Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Oxidos delgados para micro y nanoelectrónica: degradación, ruptura y aplicaciones tecnológicas

Quinteros, Cynthia Paula

2016-03-21

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Quinteros, Cynthia Paula. (2016-03-21). Oxidos delgados para micro y nanoelectrónica: degradación, ruptura y aplicaciones tecnológicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Quinteros, Cynthia Paula. "Oxidos delgados para micro y nanoelectrónica: degradación, ruptura y aplicaciones tecnológicas". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016-03-21.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Óxidos delgados para micro y nanoelectrónica: degradación, ruptura y aplicaciones tecnológicas

Tesis presentada para optar por el título de Doctor
de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

Cynthia Paula Quinteros

Directores de Tesis:
Dr. Félix Palumbo
Dr. Pablo Levy

Consejero de Estudios: Dr. Carlos Acha

Lugar de Trabajo:
Departamento de Energía Solar y Departamento de Física de la Materia Condensada,
Gerencia de Investigación y Aplicaciones, GAIANN, Centro Atómico Constituyentes,
Comisión Nacional de Energía Atómica

Buenos Aires, Febrero de 2016

Fecha de defensa: 21 de marzo de 2016

"Sea como fuere, seguimos adelante, embargados por la afiebrada ansiedad que solo siente un explorador en el umbral del gran desconocido".

Nils Otto Gustav Nordenskjöld

Geólogo a cargo de la expedición sueca a la Antártida en 1901

Resumen

El trabajo desarrollado en esta Tesis se focaliza en el estudio de mecanismos de transporte eléctrico involucrados en la degradación y eventual ruptura de películas dieléctricas (óxidos delgados). Éstos forman parte de una infinidad de dispositivos que son fabricados en vistas de posibles aplicaciones tecnológicas. El estudio de la degradación adquiere relevancia debido a que es preciso saber cómo se degrada cada componente y cómo ello incide en el comportamiento eléctrico general del dispositivo.

Las estructuras estudiadas consisten en apilamientos metal/ óxido/ semiconductor (del inglés MIS) que pueden ser pensados como capacitores y que, en particular, constituyen la estructura básica para la construcción de transistores de efecto campo ($MOSFET$, según su sigla en inglés). A su vez, la misma estructura se encuentra presente en otro tipo de dispositivo con que se trabajó: las $NROM$ (*Nitride Read-Only Memories*); que constituyen un tipo particular de las ampliamente difundidas memorias $FLASH$. Se trata de apilamientos fabricados a nivel comercial que se emplean actualmente como memorias no volátiles. Además, en la misma línea de analizar propiedades eléctricas de óxidos bajo distinto tipo de estímulos, se incursionó en el estudio de estructuras metal/ aislante/ metal (del inglés MIM). En ellas, la conmutación resistiva se muestra como una de las posibles aplicaciones de algunos de los mismos óxidos mencionados con anterioridad. Complementariamente, se analiza la factibilidad de su uso como mecanismo de memoria, en comparación con los mencionados $NROM$. El trabajo consistió en la caracterización eléctrica, comprensión de los mecanismos de conducción y/o conmutación así como el estudio bajo condiciones de degradación tales como radiación (de fotones γ, de iones pesados, protones y rayos X) y operación prolongada (procesos de estrés eléctrico). Si bien las distintas estructuras provienen de diversas colaboraciones con otros grupos de investigación, también se efectuaron algunas incursiones en los procesos de fabricación.

Este trabajo comienza con la descripción de los efectos producidos por la incidencia de distintos tipos de radiación en estructuras MIS (metal/ aislante/ semiconductor), a partir de un análisis comparativo. Complementariamente, en los mismos apilamientos, se estudió la degradación debida a la aplicación prolongada de un voltaje. Luego se presenta un estudio orientado a comprender si la descarga producida por rayos X incidiendo en estructuras $MOSFET$ condiciona la persistencia de las cargas atrapadas en las cercanías del dato perdido. A continuación, la incursión en estructuras de tipo MIM dio lugar a una serie de indagaciones vinculadas con el tópico de la conmutación resistiva. Se verá que muchas de las técnicas y aprendizajes adquiridos, durante los estudios precedentes, resultaron ventajosos al momento de encarar esta línea. Se puso de manifiesto la conmutación resistiva en muestras basadas en MgO y HfO_2. En el primer caso, una conmutación entre estados muy disímiles (en orden de magnitud de la corriente) sugirió la propuesta de alternativas de fabricación. En el segundo, una amplia variedad de experimentos fueron empleados con la finalidad de comprender el comportamiento evidenciado por dicho material, que resultó destacarse por la particularidad de sus propiedades (autolimitación de corriente, ausencia de electroformado, resistencia al estrés eléctrico, etc.).

PALABRAS CLAVE: dieléctricos de alta constante - degradación - ruptura - conmutación resistiva - radiación

Abstract

Title: *Thin films with micro- and nano-electronic scopes: Degradation, breakdown and technological applications*

Studies carried out in this Thesis have been focused on thin film oxide degradation and breakdown mechanisms. Motivation arises from the fact that those films are part of a huge number of devices manufactured for possible technological applications. Degradation analysis becomes relevant since it is necessary to know the way in which each component is modified. Electrical behavior of degraded components is also of paramount importance.

Analyzed structures consist of capacitive stacks composed of metal / insulator / semiconductor (MIS) which constitute the basic structure for transistor construction such as MIS - Field Effect technology. The same structure may be observed in the well-known memory technology: $NROM$ devices, which consist of a variety of the so called $FLASH$ memories. Within the same research framework of studying electrical properties of oxide films under different stimuli, resistive switching was dealt with. In this case, stack is somewhat different from that previously mentioned: semiconductor bottom contact is replaced by another metal contact (metal / insulator / metal or MIM). The main goal of this work is to improve the understanding of degradation and breakdown causes as well as the variety of techniques employed to reach that target (electrical characterization, stress measurements, radiation incidence). Although samples were provided by collaborators, some fabrication processes were carried out within the Thesis development.

Firstly, radiation incidence on high k based MIS structures was comparatively analyzed from different radiation sources. Afterwards, a complementary degradation mechanism was studied in the same sample type: electrical stress. Since it was shown that radiation incidence is a cause of oxide degradation (producing trapped charge or modifying charge densities) a comprehensive study on simultaneous discharge of $NROM$ based memories was carried out. As it was demonstrated, current technology of $FLASH$ memories (i.e. $NROM$) seems not to be appropriate for hazard environments, so a different memory type was analyzed: $ReRAM$ devices. Two high k based materials were tested during this work: MgO and HfO_2. The first one presented an unusual switching ratio with a low rate of repetition; soft breakdown regime was identified to justify such behavior. The second one, remarkable for its properties (self current limitation, electroforming free, electrical stress hardness), showed that the complex fabrication process produced a more complex stack than the one usually employed.

KEY WORDS: high-K dielectrics - degradation - breakdown - resistive switching - radiation

Agradecimientos

Hay mucha gente a quien quisiera darle las gracias. En el plano académico, las primeras personas que merecen mi más sincero agradecimiento son mis directores. Difícilmente alguien pueda tener como supervisores a dos personas de la calidad profesional y calidez humana que yo he tenido. Félix, quien fuera mi director desde los estudios de grado, fue quien creyó en mí y me ofreció trabajar en este fascinante mundo de los semiconductores. Siempre preocupado por lo mejor para el futuro de sus tesistas, siempre a disposición para discutir, siempre paciente frente a mis habituales demoras respecto de los plazos prometidos. Pablo, quien se sumó a la dirección de esta tesis, es el mejor cocinero de salsa bolognesa que conozco. Pablo tiene por la investigación un entusiasmo que contagia y que es muy difícil encontrar en una persona de su trayectoria.

No podría encontrar palabras para agradecer a todo el grupo interinstitucional MeMOSat... ¡Que alguien me explique cómo hizo esta gente para poner nuestras memorias en un satélite! A Fede Golmar que fue como un tercer director, gracias por escucharme y compartir mi obsesión por el mate, a Fer Marlasca que siempre es nuestro interlocutor de los aspectos más intrincados de las mediciones (además de nuestro asesor de habla inglesa), a Mariano Henry que es un as de la fabricación, a Mechi nuestra especialista en AFM, a Néstor el primer "MeMOSato", a Javi Curiale, Majo Sánchez y la gente del labo de Resonancias por todo lo que aprendí en un mes en Bariloche (tanto de las mediciones de impedancia compleja como de ascenso a cerros). Gracias a Marie Menghini, por su increíble buena predisposición para enviarnos muestras pero además por tantos paseos por Baires, por Bariloche y por Leuven. A mis compañeros de oficina: Seba, Ma Luján, Javi y Exe por no haberme echado a pesar de no sumarme a las salidas cerveceras. A Arielete, mi hermanito académico, por el asesoramiento técnico permanente. A Lucas Sambuco con quien hemos intercambiado tanta información.

A todas las personas que me han asistido a lo largo de estos 5 años: Eva Pawlak (encargada del *gamma cell* del CAE), Sebania Libertino y Doménico Corso (investigadores del CNR, Catania), a Martín Alurralde y los técnicos del acelerador Tandar, a Fabio Principato (encargado de la facilidad de rayos X en Palermo), a Susanne Hoffman-Eifert y René Borowski quienes me ha ayudado tanto en el viaje a tierras tan ajenas como lo son las germanas. Y a Elvira, Ricardo, Mariam, Junior y todo el staff del INL por una estadía de trabajo portuguesa tan amena.

Pero más allá del trabajo, hay personas sin las cuales no podría ser quien soy: mi familia. Mis padres, mi hermano, mis tíos y primos son el soporte sin el cual nada podría haber sucedido. Gracias a ellos que me apoyan aunque no entiendan muy bien a qué me dedico.

A mi familia por elección, mis amigos: Marie Joseba, Fran, Facu, Javi, Ari, Mechi, Ale, Gery, Marián, Maurete, Marce, Lau, Vick, Pao, Marie Schan y Mica.

Y finalmente a vos Lu, mi astrofísico favorito. Responsable de todas mis alegrías, quien me inspira confianza ante cada desafío, el perfecto compañero de las mejores aventuras.

Índice general

Resumen **3**

Abstract **5**

Agradecimientos **6**

Lista de Figuras **11**

Abreviaturas **19**

1. Fundamentos **1**
1.1. Dieléctricos . . . 2
1.2. Semiconductores . . . 4
1.3. Apilamientos *MIS* y *MIM* (y aplicaciones) . . . 6
1.4. Mecanismos de conducción eléctrica . . . 7
1.4.1. Conducción limitada por el electrodo . . . 7
1.4.2. Conducción limitada por el volumen . . . 9
1.5. Conmutación resistiva . . . 10
1.6. Ruptura dieléctrica . . . 11

2. Técnicas de caracterización eléctrica **15**
2.1. Mediciones de corriente . . . 16
2.1.1. *I-V* . . . 17
2.1.2. *I-t* o *CVS* . . . 17
2.2. Mediciones de capacidad . . . 18
2.2.1. *C-V* . . . 18
2.2.2. *C-f* . . . 21
2.3. Espectroscopía de impedancias . . . 22
2.4. Modelado eléctrico equivalente . . . 23

3. Daño por radiación de *p*, *O* y *gamma* en *MIS* de alta constante **24**
3.1. Estructuras *MIS* basadas en dieléctricos de alta constante crecidos por *ALD* . . . 25
3.2. Caracterización eléctrica . . . 25
3.3. Sobre los procesos de irradiación . . . 26
3.3.1. Irradiación con iones pesados . . . 28

3.3.1.1. Iones de oxígeno . . . 29
3.3.1.2. Protones . . . 32
3.3.2. Irradiación con fotones *gamma* . . . 33
3.4. Comparación del daño . . . 36
3.5. Conclusiones . . . 38

4. Estudio de estructuras MIS basadas en Al_2O_3, HfO_2 y nanolaminado de ambos, por daño eléctrico **41**
4.1. Estrés eléctrico. Consideraciones generales . . . 42
4.1.1. Sobre la equivalencia de las condiciones . . . 44
4.1.2. Elección de condiciones adecuadas . . . 45
4.2. Estadística de *Weibull* . . . 46
4.2.1. Estadística de ruptura de apilamientos NL . . . 49
4.2.2. Simulación de dinámicas de ruptura en un dieléctrico multicapa . . . 52
4.3. Análisis de la tasa de cambio de la corriente . . . 54
4.4. Conclusiones . . . 56

5. Incidencia de rayos *X* en dispositivos *NROM* **59**
5.1. Clasificación de memorias - estructura básica . . . 60
5.2. Características eléctricas de las *NROM* . . . 61
5.2.1. Protocolo de escritura . . . 62
5.2.2. Protocolo de borrado . . . 63
5.3. Aspectos experimentales . . . 65
5.3.1. Radiación X . . . 65
5.3.2. Conexión eléctrica . . . 66
5.4. Análisis de la incidencia de rayos X en *NROM* . . . 68
5.4.1. De dispositivos programados . . . 69
5.4.2. De dispositivos sin programar . . . 72
5.4.2.1. Sobre la descarga simultánea . . . 73
5.5. Conclusiones . . . 74

6. Conmutación resistiva colosal en estructuras *MIM* basadas en *MgO* **75**
6.1. Dieléctricos de alta constante y el fenómeno de conmutación resistiva . . . 76
6.2. Descripción de las muestras . . . 77
6.3. Caracterización eléctrica . . . 77
6.3.1. Sobre los mecanismos de conducción en cada estado . . . 82
6.3.2. Sobre los mecanismos de conmutación . . . 83
6.4. Alternativas de medición . . . 85
6.5. Alternativas de fabricación . . . 88
6.6. Mecanismo de conmutación - ruptura . . . 91
6.7. Conclusiones . . . 92

7. Conmutación resistiva en estructuras *MISIM* basadas en HfO_2 **94**
7.1. Introducción . . . 95
7.2. Proceso de fabricación . . . 96
7.3. Caracterización eléctrica: corriente en función del voltaje . . . 96
7.4. Modelado eléctrico de la estructura . . . 102
7.4.1. Modelo propuesto . . . 103

7.4.2. Mediciones en conexión serie . . . 104
7.5. Caracterización eléctrica: capacidad en función del voltaje . . . 106
7.5.1. Espectroscopía de impedancias . . . 108
7.6. Caracterización bajo radiación de partículas pesadas . . . 111
7.7. Conclusiones parciales . . . 113
7.8. Caracterización estructural . . . 114
7.8.1. *XRR* . . . 114
7.8.2. *SIMS* . . . 115
7.9. Descripción de las muestras - reinterpretación . . . 117
7.10. Muestras complementarias . . . 119
7.10.1. Electrodos superiores de distintas áreas y espesores (*C-V*) . . . 119
7.10.2. Electrodos de materiales alternativos (*I-V*) . . . 121
7.10.3. Estructuras *Pd/Co/HfO2/Si* . . . 123
7.11. Mecanismos de conducción y conmutación . . . 124
7.11.1. Conducción en los estados de alta resistencia . . . 125
7.11.2. Ruptura Zener - operación de escritura (*SET*) . . . 126
7.11.3. Conducción en el estado de baja resistencia - *hopping* . . . 128
7.12. Descripción general . . . 129
7.13. Propuesta de fabricación de muestras alternativas . . . 133
7.13.1. Caracterización estructural y eléctrica de las muestras alternativas . . . 133
7.14. Conclusiones . . . 141

8. Conclusiones generales **143**

A. Técnicas de deposición y crecimiento de películas **148**
A.1. Fotolitografía . . . 149
A.1.1. Diseño de máscaras . . . 150
A.2. Deposición de electrodos . . . 153
A.2.1. *Sputtering* . . . 153
A.3. Crecimiento de óxidos . . . 153
A.3.1. *Atomic Layer Deposition* . . . 153
A.3.1.1. Crecimiento de estructuras *MIS high-k* . . . 153
A.3.2. *Molecular Beam Epitaxy* . . . 154
A.3.3. Oxidación térmica . . . 155

B. Sobre los procesos de irradiación **156**
B.1. Irradiación de dispositivos *ReRAM* con altas dosis de O^{16} . . . 157
B.1.1. Planificación y búsqueda bibliográfica . . . 157
B.1.2. Aspectos experimentales . . . 159
B.1.3. Resultados . . . 160
B.1.4. Conclusiones de la experiencia . . . 161
B.1.5. Comentarios-precauciones . . . 161

C. Modelo percolativo **163**
C.1. Dieléctrico monocapa . . . 164
C.2. Dieléctrico multicapa . . . 167

D. Proyecto MeMOSat **169**

E. Publicaciones **171**

Índice de figuras

1.1. Dependencia típica de capacidad en función del voltaje para los dos tipos de estructura tratados en la Tesis, MIS y MIM. 7

2.1. Fotografías de la estación de pruebas comercial (*Süss PM5*) y detalle de las agujas microcontactoras, apoyadas sobre una muestra, sujetas a los manipuladores triaxiales. 16
2.2. Esquema del estímulo que se aplica al medirse capacidad. Quedan de manifiesto los parámetros fundamentales a considerar al efectuar dicha medición. 19
2.3. Modos de medición con el *LCR meter*. La medición en sí misma no se ve modificada por la elección del modo, pero el valor asociado a cada componente está condicionado por la conexión seleccionada. 19
2.4. Capacidad en función del espesor de un dieléctrico que no es el único material presente en la estructura capacitiva. 20
2.5. Diagramas Cole-Cole para los arreglos detallados en cada caso (extraído de [4]). . 22

3.1. Esquema de los apilamientos MIS con los distintos aislantes mencionados. . . . 25
3.2. Capacidad en función del voltaje ($C-V$) medida en estructuras con los tres tipos de dieléctrico (HfO_2, Al_2O_3 y NL) para los dos tipos de sustrato. 26
3.3. Simulación del recorrido de los iones de oxígeno O^{16} de 20 MeV al incidir en un apilamiento Al (200 nm) / Al_2O_3 (12 nm) / Si (500 μm) efectuada con el código $SRIM$. Las líneas rojas identifican el paso de las partículas pesadas que, según puede verse, atraviesan las capas metálica (Al) y dieléctrica (Al_2O_3) para implantarse en el semiconductor. 29
3.4. Densidad de corriente en función del voltaje. Mediciones efectuadas a intervalos regulares de dosis entregada en estructuras con Al_2O_3 (a) y NL (b) como dieléctricos (ambos sobre sustrato *tipo p*) irradiadas con iones de oxígeno. 29
3.5. $C-V$ normalizada de las estructuras irradiadas con iones de oxígeno. Los dieléctricos en cada caso son: (a) Al_2O_3 (b) NL, ambos sobre sustrato *tipo p*. 31
3.6. $C-V$ de las estructuras NL irradiadas con protones. (a) Curvas de IDA y $VUELTA$ para apreciar la variación en la histéresis. (b) Curvas de IDA para los casos: prístino (1) e irradiado (2) y (3). Luego de la segunda irradiación, curva etiquetada como (3), el sistema parece restituirse parcialmente. 33
3.7. $C-V$ de una estructura basada en HfO_2 irradiada con fotones γ (Co^{60}). . . . 34
3.8. Evolución del voltaje para el que se alcanza la condición V_C en función de la dosis de radiación γ entregada. 35
3.9. Evolución de la histéresis entre las curvas de IDA y $VUELTA$ (ΔV_H) en función de la dosis de radiación γ entregada. 35

3.10. Evolución de la histéresis entre las curvas de IDA y $VUELTA$ (ΔV_H) en función de la dosis representada por los iones incidentes. Se presentan datos experimentales correspondientes a dos tipos de dieléctrico (Al_2O_3 y NL) y a las dos especies mencionadas analizadas: protones e iones oxígeno. 37
3.11. $C-V$ antes, durante y después de mediciones de estrés eléctrico. La comparación entre ellas demuestra que las mediciones en sí mismas producen cambios en la composición del aislante. 37
3.12. Simulación efectuada con el código $SRIM$ de iones de oxígeno 20 MeV incidiendo sobre una película metálica de Al. 39

4.1. Corriente en función del tiempo (mediciones de estrés eléctrico) para los aislantes (a) Al_2O_3 ($CVS@-7{,}5V$) (b) HfO_2 ($CVS@-3{,}5V$) (c) NL ($CVS@-7V$). En cada caso se especifica la condición de polarización empleada, el espesor del dieléctrico y el área de los dispositivos estresados. 43
4.2. Representación esquemática de la estructura pensada a partir de un modelo percolativo. 47
4.3. Simplificación del NL fabricado (5 subcapas: 3 de Al_2O_3 de 2 nm cada una y 2 de HfO_2 de 2 nm cada una) mediante un apilamiento compuesto por sólo dos subcapas: 6 nm de Al_2O_3 y 4 nm de HfO_2. 51
4.4. (a) W vs. $log_{10}t$ (b) W vs. $ln(\frac{t}{T_{BD}})$ para estructuras basadas en el dieléctrico NL. W se define en función de los datos experimentales en la ec. 4.7 (correspondientes a unos 50 dispositivos). La expresión W empleada para los ajustes considera la simplificación expuesta en la Fig. 4.3. 51
4.5. Modelo percolativo empleando 5 subcapas. Cada curva corresponde a distintas tasas de degradación ($A_1 : A_2 : A_3 : A_4 : A_5$), véase el Apéndice C para una descripción de los parámetros. Todas ellas fueron generadas considerando $\alpha = 0{,}38$ [37]. 53
4.6. Sucesión de curvas $|I|-V$ registradas después de cada evento identificado en la medición CVS asociada para una estructura basada en (a) Al_2O_3 y (b) NL. . . 55
4.7. Gráfico de barras para los sucesivos incrementos de corriente registrados a un V fijo de la lectura $I-V$. Puede verse que durante el régimen SBD, los saltos atribuidos a la alúmina y al NL se distinguen mas no en el régimen HBD. . . . 56

5.1. (a) Esquema de una memoria $NROM$ en donde se destaca el apilamiento vertical MIS. (b) Representación de los electrodos accesibles externamente en la estructura. 60
5.2. (a) Estructura $NROM$ en la condición en que el semiconductor se halla en acumulación. (b) Estructura $NROM$ en la condición en que el semiconductor se halla en inversión. 61
5.3. Detalle del apilamiento $NROM$ empleado en este Capítulo. El laminado $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2$ constituye el aislante de la estructura MIS. El nitruro es el material que actúa como pozo de potencial entre las barreras de SiO_2, por la diferencia entre las bandas de conducción de la estructura. 61
5.4. Corriente que circula en el canal (I_{SD}) en función del voltaje aplicado en la puerta (V_G) para distintos dispositivos. La superposición de curvas refleja la dispersión entre dispositivos. 62
5.5. (a) Voltajes estipulados para la operación de escritura de un dato. (b) Esquema representando la carga acumulada en el nitruro. 63

