

***ESTUDIO DEL EFECTO DE CONMUTACIÓN
RESISTIVA EN DISPOSITIVOS TIPO CAPACITOR DE
 $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$***

MARIO FERNANDO QUIÑONEZ PENAGOS



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
FEBRERO DE 2019

***ESTUDIO DEL EFECTO DE CONMUTACIÓN
RESISTIVA EN DISPOSITIVOS TIPO CAPACITOR DE
In/HfO₂/Pt***

MARIO FERNANDO QUIÑONEZ PENAGOS

*Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de Maestro en
Ciencias-Física*

Directora

Dr. MARÍA ELENA GÓMEZ DE PRIETO

Co-Director

Dr. JOHN EDWARD ORDOÑEZ ÑAÑEZ

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
SANTIAGO DE CALI
FEBRERO DE 2019

Agradecimientos

- A mi esposa por motivarme día a día a terminar este trabajo, a mi Mamá, Papá, hermanos Jhon, Evelyn, Carlos, Carolina y Esteban, A Don Miguel, Doña María, Marlene, Gerardo y Jose por el cariño y apoyo que recibo de todos cada día. .
- A la Profesora María Elena Gómez por su dedicación y contribución como directora de este trabajo, por su enorme influencia en mi formación académica y profesional. A el Dr. John Edward Ordoñez por sus discusiones y aportes en este trabajo. A los profesores del grupo de investigación Profesora Katherine Gross, Profesor Wilson Lopera y el Profesor Gustavo Zambrano, por sus aportes en los seminarios y espacios de discusión. A los integrantes y compañeros del grupo quienes se convierten en nuestra segunda familia, en especial quiero agradecer a Luisa Suarez por su ayuda incondicional en el desarrollo de este trabajo. Al Ingeniero Carlos Arango por su apoyo técnico en el laboratorio, pero especialmente por su amistad y enseñanza día a día. Al Magister en Ciencias-Física Jorge Andres Cardona Vasquez por el desarrollo de los programas en LabVIEW que se usaron en la caracterización eléctrica.
- Al Profesor Juan Nino por proveer el blanco de HfO_2 con el que se lograron obtener las películas para este estudio. Colaboración enmarcada en el proyecto COLCIENCIAS-UNIVALLE-UFL, No. 651 “Growth and Characterization of Ferroelectric Thin Films to Resolve Effect of Electrode-Insulator Interface on Properties”.
- Al proyecto “Resistive switching in oxides with metal-insulator transitions for applications in random acces memories” CI:7999, Universidad del Valle.

- Al proyecto “Estudio del efecto de conmutación resistiva en heteroestructuras basadas en óxidos multifuncionales” CI:71109, Universidad del Valle.
- Al centro de excelencia en nuevos materiales CENM-Univalle.

Resumen

El dióxido de hafnio HfO_2 es un material con una alta constante dieléctrica $\epsilon \sim 25$ y un band gap cerca de 5.0 eV, a su vez este material ha presentado el efecto de conmutación resistiva, lo cual lo hace un candidato importante para aplicaciones en micro y nano electrónica. Nosotros hemos depositado películas delgadas de HfO_2 sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, utilizando la técnica de pulverización catódica asistida por magnetrón RF, en una atmósfera de oxígeno a una presión de 10^{-1} mbar y una temperatura de sustrato de 550 °C. También se realizó una variación sistemática del espesor de la película de HfO_2 entre 23 nm y 155 nm para observar el efecto del espesor de la capa de HfO_2 sobre el efecto de conmutación resistiva. Las películas de HfO_2 se caracterizaron estructuralmente por medio de difracción de rayos X a bajo ángulo, resultado que mostró la presencia de las fases monoclinica y ortorrómbica del HfO_2 así como unos picos asociados a la fase cubica de Hf. La morfología de las películas se caracterizó con ayuda de un microscopio de fuerza atómica, al hacer un análisis estadístico de las imágenes de AFM se obtienen los valores de rugosidad de saturación, longitud de correlación y coeficiente de rugosidad de cada capa, el valor de rugosidad de todas las muestras está en un rango de 3.5 nm a 5.5 nm. Por otro lado, para el estudio del efecto de conmutación resistiva se depositan electrodos metálicos de indio (In) sobre la capa de HfO_2 , de modo que se obtienen las heteroestructuras tipo capacitor $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$. Utilizando una fuente de poder Keithley 2450 SourceMeter se realizaron las medidas de corriente como función del voltaje, identificando que todos los dispositivos presentan el efecto de conmutación resistiva. Para la caracterización del efecto se midió la resistencia del dispositivo en los estados de alta resistencia (HRS) y baja resistencia (LRS), al calcular la razón entre la resistencia entre ambos estados $R_{\text{HRS}}/R_{\text{LRS}}$ se obtuvo un valor máximo de

1.33 ± 0.09 para el dispositivo con un espesor de la capa de HfO_2 de 155 nm. En el dispositivo $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ con un espesor $t_{\text{HfO}_2} = 155$ nm se obtuvo un endurance mayor a 500 ciclos y un tiempo de retención de los estados de 1.8×10^5 s.

Abstract

The hafnium oxide is a material with high dielectric constant ($\epsilon \sim 25$), and band gap nearly 5.0 eV. Furthermore, once is deposited on silicon, it can be use in microelectronics applications or storage information for instance (ReRAM), due to its mechanism based on the study of resistive switching. We fabricated HfO_2 thin films with different thickness on $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, using the magnetron RF sputtering deposition technique in an oxygen atmosphere with 10^{-1} mbar pressure and temperature substrate of 550 °C. Thin films were characterized by grazing incidence X ray diffraction, identifying the monoclinic and orthorhombic phases of HfO_2 , additionally to a few peaks associated to cubic phase to Hf for all thickness. Atomic force microscopy image and a statistical analysis was performed by obtaining the average roughness, correlation length, roughness coefficient, the roughness values in all sample are between 3.5 nm to 5.5 nm. Using a Keithley 2450 SourceMeter we perform the current-voltage measurements, all devices showed the resistive switching effect. The maximum ratio between the high resistance state and low resistance state was 1.33 ± 0.09 by the sample with HfO_2 thickness of 155 nm. Finally in $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ device with $t_{\text{HfO}_2} = 155$ nm we obtained an endurance over to 500 cycles and retention time to 1.8×10^5 s.

Índice general

1. Introducción	1
2. Marco teórico	3
2.1. Efecto de conmutación resistiva	3
2.1.1. Mecanismo Electroquímico ECM	6
2.1.2. Mecanismo Termoquímico	7
2.1.3. Mecanismo de Cambio de Valencia VCM	8
2.2. Mecanismos de conducción	10
2.2.1. Emisión Schottky	10
2.2.2. Conducción por emisión Poole–Frenkel	11
2.2.3. Conducción Óhmica	12
2.2.4. Conducción limitada por carga espacial	13
2.3. Parámetros de funcionamiento de una memoria de acceso aleatorio resistivo ReRAM	14
2.4. Propiedades del HfO_2	15
3. Antecedentes y planteamiento del problema	17
3.1. Antecedentes	17
3.2. Planteamiento del problema	21
4. Metodología experimental	22
4.1. Preparación de las muestras	22
4.2. Técnica de difracción de rayos X	24
4.3. Caracterización Morfológica	26

4.4. Caracterización eléctrica	30
4.4.1. Medición de curvas I vs V	30
5. Resultados y análisis	34
5.1. Caracterización estructural	34
5.2. Caracterización morfológica	36
5.3. Caracterización eléctrica	40
5.3.1. Curvas I vs V	41
5.4. Mecanismos de conducción	44
5.5. Medida del efecto de conmutación resistiva	48
5.6. Medición del endurance y tiempo de retención	52
6. Conclusiones	54
7. Divulgación científica	56
7.1. Participación en eventos Científicos	56
7.2. Artículo	58

Índice de figuras

2.1. Esquema de una estructura tipo capacitor, en donde se tiene una capa de un material aislante en medio de dos electrodos metálicos (Metal – Aislante – Metal). Un voltaje V_{app} es aplicado entre los dos electrodos y lograr la conmutación resistiva del dispositivo.	4
2.2. Esquema de los tres modos de operación del efecto de conmutación resistiva. Conmutación resistiva Unipolar (a), conmutación resistiva bipolar (b) y conmutación resistiva complementaria o no-polar (c) [12, 20].	5
2.3. Esquema del efecto de CR basado en el mecanismo electroquímico para la formación de filamentos conductores, tomada de la referencia [1].	6
2.4. Esquema del efecto de CR basado en el mecanismo termoquímico. Se presenta el proceso de formación (a) y de ruptura (b) – (d) de los filamentos. Tomada de la referencia [20].	8
2.5. Representación esquemática del RS en un óxido metálico, (a) estado puro de la muestra (<i>pristine</i>); (b) formación de filamentos al aplicar un voltaje entre los electrodos (LRS); (c) ruptura del filamento (HRS) cuando se aplica un voltaje negativo, imagen tomada de la referencia [21].	9
2.6. Diagrama esquemático de la energía de banda de la emisión Schottky en una estructura metal–aislante–metal MIM [23].	11
2.7. Diagrama de bandas de energía para la emisión tipo Poole-Frenkel en estructuras tipo Metal-Aislante-Metal [23].	12

2.8. Estructura cristalina del HfO_2 en su fase ortorrómbica, en color negro se encuentran los átomos de Hf, mientras que en color blanco se representa los átomos de O [50]	16
3.1. Diagrama de una memoria ReRAM (a) en una estructura tipo MIM, (b) medida del efecto de RS presente en el dispositivo $\text{Ti}/\text{Sm}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_3/\text{SrRuO}_3$, al utilizar un pulso de voltaje de $\pm 5\text{V}$ [10].	18
3.2. Imágenes de TEM tomadas in situ sobre la interfaz aislante ZnO de la heteroestructura $\text{pt}/\text{ZnO}/\text{Pt}$ cada imagen esta acompañada de su correspondiente curva I-V. (a) la muestra se encuentra en su estado inicial, (b, c y d) cuando aplicamos el voltaje se observa la formación del filamento conductor en la capa aislante, (e) se logra que la formación completa del filamento permitiendo el flujo de cargas y el cambio en la resistencia [31].	19
3.3. Diagrama esquemático de la estructura $\text{ITO}/\text{Ti}/\text{HfO}_x/\text{TiN}$ (a), Curva I vs V a temperatura ambiente en escala semi-Log (b), Ajuste log I vs Log V (c) y curva típica de tiempo de retención del efecto de CR (d). Imágenes tomadas de la referencia [36].	20
4.1. Esquema para un sistema de pulverización catódica (a). Estructura del dispositivo $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ (b).	23
4.2. Esquema de difracción de dos ondas de rayos X al incidir sobre dos planos atómicos [39].	25
4.3. Fotografía del equipo de difracción de rayos X de la marca Xpert-Pro de Panalitycal la Facultad de Ciencias de la Universidad del Valle. . .	26
4.4. Esquema de funcionamiento de un AFM (a), Fotografía del equipo de microscopia de fuerza atómica del centro de excelencia en nuevos materiales - Universidad del Valle (b), imágenes tomadas de la referencia [41].	27
4.5. Representación gráfica de una superficie rugosa.	28

4.6. Arreglo experimental para la medición de el efecto de conmutación resistiva en el laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad del valle (a). Imagen de la fuente Keithley 2450 sourcemeter (b); Microscopio óptico Olympus BX60M y micromanipulador (c); Conexión del sistema sobre una muestra de HfO_2 (d).	31
4.7. Señal de voltaje tipo triangular bipolar utilizada para la toma de las curvas I vs V .	32
4.8. Diagrama de un ciclo para la medida de las resistencias R_{HRS} y R_{LRS} , en el modo fuente de voltaje del equipo.	32
5.1. Espectros de difracción de rayos X de las películas de HfO_2 con espesores de 23 nm, 51 nm, 100 nm, 124 nm y 155 nm, depositadas sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ y los picos de las fases Monoclinica, ortorrómbica y cubica de HfO_2 [48–51]. Las líneas solidas de color verde identifican los picos del Pt [47], mientras que las líneas punteadas a los de la película.	35
5.2. Imágenes de microscopia de fuerza atómica realizadas sobre capas de HfO_2 sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Las imágenes se tomaron con campos de visión iguales a $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ y $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$.	37
5.3. Análisis estadístico de las imágenes de AFM obtenidas de la muestra con espesor de 23 nm. Dependencia de la rugosidad (σ) respecto al tamaño L (a), parámetros estadísticos obtenidos para cada campo de visión D (b).	38
5.4. Parámetros de rugosidad de cada película de HfO_2 respecto al espesor. Valores obtenidos de realizar el ajuste de la ecuación 4.7.	40
5.5. Curva de formación del filamento en el dispositivo $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ con $t_{\text{HfO}_2} = 23\ \text{nm}$, se aplica una señal triangular bipolar de 5 V sobre los electrodos metálicos.	41
5.6. Curvas de corriente vs voltaje para las muestras con espesores de 23 nm (a), 51 nm (b), 100 nm (c), 124 nm (d) y de 155 nm (e). La señal utilizada es tipo triangular con $V_{\text{max}} = 10.0\ \text{V}$, $V_{\text{paso}} = 0.01\ \text{V}$ y $t_{\text{paso}} = 50\ \text{ms}$.	43

5.7. Esquema de la conexión utilizada en las medidas de I vs sV (a). Circuito eléctrico equivalente del dispositivo (b) cuando se consideran varios filamentos conductores [57].	44
5.8. Curva de I vs V del dispositivo con $t_{HfO_2} = 23$ nm en los estados LRS (azul) y HRS (negro). I vs V en escala Lineal (a), en escala Log - Log (b). Ajuste tipo emisión Schottky (c y d), tipo emisión Poole - Frenkel (e y f) y las curvas I vs V en escala Log - Log (g y h).	46
5.9. Curvas I vs V en escala Log - Log, en cada gráfica se especifica la región y el tipo de mecanismo de conducción presente para los dispositivos In/HfO ₂ /Pt con espesores 23 nm (a), 51 nm (b), 100 nm (c), 124 nm (d) y 155 nm (e).	47
5.10. Esquema de medición del efecto de conmutación resistiva (a), medida de la resistencia en el estado de HRS y LRS sobre el dispositivo In/HfO ₂ /Pt, con espesor de t_{HfO_2} igual a 100 nm.	49
5.11. Medida del efecto de conmutación resistiva en todos los dispositivos de In/HfO ₂ /Pt, con espesores t_{HfO_2} de 23 nm, 51 nm, 100 nm, 124 nm y 155 nm.	50
5.12. Valores de la resistencia en los estados HRS y LRS (a). Razón entre los valores de resistencia de cada estado (b) como función del espesor de la capa de HfO ₂	51
5.13. Medición del endurance en la muestra In/HfO ₂ /Pt con espesor $t_{HfO_2} = 155$ nm. Pulso utilizado para la medida de endurance (a). Valores de la resistencia en los estados HRS y LRS para 500 ciclos (b).	53
5.14. Medición del tiempo de retención en la muestra In/HfO ₂ /Pt con espesor $t_{HfO_2} = 155$ nm.	53

Índice de tablas

2.1. Mecanismos de conducción en las estructuras tipo Metal/Oxido/metal. d : es el espesor de la capa del oxido, a : es la energía de activación $a = \sqrt{e/(4\pi\epsilon_i d)}$	13
4.1. Parámetros de crecimiento de las películas de HfO_2 utilizando el sistema de pulverización catódica asistido por RF.	24
5.1. Parámetros de rugosidad de saturación, longitud de correlación y del exponente de rugosidad obtenidos para cada una de las películas de HfO_2	39
5.2. Valores de la resistencia promedio de los 5 dispositivos, en los estados de alta resistencia (HRS) y baja resistencia (LRS), también se presentan los valores calculados de la razón entre ambos estados $r(R)$	51

Capítulo 1

Introducción

El efecto de conmutación resistiva (CR) ha sido ampliamente estudiado en diferentes dispositivos entre los que se encuentran las memorias de conmutación resistiva. Estas consisten de una estructura tipo sándwich metal-aislante-metal, MIM (de sus siglas en inglés *Metal-Insulator-Metal*), los metales en este caso no necesariamente son del mismo tipo de material, mientras que el aislante o material resistivo (I) es un óxido o calcogenuro que normalmente presenta una conducción iónica. La fabricación de estos dispositivos y el estudio de sus propiedades eléctricas en los últimos años ha hecho de la memoria de acceso aleatorio resistivo, ReRAM (*Resistive Random Access Memory*) una de las más firmes sustitutas de las memorias de acceso aleatorio que arrasan en el mercado actualmente como lo son las DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) y la SRAM (*Static Random Access Memory*). La volatilidad de las DRAM es uno de los problemas que las ReRAM pueden llegar a solucionar, ya que estas retendrían la información aún cuando se encuentren apagadas [1].

En este tipo de estructura, el concepto de memoria no está basado en el almacenamiento de carga sino en el cambio abrupto de la resistencia eléctrica de la capa aislante, luego de aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos metálicos. Dicha diferencia de potencial permite que la estructura modifique su estado de alta resistencia, HRS (de sus siglas en inglés *High Resistance State*) a un estado de baja resistencia, LRS (de sus siglas en inglés *Low Resistance State*), de manera que se

puede asignar un estado binario, “0” cuando la estructura esta en HRS y un “1” cuando se encuentre en LRS, esto es lo que caracteriza fundamentalmente a un dispositivo de almacenamiento de información [2, 3].

Las ventajas que ofrece este nuevo concepto de memoria respecto al concepto clásico de almacenamiento magnético o de carga son varios, entre ellos se tiene: transiciones de baja energía, pues los procesos de escritura y lectura en la ReRAM requiere de potencias en el rango de mW y μW , respectivamente [4], altas velocidades de conmutación; resistencia a la fatiga hasta de ordenes aproximados a 10^6 ciclos [5], una excelente escalabilidad pues el cambio de la resistencia del material se puede observar en regiones de tamaños inferiores a $12\text{ nm} \times 12\text{ nm}$, los procesos de fabricación son ampliamente conocidos pues las uniones metal–aislante han sido obtenidas desde hace décadas utilizando diferentes técnicas, ya sean física o químicas (dependiendo siempre del objetivo final), además los óxidos que han presentado este fenómeno (HfO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , entre otros) son compatibles con toda la tecnología de semiconductores que existe actualmente en el mundo [6].

En el grupo de películas delgadas de la Universidad del Valle se cuenta con el equipo experimental necesario para la fabricación de las capas (películas) de HfO_2 con un control sistemático y eficiente en todos los parámetros de crecimiento, además tiene a su disposición equipos de caracterización eléctrica completa. En ese orden de ideas se construyeron dispositivos tipo capacitor ($\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$), para los cuales se creció una capa de HfO_2 (aislante) sobre un sustrato de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, en donde la última capa que es de Pt (metal) se usara como electrodo inferior, mientras que como electrodo superior se utiliza contactos de In. En donde el dieléctrico a utilizar será de HfO_2 , con una constante dieléctrica de $\epsilon \approx 25$ y un ancho de banda de $E_g \approx 5,0\text{eV}$ [7].

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se introduce la definición del efecto de conmutación resistiva y de los mecanismos que permiten observarlo en distintos materiales; los mecanismos de conducción en las estructuras MIM; las principales propiedades de las memorias de acceso aleatorio resistivo; las propiedades de los óxidos de metales de transición con énfasis en el HfO_2 y sus propiedades eléctricas.

2.1. Efecto de conmutación resistiva

El efecto de conmutación resistiva, consiste en la modificación de la resistencia de un material al aplicar una diferencia de potencial o pulso de voltaje sobre el. Esta diferencia de potencial no solo permite modificar la resistencia del material, puesto que, al ser un proceso reversible permite un control en el estado resistivo, logrando ir de un estado de alta resistencia (HRS) a otro estado de baja resistencia (LRS) y viceversa, ya sea al cambiar la polaridad de dicho pulso o la magnitud del mismo. Este efecto ha sido estudiado ampliamente en estructuras tipo capacitor o estructuras tipo MIM, en donde se tienen dos electrodos metálicos y en el medio de ellos se ubica un aislante o dieléctrico, como se observa en la figura 2.1. [1–3].

Para observar el efecto CR, no es suficiente con la aplicación de estos pulsos de voltaje, además se deben tener en cuenta varios parámetros para su funcionamiento,

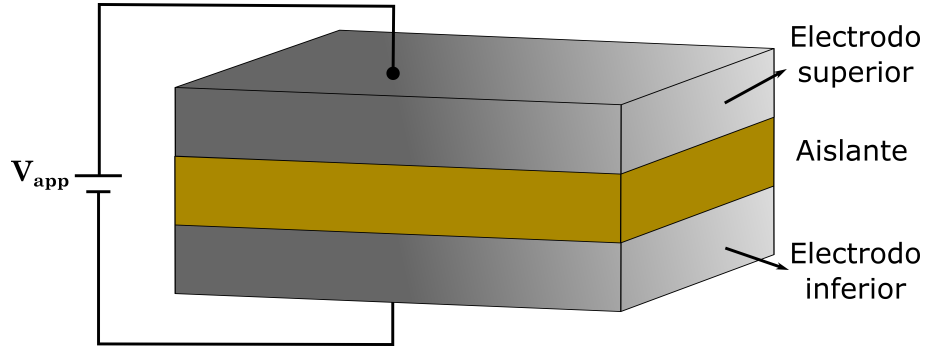


Figura 2.1: Esquema de una estructura tipo capacitor, en donde se tiene una capa de un material aislante en medio de dos electrodos metálicos (Metal – Aislante – Metal). Un voltaje V_{app} es aplicado entre los dos electrodos y lograr la conmutación resistiva del dispositivo.

por ejemplo, para evidenciar el efecto CR en algunos casos se requiere de una corriente límite o de protección I_{CC} (*compliance current*) durante el proceso de formación, con el fin de controlar el flujo de los defectos puntuales generados en el dieléctrico durante su crecimiento. A su vez, si no se limita la corriente durante el proceso de formación, puede llegar a producirse la ruptura del dieléctrico DB (*dielectric breakdown*) de manera irreversible y la conmutación entre estados no sería posible [8, 9].

