha de resultar más sencilla. Es más, se ha comprobado que el dieléctrico, en la zona donde ha habido filamento, no retorna a su estructura original aunque este desaparezca, sino que muestra un área donde el crecimiento del canal queda favorecido. En consecuencia, el proceso de *electroforming* induce un estado irreversible en el dispositivo.

Tras el *RESET*, la muestra se encuentra en un estado de alta resistencia *HRS*. Una vez se aplica un voltaje suficientemente intenso  $V_{set}$ , el filamento se forma de nuevo, conectando otra vez ambos electrodos (dando lugar al proceso de *SET*), lo que lleva a la muestra al estado de



baja resistencia. De esta manera, a partir de la formación/disolución o ruptura del filamento, se puede pasar reiteradamente de un estado *HRS* al *LRS* mediante la aplicación de un estímulo eléctrico externo a la muestra.



**Figura 2.4:** Extraído de [51]. Modelo filamentario para un dispositivo que presenta *conmutación resistiva bipolar*. (1)-(3) Proceso de *forming* en el que la muestra queda en estado *LRS*. (4) Disolución parcial del filamento en el proceso de *RESET*, que deja la muestra en *HRS*. (5) y (6) Pasos *LRS/HRS* mediante la conexión/desconexión del filamento.

El modelo filamentario está ampliamente extendido en el ámbito de la investigación en células *RRAM* [54-56]. De hecho, se ha podido visualizar a través de diferentes técnicas, entre las que se pueden destacar: *Microscopía Conductiva de Fuerza Atómica CAFM* [57], *Microscopía Electrónica de Transmisión TEM* [58, 59] y a partir de imágenes térmicas en el infrarrojo [60].

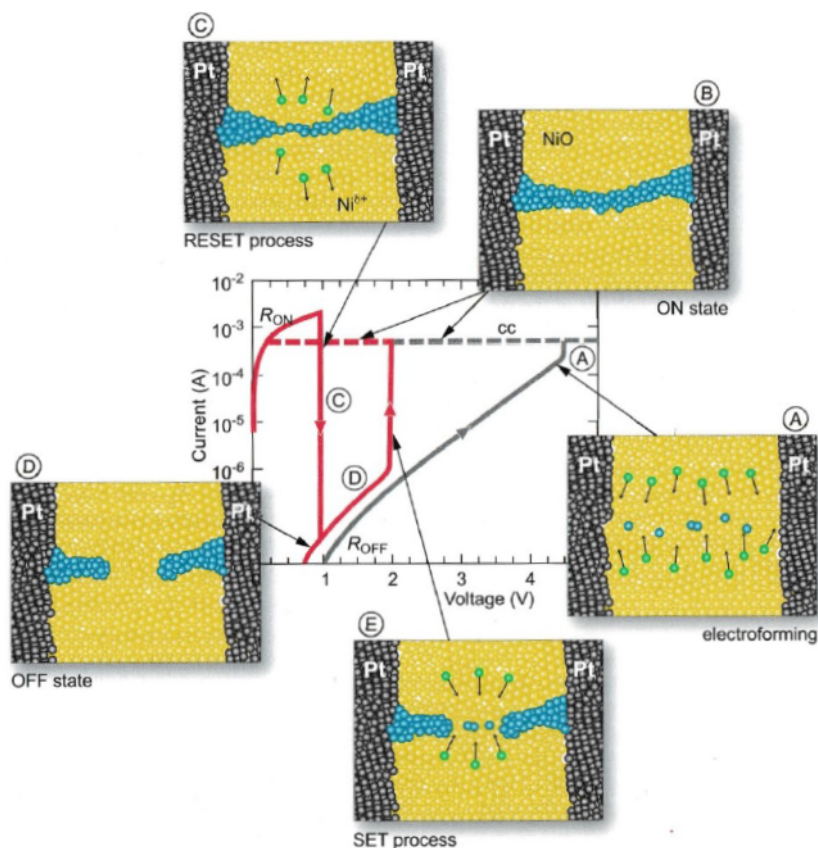
Dentro de este modelo tienen especial interés los dispositivos *RRAM* cuyo comportamiento queda determinado por reacciones *redox* y fenómenos de transporte *nano-iónico*. Entre estos se pueden destacar tres grandes grupos [44, 61, 62]: *Memorias Termoquímicas-TCM*, que manifiestan un comportamiento *unipolar*, *Memorias Electroquímicas-ECM* y *Memorias de Cambio de Valencia-VCM*, ambas *bipolares*.

### 2.3.1. Memorias Termoquímicas - TCM

Las *memorias termoquímicas* [63, 64] son aquellas en las que la formación del filamento se debe principalmente a una respuesta térmica al paso de la corriente, que impulsa reacciones *redox* que culminan con la formación de un canal conductor. Las células de este tipo manifiestan un comportamiento *unipolar* ya que los efectos térmicos que causan la *conmutación resistiva* no mantienen ninguna dependencia con la polaridad. La forma de conmutación que presentan estos dispositivos se observa con frecuencia en muestras cuyo dieléctrico es un óxido de un metal de transición que manifiesta mayor resistividad para estados más oxidados, como pueden ser, por ejemplo, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{NiO}$ . Este último es el más estudiado y más prometedor [65], por lo tanto, se utiliza como modelo para la descripción del funcionamiento de las células *TCM* (**Figura 2.5**). Pese a que hay un acuerdo general en torno a que el fenómeno de conmutación en

estas estructuras se ajusta a un modelo filamentario, todavía hay debate entre los que sostienen que la conducción se debe a un solo filamento y la idea de que tras el *forming* se establecen varios [66].

En este tipo de memorias, el proceso de *forming* se inicia a partir de la conducción residual del óxido. Al ir aumentando el voltaje entre los terminales de la célula hasta llegar a  $V_{form}$ , el resultante incremento de corriente conlleva un crecimiento en la disipación de potencia mediante *efecto Joule*. En consecuencia, se empiezan a observar mayores temperaturas y corrientes en el dieléctrico. Es conocido que en sistemas con temperaturas altas, los estados de oxidación deficitarios en oxígeno de metales de transición (subóxidos) comienzan a presentar mayor estabilidad. Bajo dichas condiciones, estas especies pueden llegar incluso a formar el último eslabón de la cadena de reducción, que resulta ser el catión metálico, lo cual sucede en torno a la región donde está ocurriendo la *disipación Joule*. Los cationes metálicos comienzan entonces a agruparse formando un filamento metálico en dicha zona. El proceso por el cual los iones de oxígeno abandonan esta región se conoce como *termodifusión*. De esta manera, se consolida un filamento metálico de alta conductividad que conecta ambos electrodos, estableciendo entonces un estado de baja resistencia en el dispositivo.



**Figura 2.5:** Extraído de [61]. Característica I-V de una *memoria termoquímica* con estructura Pt/NiO/Pt. Se indica en cada estado (*HRS/LRS*) y proceso (*SET/RESET* y *forming*) la correspondiente situación del filamento.

El proceso de *SET* resulta análogo al de *forming*. Sin embargo, se verifica  $|V_{set}| < |V_{form}|$  porque el filamento no se disuelve totalmente en el proceso de *RESET*, sino que se fractura en algún punto intermedio dejando parte de su estructura como residuo, lo que facilita una nueva formación del mismo.

En el proceso de *RESET* se elimina la *compliance* de corriente que es común establecer en los procesos de *forming* y *SET* para evitar el *hard breakdown* de la muestra. Esto resulta en que se alcanzan corrientes más altas que en los procesos anteriores, lo que conlleva una considerable

disipación de calor por *efecto Joule* en el filamento. Como consecuencia, pese a que aún no hay un consenso general en torno a esta idea, parece que lo más probable es que el filamento se rompa debido a la reducción de la *energía libre superficial* del mismo (en un proceso conocido como *Maduración de Ostwald*). Independientemente de la naturaleza de este proceso, diferentes métodos de simulación han resultado satisfactorios en la modelización de un proceso de *RESET* activado térmicamente en una célula *TCM* con NiO como dieléctrico [69].

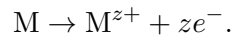
A partir de la caracterización *I-V* se puede apreciar que este tipo de memorias presenta una conducción de tipo *ohmico* en el estado *LRS*, lo cual concuerda con la idea de la formación de un filamento metálico. Por otra parte, en el estado de alta resistencia se observa una dependencia de la corriente con el campo aplicado que se ajusta bien por mecanismos *Schottky* o *Poole-Frenkel*, ambos relacionados con la agitación térmica, lo que recalca la importancia de los efectos de esta índole en este tipo de muestras.

### 2.3.2. Memorias Electroquímicas - *ECM*

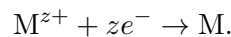
Las *memorias electroquímicas* son aquellas [61, 63, 70] en las que el filamento se forma debido a la migración de cationes procedentes de un electrodo electroquímicamente activo hacia el electrodo opuesto, que ha de estar formado por un material inerte, donde se reducen y se depositan formando una *dendrita* metálica que conecta ambos electrodos entre sí. Estos dispositivos presentan un comportamiento *bipolar* ya que la deriva de los cationes hacia el electrodo inerte y su posterior retirada en el proceso de ruptura del filamento depende de la polaridad del estímulo eléctrico aplicado a la célula.

Las células que presentan este fenómeno consisten en un electrodo formado por un metal *M* electroquímicamente activo, entre los cuales es común encontrar Ag y Cu, mientras que el otro electrodo ha de ser electroquímicamente inerte, por ejemplo de Pt o Ir. Entre ellos se dispone un electrolito sólido que facilita el desplazamiento de iones  $M^{z+}$  entre ambos electrodos.

El proceso de *forming* ocurre cuando el voltaje alcanza un valor suficiente  $V_{form}$  con una polarización positiva sobre el electrodo activo. Durante el proceso, el ánodo se disuelve en el electrolito obedeciendo la siguiente reacción:

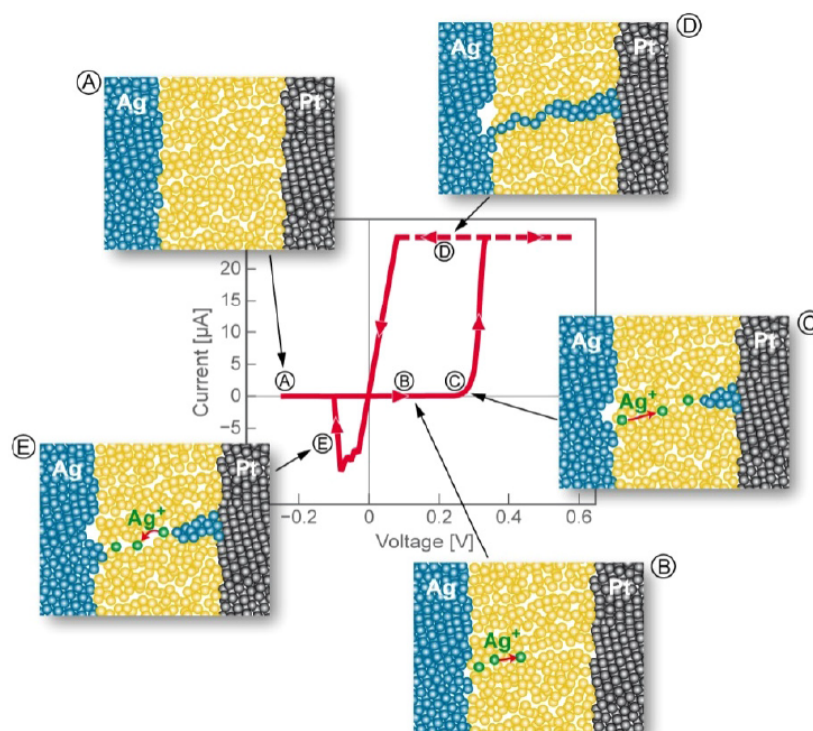


A continuación, los cationes  $M^{z+}$  se desplazan por el electrolito hacia el cátodo dirigidos por el campo eléctrico externo. Una vez alcanzan el electrodo inerte, estos se reducen de acuerdo con la reacción de deposición catódica:



Este último proceso, conocido como *electro-cristalización*, resulta en la formación de una *dendrita* metálica con origen en el electrodo inerte al que se van sumando cationes de manera continua hasta alcanzar el ánodo. En dicho instante, la corriente se dispara porque se ha consolidado un canal conductor que pone en contacto ambos electrodos, finalizando así el proceso de *forming*.

El *SET* se fundamenta en las mismas ideas físicas que el *electroforming*, explicado en el párrafo anterior, pero requiere de voltajes menos intensos para ocurrir. Esto no tiene por qué deberse a la existencia de residuos del filamento metálico, sino a que la zona donde este se encontraba manifiesta una estructura que favorece el crecimiento de una nueva *dendrita* metálica.



**Figura 2.6:** Extraído de [61]. Característica  $I$ - $V$  de una *memoria electroquímica* con estructura Ag/Ag-Ge-Se/Pt. Se indica en cada estado (*ON/OFF*) y proceso (*SET/RESET* y *forming*) la correspondiente situación del filamento.

En cuanto a la posibilidad de que sean varios los filamentos que aparecen en el proceso de *electroforming* o *SET*, el hecho de establecer una *compliance* de corriente permite afirmar que un único filamento es responsable del abrupto incremento en la conductividad [71]. Esto se debe a que aunque se comiencen a formar varias *dendritas* metálicas, en el instante en que una establece contacto con el electrodo activo, la corriente se dispara y la *compliance* actúa impidiendo que las demás continúen desarrollándose.

El estado *ON* se mantiene hasta que se aplica un voltaje de polaridad opuesta suficientemente intenso. En este caso, los cationes depositados en el electrodo inerte se disuelven y retornan al electrodo opuesto mediante la acción del campo, lo que se traduce en la desconexión del filamento en el proceso de *RESET*, que deja la muestra en un estado de alta resistencia. En las fases iniciales de este complejo proceso [72], hay dos fenómenos coexistentes que contribuyen al paso de la corriente: la conducción iónica, debida a la deriva de iones por el electrolito sólido, y la circulación de electrones a lo largo del “*punte metálico*”.

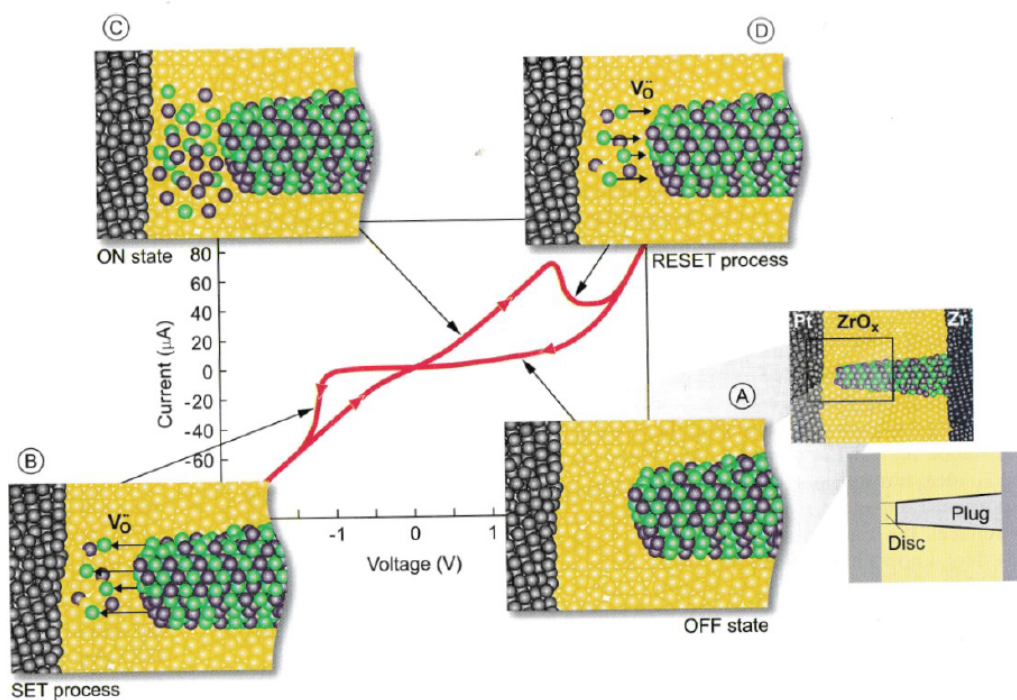
### 2.3.3. Memorias de Cambio de Valencia - *VCM*

Las *memorias de cambio de valencia* [44, 61, 62] presentan *conmutación resistiva bipolar* pese a no haber inyección de cationes metálicos por parte de los electrodos. La estructura típica de estas células está formada por un *electrodo activo* (que suele ser inerte), en el cual tiene lugar la operación de conmutación, un *electrodo óhmico* (con tendencia a capturar iones de oxígeno) y un dieléctrico formado por un óxido metálico. En la **Figura 2.7** se presenta una estructura Pt/ZrO<sub>x</sub>/Zr, donde el Pt actúa como *electrodo activo* y el Zr como *electrodo óhmico*. A diferencia de las otras memorias expuestas, en este caso la naturaleza del filamento no es metálica, sino que la alta movilidad de los defectos de oxígeno resulta en la formación de un filamento de vacantes que facilita la conducción. Estas vacantes se generan a expensas de la reducción del óxido metálico que actúa como aislante, lo que resulta en la aparición de iones

con valencias menores a la que tenían en el óxido original [73], lo cual da nombre a este grupo de dispositivos.