5.6. (a) Esquema del proceso de lectura en una condición particular del canal. (b) Lectura del dato guardado (*bit*). (c) Esquema del proceso de lectura en la condición del canal complementaria a la de la Fig. 5.6 (a). (d) Lectura del sitio complementario al que fue escrito. 64
5.7. Corriente en el canal (I_{SD}) medida en función del voltaje de puerta (V_G) para distintos dispositivos de un mismo DIP en estado programado. Si se compara con la Fig. 5.6 (b) puede verse que, a medida que se produce la pérdida de la carga, la corriente medida bajo una misma tensión deberá ir en aumento. Las curvas ejemplifican la dispersión posible. El voltaje destacado corresponde al punto de trabajo que se tomará como referencia para observar la evolución de la carga atrapada. 66
5.8. (a) Esquema de la conexión empleada para el registro de la señal en varios dispositivos durante el mismo tiro de radiación. Nótese que los D_i están cortocircuitados entre sí y que los contactos **G** y **B** son únicos para todos los canales. (b) Esquema de la visualización del DIP con sus distintos contactos disponibles. 67
5.9. Fotografía del adaptador empleado para extraer conectores coaxiales a partir de los pines del DIP. 67
5.10. Corriente en el canal (I_{DS}) en función del voltaje de puerta (V_G) para los casos programado (pre irradiación) y post irradiación. Dado que la interpretación de lo que sucede en el nitruro se efectúa de manera indirecta, a través de la lectura en el canal, no es posible discernir entre la pérdida de los electrones almacenados y el atrapamiento de carga positiva (que compense el efecto de los electrones). . . 69
5.11. Corriente en el canal (I_{SD}) en función del tiempo de exposición a la radiación para la condición $V_G = 1{,}5V$ con $V_B = V_D = 0V$. El *inset* corresponde a la región resaltada en gris. 70
5.12. Corriente en el canal (I_{SD}) en función del tiempo de exposición a la radiación (dispositivos programados). Los trazos de color verde corresponden a la irradiación con Cr, los azules a Ag y los rojos al W. 71
5.13. Tasa de degradación (definida como κ en la ec. 5.1) para 5 dispositivos de un mismo DIP, medidos en simultáneo con las mismas condiciones de polarización. Los valores κ fueron obtenidos individualmente empleando la rutina mencionada. Cada grupo de dispositivos sometidos a fotones de la misma energía se identifican con un mismo color. 72
5.14. Corriente en el canal en función del tiempo de exposición a la radiación (dispositivos prístinos). Los trazos de color verde corresponden a la irradiación con Cr, los azules a Ag y los rojos al W. 73
5.15. (a) Corriente en función del tiempo medida para múltiples dispositivos en simultáneo. (b) Detalle de la medición mostrada en (a). 74

6.1. Esquema del corte transversal del apilamiento y el modo de contactar el metal que actúa como electrodo inferior. Las flechas indican la forma en que se efectúa el contacto eléctrico con los electrodos. 77
6.2. Litografía de los electrodos superiores para todas las muestras detalladas en la Tabla 6.1. 78

6.3. Corriente en función del voltaje para dispositivos prístinos. En cada subfigura se presentan dispositivos correspondientes a las características de deposición referidas en la Tabla 6.1. (a) Se analiza la incidencia de los cambios de presión de O_2. También se aprecia que a condiciones idénticas, las curvas de distintos dispositivos se superponen. (b) Se comparan dispositivos con áreas y materiales de electrodo distintos. (c) Se representa el cambio debido al área del dispositivo. (d) Se comparan dispositivos fabricados con distintas condiciones de recocido. En todos los casos la señal se aplica en el electrodo superior mientras que el inferior permanece conectado a tierra. 79
6.4. Operaciones de escritura (SET) y borrado ($RESET$) sucesivas, efectuadas en la muestra MgO-2 iii de la Tabla 6.1. En todos los casos el estímulo aplicado fue rampas de tensión, de manera que punto a punto se grafican los valores medidos de voltaje y corriente. El histograma incorporado refleja la dispersión entre las tensiones para las que se aprecian las distintas operaciones (SET y $RESET$). Comparativamente, la operación de escritura se presenta como un proceso más errático que la de borrado. 80
6.5. Esquema de la dispersión esperada para los voltajes de SET (escritura) y $RESET$ (borrado). La diferencia entre el mínimo valor de SET y el máximo de $RESET$ es lo que se denomina ventana y permite distinguir los estímulos necesarios para observar cada una de las operaciones. 81
6.6. (a) Curvas $I - V$ sucesivas medidas en un mismo dispositivo. (b) Lecturas a $500mV$ del estado remanente luego de cada $I - V$ mostrada en (a). La dispersión en los niveles de corriente manifiesta la presencia de estados intermedios entre los que se mostraban en la Fig. 6.4. 82
6.7. Operaciones de (a) SET ($HRS \rightarrow LRS$) y (b) $RESET$ ($LRS \rightarrow HRS$) para dispositivos de diferentes muestras. Las designaciones corresponden a la Tabla 6.1. La representación doble logarítmica permite identificar mecanismos de conducción posibles. 82
6.8. Operaciones de escritura y borrado con las distintas combinaciones de polaridad posible: (a) SET positivo - $RESET$ positivo, (b) SET negativo - $RESET$ negativo, (c) SET positivo - $RESET$ negativo y (d) SET negativo - $RESET$ positivo. Esto ilustra el carácter apolar de la conmutación analizada. Los ejes de corriente y voltaje están expresados en módulo. 84
6.9. (a) Esquema de la conexión empleada en la configuración $1T\ 1R$. (b) Curva de calibración del transistor empleado (2N 7000). La corriente máxima en el canal se controla mediante el voltaje aplicado en la puerta. (c) Módulo de la corriente en función del voltaje, $I - V$ (aplicando V como estímulo), para las operaciones efectivas de SET y $RESET$ de un dispositivo MgO-3 iii de la Tabla 6.1. 87
6.10. Curvas de SET efectuadas empleando (a) voltaje y (b) corriente como estímulo, respectivamente, aunque ambas se grafican como $I-V$ con fines comparativos. El reemplazo del estímulo V por el de I para la operación de SET refleja el impacto que la **alternancia de protocolos** produce en la repetibilidad de las condiciones. 88
6.11. Curvas de corriente en función del voltaje. Se presentan operaciones de SET efectuadas con polaridades positiva (a) y negativa (b). La comparación radica en la polaridad empleada para la operación de $RESET$ inmediata anterior. El estímulo empleado, en todos los casos, fue de corriente. El tipo de representación se mantuvo para facilitar la lectura y comparación de los gráficos. 89

6.12. $|I| - V$ para un dispositivo de la muestra $AMOP1$. Las operaciones de SET se efectuaron estimulando en corriente, mientras que en las de $RESET$ se estimuló en voltaje. 91

7.1. Esquema de la sucesión de pasos seguidos para la obtención del apilamiento final. 97
7.2. (a) Módulo de la corriente (logarítmica) en función del voltaje, medida con protocolo de rampa de pulsos. (b) Corriente en función del voltaje (escala lineal). Puede apreciarse el comportamiento designado como *non crossing*. 97
7.3. Esquema de curvas $I - V$ (a) *non crossing* y (b) *crossing*. Esta clasificación corresponde a la observación de la curva $I - V$ con los signos correspondientes a cada polaridad (compárese con la Fig. 7.2 (b)). 98
7.4. (a) Repetición de la medición $I - V$ en un mismo dispositivo (20 ciclos). (b) Curva $I - V$ registrada en dispositivos prístinos (20 dispositivos). 99
7.5. Excursiones sucesivas para una misma polaridad (protocolo de rampa pulsada). Se aprecia que el hecho de alcanzar los $0V$ no supone la pérdida del estado alcanzado. Los colores empleados en la representación de las curvas se condicen con el protocolo indicado con el mismo color en el detalle superior. 100
7.6. Resistencia remanente en función del estímulo inmediato anterior [53]. La resistencia remanente se calcula a partir de la medición de lectura (en azul en **(b)** y en verde en **(d)**) pero se grafica en función del estímulo inmediato anterior de la rampa dinámica (representados en gris). La polaridad del voltaje de lectura (positivo en **(a)** y negativo en **(c)**) permite identificar alternativamente cada una de las dos junturas. 101
7.7. Resistencia remanente calculada para cada voltaje de lectura (esquemáticamente identificados en verde) aplicado entre las operaciones de escritura (en azul) y borrado (en naranja). En esta medición se emplean voltajes de lectura positivos con lo cual las resistencias corresponden a $PHRS$ (en negro) y a $PLRS$ (en rojo). De manera análoga para detectar $NHRS$ y $NLRS$ hubiese sido preciso emplear voltajes de lectura y SET negativos, mientras que el $RESET$ hubiese requerido la aplicación de la polaridad contraria. 102
7.8. Modelo eléctrico propuesto para cada estadío. Cada diodo es alternativamente reemplazado por una resistencia en lo que se denomina evento de SET. La operación de $RESET$, aunque inapreciable de la observación de la curva $I-V$, pudo ser comprobada en las mediciones de resistencia remanente presentadas en la Fig. 7.6. 103
7.9. Esquemas de las modalidades de conexión: **transversal** y **serie** con sus representaciones eléctricas propuestas. 105
7.10. (a) Comparación de las curvas $I - V$ medidas en un único dispositivo (conexión transversal) y entre electrodos superiores (conexión serie). (b) $R@+15\ V$ y $R@-15\ V$ en función del número de electrodo vecino ($n = 1$ significa que la señal se aplica entre un electrodo y el primer vecino: $d = 200\ \mu m$). 105
7.11. Capacidad en función del voltaje de polarización (*bias*) adquiridas con una señal AC de las frecuencias especificadas y una amplitud AC de $100\ mV$. 107
7.12. Módulo ($|Z|$) y fase (ψ) de la impedancia en función de la frecuencia para distintos *bias* de polaridades (a) positivas y (b) negativas. Todas las mediciones fueron efectuadas con una amplitud de $500\ mV$. 109
7.13. (a) $|Z|$ y (b) ψ en función de la frecuencia, aplicando $+4V$ de *bias* con $5mV$ de amplitud AC) (c) Cambio de HRS a LRS con el aumento de la amplitud de AC. 110

7.14. Cole-Cole para (a) HRS y (b) LRS. La figura se construye a partir de una medición de $|Z|$ y ψ en función de la frecuencia con una condición de polarización y amplitud AC determinadas (en este caso: $+4V$ y $5mV$, respectivamente). . . . 111
7.15. (a) Corriente en función del voltaje pre y post irradiación O^{16} de 20 MeV, dosis de $3 \cdot 10^{12} \frac{iones}{cm^2}$. Los parámetros: corriente a la que se desencadena el SET ($I@SET$) y voltaje al que se aprecia la conmutación ($V@SET$) fueron analizados estadísticamente para todos los dispositivos irradiados (histogramas (b) y (c), respectivamente). Los *bines* de cada distribución fueron desfasados la mitad del ancho de cada uno para poder visualizar la ocurrencia de cada valor. 112
7.16. Lecturas sucesivas de la resistencia en cada estado ($PHRS$ y $PLRS$) antes (a) y después (b) de la irradiación. 113
7.17. (a) Reflectividad de rayos X (XRR). La falta de periodicidad se debe a la multiplicidad de capas de materiales diferentes. (b) De la topografía efectuada con el microscopio de fuerza atómica se extrajo la medición de rugosidad necesaria para el ajuste de la señal en (a). Los parámetros empleados se presentan en la Tabla 7.1. La autora agradece a Alex Hardtdegen y Hehe Zhang del *Forschungszentrum Jülich* por las mediciones XRR y AFM, respectivamente. 114
7.18. Materiales desprendidos de la muestra en función del tiempo de erosión (perfil $SIMS$). La comparación entre las señales refleja la cantidad relativa de elementos en las sucesivas capas pero no permite extraer la estequiometría, a menos que se cuente con una muestra patrón. La autora agradece a Aleksei Savenko del *Forschungszentrum Jülich* por la medición $SIMS$. 116
7.19. Apilamiento resultante del proceso de fabricación descripto en la Sección 7.2 en vistas de la caracterización estructural expuesta (Figs. 7.17 y 7.18). 117
7.20. (a) Capacidad en función del área del dispositivo. Las barras de error horizontales provienen de la comparación del área nominal con el área efectiva de los electrodos (análisis efectuado en base a fotografías tomadas con un microscopio óptico). (b) Capacidad en función del espesor del dispositivo. Las mediciones se efectuaron a 500 kHz, con una amplitud AC de 50 mV y un *bias* de 0 V. Las barras de error en la medición de capacidad provienen de las fluctuaciones identificadas en la lectura a lo largo del tiempo. Los parámetros $\frac{A}{C}$ y $\frac{A}{C_i}$ corresponden a la pendiente y ordenada, respectivamente, del ajuste lineal. 119
7.21. $|I| - V$ de apilamientos con Pd como BE y los distintos metales depositados como TE: Cr, Au, Pd, Ti y Co, extraído de [53]. 122
7.22. $|I| - V$ de apilamientos con Ti como BE y los distintos metales depositados como TE: Cr, Au, Pd, Ti y Co, extraído de [53]. 122
7.23. Módulo de la corriente en función del voltaje para dos dispositivos con estructura $Pd/Co/HfO_2/Si$. Las excursiones sucesivas demuestran ausencia de la propiedad denominada autolimitación de corriente. 123
7.24. (a) Capacidad en función de la frecuencia medido en la estructura $Pd/Co/HfO_2/Si$. (b) $\frac{G}{\omega}$ en función del logaritmo de la frecuencia. 124
7.25. Dependencias típicas para analizar la pertinencia de los mecanismos: (a) Frenkel-Poole: $\frac{I}{V}$ en función de $\sqrt{V}$ y (b) Schottky: $ln(I)$ en función de $\sqrt{V}$. Al graficar de este modo se espera una dependencia lineal entre las abscisas y las ordenadas para cada caso. 125
7.26. Módulo de la corriente en función del voltaje para distintas temperaturas de medición, extraído de [53]. 127

7.27. Resistencia medida a $+15V$ en función de la temperatura de medición (extraído de [53]). El ajuste satisfactorio logrado con una función exponencial sugiere un comportamiento semiconductor. 128
7.28. (a) Corriente en función de la inversa de la temperatura. El ajuste exponencial demuestra un buen acuerdo con los datos experimentales. (b) Logaritmo de la corriente en función de la inversa de la temperatura (a la manera de un gráfico de Arrhenius). El ajuste lineal, equivalente al ajuste exponencial en (a), demuestra la correlación entre el parámetro $I@+15\ V$ con respecto a T. 129
7.29. Diagrama de bandas para el dieléctrico laminado con que se cuenta (véase la Fig. 7.19). Las energías de ionización y de banda prohibida corresponden a los materiales estequiométricos, se usan aquí como valores de referencia. 130
7.30. Diagrama de bandas atribuido al apilamiento bajo una condición de polarización negativa aplicada en el TE antes de producirse el evento de SET. Las líneas punteadas reflejarían el nivel habilitado, dentro de cada barrera representada por los óxidos SiO_{2-x} y HfO_{2-x}, por la presencia de impurezas en las respectivas capas. 131
7.31. Antecedente de conmutación bipolar con características eléctricas similares a las de la Fig. 7.2 extraído de [68]. La coincidencia con la estructura del trabajo referido radicaría en la presencia de una interfaz entre HfO_{2-x} y Ti presumiblemente oxidado a causa del proceso ALD posterior. 132
7.32. Resumen gráfico de las características que distinguen a las muestras complementarias **FZJ**. 134
7.33. $|I|-V$ de las muestras (a) **FZJ 7A**, (b) **FZJ 9A** y (c) **FZJ 10A**, todas ellas contactando el BE mediante un *scratch*. 135
7.34. (a) Capacidad en función del voltaje de polarización (*bias*) medida a distintas frecuencias en la muestra **FZJ 13A** en un dispositivo de $5{\cdot}10^{-8}m^2$ de área. (b) $\frac{G}{\omega}$ en función del logaritmo de la frecuencia. La ausencia de un pico en dicha representación descarta la predominancia de un tiempo característico de atrapamiento de carga. 136
7.35. Infografía de las muestras de Zazpe (estructura atribuida post caracterización estructural) y las fabricadas en el *Forschungszentrum Jülich*. 138
7.36. Módulo de la corriente en función del voltaje medido en un dispositivo de la muestra **FZJ 10A**. 138
7.37. Módulo de la corriente en función del voltaje. Las excursiones sucesivas para cada polaridad demuestran la persistencia de los estados $PLRS$ y $NLRS$. 139
7.38. La comparación entre los capacitores determinados por el proceso de fabricación de la estructura manifiesta la necesidad de efectuar el *patterning* hasta aislar los dispositivos mutuamente. De otro modo, la persistencia de la capa de Ti metálica hubiera impedido el estudio de los cambios en la capa de HfO_2. 139

A.1. Esquema de la exposición de una superficie a una fuente de luz mediante el empleo de una máscara (extraído de [5]). 150
A.2. Máscara diseñada para la deposición de electrodos superiores de las muestras basadas en HfO_2 descriptas en la Sección 7.10. 151
A.3. Esquema de la superficies luego de las sucesivas fotolitografías. En el primer paso se determinan los electrodos inferiores. A continuación se delimita el área en que se deposita el dieléctrico y finalmente se definen los electrodos superiores. 152
A.4. Pasos sucesivos para la determinación de electrodos post-deposición de las capas de los distintos materiales (gentileza de Mariano Barella). 152

A.5. Cámara de deposición por *Molecular Beam Epitaxy*. En el esquema se incluye el sistema de control de calidad de películas (*RHEED*). Gentileza de Mariela Menghini. 154

B.1. Fotografía del portamuestras. A la izquierda se aprecian los 4 círculos determinados con fósforo (se pone de manifiesto que fueron delimitados pintando el exterior de los mismos). A continuación se ubican las muestras, una por pliegue del anillo. En el tercer lugar lo que se aprecia es la pequeña pieza de aluminio que soporta la muestra de *GaAs* que fue irradiada lateralmente. En el panel derecho (último pliegue del anillo) se ubicaron las muestras testigo que sufrieron el mismo estrés mecánico que las que fueron sometidas a la radiación. Como se desprende de la observación cuidadosa del entorno de las muestras, los alrededores de cada posición fueron pintados con fósforo también para apreciar posibles derivas o deformaciones del haz durante el propio proceso de radiación. 159

C.1. La probabilidad de falla de un camino percolativo es menor que la de una columna de celdas apiladas, pues se considera que la conducción es posible aún cuando los elementos se contacten sólo por un extremo. Los recuadros con cruces ejemplifican las celdas defectuosas que constituyen el camino percolativo. 164

C.2. Representación de las etiquetas asignadas a cada subcapa aún cuando algunas de ellas corresponden a materiales coincidentes. Bajo la suposición de contar con 5 subcapas, cuyas características podían distinguirse mutuamente, se simularon las curvas presentadas en la Fig. 4.5. 167

D.1. Fotografías de la plaqueta en su fase de diseño, del *set up* empleado para la caracterización de las memorias una vez montadas en la misma y de la plaqueta terminada (en donde se destacan las ubicaciones de las estructuras *ReRAM*). Los distintos pasos fueron llevados a cabo en su totalidad por los integrantes del Proyecto MeMOSat (fotografías gentileza de Fernando Gómez Marlasca). 170

Abreviaturas

MIS	**M**etal **I**nsulator **S**emiconductor
MIM	**M**etal **I**nsulator **M**etal
VLSI	**V**ery **L**arge **S**cale **I**ntegrated
CMOS	**C**omplementary **M**etal **O**xide **S**emiconductor
BD	**B**reak**d**own
EOT	**E**quivalent **O**xide **T**hickness
I-V	Current **V**oltage
C-V	**C**apacitance **V**oltage
ALD	**A**tomic **L**ayer **D**eposition
NL	**N**ano**L**aminated
NVM	**N**on **V**olatile **M**emory
RAM	**R**andom **A**ccess **M**emory
DRAM	**D**ynamic **R**andom **A**ccess **M**emory
ReRAM	**Re**sistive **R**andom **A**ccess **M**emory
MRAM	**M**agnetive **R**andom **A**ccess **M**emory
STT	**S**pin **T**orque **T**ransfer
HRS	**H**igh **R**esistive **S**tate
LRS	**L**ow **R**esistive **S**tate
SIMS	**S**econdary **I**on **M**ass **S**pectroscopy

A mi profesora de física del secundario

Motivación

La necesidad de procesamiento y almacenamiento de la información, impulsadas por el auge de las tecnologías actuales de uso masivo, vuelve fundamental el eficiente desempeño de las memorias empleadas en lo que respecta a costo y consumo de potencia. Por ejemplo, más de 100 hs de video y 250 Kb de fotos se suben por minuto a YouTube y Facebook, respectivamente [1]. De modo que los superservidores que éstos emplean deberán en un futuro cercano manejar exabytes de información que, de ser almacenada mediante la tecnología actual ($DRAM$), requerirían 52 MW en lugar de los $20MW$ pensados para la totalidad del sistema. La necesidad de reemplazar las memorias volátiles por otras que permitan almacenar información sin consumir energía es lo que conduce la puja por desarrollar alternativas. Sin embargo, luego de tantos años de preponderancia de una tecnología que hoy está muy optimizada, la industria no está dispuesta a sacrificar algunos de sus mayores logros obtenidos con el paso del tiempo (estabilidad, reproducibilidad de las muestras, repetibilidad de los comportamientos, etc). Así es que, a pesar de las muchas alternativas desarrolladas para la obtención de memorias no volátiles ($MRAM$, $ReRAM$, $STT-RAM$, etc.), ninguna de ellas parece satisfacer todos los requisitos que la industria pretende lograr. Aunque muchas de estas innovaciones fueron incorporadas total o parcialmente en los integrados para algunas funciones específicas, el camino por recorrer, para destronar a la tecnología precedente ($FLASH$), parece inagotable. Más aún si se considera que se ha hecho mucho en términos de diseño para paliar las desventajas que inicialmente parecían indicar el fin de la era $CMOS$. Lo cierto es que existe interés académico por la comprensión de la mecánica de ruptura y degradación de dieléctricos presentes en estructuras capacitivas (como lo son las tecnologías aspirantes al reemplazo) y que esto excede el interés puramente tecnológico de desarrollar un producto. Y aún así se ha demostrado que ciertos comportamientos, inicialmente explorados con una intencionalidad específica, devinieron en dispositivos con características igualmente interesantes y capacidades originalmente impensadas.

En ese contexto, teniendo siempre en mente el estado del arte de la industria microeléctrónica y las necesidades que el mercado pueda querer satisfacer, la Tesis (de corte netamente académico) pretende clarificar algunos aspectos inexplorados referentes a la ruptura, reversible e irreversible, de dieléctricos presentes en estructuras capacitivas. Algunos de los dispositivos, acerca de los cuales se discute, son comerciales mientras que otros diseños corresponden fundamentalmente a intereses académicos que podrán o no devenir en aplicaciones de carácter tecnológico.

Capítulo 1

Fundamentos

La comprensión de la interacción del campo electromagnético con la materia es una herramienta fundamental tanto para el diseño como para la operación de los nuevos dispositivos electrónicos. Por ello, el presente Capítulo expone primeramente algunas definiciones básicas, vinculadas con las características de los materiales, para luego adentrarse en ciertos aspectos de la física del estado sólido (referidos a los dieléctricos que constituyen los materiales de los que se componen los dispositivos tratados a lo largo de la Tesis).

Al final del Capítulo se enuncian brevemente los tópicos tratados en cada apartado de la presente Tesis, destacando el hilo conductor entre ellos y la lógica del orden en el que serán presentados.

1.1. Dieléctricos

La implementación de películas delgadas ha sido una materia de vital importancia tanto en la industria de semiconductores como en el ámbito científico. Por su parte, los materiales dieléctricos históricamente han tenido, y siguen teniendo, una fuerte influencia en la evolución de las actuales ingenierías eléctrica y electrónica y de la tecnología de la información. Típicamente, los materiales empleados consisten en óxidos cristalinos y amorfos así como componentes orgánicos y poliméricos. Dichos materiales suelen ser incorporados a los dispositivos electrónicos como películas delgadas. El campo de aplicación de dichos materiales es extremadamente amplio. Ciertos materiales dieléctricos de baja permitividad están siendo desarrollados como aislantes en circuitos $CMOS$ [2] con la finalidad de optimizar la señal transferida en los circuitos integrados. Por su parte, los dieléctricos de alta constante (*high* K) están siendo investigados para incorporarlos a los capacitores necesarios en los futuros dispositivos $DRAM$.