Aunque el efecto de CR se ha observado en diferentes materiales, el comportamiento o parámetros importantes en el efecto están fuertemente ligados al material aislante y a los tipos de electrodos utilizados. Sin embargo, según las características de las curvas de corriente vs voltaje (I-V), el efecto de CR se puede clasificar en tres tipos: unipolar, bipolar y complementario. En la *conmutación unipolar* los voltajes para lograr que el dispositivo logre estar en el estado LRS (V_{SET}) y el voltaje para conmutar al estado HRS (V_{RESET}) tienen la misma polaridad, pero diferente magnitud (ver figura 2.2(a)); en la *conmutación bipolar* se requiere que ambos voltajes sean opuestos en su polaridad (ver figura 2.2 (b)), y en muchos casos sus magnitudes son cercanas o iguales [10]; por último en la *conmutación complementaria* (no polar en algunos textos) el cambio de HRS a LRS y viceversa, puede ser realizado con la misma polaridad pero mayor tensión ó al cambiar la polaridad del voltaje (ver figura 2.2(c)) [1, 10–12].

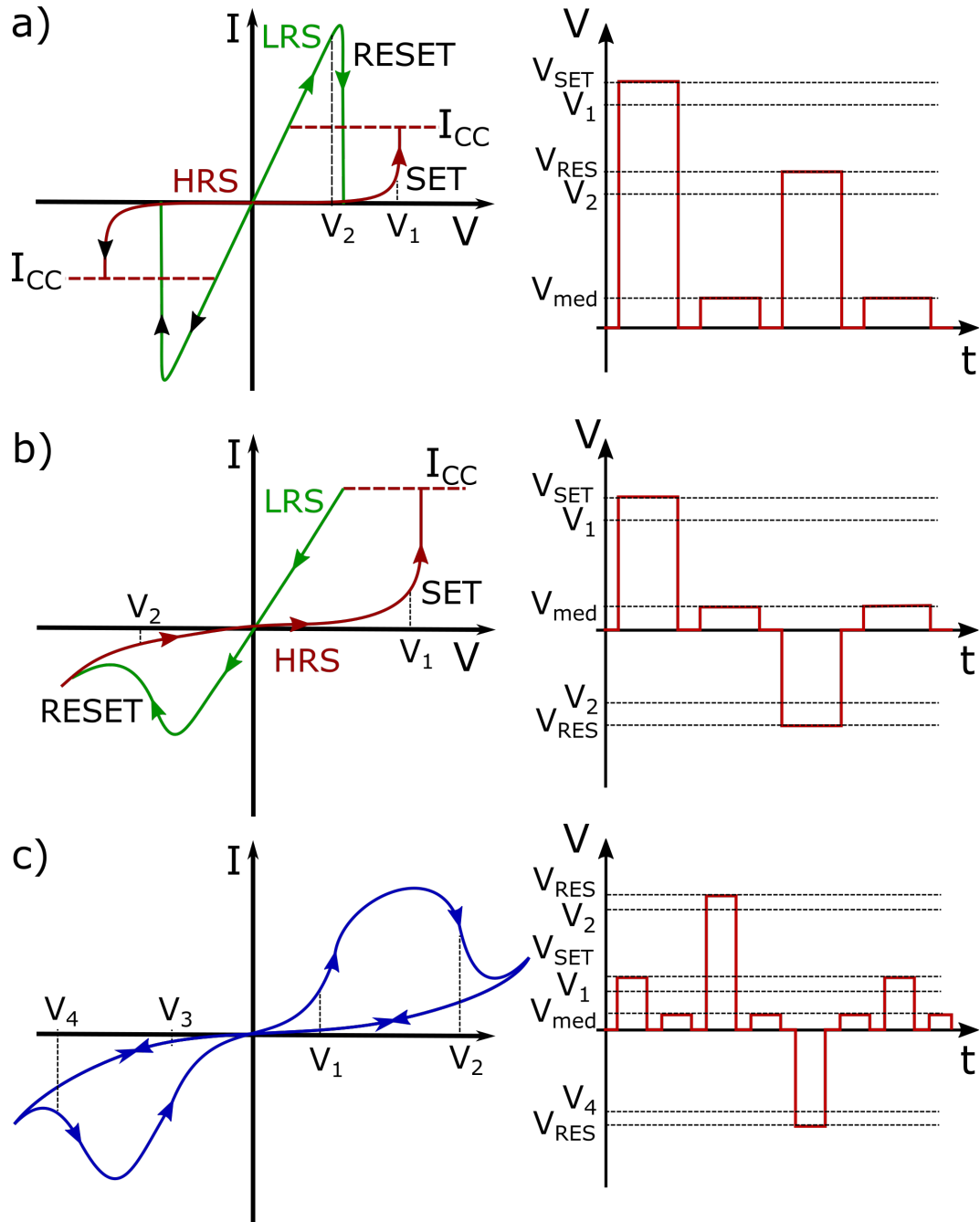


Figura 2.2: Esquema de los tres modos de operación del efecto de conmutación resistiva. Conmutación resistiva Unipolar (a), conmutación resistiva bipolar (b) y conmutación resistiva complementaria o no-polar (c) [12, 20].

Dentro de las diferentes hipótesis propuestas para dar una explicación de este efecto han sido: el calentamiento por efecto Joule [13], la conducción iónica [14] y el movimiento de vacancias o defectos en el material de tipo electrónicos [15]. Particularmente en los materiales basados en óxidos de metales de transición, TMO (*Transition Metal Oxide*), este efecto ha sido asociado con el mecanismo de cambio de valencia, en el cual contribuyen fuertemente los efectos de temperatura, propiedades de conducción y la formación de filamentos conductores, CF (*conductive filament*), siendo este último uno de los más aceptados en los materiales de alta constante dieléctrica [16]. Dicho filamento es el responsable del flujo de cargas de un electrodo al otro, generando un cambio abrupto en la resistencia inicial del material. De aquí en adelante el salto de un estado de HRS a LRS ó viceversa, se atribuye generalmente a los procesos de formación y ruptura del CF dentro del óxido, como resultado de reacciones redox y del transporte nanoiónico [17, 18]. Los mecanismos de formación/ruptura de los CF, pueden ser clasificados en tres tipos: mecanismo electroquímico, termoquímico y de cambio de valencia [1].

2.1.1. Mecanismo Electroquímico ECM

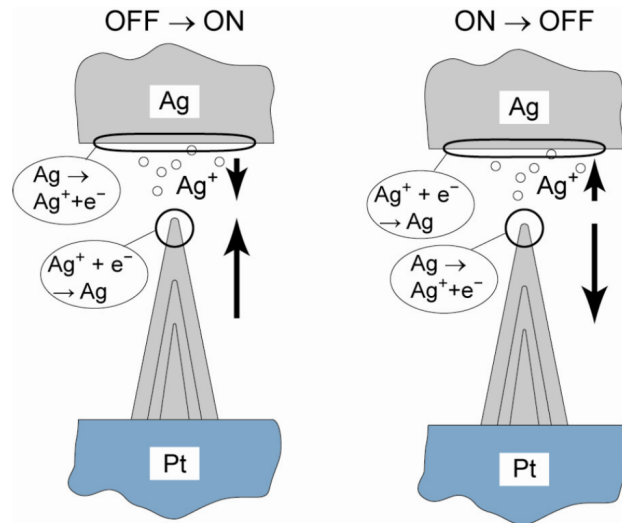


Figura 2.3: Esquema del efecto de CR basado en el mecanismo electroquímico para la formación de filamentos conductores, tomada de la referencia [1].

En el mecanismo ECM (*electrochemical mechanism*) la formación de filamentos conductores se debe a reacciones redox en electrolitos sólidos (conductores iónicos rápidos). En este caso el material entre los electrodos metálicos es una delgada capa de electrolito sólido, uno de los electrodos es un material metálico oxidable (generalmente Ag o Cu), mientras que el otro electrodo es un metal inerte (Pt entre otros). En la figura 2.3, se presenta un esquema de la formación del filamento por medio del mecanismo electroquímico. La formación en este caso se puede observar en distintos e importantes pasos: (i) Cuando se coloca el potencial positivo sobre el electrodo oxidable ocurre una reacción electroquímica que oxida los átomos del electrodo convirtiéndolos en iones metálicos; (ii) La gran movilidad de estos iones metálicos y el campo eléctrico entre los electrodos hace que estos se desplacen dentro de la capa hasta el electrodo inerte donde son desoxidados y vuelven a ser átomos metálicos. Si este paso se mantiene se formaría un filamento que conectaría los dos electrodos, y el dispositivo queda en el estado LRS. Si cambiamos la polaridad del voltaje se presenta una desoxidación en el sistema, lo que conlleva a la ruptura del filamento dejando el dispositivo en el estado HRS [19].

2.1.2. Mecanismo Termoquímico

Para este efecto la formación y ruptura del filamento está dado por el calentamiento Joule e inyección externa de electrones y reacciones espontáneas en la película de óxido aislante. En este caso el filamento estará compuesto por defectos puntuales como vacancias de oxígeno o iones del electrodo metálico. Inicialmente los defectos en la película atrapan de manera aleatoria a los electrones, esto produce la formación de trayectorias conductoras en el óxido y de esa manera se genera un cambio en el estado resistivo del material, desde HRS a LRS. Al aplicar de nuevo un voltaje, la corriente que circula por la película es mayor que en el inicio, dando como resultado un calentamiento por efecto Joule. En consecuencia la mayoría de filamentos se rompen, por lo tanto se tiene un cambio de estado de LRS a HRS. En la figura 2.4 se aprecia un esquema de la formación/ruptura de los filamentos mediante este mecanismo [20]

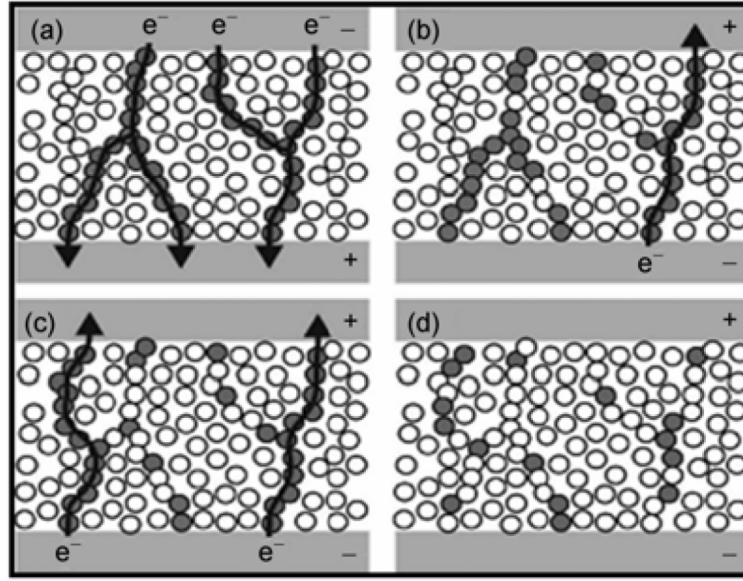


Figura 2.4: Esquema del efecto de CR basado en el mecanismo termoquímico. Se presenta el proceso de formación (a) y de ruptura (b) – (d) de los filamentos. Tomada de la referencia [20].

2.1.3. Mecanismo de Cambio de Valencia VCM

El mecanismo VCM (*Valence Change Mechanism*) es normalmente asociado con los óxidos metálicos de transición, para los cuales, los defectos de iones de oxígeno normalmente son vacancias de oxígeno, y estas a su vez, tienen mayor movilidad que los cationes. Si al aplicar la diferencia de potencial entre los electrodos, se observa que en el electrodo inferior (cátodo) se bloquean las reacciones de intercambio iónico, una región deficiente en oxígeno comienza a acumularse en el cátodo y a medida que el voltaje aumenta o se mantiene por un tiempo, esta acumulación empieza a expandirse hacia el ánodo, para terminar formando un camino o filamento conductor. Los cationes del metal de transición, atrapan los electrones emitidos o expulsados por el cátodo, y se produce un tipo de reacción redox. Waser et al [1, 3], muestran que para el TiO_2 la reducción puede ser vista de la siguiente forma,



esta reacción es similar a llenar la capa $3d$ del átomo de Ti. La reducción en el estado de valencia del metal de transición es lo que normalmente convierte al óxido de su fase aislante a una fase metálica conductora.

Finalmente en la figura 2.5, se ilustra un diagrama esquemático del mecanismo de CR para una memoria de conmutación resistiva. Inicialmente se tiene una capa aislante en estado virgen (figura 2.5.a); cuando se aplica un voltaje al electrodo superior se forma un filamento (figura 2.5.b), este proceso es conocido como proceso de formación o electroformación y permite que el material se encuentre en un estado de baja resistencia (LRS); cuando se aplica un voltaje negativo, como en este caso, el filamento se rompe (figura 2.5.c) y el dispositivo pasa a un estado de resistencia alta (HRS), conocido como proceso *RESET*; posteriormente al aplicar un voltaje positivo se logra de nuevo la formación del filamento, denominado proceso *SET*[21]. Luego de esto podemos hacer conmutar el estado resistivo del LRS al HRS al aplicar el voltaje V_{RESET} , y del HRS al LRS al aplicar el voltaje V_{SET} .

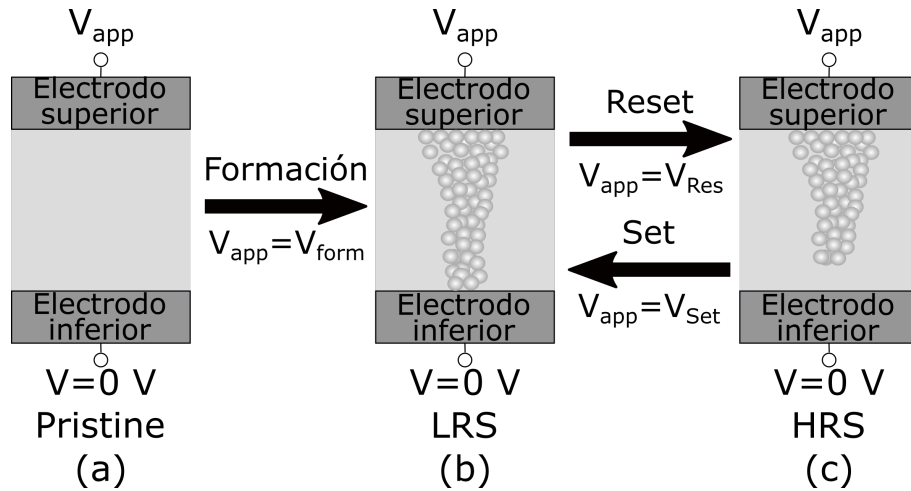


Figura 2.5: Representación esquemática del RS en un óxido metálico, (a) estado puro de la muestra (*pristine*); (b) formación de filamentos al aplicar un voltaje entre los electrodos (LRS); (c) ruptura del filamento (HRS) cuando se aplica un voltaje negativo, imagen tomada de la referencia [21].

2.2. Mecanismos de conducción

Para este tipo de estructuras MIM, los mecanismos de conducción pueden ser divididos en dos categorías, la primera es cuando la conducción depende de las propiedades eléctricas del contacto entre el electrodo y el dieléctrico, mientras que la segunda categoría es para los mecanismos que son atribuidos al material dieléctrico en sí. Para la primera categoría el parámetro más importante en estos mecanismos son la barrera que se crea por la interfaz electrodo–dieléctrico, además la masa efectiva de los portadores de carga también es un factor clave. En esta categoría se encuentran los mecanismos por Emisión Schottky o termoiónica, tunelamiento Fowler–Nordheim, tunelamiento directo, entre otros. En la segunda, estos mecanismos dependen de las propiedades eléctricas del dieléctrico, principalmente de los niveles de energía en las trampas del dieléctrico, que al final permitirán el transporte de la carga dentro de él, entre los que se encuentran el mecanismo de conducción Óhmica, emisión Poole–Frenkel, conducción por salto (Hopping), conducción limitada por carga espacial, conducción limitada por frontera de grano [22]. A continuación presentamos los mecanismos de conducción más comunes en las estructuras tipo metal/óxido/metal [20]

2.2.1. Emisión Schottky

Es una emisión termoiónica, en la cual se ha reducido el valor de la función de trabajo al combinar efectos de potencial de imagen y de campo eléctrico aplicado. En la emisión Schottky, los electrones del metal obtienen la suficiente energía a partir de una activación térmica, con la cual logran superar la barrera de la interfaz e ir al otro metal, como se observa en la figura 2.6. En la emisión Schottky, la ecuación para la densidad de corriente J es

$$J_S = A^* T^2 \exp \left[\frac{-q \left(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_i} \right)}{kT} \right],$$

$$A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} = \frac{120 m^*}{m_0} \quad (2.2)$$

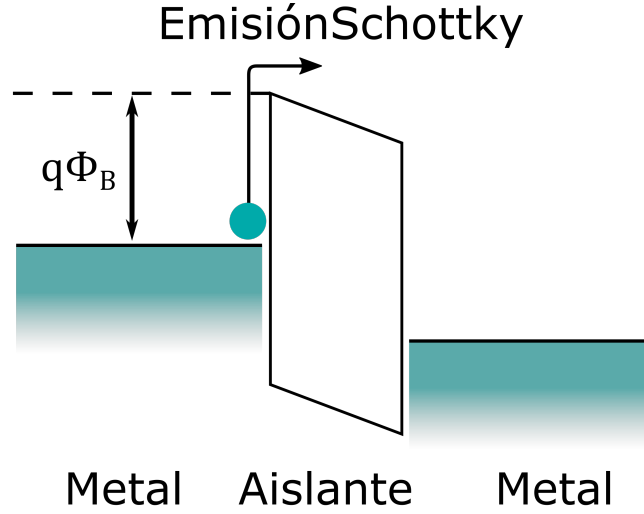


Figura 2.6: Diagrama esquemático de la energía de banda de la emisión Schottky en una estructura metal–aislante–metal MIM [23].

donde A^* es la constante de Richardson, m_0 es la masa del electrón libre, m^* es la masa efectiva del electrón dentro del dieléctrico, T es la temperatura absoluta, q es la carga electrónica, (ϕ_B) es la barrera de potencial en la interfaz o barrera Schottky, E es el campo eléctrico aplicado, k es la constante de Boltzman, h es la constante de Planck, y ϵ_i es la constante dieléctrica del material aislante [22, 23].

2.2.2. Conducción por emisión Poole–Frenkel

La emisión Poole–Frenkel (P–F) se da cuando los electrones atrapados se excitan a la banda de conducción del óxido. Esto es debido a una mejoría en el campo eléctrico por medio de una excitación térmica de los electrones atrapados en la banda de conducción, lo cual aumenta la probabilidad de que estos superen la barrera de potencial de la interfaz. La expresión para la emisión P–F es similar a la de emisión Schottky, solo que la barrera de potencial ϕ_B es reemplazada por un pozo de potencial (ϕ_T) de las trampas en el material, en la figura 2.7 se presenta un esquema del diagrama de bandas para la emisión P–F [20, 23].

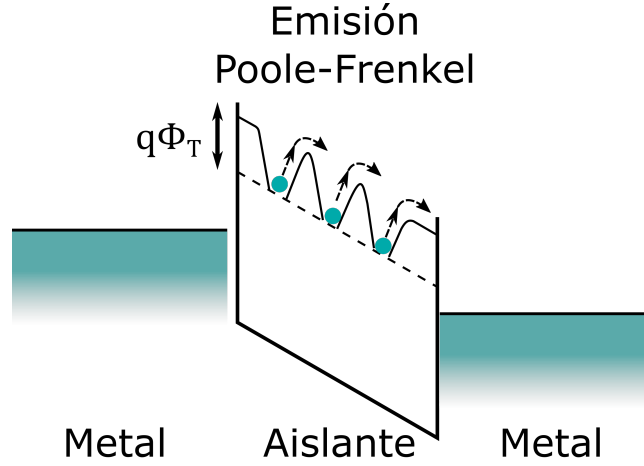


Figura 2.7: Diagrama de bandas de energía para la emisión tipo Poole-Frenkel en estructuras tipo Metal-Aislante-Metal [23].

La densidad de corriente en este mecanismo esta dado por la ecuación 2.3

$$J_{PF} = q\mu N_C E \exp \left[\frac{-q \left(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon_i} \right)}{kT} \right] \quad (2.3)$$

La conducción por emisión P–F se puede observar de las curvas de I vs V, al obtener una relación lineal entre $\ln(I/V)$ vs $V^{1/2}$ [20, 22, 23].