En este tipo de memorias aparece la posibilidad de no tener que realizar un *forming* previo a las operaciones de conmutación si la lámina dieléctrica es suficientemente fina [74]. De hecho, en caso de tener que hacerlo, es posible realizar el *forming* bajo cualquier polaridad, con la singularidad de que una de ellas llevará la muestra a un estado *HRS* y la otra al opuesto, *LRS*. La consecuencia de realizar un *electroforming* en estas muestras es el establecimiento de un filamento deficitario en oxígeno que conecta ambos electrodos.

Una parte de dicho filamento, denominada *plug*, no resulta modificada a lo largo de las operaciones de conmutación. La región que sí se altera en estos procesos, que resulta ser una pequeña área entre el filamento y el electrodo activo, se llama *disc*. Durante la operación de *SET*, el campo eléctrico externo promociona la reducción de las especies que se encuentran en el *disc*, lo que resulta en la formación de vacantes de oxígeno que reconstruyen el filamento al completo. Por otra parte, en el proceso de *RESET*, el estímulo eléctrico favorece la oxidación del electrodo activo, lo que resulta en un desplazamiento de las vacantes de oxígeno de la zona del *disc* y como consecuencia, la ruptura del filamento y el paso a un estado de baja resistencia.



**Figura 2.7:** Extraído de [61]. Característica  $I$ - $V$  de una *memoria de cambio de valencia* con estructura Pt/ZrO<sub>x</sub>/Zr. Los círculos verdes representan vacantes de oxígeno y los grisáceos del filamento representan iones de Zr con valencias reducidas. Se indica en cada estado (*ON/OFF*) y proceso (*SET/RESET*) la correspondiente situación del filamento.

## Capítulo 3

# Métodos experimentales

---

En este capítulo se detalla el procedimiento experimental mediante una breve introducción a las técnicas utilizadas y una descripción básica de los instrumentos y programas empleados para la realización de los experimentos.

En la **Sección 3.1** se describen las técnicas de caracterización llevadas a cabo en el estudio de las muestras que se presenta en este documento. Esta explicación se concreta para ambos tipos de *conmutación resistiva* en cuanto a su polaridad, analizando las particularidades que presenta cada uno de ellos

A continuación, en la **Sección 3.2**, se exponen brevemente los instrumentos y programas de medida empleados en el estudio de las muestras. Además, se indica la procedencia y el modo de manufactura de las muestras utilizadas, así como el proceso de preparación de estos dispositivos para llevar a cabo su caracterización.

Por último, se detallan en la **Sección 3.3** las medidas en temperatura llevadas a cabo sobre una muestra *bipolar*. En esta experiencia se realiza la caracterización  $I-V$  de un dispositivo en un rango de temperaturas que abarca desde los  $77K$  hasta los  $350K$  mediante la utilización de un criostato enfriado con nitrógeno líquido.

### 3.1. Técnicas de caracterización

En el ámbito de la *conmutación resistiva*, uno de los procedimientos experimentales más empleados es la **caracterización  $I-V$** . Mediante esta técnica se puede extraer información acerca de las principales propiedades de dicho fenómeno en las muestras bajo estudio. En primer lugar, permite el análisis de los procesos de *forming*, *SET* y *RESET* y la determinación de los parámetros eléctricos que los caracterizan, los cuales describen las propiedades de escritura (tensión necesaria, consumo del dispositivo...) de la célula en su eventual utilización como memoria *RRAM*. Por otra parte, expone la relación de resistencias entre los estados *HRS* y *LRS*, es decir, la ratio  $R_{off}/R_{on}$ , también crucial para su hipotético uso como memoria de dos estados. Además, facilita el análisis de los mecanismos involucrados en la conducción en los diferentes estados de resistencia, que se manifiestan a través de la dependencia de la densidad de corriente  $J$  con el campo eléctrico externo  $E$ , o, aplicando las transformaciones correspondientes, mediante la relación entre  $I$  y la tensión entre los terminales del dispositivo  $V$ . Por último, la repetición del proceso de caracterización  $I-V$  a lo largo de varios ciclos posibilita el estudio de la robustez y la estabilidad de la muestra frente a los cambios de estado.

Uno de los principales fenómenos a controlar durante la caracterización  $I-V$  es el proceso de *electroforming*. Como se indica en el capítulo anterior, para observar el fenómeno de conmutación es necesario realizar un *soft breakdown* sobre las muestras bajo estudio. Este proceso se lleva a cabo mediante la aplicación de una rampa de tensión hasta alcanzar  $V_{form}$ , valor en el que se observa un incremento instantáneo en la conductividad de la misma, causado por la formación del filamento conductor entre ambos electrodos. Para que este proceso no resulte en la inutilización de la muestra, se aplica una limitación de corriente  $I_{cc}$ . Este proceso y el posterior comportamiento de las muestras es fuertemente dependiente de esta *compliance* de corriente, ya que si esta es muy alta, puede que no limite correctamente la ruptura dieléctrica, resultando en la inhabilitación de la muestra, y por el contrario, si es demasiado baja, puede ocurrir que el *soft breakdown* que tiene lugar no consiga generar un filamento suficientemente consistente como para reproducir de forma repetitiva el fenómeno de conmutación. Por lo tanto, el parámetro  $I_{cc}$  se ajusta experimentalmente a partir del comportamiento observado en cada una de las muestras, siendo típicamente del orden de los  $100 \mu A-1 mA$ .

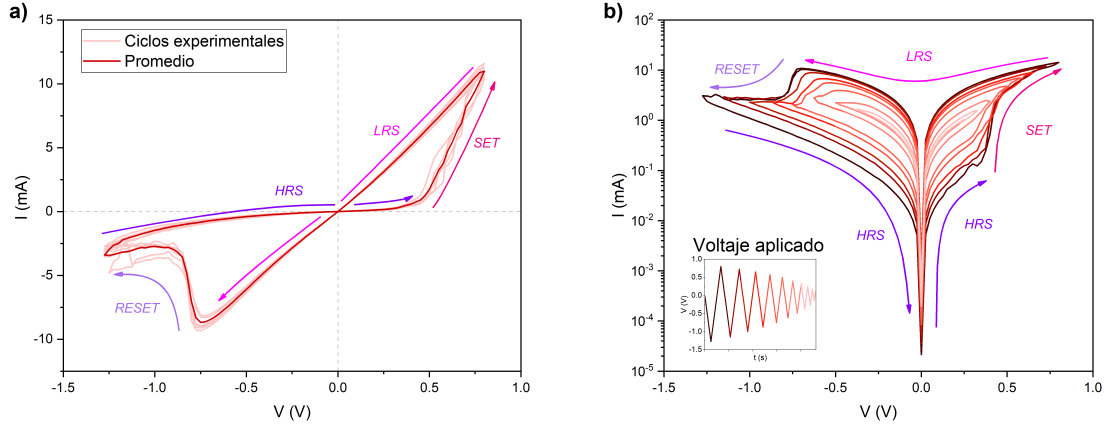
#### 3.1.1. Caracterización $I-V$ de muestras bipolares

Tras realizar el *electroforming*, las muestras que manifiestan *conmutación resistiva bipolar* suelen presentar un comportamiento como el que se ilustra en la **Figura 3.1.a**, en la que se observan lazos denominados *pinched hysteresis loop*, introducidos en la **Sección 1.1**. Esta ilustración representa la respuesta de una muestra *bipolar* a un estímulo de tensión alterna con forma de señal triangular asimétrica de amplitud constante. Se puede observar cómo para tensiones positivas crecientes tiene lugar un proceso de *SET*, indicado en la figura, en el que la muestra pasa del estado *HRS* al estado *LRS*, siguiendo el sentido de las flechas. A continuación se produce el *RESET*, que resulta en un nuevo cambio de estado.

Dado que las muestras *bipolares* suelen presentar una mayor estabilidad que las *unipolares*, resulta interesante analizar la posibilidad de encontrar estados intermedios de resistencia en este tipo de dispositivos. Para ello se modifican los estímulos aplicados sobre las muestras para que las operaciones de conmutación no tengan lugar de manera íntegra. Entre estos procesos se han llevado a cabo los dos siguientes:

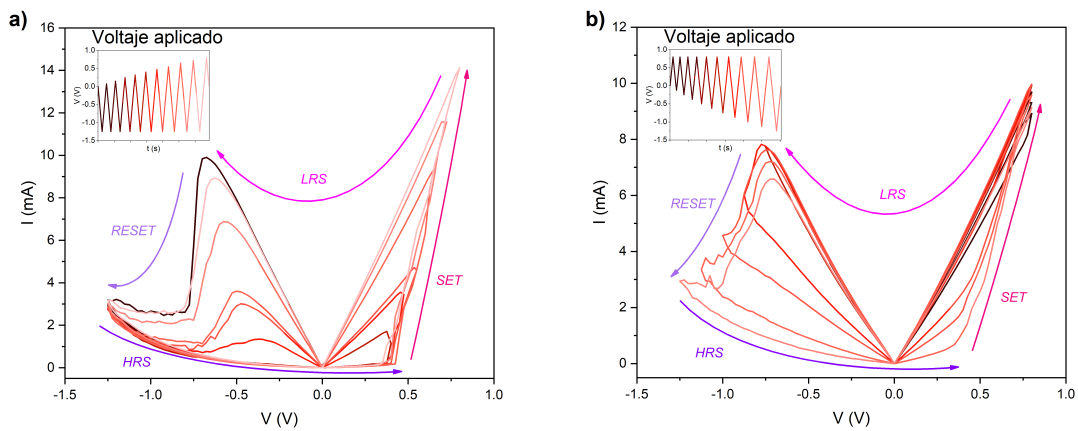
- **Lazos  $I-V$  crecientes/decrecientes:** En el primero de los casos, sobre una muestra que parte del estado *HRS*, se aplica un estímulo alterno con amplitud que aumenta paulatinamente, lo que implica que la muestra, en los primeros ciclos, no llega a alcanzar un voltaje suficiente para realizar un *SET* completo, lo que se traduce en que el filamento se forma parcialmente y por lo tanto la resistencia alcanza valores intermedios entre el *HRS* y el

*LRS*. Para el caso de los *lazos decrecientes* se aplica una señal de amplitud decreciente, comenzando por valores suficientes para llevar a cabo el *SET/RESET* íntegramente. De esta manera, en el primer ciclo la muestra describe ambos procesos *SET/RESET* completamente, mientras que las subsiguientes operaciones de conmutación tienen lugar de manera parcial, lo que resulta en una gráfica *I-V* de *lazos anidados* como la que se ilustra en la **Figura 3.1.b**.



**Figura 3.1:** Caracterización *I-V* de una muestra *MIM* Ti/TiN/HfO<sub>2</sub>/W que manifiesta un comportamiento *bipolar*. **a)** Ciclo completo de *conmutación resistiva* obtenido a partir del promediado de 5 ciclos experimentales en respuesta a una señal triangular de tensión. Se pueden observar los procesos de *SET* y *RESET* y los estados de *HRS/LRS*. **b)** Caracterización de los estados intermedios mediante *lazos I-V decrecientes*.

- Lazos *I-V* de escritura y borrado parcial:** El proceso de *escritura parcial* (resp. *borrado parcial*) consiste en la aplicación de un estímulo de tensión alterna asimétrico, de manera que crece en amplitud hasta el valor  $V_{set}$  (resp.  $V_{reset}$ ) en la polaridad que se corresponde con el proceso de *SET* (resp. proceso de *RESET*) mientras que en la polaridad opuesta mantiene una amplitud suficiente para causar el *RESET* (resp. *SET*). Esto se traduce en que en cada uno de los ciclos tiene lugar un *SET* (resp. *RESET*) -también conocido como proceso de *escritura* (resp. *borrado*)- incompleto, hasta que la amplitud en dicha polaridad llega a  $V_{set}$  (resp.  $V_{reset}$ ) mientras que el proceso opuesto, de *borrado* (resp. *escritura*) tiene lugar de manera íntegra.



**Figura 3.2:** Lazos *I-V* de escritura y borrado parcial de una muestra *MIM* Ti/TiN/HfO<sub>2</sub>/W que manifiesta un comportamiento *bipolar*. **a)** Lazos *I-V* de escritura parcial a una temperatura de 350 K. **b)** Lazos *I-V* de borrado parcial a una temperatura de 190 K.

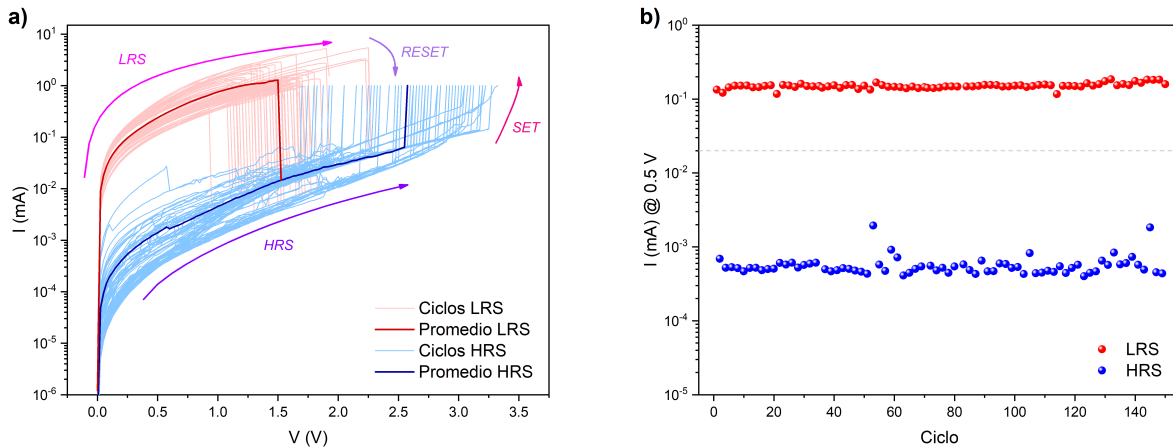


### 3.1.2. Caracterización $I-V$ de muestras unipolares

La caracterización de muestras *unipolares* resulta algo más compleja que la de las *bipolares*, en tanto que las primeras presentan un comportamiento menos consistente y con más variabilidad. Además, el hecho de manifestar ambas operaciones de conmutación para una misma polaridad resulta en muchos casos un inconveniente para su caracterización  $I-V$  (si bien es beneficioso en su hipotética utilización como memorias *RRAM*).