Los dieléctricos son materiales en los que el campo electrostático puede permanecer por un largo período y que, a su vez, por la ausencia de portadores libres, ofrecen alta resistencia al paso de la corriente eléctrica. Por lo general en los circuitos electrónicos se prefieren las películas amorfas, que evidencian una resistencia eléctrica mayor que las cristalinas. Cuando se comparan las propiedades de distintos dieléctricos, es conveniente emplear la capacitancia (esto es la capacidad por unidad de área) que está vinculada con la **constante dieléctrica** ($\boldsymbol{K}$) y el espesor del material. Otras propiedades importantes en la descripción de dieléctricos son el voltaje de ruptura y la polarizabilidad.

En un dieléctrico, las cargas responden al campo aplicado mediante un cambio de polarización. La polarización es la separación de las cargas positivas y negativas de su posición de equilibrio. De hecho, la **constante dieléctrica**, ϵ_r o $\boldsymbol{K}$, es la propiedad característica de un material que mide su habilidad para ser polarizado. En particular, siguiendo el desarrollo a partir de la ecuación de Poisson ($\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{D}} = \rho_{libre}$) y planteando la neutralidad de carga del sistema se llega a $\vec{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \cdot \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}}$, donde $\epsilon_0 \cdot \vec{\mathbf{E}}$ es la contribución del vacío por el simple hecho de estar aplicado un campo externo, mientras que $\vec{\mathbf{P}}$ es la componente debida al material en sí mismo. Esta relación es independiente de la causa de la polarización, ya sea espontánea (en los materiales piroeléctricos), por deformación mecánica (como en los piezoeléctricos) o inducida por un campo eléctrico, resultado de una señal externa aplicada (polarización dieléctrica). En el caso de la polarización dieléctrica, $\vec{\mathbf{P}}$ se vincula con el campo eléctrico mediante la relación $\vec{\mathbf{P}} = \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{\mathbf{E}}$. De modo que el desplazamiento dieléctrico se reduce a $\vec{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{\mathbf{E}}$, siendo $1 + \chi_e = \epsilon_r$, donde χ_e es la susceptibilidad eléctrica y ϵ_r es la permitividad relativa o **constante dieléctrica**.

Los materiales dieléctricos (en condiciones ideales) son prácticamente aislantes, es decir que su conductividad es muy baja. Aunque no todos los dieléctricos son aislantes, todos los aislantes son típicamente dieléctricos (*high K* vs *low K*).

La **constante dieléctrica** de un material, ϵ_r o $\boldsymbol{K}$, posee tres contribuciones: la electrónica, la iónica y la de orientación. La contribución electrónica proviene de la respuesta de los electrones bajo un campo aplicado y se vincula con la cantidad de enlaces por unidad de volumen. La contribución iónica representa la respuesta de los átomos al campo eléctrico y es dependiente del tipo de átomo presente en el material. La tercera se refiere a la orientación de las moléculas bajo un campo aplicado y se vincula con la estructura del material [3].

La industria microelectrónica impone tanto la necesidad de desarrollar dieléctricos denominados de alta constante (*high K*) tanto como de baja constante (*low K*). Los primeros son requeridos para el reemplazo del SiO_2 en los casos en que se quiera lograr una estructura de mayor capacidad pero con el mismo espesor físico. Algunos dieléctricos inorgánicos que están actualmente en uso o en desarrollo para las aplicaciones *high K* se detallan en la Tabla 1.1[1].

Material	Símbolo	Constante dieléctrica K
Dióxido de silicio	SiO_2	$\sim$ 3,9
Monóxido de silicio	SiO	$\sim$ 5,0
Nitrato de silicio	SiO_3N_4	$\sim$ 6
Bromuro de rubidio	$RbBr$	$\sim$ 4,7
Fluoruro de litio	LiF	$\sim$ 9,2
Titanato de bario	$BaTiO_3$	de 130 hasta 1000
Titanato de plomo	$PbTiO_3$	entre 200 y 400
Dióxido de hafnio	HfO_2	$\sim$ 20
Pentaóxido de ditantalio	Ta_2O_5	$\sim$ 27
Trióxido de tungsteno	WO_3	$\sim$ 42
Dióxido de zirconio	ZrO_2	$\sim$ 25

Tabla 1.1: Constantes dieléctricas para algunos materiales destacados [3]. Debe tenerse en cuenta que la constante depende del proceso de deposición del dieléctrico.

En cambio, para apilamientos entre capas activas se requieren dieléctricos *low K*. Las alternativas para disminuir la constante se vinculan con la introducción de elementos que reduzcan la polarizabilidad por unidad de volumen. Los materiales *low K* pueden clasificarse en: orgánicos, inorgánicos e híbridos. Aquí no se hace un desarrollo amplio acerca de este tipo de dieléctricos ya que en la Tesis se abordan prioritariamente los llamados *high K*. Sin embargo el lector interesado encontrará información detallada vinculada con aquellos en [2].

Aunque es habitual encontrarla referida como un escalar (como en el caso de la Tabla 1.1), la **constante dieléctrica** puede pensarse en términos complejos. Esto no se pone de manifiesto a menos que un cierto dieléctrico se esté estimulando con una señal dependiente del tiempo (por

[1] Se incluye el SiO_2 con fines comparativos.

ejemplo una señal AC). Es el caso de una medición de capacidad o impedancia (véase Capítulo 2.2). Una medición tal implica un desfasaje entre la señal aplicada y la respuesta de las cargas, razón por la cual es preciso incorporar términos complejos

$$\epsilon_r = \epsilon_r^{re} + \epsilon_r^{im}. \tag{1.1}$$

La parte real, ϵ_r^{re}, caracteriza el desplazamiento de las cargas mientras que la parte imaginaria, ϵ_r^{im}, cuantifica las pérdidas dieléctricas. Otros parámetros habitualmente empleados son: la **tangente de pérdidas**, $tan\delta = \frac{\epsilon_r^{im}}{\epsilon_r^{re}}$ y su inversa, el llamado **factor de calidad**, $Q = \frac{\epsilon_r^{re}}{\epsilon_r^{im}}$ [4].

1.2. Semiconductores

De acuerdo con la mecánica cuántica, un sistema o partícula que se encuentra confinado espacialmente sólo puede tener ciertos valores particulares de energía. Estos valores discretos son llamados niveles de energía. En el caso del Si, por ejemplo, en ausencia de energía térmica (es decir a $T = 0\ K$) los electrones se distribuyen en distintos niveles, de modo que el último queda poblado a la mitad (4 poblados de los 8 disponibles). La última órbita, que se asocia con el nivel de mayor energía, se denomina de valencia. La ocupación del nivel de valencia determina el modo en que un elemento se relaciona e interactúa con otros. En el caso particular del Si, y de los semiconductores más populares, está ocupada por la mitad de los electrones que la órbita puede albergar. Es de destacar que los semiconductores pueden ser tanto elementos simples (como el Si y el Ge) como compuestos ($GaAs$).

Si se considera un conjunto suficientemente grande de N átomos semiconductores es posible pensar que en lugar de niveles discretos deben considerarse dos bandas continuas de energía. La banda inferior (o de menor energía) se denomina banda de valencia y la superior, se denomina banda de conducción. Entre ellas existe una región intermedia en la que no hay estados disponibles, es la denominada banda prohibida (*band gap*). El nivel inferior de la banda prohibida se denomina E_v y el nivel superior se denomina E_c. La diferencia entre ambos se denomina E_G y es la energía requerida por un electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Esta diferencia de energía es por lo tanto un indicador de la conducción del material. En los materiales aislantes E_G es grande, por ejemplo $E_G(SiO_2) = 8\ eV$. En los conductores, en cambio, E_G es muy pequeño o incluso negativo (en cuyo caso las bandas de conducción y valencia quedan solapadas). En los materiales semiconductores, los valores de E_G son, por ejemplo, $E_G(Si) = 1,12\ eV$ y $E_G(Ge) = 0,66\ eV$. Si se permite que la temperatura aumente, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir energía suficiente como para pasar a la de conducción. Esto produce dos efectos. Por un lado, aparece un electrón en la banda de conducción, es decir, un electrón con la facultad de trasladarse y que se denomina portador

negativo. Por otro, queda un electrón desapareado en la banda de valencia que se asocia con una carga positiva denominada hueco. Estos dos tipos de portadores son los responsables de la conducción de corriente[2].

Desde el punto de vista de la conducción eléctrica, los semiconductores son los materiales cuyas propiedades pueden situarse entre los aislantes y los conductores. Típicamente, aquellos del grupo IV que, como se dijo, cuentan con su último nivel ocupado a la mitad. Sin embargo, sus características exceden esta mera clasificación. El modo en que distintos factores (tales como la temperatura y la iluminación, por ejemplo) permiten modificar sus propiedades los constituye el núcleo de una vastísima producción de dispositivos [5]. Si se los considera libres de impurezas y a $0\,K$, la banda de valencia estará completamente llena mientras que la de conducción estará vacía. Sin embargo, debido a la agitación térmica o a la presencia de impurezas (o a ambos factores en simultáneo), es posible forzar a algunos electrones a pasar a la banda de conducción dejando en su posición un hueco. La presencia de estas impurezas o dopantes se refiere como semiconductor dopado y suele lograrse mediante el reemplazo de algunos de los elementos del grupo IV por otros de los grupos V o III. De este modo, se introducen impurezas donoras o aceptoras dependiendo de si aportan un electrón desapareado o un hueco a la estructura (básicamente la ausencia del electrón). Los semiconductores con impurezas donoras se denominan *tipo n*, mientras que aquellos con impurezas aceptoras se denominan *tipo p*. Con portadores mayoritarios se refiere a las especies que pueden ser identificadas principalmente en la red (electrones en el *tipo n* y huecos en el *tipo p*). Sin embargo, los portadores complementarios (impurezas aceptoras en el *tipo n* y donoras en el *tipo p*) también estarán presentes en los semiconductores reales y recibirán la designación de portadores minoritarios.

Las propiedades de la superficie de un semiconductor difieren lo suficiente de las del volumen como para justificar su estudio como una rama completa de la física y la química [5]. Sin embargo, resulta evidente que las propiedades de aquella dependerán de las del volumen, de modo que debe comenzarse por el estudio de éste. Desde el punto de vista teórico, el estudio de una superficie implica mayores inconvenientes dado que, a diferencia del volumen (que puede pensarse como una estructura periódica infinita), se trata de una terminación abrupta de la red. Ello conlleva la deformación del cristal y la pérdida de periodicidad. Muchas veces, en la interfaz entre un semiconductor y el material con que se encuentra en contacto, se produce una caída de potencial que puede ser considerable (se hará referencia en la próxima sección, 1.3). Por otra parte, el comportamiento de dicha superficie dependerá del material con que el semiconductor se encuentre en contacto. Así es que, en contacto con un metal, las cargas presentes en el semiconductor (provenientes de las impurezas o de la agitación térmica del sistema), difundirán determinando una zona de deserción necesaria para satisfacer las condiciones de contorno requeridas por la electrostática. En ese caso, la superficie en sí misma se ve modificada y, en cierto

[2] Debe decirse que no todos los materiales permiten la conducción mediante los dos tipos de portadores. En esta ocasión se refiere a que en un material cualquiera existen, a lo sumo, dos tipos de portadores.

modo, forzada a evidenciar una distribución inhomogénea de las cargas. Otro tipo de material habitualmente empleado en contacto con los semiconductores son los aislantes. Es el caso de la estructura MIS que se describirá a continuación (Sección 1.3). Aquí alcanzará con destacar que, en este último caso, el dieléctrico actúa como barrera de potencial que evita la pérdida de carga por parte del semiconductor y permite estudiar los distintos regímenes.

1.3. Apilamientos *MIS* y *MIM* (y aplicaciones)

Para medir la corriente que circula a través de una película dieléctrica es preciso contar con cierto tipo de muestras. En general, existen dos tipos de estructuras usadas para la caracterización de películas. Una de ellas es la estructura metal/aislante/metal denominada capacitor MIM. La cuestión interesante en tal caso suele ser la asimetría que puede apreciarse en el comportamiento cuando los electrodos son distintos. Diferentes metales generalmente se asocian con diferentes funciones trabajo y, por lo tanto, redundan en barreras de potencial distintas para cada interfaz con el aislante.

El segundo tipo de muestra es el compuesto por metal/aislante/semiconductor, denominado capacitor MIS[3]. La estructura MIS es inherentemente asimétrica y se debe ser cuidadoso al considerar la caída de potencial en cada material. Si el capacitor MIS se polariza de modo que la superficie del semiconductor se halle en el régimen de acumulación (es decir promoviendo la población de la interfaz por los portadores mayoritarios), la caída de potencial allí es mínima y la mayor parte del voltaje está aplicado a la película dieléctrica. Si el semiconductor, en cambio, está en deserción (repulsión de los portadores mayoritarios) o incluso en inversión (población de la interfaz por los portadores minoritarios), hay en éste cierta caída de tensión que debe ser considerada. De hecho, en este caso es posible diferenciar ciertas regiones dentro del semiconductor ya que las bandas se distorsionan fuertemente en las cercanías del óxido [6]. Es así que es posible considerar la superficie del mismo como una capa en la que, dependiendo de la condición (que puede ser de acumulación o inversión), la caída de voltaje será diferente.

Dado que se trata, en definitiva, de estructuras capacitivas, la medición típica resulta ser la $C-V$[4]. La Fig. 1.1 representa esquemáticamente dicha dependencia para las estructuras MIS y MIM. Allí se ven reflejadas las condiciones de acumulación e inversión de la interfaz del semiconductor en contacto con el dieléctrico. De la dependencia observada para la estructura MIS los parámetros C_{acc} (capacidad en acumulación) y C_{inv} (capacidad en inversión) permiten extraer características de la película dieléctrica. Dichos valores corresponden justamente a la capacidad en cada uno de los regímenes recientemente descriptos.

[3] A lo largo de la Tesis se emplearán las acepciones MIS, *metal/insulator/semiconductor*, y MOS, *metal/oxide/semiconductor*, como sinónimos aunque estrictamente no lo sean. La palabra aislante indica una vasta cantidad de materiales mientras que óxido refiere únicamente a los compuestos con contenido de oxígeno.

[4] Se discutirá acerca de esta modalidad de medición en la Sección 2.2.1.

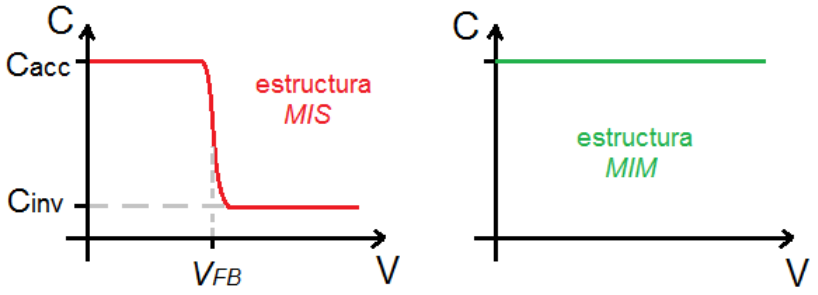


Figura 1.1: Dependencia típica de capacidad en función del voltaje para los dos tipos de estructura tratados en la Tesis, MIS y MIM.

Aunque los aislantes ideales suponen conductancia nula, los aislantes reales muestran conducción de carga cuando el campo eléctrico o la temperatura son lo suficientemente altos. En la sección siguiente (1.4) se presentan los principales mecanismos analizados en la literatura.

1.4. Mecanismos de conducción eléctrica

Entre los mecanismos de conducción que han sido identificados, algunos dependen de las propiedades del contacto entre el dieléctrico y el electrodo. Éstos son los denominados **mecanismos de conducción limitada por el electrodo**. Existen otros, en cambio, que dependen simplemente de las propiedades del dieléctrico en sí mismo, son los llamados **mecanismos de conducción limitada por el volumen**. Los métodos para distinguirlos son fundamentales dado que pueden presentarse en simultáneo [7]. Como muchos dependen de la temperatura, medir la dependencia respecto de dicha variable puede resultar esclarecedor. Intentar desacoplarlos es simplemente una estrategia para justificar la conducción[5]. Los mecanismos principales por los que se produce la conducción en aislantes son: la emisión de Schottky, la emisión de Frenkel-Poole, la emisión de campo o túnel y algunos otros menos frecuentes como la conducción iónica y la carga limitada espacialmente. A continuación se presenta una descripción detallada de cada uno.

1.4.1. Conducción limitada por el electrodo

Los **mecanismos de conducción limitada por el electrodo** pueden clasificarse del siguiente modo: *emisión Schottky*, *túnel directo* y *conducción por efecto túnel Fowler-Nordheim*. Aunque existen otros mecanismos: como *emisión de campo-termoiónica* y *Schottky modificado*, por ejemplo, ellos son menos usuales o representan situaciones mixtas entre dos de los regímenes mencionados anteriormente. Por ese motivo no se tratarán en detalle y se reservará para cada situación particular la discusión en profundidad sobre la física implicada.

[5] Aunque no deja de ser un tanto artificial querer distinguirlos tajantemente.

Entre las propiedades determinadas por el contacto logrado entre dieléctrico y electrodo, la altura de la barrera en la interfaz es el parámetro sobresaliente. El mecanismo en sí mismo determina si existe o no dependencia respecto de factores externos tales como la temperatura y el campo. La masa efectiva, de los portadores que permiten la conducción, es otro de los parámetros que estará involucrado en las expresiones matemáticas que los describan.

El *mecanismo Schottky o emisión termoiónica* consiste en que los electrones adquieran energía por activación térmica para sortear la barrera de potencial. La ec. 1.2 corresponde a la formulación matemática de dicho mecanismo. En ella pueden apreciarse los parámetros Φ_B asociado a la barrera de potencial y m^* representando la masa efectiva de los portadores, mientras que q, k y h corresponden a la carga del electrón, la constante de Boltzmann y la constante de Planck, respectivamente

$$I = area \cdot \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} \cdot T^2 exp[\frac{-q \cdot (\Phi_B - \sqrt{\frac{q\mathbf{E}}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}})}{kT}]. \tag{1.2}$$

La conducción por *túnel directo o emisión por campo* responde a un fenómeno por el que respondiendo al campo aplicado, e independientemente de la temperatura del sistema, los electrones tienen una probabilidad no nula de atravesar la barrera. La expresión matemática es bastante compleja pues involucra: la barrera de potencial (Φ_B), la carga de los portadores (q), la masa efectiva (m_T^*)[6] y una función de corrección $C(V_G; V; t; \Phi_B)$

$$I = area \cdot \frac{q^2}{8\pi h \epsilon \Phi_B} \cdot C(V_G; V; t; \Phi_B) \cdot exp[-\frac{8\pi\sqrt{2m_T^*}}{3hq|\mathbf{E}|}(q\Phi_B)^{\frac{3}{2}} \cdot (1 - (1 - \frac{|V|}{\Phi_B})^{\frac{3}{2}})]. \tag{1.3}$$

En particular, la función corrección $C(V_G; V; t; \Phi_B)$ depende de diversas cantidades, variables y parámetros pero cuya expresión implica la suposición del mecanismo túnel [7].

El último mecanismo, entre los indicados como **conducción limitada por el electrodo**, es el de *túnel Fowler-Nordheim*. Éste radica en suponer que los portadores en vez de atravesar el ancho completo de la capa dieléctrica, sólo atraviesan parte de ella debido a la energía que poseen y la deformación de la barrera debida a la aplicación de un campo eléctrico. La ec. 1.4 refleja semejanzas y diferencias respecto del *mecanismo de túnel directo* (ec. 1.3)

$$I = area \cdot \frac{q^3\mathbf{E}^2}{8\pi h \Phi_B} \cdot exp[-\frac{8\pi\sqrt{2m_T^*}}{3hq\mathbf{E}}(q\Phi_B)^{\frac{3}{2}}]. \tag{1.4}$$

De las expresiones mostradas en las ecs. 1.2, 1.3 y 1.4 se desprende la utilidad de graficar $log(\frac{I}{T^2})$ en función de $\sqrt{E}$ para apreciar un *mecanismo Schottky* o $log(\frac{I}{E^2})$ en función de $\frac{1}{E}$ para reflejar

[6] Que se define específicamente para el proceso en cuestión.

túnel Fowler-Nordheim. En cada caso, si el mecanismo fuera efectivamente aquel que se quiere apreciar, se apreciaría una tendencia lineal en la gráfica correspondiente.

1.4.2. Conducción limitada por el volumen

La **conducción limitada por el volumen** puede clasificarse en: *emisión Frenkel-Poole*, *hopping* y *conducción óhmica*. Otros mecanismos tales como *conducción iónica*, *por carga atrapada en el volumen* y *limitada por borde de grano* no serán descriptos por no considerarse aplicables a los apilamientos con que se trabajará.

La *emisión Frenkel-Poole* es, en cierto modo, equivalente a *Schottky* (ec. 1.2) pero en el medio dieléctrico. La agitación térmica permite que algunos electrones ubicados en trampas adquieran la energía suficiente para pasar a la banda de conducción. μ es la movilidad de difusión electrónica, N_C es la densidad de estados en la banda de conducción y $q \cdot \Phi_T$ es el nivel de energía de la trampa.

$$I = area \cdot q \cdot \mu \cdot N_C \cdot \mathbf{E} \cdot exp[\frac{-q \cdot (\Phi_T - \sqrt{\frac{q\mathbf{E}}{\pi\epsilon_i\epsilon_0}})}{kT}] \tag{1.5}$$

El mecanismo de *hopping* es el equivalente al *túnel* (ec. 1.3) pues consiste en la conducción asistida por posiciones dentro del volumen del dieléctrico que alojan la carga como pequeños pozos de potencial. De manera que si la cantidad de defectos que les dan origen es considerable, los portadores pueden ir penetrando en el material hasta alcanzar el extremo opuesto. El parámetro E_a en la ec. 1.6 expresa la energía requerida para sortear la barrera entre un defecto y el siguiente

$$I = area \cdot q \cdot a \cdot n \cdot \nu \cdot exp[\frac{qa\mathbf{E}}{kT} - \frac{E_a}{kT}]. \tag{1.6}$$

donde a es la distancia promedio de *hopping* (es decir el espaciado medio entre trampas), n es la concentración electrónica en la banda de conducción del dieléctrico, ν es la frecuencia de vibración térmica de los electrones que se ubican en las trampas y E_a es la energía de activación definida como la diferencia entre los niveles de energía de las trampas y el mínimo de la banda de conducción.

Finalmente, es sabido que *la conducción óhmica* responde a una dependencia lineal entre la corriente y el campo pero la ec. 1.7 recuerda que también la temperatura está presente en la expresión

$$I = area \cdot q \cdot \mu \cdot N_C \cdot exp[-\frac{(E_C - E_F}{kT}] \cdot \mathbf{E}, \tag{1.7}$$

en la que N_C es la densidad de estados en la banda de conducción, μ es la movilidad electrónica, mientras que $E_C - E_F$ es la energía necesaria para pasar del nivel de Fermi (E_F) a la banda de conducción (E_C).