2.2.3. Conducción Óhmica

En este mecanismo tenemos una cantidad de electrones móviles que son generados por excitación térmica, también se observa que existe una relación lineal entre la densidad de corriente y el campo aplicado. Aunque la brecha (gap) en el dieléctrico es grande, la conducción se da por el movimiento de un pequeño numero de electrones. Para este tipo de mecanismo la expresión para la densidad de corriente es

$$J = \sigma E = q\mu N_C E \exp \left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT} \right] \quad (2.4)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, μ es la movilidad de los electrones, N_C es la densidad de estados efectiva en la banda de conducción, E_C es la energía en la banda de conducción y E_F es la energía del nivel de Fermi [23].

2.2.4. Conducción limitada por carga espacial

El SCLC (*space charge limited conduction*) es un mecanismo controlado por los defectos en el material, que funcionan como trampas para los electrones. En los materiales sólidos la corriente limitada por carga espaciada es causado por la inyección de electrones en el contacto Óhmico. En las típicas curvas I–V de conducción por este mecanismo se tienen dos diferentes regiones. A bajas regiones de voltaje aplicado las curvas evidencian un comportamiento lineal ($I \propto V$), una vez se supera el voltaje umbral con el que se han llenado todas la vacancias del material, el comportamiento de las curvas I vs V es de tipo cuadrático ($I \propto V^2$) [20].

Por último en la tabla 2.1 se hace un resumen de las expresiones para la densidad de corriente J en cada uno de los mecanismos de conducción expuestos anteriormente, así como la relación entre la corriente y el voltaje [24].

Mecanismo	Expresión	Relación I - V
Emisión Schottky	$J_S = A^*T^2 \exp \left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_i})}{kT} \right]$	$I \sim T^2 \exp \left(\frac{a\sqrt{V}}{kT} - \frac{e\phi_B}{kT} \right)$
Emisión Poole - Frenkel	$J_{PF} = q\mu N_C E \exp \left[\frac{-q(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon_i})}{kT} \right]$	$I \sim V \exp \left(\frac{2a\sqrt{V}}{kT} - \frac{e\phi_B}{kT} \right)$
Conducción Óhmica	$J = \sigma E = q\mu N_C E \exp \left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT} \right]$	$I \sim V \exp \left(\frac{-e}{T} \right)$
Conducción limitada por carga espacial	$J = \frac{8\epsilon_i\mu V^2}{9d^3}$	$I \sim V^2$

Tabla 2.1: Mecanismos de conducción en las estructuras tipo Metal/Oxido/metal. d : es el espesor de la capa del oxido, a : es la energía de activación $a = \sqrt{e/(4\pi\epsilon_i d)}$.

2.3. Parámetros de funcionamiento de una memoria de acceso aleatorio resistivo ReRAM

Una memoria de acceso aleatorio resistivo, ReRAM (*Resistive Random Acces Memory*), es una memoria basada en el efecto CR cuyos estados distinguibles son los estados de resistencia del material (HRS y LRS). Los parámetros mas importantes para el funcionamiento y aplicación de estas estructuras, van desde el voltaje de operación, tiempo de retención del estado, velocidad de escritura/borrado, fatiga, entre otros [1, 10, 20]. A continuación mencionaremos algunos de estos parámetros de funcionamiento.

1. *Razón entre los estados de resistencia.* La proporción ó razón entre los valores de resistencia en el HRS y la resistencia en el LRS ($r_R = R_{HRS}/R_{LRS}$) es importante en las ReRAM, ya que dependiendo de esta magnitud se puede diseñar el método de escritura y borrado del dispositivo. Para valores de $r_R \approx 1,3$ el dispositivo pueden ser utilizados en diseño de circuitos, mientras que para valores de r_R de unos cuantos ordenes de magnitud, estos sugieren una alta densidad de almacenamiento, lo cual llevaría a la construcción de memorias de almacenamiento de múltiples niveles[1]
2. *Voltaje de operación.* El voltaje de operación, refiere a los voltajes de escritura (V_{SET}) o de borrado (V_{RESET}) que en este tipo de estructuras pueden estar en el rango de cientos de mV a unos cuantos V , con lo cual estas memorias tienen suficiente ventaja en comparación a las memorias Flash, que consumen gran cantidad de energía en el proceso de escritura[20].
3. *Velocidad de operación.* Es importante identificar cual es el tiempo de aplicación del voltaje de operación o ancho del pulso que necesita la estructura para realizar el cambio en su estado de resistencia. En general se busca siempre minimizar estos tiempos, algunos autores han reportado anchos de pulso del orden de 100 ns[4].
4. *Endurance – Fatiga.* la fatiga (*endurance*) es el número de ciclos que el dispositivo va a resistir antes de que los dos estados dejen de ser distinguibles uno del

otro. Las memorias tipo Flash reportan fatigas del orden de 10^3 hasta 10^6 , en las ReRAM normalmente reportan fatiga superior o igual al de las memorias Flash [25].

5. *Tiempo de retención.* Es el tiempo que el dispositivo puede mantener el estado (HRS o LRS) sin ser modificado y sin necesitar de una fuente de energía externa. El tiempo mínimo que se necesita en las memorias no volátiles debe ser mayor a 10 años [1, 20]

2.4. Propiedades del HfO_2 .

El dióxido de hafnio HfO_2 es un óxido de metales de transición (TMO, *Transition metal oxide*), tiene una estructura tipo baddeleyita con simetría monoclinica en condiciones ambientales. Cuando se aumenta la temperatura manteniendo una presión atmosférica el HfO_2 se transforma a una fase tetragonal, al seguir aumentando la temperatura hasta 2500 °C se obtiene su fase cúbica[26]. A su vez el HfO_2 se transforma en una fase de alta presión con simetría ortorrómbica al ser comprimida alrededor de los 4GPa (ver figura 2.4), esta fase ortorrómbica pertenece al grupo espacial Pbca/mmm . Usando difracción de rayos X O. ohtaka y colaboradores determinaron que las constantes de red de esta ultima fase son $a = 10,059 \text{ \AA}$, $b = 5,086 \text{ \AA}$ y $c = 5,248 \text{ \AA}$ [27–29]. El HfO_2 tiene una constante dieléctrica del orden de los 25 eV y un ancho de banda (band-gap) de los 4,227 eV [30], lo que lo convierte en un candidato muy fuerte para la fabricación de memorias de acceso aleatorio No volátiles.

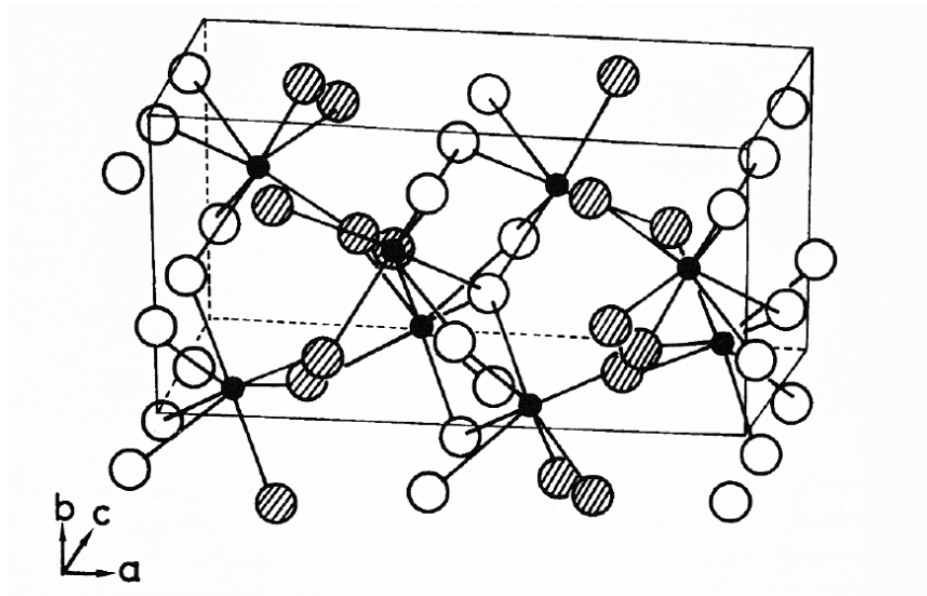


Figura 2.8: Estructura cristalina del HfO_2 en su fase ortorrómbica, en color negro se encuentran los átomos de Hf, mientras que en color blanco se representa los átomos de O [50]

Capítulo 3

Antecedentes y planteamiento del problema

3.1. Antecedentes

En el 2008 Sawa fue uno de los primeros autores en presentar las diferentes características para el funcionamiento de una ReRAM, utilizando una estructura como la observada en la figura 3.1, en esta se presenta un diagrama de la ReRAM acompañado del tipo de pulso que se utiliza (3.1. a), así como las medidas del efecto de CR presente en el dispositivo $Ti/Sm_{0,7}Ca_{0,3}Mn_3/SrRuO_3$ (3.1. b)[10]. Sawa logra observar el efecto de conmutación resistiva en $Ti/Sm_{0,7}Ca_{0,3}Mn_3/SrRuO_3$ utilizando pulsos de voltaje de $\pm 5V$, pero con anchos de pulso del orden de 100 ns. Estos tiempos tan pequeños de excitación del dispositivo nos dice que la conmutación en estos se puede obtener con una rapidez muy alta, lo cual se relaciona directamente con la velocidad de funcionamiento de la ReRAM, a su vez, observamos que los estados que se obtienen al realizar la conmutación son estables hasta un endurance de 50. Por otro lado con el fin de corroborar la hipótesis de la formación de filamentos en el proceso de conmutación resistiva, Jui-Yuan Chen y colaboradores en 2013 se plantearon observar la evolución dinámica de los mismos. Para ello usaron un arreglo capacitivo MIM de Pt/ZnO/Pt y con ayuda de imágenes de microscopía electrónica

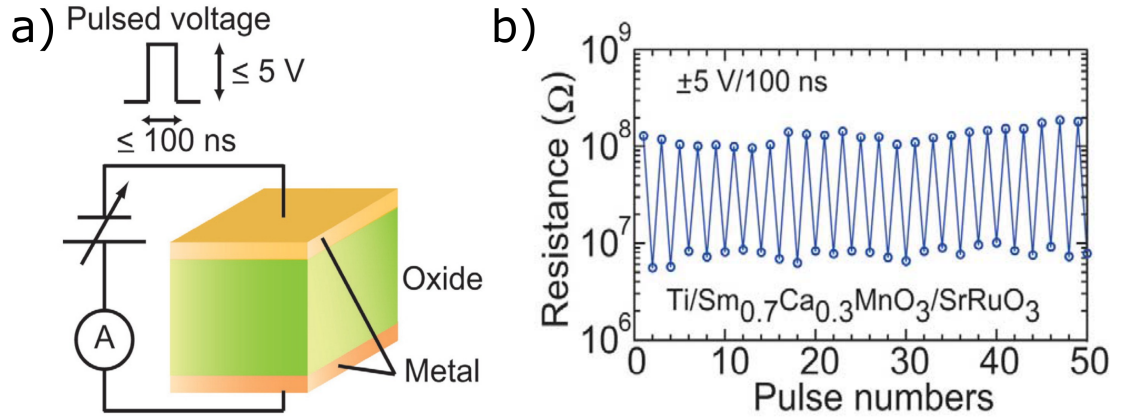


Figura 3.1: Diagrama de una memoria ReRAM (a) en una estructura tipo MIM, (b) medida del efecto de RS presente en el dispositivo $Ti/Sm_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/SrRuO_3$, al utilizar un pulso de voltaje de $\pm 5V$ [10].

de transmisión, TEM (*Transmission Electron Microscopy*) registraron la evolución temporal de los filamentos a medida que el voltaje sobre los electrodos conductores aumentaba. En la figura 3.2 se presentan las imágenes obtenidas con su respectiva curva de corriente vs voltaje. Inicialmente se tiene cero voltaje aplicado a los electrodos (figura 3.2.a), al aplicar un voltaje (figura 3.2. b) la imagen muestra como se acumulan las vacancias en uno de los electrodos dando lugar a la formación (figura 3.2. c, figura 3.2. d) del filamento. Finalmente, sólo cuando el voltaje es el apropiado (figura 3.2. e) se puede observar la formación completa del filamento conductor, generando la “unión” entre los dos electrodos de Pt, esto conlleva a una disminución de la resistencia del dispositivo, evidenciado en el aumento significativo de la corriente en la curva I vs V [31].

Por otro lado G. Bersuker y colaboradores en el 2011, realizaron un estudio para identificar el tipo de filamento conductor crítico en el dispositivo $TiN/HfO_2/TiN$, usando el modelo estadístico de multifonones TAT (*trapping assisted tunneling*) logrando simular el proceso de transporte eléctrico del dispositivo. Evidenciaron que el movimiento de vacancias de oxígeno en la película dieléctrica es favorecido por las fronteras de grano que se presentan en el material, estas son las responsables de que los iones de oxígeno pueden desplazarse a través del material para formar el filamento. Por otra parte, los autores resaltan que en el LRS al que se llega lue-

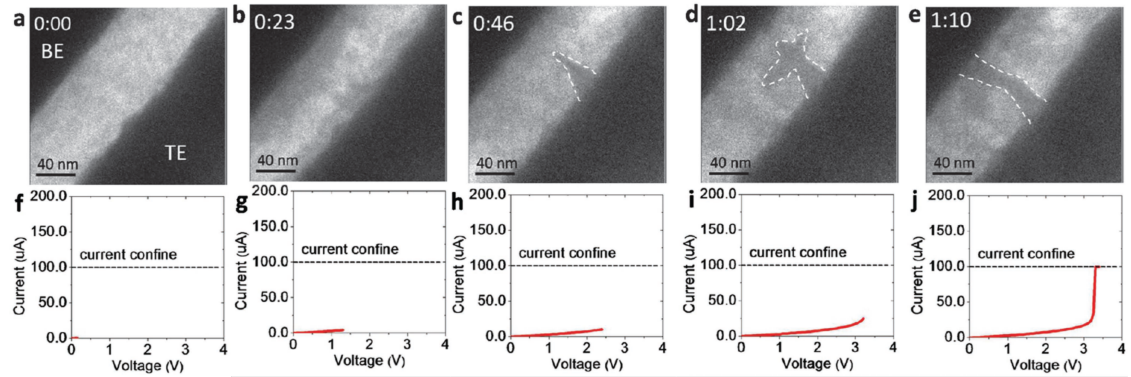


Figura 3.2: Imágenes de TEM tomadas in situ sobre la interfaz aislante ZnO de la heteroestructura pt/ZnO/Pt cada imagen esta acompañada de su correspondiente curva I-V. (a) la muestra se encuentra en su estado inicial, (b, c y d) cuando aplicamos el voltaje se observa la formación del filamento conductor en la capa aislante, (e) se logra que la formación completa del filamento permitiendo el flujo de cargas y el cambio en la resistencia [31].

go del proceso de formación, el filamento es deficiente de oxígeno, logrando exhibir propiedades metálicas pero con una resistencia no uniforme a lo largo del espesor del dieléctrico (ya que hay mayor acumulación de iones de oxígeno en uno de los electrodos)[32, 33].

Seunghyup Lee y colaboradores en 2008, crecieron capas de HfO_2 usando la técnica de deposición química por vapor de metales orgánicos (MOCVD de sus siglas en ingles *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) y usaron como electrodo superior Au. Los dispositivos de $\text{Au}/\text{HfO}_2\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ finalmente presentaron el efecto CR tipo bipolar y unipolar. De los analisis a las curvas I vs V los autores logran evidenciar que mecanismo de conducción en ambos estados de resistividad es de tipo Ohmico, lo que favorecería la hipótesis de existencia de filamentos en este tipo de estructuras [34].

En el 2011 Lin y colaboradores realizan un estudio de la dependencia de la formación del filamento en el HfO_2 con el tipo de electrodo superior. Las capas de HfO_2 en este estudio fueron obtenidas por la técnica MOCVD sobre sustratos de Si (electrodo inferior), los electrodos superiores fueron Ti/TiN, Ta, Cu y Ni depositados por la técnica de magnetron sputtering. Todas las muestras obtenidas presentaron una fase monoclinica policristalina del HfO_2 . En el estudio se presento el efecto CR bipolar

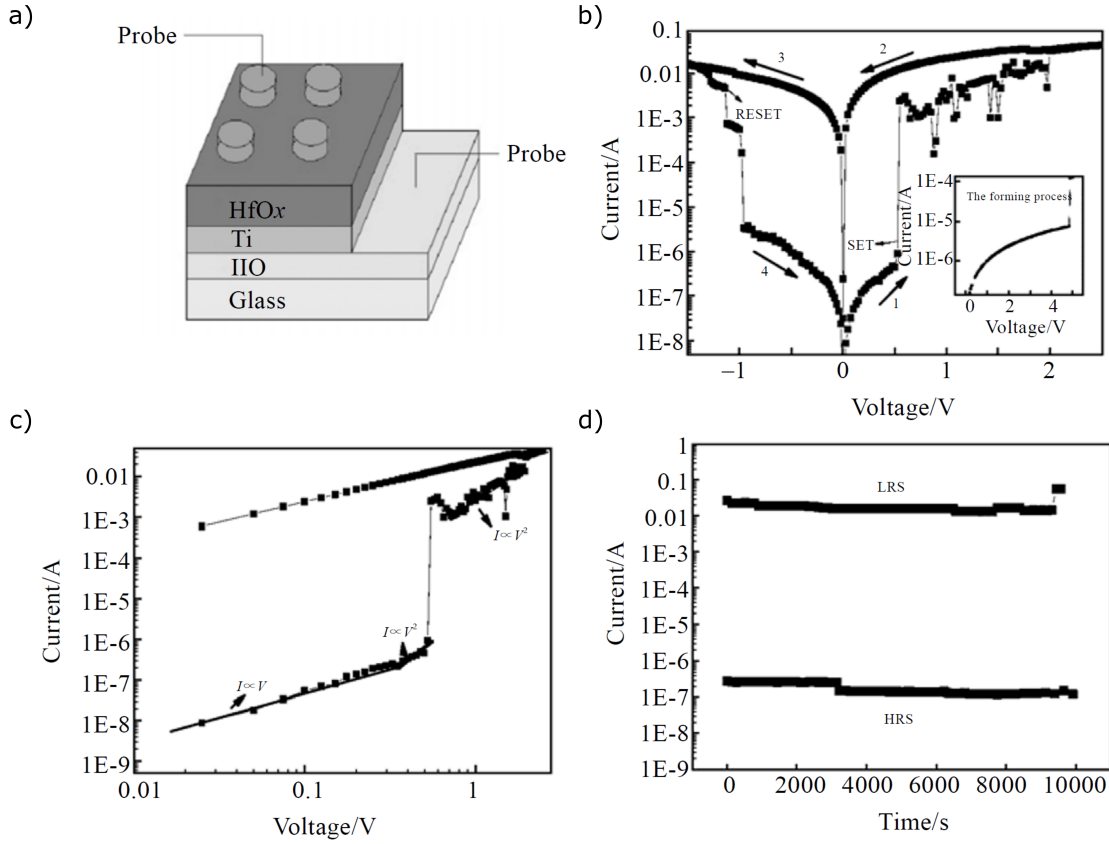


Figura 3.3: Diagrama esquemático de la estructura ITO/Ti/HfOx/TiN (a), Curva I vs V a temperatura ambiente en escala semi-Log (b), Ajuste $\log I$ vs $\log V$ (c) y curva típica de tiempo de retención del efecto de CR (d). Imágenes tomadas de la referencia [36].

y el no polar y se concluyo que el efecto CR bipolar presente cuando los electrodos eran Ti, Ta y Pt, se debe atribuir al dieléctrico HfO_2 y a la migración de iones de oxígeno dentro del mismo. Mientras que el efecto CR no polar al usar los electrodos Ni y Cu, esta asociado a la migración de los iones metálicos dentro del dieléctrico, a la metalización electroquímica y al efecto Joule [35].

En 2014 Li Yanyan y colaboradores, estudiaron el efecto CR en dispositivos ITO/Ti/HfOx/TiN [36]. Primero depositaron una capa de Ti sobre un sustrato de ITO, posterior a eso depositaron la capa de HfO_2 por medio de la técnica de magnetron sputtering utilizando un blanco de Hf y una atmósfera combinada de gases de Ar (99.9999 %) y O (99.99 %), para finalmente depositar los electrodos superiores

de TiN con la misma técnica (ver figura 3.3.a). En estos dispositivos se presentó el efecto CR tipo bipolar (figura 3.3.b) con un mecanismo de conducción tipo Ohmico y SCLC en los estados LRS y HRS respectivamente (figura 3.3. c). También los autores reportaron un endurance superior a 250, un tiempo de retención en los estados de 10^4 s y una razón del orden de 10^4 (figura 3.3.d).

3.2. Planteamiento del problema

En el grupo contamos con la experiencia suficiente para obtener las capas de HfO_2 utilizando el sistema pulverización catódica asistido por magnetrón, así como de los equipos para lograr la caracterización eléctrica de los dispositivos MIM. Por tal motivo y teniendo en cuenta los antecedentes nos hemos propuesto dar respuesta a las siguientes preguntas:

- ¿Es posible fabricar dispositivos de In/ HfO_2 /Pt utilizando la técnica de pulverización catódica a altas presiones?
- ¿Se observara el efecto de conmutación resistiva en estos dispositivos?
- Si el dispositivo In/ HfO_2 /Pt presenta la CR, ¿qué valores toman los parámetros de funcionamiento de está?
- ¿Qué tipos de mecanismos de conducción están presentes en los estados HRS y LRS?, ¿Cuál es el modo de operación del efecto CR (Unipolar, Bipolar o Complementario)?
- ¿Existe algún tipo de relación entre el CR y el espesor del dieléctrico?