El procedimiento se lleva a cabo como se describe a continuación. Una vez realizado el *forming*, la muestra queda en un estado *LRS* (pues el filamento se ha formado y conecta ambos electrodos). Una vez en este estado se aplica una rampa de voltaje de la polaridad que corresponda hasta que ocurre el *RESET*, que en términos de la caracterización  $I-V$  resulta en una caída abrupta de la corriente que circula por el dispositivo cuando se alcanza  $V_{reset}$ . Una vez la muestra ha bajado al estado *HRS*, se aplica de nuevo una rampa de voltaje, en este caso desde el origen hasta llegar al *SET*, que se manifiesta en la curva  $I-V$  como un incremento instantáneo de la corriente que circula por la muestra. En este punto se aplica una *compliance* de corriente para evitar la inhabilitación del dispositivo. En los experimentos llevados cabo en torno a la caracterización de muestras *unipolares*, que se presentan en la **Sección 4.3**, se controlan las operaciones de conmutación tanto mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre los terminales de los dispositivos como mediante el control de la corriente que circula por las células. Se detalla la forma de automatizar estas medidas en el apartado referente al software empleado.

Es muy habitual en la caracterización de muestras *unipolares* acudir a la representación en términos de potencia, pues como se introduce en la **Sección 2.3.1**, que versa sobre memorias *TCM* unipolares, en algunos dispositivos de esta naturaleza el factor determinante para la *conmutación resistiva* es el calor disipado en una región del dieléctrico, que propicia la formación/fractura del filamento que gobierna la conductividad de la estructura.



**Figura 3.3:** Caracterización  $I-V$  en escala logarítmica de una muestra *MIS* Ni/HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Si que presenta un comportamiento *unipolar*. **a)** Caracterización  $I-V$  durante 75 ciclos de *conmutación resistiva* y el correspondiente promediado. Se pueden observar los procesos de *SET* y *RESET* y los estados de *HRS*/*LRS*. **b)** Muestra una gráfica típica de un experimento de robustez y estabilidad. Tras cada proceso de *SET*/*RESET* se mide la corriente para una tensión de 0.5 V para determinar el estado en el que queda la muestra (*LRS*/*HRS*). Si la corriente es mayor que  $I_{lim}$ , representada por la línea gris a trazos, el dispositivo se encuentra en estado *LRS*, en caso contrario se encuentra en estado *HRS*.

## 3.2. Instrumentos, software y proceso de preparación de las muestras

Se describen resumidamente los dispositivos y programas empleados en la caracterización llevada a cabo. Además, se indica de manera breve el proceso de manufactura de las muestras, así como su preparación para llevar a cabo las medidas experimentales.

### 3.2.1. Instrumentos empleados en la caracterización

Para la obtención de las características  $I-V$  de las muestras bajo estudio se aplica una tensión al electrodo superior (*Top electrode, TE*) y se lleva a tierra el opuesto (*Bottom electrode, BE*). Para llevar a cabo esta labor se utiliza una **Mesa de puntas Cascade Microtech** (primera imagen de la **Figura 3.4**). Esta estructura incluye dos soportes que disponen de puntas de *tungsteno* que sirven para, mediante su ajuste sobre los electrodos gracias a la observación bajo microscopio (segunda imagen de la **Figura 3.4**), dado que estos tienen tamaños del orden de los  $\mu\text{m}^2$ , llevar el impulso eléctrico desde la fuente a la célula.



**Figura 3.4:** La primera imagen ilustra la mesa de puntas donde se lleva a cabo la caracterización. El microscopio permite la correcta disposición de las puntas sobre los electrodos de la muestra, que se sitúa en la placa inferior. La segunda se corresponde con la visualización bajo microscopio de la máscara de una muestra *MIS*. Se puede observar una de las puntas de tungsteno sobre un *TE*.

La señal eléctrica aplicada se genera en un equipo **Hewlett Packard 4155B Semiconductor Parameter Analyzer** que se controla remotamente desde una computadora mediante el software **Keysight VEE**.



**Figura 3.5:** Equipo *Hewlett Packard 4155B Semiconductor Parameter Analyzer* utilizado en la caracterización.

### 3.2.2. Software

A lo largo de la caracterización llevada a cabo se emplean diferentes programas a través del software **Keysight VEE** que permite automatizar la toma de datos. Se detallan para la caracterización de ambos tipos de muestras: *bipolares* y *unipolares*.

**Caracterización de muestras bipolares:** El software empleado permite configurar la señal triangular aplicada sobre la muestra: paso de tensión, velocidad de medida, amplitud de la señal (que puede ser asimétrica para sendas polaridades con el fin de satisfacer las diferentes necesidades en los procesos de *SET* y *RESET*) y posibilita fijar el número de ciclos de *conmutación resistiva* caracterizados. También permite aplicar una *compliance* de corriente, lo que facilita su utilización para realizar el *forming* sobre las muestras.

Se utilizan programas auxiliares para la medición de *lazos crecientes/decrecientes* y procesos de *escritura/borrado parcial* sobre las muestras, que permiten un ajuste más cómodo para las señales necesarias en estos tipos de caracterización, ya descritos en la **Sección 3.1.1**.

**Caracterización de muestras unipolares:** El hecho de tener que aplicar una rampa de tensión de la misma polaridad para llegar al *SET* y al *RESET* dificulta la automatización de la toma de datos. Para solventar este inconveniente, el programa que se encarga de esta caracterización incorpora diferentes parámetros, que a continuación se detallan para ambas operaciones de conmutación.

- (v1) Si la muestra está en *LRS*, se caracteriza el dispositivo aplicando una rampa de tensión que crece hasta que se observa la operación *RESET*. Para limitar automáticamente la señal cuando se alcanza esta tensión, se introduce un parámetro dado por un valor porcentual, entre 0 % a 100 %, de modo que, si entre un paso y el siguiente de la rampa de tensión se manifiesta una caída en la corriente a través del dispositivo de valor relativo mayor que el introducido, la fuente detiene el estímulo aplicado, pues ya se ha producido el cambio de estado.
- (v2) Si la muestra está en *HRS*, se aplica una rampa creciente de tensión hasta que se manifiesta el *SET*. Se establece un *compliance* de corriente que además de salvaguardar el dispositivo frente a una ruptura dieléctrica irreversible, establece un valor límite para la corriente, tal que una vez se alcanza este valor se detiene el estímulo eléctrico aplicado sobre el dispositivo.

En los experimentos realizados en torno al estudio de las muestras *unipolares* que se presenta en la **Sección 4.3**, se obtiene la característica *I-V* de ambos estados de resistencia *HRS/LRS* tanto mediante el control de la tensión aplicada sobre la muestra (como es habitual) como mediante el control de la corriente que circula por el dispositivo. Para ello se utilizan 3 programas auxiliares. En el caso en que ambas operaciones de conmutación se lleven a cabo a partir del control de la corriente que circula por la célula, se implementan los siguientes procedimientos en el aparato de medida:

- (i1) Si la muestra se encuentra en el estado *LRS*, se induce una rampa creciente de corriente a través de ella. De esta manera se fuerza el proceso de *RESET* en el dispositivo, lo que resulta en un incremento instantáneo de la tensión que presenta entre sus terminales. Para identificar el proceso en cuestión e impedir la inhabilitación de la muestra se establece una *compliance* de tensión, tal que si la diferencia de potencial entre los terminales del dispositivo alcanza dicho valor se detiene el estímulo externo.
- (i2) Si la muestra se encuentra en estado *HRS*, el incremento de la corriente a través de la misma produce la formación del filamento, operación de *SET*, lo que resulta en una caída

abrupta de la tensión entre los terminales del dispositivo. En consecuencia, para identificar esta operación, se introduce en el programa de medida un *porcentaje de caída* tal que si entre un paso de la rampa de corriente y el siguiente el salto de tensión es mayor que este parámetro, se detiene la caracterización.

Para las medidas “*mixtas*”, aquellas en las que se controla una de las operaciones de conmutación mediante la aplicación de una señal de tensión y la otra mediante el ajuste de la corriente a través del dispositivo, los programas implementan las parejas de procedimientos (v1)-(i2) o bien (i1)-(v2).

Los 4 programas descritos deben aplicar las correspondientes parejas de procedimientos de medida de manera alterna para ir acumulando ciclos completos (por ejemplo, inmediatamente después del *forming*: caracterización del estado *HRS* hasta el *SET* - caracterización del *LRS* hasta el *RESET*, que se puede observar en las líneas azules y rojas respectivamente de la **Figura 3.3.a**) de *conmutación resistiva*. Sin embargo, dada la inestabilidad que presenta este tipo de dispositivos, es habitual establecer un parámetro auxiliar en el aparato de medida que le permita determinar automáticamente en qué estado se encuentra la muestra para aplicar el procedimiento de caracterización correcto. La manera de aportar esta información al control es, tras cada operación de conmutación, realizar una medida puntual de la corriente  $|I_{lectura}|^1$  para un valor de tensión aplicado  $|V_{lectura}| < |V_{set}|, |V_{reset}|$ . Esta medida se compara con un valor pre-establecido (que se ajusta de manera experimental)  $I_{lim}$ . En el caso en que  $|I_{lectura}| > |I_{lim}|$  el programa interpreta que la muestra está en un estado de baja resistencia *LRS* y aplica el procedimiento correspondiente a su caracterización, mientras que en caso contrario  $|I_{lectura}| < |I_{lim}|$ , aplica el otro procedimiento de la pareja. Estas medidas también se almacenan dado que permiten realizar un estudio de la robustez y la estabilidad del dispositivo, como se puede observar en la **Figura 3.3.b**.

Mediante el software empleado se pueden controlar los siguientes parámetros: pasos de voltaje y tensión de las rampas aplicadas, velocidad de barrido, amplitud de la señal, porcentaje de caída y *compliance* de tensión y/o corriente que corresponda, y valor de corriente límite para las medidas a  $|V_{lectura}|$  tras la operación de conmutación,  $I_{lim}$ .

### 3.2.3. Preparación de las muestras MIM y MIS

En las muestras empleadas en este trabajo, las capas dieléctricas se depositan sobre el sustrato que constituye el electrodo inferior (semiconductor o metálico) mediante la técnica de *deposición de capas atómicas* (*Atomic Layer Deposition-ALD*). Esta se basa en exponer el sustrato a una secuencia alterna de reactivos en fase de vapor mediante la cual, dada la naturaleza auto-limitante de dichas reacciones en la superficie del sustrato, se puede controlar el grosor de las láminas a escala atómica [75, 76]. De esta manera se consiguen capas dieléctricas del orden de los nanómetros. Posteriormente, mediante *magnetron sputtering*, otra técnica de deposición basada en el empleo de vapor en una cámara cuyo funcionamiento se cimienta en el confinamiento de energía electromagnética en cavidades resonantes, el magnetrón [77], se deposita el metal que actúa como *TE*.

Las muestras utilizadas en este trabajo proceden de las colaboraciones del *Grupo de Caracterización de Materiales y Dispositivos Electrónicos (GCMDE)*, *Grupo de Investigación Reconocido* de la *Universidad de Valladolid* con el *Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB)* y la *Universidad de Tartu*, Estonia.

Para facilitar las conexiones en la mesa de puntas, se cortocircuitan los electrodos inferiores de la oblea que contiene las muestras con una placa de cobre tal y como se puede observar en la segunda imagen de la **Figura 3.4**. De esta manera se consigue una configuración que permite la conexión del *TE* a la punta que aplica el estímulo eléctrico mientras que el *BE* hace contacto

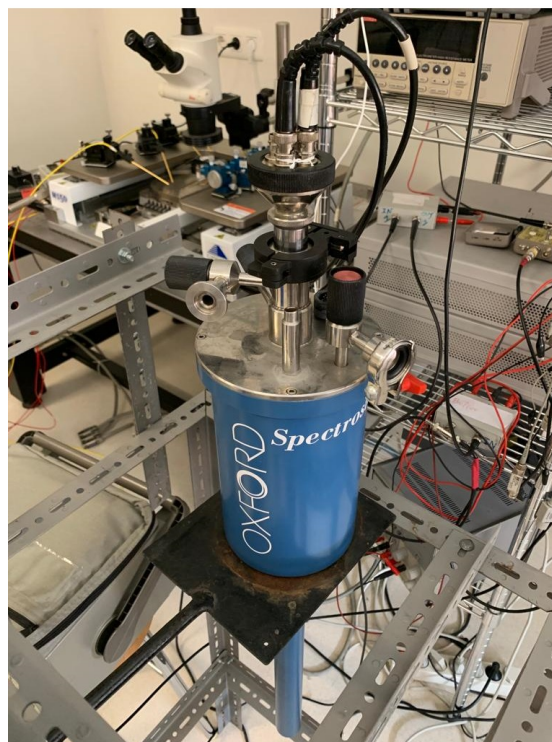
<sup>1</sup>Esta nomenclatura no es en vano, pues esta forma de medir el estado se corresponde con la operación de lectura que se lleva a cabo en la utilización de este tipo de dispositivos como memorias *RRAM*

con la otra punta a través de la lámina de cobre. Para acoplar el cobre a la oblea se utiliza una laca conductora (para evitar la aparición de resistencias en serie significativas al caracterizar la muestra). Antes de realizar la conexión se raya la placa de cobre para que la laca de plata se adhiera mejor.

### 3.3. Medidas en temperatura

Para llevar a cabo las medidas en temperatura expuestas en la **Sección 4.2** se emplea un **Criostato Oxford Instruments DM1710**. En este dispositivo se puede obtener un amplio rango de temperaturas, desde  $77\text{ K}$  hasta  $350\text{ K}$ .

La muestra se sitúa al final de un vástago aislado térmicamente mediante una capa de helio. El criostato dispone de un embudo en el que se vierte nitrógeno líquido, a una temperatura de  $77\text{ K}$ , para enfriar el dispositivo. Además, contiene una resistencia que genera calor por medio del *efecto Joule*. Mediante un **Controlador de temperatura Oxford Instruments ITC503** se regula la temperatura en el interior del criostato gracias a la disipación de potencia que tiene lugar en esta resistencia. El calentamiento del dispositivo causa la evaporación del nitrógeno líquido, por lo tanto, las medidas en temperatura deben llevarse a cabo en orden de temperaturas crecientes. En cada uno de los valores de temperatura en los que se realizan medidas, y especialmente en los más bajos, es importante esperar a la estabilización térmica en el interior del criostato.



**Figura 3.6:** Instrumentos utilizados en las medidas en temperatura. La primera imagen ilustra el *Controlador de temperatura Oxford Instruments ITC503* y la segunda el *criostato Oxford Instruments DM1710* utilizado en la caracterización.

## Capítulo 4

# Resultados

---

Se detallan en este capítulo los resultados obtenidos en los tres experimentos de caracterización que componen este estudio.

En primer lugar, en la **Sección 4.1**, se estudia un lote de células *RRAM* procedentes de la *Universidad de Tartu*. El atractivo de estas es que emplean como dieléctrico óxidos de metales comunes, como son el Fe y el Co, variando su grosor y estructura entre las diferentes células que forman el lote. Se anticipa que, dado que estas células no son capaces de reproducir establemente ciclos de *conmutación resistiva*, el principal interés de este experimento es determinar los mecanismos involucrados en la conducción de las muestras.

El segundo experimento, **Sección 4.2**, consiste en la caracterización en temperatura de una muestra *bipolar* procedente del *Instituto de Microelectrónica de Barcelona-IMB*, con estructura Ti/TiN/HfO<sub>2</sub>/W, donde el aislante es óxido de hafnio, cuyo uso está muy extendido en el ámbito de la *conmutación resistiva*. Se busca la característica *I-V* de la muestra desde 77 K hasta 350 K en intervalos de 20 K, como se describe en la **Sección 3.3**. Además, se realiza un estudio de los estados intermedios de resistencia en dicho rango de temperaturas a partir de las técnicas de caracterización mediante *lazos I-V crecientes, decrecientes* y ciclos de *escritura y borrado parcial*.