1.5. Conmutación resistiva

La conmutación resistiva es el fenómeno por medio del cual un material puede cambiar su resistencia eléctrica. Ello es posible mediante la aplicación de algún tipo de estímulo externo, que puede ser eléctrico, térmico o magnético. El cambio puede producirse entre dos o más estados estables. Además de persistentes en el tiempo deben ser reversibles por medio de otro estímulo. Cuando se trata de dos estados estables se los define como estado de alta resistencia (HRS, *High Resistive State*) y baja resistencia (LRS, *Low Resistive State*). El cambio de HRS a LRS es llamado escritura (o SET) mientras que el contrario se denomina borrado ($RESET$).

Una estructura que funciona bajo este concepto constituye la denominada celda de memoria resistiva de acceso aleatorio ($ReRAM$, *Resistive Random Access Memory*). Dicha celda generalmente consiste en un material aislante $\boldsymbol{I}$ ubicado entre dos conductores electrónicos $\boldsymbol{M}$.

En líneas generales, pueden distinguirse dos escenarios: conmutación unipolar o bipolar. Si la conmutación no depende de la polaridad del voltaje aplicado, la operación se llama unipolar. Durante el SET se emplea una cierta limitación de corriente artificial[7] de manera de prevenir la ruptura definitiva de la celda, que puede producirse debido a la brusca transición entre estados. Para el proceso de $RESET$ suele ser necesario un límite de corriente mayor que el empleado en el SET, aunque el voltaje al que se produce puede ser menor, independientemente de la polaridad. Por el contrario, en el caso bipolar, es preciso revertir la polaridad de modo de poder recobrar un estado de alta resistencia luego de haberse producido la operación de SET. Una celda $ReRAM$ que presenta conmutación bipolar requiere cierta asimetría. Ella puede residir en una estructura inicialmente asimétrica (con distintos electrodos, por ejemplo) o bien ser inducida por un proceso de electroformado.

Los mecanismos de conmutación resistiva pueden ser clasificados en tres grandes grupos: el mecanismo electroquímico (ECM), el de cambio de valencia (VCM) y el termoquímico (TCM). En las celdas ECM uno de los electrodos suele ser de Ag o Cu, es decir electroquímicamente activo. La conmutación se asocia a la formación y disolución de un filamento de Ag o Cu dentro de la matriz $\boldsymbol{I}$. Debido a su naturaleza electroquímica, las celdas ECM resultan bipolares. El mecanismo de cambio de valencia (VCM) reside en la migración de vacancias de oxígeno debida al campo eléctrico aplicado y, por lo tanto, exhibe conmutación bipolar. El subsecuente cambio en la estequiometría conlleva un cambio de valencia en la subred de cationes y en

[7] Dependiendo del estímulo, véase Sección 2.1

la conductividad electrónica. Adicionalmente, las vacancias de oxígeno actúan como dopantes móviles y, por lo tanto, modulan las barreras electrónicas constituidas por las interfaces. El tercer mecanismo (TCM) muestra una operación inherentemente unipolar, ya que el efecto termoquímico domina por sobre el electroquímico. En este caso, las variaciones estequiométricas inducidas térmicamente, y las reacciones redox asociadas, permiten cambiar la conductividad local. Todos ellos han sido ampliamente estudiados y, en particular, en [8], [9] y [10] podrán encontrarse revisiones relativas a las celdas ECM, VCM y TCM, respectivamente.

1.6. Ruptura dieléctrica

La degradación de un óxido y su consecuente ruptura son cuestiones críticas para las tecnologías de integración a gran escala ($VLSI$, *Very Large Scale Integrated*) tales como la estructura $CMOS$ y las memorias no-volátiles ($NVMs$, *NOn-Volatile Memories*). En particular, la evolución de los dispositivos $CMOS$ en los circuitos integrados a base de Si han conducido una fuerte reducción de las dimensiones. Sin embargo ésta no ha sido acompañada por la proporcional reducción de los voltajes aplicados. Por esta razón los campos aplicados a las estructuras se han incrementado, con las consecuentes desventajas que ello acarrea.

La ruptura dieléctrica (BD), entendida como la pérdida de la condición aislante del material, es un fenómeno general en los materiales poco conductores. En las tecnologías actuales basadas en Si/SiO_2, la ruptura ocurrida a campos bajos suele ser atribuida a defectos macroscópicos tales como: particulado, adelgazamiento del óxido, fallas en el apilamiento, impurezas metálicas, etc. Se denomina ruptura extrínseca [11] y suele ser fácilmente resuelta mejorando el proceso de fabricación en sí mismo. Por el contrario, la denominada ruptura intrínseca, observada para campos altos, no puede ser evitada. Sin embargo, no queda claro aún si es realmente intrínseca o cabe efectuar alguna mejora en el proceso, que pueda eventualmente demorarla (pues inevitablemente se producirá cuando el campo sea lo suficientemente alto). Por ejemplo, existen algunos indicios para creer que el hidrógeno, impureza presente tanto en el Si como en el SiO_2, podría llevar parte de la responsabilidad. Si así fuera, la disminución del contenido de dicha impureza redundaría en una mejora que permitiría alcanzar campos eléctricos de hasta 10 MV/cm.

Se cree que el evento de ruptura en sí mismo se debe a una acumulación de defectos producida por el sometimiento del material a un campo elevado. Presentándose, en ese sentido, completamente análogo a algunos mecanismos empleados para justificar la conmutación resistiva (VCM y TCM, por ejemplo). La concentración de defectos se vería incrementada hasta un cierto valor crítico tal que se forma un camino percolativo[8] entre los electrodos que asisten la conducción [12], justamente modificando la característica principal de aislación. La formación de defectos es atribuida a un cierto número de mecanismos que implican electrones térmicos (*hot electrons*,

[8] El Apéndice C está dedicado a este tópico.

es decir aquellos que ganan energía por la excitación térmica del sistema) o huecos. En el caso de los electrones, un número de mecanismos con energías umbral entre 2eV y 9 eV, medidas con respecto al mínimo de la banda de conducción, han sido identificados: ionización por impacto en la banda prohibida del óxido 9 eV, inyección anódica de huecos 5 eV, y creación de trampas 2 eV. En lo que a los electrones térmicos refiere, por encima de los 10 nm de espesor de óxido los que han sido inyectados por medio del túnel *Fowler-Nordheim* desde el cátodo (es decir la base de la banda de conducción del Si) hacia la banda de conducción del óxido alcanzan un estado estable de conducción alrededor de energías promedio de unos 6 eV para campos de entre 8 y 12 MV/cm. Mientras que para espesores menores a 10 nm exhiben un comportamiento balístico o cuasi-balístico.

La ruptura dieléctrica intrínseca puede ser considerada un proceso de tres etapas: la de degradación, la ruptura en sí misma eventualmente seguida de una tercera fase de daño, que puede ser tanto térmica (debido a la disipación de energía almacenada en la estructura capacitiva) tanto como progresiva (debida a la acumulación de daño en las cercanías de la región en que originalmente se desató la ruptura) [6].

Existen distintos tipos de ruptura dieléctrica: la llamada débil, la progresiva y la definitiva o catastrófica. La ruptura débil o *Soft Breakdown* (SBD) considera que se modifican los parámetros característicos pero que la dependencia cualitativa se mantiene. La catastrófica o HBD (*Hard Breakdown*) implica la pérdida de la característica aislante y la modificación drástica de la dependencia eléctrica. El electroformado en los dispositivos de conmutación resistiva equivale a una ruptura débil [13].

Las memorias de acceso aleatorio basadas en la conmutación resistiva ($ReRAM$) tienen que sortear muchos obstáculos aún para poder ser consideradas como alternativa a los mecanismos de memoria actualmente empleados (tipo $FLASH$). Entre éstos debemos mencionar la alta variabilidad en el comportamiento eléctrico, el requerimiento de un electroformado y la necesaria integración de la celda de memoria mediante mecanismos de selección que impidan la circulación de corrientes parásitas. Los primeros dos problemas están íntimamente vinculados con la ruptura dieléctrica que se produce en las estructuras MIM. Habría que ubicar dicha ruptura entre las débiles (según la clasificación precedente) y es el fundamento de la conmutación en sí misma que depende de la formación de filamentos conductores que pueden recuperarse parcialmente dando lugar a los estados de baja (cuando el filamento conecta los electrodos) y alta resistencia (cuando se recupera parcialmente ese daño y se restituye la aislación), respectivamente. De ahí que los mecanismos de ruptura de películas delgadas, habitualmente estudiados en estructuras MIS, sean de vital importancia para la comprensión de los mecanismos de conmutación resistiva basados en la formación de filamentos conductores.

Hasta aquí se han desarrollado los conceptos que se consideran fundamentales para la comprensión de los distintos tópicos que se presentarán. No obstante, cada apartado desarrollará los conceptos que sean estrictamente necesarios para la comprensión de los resultados allí presentados. Cada capítulo es autocontenido, de manera de facilitar la lectura. No obstante, cuando sea necesario presentar algún concepto desarrollado en apartados anteriores, éste no será repetido (por cuestiones de economía de espacio) sino que será estrictamente referenciado, de modo que el lector no tenga más que dirigirse al apartado específico vinculado.

El Capítulo 2 se ocupa de describir brevemente las técnicas de medición empleadas y las consideraciones que deben efectuarse dependiendo de lo que se desee poner a prueba. Además se presentan algunas de las principales estrategias de medición para la estimación de parámetros.

Los Capítulos 3 y 4 analizan la degradación sufrida por estructuras MIS, basadas en dieléctricos de alta constante (*high* K), debida a la incidencia de iones pesados y a la acción prolongada de campos eléctricos, respectivamente. Las muestras provienen de una colaboración establecida con la Universidad de Barcelona. La pertinencia de un análisis semejante se justifica por la posibilidad optimizar ciertas propiedades combinando materiales (es decir la fabricación de dieléctricos laminados).

El Capítulo 5 constituye un eslabón necesario para organizar el contenido de la Tesis. Los capítulos previos (3 y 4) habrán discutido cuestiones referentes a estructuras MIS, con dieléctricos que podían ser monocapa (un único material) o multicapa (los llamados NL). A continuación, los Capítulos 6 y 7 analizarán el fenómeno de conmutación resistiva (o *Resistive Switching*, RS) en estructuras MIM. Dado que el RS, constituye una alternativa viable para la nueva generación de memorias no volátiles (NVM), resulta interesante interiorizarse en el comportamiento de una tecnología actualmente presente en el mercado: las memorias $NROM$ que, a su vez, consisten básicamente en una estructura vertical tipo MIS. De modo que, además del aporte que pueda resultar el experimento desarrollado, la estadía durante la cual se realizaron esas mediciones constituyó un aprendizaje que luego permitió resignificar los contenidos de la Tesis en su conjunto.

En el Capítulo 6 se abordan estructuras capacitivas basadas en otro dieléctrico *high* K: MgO, con intención de emplearlas como $ReRAM$. Se verificó una conmutación, denominada colosal por el cociente entre los valores de corriente típica de cada uno de los dos estados identificados. Se verá que la conmutación no resultó ser reproducible, lo cual fue atribuido a la alta calidad del dieléctrico.

Finalmente el Capítulo 7 trata de estructuras capacitivas también basadas en un dieléctrico *high* K para constituir un dispositivo $ReRAM$. Estas muestras resultaron ser más complejas que lo que se creía inicialmente. El comportamiento eléctrico obtenido demostró ser especialmente

interesante y es por ello que se hizo particular hincapié en la comprensión de los mecanismos que le daban origen.

Ciertos contenidos, tangenciales a los objetivos principales de esta Tesis, se abordan en los apéndices. Estos contenidos se ubican de manera separada para no perturbar el desarrollo de cada capítulo.

Capítulo 2

Técnicas de caracterización eléctrica

Si bien las técnicas de medición empleadas a lo largo de la Tesis son estándar, es preciso mencionar algunas cuestiones que habrán de tenerse en cuenta al momento de interpretar los resultados obtenidos. Estas consideraciones revisten particular importancia cuando se especula acerca del comportamiento microscópico a partir de mediciones macroscópicas.

El siguiente capítulo describe las facilidades con que se efectuaron las mediciones que se presentan en las secciones subsiguientes. La intención de condensar dicha información en este apartado tiene por objetivo facilitar la lectura de los resultados, desacoplándolos de las consideraciones experimentales que se mencionan a continuación.

2.1. Mediciones de corriente

Las mediciones de corriente pueden efectuarse con los llamados *SMU* (del inglés, *Source Measure Unit*), que son unidades que funcionan como fuentes y que, al mismo tiempo, pueden medir. Es decir que pueden aplicar o medir corriente o voltaje independientemente. Los equipos empleados suelen estar provistos de una o varias de estas unidades y sus especificaciones determinan los rangos de funcionamiento asociados. En las instalaciones en que se desarrolló esta Tesis se cuenta con varios de estos instrumentos: *Keithley* 2400, 2602, 2612 y 4200^{TM}. El más empleado, en las mediciones que se informan en el presente trabajo, fue el *Keithley 4200*. Su característica distintiva (además de contar con 4 *SMU*) es que posee entradas triaxiales y preamplificadores junto a cada uno de los terminales, lo cual permite cuantificar corrientes que se encuentren incluso por debajo de los pico-amperes. Es preciso destacar que para efectuar las mediciones se cuenta con dos estaciones de trabajo denominadas *Probe Station*. Una de ellas ha sido construida en el propio laboratorio, y cuenta con micromanipuladores coaxiales, mientras que la otra es comercial (*Süss PM5*) y cuenta con 4 micromanipuladores triaxiales, Fig. 2.1. Ambas estaciones consisten fundamentalmente en una lupa estereoscópica o microscopio que permite distinguir las áreas en las que efectuar los contactos eléctricos. Éstos se realizan por medio de los micromanipuladores o microcontactores que son soportes para la pequeña aguja, que hace las veces de terminal, y que permite movimientos con precisión micrométrica en las tres direcciones.

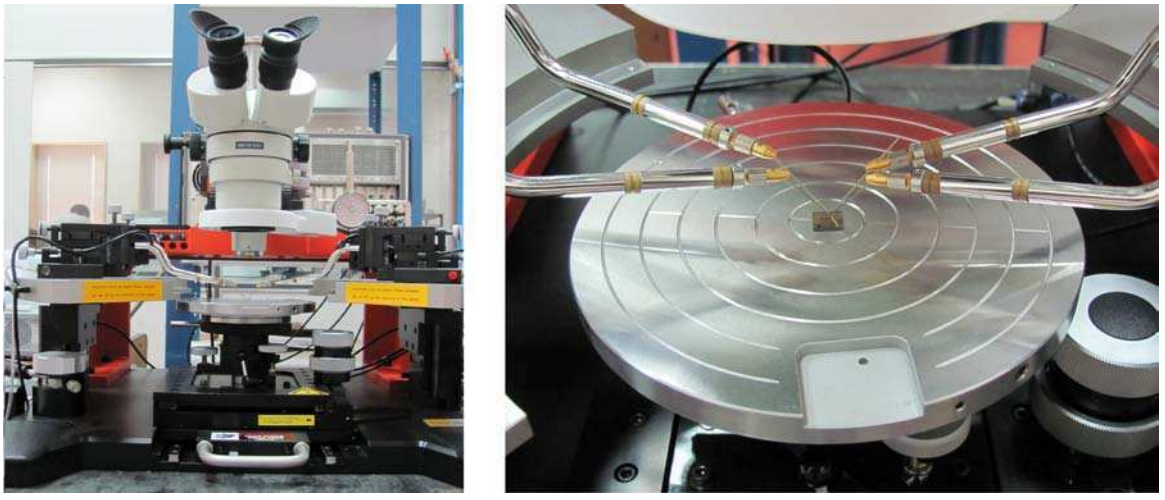


Figura 2.1: Fotografías de la estación de pruebas comercial (*Süss PM5*) y detalle de las agujas microcontactoras, apoyadas sobre una muestra, sujetas a los manipuladores triaxiales.

2.1.1. *I-V*

La caracterización eléctrica más básica suele consistir en la aplicación de un barrido en voltaje, V, mientras se registra la corriente establecida, I; el caso complementario (aplicar I, medir V) no necesariamente es equivalente. La medición $I-V$, independientemente de cuál de las dos sea la variable de control, permite identificar mecanismos. Éstos pueden ser los **mecanismos de conducción** a través de una estructura tipo MIS, por ejemplo (Sección 1.4) o bien los **mecanismos de conmutación** resistiva en una celda $ReRAM$ (Sección 1.5). La elección del estímulo puede ser de relevancia dependiendo del tipo de comportamiento que se espere. Por ejemplo, para conocer el mecanismo de conducción en una estructura MIS suele ser indiferente si el estímulo es V o I. Por el contrario en un fenómeno de conmutación resistiva, puede ser de vital importancia estimular con corriente si lo que desea lograrse es el cambio de un HRS a un LRS. De ese modo lo que se asegura es que, al producirse el cambio de la resistencia, la potencia disipada se autolimite evitando picos[1] de corriente indeseados (indeseados por los efectos que puede producir en la muestra y también porque muchas veces éstos son tan rápidos que ni siquiera alcanzan a ser registrados). La Tabla 2.1 resume los protocolos convenientes en cada caso.

Operación	$R_1 > R_2$	Estímulo	$Pot. = I \cdot V$	Efecto
SET $(HRS \rightarrow LRS)$	$R_1 \rightarrow R_2$	I	$Pot. = R \cdot I^2$	disminución de la potencia
$RESET$ $(LRS \rightarrow HRS)$	$R_2 \rightarrow R_1$	V	$Pot. = \frac{V^2}{R}$	disminución de la potencia

Tabla 2.1: Resumen de la correcta implementación de las mediciones eléctricas para prevenir la ocurrencia de incrementos descontrolados de potencia (*'picos'*), según la operación que quiera observarse.

2.1.2. *I-t* o *CVS*

Otra forma de estudiar el comportamiento de la corriente que fluye a través de una estructura capacitiva, es la aplicación de un estímulo fijo de voltaje mientras se registran la corriente que circula y el tiempo que transcurre. Se denomina CVS (*Constant Voltage Stress*) y es un modo alternativo de estudiar la degradación, aplicando un voltaje que (sin llegar al campo de ruptura del material) produce daños por el hecho de acumularse en el tiempo el efecto del estímulo aplicado.

Más allá del modo en que se haya efectuado la medición ($I-V$, $I-t$ e incluso en función de la temperatura) en algunos casos será útil presentar los datos como: $\frac{I}{V}$ en función de $\sqrt{V}$ o

[1] Entendiendo como *'pico'* al evento violento que evidencia la disipación de potencia indeseada.

$log(\frac{J}{T^2})$ en función de $\sqrt{E}$ (o su equivalente en términos de las cantidades medidas $log(I)$ vs $\sqrt{V}$ a $T = cte$), para apreciar con facilidad si se trata de un mecanismo específico. Cada manera particular de graficar los datos está asociada a una expresión matemática correspondiente a las distintas opciones detalladas en la Sección 1.4.

2.2. Mediciones de capacidad

Las mediciones de capacidad representan una herramienta complementaria a las mediciones de corriente y voltaje y consisten en la aplicación de una señal AC.

2.2.1. *C-V*

En las estructuras MIS, la curva de capacidad en función del voltaje $(C-V)$ se emplea tanto para conocer el voltaje en la condición de bandas planas (*flat band*) como para obtener estimaciones de la constante dieléctrica del material, véase la Fig. 1.1. La condición de bandas planas (*Flat Band*) refleja el voltaje que es preciso aplicarle a una estructura MIS para compensar el potencial de superficie del semiconductor. El despeje de **K**, por su parte, considera que, en la condición de acumulación de la superficie del semiconductor, el apilamiento puede pensarse como un capacitor de placas paralelas. El voltaje de bandas planas, V_{FB}, se extrae de la observación directa de la medición mientras que la permitividad proviene de un cálculo con el parámetro C_{acc} [5]. La capacidad permite, en una estructura MIS, identificar procesos de atrapamiento de carga en las interfaces y en el volumen de los materiales. Una medición completa resulta de la aplicación del estímulo de manera creciente y decreciente durante una única excursión. La diferencia entre las curvas registradas en una y otra dirección, denominada histéresis, permite identificar atrapamiento de carga. Se describirá más adelante que la misma técnica fue empleada también en estructuras MIM, aunque la cantidad de parámetros que puede deducirse es más limitada que en el caso MIS.

La Fig. 2.2 representa de manera esquemática la modalidad en la que se efectúa la medición de capacidad. Dado que esta propiedad se define a partir de cantidades diferenciales, se vuelve necesario aplicar una señal alterna (AC) para cuantificarla. Dicha señal se monta a un voltaje fijo (DC, *bias* o polarización) que determina la condición estable alrededor de la cual se produce la variación. Una medición $C-V$ es aquella que representa la capacidad en función del *bias*. No obstante, al efectuarse la medición debe tenerse en consideración la amplitud de la señal alterna (*level*), que debe corresponder a una pequeña oscilación[2] alrededor de la condición establecida por el *bias*.

[2]Se discutirá oportunamente qué se considera pequeño en cada caso.

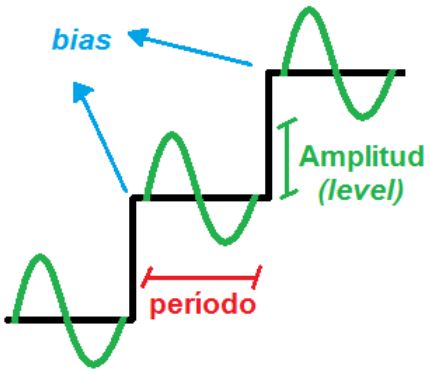


Figura 2.2: Esquema del estímulo que se aplica al medirse capacidad. Quedan de manifiesto los parámetros fundamentales a considerar al efectuar dicha medición.

Los instrumentos que miden estas cantidades (como el *Agilent LCR meter*^{TM} con los que cuenta el laboratorio) básicamente cuantifican impedancias complejas, brindando una serie de alternativas relativas al formato en que informa dichas cantidades[3]. Los diversos modos (Fig. 2.3) pretenden facilitar la extracción de parámetros si es que el usuario conoce o asume un modelo eléctrico equivalente. Éstos corresponden a conexiones serie y paralelo de resistencias, capacitores e inductores en algunas de las combinaciones posibles. De modo que si el usuario conoce o plantea algún modelo equivalente (dentro de las opciones que brinda el equipo) puede, a partir de la medición, obtener directamente cada una de las cantidades.

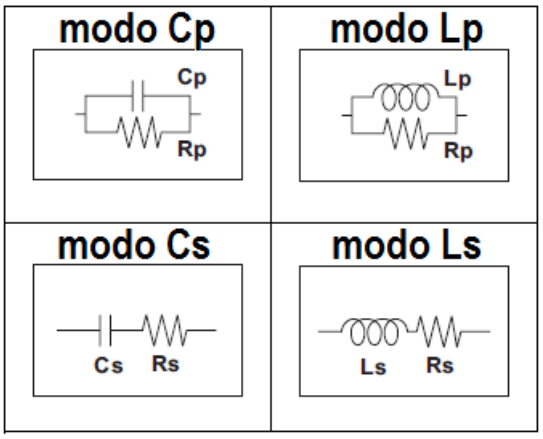


Figura 2.3: Modos de medición con el *LCR meter*. La medición en sí misma no se ve modificada por la elección del modo, pero el valor asociado a cada componente está condicionado por la conexión seleccionada.