Capítulo 4

Metodología experimental

En este capítulo se presentarán las técnicas experimentales utilizadas para obtener las películas de HfO_2 , el arreglo MIM como dispositivo para medir el efecto de conmutación resistiva, así como las técnicas de caracterización morfológica y estructural utilizadas. Por último y muy importante se menciona el programa (procedimiento) utilizado para realizar las medidas del efecto de conmutación resistiva CR en el sistema $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ y finalmente lograr obtener los parámetros de funcionamiento de estos. Todo los procesos experimentales, se realizaron en el laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad del Valle.

4.1. Preparación de las muestras

Para el crecimiento de las películas de HfO_2 se utilizó la técnica de pulverización catódica con magnetron asistida por radiofrecuencia (RF), y las muestras se depositaron sobre sustratos comerciales de $\text{Pt}(150\text{nm})/\text{TiO}_2(40\text{nm})/\text{SiO}_2(500\text{nm})/\text{Si}$ a una temperatura de 550°C . Una vez depositados los átomos de HfO_2 sobre el sustrato, se realiza un recocido a la misma temperatura de depósito durante dos horas, esto permite que la película de HfO_2 tenga una adhesión sobre el sustrato, los demás parámetros de crecimiento se resumen en la tabla 4.1. La técnica de pulverización catódica, ha sido ampliamente utilizada para el crecimiento de óxidos [37], en la figura 4.1 (a) se presenta un esquema de un sistema de pulverización catódica. Esta

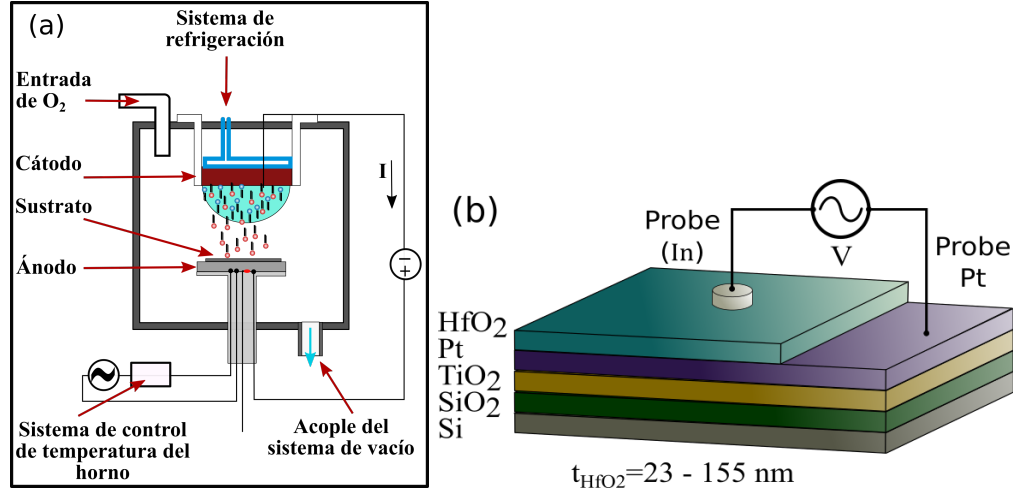


Figura 4.1: Esquema para un sistema de pulverización catódica (a). Estructura del dispositivo In/HfO₂/Pt(b).

técnica consiste principalmente de un bombardeo iónico sobre un material conocido como blanco (target). Los iones en general son de átomos inertes, como por ejemplo Ar, los cuales forman un plasma sobre el cátodo. Debido a una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo los iones son acelerados de tal manera que se mueven con una energía cinética lo suficientemente alta como para colisionar con el blanco. Las colisiones permiten desprender los átomos del blanco debido a un intercambio de momento entre los iones y los átomos del mismo. Los átomos son expulsados en línea recta hasta ser desviados por otras partículas dentro de la cámara, algunos átomos logran llegar al ánodo y se depositan sobre el sustrato hasta formar la película. Esta técnica tiene un crecimiento aproximadamente lineal, lo que permite tener un control en el espesor de la película. Para este trabajo se utilizó un equipo de pulverización catódica ubicado en el laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad del Valle.

Para la fabricación de los dispositivos se cubre una zona del sustrato durante el proceso de deposición para obtener un escalón entre la película de HfO₂ y el sustrato, con el fin de utilizar la capa superior del sustrato (Pt) como el electrodo inferior. Posterior al crecimiento y caracterización de las películas de HfO₂ se suelda el contacto (o contactos) de In sobre la película de HfO₂, el cual funciona como electrodo superior para realizar las medidas eléctricas y de conmutación resistiva,

Parámetros de crecimiento	
Sustrato	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
Presión de trabajo	$1,0 \times 10^{-1}$ mbar
Atmósfera	O ₂ 99.999 %
Temperatura del sustrato	550 °C
Densidad de Potencia	3,45 W/cm ²
Temperatura de recocido	550 °C
Tiempo de recocido	2 h

Tabla 4.1: Parámetros de crecimiento de las películas de HfO₂ utilizando el sistema de pulverización catódica asistido por RF.

en la figura 4.1 (b) se presenta un esquema del dispositivo. Teniendo en cuenta el procedimiento anterior se fabricaron distintos dispositivos (In/HfO₂/Pt) en los cuales se varió el tiempo de crecimiento de la película de HfO₂, y se obtuvieron espesores de 23 nm, 51 nm, 100 nm, 124 nm y 154 nm para tiempos de crecimiento de 30 min, 60 min, 120 min, 180 min y 240 min respectivamente.

4.2. Técnica de difracción de rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con un rango de longitudes de onda aproximado de 0,1-100 Å. En difracción de rayos X, el rango utilizado es mucho más pequeño, siendo entre unos 0,05 y 0,25 Å, es decir del orden de las distancias interatómicas, lo que permite que la técnica sea utilizada en el estudio de la estructura fina (a nivel atómico) de la materia[39].

El fenómeno de difracción de Rayos X consiste en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones del espacio. Cuando un haz incide en un material sólido, parte de este se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción, el cual tiene lugar si existe una disposición ordenada de los átomos.

Por otra parte los ángulo en los que son dispersados los rayos X, referencia un cierto plano cristalográfico, teoría que fue derivada por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913, y se conoce como ley de Bragg [38]. La Ley de

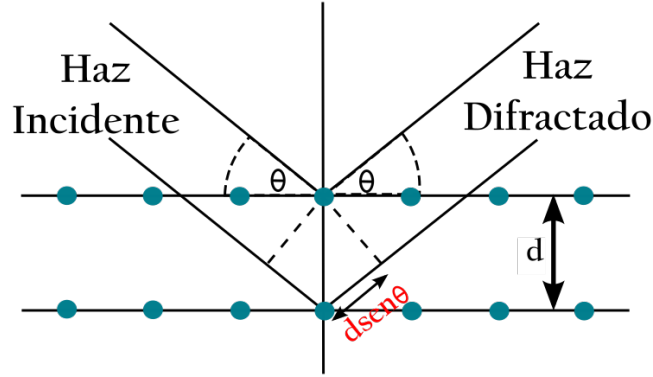


Figura 4.2: Esquema de difracción de dos ondas de rayos X al incidir sobre dos planos atómicos [39].

Bragg nos dice que la dispersión de todos los puntos de red de un plano cristalográfico con índices $[hkl]$ deben estar en fase para poder satisfacer las condiciones de Laue, pero a su vez la diferencia de caminos entre dos planos sucesivos debe de ser un múltiplo entero de las longitudes de onda (ver Figura 4.2), es decir:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta), \quad (4.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia entre planos cristalográficos con índices de Miller $[hkl]$ y θ_{hkl} es el ángulo de Bragg el cual es la mitad del ángulo que se forma entre el haz incidente y el haz reflejado.

El estudio estructural se realizó con un difractómetro de rayos X de la marca Xpert-Pro de la compañía Panalitical, el cual se encuentra en la Universidad del Valle. En la figura 4.3 se presenta una fotografía del equipo. El difractómetro funciona con un tubo de Cu y longitud de onda $\lambda = 1,5406 \times 10^{-10}m$ correspondiente a la línea $K_{\alpha 1}$, los picos relacionados con la línea K_{β} de los rayos X son eliminados usando un filtro de Níquel en el arreglo experimental. Los espectros de difracción de rayos X para cada una de las películas se realizó en la configuración de incidencia rasante, con un rango para el ángulo 2θ de 20° hasta 80° , un paso angular de $0,03^\circ$ y con un ángulo de incidencia $\theta_i = 1,0^\circ$. Adicionalmente se trabajó con un voltaje acelerador de 45 kV y 40 mA de corriente para el tubo de Cu.



Figura 4.3: Fotografía del equipo de difracción de rayos X de la marca Xpert-Pro de Panalitical la Facultad de Ciencias de la Universidad del Valle.

4.3. Caracterización Morfológica

Para la caracterización morfológica de nuestras películas de HfO_2 se utilizó la técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM de sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*), dicha técnica permite realizar un análisis completo de la superficie de las muestras y está se basa en las interacción tanto atractiva como repulsiva entre los átomos de la superficie de la muestras con los átomos de la punta conductora del AFM, la cual esta ubicada en el extremo de una base flexible llamada cantiléver, cuya torsión o flexión será proporcional a la fuerza de interacción. En la figura 4.4 se presenta un esquema de los elementos importantes en el AFM, así como una fotografía de un AFM de la marca Assylum ubicado en el centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) de la universidad del Valle.

El modo de operación de un AFM está basado en mantener constante la intensidad de la fuerza entre la punta y la muestra, al controlar los movimientos del cantiléver. Los movimientos del Cantiléver son analizados gracias a los cambios en la reflexión de un láser, el cual incide sobre una superficie reflejante en la parte trasera del cantiléver. Los cambios de dirección del haz reflejado son detectados por un fotodiodo [40]. A medida que se hace el barrido sobre la muestra, se producirá una deflexión de la punta que se traducirá en un cambio en la posición de incidencia del láser en el fotodiodo. El sistema de retroalimentación rectifica, subiendo o bajando

la unidad piezoeléctrica, de forma que el haz vuelva a incidir en el centro del fotodetector. El sistema también permite detectar movimientos laterales del haz láser, monitoreándose así los fenómenos asociados a procesos de fricción que tienen lugar entre la punta y la superficie de barrido.

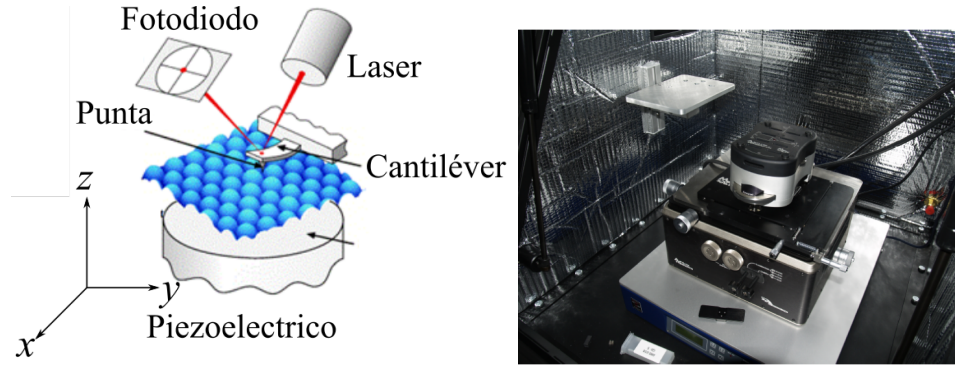


Figura 4.4: Esquema de funcionamiento de un AFM (a), Fotografía del equipo de microscopia de fuerza atómica del centro de excelencia en nuevos materiales - Universidad del Valle (b), imagenes tomadas de la referencia [41].

Las imágenes tomadas con un microscopio de fuerza atómico pueden ser realizadas con diferentes tamaños de imagen o escala, el hecho de que la información de una superficie sea "distinta" dependiendo de la escala o tamaño de ventana, nos lleva a utilizar métodos estadísticos que tengan en cuenta todos los tamaños de ventana utilizados y poder correlacionarlos para finalmente obtener un resultado mas completo del análisis [42].

Primero debemos tener en cuenta que toda película crece de manera estocástica y cada punto de la superficie (x, y) tendrá un espesor definido con la función $h(x, y, t)$, que también depende del tiempo t de crecimiento de la película. Luego definimos una función de altura $Z(x, y, t)$ como:

$$Z(x, y, t) = h(x, y, t) - \langle h(x, y) \rangle, \quad (4.2)$$

donde $\langle h(x, y) \rangle$ es el valor promedio de las alturas sobre toda la superficie. Al tener la función de altura se define la rugosidad de la película como la desviación

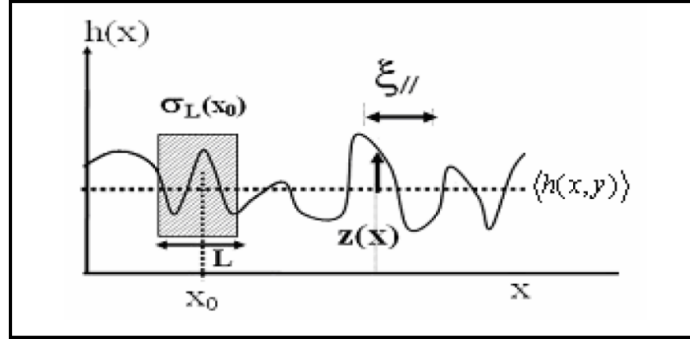


Figura 4.5: Representación gráfica de una superficie rugosa.

cuadrática media de la función de altura $\sigma = \sqrt{\langle Z^2(x, y, t) \rangle}$. Para obtener el valor de la rugosidad a partir de las imágenes obtenidas por AFM es necesario realizar un análisis de los perfiles de la superficie al incrementar el campo de visión (D^2), esto quiere decir que debemos ir incrementando el área sobre la cual tomamos la imagen con el microscopio. Las áreas o tamaños que podemos elegir son limitados, siendo esto un problema para realizar un estudio estadístico de los valores de rugosidad, para resolver este inconveniente es de gran ayuda hacer un estudio mas local de la rugosidad respecto a un tamaño de ventana L , que ira en aumento hasta ser del valor del tamaño del sistema ($L \leq D$). La rugosidad local σ_L para un tamaño de ventana L y en un punto (x_0, y_0) se representa en la figura 4.5, y se define como:

$$\sigma_L(x_0, y_0) = \sqrt{\langle |Z(x, y) - \langle Z(x, y) \rangle_L|^2 \rangle} \quad (4.3)$$

Para el estudio de la correlación lateral en la rugosidad ($\xi_{//}$) se realiza un promedio de los σ_L sobre todos los tamaños de L . Al final la rugosidad dependiente del tamaño de ventana se calcula sobre todos los puntos (x, y) disponibles en el área D^2 que estemos analizando. De acuerdo a la siguiente definición [43, 44]

$$\sigma_L = \langle \sigma_L(x_0, y_0) \rangle \quad (4.4)$$

Se sabe que la rugosidad $\sigma(L)$ presenta dos comportamientos, los cuales dependen de la relación entre el tamaño L y la longitud de correlación lateral $\xi_{//}$,

$$\sigma_L \propto L^\alpha, \text{ para } L \ll \xi_{//} \quad (4.5)$$

$$\sigma_L \propto \sigma_{sat} = cte, \text{ para } L \gg \xi_{//} \quad (4.6)$$

en donde α es el coeficiente de rugosidad de la superficie y σ_{sat} es la rugosidad de saturación, mientras que la longitud de correlación $\xi_{//}$ es el parámetro que indica la correlación entre un punto de crecimiento con sus vecinos, en pocas palabras representa la distancia a la cual decimos que interactúan o influyen el uno con los otros, este hecho es el responsable directo de la saturación de la rugosidad [45, 46].

En esta investigación se tomaron imágenes con tamaños de área de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ y $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ para cada una de las muestras. Cada imagen es una matriz de información dos dimensional, la cual contiene un valor de altura para cada punto (x, y) o su equivalente pixel, para este caso cada matriz utilizada contiene 512×512 pixeles de área, en unidades físicas el valor de cada pixel dependerá del tamaño del sistema D utilizado, por ejemplo, para las imágenes de tamaño $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ cada pixel equivale en metros a $3 \mu\text{m}/512 \approx 6 \times 10^{-3} \mu\text{m} = 6 \text{ nm}$, mientras que para el tamaño de $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ es de $8 \mu\text{m}/512 \approx 16 \times 10^{-3} \mu\text{m} = 16 \text{ nm}$. El algoritmo presentado anteriormente permite realizar diferentes iteraciones a medida que vamos aumentando el tamaño de ventana L hasta ser igual a D . y así obtener el valor de la rugosidad para cada punto y finalmente promediarlos sobre todos los anchos de ventana L .

Por ultimo, la relación entre $\sigma(L)$ y L , obedece la siguiente relación tipo exponencial [44]

$$\sigma(L) = \sigma_{sat} \left[1 - \exp(-(L/\xi_{//})^\alpha) \right]^{1/2}, \quad (4.7)$$

con dicho ajuste se obtienen los valores de σ_{sat} , $\xi_{//}$ y de α para cada campo de visión utilizado.

4.4. Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica se realizó utilizando la fuente Keithley 2450 Source-Meter, en la figura 4.6 (a) se muestra una fotografía de la misma. La fuente Keithley 2450 puede ser usada como fuente de voltaje controlada por corriente y como fuente de corriente controlada por voltaje, condición importante tanto para la obtención de las curvas de corriente vs voltaje, así como para la caracterización del efecto de conmutación resistiva de cada dispositivo. Además, la fuente tiene otras características importantes como una resolución mínima en el voltaje fuente de 500 nV y en el voltaje de medida de 10 nV, mientras que en el modo fuente de corriente, la resolución es desde 500 fA y en medida de corriente es de 10 fA. Adicional a esta fuente se utilizan dos programas escritos en el software LabView¹ para automatizar el proceso, un sistema de micromanipuladores y un microscopio óptico de marca Olympus con referencia BX60M, todo esto con el fin de lograr una conexión entre la fuente y el dispositivo a estudiar, así como la automatización de la toma de datos. En la figura 4.6 (b), se muestra una fotografía del microscopio y del micromanipulador utilizados, en la figura 4.6 (c) se presenta un acercamiento a la conexión final hecha sobre una de las muestras de HfO₂, utilizando el arreglo antes mencionado.

4.4.1. Medición de curvas I vs V

Con el objetivo de realizar el proceso de formación del filamento en los dispositivos In/HfO₂/Pt, se aplica sobre los electrodos un potencial eléctrico variable y se mide la corriente que circula a través del sistema. Para obtener esta medida conocida (curvas I vs V), se utiliza la fuente en el modo fuente de Voltaje y se envía una señal triangular bipolar (ver figura 4.7) con un voltaje max (V_{max}), el ancho de tiempo que dura la señal depende del voltaje paso a paso (V_{paso}) que se le asigne a la señal, así como del tiempo entre cada paso (t_{paso}). Para evitar la ruptura del dieléctrico, se elige una corriente límite (I_{lim}) que proteja la muestra. Una vez encontrado los valores de V_{max} , V_{paso} y de t_{paso} , se programa la fuente para que realice varios ciclos con los mismos parámetros y de esta manera verificar la estabilidad del efecto de

¹Agradecemos al Magister en Ciencias-Física Jorge Andres Cardona Vasquez por sus contribuciones en la construcción de los programas de caracterización eléctrica en LabView.

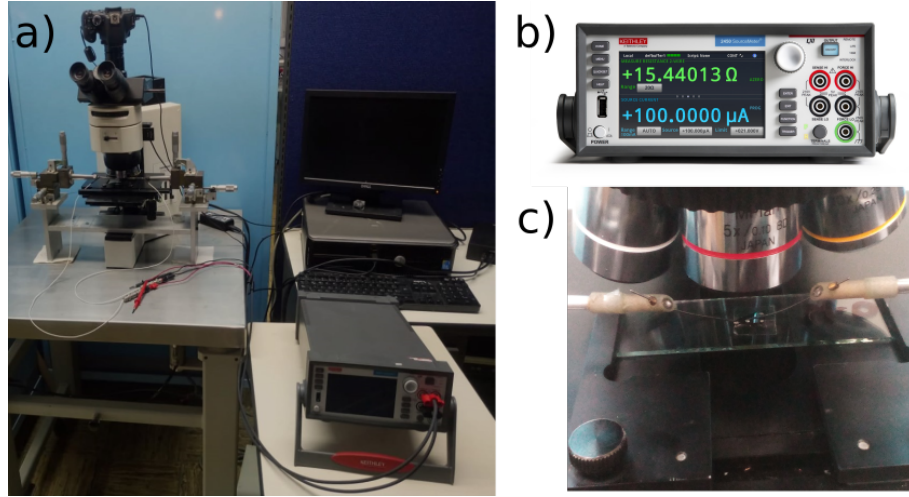


Figura 4.6: Arreglo experimental para la medición de el efecto de conmutación resistiva en el laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad del valle (a). Imagen de la fuente Keithley 2450 sourcemeter (b); Microscopio óptico Olympus BX60M y micromanipulador (c); Conexión del sistema sobre una muestra de HfO_2 (d).

conmutación resistiva.