Por último, en la **Sección 4.3**, se caracteriza un lote de muestras *MIS unipolares*, procedentes del *IMB*. Estas disponen de *TE* de Ni, *BE* de Si-n<sup>+</sup> y dieléctricos formados por diferentes combinaciones de capas de HfO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuyo grosor total en todos los casos es de 20 nm. Se analiza el comportamiento de estas muestras estudiando sus diferentes respuestas al recibir estímulos en forma de rampa de tensión o rampa de corriente. Para llevar a cabo este análisis se siguen los procesos descritos en el capítulo anterior en torno a la caracterización de muestras *unipolares*.

## 4.1. Estudio de los mecanismos de conducción en estructuras *MIM* con combinaciones de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Co}_3\text{O}_4$ como aislante

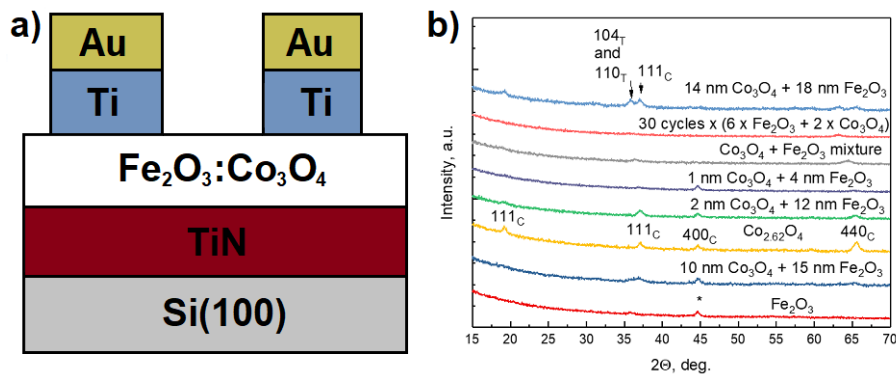
Los óxidos binarios son especialmente interesantes en las aplicaciones *RRAM* dado que se fabrican con relativa facilidad y son altamente compatibles con la tecnología *CMOS*. En este caso las muestras de interés tienen como dieléctrico diferentes combinaciones de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Por una parte, el hecho de que se hayan reportado efectos de *conmutación resistiva* en nanoláminas que contienen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [78], completa una lista de utilidades beneficiosas extraíbles de dicho material, entre las cuales se puede destacar su utilización como material anódico para baterías de litio [79] y sus propiedades como semiconductor magnético [80]. Si bien es un material poco estudiado en este tipo de dispositivos, diferentes estructuras basadas en este óxido describen un comportamiento tanto *bipolar* [81], como *unipolar* [82, 83].

Por otro lado, el uso de óxidos de hierro como el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  resulta práctico en tanto que el Fe es un material barato (cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre) y dada la estabilidad del compuesto binario. Los dispositivos memristivos con dieléctricos basados en óxidos de hierro presentan unas propiedades de conmutación atractivas debido a una variabilidad suficientemente baja, buena retención y la capacidad de presentar estados intermedios de resistencia [84, 85]. Sin embargo, generalmente manifiestan voltajes de operación y ventanas de almacenamiento (propiedad anteriormente mencionada en términos de la ratio  $R_{off}/R_{on}$ ) ineficientes en su utilización como células *RRAM*, aunque Niu *et al.* [86] presentan un dispositivo  $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  que solventa estos inconvenientes.

### 4.1.1. Descripción del experimento

Se estudia un lote de muestras  $\text{Au}/\text{Ti}/\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiN}/\text{Si}(100)$  donde la capa aislante está formada por diferentes combinaciones de los óxidos en cuestión, indicadas en el patrón de difracción de la **Figura 4.1**<sup>1</sup>, y el sustrato de silicio está altamente dopado. El dieléctrico se deposita mediante *ALD* y los electrodos *top*, de áreas  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  y  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  mediante técnicas de litografía. El electrodo de TiN tiene un grosor de 10 *nm*. Las muestras han sido manufacturadas en la *Universidad de Tartu*.



**Figura 4.1:** a) Sección transversal de las células *MIM*  $\text{Au}/\text{Ti}/\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiN}/\text{Si}(100)$ . b) Patrón de difracción de rayos X con incidencia rasante (*Grazing Incidence X-ray Diffraction GIXRD*), que indica un bajo grado de cristalinidad excepto en la muestra más gruesa.

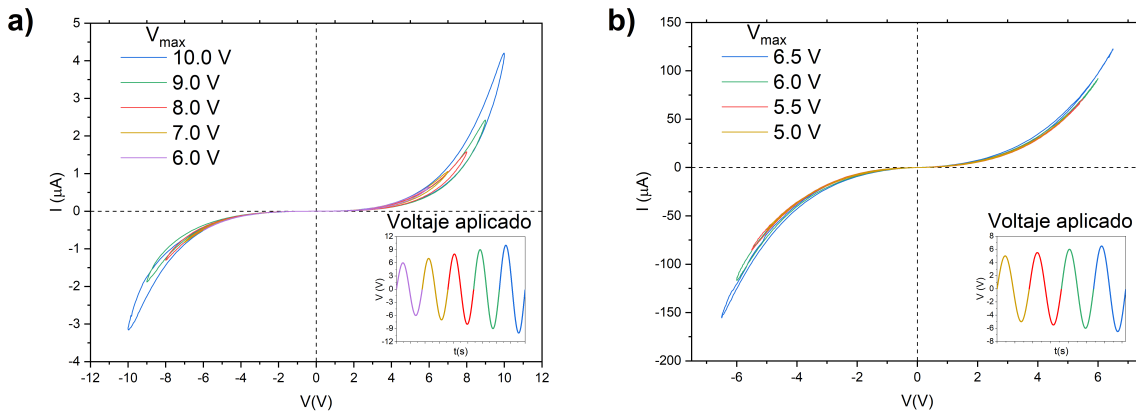
Tras realizar las pruebas pertinentes, se observa que las muestras no presentan una *conmutación resistiva* estable, por lo que se enfoca el estudio en intentar caracterizar el comportamiento eléctrico de las muestras a partir de sus mecanismos de conducción y campos de ruptura con el fin de aportar la máxima información para dilucidar la razón de que el fenómeno no aparezca de manera consistente.

<sup>1</sup>Se aludirá a las muestras de acuerdo a la composición de la capa dieléctrica y su grosor.

Para llevar a cabo este análisis se aplican señales de voltaje sinusoidales de amplitud variable sobre el *TE* de las muestras mientras que se lleva el *BE* a tierra. Dado que el electrodo inferior queda inaccesible con la estructura de las muestras, se lleva a tierra el silicio, que al estar altamente dopado resulta, en la práctica, al mismo potencial que el *BE*. La señal aplicada presenta varios periodos para valores crecientes de amplitud hasta alcanzar el valor de ruptura dieléctrica en el dispositivo, previamente determinado en otro electrodo de la célula. La señal se aplica mediante un *Hewlett-Packard Semiconductor Parameter Analyzer-4155B* que se conecta a un ordenador mediante un conector *GPIB* y se controla a través del software *Agilent VEE*.

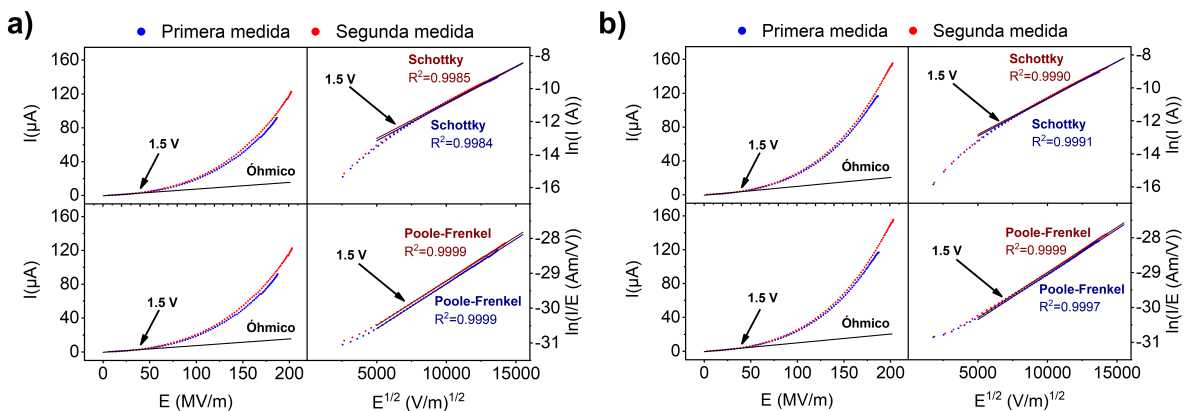
### 4.1.2. Resultados y discusión

Se obtienen las siguientes características *I-V* (se ilustran las curvas para 2 de las muestras, resultando para las demás similares):



**Figura 4.2:** Característica *I-V* de a) muestra con mezcla de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como aislante, de grosor  $12\text{ nm}$  y b) muestra de  $14\text{ nm Co}_3\text{O}_4+18\text{ nm Fe}_2\text{O}_3$ .

Para determinar qué mecanismos de conducción gobiernan el comportamiento eléctrico registrado en la **Figura 4.2**, se toma la corriente y se calcula el campo existente en el dieléctrico, y, como es habitual, a partir de las relaciones de *I* vs *E* (supuesto temperatura constante) que caracterizan cada mecanismo de conducción, se identifican aquellos que mejor se ajustan a las curvas medidas. Se destacan las siguientes relaciones de este tipo: *conducción óhmica*,  $I \propto E$ ; *emisión Schottky*,  $\ln(I) \propto \sqrt{E}$ ; y *emisión Poole-Frenkel*,  $\ln(I/E) \propto \sqrt{E}$ .

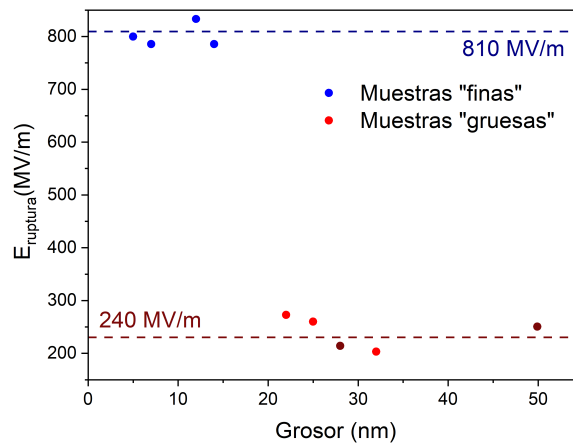


**Figura 4.3:** Análisis de los mecanismos de conducción de la muestra  $14\text{ nm Co}_3\text{O}_4+18\text{ nm Fe}_2\text{O}_3$ . Las medidas experimentales ajustadas se corresponden con la respuesta a los dos últimos periodos de la señal de voltaje aplicada -**Figura 4.2.b**-. a) Respuesta en polaridad positiva. b) Respuesta en polaridad negativa (tomando valores absolutos de las magnitudes involucradas).



Se obtienen resultados análogos para las demás muestras, lo que permiten concluir que la conducción es óhmica para tensiones bajas y está gobernada por mecanismos *Schottky* o *Poole-Frenkel* cuando el estrés eléctrico aplicado es más intenso. Dado que estos dos últimos están relacionados con la excitación térmica de los electrones, este cambio de tendencia puede estar causado por el incremento de energía térmica que sufre el dispositivo debido a la *disipación Joule* al aumentar la diferencia de potencial entre los terminales del mismo. (Este cambio de tendencia se observa en numerosas ocasiones en láminas finas dieléctricas, [34]). Para poder distinguir cuál de los dos mecanismos propuestos es más determinante en la región de tensiones cercanas al *breakdown* se deberían evaluar las tendencias con la temperatura.

Para completar la caracterización de las muestras se representan los valores obtenidos para los campos de ruptura dieléctrica en estas respecto a su grosor. Con el fin de buscar alguna tendencia clara se añaden las medidas realizadas sobre dos muestras adicionales, que presentan unas propiedades eléctricas similares, con dieléctricos: Ru+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de grosor 28 nm y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de grosor 49.9 nm, indicadas en color granate en la siguiente figura:



**Figura 4.4:** Relación del campo de ruptura dieléctrica  $E_{ruptura}(MV/m)$  respecto al grosor (nm) de la capa dieléctrica en las muestras estudiadas.

No se aprecia una tendencia clara salvo que los campos de ruptura se agrupan en torno a dos valores para las muestras “finas” y “gruesas”, esto es, de grosores menores o mayores que 20 nm respectivamente.

## 4.2. Estudio en temperatura de la *conmutación resistiva* y de los estados intermedios en un dispositivo TiN/Ti/HfO<sub>2</sub>/W

La utilización de HfO<sub>2</sub> en células *RRAM* es habitual dado que los dispositivos que incorporan este material como dieléctrico manifiestan un comportamiento ultrarápido, de bajo consumo y robusto en las operaciones de escritura y borrado [87]. El fenómeno de conmutación resistiva en este tipo de dispositivos está dominado por la formación de un filamento de vacantes de oxígeno [88] que se comporta de acuerdo a lo expuesto en el apartado referente a *Memorias de Cambio de Valencia (VCM)*.

Son abundantes los estudios que versan acerca de la influencia de la temperatura en el fenómeno de *conmutación resistiva* en dispositivos *RRAM* basados en óxidos HfO<sub>x</sub>. En estos, se pone el foco sobre los mecanismos de conducción involucrados en los estados *ON/OFF*, concluyendo en una importante contribución *óhmica* y de *hopping* [89-91].

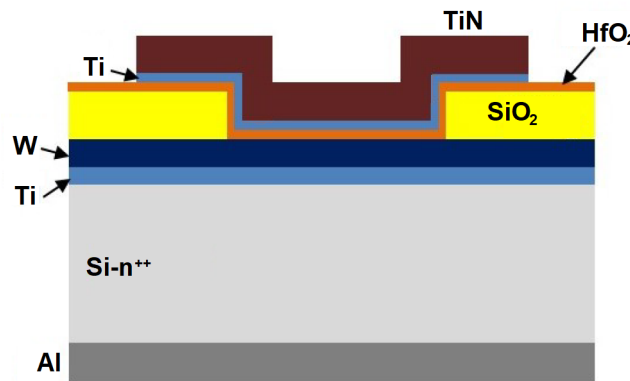
Por otra parte, el estudio de los estados intermedios de resistencia también alberga gran interés de la comunidad científica dadas las posibilidades que habilita en términos de computación neuromórfica [92]. En este ámbito las células *RRAM* basadas en HfO<sub>x</sub> también destacan

puesto que bajo estímulos de tensión apropiados se pueden observar fenómenos de conmutación graduales, dependientes de la distribución de las vacantes de oxígeno en el dieléctrico [93]. Varios estudios avalan la posibilidad de controlar estados de resistencia multinivel en dispositivos de esta naturaleza [94, 95].

En este experimento se siguen investigaciones previas del *GCMDE* relacionadas con la influencia de la temperatura en el fenómeno de *conmutación resistiva* en la muestra [96] y en torno a la caracterización de estados intermedios [97] mediante la obtención de *lazos I-V crecientes/decrecientes* y *lazos I-V de escritura/borrado parciales*.

#### 4.2.1. Descripción del experimento

El dispositivo estudiado es una muestra *MIM* con estructura  $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{HfO}_2/\text{W}$  como la que se observa en la **Figura 4.5**. La capa de  $10\text{ nm}$  de  $\text{HfO}_2$  fue depositada mediante *deposición atómica de capas* a  $225^\circ\text{C}$ . Los electrodos *TE* y *BE* formados por capas de  $20\text{ nm}$  y  $50\text{ nm}$  de  $\text{Ti}$  y  $\text{W}$  respectivamente, se depositan mediante *magnetron sputtering*. El área de la célula es finalmente de  $1.44 \times 10^4\ \mu\text{m}^2$ .