La extracción de parámetros dependerá de la modelización que se haga de la muestra que se esté caracterizando. Al medir una estructura MIM, la representación más simple que puede usarse es la de un capacitor de placas paralelas. En ese caso la capacidad se vincula con la **constante**

[3]Debe decirse que se emplea este equipo en combinación con las mismas estaciones de prueba descriptas en la Sección 2.1, ya que las muestras poseen electrodos micrométricos.

dieléctrica (ϵ_r), el área y el espesor del aislante (t) por medio de la relación expresada en la ecuación 2.1.

$$C = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times area}{t} \tag{2.1}$$

Si esa representación fuera adecuada, los valores de capacidad medidos en electrodos de distintas áreas deben poder ser ajustados mediante una proporcionalidad directa. Sucede muy a menudo, sin embargo, que la dependencia acorde a los datos experimentales resulta ser una función lineal, lo cual puede implicar una ordenada al origen no nula. Dicha diferencia, con respecto a la idea de un capacitor de placas paralelas, radica en que subyace la idea de un único dieléctrico cuya permitividad ϵ_r quiere determinarse. Pero las estructuras reales difieren de las idealizadas y, en particular, dependiendo del proceso de fabricación, las capas de materiales interfaciales pueden ser extremadamente relevantes en la descripción general. En la Fig. 2.4 se muestra esquemáticamente el error en que se puede incurrir si, bajo la suposición de tener un capacitor de dieléctrico único, se efectúa la estimación de parámetros de la medición de un solo punto dentro del conjunto de valores disponibles.

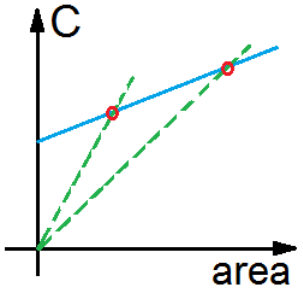


Figura 2.4: Capacidad en función del espesor de un dieléctrico que no es el único material presente en la estructura capacitiva.

Siempre que se mide a dos terminales se están cuantificando todas las contribuciones entre los dos puntos contactados. Aún en las estructuras más simples, por ejemplo en las estructuras MIM, se contemplan inevitablemente las componentes relativas a las interfaces y el volumen del aislante en sí mismo. Si bien esto puede resultar obvio, tiene implicancias de largo alcance ya que, la presencia de un óxido de interfaz (por ejemplo) compromete el valor absoluto de la capacidad. La Fig. 2.4 permite ejemplificar cualitativamente lo que se desea transmitir. Aún en el caso más simple que pueda considerarse, el de un capacitor de placas paralelas, la permitividad se calcula como la constante de proporcionalidad entre la inversa del espesor del dieléctrico y la capacidad medida. El inconveniente con este cálculo es que, de existir un óxido interfacial, la relación entre la capacidad total y la permitividad del volumen del aislante ya no es más una proporcionalidad directa sino una función lineal con una ordenada al origen distinta de cero. Esto se refleja en el hecho de que, para dispositivos con espesores distintos, la constante dieléctrica

estimada varía. En un caso como el ejemplificado en la Fig. 2.4 se demuestra claramente que las pendientes calculadas (y, por lo tanto, las constantes dieléctricas) a partir de mediciones para una única área (en verde), además de diferir entre sí, difieren de la que debería extrapolarse (en celeste). Para evadir esta dificultad la solución es muy simple: es preciso medir más de un espesor del mismo aislante para poder extraer una cantidad con sentido físico. Esta solución es sencilla pero efectiva. Sin embargo implica una cuidadosa planificación del proceso de fabricación de muestras.

2.2.2. *C-f*

Para la caracterización de estructuras MIS, aunque también para la de estructuras MIM, suele emplearse la medición de capacidad en función de la frecuencia. Esta dependencia permite identificar contribuciones espúreas como, por ejemplo, la resistencia serie usualmente asociada al conexionado entre la muestra y las terminales del equipo propiamente dichas. En dos oportunidades a lo largo de la Tesis (Caps. 3 y 7) será necesario aplicar una corrección de esta índole y por ello se hará una ligera mención del modo en que se efectúa. En primer lugar es necesario identificar que dicha corrección puede ser necesaria. Como ya se explicó al realizar una medición de capacidad se selecciona un modo (ver Fig. 2.3). Ello implica que el instrumento que mide de la impedancia discrimina las componentes real e imaginaria suponiendo que la representación eléctrica asociada es la que indica el modo. Sin embargo es posible que dicha representación resulte inadecuada (por lo simplificada, por ejemplo) y que deba considerarse que la componente capacitiva que el instrumento informa, en realidad, se encuentra condicionada por la presencia de otros elementos. Si esos elementos no considerados son resistencias, en conexión serie o paralelo, es posible hacer una corrección de la propia lectura efectuada. Para hacerlo simplemente se consideran los circuitos con y sin la presencia de la resistencia (en serie o en paralelo) de donde logra identificarse la dependencia en frecuencia de la capacidad medida (C_{med}). C_{med} es lo que el instrumento informó como capacidad que, de ser una componente pura, no debería modificarse con la variación de f pero que, experimentalmente, se aprecia que sí lo hace. Su expresión contiene los parámetros capacidad corregida (C_{corr}), resistencia descontada (R) y frecuencia (f). Es suficiente registrar C_{med} y la conductancia (G_{med}) a dos valores distintos (conocidos) de f para poder despejar las incógnitas C_{corr} y R que serán los parámetros asociados a la representación reformulada. En particular, para el caso de contar con una resistencia serie (R_s), la ecuación que se empleará será la siguiente (la deducción completa puede encontrarse en [5])

$$C_{corr} = \frac{(G_{med}^2 + \omega^2 \cdot C_{med}^2) \cdot C_{med}}{a^2 + \omega^2 \cdot C_{med}^2} \tag{2.2}$$

en donde $a = G_{med} - (G_{med}^2 + \omega^2 \cdot C_{med}^2) \cdot R_s$ y $\omega = 2\pi \cdot f$.

2.3. Espectroscopía de impedancias

Una medición en cierta forma similar a la de capacidad es la de impedancia compleja. De hecho radica en el mismo principio y para efectuarla es preciso tener en consideración las mismas precauciones. La diferencia con la medición de capacidad estiba en que al determinar la impedancia es posible identificar componentes eléctricos asociados a elementos de mayor complejidad.

La impedancia es una cantidad compleja que se pone de manifiesto al estimular un sistema con una señal AC. Un estímulo DC sólo permite registrar la respuesta del término real (es decir de las componentes resistivas). Al aplicar un señal AC, en cambio, las componentes inductivas y capacitivas de la estructura se evidencian a partir de los retardos que producen en la respuesta.

La respuesta se mide, por ejemplo, caracterizando el módulo de la impedancia ($|Z|$) y la fase (ψ). De esa manera es posible desacoplar las componentes real $Re(Z)$ e imaginaria $Im(Z)$. Los términos puros asociados a una resistencia, un capacitor y una inductancia son $Z_R = R$, $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$ y $Z_L = j\omega L$, respectivamente. El modo más habitual de presentar los datos suele ser el denominado diagrama Cole-Cole [4]. Éste consiste en la representación de $-Im(Z)$ en función de $Re(Z)$ para distintas frecuencias adquiridas.

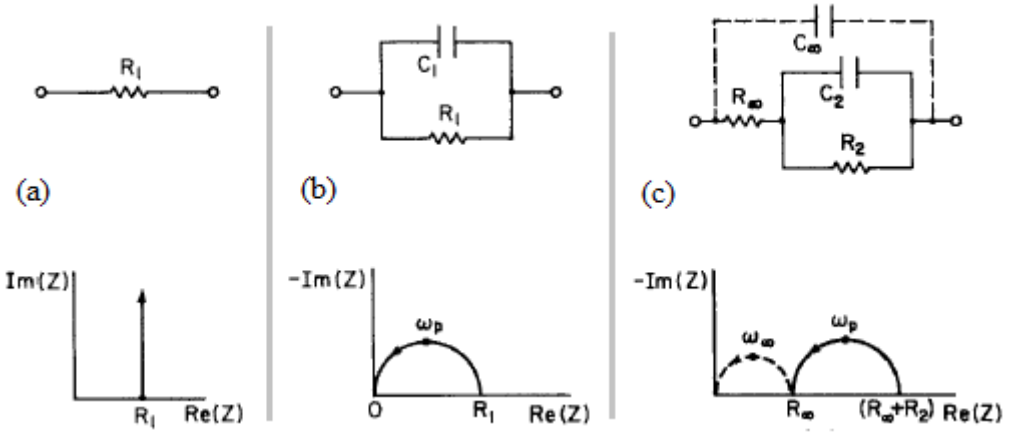


Figura 2.5: Diagramas Cole-Cole para los arreglos detallados en cada caso (extraído de [4]).

De la observación de la Fig. 2.5 se desprende la facilidad con que se identifican las componentes involucradas. En un arreglo puramente resistivo, la variación de la frecuencia no modifica la lectura de las abscisas. Un circuito RC paralelo se evidencia como un semicírculo de manera tal que en el límite $\omega \to 0$ se tiene $Z \to R$ mientras que complementariamente $\omega \to \infty$ se tiene $Z \to 0$. Sin embargo, los datos experimentales suelen presentarse más complejos, siendo necesarias combinaciones de más de dos elementos. Además, los ejemplos presentados en la Fig. 2.5 presentan los diagramas Cole-Cole hipotéticos ya que los rangos de frecuencias con que es posible estimular dependen de las especificaciones del instrumental empleado.

2.4. Modelado eléctrico equivalente

El modelado eléctrico equivalente es de vital importancia para la incorporación de las aplicaciones tecnológicas a las que dan origen las estructuras estudiadas. Las técnicas descriptas en las Secciones 2.1, 2.2 y 2.3 permiten elaborar representaciones eléctricas que pretenden simplificar el estudio de las estructuras, captando sus aspectos más sobresalientes, tanto como incorporar los modelos a eventuales programas de simulación, tales como $Pspice^{TM}$ o similar.

La Tesis explorará distintas vertientes relativas a estructuras metal-aislante-semiconductor (MIS) y metal-aislante-metal (MIM). Comenzará presentándose un análisis del daño producido por la radiación en estructuras de tipo MIS y luego se complementará con un estudio acerca de la robustez de los mismos frente a la degradación eléctrica. En ese caso se hará una discusión acerca de la caída de potencial en los distintos materiales que componen cada estructura. A continuación habrá de presentarse una pequeña incursión en los efectos de la radiación sobre un tipo de estructura distinto: memorias de tipo $FLASH$. Se verá que las mismas no son más que estructuras MIS algo más complejas y que están siendo empleadas como memorias, aunque algunos aspectos queden aún por dilucidar. Además el último tópico resulta particularmente interesante pues se vincula con la segunda parte de la Tesis que se enfoca en el fenómeno de conmutación resistiva. Por un lado, dicho mecanismo encierra la posibilidad de almacenar información, tal como lo hacen las memorias $FLASH$ aunque no necesariamente por los mismos mecanismos. Y por otro, el tipo de estructura que exhibe este comportamiento no es más que la descripta estructura MIM. Estas cuestiones son las que le dan cohesión al trabajo que en estas páginas se presenta.

Capítulo 3

Daño por radiación de *p*, *O* y *gamma* en *MIS* de alta constante

El aumento de la capacidad en una estructura con un dieléctrico definido se logra mediante la reducción del espesor. Sin embargo existe un límite por debajo del cual la corriente de fuga, por mecanismo túnel por ejemplo, perjudica la característica aislante de las películas. La alternativa se encontró en el reemplazo del mítico SiO_2 por los llamados dieléctricos de alta constante. Entre ellos deben mencionarse el dióxido de hafnio (HfO_2) y la alúmina (Al_2O_3). Éstos son particularmente interesantes debido a la alta constante dieléctrica del primero (alta comparada incluso con los demás dieléctricos designados como high-k[1]) y la energía de banda prohibida del segundo. En este escenario, parece razonable analizar la respuesta de un aislante constituido por un nanolaminado de ambos (NL), en la suposición que el apilamiento resultante evidenciará la mejor combinación de las propiedades de ambos.

En este capítulo se propone un análisis comparativo de los efectos observados en dispositivos mono y multicapas irradiados con iones pesados y los provocados por la incidencia de fotones gamma. La intención del estudio es la identificación del rol que juegan las interfaces frente a la incidencia de la radiación. Este trabajo fue producto de una colaboración con el grupo del Dr. Faigón de la Facultad de Ingeniería de la UBA. Las muestras fueron provistas por la Dra. Campabadal de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB), mientras que las irradiaciones fueron realizadas en los Centros Atómicos Constituyentes y Ezeiza de la CNEA.

[1] Si bien en la Tabla 1.1 hay dieléctricos con constantes muy por encima de la que corresponde al HfO_2 aquí se hace referencia sólo a aquellos compatibles con la tecnología $CMOS$.

3.1. Estructuras *MIS* basadas en dieléctricos de alta constante crecidos por *ALD*

Las muestras que se estudiaron consisten en estructuras MIS en las que el dieléctrico está constituído por películas delgadas de alta permitividad, que fueron obtenidas por medio de la técnica denominada deposición de capas atómicas (ALD, *Atomic Layer Deposition*[2]).

Las estructuras fueron fabricadas a partir de obleas de silicio tipo n, con una resistividad de $1-12\ \Omega cm$ (con una concentración de impurezas de $4\cdot10^{14}$ - $5\cdot10^{15}cm^{-3}$) y en obleas *tipo p* con una resistividad de $4-40\ \Omega cm$ (con una concentración de impurezas de $3\cdot10^{14}$ - $3\cdot10^{15}cm^{-3}$). 400 nm de óxido de campo fueron crecidos mediante oxidación térmica a 1100^0C [14].

Se cuenta con tres tipos de muestras[3], que se diferencian por el dieléctrico presente entre el metal y el semiconductor: Al_2O_3, HfO_2 y nanolaminado de ambos (ver Fig. 3.1). El llamado nanolaminado (NL) consiste en un apilamiento de 5 subcapas de óxido: tres de Al_2O_3 y dos de HfO_2, intercaladas, cada una de ellas de 2 nm, completando un total de 10 nm de espesor. Los detalles sobre el proceso particular para la obtención de cada dieléctrico se encuentran en el Apéndice A.

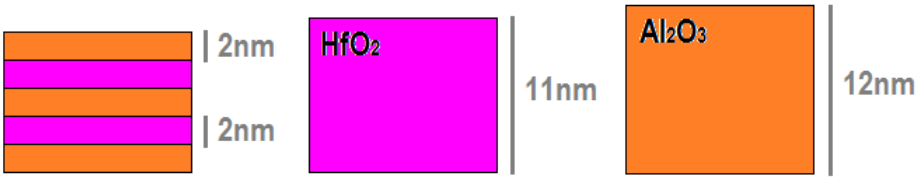


Figura 3.1: Esquema de los apilamientos MIS con los distintos aislantes mencionados.

Luego de efectuar la remoción de los vestigios de óxido presentes en la cara posterior del semiconductor, los dos extremos fueron metalizados con aluminio.

3.2. Caracterización eléctrica

La tolerancia a la radiación de estructuras MIS, basadas tanto en mono- como en multi-capas de dieléctricos de alta constante, constituye un aspecto de relevancia en la física de dispositivos. Como fue discutido en el Capítulo 1, los apilamientos MIS son importantes en sí mismos por su presencia en dispositivos tales como $MOSFET$ y $NROM$. Pero también por ser más elocuentes que las estructuras MIM en lo que respecta a la información que puede extraerse acerca de los

[2] Para más detalles acerca de la técnica remitirse al Apéndice A.

[3] No obstante debe decirse que al momento de irradiar con partículas pesadas se contaba únicamente con las estructuras basadas en Al_2O_3 y NL. La caracterización prístina así como la irradiación con fotones γ fueron efectuadas en los tres tipos de muestra mencionadas.

cambios que sufre el dieléctrico. Sin embargo la exploración del tema ha sido limitada y lo es más aún la comprensión al respecto.

Las estructuras fueron caracterizadas eléctricamente antes y después de las irradiaciones. En la Fig. 3.2 se presentan las curvas de capacidad en función del voltaje ($C-V$) de los dispositivos prístinos. Como fue descripto en el Capítulo 2.2, dichas curvas brindan información acerca de las cargas en el dieléctrico. La diferencia entre las curvas recorridas aumentando (IDA) y disminuyendo ($VUELTA$) el voltaje, se denomina histéresis[4] (Fig. 3.2). En las muestras de HfO_2 se aprecia una histéresis de 400 mV para las de sustrato *tipo p* y 200mV para las de sustrato *tipo n*. En cambio, las películas de Al_2O_3 y NL, depositadas en sustrato *tipo p*, no presentan diferencias entre sendos recorridos. Sí lo hicieron las mismas depositadas en sustrato *tipo n*, aunque los valores resultan menores que en el caso del HfO_2 (50 mV y 100 mV registrados para Al_2O_3 y NL, respectivamente). Existe cierto consenso en afirmar que la histéresis observada se debe a transiciones túnel entre el sustrato y las trampas electrónicas presentes en la película dieléctrica. Dichas trampas son inherentes al proceso de fabricación en sí mismo [15, 16, 17]. La probabilidad de apreciar dichas transiciones se vincula con la banda prohibida de cada aislante, siendo más probables en el material que menor barrera de potencial presenta. De manera que ello justifica la diferencia en las histéresis obtenidas para estructuras basadas en distintos dieléctricos.

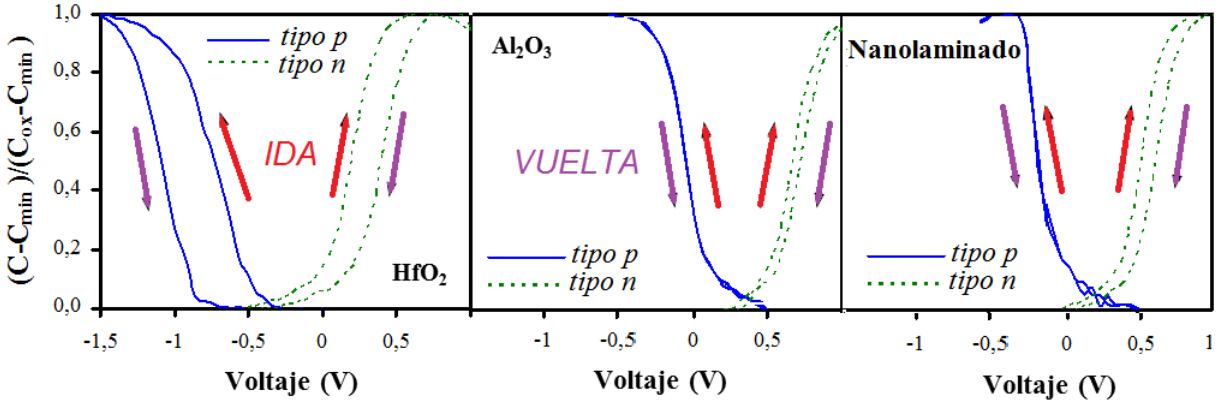


Figura 3.2: Capacidad en función del voltaje ($C-V$) medida en estructuras con los tres tipos de dieléctrico (HfO_2, Al_2O_3 y NL) para los dos tipos de sustrato.

3.3. Sobre los procesos de irradiación

La incidencia de partículas pesadas tanto como de radiación ionizante[5] produce diversos efectos en un cierto material que consisten, a grandes rasgos, en la modificación de la distribución de

[4] Estrictamente hablando las curvas IDA son aquellas que se recorren desde el régimen de inversión al de acumulación y las de $VUELTA$ lo hacen del modo opuesto.

[5] Siendo esta distinción un tanto artificial, como se verá más adelante.

cargas en su interior. Dicha modificación se expresa como cambios en la conducción que pueden justificarse por la presencia de carga atrapada, la generación de cargas móviles o la producción de defectos en la red. Conocida la naturaleza de la radiación incidente, los cambios observados pueden ser correlacionados con la distribución de cargas en el propio material. Naturalmente ello constituye un interés académico en sí mismo, puesto que ahonda en los mecanismos de conducción del material y de producción de cargas debidas a la radiación. Sin embargo, representa también un interés práctico por cuanto las películas estudiadas forman o formarán (eventualmente) parte de los dispositivos empleados en ambientes hostiles. En este paradigma es menester comprender las modificaciones inducidas por la radiación, dependiente de la naturaleza y la dosis de la misma, de modo de establecer las limitaciones de los posibles dispositivos.

Diversos son los efectos que puede provocar la radiación, aunque principalmente deben mencionarse el desplazamiento atómico y la ionización. Ambos tipos de interacción de la radiación con la materia producen cierta degradación. También existen, aunque no serán tratados aquí, efectos transitorios que pueden ser observados en ciertas condiciones particulares (como por ejemplo efectuando mediciones a baja temperatura o bien adquiriendo curvas *in situ* durante los períodos de relajación). En algunos casos, es posible compensar los efectos producidos mediante procesos de recocido, que pueden o no ser efectuados intencionalmente[6].

Por otra parte, es sabido que el resultado final de un proceso de irradiación depende de muchos factores: el tipo de radiación, la tasa de deposición de energía en el material y el tipo de material irradiado. Más aún, si el material no es sencillamente una película sino un dispositivo electrónico (con una estructura compleja). En ese caso habrá de considerarse la incidencia que tengan los cambios, provocados por la radiación, en el comportamiento general del dispositivo.

Este capítulo se focaliza en la degradación debida a la incidencia de partículas pesadas sobre películas dieléctricas fabricadas en apilamientos capacitivos. En principio se refiere a dispositivos con estructura MIS que han sido irradiados con iones de oxígeno y protones. Luego, compara el efecto producido por éstos con el provocado, en el mismo tipo de muestras, por la incidencia de radiación γ (Co^{60}). En el Capítulo 7 también se presentan algunos resultados referentes a la incidencia de partículas pesadas en estructuras con efecto de conmutación resistiva, para el cual este apartado constituye un precedente necesario. Recálquese que, como se ha dicho ya en el Capítulo 1, es interesante comenzar por el estudio de dispositivos MIS pues sus curvas eléctricas son mucho más elocuentes (que las estructuras MIM) sobre el tipo de carga generada.

Para poner a prueba la respuesta a la radiación, distintos grupos de muestras fueron expuestos a la incidencia de protones (10 MeV) y de iones de oxígeno (25 MeV). Las irradiaciones fueron efectuadas en las facilidades del CAC-CNEA, acelerador Tandar (TANDEM argentino)[7]. Por

[6] Las condiciones de irradiación aceleradas pueden provocar incrementos localizados de la temperatura independientes de las condiciones externas. Sobre las condiciones de irradiación véase el Apéndice B.

[7] Para más detalles acerca de esta facilidad remitirse al Apéndice B.1.

otro lado, la irradiación con rayos γ (Co^{60}) se realizó en PISI-CNEA (Planta de Irradiación Semi-Industrial). Los procesos de irradiación fueron sucesivamente interrumpidos para efectuar mediciones eléctricas ($C-V$ e $I-V$). Durante la incidencia de la radiación, los contactos no estuvieron conectados de modo alguno (flotantes). Con la intención de comparar los efectos producidos por los distintos tipos de radiación, la fluencia iónica fue convertida a Gy empleando el modelo discutido en [18].

3.3.1. Irradiación con iones pesados

Los iones pesados pueden interactuar con la materia de distintos modos, dependiendo fundamentalmente de su energía. En líneas generales puede decirse que cuanto más energéticas sean las partículas, mayor probabilidad tienen de atravesar el material interactuando principalmente a través de su nube electrónica. La probabilidad de colisión, que se expresa en la sección eficaz de la partícula, depende inversamente de la energía. Así es que resulta sencillo explicar por qué las partículas pesadas a alta energía interactúen fundamentalmente como radiación ionizante mientras que, para energías menores, deba considerarse el régimen elástico.