Medición de los estados de HRS/LRS

Para la caracterización final del efecto de CR, es necesario encontrar los voltajes umbrales de las curvas I vs V con los cuales se logra controlar tanto el salto del estados de alta resistencia al estado de baja resistencia, como viceversa. Una vez determinados estos voltajes se definen los voltajes de formación (V_{SET}) y de ruptura del filamento (V_{RESET}). La medida se realiza utilizando la fuente Keithley en modo fuente de voltaje, se aplica un pulso de voltaje cuadrado de magnitud V_{SET} sobre los electrodos de la muestra con lo cual se formara el filamento (LRS), una vez hecho esto se debe medir la resistencia del dispositivo. La medida se puede realizar de dos maneras, la primera es aplicando un voltaje de medida (V_{med}) mucho menor que los voltajes V_{SET} y V_{RESET} , normalmente tres ordenes de magnitud por debajo de estos, de tal manera que el estado no se vea afectado y no cambie. Para la segunda se debe cambiar la fuente al modo fuente de corriente y se usa una corriente de medida (I_{meas}) del orden de los μA que no afecte el estado. Para ambos métodos de medida, la resistencia se mide durante un tiempo (t_{med}). Posterior a esto se debe tener el

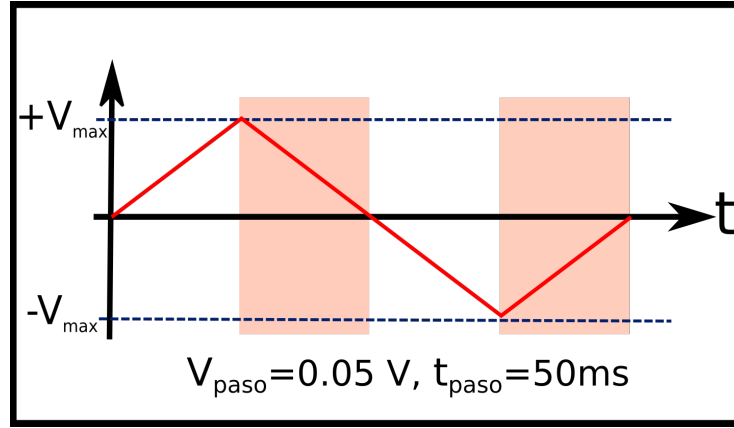


Figura 4.7: Señal de voltaje tipo triangular bipolar utilizada para la toma de las curvas I vs V.

equipo en modo fuente de voltaje, para aplicar de nuevo una señal cuadrada, pero esta vez con un voltaje V_{RESET} para lograr el salto al estado de alta resistencia, se realiza de nuevo el procedimiento de medida de la resistencia y se finaliza el ciclo. En la figura 4.8 se esboza un diagrama de todo el ciclo anteriormente mencionado, este ciclo debe ser repetido N veces y así obtener la fatiga del dispositivo (cantidad de ciclos en los cuales son distinguibles los dos estados).

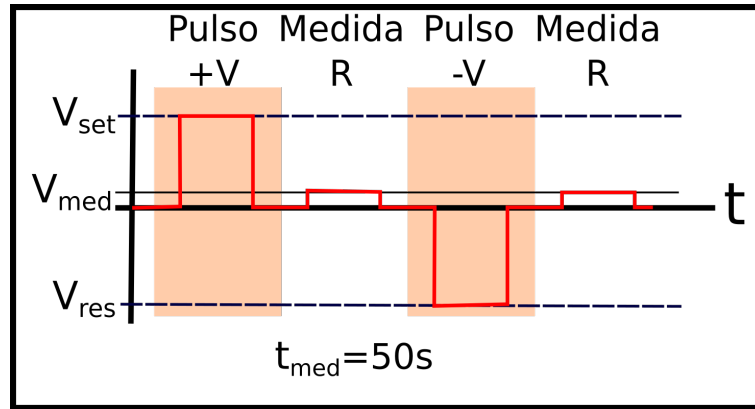


Figura 4.8: Diagrama de un ciclo para la medida de las resistencias R_{HRS} y R_{LRS} , en el modo fuente de voltaje del equipo.

Medición del tiempo de retención

Una vez obtenido uno de los estados (LRS o HRS), se programó la fuente para que realice 200 medidas periódicas de la resistencia del dispositivo. El tiempo entre cada medida fue de 15 min= 900 s, lo cual nos da un rango de medida de $1,8 \times 10^5$ s para medir el tiempo de retención de los dispositivos.

Capítulo 5

Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las caracterización estructural y morfológica de las películas de HfO_2 , al final se presenta la caracterización eléctrica de los dispositivos $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$, así como el efecto de conmutación resistiva presente en nuestras muestras. Se realiza un análisis de cada uno de los resultados obtenidos, para finalizar con una correlación entre ellos.

5.1. Caracterización estructural

La caracterización estructural se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos X en el modo de incidencia rasante, en la figura 5.1 se presenta el difractograma obtenido para cada una de las películas de HfO_2 . Aunque el sustrato utilizado es $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, en el modo de incidencia rasante el objetivo es no penetrar tanto la muestra de modo que la mayor cantidad de radiación difractada sea de la película y no del sustrato. Por lo cual el difractograma solo nos muestra los picos asociados a la última capa del sustrato, es decir la de Pt. Las líneas sólidas de color verde identifican los picos característicos de la fase cúbica del Pt [47]. En los difractogramas no se observan picos de difracción referentes a las otras capas del sustrato. Los demás picos de difracción obtenidos son aquellos difractados por los distintos planos cristalográficos de la película.

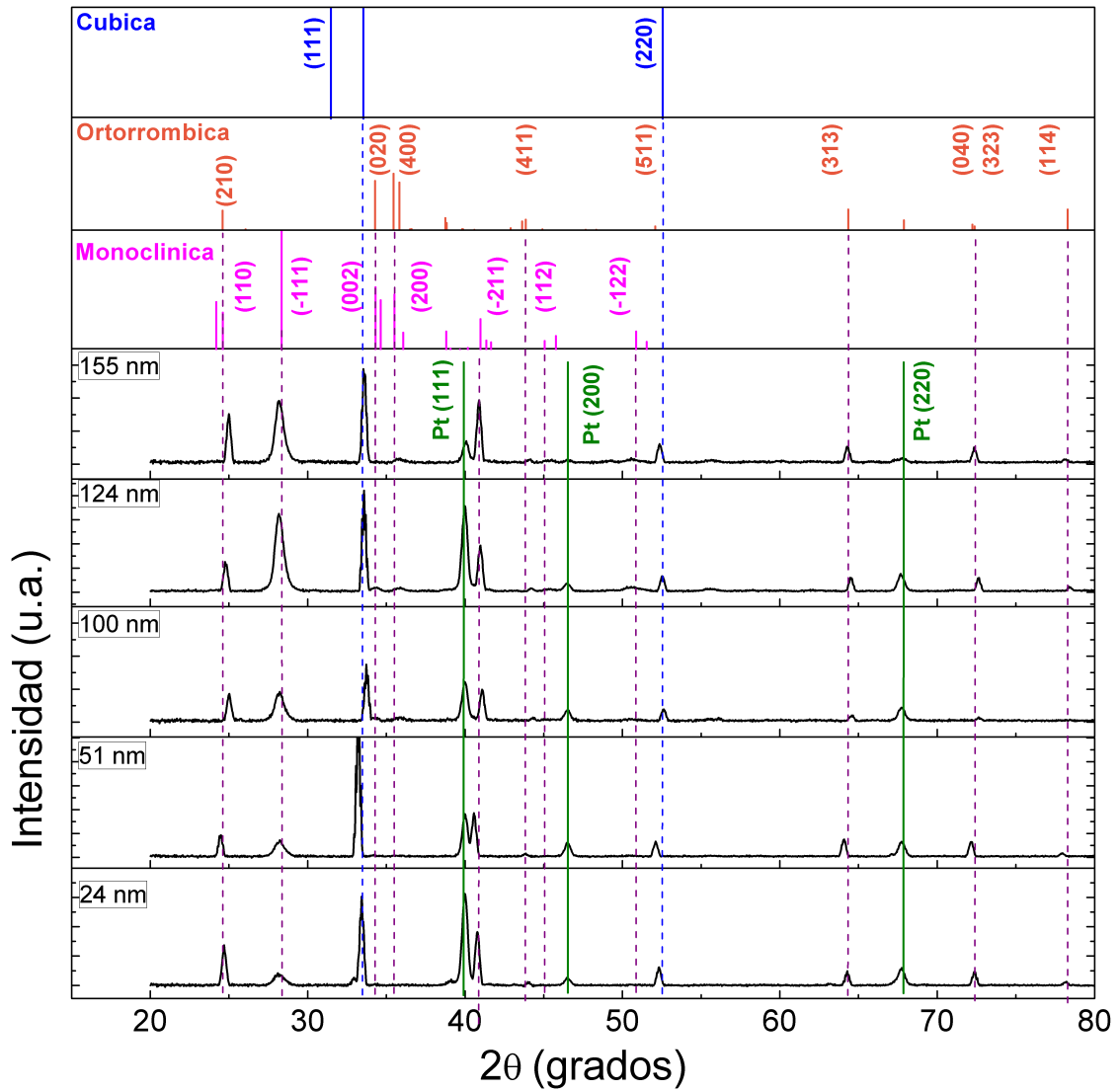


Figura 5.1: Espectros de difracción de rayos X de las películas de HfO₂ con espesores de 23 nm, 51 nm, 100 nm, 124 nm y 155 nm, depositadas sobre sustratos de Pt/TiO₂/SiO₂/Si y los picos de las fases Monoclinica, ortorrómbica y cubica de HfO₂[48–51]. Las líneas solidas de color verde identifican los picos del Pt [47], mientras que las líneas punteadas a los de la película.

Observamos que los picos de difracción presentes en las películas son asociados a las fases monoclinica y ortorrómbica del HfO_2 . Todas las películas presentan una mezcla de dichas fases policristalinas como se ha presentado en anteriores trabajos [52, 53]. También se observa en todas las muestras dos picos de la fase cubica del Hf, estos se identifican con una línea punteada de color azul. Con el objetivo de realizar un análisis mas preciso, en la figura 5.1 se han colocado los picos de cada una de las fases de HfO_2 más cercanos a los picos obtenidos en los difractogramas. El crecimiento policristalino de las muestras esta relacionado con el hecho de que la capa de Pt también es policristalina, esto se evidencia al observar que los planos que difractan de la capa de Pt tienen direcciones cristalinicas de familias distintas, las cuales son la dirección (111), (200) y (220). La temperatura utilizada para el crecimiento y el recocido fue de 550°C lo que también contribuye a la policristalización en el HfO_2 [54].

Otros autores habían logrado obtener la fase ortorrómbica y cubica en películas delgadas al dopar la película con Si o utilizando un sustratos de Si sin necesidad de aumentar la temperatura ni la presión [55, 56]. Estos resultados corroboran el hecho de que obtengamos la fase ortorrómbica y cubica en nuestras muestras, lo cual debe estar ligado a efectos de tensiones en las interfaces con el Pt.

5.2. Caracterización morfológica

Se utiliza la técnica de microscopia de fuerza atómica para caracterizar la superficie de nuestras películas, por lo cual se obtuvieron distintas imágenes con tamaños de ventana de $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ y $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ para cada una de las muestras de manera que se pueda calcular la rugosidad de saturación en cada una de las películas de HfO_2 , las medidas son realizadas en el CENM de la Universidad del Valle.

En la figura 5.2 se presentan un arreglo de las imágenes tomadas para cada una de las películas, en esta se especifica el campo de visión D utilizado y el espesor de la muestra. Aunque a simple vista se pueda o no, observar diferencias entre las imágenes de las superficie a medida que el espesor va en aumento, es necesario realizar un análisis mas cuantitativo de los resultados. Para el análisis se utilizo el

método estadístico discutido en la sección 4.3, este método nos permite finalmente obtener los valores de rugosidad promedio de una imagen, así como otros parámetros importantes como lo son el coeficiente de rugosidad (α) y la longitud de correlación ($\xi_{//}$).

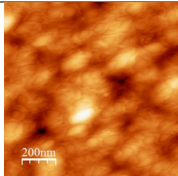
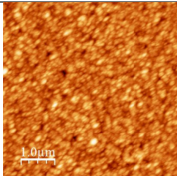
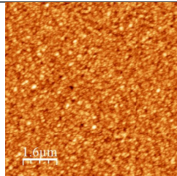
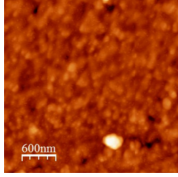
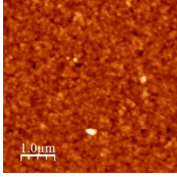
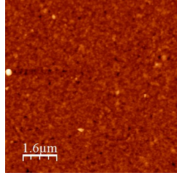
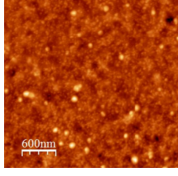
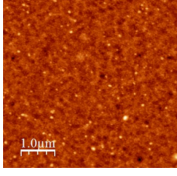
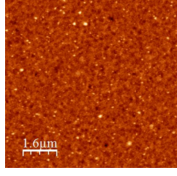
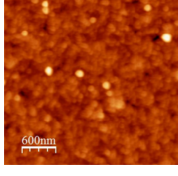
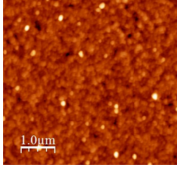
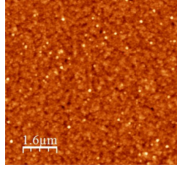
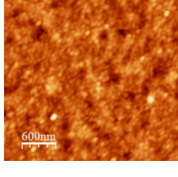
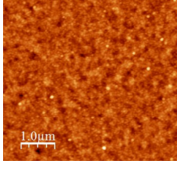
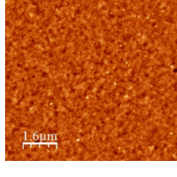
	Campo de visión		
Espesor	$3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$	$5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$	$8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$
$23\ \text{nm}$			
$51\ \text{nm}$			
$100\ \text{nm}$			
$124\ \text{nm}$			
$155\ \text{nm}$			

Figura 5.2: Imágenes de microscopia de fuerza atómica realizadas sobre capas de HfO_2 sobre sustratos de $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$. Las imágenes se tomaron con campos de visión iguales a $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ y $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$.

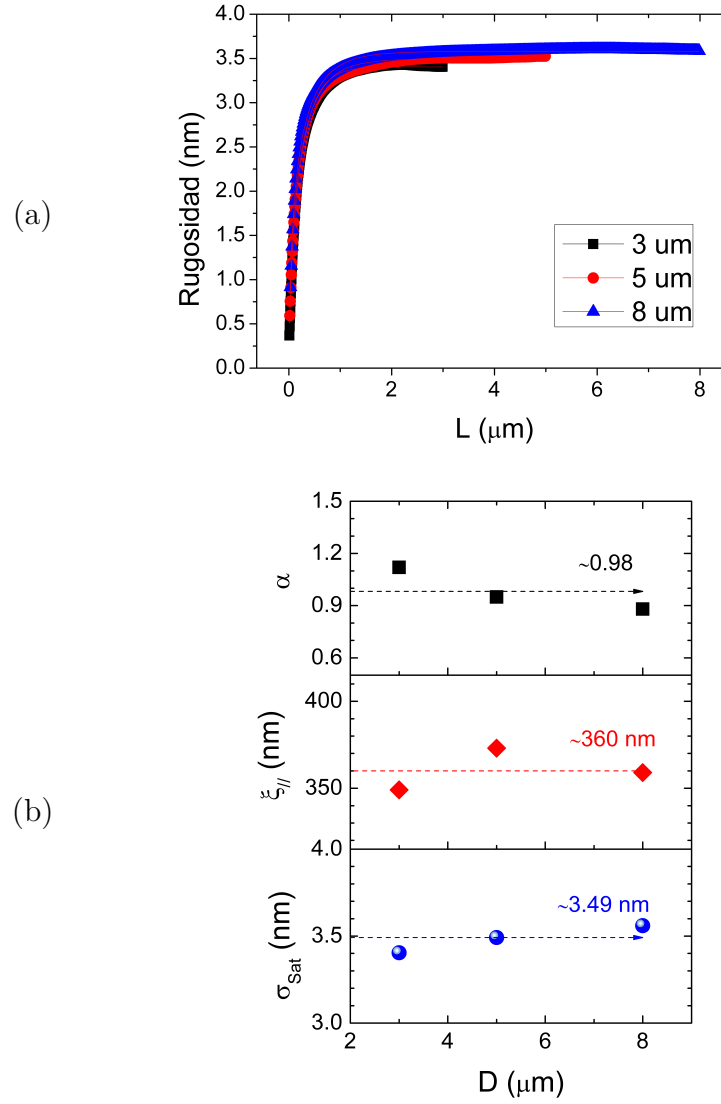


Figura 5.3: Análisis estadístico de las imágenes de AFM obtenidas de la muestra con espesor de 23 nm. Dependencia de la rugosidad (σ) respecto al tamaño L (a), parámetros estadísticos obtenidos para cada campo de visión D (b).

En la figura 5.3.a se presentan los valores de la rugosidad $\sigma(L)$ como función del tamaño de la ventana L para la muestra con espesor de 23 nm. En la imagen podemos observar un aumento proporcional de $\sigma(L)$ con respecto a L hasta que satura. Para

obtener los valores de $\xi_{//}$, α y σ_{sat} se realiza sobre cada curva un ajuste utilizando la ecuación 4.7. En la figura 5.3. b se presentan de manera gráfica los valores de cada parámetro obtenidos usando dicho ajuste y adicional con una línea punteada se presenta el valor promedio de cada parámetro.

Para cada una de las muestras se realiza el anterior análisis y los datos obtenidos para cada parámetro se resumen en la tabla 5.1, a su vez, estos valores también son presentados de manera grafica en la figura 5.4.

Espesor nm	σ_{sat} nm	$\Delta(\sigma_{sat})$ nm	$\xi_{//}$ $\times 10^2$ nm	$\Delta(\xi_{//})$ $\times 10^2$ nm	α	$\Delta(\alpha)$
23	3.49	0.09	3.6	0.1	0.98	0.07
51	4.6	0.2	4.6	0.2	0.90	0.08
100	5.5	0.1	3.5	0.5	0.8	0.1
124	4.89	0.09	4.6	0.2	0.9	0.1
155	4.06	0.02	3.6	0.2	0.9	0.1

Tabla 5.1: Parámetros de rugosidad de saturación, longitud de correlación y del exponente de rugosidad obtenidos para cada una de las películas de HfO_2 .

Observemos que ocurre con la rugosidad de las películas respecto al espesor de la capa de HfO_2 . Inicialmente vemos que la rugosidad de saturación σ_{sat} va en aumento conforme aumenta el espesor, por lo menos eso ocurre para los espesores de 23 nm, 51 nm y 100 nm, obteniendo el valor máximo de rugosidad de 5.5 ± 0.1 nm para la película de 100 nm, pero para los siguientes espesores observamos que la rugosidad de saturación disminuye, por lo cual no existe un comportamiento lineal o proporcional entre la rugosidad y el espesor de cada capa de HfO_2 . Finalmente podemos decir que la rugosidad en nuestras capas es pequeño, ya que todas se encuentran en el intervalo de 3.4 nm a 5.5 nm. Por otro lado la longitud de correlación $\xi_{//}$ aunque toma valores diferentes para cada espesor, podemos decir que el valor de este parámetro oscila alrededor de los 400 nm, lo cual nos indica que los puntos de crecimiento están correlacionados con otros en un radio de 400 nm aproximadamente sin importar los tiempo de crecimiento. Por último el exponente de rugosidad α aunque tiene un comportamiento decreciente para los primeros espesores, observamos que vuelve a aumentar para espesores superiores a 100 nm, es claro que no existe una relación con el espesor y que todos los valores se encuentran unos dentro de los errores de los

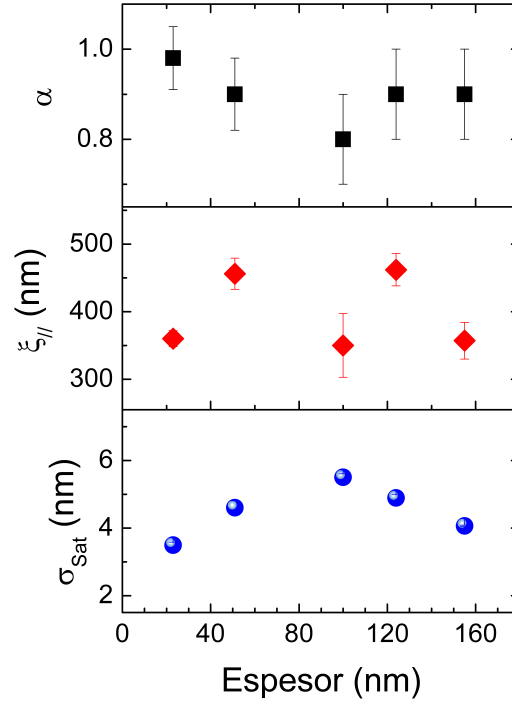


Figura 5.4: Parámetros de rugosidad de cada película de HfO_2 respecto al espesor. Valores obtenidos de realizar el ajuste de la ecuación 4.7.

otros, por lo tanto podemos decir que el valor de dicho parámetro está alrededor de 0.9 para todos los espesores, lo que nos dice que el tipo de crecimiento en todas las películas es el mismo.