**Figura 4.5:** Sección transversal de la célula *MIM* con estructura  $\text{Ti}/\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{W}$  estudiada en este experimento. Manufacturada en el *IMB*.

Las medidas *I-V* se llevan a cabo mediante un equipo *Hewlett-Packard Semiconductor Parameter Analyzer-4155B*, que aplica una tensión sobre el *TE* ( $\text{TiN}/\text{Ti}$ ) y lleva el electrodo opuesto a tierra. El equipo se conecta a un ordenador mediante un conector *GPIB* y se controla a través del software *Agilent VEE*.

Para realizar las medidas en temperatura se introduce la muestra en un criostato *Oxford Instruments DM1710* controlado por un dispositivo *Oxford Instruments Temperature Controller ITC 503* y se estudia un rango desde  $77\text{ K}$  hasta  $350\text{ K}$  ( $77, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, 230, 250, 270, 290, 310, 330$  y  $350\text{ K}$ )<sup>2</sup> en orden creciente de temperaturas.

El *electroforming* se lleva a cabo a temperatura ambiente ( $287.5\text{ K}$ ) antes de introducir la muestra en el criostato, para lo cual se aplica una rampa de voltaje de hasta  $4\text{ V}$  sobre la muestra en estado prístino, limitando la corriente a  $200\ \mu\text{A}$ .

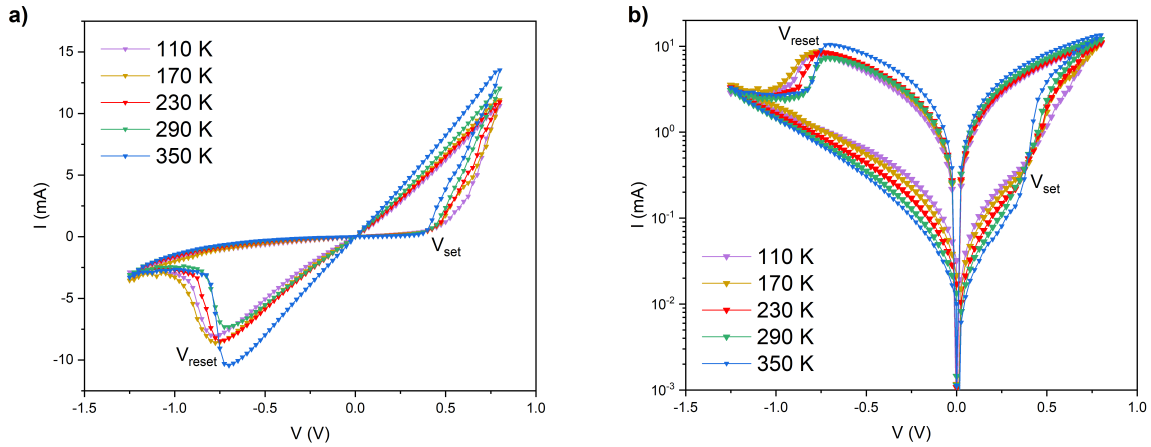
#### 4.2.2. Resultados y discusión

##### Influencia de la temperatura en la conmutación resistiva

En la **Figura 4.6** se representan, en escala normal y logarítmica, los lazos *I-V* obtenidos para diferentes temperaturas intermedias en el experimento. Estas figuras son el resultado de

<sup>2</sup>Las medidas para  $77$  y  $90\text{ K}$  muestran un fuerte ruido que no permite interpretar correctamente el comportamiento de la muestra, lo cual puede deberse a la falta de una suficiente estabilización térmica en el interior del criostato a la hora de llevar a cabo la medida

promediar, para cada temperatura, 5 medidas de la correspondiente curva. Se puede observar un comportamiento *bipolar*, con voltajes de *SET* positivos y de *RESET* negativos, lo cual concuerda con estudios previos acerca de este tipo de muestras [98] y se ajusta al funcionamiento descrito para las memorias *VCM* en la **Sección 2.3.3**.



**Figura 4.6:** Lazos  $I$ - $V$  en la muestra  $\text{Ti}/\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{W}$  para diferentes temperaturas desde  $110\text{ K}$  hasta  $350\text{ K}$ . **a)** Representación en escala normal, permite observar fácilmente los voltajes a los que se producen las operaciones de conmutación. **b)** Representación en escala logarítmica, permite una mejor apreciación de las tendencias de los estados de resistencia con la temperatura.

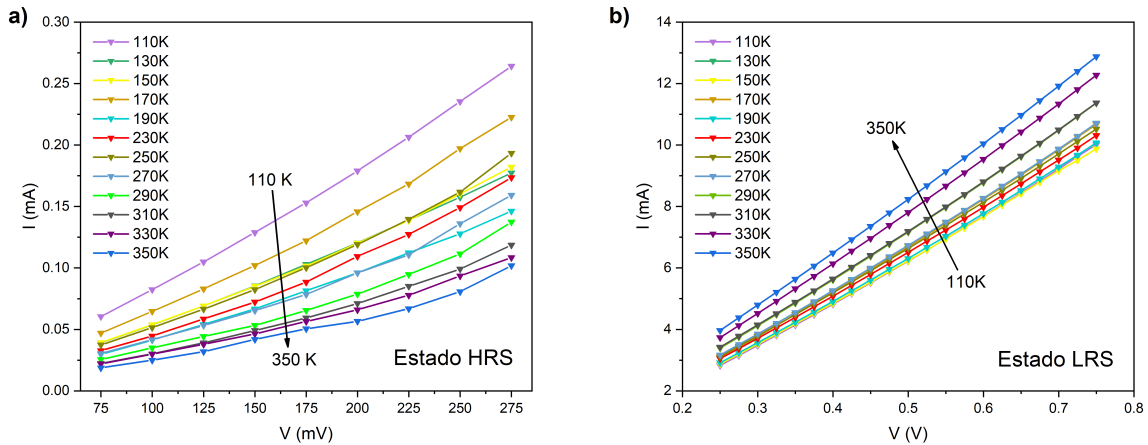
En la figura se manifiesta que un incremento de la temperatura resulta en una mayor resistencia en el estado *HRS* previo al comienzo de la operación de *SET* (indicado por un cambio brusco en la pendiente de la curva) y en la disminución del valor de resistencia en el estado *LRS*. Esto resulta en una mayor ventana (o ratio  $R_{off}/R_{on}$ ) para temperaturas altas. Para un voltaje típico de lectura de  $0.1\text{ V}$  se obtiene una variación suave de dicho ratio desde  $R_{off}/R_{on} = 12 \pm 6$  hasta  $R_{off}/R_{on} = 60 \pm 30$  entre  $110\text{ K}$  y  $350\text{ K}$ .

La influencia de la temperatura en los estados *HRS* y *LRS* se analiza de manera más detallada en la **Figura 4.7**. La ordenación de las curvas  $I$ - $V$  en cuanto a su temperatura en dichas ilustraciones se corresponde con las tendencias mencionadas anteriormente. El dispositivo presenta un *comportamiento metálico* (incremento de la resistencia con el aumento de la temperatura) en el estado *HRS* hasta el punto de comienzo del *SET* y un *comportamiento semiconductor* (la resistencia decrece con la temperatura) en el estado *LRS*. En la bibliografía se notifican dispositivos basados en  $\text{HfO}_x$  que presentan tanto *comportamiento metálico* como *semiconductor*, dependiendo de la concentración de vacantes de oxígeno [99].

En el estado *HRS*, pese a que las diferencias en términos de corrientes son muy pequeñas (del orden de  $100\ \mu\text{A}$ ), se aprecia perfectamente el comportamiento *metálico*, observado previamente en otras células con parte de óxido de hafnio como dieléctrico, como las muestras con estructura  $\text{Pt}/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  con  $10\text{ nm}$  de capa aislante estudiadas en [89]. Este comportamiento puede deberse a la ausencia parcial de vacantes de oxígeno al disolverse el filamento, lo cual limita la contribución de mecanismos relacionados con el transporte a través de trampas del dieléctrico, propuestos y estudiados ampliamente en este tipo de muestras en la bibliografía [90, 100]. De esta manera se puede explicar que una vez comienza el proceso de *SET*, es decir, en cuanto el dieléctrico comienza a poblarse de nuevo de vacantes de oxígeno, se recupere el *comportamiento semiconductor*.

En el estado *LRS* se puede observar una disminución de la resistencia con la temperatura, efecto que resulta más significativo que el observado en el caso anterior (del orden de  $2\text{ mA}$  en términos de corriente). Este comportamiento es consistente con el punto de vista de una conducción dominada por el transporte a través de los defectos de oxígeno, como se observa en [101], pues a mayor agitación térmica, más alta será la energía de la que disponen los portadores

para pasar de trampa en trampa [96].



**Figura 4.7:** Influencia de la temperatura en los estados *HRS* y *LRS* para un voltaje positivo y un espectro de temperaturas más detallado. **a)** Curva  $I$ - $V$  para el estado *HRS* previo al *SET* en un rango de voltajes de 75-275 mV. **b)** Curva  $I$ - $V$  para el estado *LRS* en un rango de voltajes de 0.25-0.75 V.

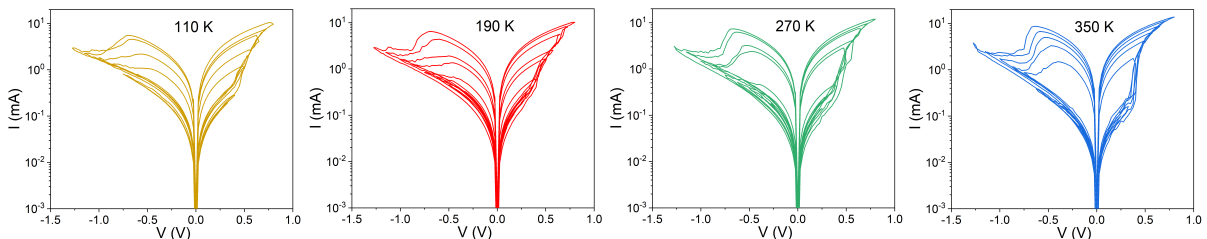
En cuanto a los voltajes de *SET* y *RESET*, se puede observar en la **Figura 4.6** cómo ambos aumentan para temperaturas decrecientes. Este efecto está íntimamente relacionado con la respuesta térmica de las vacantes de oxígeno pues, cuanto menor es la energía de la que disponen, mayor será el estímulo eléctrico necesario para inducir la formación/ruptura del filamento [96, 101].

### Caracterización de estados intermedios

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización de estados intermedios descritas en la **Sección 3.1.1** en el rango de temperaturas estudiado.

**Lazos  $I$ - $V$  crecientes:** Se aplica una señal triangular cuya amplitud aumenta ciclo a ciclo 0.075 V para valores positivos y 0.125 V para valores negativos, llegando respectivamente hasta 0.825 V y  $-1.25$  V.

Se puede observar en la **Figura 4.8** cómo se consiguen reproducir estados intermedios de resistencia a lo largo de todo el rango de temperaturas. Además, se manifiesta que si la amplitud positiva no alcanza el valor  $V_{set}$ , entonces no hay cambio de estado (lo que se traduce en la acumulación de líneas en la parte inferior de las ilustraciones).



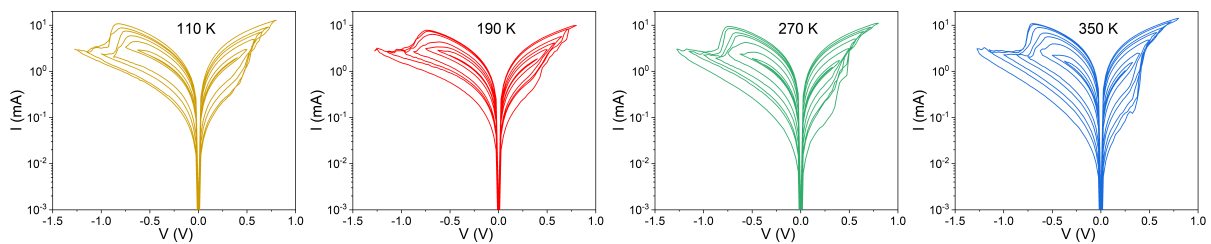
**Figura 4.8:** Lazos  $I$ - $V$  crecientes para 4 temperaturas intermedias en el rango estudiado. Representación en escala logarítmica.

Para las temperaturas más altas los estados intermedios se acumulan o bien cerca del *HRS* o bien cerca del *LRS*. Esto se debe a que el proceso de *SET* es más abrupto para estas

temperaturas (se observa una mayor pendiente a partir de los  $0.4\text{ V}$ ), luego al superar la amplitud de la señal de tensión el valor  $V_{set}$ , un pequeño incremento de voltaje se traduce en un cambio brusco hacia un estado más próximo al *LRS*.

**Lazos  $I-V$  decrecientes:** Se aplica una señal triangular de tensión cuya amplitud disminuye  $0.1\text{ V}$  y  $0.15\text{ V}$  para valores positivos y negativos respectivamente comenzando desde amplitudes de  $0.8\text{ V}$  y  $-1.2\text{ V}$ .

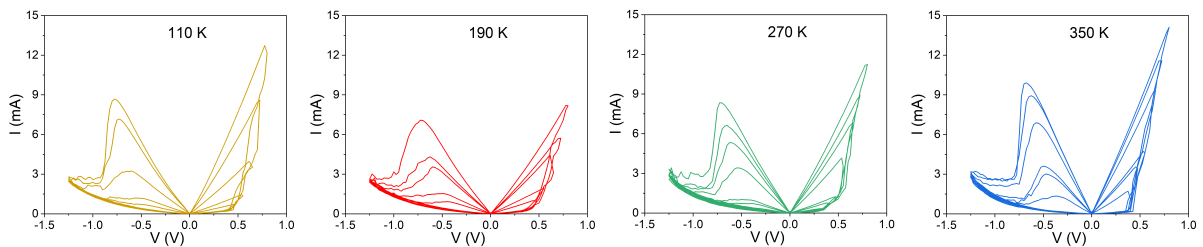
Se obtiene de esta manera una amplia gama de estados intermedios. En este caso se puede apreciar que el proceso de borrado no es completo por debajo de  $V_{reset}$ , es decir, la muestra no consigue alcanzar el estado *HRS* tras la aplicación de un estímulo de voltaje negativo inferior al de *RESET*, pero sí que se genera un cambio en la resistencia de la célula. Las operaciones de conmutación resultan menos significativas progresivamente con el decremento de la amplitud del estímulo aplicado. El efecto se aprecia en todo el rango de temperaturas estudiado sin mostrar una dependencia concreta con esta.



**Figura 4.9:** Lazos  $I-V$  decrecientes para 4 temperaturas intermedias en el rango estudiado. Representación en escala logarítmica.

**Lazos  $I-V$  de escritura parcial:** La señal de voltaje triangular aplicada mantiene una amplitud de  $-1.25\text{ V}$  en polaridad negativa y crece  $0.075\text{ V}$  por ciclo desde  $0.425\text{ V}$  hasta  $0.8\text{ V}$  para tensiones positivas.

Se aprecia en la **Figura 4.10** cómo en este caso, a diferencia de lo observado en el anterior, el hecho de alcanzar en cada ciclo el voltaje  $V_{reset}$  devuelve a la muestra al estado *OFF* tras cada proceso de *SET* parcial. El comportamiento es similar a lo largo de todo el rango de temperaturas estudiado.