Es preciso aclarar que a medida que las partículas viajan a través de un material le entregan energía. De modo que una partícula, que inicialmente puede ser considerada en el régimen de alta energía, en su periplo por el interior del material puede terminar desencadenando colisiones. Claro que, para que esto suceda, el pico de Bragg (es decir la posición para la que las partículas incidentes se detienen) debe quedar dentro del apilamiento. Esto quiere decir que la longitud que necesariamente debe recorrer la partícula dentro del material sea la suficiente como para que pierda energía y alcance los valores apropiados para interactuar elásticamente con la red. La estimación de este parámetro se efectúa habitualmente mediante el código $SRIM$ (*The Stopping and Range Ions in Matter*) [19]. Éste permite considerar una partícula que incide sobre películas de materiales que pueden ser convenientemente elegidas. La Fig. 3.3 corresponde a los datos simulados mediante ese código para una estructura MIS con Al_2O_3 como dieléctrico, de las mismas características que los apilamientos medidos. Las partículas incidentes fueron iones de oxígeno de $20MeV$ de energía. De esa manera puede estimarse lo que se denomina rango de penetración R_p, que corresponde a la longitud recorrida por las partículas incidentes dentro del material. La región en donde los iones se ven finalmente frenados corresponde a la ubicación del pico de Bragg. Así R_p sirve como estimación a primer orden de si debe considerarse la probabilidad de colisión e incluso de implantación en la estructura simulada. De la Fig. 3.3, en la que $R_p \sim 15\ \mu m$, se extrae que las partículas incidentes alcanzan la condición de interacción elástica una vez adentradas en el volumen del semiconductor.

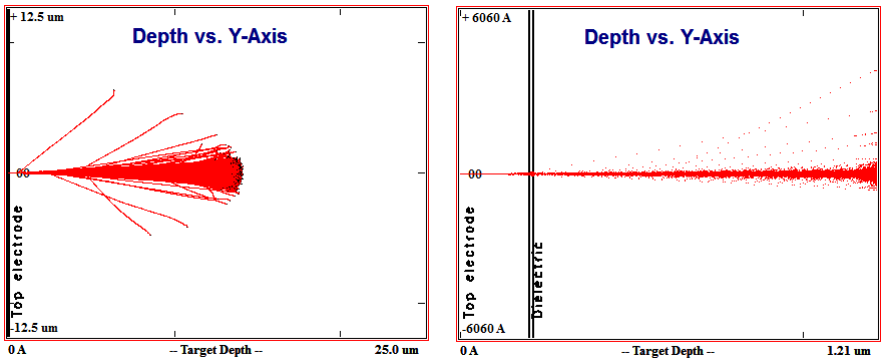


Figura 3.3: Simulación del recorrido de los iones de oxígeno O^{16} de 20 MeV al incidir en un apilamiento Al (200 nm) / Al_2O_3 (12 nm) / Si (500 μm) efectuada con el código $SRIM$. Las líneas rojas identifican el paso de las partículas pesadas que, según puede verse, atraviesan las capas metálica (Al) y dieléctrica (Al_2O_3) para implantarse en el semiconductor.

3.3.1.1. Iones de oxígeno

A medida que se produce la incidencia de la radiación (y la interrupción sucesiva para el seguimiento de los cambios progresivos) se fueron registrando la corriente y la capacidad en función del voltaje que, en el caso de los iones de oxígeno, se muestra en la Fig. 3.4.

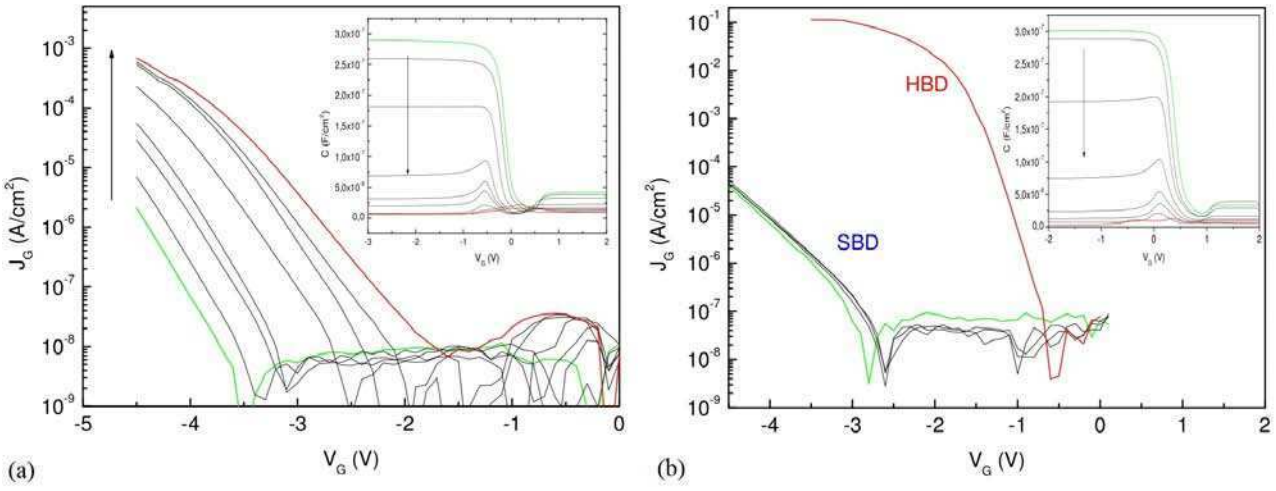


Figura 3.4: Densidad de corriente en función del voltaje. Mediciones efectuadas a intervalos regulares de dosis entregada en estructuras con Al_2O_3 (a) y NL (b) como dieléctricos (ambos sobre sustrato *tipo p*) irradiadas con iones de oxígeno.

Típicamente los dispositivos mostraron regímenes de conducción asociados a los modos de ruptura débil y fuerte (según sus siglas en inglés: SBD y HBD, respectivamente) [14]. Dichos modos se definen como el incremento progresivo de la corriente pero manteniendo la dependencia funcional, en el caso del SBD, y el abandono de la dependencia funcional (y la ruptura irreversible) para el HBD. En las interrupciones sucesivas (de los eventos de irradiación) se

efectuaron mediciones $C-V$ e $I-V$. Las curvas $C-V$ que se muestran corresponden al régimen de ruptura débil. Esto se debe a que una vez producida la ruptura fuerte, la estructura abandona la dependencia funcional que presentaba en estado prístino, y ya no es posible extraer información de la medición de capacidad. En cambio, mientras los efectos correspondan a un régimen de ruptura débil, es factible analizar de qué manera se van modificando las curvas.

En la estructura con dieléctrico Al_2O_3 se aprecia un aumento paulatino de la corriente que fluye a través de la estructura capacitiva (Fig. 3.4 (a)), acompañado de una reducción de la capacidad en acumulación. En el caso del NL, en cambio, las primeras curvas registradas no presentan cambios hasta que un único cambio apreciable se produce de manera drástica, evidenciando una ruptura catastrófica inmediata (Fig. 3.4 (b)). Una posible explicación radica en suponer que Al_2O_3 es más sensible a los efectos de la radiación (y del estrés eléctrico efectuado inmediatamente después) que el HfO_2. A su vez la súbita ruptura evidenciada en la muestra NL puede ser resultado del daño producido en las subcapas de Al_2O_3. De modo que si éstas modifican su constante dieléctrica, alteran la distribución de caídas de potencial precipitando la ruptura de las capas de HfO_2. Lamentablemente, en esta primera ocasión no se contaba con las muestras con dieléctrico simple de HfO_2 para poder comparar.

La cuestión de la reducción de la capacidad en acumulación es llamativa (ver *inset* en Fig. 3.4). Dicha variación puede ser directamente interpretada como un cambio en la constante dieléctrica del material en cuestión. Vale la pena aclarar que, si bien el efecto de resistencia serie[8] también permite justificar este comportamiento, es muy simple descontar su presencia[9] y, aun cuando esto fue realizado, el efecto de disminución persiste. Ello descarta la hipótesis de contar con una resistencia serie (constante) externa al apilamiento [5]. Cambios anómalos de la constante dieléctrica han sido reportados en nanolaminados de alta constante luego de una irradiación con un haz de electrones [20] así como debido a un proceso de recocido en atmósfera de oxígeno [21]. En este último caso, la difusión de átomos de oxígeno desde el interior de la matriz de los materiales de alta constante puede devenir en la formación de una capa interfacial. Ésta puede incluso presentar una constante dieléctrica menor, lo cual termina afectando la capacidad total del dispositivo. En las presentes condiciones experimentales es posible suponer que la generación de *dangling bonds* permite justificar un efecto tal, como se explica en [22]. En cuanto a la posibilidad de que se trate de un aumento de la resistencia serie, ha sido demostrado que la radiación puede afectar tanto el sustrato, por medio de daño por desplazamiento [23], como el contacto posterior de la estructura [24]. Inclusive, si se hace uso de algún programa de simulación de daño es posible obtener el rango proyectado para las partículas incidentes. De efectuarse dicho cálculo (a partir del programa $SRIM$, por ejemplo) se obtienen valores que rondan las decenas de μm. Esto constituye un indicio más en favor de la formación de capas de

[8] Por resistencia serie se entiende a un valor fijo, debido a algún agente que no pertenezca estrictamente a la estructura que se encuentra bajo estudio. Se discute al respecto en la Sección 2.2.1.

[9] Se describió cómo hacerlo en la Sección 2.2.1.

materiales indeseados tanto como la producción de daño en el volumen del semiconductor. En resumen, la hipótesis planteada es que se produce algún tipo de resistencia serie variable (por el cambio progresivo en las propiedades del semiconductor) a medida que la radiación incide en la estructura y que por ese mismo motivo no permite ser descontada mediante la técnica habitual.

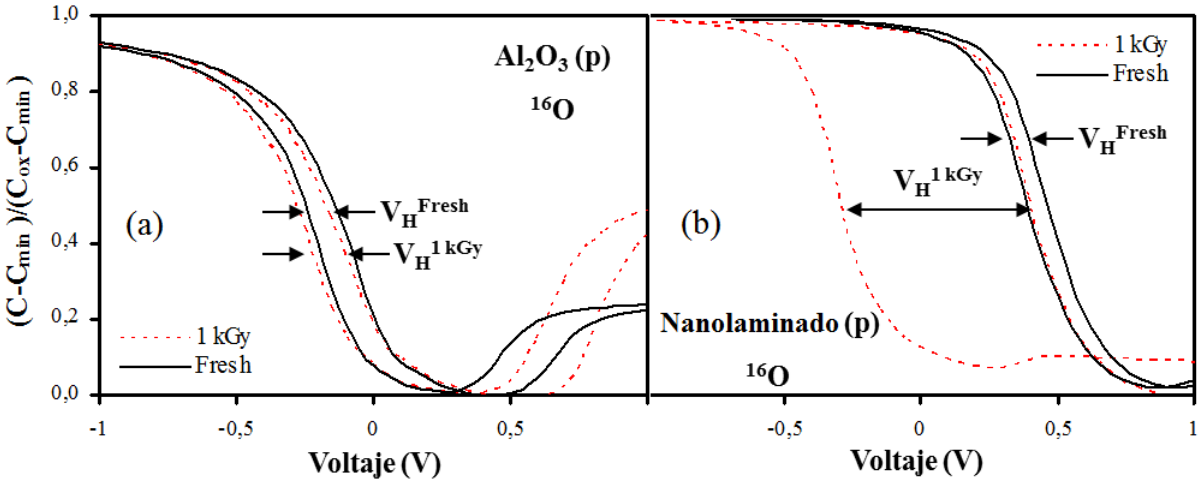


Figura 3.5: $C-V$ normalizada de las estructuras irradiadas con iones de oxígeno. Los dieléctricos en cada caso son: (a) Al_2O_3 (b) NL, ambos sobre sustrato *tipo p*.

En la Fig. 3.5 se presentan las curvas de capacidad normalizada[10] en función del voltaje antes y después de una cierta dosis de iones de oxígeno. En la Fig. 3.5 (a) se muestran los cambios producidos en un dispositivo basado en Al_2O_3 mientras que en la Fig. 3.5 (b) se encuentra los correspondientes a un dieléctrico nanolaminado. En las dos Figs. 3.5, se presentan dos excursiones para cada instancia. Ello corresponde a los barridos IDA y $VUELTA$ (incrementando y disminuyendo el valor del voltaje aplicado, respectivamente). La histéresis apreciada entre sendas excursiones, habitualmente cuantificada por la cantidad V_H, permite realizar una estimación de las trampas presentes en la estructura [14] en cada una de las situaciones. El cambio en la histéresis producido por la radiación incidente es una manera de cuantificar los efectos producidos. El cambio evidenciado en el caso NL indica un aumento considerable en la cantidad de trampas en el dieléctrico. Complementariamente, la identificación de la traslación de la curva (que se denominará ΔV_C) debida a la incidencia de la radiación permite cuantificar la creación de cargas fijas producidas. Nótese que, por convención, dicho desplazamiento se cuantifica a partir de las curvas de IDA. La ausencia de cambios para la dosis en cuestión señala que la producción de carga fija no es relevante. En la Fig. 3.5 (a) se aprecia también un incremento marcado de la capacidad en inversión que refleja un aumento en la cantidad de portadores minoritarios. De todos modos esta última observación debería ser relativizada por la normalización efectuada para presentar los datos.

[10] Debe decirse que para el análisis de la traslación se efectuó la normalización de la capacidad a su valor en acumulación. Ello radica en que la capacidad demuestra una marcada disminución, como puede verse en la misma figura.

A pesar de la creencia que indica que sólo los fotones producen ionización mientras que las partículas sólo producen colisiones elásticas, el proceso de ionización puede ser producido también por partículas cargadas [25]. Dicha confusión se justifica en la clasificación recurrente sobre los tipos de daño. Sin embargo, cualquier partícula cargada pasando a través de un cristal produce ionización, mediante la interacción con los electrones ligados a los átomos de la red. Las colisiones excitan electrones, que pasan a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. De este modo pares electrón-hueco son producidos a costas de la pérdida de energía de las partículas incidentes. Otro tipo de efecto que puede producirse es el llamado daño por desplazamiento que puede ocurrir en sólidos cristalinos como resultado de las colisiones de partículas energéticas con los núcleos de los átomos de la red. Si dicha colisión transfiere la energía suficiente puede desplazar un átomo de la red, y éste a su vez puede dislocar otros átomos. Una vez que pierde por completo su energía, se detiene y ocupa una posición intersticial. En realidad, puede terminar albergado tanto una posición intersticial como una vacancia e incluso hay reportes que tratan la preferencia que algunas especies presentan por el tipo de posición final que ocuparán. La cascada de átomos desplazados da origen a regiones desordenadas o *clusters* de daño que contienen átomos intersticiales, vacancias en la red y otros defectos intrínsecos. Asociado al proceso de daño por desplazamiento se produce la consecuente ionización debida a la ruptura de los enlaces de dichos átomos con sus respectivos electrones [15].

La Fig. 3.5 (b) presenta las curvas de capacidad en función del voltaje de un dispositivo nanolaminado de *tipo p*, antes y después de la irradiación (dosis total: $1kGy$, fluencia total: $1{\cdot}10^{11}\,\frac{iones}{cm^2}$). Se observa una traslación rígida de la curva $C-V$ hacia voltajes negativos para la dosis informada. De los *insets* de las Fig. 3.4 se concluye que dicha traslación es monótona con el aumento de la dosis entregada. Los capacitores basados en Al_2O_3 evidenciaron un comportamiento similar. El corrimiento de las curvas de los dispositivos irradiados puede ser explicado a partir de la inducción de cargas positivas en el óxido. Sin embargo, la histéresis en el Al_2O_3 se mantuvo en 100 mV mientras que en el NL, en respuesta a la incidencia de la radiación, aumentó de 100 mV a 600 mV. Dicho aumento se atribuye al atrapamiento de carga aunque no sea posible, a priori, definir si se debe a la presencia de HfO_2 en el apilamiento o de las múltiples interfaces entre las distintas subcapas.

3.3.1.2. Protones

En la Fig. 3.6 se presentan los resultados de la irradiación con protones. El efecto de reducción de capacidad en acumulación no fue registrado con esta especie. No se produjo una traslación rígida de las curvas, tal como fuera destacado en el caso del oxígeno, sino más bien una deformación de las mismas. Esto correspondería a haber modificado la densidad de estados de interfaz. Debe remarcarse el aumento observado en los valores de histéresis entre las curvas de IDA y $VUELTA$ antes y después de la radiación. Nuevamente, se apreció un aumento de la capacidad

en inversión, lo cual refleja un aumento en la cantidad de portadores minoritarios presentes en la estructura. La Fig. 3.6 (b) manifiesta un aspecto destacable de estas muestras. Luego de una primera dosis, se aprecia un corrimiento hacia valores positivos de voltaje mientras que, luego de un segundo pulso (dosis acumulada con el evento anterior), dicho corrimiento parece restituirse indicando la presencia de un fenómeno dinámico, no acumulativo.

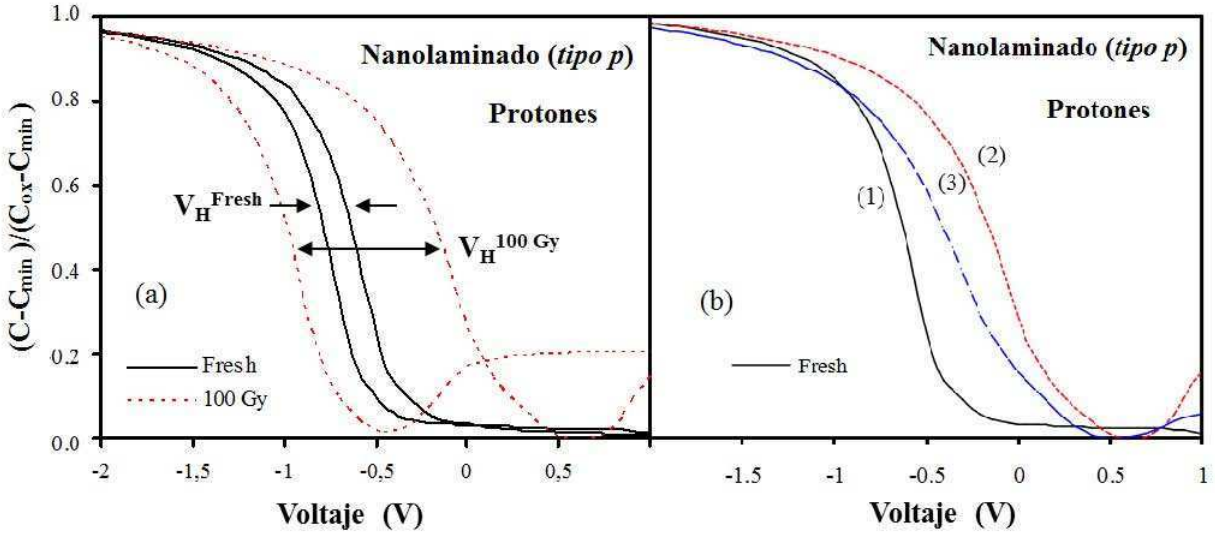


Figura 3.6: $C-V$ de las estructuras NL irradiadas con protones. (a) Curvas de IDA y $VUELTA$ para apreciar la variación en la histéresis. (b) Curvas de IDA para los casos: prístino (1) e irradiado (2) y (3). Luego de la segunda irradiación, curva etiquetada como (3), el sistema parece restituirse parcialmente.

Las estructuras MIS basadas en Al_2O_3 evidenciaron la deformación de las curvas $C-V$. Ello indica la generación de estados de interfaz. Éstos, a su vez, producen un desequilibrio en la condición de bandas planas que se observaba en la medición inicial. La capacidad en acumulación, en este caso, se mantuvo durante los distintos pulsos hasta una dosis total acumulada de $10Gy$, con una fluencia de 4,5 10^{10} $\frac{ions}{cm^2}$. El valor de histéresis observado en las sucesivas interrupciones del proceso de irradiación se indica también en la Fig. 3.10, cuando se compara el daño producido por las distintas fuentes analizadas.

3.3.2. Irradiación con fotones *gamma*

Además de las irradiaciones efectuadas en la línea multipropósito del Tandar en CAC-CNEA, muestras análogas fueron irradiadas en el CAE-CNEA. Aquí se presentan únicamente con fines comparativos, dada la distinción introducida sobre los posibles efectos de los distintos tipos de radiación. Las irradiaciones fueron efectuadas por Lucas Sambuco Salomone del grupo del Dr. Adrián Faigón, de la Facultad de Ingeniería de la UBA. Recuérdese que, con la intención de comparar las dosis entregadas por las distintas fuentes de radiación, todas las dosis fueron convertidas a Gy [26].

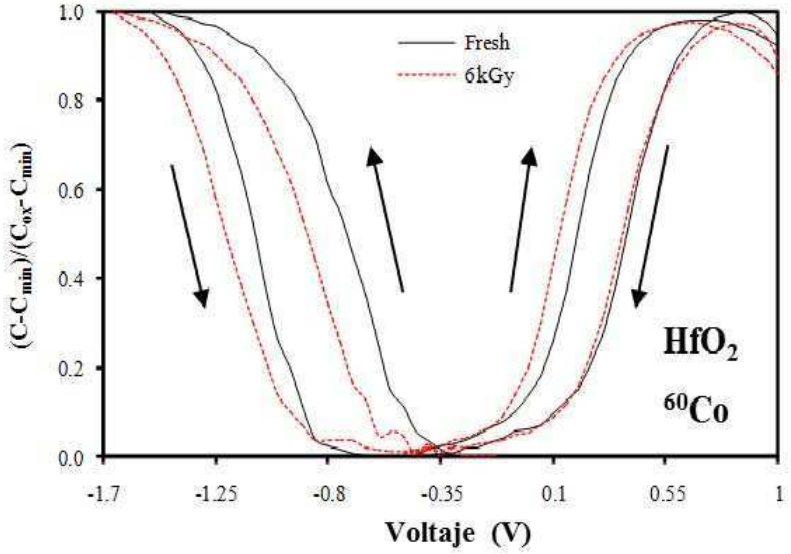


Figura 3.7: $C-V$ de una estructura basada en HfO_2 irradiada con fotones γ (Co^{60}).

En dos sesiones consecutivas se irradiaron 6 capacitores con 6 kGy y 30 kGy. La Fig. 3.7 muestra curvas $C-V$ de estructuras HfO_2 para ambos tipos de sustrato, antes y después de la irradiación con una dosis total de $6kGy$. En ambos casos se observa un desplazamiento hacia la izquierda: 140 mV para el sustrato *tipo p* y 70 mV para el sustrato *tipo n*. Dicho corrimiento puede ser explicado a partir del atrapamiento de carga positiva en el dieléctrico.

La radiación γ (fotones emitidos por una fuente de Co^{60}) puede producir ionización y electrones secundarios mediante el efecto fotoeléctrico, el efecto Compton o bien el proceso de creación-aniquilación de pares. En este caso, por el rango de energía con que se trabajó, se cree que el actuante fue principalmente el efecto Compton [27]. Los cambios asociados a este estímulo se presentan fuertemente dependientes del tiempo. Aunque el tipo de defecto asociado a una traslación rígida de la curva suele ser atribuido a carga fija en el óxido, ello no implica necesariamente que no existan efectos transitorios (pero que no se analizan en esta Tesis).

La Fig. 3.8 intenta sistematizar la comparación del corrimiento de voltaje, registrado a un valor fijo de capacidad ($V@C = cte$ definido como V_C). Como puede apreciarse, todas las curvas se desplazan negativamente con un incremento en el valor desplazado a medida que aumenta la dosis acumulada. Estos resultados están en acuerdo con otros similares publicados en [28].