5.3. Caracterización eléctrica

En esta sección se reportan las medidas eléctricas realizadas sobre los dispositivos tipo capacitor $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$, primero se realizaron curvas de corriente vs voltaje, una vez hecho esto las curvas de corriente vs voltaje nos permiten conocer los voltajes umbrales y así poder definir los voltajes SET y RESET. Posterior a esto se aplican pulsos de voltaje y corriente para poder caracterizar el efecto de conmutación resistiva.

5.3.1. Curvas I vs V

Para realizar las mediciones eléctricas primero es necesario colocar los electrodos de In sobre la capa de HfO_2 para finalmente construir el dispositivo tipo capacitor $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$, usando el Pt como electrodo inferior se aplica un voltaje tipo triangular bipolar y se mide la corriente que circula por el dispositivo, en la sección 4.4.1 se explica con mas detalle los pasos necesarios para obtener las curvas de corriente vs voltaje.

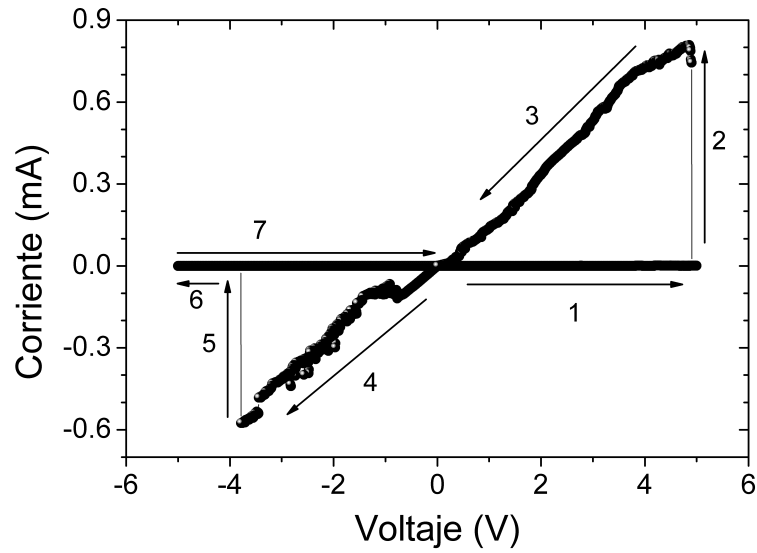


Figura 5.5: Curva de formación del filamento en el dispositivo $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ con $t_{\text{HfO}_2} = 23$ nm, se aplica una señal triangular bipolar de 5 V sobre los electrodos metálicos.

En la figura 5.5 se presenta la curva de formación de uno de los dispositivos, la cual se obtiene al aplicar un voltaje tipo triangular de ± 5 V. En ella observamos como el sistema realiza su primera conmutación entre un estado de alta resistencia hacia un estado de baja resistencia y viceversa. La curva de formación inicia con valores de corriente muy pequeñas a medida que el voltaje va en aumento y con polaridad positiva hasta los 5 V (1), Cuando el voltaje va de 5 V a 0 V, al llegar a un voltaje cercano a 4.5 V se presenta un cambio significativo en el valor de la corriente hacia valores mayores que los iniciales (2), en cuyo caso se dice que el sistema

presenta conducción debido a la formación de un filamento conductor entre los dos electrodos, luego el sistema se mantiene en ese estado de conducción alta a medida que el voltaje disminuye (3), cuando este toma una polaridad negativa el sistema se mantiene hasta un valor de voltaje de -4.0 V (4), en este punto presenta de nuevo un salto hacia el estado de conducción inicial, que se evidencia en la disminución abrupta de la corriente (5), posterior a esto, la señal de voltaje sigue hasta -5.0 V (6) para posteriormente regresar a un valor cero (7), durante estos dos últimos pasos el sistema permanece en el estado de baja conducción o alta resistencia. Este resultado nos garantiza que el dispositivo ahora presenta como mínimo dos estados diferentes, uno con una alta conducción y el otro con una baja conducción, por lo tanto decimos que en el material aislante se ha creado un camino por el cual la carga le es posible circular de un electrodo a otro.

Al obtener la curva de formación de cada uno de los dispositivos, se define una señal triangular bipolar con un voltaje $V_{max} = 10.0$ V, un voltaje paso a paso $V_{paso} = 0.01$ V y un tiempo por paso de $t_{paso} = 50$ ms, con esta señal se realiza la medida de las curvas de corriente vs voltaje (I vs V) para cada uno de los dispositivos. En la figura 5.6 se presenta las curvas I vs V para todos los dispositivos, en ella podemos ver que en todas las gráficas la corriente está en escala logarítmica para lograr diferenciar más fácil los cambios abruptos en la corriente de los dispositivos. Como el comportamiento de las curvas I vs V en todas las muestras presenta un comportamiento histerético, se han dispuesto de unas flechas en color rojo acompañadas de unos números, con el objetivo de poder identificar el recorrido de la curva. Para la muestra de 23 nm (ver figura 5.6.a) tenemos que presenta un salto en la corriente aproximadamente a 1 V (1) llegando a un estado de conducción alto, cuando el voltaje llega a 4 V presenta un salto a un estado de menor conducción (2) y finalmente cuando está cercano a los 10 V presenta su último salto, llegando a un estado de conducción bajo (3 y 4), cuando la señal llega al valor de -10 V y comienza su retroceso a 0 V vemos que para -5 V presenta un aumento de nuevo (5) y cuando llega -3 V cae a un estado de baja conducción. Todo esto nos dice que el dispositivo con espesor de 23 nm, presenta una CR unipolar. Analicemos que ocurre con las demás muestras, las de 51 nm y 100 nm (ver figura 5.6.b y 5.6.c), presenta una CR bipolar, las muestra de 124 nm y 155 nm (ver figura 5.6.d y figura 5.6.e) presentan una CR de tipo no-polar o complementaria.

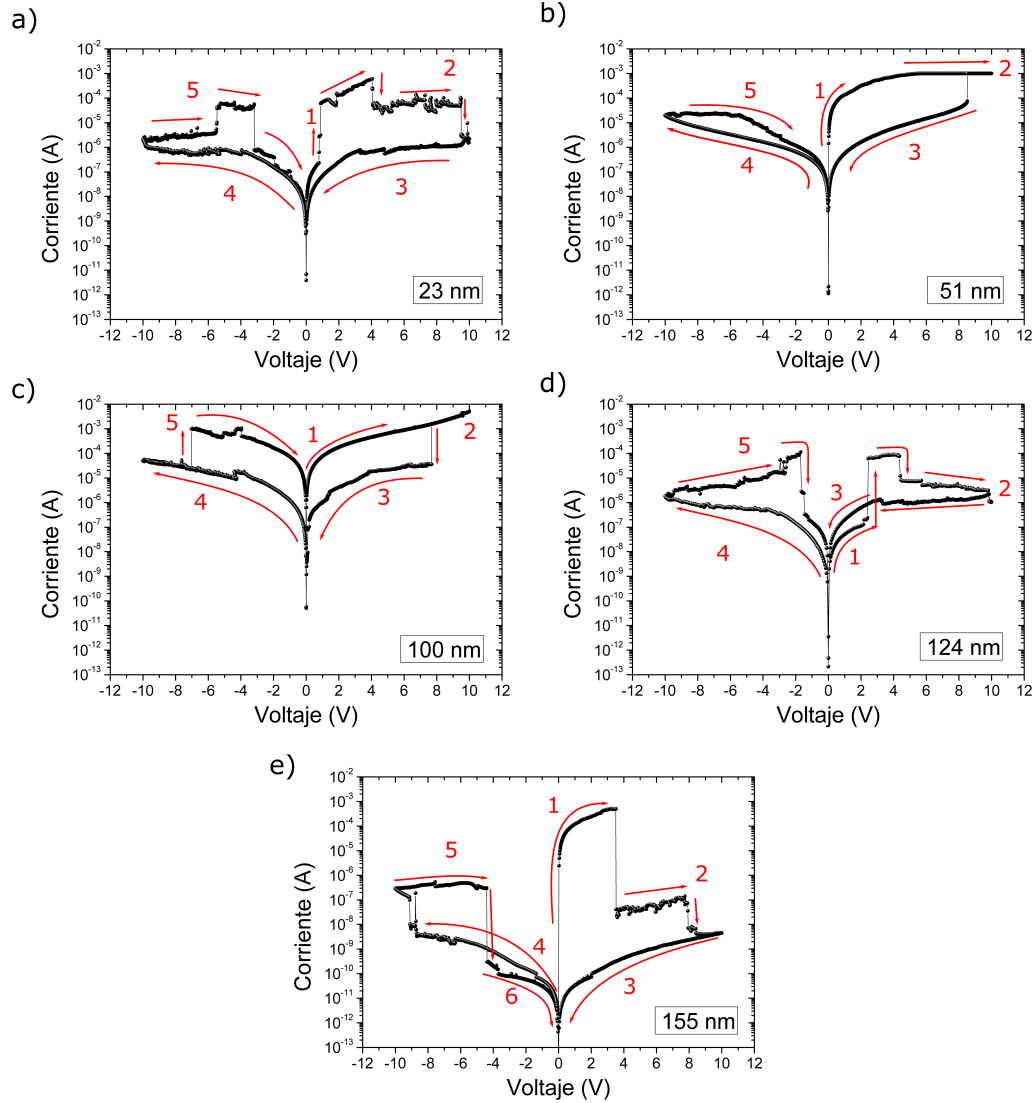


Figura 5.6: Curvas de corriente vs voltaje para las muestras con espesores de 23 nm (a), 51 nm (b), 100 nm (c), 124 nm (d) y de 155 nm (e). La señal utilizada es tipo triangular con $V_{max} = 10.0$ V, $V_{paso} = 0.01$ V y $t_{paso} = 50$ ms.

Adicional al tipo de conmutación que se observa en cada muestra, vemos como en las muestras de 23 nm, 124 nm y 155 nm, no solo se presenta un salto abrupto en el comportamiento de la corriente, además se identifican como mínimo dos saltos en cada una de las muestras. Este comportamiento fue obtenido por Villena y colaboradores [57–59] cuando estudiaron el sistema Ni/HfO₂/Si-n+ obtenido por la técnica de deposición por capas atómicas (ALD de sus siglas en inglés *Atomic Layer Deposition*), según los autores el hecho de que existan dos o mas saltos en la curva de corriente voltaje sugiere que en el aislante no se está formando un único filamento, por el contrario existirán tantos filamentos como saltos se presenten en la curva. Los filamentos según Villena deberán estar conectados en paralelo, por eso cuando vemos un salto en la corriente que está circulando es debido a la ruptura de uno de los filamentos. En nuestro caso vemos que para tres de nuestros dispositivos se presentan mas de dos filamentos conductores. En la figura 5.7 se presenta un esquema sencillo de la conexión sobre la muestra con los dos electrodos (In y Pt) y el circuito equivalente de tener varios filamentos conductores y todos con diferentes geometrías.

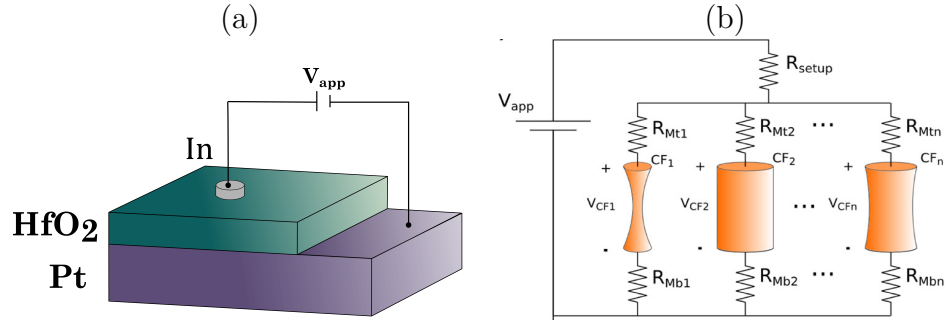


Figura 5.7: Esquema de la conexión utilizada en las medidas de I v sV (a). Circuito eléctrico equivalente del dispositivo (b) cuando se consideran varios filamentos conductores [57].

5.4. Mecanismos de conducción

Para observar los tipos de mecanismos de conducción presentes en nuestras muestras hemos tomado las regiones de polarización positiva del voltaje en donde se tienen los estados HRS y LRS. En la figura 5.8 se ha realizado el estudio de los cuatro tipos

de conducción presentes en las estructuras MOM lo cuales son: emisión Schottky, emisión Poole - Frenkel, Conducción Ohmica y conducción limitada por carga espacial (SCLC).

En la figura 5.8 se presenta el estudio de los mecanismos de conducción presentes en el dispositivo In/HfO₂/Pt con espesor $t_{HfO_2} = 23$ nm. Los valores de I vs V para el estado LRS son aquellos de color azul mientras que para el estado HRS se utiliza el color negro en las curvas. En la figura 5.8.a, se presentan los valores de I vs V en escala lineal en la cual se puede notar la diferencia en la corriente que circula a través del dispositivo cuando se encuentra en los dos estados. Los gráficos presentes en las figuras 5.8.c - h se realizaron teniendo en cuenta la relación entre I - V resumida en la tabla 2.1. Vemos como para el estado LRS el mecanismo de conducción que domina es el Ohmico para voltajes pequeños y el de SCLC para los voltajes mas grandes, mientras que en el estado HRS se evidencia una región con emisión Poole - Frenkel para voltajes grandes y otra región con conducción ohmica para voltajes pequeños, en ninguno de los dos estados se evidencia un dominio de la emisión Schotkky. En la figura 5.8.b, se presentan los valores de I vs V en escala Log - Log y se identifican las regiones con su tipo de mecanismo de conducción.

En este caso presentamos los resultados de realizar el estudio de los mecanismos de conducción en cada uno de los dispositivos, para el estado LRS se presentan las curvas de color azul y para el estado HRS de color negro. Para todos los dispositivos el mecanismo de conducción dominante en el estado LRS es el ohmico, aunque en la película de menor espesor (ver figura 5.9.a) se presenta una región con mecanismo de SCLC a mayores voltajes. Por su parte en el estado HRS, a bajos voltajes el mecanismo de conducción dominante es el ohmico en todas las muestras, pero a medida que aumentamos el voltaje tenemos emisión Poole - Frenkel para los espesores de 23 nm y 51 nm (ver figura 5.9.a y b), para los espesores mas grandes observamos que el mecanismo a altos voltajes es del tipo SCLC (ver figura 5.9.c y d). Aunque en la muestra de mayor espesor esta ultima región no es posible clasificar si obedece el mecanismo SCLC o el de emisión P-F.

Como el mecanismo de conducción dominante en los estados LRS de todos los dispositivos es el de tipo ohmico, esto nos ratifica que el efecto de conmutación resistiva en el dieléctrico HfO₂ se logra por la formación de un camino o filamento conductor

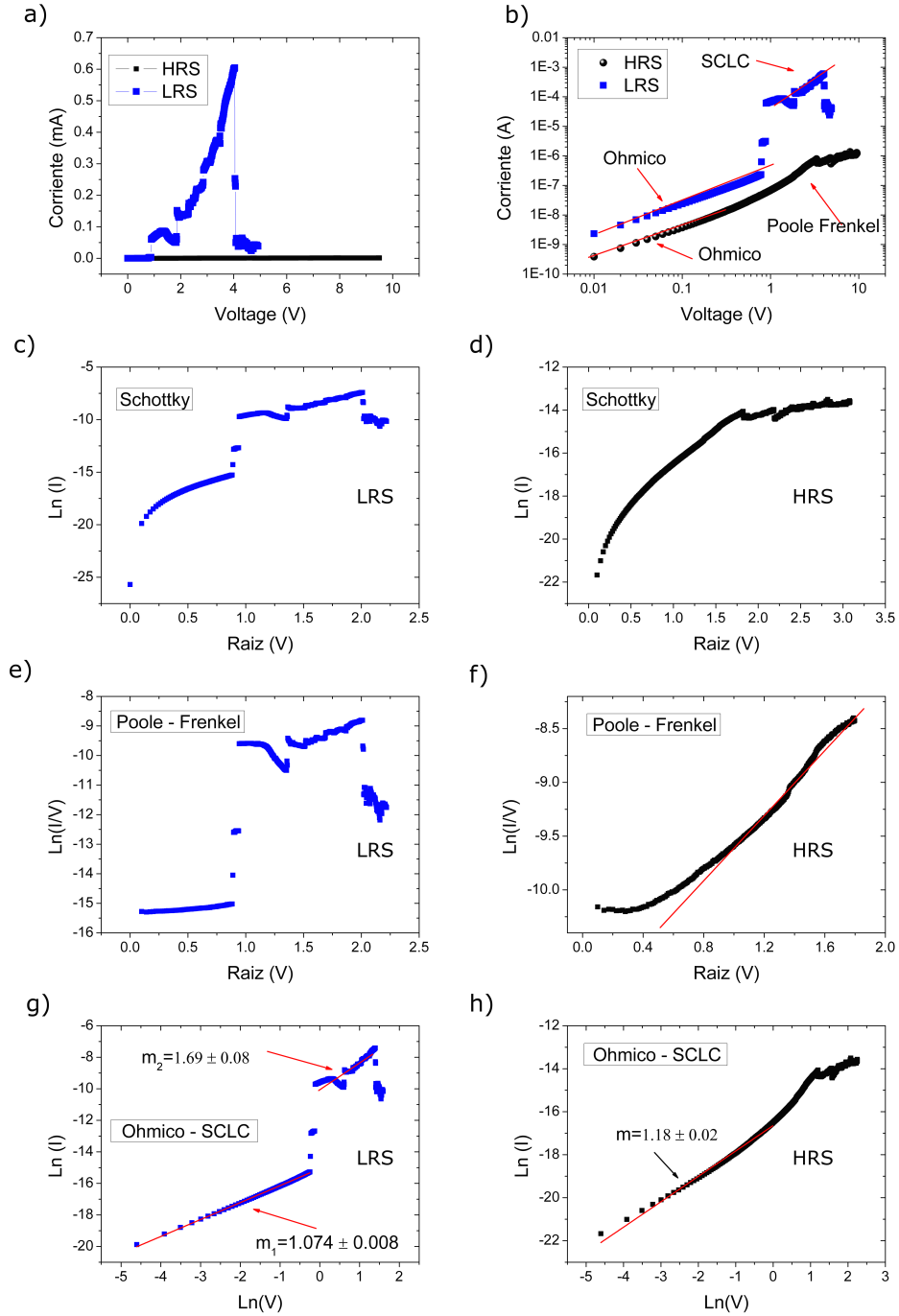


Figura 5.8: Curva de I vs V del dispositivo con $t_{HfO_2} = 23$ nm en los estados LRS (azul) y HRS (negro). I vs V en escala Lineal (a), en escala Log - Log (b). Ajuste tipo emisión Schottky (c y d), tipo emisión Poole - Frenkel (e y f) y las curvas I vs V en escala Log - Log (g y h).