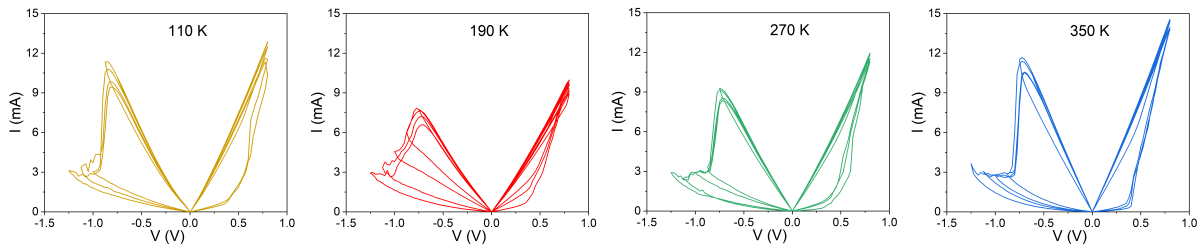


**Figura 4.10:** Lazos  $I-V$  de escritura parcial para 4 temperaturas en el rango estudiado.

**Lazos  $I-V$  de borrado parcial:** La señal de tensión triangular aplicada mantiene una amplitud constante de  $0.8\text{ V}$  en la polaridad positiva y va aumentando  $0.125\text{ V}$  por ciclo partiendo de  $0\text{ V}$  para tensiones negativas hasta alcanzar  $-1.25\text{ V}$ .

Se puede observar en la siguiente figura que la muestra es incapaz de llevar a cabo el *RESET* de la muestra para voltajes inferiores a  $V_{reset}$  (mientras que en la caracterización mediante lazos decrecientes se observa que la muestra en estas condiciones es capaz de borrar parcialmente estados intermedios de resistencia). Además, para valores superiores a  $V_{reset}$ , la

conmutación es tan abrupta que no permite reproducir estados intermedios claramente diferenciados (excepto en el caso de  $190\text{ K}$ , lo cual no parece responder a una dependencia concreta con la temperatura).



**Figura 4.11:** Lazos  $I$ - $V$  de borrado parcial para 4 temperaturas intermedias en el rango estudiado.

### 4.3. Respuesta de muestras $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3:\text{HfO}_2/\text{n-Si}$ al control por tensión y corriente

Las muestras que presentan *conmutación resistiva unipolar* resultan atractivas debido a que su implementación como memorias *RRAM* en dispositivos electrónicos es sencilla, pues las operaciones de conmutación ocurren para una misma polaridad [52], lo que permite controlarlas mediante configuraciones circuitales simples.

Además, es conocido que estas muestras presentan una ratio  $R_{off}/R_{on}$  muy alta, esto es, una relación entre la resistencia de los estados *HRS* y *LRS* de varios órdenes de magnitud, por lo que no hay problemas a la hora de diferenciar el “1” lógico del “0”. Sin embargo, esto resulta problemático en términos de la potencia disipada en el dispositivo, pues implica variaciones muy significativas de esta entre los diferentes estados [16], lo cual significa que el comportamiento en este tipo de dispositivos es más inestable y presenta más variabilidad que el observado en muestras *bipolares* [17].

Mediante este experimento se intenta estudiar la influencia del tipo de señal de control (de tensión o corriente) sobre la variabilidad ciclo a ciclo que presentan las muestras, teniendo en cuenta que aún es escasa la bibliografía que estudia el control por corriente [16] de muestras que presentan *conmutación resistiva* y siguiendo estudios previos del *GCMDE* en esta línea, como [102].

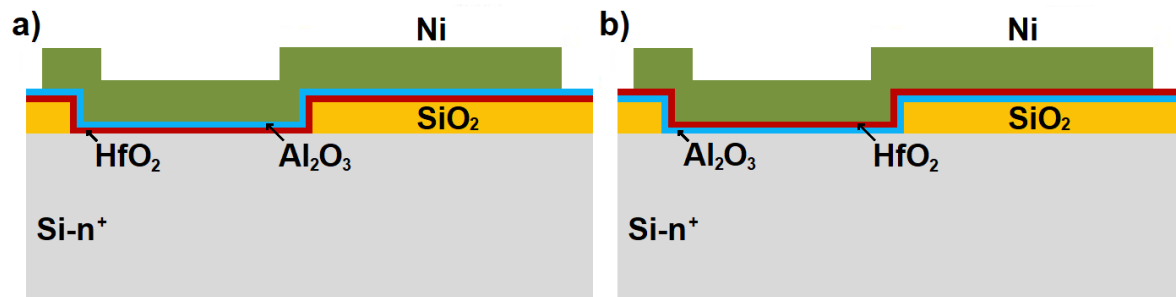
#### 4.3.1. Descripción del experimento

Se estudian 6 muestras *MIS* con estructura  $\text{Ni}/\text{HfO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-Si}$ , donde la capa dieléctrica, de un grosor total de  $20\text{ nm}$ , está formada por diferentes combinaciones de  $\text{HfO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : una sola capa de  $20\text{ nm}$  de  $\text{HfO}_2$ , muestra 1; dos capas de  $10\text{ nm}$  alternadas de  $\text{HfO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , muestras 2 y 3; tres capas alternadas de  $5\text{ nm}$ ,  $10\text{ nm}$  y  $5\text{ nm}$  de  $\text{HfO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , muestras 4 y 5 y una última con capas de  $4\text{ nm}$  y estructura  $\text{Ni}/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{n-Si}$ , muestra 6.

Las células se fabrican sobre obleas de silicio de tipo *n*. Las capas de  $\text{HfO}_2$  se depositan mediante *ALD* a  $225\text{ }^\circ\text{C}$  y las de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante *ALD* a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . El *TE*, de un grosor de  $200\text{ nm}$ , se deposita posteriormente mediante *magnetron sputtering*. Las células disponen de electrodos de diferentes tamaños, entre los  $5 \times 5$  y los  $120 \times 120\text{ }\mu\text{m}^2$ .

Las medidas se llevan a cabo mediante un equipo *Hewlett-Packard Semiconductor Parameter Analyzer-4155B*. Se aplican barridos de corriente y tensión sobre el *TE* y se lleva el electrodo opuesto a tierra. Además, tras cada operación de conmutación se aplica un pulso de tensión a  $0.5\text{ V}$  y se mide la corriente para determinar el estado de resistencia del dispositivo.

Se aplican *compliances* de corriente o tensión, según lo expuesto en la **Sección 3.2.2**, en las medidas en las que uno de estos parámetros se dispare tras la operación de conmutación para evitar la ruptura irreversible de la muestra. El equipo se conecta a un ordenador mediante un conector *GPIB* y se controla a través del software *Agilent VEE*.

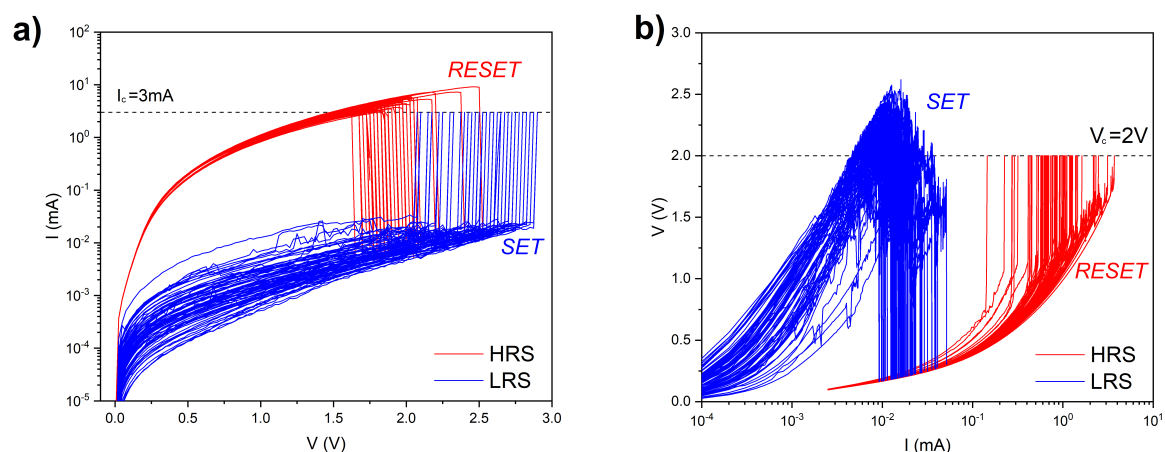


**Figura 4.12:** Sección transversal de dos células *MIS* estudiadas. **a)** Muestra *2*, con estructura Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/n-Si. **b)** Muestra *3*, con estructura Ni/HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Si. Manufacturadas en el *IMB*.

En la muestra que contiene una única capa de óxido de hafnio, el *electroforming* tiene lugar a 6.5 V y se lleva a cabo aplicando una *compliance* de corriente de 10  $\mu$ A. En todas las demás muestras estudiadas los voltajes de *forming* varían entre los 5-11 V, dependiendo de la composición y tamaño de los electrodos utilizados, y se aplica en todas ellas una *compliance* de 100  $\mu$ A.

#### 4.3.2. Resultados y discusión

En la figura siguiente se muestran las curvas *I-V* (control por tensión) resultantes tras 75 ciclos completos de *conmutación resistiva*, acompañadas de la *compliance* de corriente impuesta en la operación de *SET*, y las curvas *V-I* (control por corriente) también correspondientes a 75 ciclos completos, acompañadas de la *compliance* de tensión impuesta para salvaguardar la integridad de la muestra en el *RESET*. Ambas figuras se corresponden con la caracterización de la muestra *2*. Se llevan a cabo además dos medidas adicionales, como se describe en la **Sección 3.2.2**, en las que el control es mixto, mediante tensión en uno de los estados de resistencia y mediante corriente en el opuesto.



**Figura 4.13:** **a)** Caracterización *I-V* y **b)** *V-I* de la muestra *2* (Ni/HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-Si) a lo largo de 75 ciclos de *conmutación resistiva unipolar*.

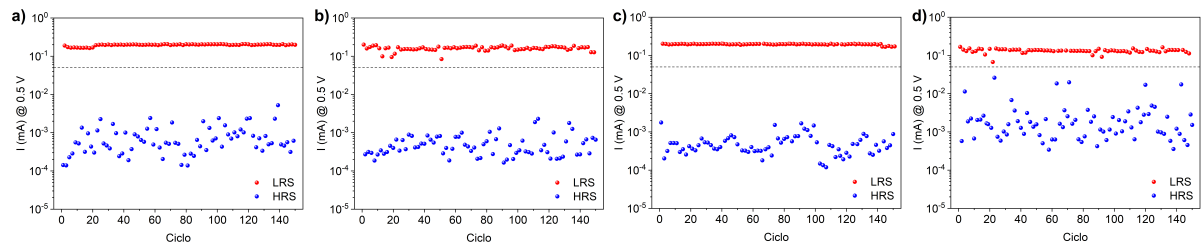
Se registra un comportamiento similar en las demás muestras (excepto para las muestras *tricapas*, *4* y *5*, que no presentan *conmutación resistiva*). Se manifiesta *conmutación resistiva*

*unipolar* estable, que coincide con el comportamiento reportado en la literatura para muestras similares [103]. En este artículo se explica este comportamiento mediante la combinación de efectos termoquímicos (donde el *efecto Joule* es primordial para entender el carácter *unipolar*) y electroquímicos, pues se consigue observar mediante microscopía *TEM* un filamento formado por átomos de Ni procedentes del *TE* que penetran en el dieléctrico. Las tensiones de *SET* se encuentran entre 1.7 y 2.6 V y las de *RESET* entre 1.1 y 2.0 V, que también coinciden con los reportados en [103].

Se observa en ambas figuras una variabilidad significativa en el estado de alta resistencia, incluso para valores bajos de la señal de control, mientras que el estado *LRS* resulta más estable hasta llegar al *RESET*. Este comportamiento es habitual pues se puede suponer que la estabilidad del nivel de corriente en *HRS* tras el *RESET* depende de las propiedades estructurales del dieléctrico tras la ruptura del filamento, proceso de naturaleza estocástica.

Con el objetivo de analizar la influencia de los diferentes tipos de control sobre las muestras, se analizan las medidas de corriente a un voltaje de lectura de 0.5 V llevadas a cabo tras cada proceso de conmutación en lo que se conoce habitualmente como un test de robustez. Se representan los resultados en la **Figura 4.14**.

En primer lugar, en cuanto a la estabilidad del estado *LRS*, se puede observar en dicha figura cómo en las medidas en las que se aplica una *compliance* de corriente en el *SET*, (aquellas en las que se controla esta operación de conmutación a través de una señal de tensión), gráficas **a** y **d**, el estado es perfectamente estable, mientras que en **b** y **c** se aprecia una ligera variabilidad. Es conocido que la aplicación de una *compliance* de corriente en el proceso de *SET* influye en el estado de baja resistencia que se establece a partir de dicha operación [45], lo cual explicaría esta observación.



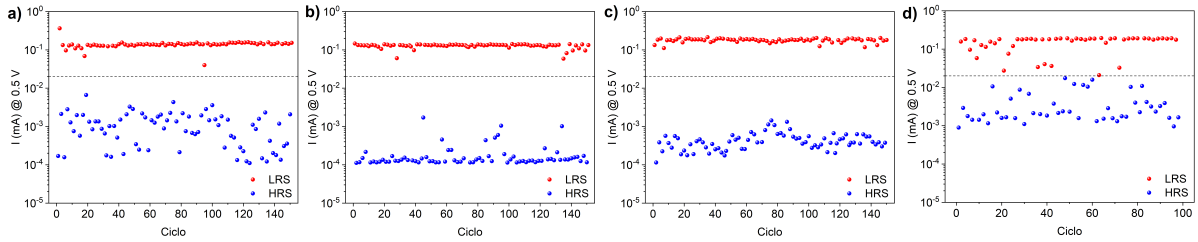
**Figura 4.14:** Test de robustez sobre un electrodo  $120 \times 120 \mu\text{m}^2$  de la muestra 2. **a)** Control de ambos estados mediante aplicación de tensión (*compliance* de corriente en el *SET*). **b)** Control de ambos estados mediante aplicación de corriente (*compliance* de tensión en el *RESET*). **c)** Control del estado *HRS* mediante tensión y del *LRS* mediante corriente (*compliance* de corriente/tensión en el *SET*/*RESET* respectivamente). **d)** Control del estado *LRS* mediante tensión y del *HRS* mediante corriente (no hay *compliances*).

Por otra parte, en cuanto al análisis del estado *HRS*, se observa una mayor variabilidad en la última gráfica (compárese los puntos azules de las gráficas de la **Figura 4.14**). De hecho, también puede percibirse sutilmente este efecto en la gráfica **a** de la figura en cuestión. Coincide que **a** y **d** se corresponden con las medidas en las que no hay *compliance* en la operación de *RESET*, proceso de ruptura del filamento que determina el estado de baja resistencia. Para confirmar esta tendencia, se evalúan los tests de robustez sobre otra de las muestras estudiadas en la **Figura 4.15**, donde se aprecia perfectamente lo aquí mencionado (los test realizados sobre las muestras 1 y 3 confirman también estas observaciones).