La Fig. 3.9 presenta una comparación del cambio en la histéresis ΔV_H en función de la dosis entregada. Aquí debe decirse que, dado que la histéresis es un fenómeno fuertemente dependiente del campo eléctrico [27, 17, 29, 30], la modificación de V_H (el valor de histéresis para una cierta condición) puede atribuirse al cambio del voltaje aplicado referido al potencial de bandas planas (V_{FB}); pues es éste el que se ve modificado por la incidencia de la radiación. Dicho de otro modo, aún cuando el voltaje aplicado (en valor absoluto) sea el mismo, el campo eléctrico puede no

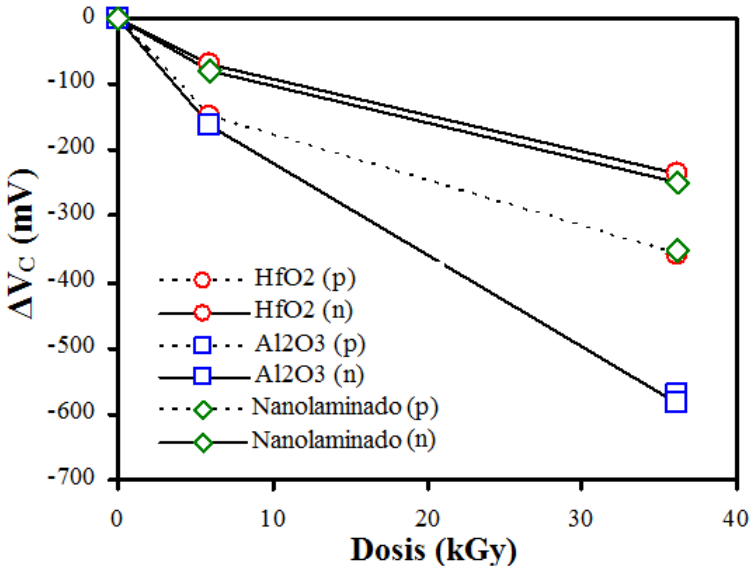


Figura 3.8: Evolución del voltaje para el que se alcanza la condición V_C en función de la dosis de radiación γ entregada.

serlo debido a la modificación de la condición V_{FB} y ésto puede devenir en una modificación de la histéresis observada.

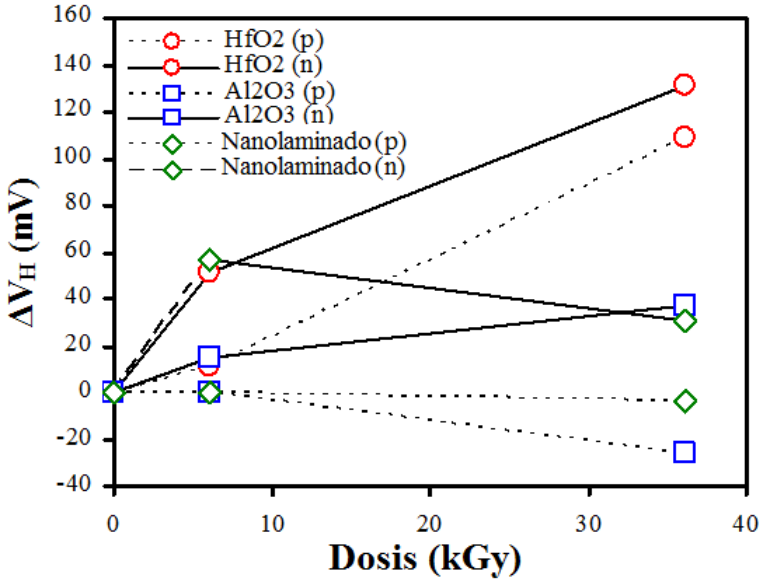


Figura 3.9: Evolución de la histéresis entre las curvas de *IDA* y *VUELTA* (ΔV_H) en función de la dosis de radiación γ entregada.

La diferencia en los cambios apreciados en las muestras de Al_2O_3 y NL radica en la cantidad de interfaces presentes en cada una de ellas. Las interfaces parecen ser las zonas más débiles en lo que a daño refiere [27].

3.4. Comparación del daño

En líneas generales (rayos γ e iones de oxígeno), Figs. 3.5 y 3.7, las curvas de capacidad posteriores a la radiación exhibieron un corrimiento lateral hacia valores negativos de voltaje. Ello puede ser explicado como la inducción de carga positiva en los aislantes.

En el caso particular de los iones de oxígeno se evidenció una disminución de la capacidad de acumulación. Este efecto puede ser atribuido al cambio de las propiedades del dieléctrico y/o a la aparición de una resistencia serie. Por otra parte, si bien la presencia de una resistencia serie puede ser descontada, tal como fuera mencionado, no todas las contribuciones pueden ser fácilmente consideradas. Por ejemplo, la resistencia debida a una distribución no-uniforme del perfil de dopado es difícil de descontar. En este sentido las partículas pesadas que inciden sobre el semiconductor (empleado como sustrato en estas muestras), provocan daño por desplazamiento a medida que la dosis aumenta. Ello modifica progresivamente la resistencia asociada a esta contribución. Mientras que, en el caso de la irradiación con protones, además de la disminución del valor de capacidad en acumulación, se observó una deformación de la dependencia $C - V$. Esto correspondería a haber modificado la densidad de estados de interfaz.

Los resultados demostraron que el impacto de iones pesados afecta las características eléctricas mediante mecanismos que se presumen de atrapamiento de carga, cambio en la resistencia serie y/o en el valor de la constante dieléctrica. Comparativamente, los rayos γ también produjeron atrapamiento de carga negativa. Este efecto está asociado a la producción de pares electrón-hueco de manera que al pasar los electrones a la banda de conducción tienen una movilidad mucho mayor que la de los huecos y llegan fácilmente a los electrodos del material. En cambio, los huecos se desplazan más lentamente pero pueden ir dirigiéndose hacia el electrodo favorecido por el campo mediante el mecanismo de *hopping* [29] (véase 1.4). Macroscópicamente sólo puede hablarse de atrapamiento de carga positiva, del mismo modo que se había mencionado para el caso de irradiación con oxígeno. Por su parte, el efecto más notorio en el caso de la irradiación con protones fue el atrapamiento de carga en la interfaz, lo cual no implica que no hayan estado presentes los demás mecanismos.

A pesar de haberse alcanzado dosis altas de radiación (en todos los tipos de fuente estudiada), la ruptura catastrófica fue poco frecuente. En el caso del dieléctrico Al_2O_3 no se alcanzó la condición HBD aún para las mayores dosis empleadas aunque sí se pusieron de manifiesto incrementos de corriente asociados al régimen SBD. Por el contrario, el NL mantuvo sus propiedades prácticamente inalteradas (en lo que refiere a la conducción eléctrica) hasta que alcanzó una condición por encima de la cual evidenció HBD. Presenta la ventaja de mantener sus propiedades hasta tanto se alcance la condición referida que, de por sí, corresponde a una dosis relativamente alta comparada con algunos ambientes hostiles (condiciones espaciales). Ello constituye una de las principales ventajas para seguir estudiando este tipo de material.

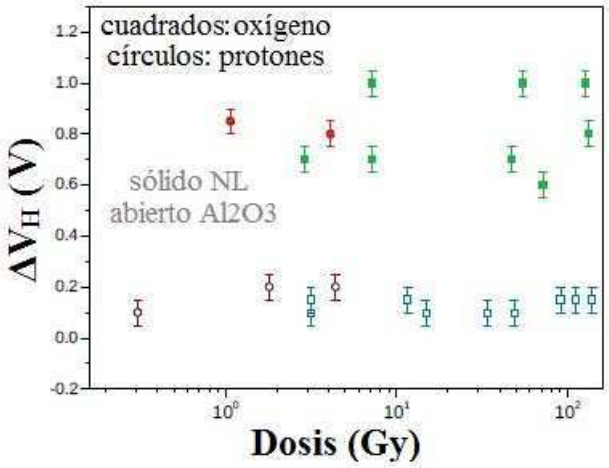


Figura 3.10: Evolución de la histéresis entre las curvas de *IDA* y *VUELTA* (ΔV_H) en función de la dosis representada por los iones incidentes. Se presentan datos experimentales correspondientes a dos tipos de dieléctrico (Al_2O_3 y NL) y a las dos especies mencionadas analizadas: protones e iones oxígeno.

La Fig. 3.10 muestra cómo se ve afectada la histéresis, ΔV_H, a medida que aumenta la dosis entregada, tanto en la irradiación con protones como con iones de oxígeno. Para la misma fuente de radiación y dosis, los apilamientos NL demostraron mayor histéresis que los de Al_2O_3. Sin embargo, como se indicó anteriormente, es preciso separar las influencias propias de la incidencia de la radiación del hecho de medir curvas eléctricas en sucesivas operaciones. Es decir, debe primero descartarse que los efectos observados se deban sencillamente al estrés eléctrico debido a las reiteradas mediciones efectuadas en los mismos dispositivos.

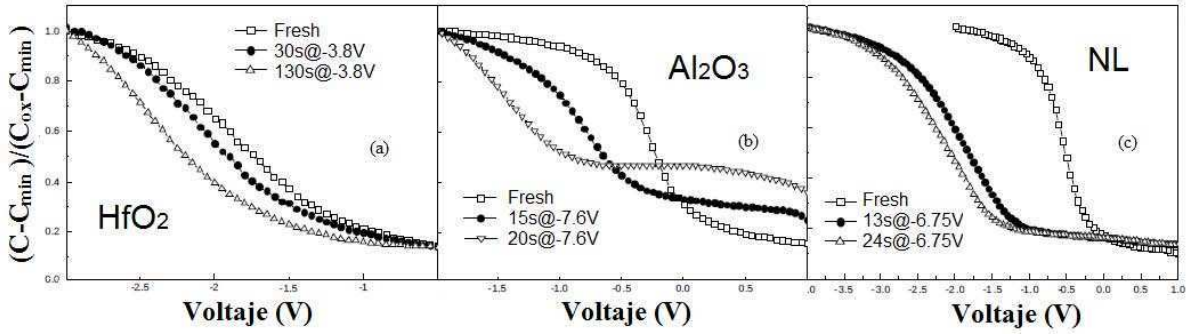


Figura 3.11: $C-V$ antes, durante y después de mediciones de estrés eléctrico. La comparación entre ellas demuestra que las mediciones en sí mismas producen cambios en la composición del aislante.

En ese sentido, las Figs. 3.11 presentan las curvas obtenidas en condiciones: prístina y estresada (con un mismo voltaje y dos intervalos temporales distintos). Éstas demuestran un comportamiento comparable con el de las muestras irradiadas con protones. Luego de estresar negativamente las estructuras NL (Fig. 3.11 (c)) se aprecia un corrimiento lateral en las curvas $C-V$. Tal como se argumentó en los casos de radiación γ y oxígeno, esto se atribuye al atrapamiento de carga positiva. Además la Fig. 3.11 (b) evidencia un incremento de la capacidad en inversión

así como de la capacidad en acumulación. En cierta manera, esta situación resulta similar a la que se presentó en la Fig. 3.11, por cuanto se producen variaciones de la capacidad (aunque en el régimen de acumulación el cambio haya sido el opuesto). Los casos ejemplificados en la Fig. 3.11 corresponden al régimen de ruptura débil (SBD), ya que una vez establecida la conducción (ruptura catastrófica o HBD) deja de tener sentido informar la capacidad de la estructura.

3.5. Conclusiones

Se caracterizaron estructuras MIS basadas en tres dieléctricos diferentes (HfO_2, Al_2O_3 y NL) antes y después de eventos sucesivos de irradiación con partículas pesadas (iones de oxígeno y protones) y fotones γ. Los cambios apreciados en las curvas de capacidad y corriente en función del voltaje permitieron establecer similitudes y diferencias entre dieléctricos y entre fuentes de radiación.

Todos los dieléctricos sometidos a radiación γ y a iones de oxígeno evidenciaron traslaciones rígidas de las curvas $C-V$ hacia voltajes negativos. Esto se explicó por la inducción de carga positiva en los aislantes. Ello indica que los iones con que se incidió estaban interactuando con el dieléctrico sólo a través de su nube electrónica.

Por otra parte, la irradiación con iones de oxígeno produjo una reducción de la capacidad en acumulación. A partir de los estudios efectuados se concluyó que podía deberse a dos motivos: a la modificación de las propiedades intrínsecas del dieléctrico o a la modificación de las propiedades del sustrato. Mediante mediciones de capacidad a distintas frecuencias se descartó que pudiera deberse a la presencia de una resistencia serie externa al apilamiento.

De la interpretación conjunta de los resultados resulta una explicación que satisface las distintas observaciones. En el trayecto dentro del material, los iones van perdiendo energía progresivamente de modo que, en su recorrido por las capas más delgadas (el electrodo superior y el dieléctrico), la interacción se produce sólo por ionización de cargas. Por el contrario, el semiconductor es lo suficientemente grueso como para que el pico de Bragg quede contenido en su interior, según indican las simulaciones efectuadas con el $SRIM$. A medida que aumenta la fluencia, aumenta progresivamente la implantación de iones que se manifiestan eléctricamente como una resistencia de carga variable.

En el caso de la irradiación con protones se apreció una deformación de las curvas que podría ser consecuencia de la formación de estados de interfaz. Sin embargo, la observación efectuada a partir de las mediciones de estrés eléctrico revela que es preciso relativizar los efectos atribuidos a la incidencia de la radiación. En el Capítulo 4 se ahondará en este tópico.

Con los protones no se observa el efecto de reducción de la capacidad y, en el escenario anterior, es fácilmente justificable. La longitud de penetración de los protones (esto es la localización del pico de Bragg) es mayor que para especies más pesadas como el O^{16}, quedando por fuera del apilamiento.

La comparación de los daños sufridos por los dieléctricos Al_2O_3 y NL indica que ambos son resistentes a altas dosis de radiación. Esto significa que demuestran una baja probabilidad de ruptura catastrófica. El Al_2O_3 evidencia un régimen de ruptura débil (SBD) sin observación de HBD. El NL, por su parte, mantiene inalteradas sus propiedades (es decir no presenta SBD) hasta la producción repentina del HBD en casos límite. Lo repentino del cambio observado en el caso del NL fue explicado como una modificación progresiva de las subcapas de Al_2O_3 presentes en el apilamiento que altera el balance de las tensiones aplicadas a cada subcapa, desencadenando la ruptura catastrófica del HfO_2 (el cual naturalmente presenta una mayor cantidad de cargas atrapadas). No obstante se vuelve necesario un análisis en profundidad de la incidencia de las múltiples interfaces presentes en el dieléctrico, más allá de los óxidos de los que cada una está compuesta.

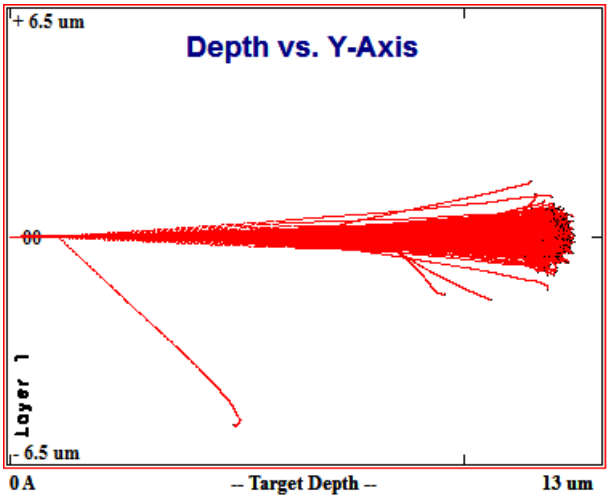


Figura 3.12: Simulación efectuada con el código $SRIM$ de iones de oxígeno 20 MeV incidiendo sobre una película metálica de Al.

Queda pendiente una contrastación estadística de las observaciones realizadas, que no fue posible debido a la limitada cantidad de muestras disponibles. Por otro lado, sería interesante analizar el efecto de la implantación de las partículas en las películas dieléctricas pues, como se dijo, los efectos observados fueron atribuidos a los cambios producidos en el semiconductor. Para lograrlo sería necesario disminuir la energía de las partículas incidentes. No obstante, en la facilidad del TANDAR no es posible reducir la energía lo suficiente. Un modo artificial de hacerlo puede resultar de la interposición de una lámina de material con el espesor adecuado como para reducir la energía hasta que alcance el régimen elástico. La Fig. 3.12 demuestra que si se depositaran

$\sim 13\mu m$ de Al sería posible restringir el daño por colisiones a la película dieléctrica ubicada inmediatamente después del metal.

Los resultados presentados a lo largo del capítulo fueron publicados en los siguientes trabajos Palumbo y col., Microelectronic Engineering, vol. 88, 2011 y Quinteros y col., IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. 59, 2012 y se adjuntan en el Apéndice E.

Capítulo 4

Estudio de estructuras MIS basadas en Al_2O_3, HfO_2 y nanolaminado de ambos, por daño eléctrico

Como se explicó en el capítulo anterior, la combinación de distintos materiales está siendo empleada teniendo en vista una amplia variedad de aplicaciones [31, 32, 20, 33, 34]. Sin embargo, la degradación y ruptura de dieléctricos NL constituyen aspectos sin resolver en lo que refiere a la fiabilidad de los mismos. A partir de la conclusión del capítulo anterior se evidenció que, además del daño provocado por la eventual incidencia de radiación en un dispositivo (tanto de uso terrestre como espacial), es preciso conocer la tasa de degradación debida al estrés eléctrico.

En este apartado se analiza la respuesta de estructuras MIS a la operación prolongada bajo voltajes constantes. Se analiza la vinculación entre la evolución de la corriente en función del tiempo y el voltaje aplicado externamente. Además, la medición en dispositivos monocapa posibilita la asignación de roles a cada material presente en los NL. La construcción de histogramas de probabilidad acumulada permite justificar la utilización de un modelo percolativo. La implementación de dicho modelo reviste particular importancia por cuanto permite proyectar los datos en condiciones normales de operación.

Los dispositivos empleados en el siguiente estudio presentan idénticas características que los utilizados en el Capítulo 3 y fueron fabricados por la Dra. Campabadal en la Universidad Autónoma de Barcelona (los detalles se encuentran en la Sección 3.1 y el Apéndice A).

4.1. Estrés eléctrico. Consideraciones generales

La respuesta de un dispositivo frente al estrés eléctrico constituye una técnica bastante difundida para poner a prueba la fiabilidad del dieléctrico. Consiste en la aplicación de un voltaje constante, CVS (según su sigla en inglés), mientras se registra la corriente que circula en función del tiempo. La elección del valor de tensión al cual someter la muestra es un parámetro que debe ser elegido con cierto criterio. En esta oportunidad, se puso a prueba la relevancia del valor elegido y se demostró que tiene una incidencia directa sobre la estadística de ruptura.

La implementación de dieléctricos multicapa resignifica la necesidad de una estadística de ruptura. En particular, porque es necesario definir qué se entiende por ruptura cuando existe más de una capa aislante cuyas características puedan verse modificadas de manera irreversible. Esto resulta particularmente importante cuando el estímulo consiste en la aplicación prolongada de un valor de voltaje. Ya que, a diferencia de los casos de irradiación (en donde la presencia de interfaces o la densidad de los materiales parecían dominar los efectos observados), la alternancia de materiales con distinto $\boldsymbol{K}$ (constante dieléctrica) obliga a considerar las caídas de potencial asociadas a cada subcapa. Recuérdese que, como se dijo en la Sección 1.1, la caída de tensión en un dieléctrico está regida por $\vec{\mathbf{D}}$ (el campo en el material), que se vincula con el voltaje mediante las constantes dieléctricas. Esta apreciación pone de manifiesto que en un apilamiento laminado, con materiales de características disímiles, es delicada la elección de valores tal que no se esté forzando la ruptura de alguna de las subcapas de manera individual. Se discutirá al respecto en las secciones siguientes.

La técnica de estrés eléctrico supone la aplicación de un voltaje menor al que precipitaría una ruptura dieléctrica inmediata. En términos concretos esto implica que si un material presenta la ruptura cerca de V_{BD}, debe aplicarse un estímulo $V_{stress} < V_{BD}$.

En primer lugar hay que referirse a cómo se determina V_{BD}. Más allá que, para ciertos materiales, exista una estimación acerca del campo eléctrico necesario para lograr la ruptura, suele ser mejor efectuar una estimación en la propia muestra (debido a que la calidad del dieléctrico depende del proceso de fabricación). Por este motivo obtener la condición de ruptura en una muestra testigo (es decir del mismo tipo que se empleará en adelante), brinda una confirmación acerca de la calidad del dieléctrico y disipa ambigüedades que pudieran surgir si ello no fuera llevado a cabo. Típicamente para determinar el voltaje de ruptura se efectúa una excursión de voltaje en la que se registra la corriente $(I - V)$. De esa manera, y con una mínima estadística, puede confirmarse el V_{BD} que, si se trata de un material conocido, debe asemejarse a la estimación efectuada a partir de valores tabulados.

Una vez establecida la condición V_{BD}, uno debe preguntarse por $V_{stress} < V_{BD}$. No está claro cuánto menor debe ser V_{stress} con respecto a V_{BD} (en el sentido de que no existe consenso acerca del porcentaje que deba aplicarse), pero será determinado por las posibilidades experimentales.

La intención de aplicar un voltaje menor, radica en la necesidad de apreciar la dinámica del proceso en escalas temporales que le permitan a los equipos registrar la evolución. Así descripto puede parecer que lo más conveniente es elegir el menor voltaje posible. Sin embargo debe considerarse que la reducción del valor aplicado va en detrimento de la escala temporal que se requerirá (para registrar la dinámica completa hasta la condición de ruptura catastrófica). Se pone de manifiesto la necesidad de arribar a un compromiso entre el valor de tensión externa, tal que brinde la posibilidad de apreciar la dinámica con el suficiente detalle, pero que permita observar la degradación completa en una escala temporal razonable[1].

En primera instancia se efectuaron mediciones de exploración, para determinar cualitativamente el comportamiento general de las distintas muestras. Éstas consistieron en mediciones de corriente en función del tiempo ($I-t$) mientras un cierto voltaje constante se mantiene aplicado entre los electrodos; lo cual constituye una típica medición CVS.

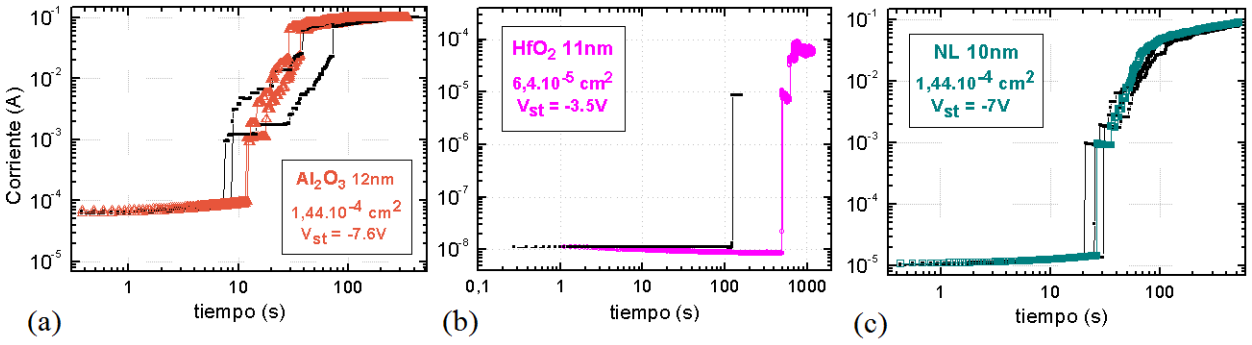


Figura 4.1: Corriente en función del tiempo (mediciones de estrés eléctrico) para los aislantes (a) Al_2O_3 ($CVS@-7{,}5V$) (b) HfO_2 ($CVS@-3{,}5V$) (c) NL ($CVS@-7V$). En cada caso se especifica la condición de polarización empleada, el espesor del dieléctrico y el área de los dispositivos estresados.