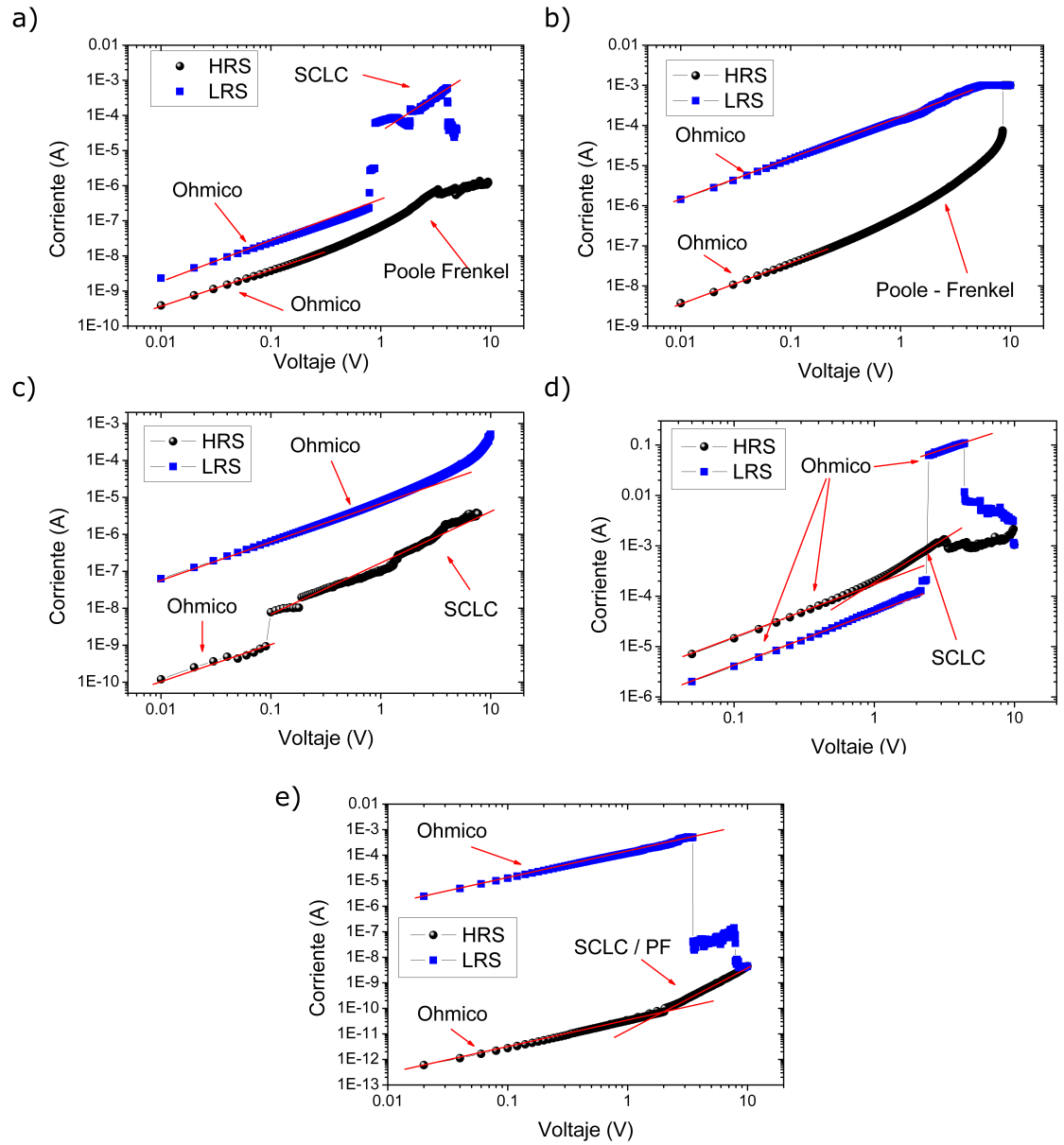


Figura 5.9: Curvas I vs V en escala Log - Log, en cada gráfica se especifica la región y el tipo de mecanismo de conducción presente para los dispositivos In/HfO₂/Pt con espesores 23 nm (a), 51 nm (b), 100 nm (c), 124 nm (d) y 155 nm (e).

el cual obedece la ley de Ohm. Por otra parte vemos que en los estados HRS de las películas mas delgadas (23 nm y 51 nm) se presenta el mecanismo de conducción por emisión Poole - Frenkel y el mecanismo ohmico, mientras que para las de espesor mas grande (100 nm, 124 nm y 155 nm) aparece el mecanismo SCLC junto con el mecanismo Ohmico. Este tipo de resultados han sido obtenidos en otros dispositivos como en el Ti/Al₂O₃/Pt[60], Pt/Nb₂O₅/Pt[24], Pt/ZnO/Pt[22]. Esto sugiere que en el estado HRS de todos los dispositivos la conducción se da debido a fenómenos de tipo trampas de electrones y defectos en la muestra, los cuales permiten que la carga atraviese el material realizando pequeños saltos ya sea de una trampa llena a otra, como ocurre en el sistema Pt/HfO₂/TiN estudiado por Yuan y colaboradores [61].

5.5. Medida del efecto de conmutación resistiva

El rango de voltajes para generar la ruptura del filamento en todos los dispositivos es de 8 V a 10 V, que son los valores presentes en los dos dispositivos mencionados anteriormente (t_{HfO_2} = 23 nm y 155 nm). Por esta razón y teniendo en cuenta que el V_{SET} debe ser mayor al voltaje de ruptura, definimos un voltaje SET y RESET de 10 V y -10 V respectivamente para realizar las medidas de conmutación resistiva en todos los dispositivos.

Al observar la conmutación en cada uno de los dispositivos y definir los valores de voltaje (V_{SET} y V_{RESET}) con ayuda de las curvas I-V, se inicia la caracterización del efecto de conmutación resistiva que consta de realizar la excitación y posterior medida de la resistencia en cada estado, calcular la razón entre R_{HRS} y R_{LRS} , medir la cantidad de ciclos en los que la conmutación se mantiene constante (fatiga), medir el tiempo de retención en cada uno de los estados.

En la figura 5.10.a se presenta la señal utilizada para realizar la medida de conmutación resistiva, los voltajes V_{SET} y V_{RESET} utilizados son de 10 V y -10 V respectivamente, se utilizo una señal tipo escalón para cada voltaje, un tiempo por paso de 50 ms y un voltaje por paso de 100 mV, al aplicar el pulso y realizar la conmutación de un estado a otro, se espera un tiempo de 20 s para luego medir de la resistencia del dispositivo aplicando un voltaje de 1 mV, de tal manera que no se afecte el estado obtenido previamente. En la figura 5.10.b observamos el resultado

obtenido de medir la resistencia en los estado de LRS y de HRS sobre la muestra de 100 nm de espesor, se presentan 15 ciclos obtenidos luego de realizar la conmutación entre los estados HRS y LRS, el valor promedio de la resistencia entre los estados de HRS es de $65 \pm 2 \text{ k}\Omega$ y entre los estados de LRS es de $52 \pm 2 \text{ k}\Omega$, aunque la diferencia entre los valores de resistencia no sea significativa, cabe resaltar que los estados se mantienen distinguibles uno del otro en todos los ciclos realizados. Al calcular la razón entre los dos estados resistivos $r_R = R_{HRS}/R_{LRS}$ en este caso se obtiene un valor de $1,25 \pm 0,09$.

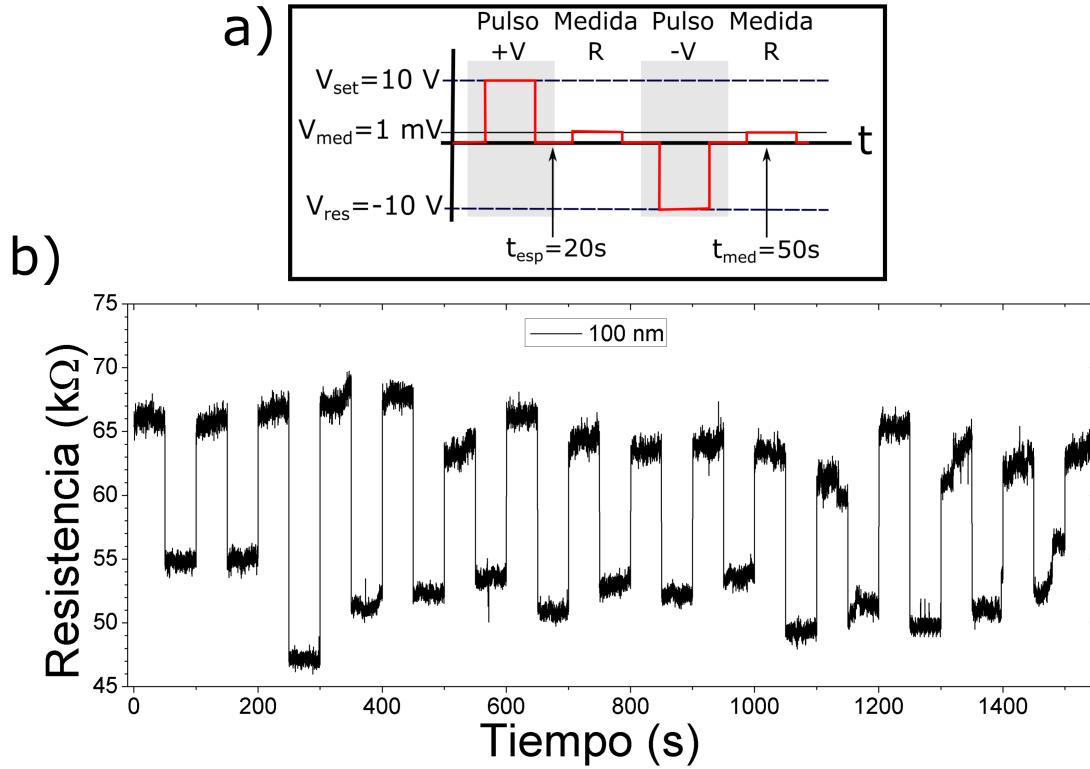


Figura 5.10: Esquema de medición del efecto de conmutación resistiva (a), medida de la resistencia en el estado de HRS y LRS sobre el dispositivo In/HfO₂/Pt, con espesor de t_{HfO_2} igual a 100 nm.

En la figura 5.11 se presentan los resultados obtenidos en los 5 dispositivos luego de realizar el procedimiento anterior, en todos los dispositivos se evidencio la con-

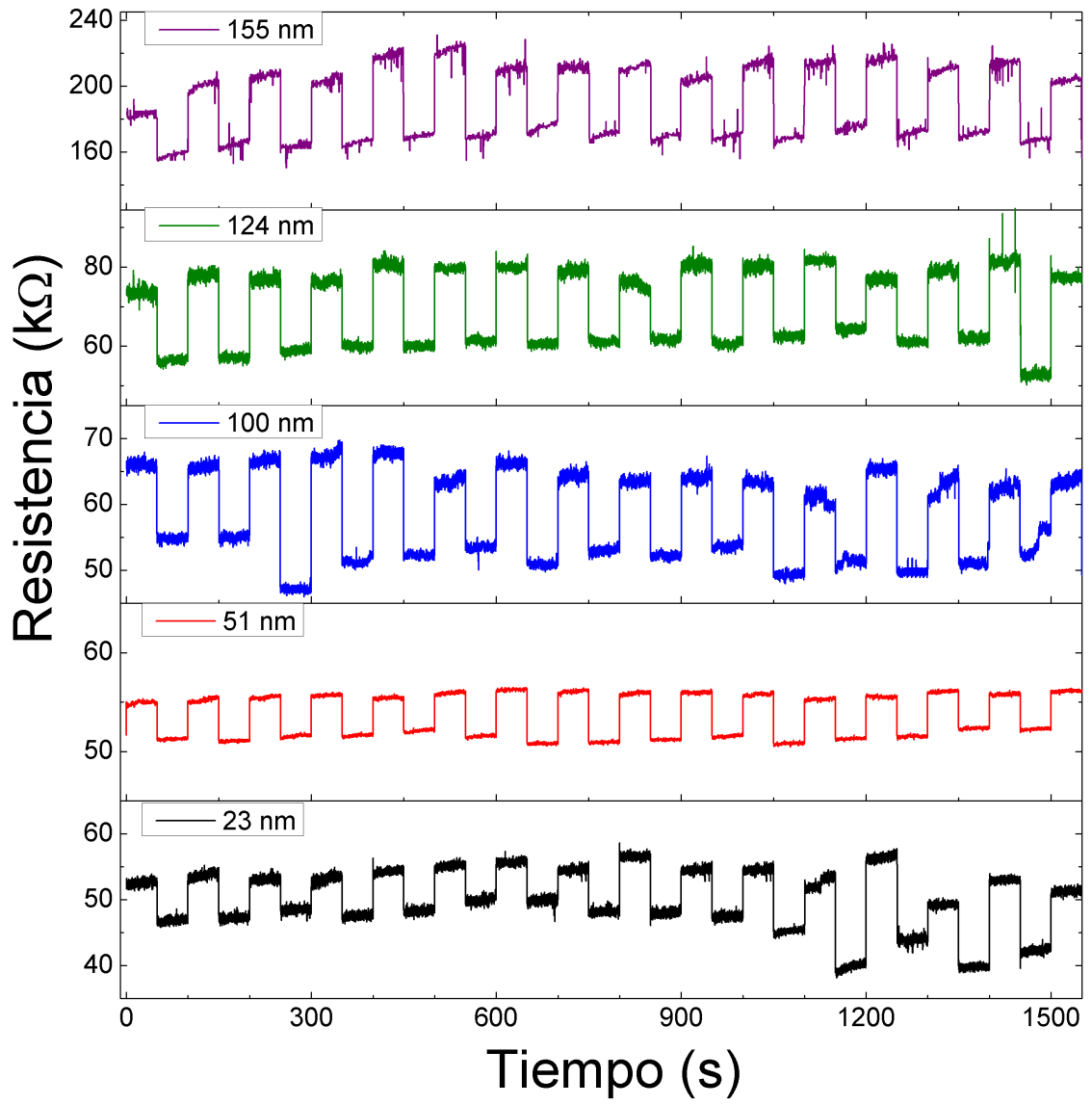


Figura 5.11: Medida del efecto de conmutación resistiva en todos los dispositivos de $In/HfO_2/Pt$, con espesores t_{HfO_2} de 23 nm, 51 nm, 100 nm, 124 nm y 155 nm.

mutación de la resistencia de un estado a otro, vemos que a medida que el espesor de la película de HfO_2 va en aumento los valores de la resistencia en ambos estados también aumenta. En la tabla 5.2 se presentan los valores de la resistencia promedio obtenidas para cada estado, así como la razón entre estos dos valores conocida como $r(R) = R_{HRS}/R_{LRS}$, para todos los espesores de HfO_2 .

Espesor nm	R_{HRS} k Ω	ΔR_{HRS} k Ω	R_{LRS} k Ω	ΔR_{LRS} k Ω	$r(R)$	$\Delta r(R)$
23	54	2	48	3	1.1	0.1
51	56	1	50	1	1.12	0.04
100	65	2	52	2	1.25	0.09
124	79	2	59	3	1.3	0.1
155	224	10	168	4	1.33	0.09

Tabla 5.2: Valores de la resistencia promedio de los 5 dispositivos, en los estados de alta resistencia (HRS) y baja resistencia (LRS), también se presentan los valores calculados de la razón entre ambos estados $r(R)$.

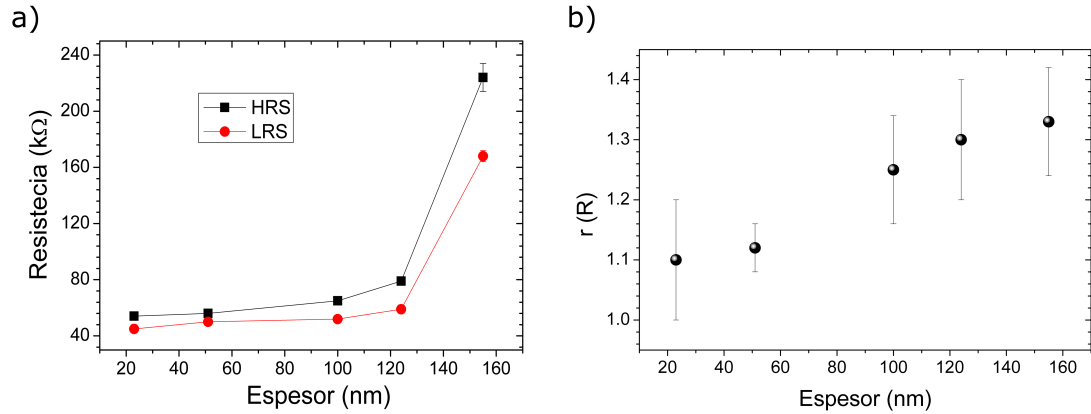


Figura 5.12: Valores de la resistencia en los estados HRS y LRS (a). Razón entre los valores de resistencia de cada estado (b) como función del espesor de la capa de HfO_2 .

En la figura 5.12.a se presentan las gráficas de los valores de la resistencia para los estados HRS y LRS en función del espesor de la capa de HfO_2 , vemos que el valor de la resistencia va en aumento conforme aumenta el espesor de la capa, solo en la muestra con espesor de 155 nm se presenta un aumento significativo en comparación

con los demás, pero aunque haya un aumento en los valores de resistencia esto no implica que el efecto CR sea mayor en dicha muestra, lo que realmente interesa es que tan diferentes son los valores de resistencia entre un estado y otro. En la figura 5.12.b se gráfica la razón $r_R = R_{HRS}/R_{LRS}$ en función del espesor, notamos que los valores de dicha razón aumentan con el espesor, pero debido a las incertidumbres en las medidas, debemos decir que para los dos espesores mas pequeños (23 nm y 51 nm) la razón se mantiene constante, mientras que para los demás espesores (100 nm, 124 nm y 155 nm) existe un aumento pero entre ellos el valor permanece constante (~ 1.3).

5.6. Medición del endurance y tiempo de retención

Se tomo el dispositivo con espesor $t_{HfO_2} = 155$ nm donde se obtuvo el valor mas grande $r(R)$ para realizar tanto la medida de endurance como la del tiempo de retención de los estados. Para realizar la medida de endurance se ha utilizado el pulso de voltaje representado en la figura 5.13.a y se programo la fuente para que realizara 500 ciclos. Los valores obtenidos de la resistencia en los dos estados se presenta en la figura 5.13.b, donde podemos ver como para 500 ciclos el dispositivo solo presenta una leve variación en la resistencia para el estado HRS, lo que hace que la razón $r(R)$ para el ciclo 1 sea ~ 1.3 mientras que para el ciclo 500 es ~ 1.4 .

Para la medida del tiempo de retención se primero se excita la muestra aplicando el voltaje V_{SET} para lograr que el dispositivo se encuentre en el estado LRS, luego de eso se programo la fuente para que realizara 200 medidas periódicas de la resistencia del dispositivo, el tiempo entre cada medida fue de 900 s lo que equivale a un tiempo total de la medición 1.8×10^5 s ~ 2 días de medición. El mismo procedimiento se realizo aplicando el voltaje V_{RESET} para obtener el estado HRS, y los resultados de ambas mediciones se presentan en la figura 5.14. Según la literatura cuando los tiempos de retención de un estado son superiores a $\times 10^4$ s el resultado puede ser extrapolado a 10 años de retención de la información [62–64].

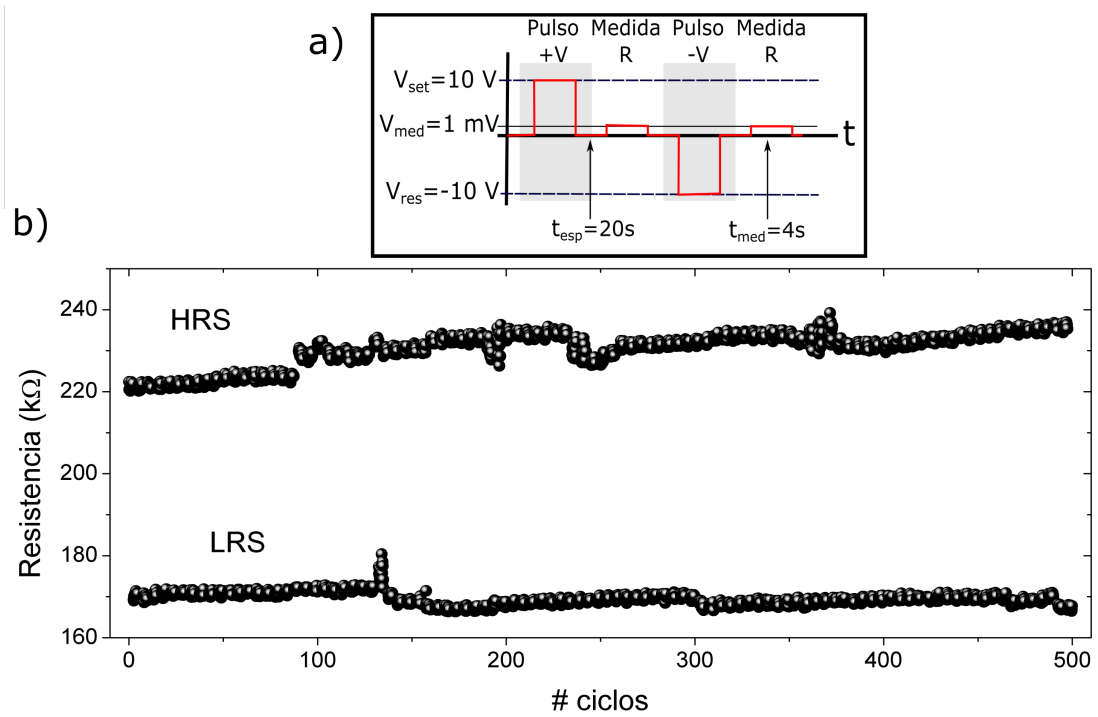


Figura 5.13: Medición del endurance en la muestra In/HfO₂/Pt con espesor $t_{\text{HfO}_2} = 155 \text{ nm}$. Pulso utilizado para la medida de endurance (a). Valores de la resistencia en los estados HRS y LRS para 500 ciclos (b).

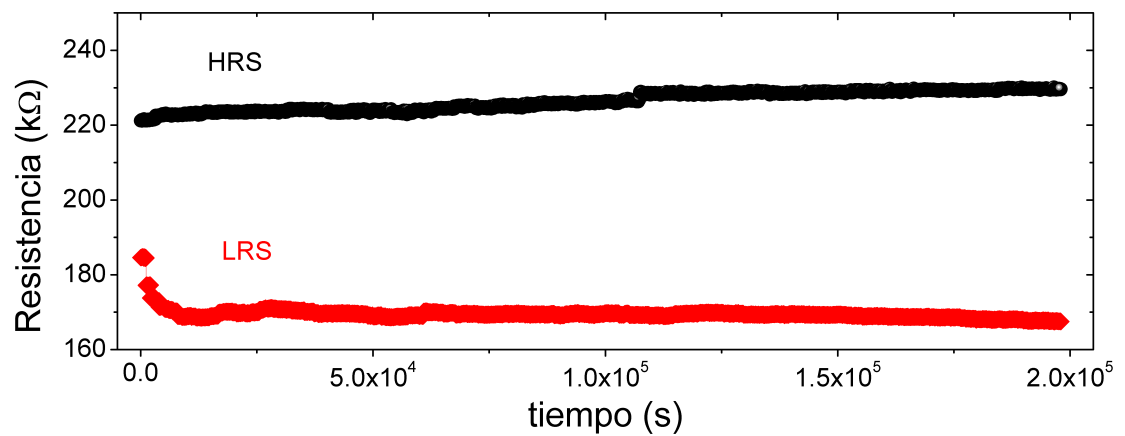


Figura 5.14: Medición del tiempo de retención en la muestra In/HfO₂/Pt con espesor $t_{\text{HfO}_2} = 155 \text{ nm}$.