Como en este tipo de muestras los procesos de conmutación están gobernados, como se indica anteriormente, por la disipación de potencia mediante *efecto Joule* y son estas operaciones las que determinan los estados *HRS* y *LRS* (a través de la formación/ruptura del filamento conductor), la variabilidad de dichos estados debería quedar reflejada en la potencia disipada en estos procesos. Se ilustra entonces, para los controles del *SET* y el *RESET* mediante tensión y corriente, la potencia disipada en dichas operaciones de conmutación a partir de una represen-

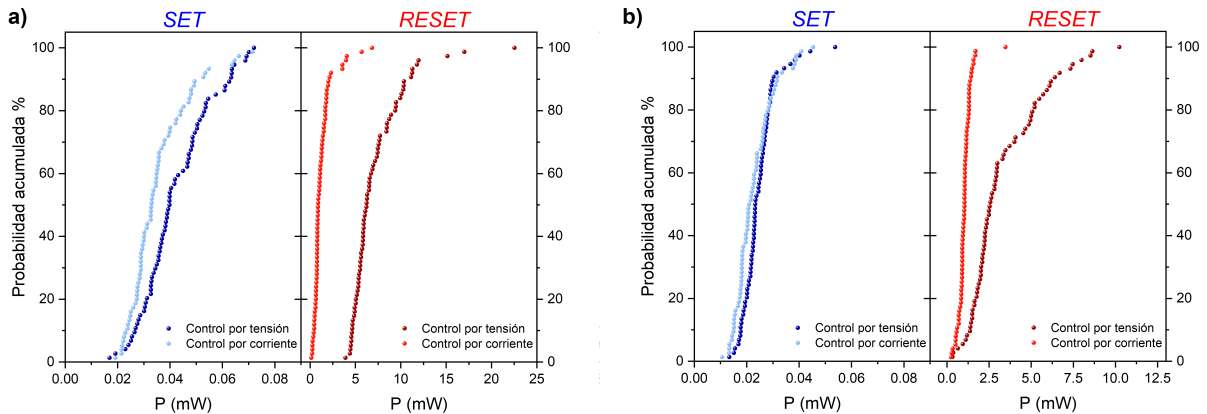


tación en términos de las probabilidades acumuladas en los ciclos medidos en la **Figura 4.16**, que permite observar la variabilidad reflejada en la pendiente de la curva resultante.



**Figura 4.15:** Test de robustez sobre un electrodo  $40 \times 40 \mu m^2$  de la muestra 6. **a)** Control de ambos estados mediante aplicación de tensión (*compliance* de corriente en el *SET*). **b)** Control de ambos estados mediante aplicación de corriente (*compliance* de tensión en el *RESET*). **c)** Control del estado *HRS* mediante tensión y del *LRS* mediante corriente (*compliance* de corriente/tensión en el *SET/RESET* respectivamente). **d)** Control del estado *LRS* mediante tensión y del *HRS* mediante corriente (no hay *compliances*).

Se puede observar en la **Figura 4.16** que las potencias en el *SET* no se alteran notablemente al cambiar el tipo de control (lo cual concuerda con lo observado en los tests de robustez), mientras que en el *RESET*, esto es, en el proceso de disolución del filamento que lleva a la muestra al estado *HRS*, hay diferencias más significativas.



**Figura 4.16:** Probabilidades acumuladas para la potencia disipada en las operaciones de conmutación mediante el control por tensión y por corriente. **a)** Muestra 2, **b)** Muestra 6.

Para la muestra 2 se observa una mayor variabilidad (aunque moderadamente) en el *RESET* mediante el control por tensión que mediante el control por corriente, lo cual se ajusta perfectamente a lo observado en la **Figura 4.14**. Por otra parte, en la muestra 6, la diferencia entre las variabilidades es mucho más acusada y por tanto se corresponde con lo observado en la **Figura 4.15**. Tal y como era de esperar, la alta variabilidad del proceso de *RESET* cuando este se controla por tensión se traduce en una alta variabilidad en el estado de resistencia de la muestra tras el proceso, en línea con la idea de que el fenómeno de conmutación resistiva está íntimamente ligado a la *disipación Joule* en el dieléctrico.

Además, se puede destacar cómo en esta operación el consumo es notablemente más alto cuando el control se lleva a cabo mediante una señal de tensión, lo cual también se observa en el resto de medidas sobre las muestras del lote.

Observaciones en línea con los resultados aquí expuestos se presentan en [104], donde se notifica un exceso de corriente y por lo tanto de la potencia disipada, denominado *current overshoot*, en la operación de *RESET* (cuando el control se lleva a cabo mediante una señal de tensión). De hecho, en este estudio, Song *et al.* afirman que este efecto perjudica la robustez de las muestras, como se ha observado en el experimento realizado. El fenómeno podría desaparecer

cuando se gobierna el funcionamiento del dispositivo mediante la aplicación de una corriente controlada.

El efecto de *current overshoot* ha sido confirmado en numerosas ocasiones [105, 106] e incluso se ha modelado satisfactoriamente [107]. La mayoría de reportes lo observaron en el proceso de *SET* controlado por tensión cuando la *compliance* de corriente es del orden de cientos de  $\mu A$  [108], lo que explica que en este estudio no se aprecie en dicho proceso pues se aplican limitaciones de corriente del orden de  $mA$ . Posteriormente sería reportado por Song *et al.* también en el *RESET*. El efecto consiste en la aparición de un exceso instantáneo de corriente (un pulso del orden de cientos de nanosegundos [109]) en el cambio de estado del dispositivo debido a la interacción de la alteración de las propiedades resistivas del mismo con capacidades parásitas que lo acompañan [110].

## Capítulo 5

# Conclusiones y perspectivas

---

En este trabajo se han realizado tres experimentos con el objetivo de caracterizar la respuesta eléctrica de muestras que presentan muy diversos comportamientos dentro del ámbito de la *conmutación resistiva*. Se destacan los resultados obtenidos a partir de cada uno de los estudios, así como posibles líneas futuras de investigación que continúen la labor realizada:

- La conducción de las células *MIS* con estructuras Au/Ti/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiN/Si(100) que no muestran *conmutación resistiva* resulta gobernada por efectos ligados a la energía térmica de la que disponen los electrones mediante mecanismos Schottky o Poole-Frenkel cuando el estímulo eléctrico es intenso y es óhmica cuando el estrés eléctrico es débil.

Dado que estos dispositivos resultan muy prometedores en la industria, sería interesante llevar a cabo un estudio más profundo en torno a sus propiedades eléctricas. En concreto, un estudio en temperatura permitiría discriminar mejor cuál de los mecanismos es más protagonista, lo que aportaría una información muy valiosa para diseñar futuras celdas que sí presenten *conmutación resistiva*.

- La célula TiN/Ti/HfO<sub>2</sub>/W de naturaleza *bipolar* presenta un comportamiento semiconductor en *LRS*, mientras que en *HRS* resulta metálico. El decremento de los voltajes de *SET* y *RESET* con la temperatura se ajusta a un modelo de *conmutación resistiva* basado en la formación de un filamento de vacantes de oxígeno.

La temperatura no parece influir significativamente en la posibilidad de obtener estados intermedios de resistencia en la muestra, que presenta una amplia gama de estos mediante las técnicas aplicadas.

Dado que este tipo de célula presenta un comportamiento altamente repetitivo resultaría interesante analizar la influencia de otros parámetros además de la temperatura (y ampliar el rango estudiado en este caso) en la *conmutación resistiva*, como son, por ejemplo, el grosor de la capa dieléctrica, las técnicas de fabricación, la naturaleza de los electrodos...

- El lote de muestras Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:HfO<sub>2</sub>/n-Si caracterizadas presenta un comportamiento unipolar muy repetitivo excepto para las estructuras tricapa.

El control del estado de baja resistencia y del proceso de *RESET* mediante una señal de corriente y la aplicación de una limitación de tensión en dicha operación de conmutación resulta en un estado de alta resistencia más estable y en un comportamiento más robusto que si el control se lleva a cabo mediante una señal de tensión. Mediante el análisis de la potencia disipada en el *RESET* se concluye que esta observación está ligada a la energía térmica liberada en el proceso de ruptura del filamento conductor.

Se podría ampliar el estudio de la influencia del control sobre la robustez de las muestras a diferentes tipos de señal: pulsos, rampas de diferentes velocidades, etc., para así intentar solventar el problema de la baja robustez de las células que presentan *conmutación resistiva unipolar*.

# Bibliografía

- [1] L. Chua, (1971). Memristor-The missing circuit element. *IEEE Transaction on Circuit Theory*, 18(5), 507-519. <https://doi.org/10.1109/TCT.1971.1083337>
- [2] L. Chua, (2014). If it's pinched it's a memristor. *Semiconduct. Sci. Technol*, 29(104001)
- [3] L. Chua, (2011). Resistance switching memories are memristors. *Appl. Phys. A*, 102, 765-783. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6264-9>
- [4] J. Tour y T. He, (2008). The fourth element. *Nature*, 453, 42-43. <https://doi.org/10.1038/453042a>
- [5] L. Chua y S.M Kang, (1976). Memristive devices and systems. *Proceedings of the IEEE*, 64(2), 209-223. <https://doi.org/10.1109/PROC.1976.10092>
- [6] L. Chua, (1969). *Introduction to Nonlinear Network Theory*. McGraw-Hill
- [7] D. Strukov, G. Snider, D. Stewart et al., (2008). *Nature*, 453, 80-83. <https://doi.org/10.1038/453042a>
- [8] T.W. Hickmott, (1962). Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films. *Journal of Applied Physics*, 33(2669). <https://doi.org/10.1063/1.1702530>
- [9] G. Dearnaley, (1970). Electrical phenomena in amorphous oxide films. *Reports on Progress in Physics*, 33(3), 1129-1191. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/33/3/306>
- [10] W. A. Wulf y S. A. McKee, (1995). Hitting the memory wall: Implications of the obvious. *SIGARCH Comput. Archit. News*, 23(1), 20-24, <https://doi.org/10.1145/216585.216588>
- [11] S. A. McKee, (2004). Reflections on the memory wall. *CF'04: Proceedings of the 1st conference on Computing frontiers*. <https://doi.org/10.1145/977091.977115>
- [12] G.E. Moore, (1965). Cramming more components onto integrated circuits. *Archivado en Electronics (1995)*, 38 (8), <https://doi.org/10.1145/216585.216588>
- [13] P. Machanick, (2002) Approaches to addressing the memory wall. *University of Brisbane*, Brisbane, Australia
- [14] D. Patterson et al., (1997). A case for intelligent RAM. *IEEE Micro*, 17(2), 34-44. <https://doi.org/10.1109/40.592312>
- [15] L. Wang, CH. Yang y J. Wen, (2015). Physical principles and current status of emerging non-volatile solid state memories. *Electro. Mater. Lett*, 11, 505-543. <https://doi.org/10.1007/s13391-015-4431-4>
- [16] A. Chen, (2016). A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and applications, *Solid-State Electronics*, 125, 25-38. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2016.07.006>

- [17] D. Seok-Jeong et al, (2012). Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status. *Rep. Prog. Phys*, 75, 076502. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/7/076502>
- [18] G. W. Burr, (2010). Phase change memory technology. *Journal of Vacuum Science & technology B*, (28), 223. <https://doi.org/10.1116/1.3301579>
- [19] M. Julliere, (1975). Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A*, 54(3), 225-226. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(75\)90174-7](https://doi.org/10.1016/0375-9601(75)90174-7).
- [20] T. Kishi et al., (2008). Lower-current and fast switching of a perpendicular TMR for high speed and high density spin-transfer-torque MRAM. *IEEE International Electron Devices Meeting*, 1-4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2008.4796680>
- [21] D. Zhou, J. Müller, J. Xu, S.Knebel, D. Bräuhaus y U. Schröder, (2012). Insights into electrical characteristics of silicon doped hafnium oxide ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett*, 100(082905). <https://doi.org/10.1063/1.3688915>
- [22] T. P. Ma y JP. Han, (2002). Why is nonvolatile ferroelectric memory field-effect transistor still elusive?. *IEEE Electron Device Letters*, 23(7), 386-388. <https://doi.org/10.1109/LED.2002.1015207>
- [23] I. G. Baek et al, (2004). Highly scalable nonvolatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses. *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting*, 587-590. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2004.1419228>
- [24] J. Zhu, T. Zhang, Y. Yang y R. Huang, (2020). A comprehensive review on emerging artificial neuromorphic devices. *Applied Physics Reviews*, 7(011312). <https://doi.org/10.1063/1.5118217>
- [25] A. C. Khot, T. D. Dongale, J. H. Park, A. V. Kesavan y T.G. Kim, (2021). Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Based MXene Oxide Nanosheets for Resistive Memory and Synaptic Learning applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13(4), 5216-5227. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c19028>
- [26] M. Pedró, J. Martín-Martínez, M. Maestro-Izquierdo, R. Rodriguez, M, Nafría, (2019). Self-Organizing Neural Networks Based on OxRAM Devices under a Fully Unsupervised Training Scheme. *Materials*, 12(21),3482. <https://doi.org/10.3390/ma12213482>
- [27] F. C. Chiu, (2014). A review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014 (5718168). <https://doi.org/10.1155/2014/5718168>
- [28] W. Schottky, (1923). Über kalte and warme Elektronenentladungen. *Z. Physik*, 14(63), 63-106. <https://doi.org/10.1007/BF01340034>
- [29] Y. Vaknin, R. Dagan y Y. Rosenwaks, (2020). Schottky Barrier Height and Image Force Lowering in Monolayer MoS<sub>2</sub> Field Effect Transistors. *Nanomaterials(Basel)*, 10(12), 2346.<https://doi.org/10.3390/nano10122346>
- [30] R. H. Fowler y L. Nordheim, (1928). Electron emission in intense electric fields. *Proc. R. Soc. Lond, A*(119), 173-181.
- [31] J. F. Verweij, J. H. Klootwijk, (1996). Dielectric breakdown I: A review of oxide breakdown. *Microelectronics Journal*, 27(7), 611-622. [https://doi.org/10.1016/0026-2692\(95\)00104-2](https://doi.org/10.1016/0026-2692(95)00104-2)
- [32] K. Onlaor, T. Thiawong y B. Tunhoo (2014). Electrical switching and conduction mechanisms of nonvolatile write-once-read-many-times memory devices with ZnO nanoparticles embedded in polyvinylpyrrol. *Organic Electronics*, 15(6), 1254-1262.

- [33] E. L. Murphy y R. H. Good Jr, (1956). Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region. *Phys. Rev.*, *102*(1464). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.102.1464>
- [34] K. Jung, Y. Kim, H. Im, H. Kim y B. Park. (2011). Leakage Transport in the High-resistance State of a Resistive-switching  $NbO_x$  Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition. *J. Korean Phys Soc.*, *59*(4), 2778-2781. <https://doi.org/10.3938/jkps.59.2778>
- [35] H. Schroeder, (2015). Poole-Frenkel-effect as dominating current mechanism in thin oxide films - An illusion?!. *J. Appl. Phys.*, *117*, 215203. <https://doi.org/10.1063/1.4921949>
- [36] F-C. Chiu, C-Y. Lee y T-M. Pan (2009). Current conduction mechanisms in  $Pr_2O_3$ /oxynitride laminated gate dielectrics. *Journal of Applied Physics*, *105*, 074103. <https://doi.org/10.1063/1.3103282>
- [37] F-C. Chiu, P-W. Li y W. Y. Chang (2012). Reliability characteristics and conduction mechanisms in resistive switching memory devices using ZnO thin films. *Nanoscale Res Lett*, *7*, 178. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-178>
- [38] J. G. Simmons y R. R. Verderber (1967). New Conduction and Reversible Memory Phenomena in Thin Insulating Films. *Proc. R. Soc. Lond. A*, *301*, 77-102. <https://doi.org/10.1098/rspa.1967.0191>
- [39] F. Argall, (1968). Switching phenomena in titanium oxide thin films. *Solid-State Electronics*, *11*(5). <https://doi.org/535-541>. 10.1016/0038-1101(68)90092-0
- [40] D. P. Oxley, (1977). Electroforming, Switching and Memory Effects in Oxide Thin Films. *Active and Passive Electronic Components*, *3*, 814918. <https://doi.org/10.1155/APEC.3.217>
- [41] H. Pagnia y N. Sotnik (1988). Bistable switching in electroformed metal-insulator-metal devices. *phys. stat. sol. (a)*, *108*, 11-65. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211080102>
- [42] A. Asamitsu, Y. Tomioka, H. Kuwahara et al., (1997). Current switching of resistive states in magnetoresistive manganites. *Nature*, *388*, 50-52. <https://doi.org/10.1038/40363>
- [43] A. Beck, J. G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rosell y D. Widmer, (2000). Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications. *Appl. Phys Lett*, *77*, 139. <https://doi.org/10.1063/1.126902>
- [44] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov y K. Szot, (2009). Redox-Based Resistive Switching Memories-Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges. *Adv. Mater.*, *21*, 2632-2663. <https://doi.org/10.1002/adma.200900375>
- [45] R. Waser y M. Aono, (2007). Nanoionics-based resistive switching memories. *Nature Mater*, *6*, 833-840. <https://doi.org/10.1038/nmat2023>
- [46] F. Palumbo, C. Wen, S. Lombardo, S. Pazos, F. Aguirre, M. Eizenberg, F. Hui y M. Lanza, (2020). Dielectric Breakdown in Thin Dielectrics: Silicon Dioxide, High-k, and Layered Dielectrics. *Adv. Funct. Mater.*, *30*, 1900657. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900657>
- [47] C-H. Ho, S. Y. Kim y K. Roy, (2015). Ultra-thin dielectric breakdown in devices and circuits: A brief review. *Microelectronics Reliability*, *55*(2), 308-317. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2014.10.019>
- [48] D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru y C. S. Hwang, (2012). Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status. *Rep. Prog. Phys.*, *75*(7), 076502. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/7/076502>

- [49] W. C. Chien et al., (2010). A forming-free  $WO_x$  resistive memory using a novel self-aligned field enhancement feature with excellent reliability and scalability. *2010 International Electron Devices Meeting*. <https://doi.org/19.2.1-19.2.4>. 10.1109/IEDM.2010.5703390
- [50] Y-S. Chen et al., (2009). Forming-free  $HfO_2$  bipolar RRAM device with improved endurance and high speed operation. *2009 International Symposium on VLSI Technology, Systems, and Applications*, 37-38. <https://doi.org/10.1109/VTSA.2009.5159281>
- [51] C. Jasmin, (2017). Filamentary model in resistive switching materials. *AIP Conference Proceedings, 1901*, 060004. <https://doi.org/10.1063/1.5010507>
- [52] D. Ielmini, (2016). Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling. *Semicond. Sci. Technol.*, *31*, 063002. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/6/063002>
- [53] M. Lanza, (2014). A review on Resistive Switching in High-k Dielectrics: A Nanoscale Point of View Using Conductive Atomic Force Microscope. *Materials (Basel)*, *7*(3), 2155-2182. <https://doi.org/10.3390/ma7032155>
- [54] A. Sawa, (2008). Resistive switching in transition metal oxides. *Materials Today*, *11*(6), 28-36. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70119-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70119-6)
- [55] X. Wu, S. Mei, M. Bosman, N. Raghavan, X. Zhang, D. Cha, K. Li y K. L. Pey, (2015). Evolution of Filament Formation in  $Ni/HfO_2/SiO_x/Si$ -Based RRAM Devices. *Adv. Electron. Mater.*, *1*, 1500130. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500130>
- [56] G. Bersuker et al., (2010). Metal oxide RRAM switching mechanism based on conductive filament microscopic properties. *2010 International Electron Devices Meeting*, 19.6.1-19.6.4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2010.5703394>
- [57] J-B. Yun, S. Kim, S. Seo, M-J. Lee, D-C. Kim, S-E, Ahn, Y. Park, J. Kim y H. Shin, (2007). Random and localized resistive switching observation in Pt/NiO/Pt. *phys. stat. sol. (RRL)*, *1*, 280-282. <https://doi.org/10.1002/pssr.200701205>
- [58] Q. Liu, J. Sun, H. Lv, S. Long, K. Yin, N. Wan, Y. Li, L. Sun y M. Liu, (2012). Real-Time Observation on Dynamic Growth/Dissolution of Conductive Filaments in Oxide-Electrolyte-Based ReRAM. *Adv. Mater.*, *24*, 1844-1849. <https://doi.org/10.1002/adma.201104104>
- [59] H. Y. Jeong, J. Y. Lee y S-Y. C, (2010). Direct observation of microscopic change induced by oxygen vacancy drift in amorphous  $TiO_2$  thin films. *Applied Physics Letters*, *97*, 042109. <https://doi.org/10.1063/1.3467854>
- [60] M. Janousch, G. Meijer, U. Staub, B. Delley, S. Karg y B. Andreasson (2007). Role of Oxygen Vacancies in Cr-Doped  $SrTiO_3$  for Resistance-Change Memory. *Adv. Mater*, *19*, 2232-2235. <https://doi.org/10.1002/adma.200602915>
- [61] R. Waser, (2012). *Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices*. John Wiley & Sons.
- [62] D. Ielmini y R. Waser, (2016). *Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications*. Wiley-VCH.
- [63] R. Waser, (2008). Electrochemical and thermochemical memories. *2008 IEEE International Electron Devices Meeting*, 1-4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2008.4796675>

- [64] D. Ielmini, R. Brauchhaus, R. Waser (2011). Thermochemical resistive switching: materials, mechanisms, and scaling projections. *Phase Transitions*, 84(7), 570-602. <https://doi.org/10.1080/01411594.2011.561478>
- [65] J. F. Gibbons, W. E. Beadle, (1964). Switching properties of thin NiO films. *Solid-State Electronics*, 7(11), 785-790. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(64\)90131-5](https://doi.org/10.1016/0038-1101(64)90131-5)
- [66] J. Y. Son y Y-H. Shin, (2008). Direct observation of conducting filaments on resistive switching of NiO thin films. *Appl. Phys. Lett*, 92, 222106. <https://doi.org/10.1063/1.2931087>
- [67] D. Ielmini, F. Nardi y C. Cagli, (2010). Resistance-dependent amplitude of random telegraph-signal noise in resistive switching memories. *Appl. Phys. Lett*, 96, 053503 <https://doi.org/10.1063/1.3304167>
- [68] C. M. Osburn y R. W. Vest, (1971). Defect structure and electrical properties of NiO-II. Temperatures below equilibration. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6), 1343-1345. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(71\)80192-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80192-0)
- [69] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli y A. L. Lacaita, (2009). Filament Conduction and Reset Mechanism in NiO Based Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 56(2), 186-192.
- [70] I. Valov, R. Waser, J. Jamerson y M. Kozicki, (2011). Electrochemical metallization memories - Fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology*, 22, 254003. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/25/254003>
- [71] Y. Hirose y H. Hirose, (1976). Polarity-dependent memory switching and behavior of Ag dendrite in Ag-photodoped amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>films. *Journal of Applied Physics*, 47, 2767. <https://doi.org/10.1063/1.322942>
- [72] X. Guo y C. Schindler, (2007). Understanding the switching-of mechanism in Ag<sup>+</sup> migration based resistively switching model system. *Appl. Phys. Lett*, 91, 133523. <https://doi.org/10.1063/1.2793686>
- [73] A. Kindsmüller, C. Schmitz, C. Wiemann, K. Skaja, D. J. Wouters, R. Waser, C. M. Schneider y R. Dittman, (2018). Valence change detection in memristive oxide based heterostructure cells by hard X-ray photoelectron emission spectroscopy. *APL Materials*, 6, 046106. <https://doi.org/10.1063/1.5026063>
- [74] R. Brauchhaus, C. Hermes y R. Waser (2011). Memristive switches with two switching polarities in a forming free device structure. *MRS online proceedings library*, 1447. <https://doi.org/10.1557/opl.2011.858>
- [75] V. Cremers, R. Puurunen y J. Dendooven, (2019). *Appl. Phys. Rev.*, 6, 021302. <https://doi.org/10.1063/1.5060967>
- [76] H. Kim, (2003). Atomic layer deposition of metal and nitride thin films: Current research efforts and applications for semiconductor device processing. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21, 2231. <https://doi.org/10.1116/1.1622676>
- [77] P. J. Kelly y R. D. Arnell, (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, 56(3), 159-172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
- [78] H. Seemen et al, (2018). Properties of Atomic Layer Deposited Nanolaminates of Zirconium and Cobalt Oxides. *ECS J. Solid State Sci. Technol*, 7, P402. <https://doi.org/10.1149/2.0191808>



- [79] W. Y. Li, L. N. Xu y J. Chen, (2005).  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors. *Advanced Functional Materials*, 15(5), 851-857. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400429>
- [80] J. Chen, X. Wu y A. Selloni, (2011). Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. *Phys. Rev. B*, 245204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245204>
- [81] A. Younis, D. Chu, X. Lin, J. Lee y S. Li, (2013). Bipolar resistive switching in p-type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheets prepared by electrochemical deposition. *Nanoscale Res Lett*, 8(1), 36. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-36>
- [82] W. Hu, L. Zou, X. Lin, C. Gao, Y. Guo y D. Bao, (2016). Unipolar resistive switching effect and mechanism of solution-processed spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *Materials and Desing*, 103, 230-235. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.070>
- [83] X. Gao, H. Guo, Y. Xia, J. Y y Z. Liu, (2010). Unipolar resistive switching characteristics in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films. *Thin Solid Films*, 519(1), 450-452. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.075>
- [84] S. Porro et al, (2018). A multi-level memristor based on atomic layer deposition of iron oxide. *Nanotechnology*, 29, 495201. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aae2ff>
- [85] J. Y. Lee, J. D. Kim, Y. J. Baek et al, (2014). Voltage-dependent resistive switching characteristics in mixed layer consisting of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Pt-Fe}_2\text{O}_3$  core-shell nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 104, 093514. <https://doi.org/10.1063/1.4868015>
- [86] Y. Niu et al., (2021). High performance and low power consumption resistive random access memory with  $\text{Ag/Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$  structure. *Nanotechnology*, 32, 505715. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac26fd>
- [87] G. Bersuker, D. C. Gilmer y D. Veksler, (2019). *Advances in non-volatile memory and storage technology*. Elsevier.
- [88] B. Butcher et al., (2013). Connecting the physical and electrical properties of Hafnia-based RRAM. *IEEE International Electron Devices Meeting*, 22.2.1-22.2.4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2013.6724682>
- [89] Y. Liu, S. Ouyang, J. Yang, M. Tang, W. Wang, G. Li, Z. Zou, Y. Liang, Y. Li, Y. Xiao, S. Yan, Q. Chen y Z. Li, (2020). Effect of film thickness and temperature on the resistive switching characteristics of the  $\text{Pt/HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$  structure. *Solid-State Electronics*, 173, 107880. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2020.107880>
- [90] C. Walczyk et al., (2011). Impact of Temperature on the Resistive Switching Behaviour of Embedded  $\text{HfO}_2$ -Based RRAM Devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 58(9), 3124-3131. <https://doi.org/10.1109/TED.2011.2160265>
- [91] J. Molina, R. Torres, A. Ranjan y K. L. Pey, (2017). Resistive switching characteristics of MIM structures based on oxygen-variable ultra-thin  $\text{HfO}_2$  and fabricated at low temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 66, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.05.001>
- [92] C. Giovinazzo, J. Sandrini, E. Shahrabi, O. T. Celik, Y. Leblebici y C. Ricciardi, (2019). Analog Control of Retainable Resistance Multistates in  $\text{HfO}_2$  Resistive-Switching Random Access Memories (ReRAMs). *ACS Appl. Electron. Mater.*, 1(6), 900-909. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00094>

- [93] Y. Matveyev, K. Egorov, A. Markeev y A. Zenkevich (2015). Resistive switching and synaptic properties of fully atomic layer deposition grown TiN/HfO<sub>2</sub>/TiN devices. *Journal of Applied Physics*, 117, 044901. <https://doi.org/10.1063/1.4905792>
- [94] B. Gao, L. Liu y J. Kang, (2015). Investigation of the synaptic device based on the resistive switching behavior in hafnium oxide. *Progress in Natural Science: Materials International*, 25(1), 47-50. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.01.005>
- [95] S. Poblador, M. B. González y F. Campabadal, (2018). Investigation of the multilevel capability of TiN/Ti/HfO<sub>2</sub>/W resistive switching devices by sweep and pulse programming, *Microelectronic Engineering*, 187-188, 148-153. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.11.007>
- [96] H. García, J. Boo, G. Vinuesa, Ó. Ossorio, B. Sahelices, S. Dueñas, H. Castán, M. B. González y F. Campabadal, (2021). Influences of the Temperature on the Electrical Properties of HfO<sub>2</sub>-Based Resistive Switching Devices. *Electronics*, 10(2816). <https://doi.org/10.3390/electronics10222816>
- [97] H. Castán, S. Dueñas, H. García, Ó. G. Ossorio, L. A. Dominguez, B. Sahelices, E. Miranda, M. B. González y F. Campabadal, (2018). Analysis and control of the intermediate memory states of RRAM devices by means of admittance parameters. *J. Appl. Phys*, 124, 152101. <https://doi.org/10.1063/1.5024836>
- [98] G. González-Cordero, M. B. González, H. García, F. Campabadal, S. Dueñas, H. Castán, F. Jiménez-Molinos y J. B. Roldán, (2017). A physically based model for resistive memories including a detailed temperature and variability description. *Microelectronic Engineering*, 179, 26-29. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.04.019>
- [99] C. Wang, H. Wu, B. Gao, T. Zhang, Y. Yang y H. Qian, (2018). Conduction mechanisms, dynamics and stability in ReRAMs. *Microelectron Engineering*, 187, 121-133. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.11.003>
- [100] S. Yu, X. Guan y H. S. Philip Wong, (2011). Conduction Mechanism Of TiN/HfO<sub>x</sub>/Pt resistive switching memory: A trap-assisted-tunneling model. *Appl. Phys. Lett.*, 99, 063507. <https://doi.org/10.1063/1.3624472>
- [101] R. Fang, W. Chen, L. Gao, W. Yu y S. Yu, (2015). Low-Temperature Characteristics of HfO<sub>x</sub>-Based Resistive Random Access Memory. *IEEE Electron Device Letters*, 36(6), 567-569. <https://doi.org/10.1109/LED.2015.2420665>
- [102] H. García, Ó. G. Ossorio, S. Dueñas y H. Castán, (2020). (Invited) Current and Voltage Control of Intermediate States in Bipolar Rram Devices for Neuristor Applications. *ECS Trans.*, 97(17). <https://doi.org/10.1149/09701.0017ecst>
- [103] X. Wu, D. Cha, M. Bosman, et al., (2013). Intrinsic nanofilamentation in resistive switching. *J. Appl. Phys.*, 113, 114503. <https://doi.org/10.1063/1.4794519>
- [104] J. Song et al., (2014). Effects of RESET Current Overshoot and Resistance State on Reliability of RRAM. *Electron Device Letters*, 35(6), 636-638. <https://doi.org/10.1109/LED.2014.2316544>.
- [105] Y. S. Chen et al., (2011). Impact of compliance current overshoot on high resistance state, memory performance, and device yield of HfOx based resistive memory and its solution. *Proceedings of 2011 International Symposium on VLSI Technology, Systems and Applications*. 1-2. <https://doi.org/10.1109/VTSA.2011.5872252>.
- [106] A. Chen Switching control of resistive switching devices. *Appl. Phys. Lett.*, 97, 263505. <https://doi.org/10.1063/1.3532969>

- [107] S. Yu, X. Guan y H. S. P. Wong, (2012). Understanding metal oxide RRAM current overshoot and reliability using Kinetic Monte Carlo simulation. *2012 International Electron Devices Meeting*, 26.1.1-26.1.4. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2012.6479105>.
- [108] H. J. Wan et al., (2010). In Situ Observation of Compliance-Current Overshoot and Its Effect on Resistive Switching. *IEEE Electron Device Letters*, 31(3), 246-248. <https://doi.org/10.1109/LED.2009.2039694>
- [109] P. R. Shrestha et al., (2018). Analysis and Control of RRAM Overshoot Current. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 65(1), 108-114. <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2776860>
- [110] P. Shrestha, D. M. Nminibapiel, J. H. Kim y H. Baumgart, (2016). (Invited) Compliance-Free Pulse Forming of Filamentary RRAM. *ECS Transactions*, 75(13), 81-92. <https://doi.org/10.1149/07513.0081ecst>