Capítulo 6

Conclusiones

- Se fabricaron satisfactoriamente dispositivos de In/HfO₂/Pt usando como electrodo inferior el sustrato de Pt/TiO₂/SiO₂/Si y como electrodo superior contactos de indio (In). Las películas de HfO₂ se crecieron mediante la técnica de pulverización catódica asistida por magnetrón, en las cuales con ayuda de un proceso de recocido de 2 horas se mejora la adhesión de los átomos de HfO₂ sobre la capa de Pt.
- A partir de la técnica de DRX a bajos ángulo se identificó la presencia de las fases monoclinica, ortorrómbica y cubica del HfO₂. Todas las fases presentes son policristalinas lo cual se atribuye tanto al sustrato policristalino de Pt como a la temperatura de 550°C utilizada en el crecimiento y posterior recocido.
- Los dispositivos In/HfO₂/Pt fabricado presentaron el efecto de conmutación resistiva. Encontrando que la razón entre los valores de los estados va en aumento con el espesor de la capa de HfO₂, el valor mas grande de r_R obtenido fue de 1.33, lo cual indica que estos dispositivos podrían ser usados en el diseño de circuitos [1]. Al analizar las curvas de corriente en función de voltaje concluimos que en nuestros dispositivos el modo de operación del efecto de CR depende de el espesor de la capa de HfO₂, para el espesor mas pequeño se presento una CR unipolar, para los espesores de 51 nm y 100 nm se evidencio CR bipolar

y finalmente para el espesor mas grande de 155 nm se obtuvo CR no polar. Por lo tanto de las curvas I vs V se concluye que en estos dispositivos pueden aparecer mas de un filamento conductor.

- El mecanismo de conducción identificado para todos las muestras en el estado LRS es tipo ohmico, lo cual indica que en los dispositivos se forma un filamento conductor, mientras en los estados HRS la emisión Poole - Frenkel domina para los espesores mas bajos y cuando aumentamos el espesor de la capa de HfO_2 aparece la conducción tipo SCLC. Estos resultados indican que todos los mecanismos de conducción obtenidos en los dispositivos $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ estan asociados al material aislante y no al tipo de electrodo utilizado.
- Se logro medir un endurance hasta 500 ciclos sin presentar ningun cambio significativo en los estados y un tiempo de retención de 1.8×10^5 s que puede ser extrapolado a 10 años, estos resultados garantizarían el funcionamiento de los dispositivos en sistemas de almacenamiento de información.

Capítulo 7

Divulgación científica

7.1. Participación en eventos Científicos

Este trabajo fue presentado en los siguiente eventos.

- XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXIII). San Carlos de Bariloche, Argentina, 10 al 13 abril de 2018. Trabajo titulado “*Study of the resistive switching effect in In/HfO₂/Ptcapacitive devices*”.
- XXVII Congreso Nacional de Física. Cartagena, Colombia, 03 al 06 de Octubre de 2017. Trabajo titulado “*Estudio del efecto de conmutación resistiva en películas delgadas de HfO₂*”.
- IX International Conference on Surfaces, Materials and vacuum. Mazatlan, Mexico, 26 al 30 de Septiembre de 2016. Trabajo titulado “*Study of electrical properties on HfO₂ thin films growth by RF sputtering*”.



CERTIFICATE OF PARTICIPATION

Hereby we certify that

Quiñonez M., Ordoñez J., Arango I., Suarez L., Gómez M. E., Lopera W.

participated in the XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics,
held on April 10-13, 2018, at San Carlos de Bariloche, Argentina,
and presented a Poster contribution entitled:

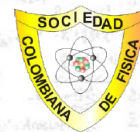
Study of the resistive switching effect in $\text{In}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ capacitive devices


Cecilia Ventura
Chair


Gladys Nieva
Co-Chair


Eduardo Jagla
Co-Chair

on behalf of the Organizing Committee - SLAFES XXIII.



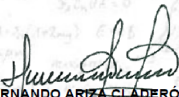
LA SOCIEDAD COLOMBIANA DE FÍSICA Y EL COMITÉ ORGANIZADOR DEL XXVII CONGRESO NACIONAL DE FÍSICA

CERTIFICA QUE:

ESTUDIO DEL EFECTO DE CONMUTACIÓN RESISTIVA EN PELÍCULAS DELGADAS DE HFO₂

Con autoría de MARIO FERNANDO QUIÑÓNEZ PENAGOS, JHON EDWARD ORDOÑEZ, ISABEL CRISTINA ARANGO, LUISA FERNANDA SUAREZ, WILSON LOPERA, MARÍA ELENA GÓMEZ, identificado con id 308 fue presentado bajo la Modalidad ORAL en el XXVII CONGRESO NACIONAL DE FÍSICA llevado a cabo en la Ciudad de Cartagena los días 3, 4, 5, 6 de Octubre de 2017.


CESAR TORRES MORENO
COORDINADOR ACADÉMICO


HERNANDO ARIZA CLADERÓN
PRESIDENTE DE LA SCF

XXVII Congreso Nacional de Física
Dirección General Universidad Popular del Cesar
Campus de Torrado A. 4. 390 Tel. 3541596 Tollelaguar
<https://www.xxviiicnf.com.co>
contacto@xxviiicnf.com.co

Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales

The Conference Organizing Committee certifies that

**Mario Fernando Quiñonez Penagos, John Edward Ordoñez
Ñañez, Isabel Cristina Arango, Luisa Suarez, Wilson Lopera,
María Elena Gómez de Prieto**

presented the following poster contribution

459- THF

**"Study of electrical properties on HfO₂ thin films growth by
RF sputtering"**



**Dr. Juan Hernández Rosas
President SMCTSM**

7.2. Artículo

Con este trabajo se logro el siguiente artículo ya publicado.

- M. F. Quiñonez, L. Suarez, J. E. Ordoñez, I. C. Arango, M. E. Gomez, W. Lopera., “*Study of the resistive switching effect in In/HfO₂/Pt devices.*”, Materials Today: Proceedings, Volume 14, Part 1, 2019, Pages 139-143.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings 14 (2019) 139–143

materialstoday:
PROCEEDINGSwww.materialstoday.com/proceedings

SLAFES XXIII

Study of the resistive switching effect in In/HfO₂/Pt devicesM. F. Quiñonez^{a,*}, L. Suarez^a, J. E. Ordoñez^a, I. C. Arango^a, M. E. Gomez^{a,b}, W. Lopera^a^a*Thin-Film Group, Department of Physics, Universidad del Valle, A.A. 25360 Cali, Colombia*^b*Center of Excellence on Novel Materials - CENM, www.cenm.org, Cali, Colombia***Abstract**

HfO₂ thin films were grown on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates via RF magnetron sputtering technique at pure oxygen atmosphere with a substrate temperature of 550 °C. We studied the structural and electrical properties on HfO₂ thin films, varying the thickness (t_{HfO_2}) from 23 to 155 nm. Grazing-incident x-ray diffraction shows a polycrystalline composition, some peaks are shifted when the t_{HfO_2} increase, that is, a relaxation occur on the film. We fabricated In/HfO₂/Pt like a capacitor structure for perform the electrical property measurements. The current-voltage curves display a resistive switching behavior for all thicknesses, and the resistance dependence with time, displays retention states with Low and High resistance in all samples. The percentage of change on resistance ($[(R_{\text{ON}} - R_{\text{OFF}})/R_{\text{OFF}}] \times 100$) scale with HfO₂ thickness and reach a saturation value ~ 30% at $t_{\text{HfO}_2} > 120$ nm.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and peer-review under responsibility of the organizing committee of the XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXIII), San Carlos de Bariloche, Argentina, 10–13 April 2018.

Keywords: HfO₂ thin films, resistive switching.

Bibliografía

- [1] R. Waser. et al. “Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges”. *Advanced materials* **21**, 2632–2663, (2009).
- [2] M. Lanza, *A review on resistive switching in high k dielectrics: a nanoscale point of view using conductive atomic force microscope*; *Materials*, 7 (**3**), 2155-2182, 2014.
- [3] R. Waser, “Redox-based resistive switching memories (review)”, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, **12**, 7628-7640 (2012).
- [4] H. Y. Lee, P.S. Chen, T.Y. Wu, et al. “Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO_2 based RRAM”. *IEDM Tech Dig*, 297–300, (2008).
- [5] B. Govoreanu, et al. “10 Nnm $\times$ 10 nm Hf/HfO_x crossbar resistive RAM with excellent performance, reliability and low-energy operation”. In *proceedings of the IEEE international electron device meeting*, 5–7 (2011).
- [6] W. J. Zhu, T. P. Ma, T. Tamagawa, J. Kim, Y. Di., “Current transport in Metal/Hafnium oxide/Silicon structure”. *IEEE Electron Device Letter*. **23** 97–99 (2002).
- [7] M. Vargas, N.R. Murphy, C.V. Ramana., “Structure and optical properties of nanocrystalline hafnium oxide thin films”. *Optical Materials* **37** 621–628 (2014).
- [8] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng, “Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance”, *Materials Science and Engineering R*, **83**, 1-59 (2014)
- [9] D. J. Dimaria, E. Cartier, D. Arnold, “Impact ionization, trap creation, degradation, and breakdown in silicon dioxide films on silicon”. *J. Appl. Phys.* **73**, 3367-3384 (1993) .

-
- [10] A. Sawa. “*Resistive switching in transition metal oxides*”. Materials Today. **11**, Number 6, (2008).
- [11] S. G. Hu and et al., “*Review of Nanostructured Resistive Switching Memristor and Its Applications*”. Nanoscience and Nanotechnology Letters **6**, 729–757, (2014).
- [12] Daniele Leimini and Rainer Waser., “*Resistive switching from fundamentals of nanoionic redox processes to memristive device applications*”. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (2016).
- [13] F. A. Chudnovskii et al. “*Electroforming and switching in oxides of transition metals: the role of metal-insulator transition in the switching mechanism* ”., Journal of Solid State Chemistry, **122**, 95 - 99 (1996).
- [14] B. J. Choi et al “*Resistive switching mechanism of TiO_2 thin films grown by atomic-layer deposition*”., Journal of Applied Physics **98**, 033715 (2005).
- [15] T. Fujii, et al “*Hysteretic current-voltage characteristics and resistance switching at an epitaxial oxide Schottky junction $\text{SrRuO}_3/\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$* ”., Applied Physics Letters **86**, 012107 (2005).
- [16] Szot, K.; Speier, W.; Bihlmayer, G.; Waser, R. *Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO_3* . Nat. Mater. **5**, 312–320 (2006).
- [17] R. Waser., “*textitRedox-based resistive switching memories*”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **12** (10), 7628-7640 (2012).
- [18] I. Valov, “*Redox-Based Resistive Switching Memories (ReRAMs): Electrochemical Systems at the Atomic Scale*”. Chem. Electro. Chem. **1**, 26-36 (2014).
- [19] Waser R. “*Electrochemical and thermochemical memories*”. IEDM Tech Dig, 289–291 (2008).
- [20] LI YingTao, LONG ShiBing, LIU Qi, LU HangBing, LIU Su and LIU Ming., “*An overview of resistive random access memory devices*”. Chinese Science Bulletin, **56**, Number 28-29, 3072-3078 (2011).
- [21] Ee Wah Lim and Razali Ismail, “*Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey*”, Electronics, **4**(3), 586-613 (2015).

-
- [22] Fu-Chien Chiu., “*A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Filmsy*”, Advances in Materials Science and Engineering Volume 2014 (2014).
- [23] Ee Wah Lim and Razali Ismail, “*Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey*”, Electronics , **4**(3), 586-613 (2015).
- [24] Kyoocho Jung, Y. Kim and Hyunsik Im, “*Leakage Transport in the High-resistance State of a Resistive-switching NbO_x Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition*”, Journal of the Korean Physical Society, **59**, (4), 2778 - 2781 (2011).
- [25] Fang-Yuan Yuan, et al., “*Conduction Mechanism and Improved Endurance in HfO_2 -Based RRAM with Nitridation Treatment*”, Nanoscale Research Letters, 12:574 (2017).
- [26] D. K. Smith and H. W. Newkirk, “*Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO_2) and Its Relation to the Polymorphism of ZrO_2* ”, Acta Crystallogr., **18**, 983–91 (1965).
- [27] Ohtaka, O.; Fukui, H.; Kunisada, T.; Fujisawa, T.; Funakoshi, K.; Utsumi, W.; Irifune, T.; Kuroda, K.; Kikegawa, T. “*Phase relations and volume changes of hafnia under high pressure and high temperature.*”, J. Am. Ceram. Soc., **84**, 1369–1373 (2001).
- [28] Jain, Anubhav and Ong, Shyue Ping and Hautier, Geoffroy and Chen, Wei and Richards, William Davidson and Dacek, Stephen and Cholia, Shreyas and Gunter, Dan and Skinner, David and Ceder, Gerbrand and Persson, Kristin a., “*The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation*”, APL Materials, **1**, 011002 (2013).
- [29] Jaffe, J.E. and Bachorz, R.A. and Gutowski, M., “*Low-temperature polymorphs of ZrO_2 and HfO_2 : a density-functional theory study*”, Physical Review, Serie 3. B - Condensed Matter, **72**, 144107-1-144107-9 (2005).
- [30] J.C. Phillips., “*Bonds and Bands in Semiconductors*”, Academic Press: New York, NY, USA, 1973.
- [31] J. Y. Chen, et al., “*Dynamic Evolution of Conducting Nanofilament in Resistive Switching Memories*”. Nano Lett. **13**, 3671 (2013).
- [32] Bersuker et al., “*Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties*”. J. Appl. Phys. **110**, 124518 (2011).

- [33] S. Privitera et al., “*Microscopy study of the conductive filament in HfO_2 resistive switching memory devices*”. Microelectronic Engineering, **109**, 75-78 (2013).
- [34] Seunghyup Lee, Wan-Gee Kim, Shi-Woo Rhee, and Kijung Yong., “*Resistance Switching Behaviors of Hafnium Oxide Films Grown by MOCVD for Nonvolatile Memory Applications*”. Journal of The Electrochemical Society, **155** (2) H92-H96 (2008).
- [35] Kuan-Liang Lin, Tuo-Hung Hou, Jiann Shieh, Jun-Hung Lin, Cheng-Tung Chou et al., “*Electrode dependence of filament formation in HfO_2 resistive-switching memory*”. J. Appl. Phys. **109**, 084104 (2011).
- [36] Li Yanyan et al., “*Resistive Switching Behavior of Hafnium Oxide Thin Film Grown by Magnetron Sputtering*”. Rare Metal Materials and Engineering, **43** (1), 0024-0027 (2014).
- [37] M.S.B. de Castro, C.L. Ferreira, R.R. de Avelaz. “*Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from a V_2O_5 target at room temperature*”. Vanadium oxide thin films produced by magnetron sputtering from a V_2O_5 target at room temperature. Infrared Physics Technology, v. 60, p. 103–107, (2013).
- [38] B. D. Cullity, et al, “*Elements of X-Ray Diffraction*”, Prentice Hall, (2001).
- [39] Mario F. Quiñonez., “*Estudio de propiedades magnéticas en tricapas Ferro Antiferro Ferro del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ con relación de espesores 10 60 10 nm y 60 10 60 nm*”, Tesis de pregrado, Universidad del Valle, (2013).
- [40] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “*Atomic Force Microscope*”, Physical Review Letters, vol. 56, pp. 930-933, 1986.
- [41] Claribel Dominguez Ordóñez., “*Crecimiento y caracterización de bicapas en BiFeO_3 y $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$* ”, Tesis de pregrado, Universidad del Valle, (2013).
- [42] A. L. Barabási, H. E. Stanley. “*Fractal Concepts in Surface Growth*”. Cambridge University Press. Cap. 1-5, 8,24, Apéndice A, (1995).
- [43] J. G. Ramírez, M. E. Gómez, F. Pérez, P. Prieto., “*Estudio estadístico de imágenes de AFM aplicado a películas delgadas magnéticas basadas en el sistema $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$* ”, Revista Colombiana de Física, **35**, 30 - 33 (2003).

-
- [44] J. G. Ramírez, M. E. Gómez, F. Pérez, P. Prieto, “*Statistical study of AFM images on manganese thin films*”, Phys. Stat. Sol. (c) **1**, s13 - s16 (2004).
- [45] J. Santamaria, M. E. Gómez, J. L. Vicent, K M. Krishnan, and Ivan K. Schuller., “ *Scaling of the interface roughness in Fe-Cr superlattices: Self-Affine versus Non self-Affine*”, Physical Review letters, **89** (19), 190601 (2002).
- [46] M. E. Gómez, J. Santamaria, S. Kim, Kannan M. Krishnan, and Ivan K. Schuller., “*Detailed structural analysis of epitaxial MBE-grown Fe/Cr superlattices by x-ray diffraction and transmission-electron spectroscopy*”, Physical Review B **71**, 125410 (2005).
- [47] Hanawalt. et al., “*Chemical Analysis by X-Ray Diffraction* ”., Anal. Chem., **10**, 475, (1938).
- [48] Jin, O., Liu, B., “*Hexagonal–close-packed face–centered–cubic transformation in irradiated hafnium thin films* ”., Materials Letters, **27**, 165, (1996).
- [49] Hann, R.E., Suitch, P.R., Pentecost, J.L., “*Monoclinic Crystal Structures of ZrO₂ and HfO₂ Refined from X ray Powder Diffraction Data*”, J. Am. Ceram. Soc., **68**, 285, (1985).
- [50] O. Ohtaka, T. Yamanaka, S. Kume, N. Hara, H. Asano, and F. Izumi, “*Structural Analysis of Orthorhombic Hafnia by Neutron Powder Diffraction* ”, J. Am. Ceram. Soc, **78**, 233-237 (1995).
- [51] O. Ohtaka, T. Yamanaka, and S. Kume, “*Synthesis and X-ray Structural Analysis by Rietveld method of orthorhombic hafnia*”, J. Ceram. Soc. Jpn. **99**, 826 - 27 (1991).
- [52] Zhen Fan, Jingsheng Chen and John Wang, “*Ferroelectric HfO₂-based materials for next-generation ferroelectric memories*”, J. Adv. Dielect. **6**, 1630003 (2016).
- [53] R. Carbajal-Valdez, et al., “*Catodoluminiscencia en películas de óxido de hafnio activadas con europio y terbio, depositadas por la técnica de RPU*”, Revista Mexicana de Física, **59** 343 - 351 (2013) .
- [54] Gusev, P.; Cabral, C., Jr.; Copel, M.; Emic, C.D.; Gribelyuk, M., “*Ultrathin HfO₂ films grown on silicon by atomic layer deposition for advanced gate dielectrics applications*”, Microelectron. Eng., **69**, 145–151 (2003).

-
- [55] P. D. Lomenzo, et al., “*Ferroelectric Si-Doped HfO₂ Device Properties on Highly Doped Germanium*”, IEEE Electron device Letters **36** (8), 766 - 768 (2015).
- [56] Akira Onodera and Masaki Takesada, “*Ferroelectricity in Simple Binary Crystals*”, Crystals **7** (8), 232s (2015).
- [57] M. A. Villena, F. Jimenez-Molinos, J. B. Roldan, J. Suñe, S. Long, X. Lian, F. Gamiz and M. Liu, “*An in-depth simulation study of thermal reset transitions in resistive switching memories*”. Journal of Applied Physics 114, 144505 (2013).
- [58] M. A. Villena, M. B. González, F. Jimenez-Molinos, F. Campabadal, J. B. Roldan, J. Suñe, E. Romera and E. Miranda, “*Simulation of thermal reset transitions in resistive switching memories including quantum effects*”. Journal of Applied Physics 115, 214504 (2014).
- [59] M. A. Villena, M. B. González, J. B. Roldan, F. Campabadal, F. Jimenez-Molinos, F. M. Gómez-Campos and J. Suñe, “*An in-depth study of thermal effects in reset transitions in HfO₂ based RRAMs*”. Solid-State Electronics, 111, 47-51 (2015).
- [60] Chih-Yang Lin, Chen-Yu Wu, Chung-Yi Wu, Chenming Hu, and Tseung-Yuen Tsenga., “*bistable Resistive Switching in Al₂O₃ Memory Thin Films*”, Journal of The Electrochemical Society, **154** (9) G189-G192 (2007).
- [61] Yuan et al., “*Conduction Mechanism and Improved Endurance in HfO₂-Based RRAM with Nitridation Treatmen*”, Nanoscale Research Letters, 12:574 (2017).
- [62] H. Y. Lee et al., “*Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO₂ based RRAM*”, IEEE International Electron Devices Meeting, pp. 1-4 (2008).
- [63] C. H. Cheng, A. Chin and F. S. Yeh., “*Novel Ultra-low power RRAM with good endurance and retention*”, 2010 Symposium on VLSI Technology, Honolulu, pp. 85-86 (2010).
- [64] Z. Wei et al., “*Highly reliable TaOx ReRAM and direct evidence of redox reaction mechanism*”, 2008 IEEE International Electron Devices Meeting, San Francisco, CA, pp. 1-4 (2008).