Como se desprende de la Fig. 4.1 todos los dieléctricos presentaron procesos de ruptura escalonada. No obstante, comparando la progresión entre la corriente previa al primer evento y la alcanzada en el estadío final, el HfO_2 evidenció una menor cantidad de escalones.

En línea con la exposición que se efectuó anteriormente, las tensiones aplicadas satisfacen la condición impuesta respecto del valor de ruptura (véase la Tabla 4.1) pero no necesariamente representan campos eléctricos equivalentes en los distintos dieléctricos. Justamente de allí se desprende la hipótesis del presente estudio: no es posible analizar la respuesta de distintos materiales si las condiciones eléctricas a las que son sometidos redundan en regímenes diferentes para cada uno de ellos.

[1] De hecho se verá que en el caso de uno de los dieléctricos bajo estudio (HfO_2) la condición de voltaje impuesta implicaba mediciones de varios días de duración por cada dispositivo.

4.1.1. Sobre la equivalencia de las condiciones

La ley de Gauss plantea la condición de contorno sobre los campos eléctricos de dos regiones del espacio[2]:

$$\mathbf{E}_{1j} - \mathbf{E}_{2j} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0}. \tag{4.1}$$

La diferencia entre los campos en cada una vendrá determinada por la carga atrapada en la interfaz entre ellas (pesada por la permitividad del vacío, ϵ_0). De manera complementaria, si se supone que no existe carga interficial entre dos regiones, es posible inferir que los campos eléctricos deben ser equivalentes. Cuando esas dos regiones son medios materiales, Bersuker y col. [35] demostró que lo más adecuado es redefinir la ley como $\vec{\mathbf{D}_1} = \vec{\mathbf{D}_2}$. De ese modo se tiene en consideración el caso más general de polarización del material[3], reescribiendo la expresión en función de los campos $\epsilon_1 \cdot \vec{\mathbf{E}_1} = \epsilon_2 \cdot \vec{\mathbf{E}_2}$ es decir $\epsilon_1 \cdot \frac{V_1}{t_1} = \epsilon_2 \cdot \frac{V_2}{t_2}$. Y que, en particular, empleando la definición de EOT (espesor equivalente al SiO_2 [2]), puede deducirse una relación entre el voltaje externo aplicado V_G y la caída de tensión en cada subcapa:

$$\epsilon_i \cdot \frac{V_i}{t_i} = \epsilon_{SiO_2} \cdot \frac{V_G}{EOT} \tag{4.2}$$

donde V_i, t_i y ϵ_i corresponden a la caída de tensión, el espesor y la constante dieléctrica del material identificado con la etiqueta i. Puede verse que el cociente entre EOT y la permitividad del SiO_2 se vincula con el espesor real del dieléctrico por medio de su constante $highk$. Sin embargo, puesto que el objetivo aquí es evaluar el comportamiento de muestras NL es preciso considerar la posibilidad de tener varias capas dieléctricas con distintas constantes. En ese caso: $\frac{EOT}{\epsilon_{SiO_2}} = \frac{t_1}{\epsilon_1} + \frac{t_2}{\epsilon_2} = \frac{t_1 \cdot \epsilon_2 + t_2 \cdot \epsilon_1}{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}$. Para las muestras en cuestión, los subíndices 1 y 2 indican los dieléctricos HfO_2 y Al_2O_3, del mismo modo que i en la ecuación 4.2 representa las distintas subcapas. Con lo cual, al fijar $i = 1 = HfO_2$ y reemplazar la fracción $\frac{\epsilon_{SiO_2}}{EOT}$ por la relación deducida para dos dieléctricos se llega a la expresión 4.4[4]:

$$\epsilon_{HfO_2} \cdot \frac{V_{HfO_2}}{t_{HfO_2}} = \frac{\epsilon_{HfO_2} \cdot \epsilon_{Al_2O_3}}{t_{HfO_2} \cdot \epsilon_{Al_2O_3} + t_{Al_2O_3} \cdot \epsilon_{HfO_2}} \cdot V_G, \tag{4.3}$$

$$V_{HfO_2} = \eta_{HfO_2} \cdot V_G = \frac{\epsilon_{Al_2O_3} \cdot t_{HfO_2}}{t_{HfO_2} \cdot \epsilon_{Al_2O_3} + t_{Al_2O_3} \cdot \epsilon_{HfO_2}} \cdot V_G. \tag{4.4}$$

[2] El índice j indica una componente del campo. De modo que la relación puede considerarse escalar.

[3] Recordemos que la permitividad o constante dieléctrica se define como la suma de las contribuciones correspondientes al campo eléctrico y a la respuesta al campo eléctrico por un medio material que puede ser considerado lineal.

[4] La misma deducción fue presentada en simultáneo por Conde en [34].

Material	Espesor	Constante dieléctrica K	E_{BD}	V_{BD}	V_{stress}
Al_2O_3	$12nm$	9	$0{,}75\frac{V}{nm}$	$-9V$	$-7{,}6V$
HfO_2	$11nm$	20	$0{,}41\frac{V}{nm}$	$-4{,}5V$	$-3{,}5V$
NL	$10nm$	-	-	-	$-7V$

Tabla 4.1: Materiales empleados como aislantes, campos eléctricos de ruptura y voltajes necesarios para cada condición de BD calculado para el espesor correspondiente. Las constantes dieléctricas expresadas fueron extraidas de [34].

Con esta relación en mente es posible resignificar las condiciones aplicadas en las mediciones presentadas en la Fig. 4.1. En la Tabla 4.1 se resumen algunas características de las mediciones efectuadas (aunque no se muestren aquí todas ellas). Allí queda claro que $V_{stress}^{HfO_2} < V_{BD}^{HfO_2}$ y $V_{stress}^{Al_2O_3} < V_{BD}^{Al_2O_3}$ pero no es directo concluir que $V_{stress}^{NL} < V_{BD}^{HfO_2}$ o que $V_{stress}^{NL} < V_{BD}^{Al_2O_3}$. O al menos no lo era hasta tanto no se expresara la relación que se dedujo en el desarrollo precedente. En el caso más sencillo, en que se considere que el NL está compuesto sólo por dos subcapas[5], se obtiene que los voltajes aplicados en cada subcapa representan los siguientes campos eléctricos: $E_{Al_2O_3}^{NL} = 0{,}87\frac{V}{nm}$ y $E_{HfO_2}^{NL} = 0{,}39\frac{V}{nm}$. La comparación con los E_{BD} presentados en la Tabla 4.1 permite una conclusión inmediata: la condición aplicada durante el estrés del NL corresponde a someter la subcapa de Al_2O_3 a un campo que está por encima del umbral de ruptura.

4.1.2. Elección de condiciones adecuadas

En la sección anterior se puso de manifiesto que las condiciones equivalentes de estrés deben deducirse de la relación planteada por la ec. 4.4. Partiendo de la base que los valores con que se estresaron los dieléctricos simples (Al_2O_3 y HfO_2) eran apropiados, es posible redefinir el voltaje que debe ser aplicado en el caso NL[6]. Se emplea la relación en el sentido contrario en que se lo hizo anteriormente, se reemplaza un valor de campo eléctrico para una de las subcapas y se deduce cuál debe ser el voltaje externo entre los electrodos de la muestra NL.

A su vez, la discusión planteada en la sección anterior pone de relieve un aspecto complejo de la medición $I - t$ de los dispositivos NL. Debido a la notable diferencia entre las constantes dieléctricas de los óxidos que lo componen, la distribución de las caídas de potencial es muy disímil. Así es que existen valores de voltaje para los cuales Al_2O_3 está por encima del umbral de ruptura mientras que HfO_2 no lo está. Aunque pueda parecer irrelevante, se trata de una afirmación que modifica de manera sustancial el estudio de la fiabilidad de este tipo de dieléctrico laminado. Los estudios de degradación se efectúan en condiciones aceleradas que permiten

[5] De hecho, desde el momento en que se asumió que las interfaces no jugaban un rol determinante, implícitamente se está afirmando que las 5 subcapas colapsan a sólo 2: una de HfO_2 de $4nm$ de espesor y otra de Al_2O_3 de $6nm$.

[6] Para ser estrictos, una sola de las variables es independiente. Es decir, sólo uno de los valores de estrés se mantendrá (el de Al_2O_3 o el de HfO_2) mientras que el complementario y el del NL vendrán determinados por las relaciones entre ellos.

Región	Condición	Descripción
1	$\|V_G\| < 6V$	Al_2O_3 y HfO_2 por debajo de la condición de ruptura
2	$6V < \|V_G\| < 7{,}1V$	Al_2O_3 en régimen de ruptura y HfO_2 por debajo del umbral
3	$\|V_G\| > 7{,}1V$	Al_2O_3 y HfO_2 en régimen de ruptura

Tabla 4.2: Clasificación de los rangos de voltaje dependiendo de la condición a que se ve sometida cada capa de material en el aislante NL.

extrapolar el comportamiento eléctrico a lo largo de la vida útil de los dispositivos. Dichas condiciones se denominan aceleradas porque efectivamente lo son. Por ejemplo, para poner a prueba un componente que se espera operar a $5V$ por un período de 10 años se aplican condiciones tales que puedan equipararse al daño acumulado en ese tiempo. Sin embargo, si en la necesidad de acelerar la degradación, las condiciones de trabajo del dispositivo se modifican, las proyecciones efectuadas serán erróneas. Dicho de otro modo, el estímulo eléctrico en las condiciones normales de operación nunca superará la condición de ruptura. Si durante los estudios de calificación del dispositivo se lo lleva a un régimen de ruptura, la vida útil proyectada se vería innecesariamente subestimada. La Tabla 4.2 resume la situación. En ella se detalla la condición de las subcapas dependiendo del voltaje (V_G) aplicado entre los electrodos del apilamiento NL. La *Región* 1 representa la condición adecuada para analizar la degradación. La *Región* 2, en cambio, implica una proyección erróneamente estimada. Mientras que finalmente la *Región* 3 es tal que los dos materiales evidenciarían un régimen de ruptura.

4.2. Estadística de *Weibull*

El primer evento de ruptura no siempre produce la falla de un dispositivo; claro que esto, en realidad, depende del tipo de evento (ruptura débil, SBD, o fuerte, HBD). De hecho, cada escalón en las Figs. 4.1 será interpretado como un evento aún cuando el dieléctrico pueda seguir degradándose. En cualquier caso, queda al descubierto la necesidad de emplear un modelo que permita describir la estadística de los sucesivos estadíos que devengan, eventualmente, en la ruptura catastrófica. En particular, se ha demostrado que en una capa dieléctrica delgada es factible apreciar una ruptura progresiva [36].

La estadística de *Weibull* se basa en un modelo percolativo [12]. En su acepción más general dicho modelo considera un volumen subdividido en celdas (o elementos) tales que sus características individuales determinan la plausibilidad de conectar los extremos del volumen. En el caso particular de la ruptura catastrófica, el volumen vendría representado por el material dieléctrico (véase la Fig. 4.2). Allí se manifiesta que las celdas constituirían elementos abstractos, identificados con regiones que pueden clasificarse como sanas o defectuosas.

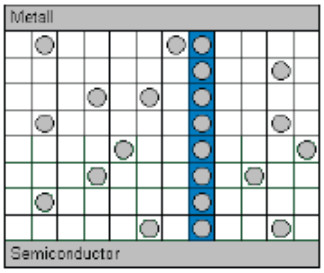


Figura 4.2: Representación esquemática de la estructura pensada a partir de un modelo percolativo.

En un material que se considera inicialmente libre de defectos, cada celda tiene una probabilidad[7] no nula de ser defectuosa. Si la condición normal de cada elemento de volumen es la aislación eléctrica, como en el presente caso, se entenderá por celda defectuosa a aquella que sea conductora. La producción de un defecto, esto es el cambio de una celda de la condición sana a la defectuosa, no puede ser identificada experimentalmente. No obstante, dado que el estímulo (que es la aplicación de un voltaje) se mantiene en el tiempo, existe la posibilidad que algunas de las celdas defectuosas resulten estar razonablemente alineadas (en azul en la Fig. 4.2[8]). De ese modo puede formarse estadísticamente un camino defectuoso o percolativo entre los extremos del volumen que se identifican con los contactos metálicos del dispositivo. Ello habilita la circulación eléctrica entre los electrodos y se identifica como un evento que se expresa experimentalmente como un incremento finito de la corriente (salto).

Partiendo de la probabilidad de falla de una celda y suponiendo la independencia de los eventos en distintos elementos, es posible plantear la probabilidad de hallar una columna defectuosa[9]:

$$F_{camino}(\lambda) = \frac{1}{9} \cdot \lambda^n, \tag{4.5}$$

donde $n = \frac{t_{ox}}{a_0}$ con t_{ox} es el espesor del dieléctrico y a_0 la dimensión lateral de la celda[10]. Se interpreta que los defectos están alineados si, dada una celda defectuosa, al menos una celda vecina (es decir que tenga por lo menos un vértice en común) también lo es. A partir de la columna se integra entre todas las posibles columnas que presenta el volumen y se obtiene finalmente la probabilidad de hallar un camino percolativo que conecte los electrodos del apilamiento. La probabilidad de supervivencia será la unidad menos la probabilidad de falla, por lo tanto

$$R_{camino}(\lambda) = 1 - F_{camino} \Rightarrow R_{BD}(\lambda) = 1 - F_{BD} = [R_{camino}]^N, \tag{4.6}$$

[7] La probabilidad responde a una distribución de Poisson. Véase el Apéndice C para una descripción completa.
[8] Se explica en el Apéndice C que un camino percolativo no necesariamente está constituido por una columna de defectos.
[9] En realidad se trata de un camino percolativo defectuoso. Para más detalles remitirse al Apéndice C.
[10] Si se observa la Fig. 4.2 se notará que n representa la cantidad de celdas en que puede dividirse el espesor del óxido.

en donde $N = \frac{A_{ox}}{a_0^2}$ y representa la cantidad de celdas en que se encuentra dividida la sección transversal del dieléctrico.

Debido a la complejidad de la expresión obtenida, resulta habitual encontrar el denominado *Weifit*. Éste consiste en el cálculo de una variable (W) que redunda en una interpretación directa de los resultados obtenidos. W se grafica en las ordenadas y responde a un cálculo que permite despejar la probabilidad de falla de una celda. Mientras que el eje de abscisas le corresponde a la variable que se cree que rige la producción de defectos. En este caso experimental, la única variable de control es el tiempo, t[11]. Se verá que la ventaja del modo particular en que se construye este gráfico radica en la simpleza de su análisis.

La variable W se calcula a partir de la probabilidad de falla F_{BD} (o de la de supervivencia $R_{BR} = 1 - F_{BD}$) del siguiente modo:

$$W = ln\{-ln[1 - F_{BD}]\}, \tag{4.7}$$

F_{BD} es el parámetro de entrada (experimental) que se emplea para construir el *Weifit*. Se trata de la probabilidad de falla acumulada. El parámetro F_{BD} de la representación matemática se vincula directamente con los eventos experimentales. El gráfico experimental proviene de la construcción de un histograma de la ocurrencia de los eventos en función del parámetro que gobierna la estadística. En este caso concreto consiste en un histograma de los períodos ocurridos t_{BD} desde el comienzo de la aplicación del voltaje hasta la observación del primer incremento de corriente. La particularidad del histograma que se construye radica en que a cada valor de t_{BD} se le asigna la probabilidad acumulada de ocurrencia de la ruptura en los períodos contenidos en $[0; t_{BD}]$. Los puntos experimentales identifican el valor de esa ocurrencia acumulada normalizada para cada t (que representa el valor medio del *bin* con que se construyera el histograma). Queda de manifiesto entonces que la separación entre los valores t para los que se tiene un dato experimental depende de la cantidad de *bines* en que se dividió el espacio muestral.

Ahora es preciso entender por qué este tipo de gráfico resulta sencillo de interpretar. Partiendo de la expresión anterior (ec. 4.7) y vinculándola con el desarrollo precedente se obtiene:

$$W = ln\{-ln[1 - F_{BD}]\} = ln\{-ln[1 - \frac{\lambda^n}{9}]^N\} = lnN + ln\{-ln[1 - \frac{\lambda^n}{9}]\}. \tag{4.8}$$

Sin embargo, esta expresión puede reducirse considerando $\lambda << 1$ ya que en ese límite:
$-ln(1 - \frac{\lambda^n}{9}) \sim \frac{\lambda^n}{9}$ y por lo tanto

[11] El tiempo se representa con a letra t mientras que los espesores de las capas dieléctricas se identifican como t_i.

$$W = ln(N) + n \cdot ln(\lambda) - ln(9). \tag{4.9}$$

Resta simplemente vincular la probabilidad λ con la variable experimental que controla la producción de defectos. El transcurso del tiempo durante la aplicación de un cierto valor de voltaje es responsable de la producción de celdas falladas a través de la producción de carga. De modo que es posible describir tanto $\lambda(Q)$ como $\lambda(t)$ mediante una ley de potencia[12]:

$$\lambda(t) \sim A \cdot t^{\alpha}. \tag{4.10}$$

Es decir que la producción de fallas se asocia con un mecanismo de corriente inducida por el estrés eléctrico que va generando atrapamiento de carga en el dieléctrico. De manera que la carga podría ser una variable de control alternativa a la que se emplea aquí (es decir alternativa a t).

Al reemplazar λ por su dependencia con respecto a t (ec. 4.10) se obtiene [13]

$$W = ln(N) + n \cdot ln(A) + n \cdot \alpha \cdot ln(t) - ln(9) \Rightarrow W = b + m \cdot ln(t), \tag{4.11}$$

que también puede normalizarse del siguiente modo

$$W = ln(\frac{t}{T_{BD}})^{\beta} \Rightarrow \beta = n \cdot \alpha \wedge T_{BD} = (\frac{9}{N \cdot A^n})^{\frac{1}{\beta}}. \tag{4.12}$$

De manera que si se trata de un fenómeno que responde al modelo percolativo, y satisface las hipótesis impuestas, los valores experimentales deben poder ajustarse mediante una función lineal. Dependiendo de cómo se definan los valores de abscisas, t o $\frac{t}{T_{BD}}$, el ajuste que se logrará tendrá o no ordenada al origen, respectivamente[14].

4.2.1. Estadística de ruptura de apilamientos *NL*

A partir de la descripción efectuada acerca de la estadística de *Weibull*, ésta se pondrá en práctica para el análisis de las mediciones de estrés. Sin embargo, debe recordarse que el objetivo principal de este capítulo es el estudio de los dieléctricos NL y la deducción presentada corresponde a un único material. Dicha limitación se manifiesta en la probabilidad de falla de

[12] La deducción completa de la expresión se encuentra en el Apéndice C.
[13] La deducción completa está en el Apéndice C.
[14] De la comparación de las ecs. 4.11 y 4.12 se desprende la relación entre los parámetros b y m de la primera y T_{BD} y β de la segunda.

cada celda. Esa probabilidad viene determinada por el material en cuestión. El efecto que el estrés eléctrico produce en dieléctricos disímiles depende de sus propiedades intrínsecas (estructura, composición, constante dieléctrica). Es decir: $\lambda_{Al_2O_3} \neq \lambda_{HfO_2}$ o al menos, *a priori*, no hay justificación para suponerlos coincidentes. Por ese motivo, la utilización de un aislante laminado obliga a repensar algunas cuestiones. De todo el desarrollo anterior (ecs. 4.5 a 4.11), el paso clave que distingue los casos monocapa y multicapa, es la probabilidad con que habrá de producirse una columna defectuosa. En unos pocos párrafos se expondrá la estadística de *Weibull* para un dieléctrico laminado[15], efectuada por Suñé [37], para luego compararla con los resultados experimentales y analizarlos en consecuencia.

En el caso de tener un laminado de distintos materiales, una generalización trivial de la deducción anterior resulta de proponer

$$F_{camino}(\lambda) = \frac{1}{9} \cdot \lambda_1^{n_1} \cdot \lambda_2^{n_2}, \tag{4.13}$$

lo cual se propaga hasta una expresión equivalente a la de la ec. 4.12 pero en la que

$$\beta_{NL} = n_1 \cdot \alpha_1 + n_2 \cdot \alpha_2 \wedge T_{BD}^{NL} = \left(\frac{9}{N \cdot A_1^{n1} \cdot A_2^{n2}}\right)^{\frac{1}{\beta_{NL}}}. \tag{4.14}$$

Esto implícitamente supone las mismas aproximaciones para cada material individual que las que se hicieron para el caso monocapa, con la salvedad de permitir que cada uno de ellos presente particularidades.

Para poder aplicar esta estadística al caso experimental (Fig. 4.1 (c)) se considerará que el NL simplemente está compuesto por dos materiales, cuyos espesores resultan de la suma de todas las subcapas de cada uno. Es decir, se trataría de un NL con una capa de Al_2O_3 de 6 nm de espesor y una de HfO_2 de 4 nm. La justificación de esta simplificación radica en que la generalización que se hizo, del caso monocapa al bicapa, sólo contempla el tipo de material (esquemáticamente en la Fig. 4.3).

Considerar 5 subcapas en las que, por un lado, tres de ellas coinciden (en el material que las compone) mientras que las otras dos también pueden considerarse equivalentes, induce a pensar que no habría necesidad de contemplarlas según el orden en que fueron depositadas. Implícitamente dicha simplificación supone que el rol de las interfaces es prescindible[16].

La Fig. 4.4 presenta los *Weifits* construidos como indican las ecs. 4.11 y 4.12 a partir de los primeros eventos de ruptura observados en dispositivos NL. Las condiciones con las que se

[15] Específicamente el trabajo de Suñé [37] trata de dos capas pues supone la presencia de una capa interficial además de la del propio dieléctrico *high-k*.

[16] Esta suposición se refiere al modo en que las interfaces inciden en la distribución de las caídas de potencial.

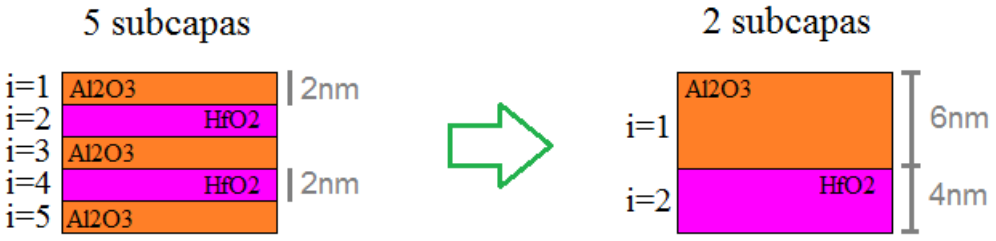


Figura 4.3: Simplificación del NL fabricado (5 subcapas: 3 de Al_2O_3 de 2 nm cada una y 2 de HfO_2 de 2 nm cada una) mediante un apilamiento compuesto por sólo dos subcapas: 6 nm de Al_2O_3 y 4 nm de HfO_2.

efectuaron los CVS (de donde se extrajeron los t de ruptura) fueron elegidas de modo que correspondieran a las *Regiones* 1 y 2 de la Tabla 4.2.

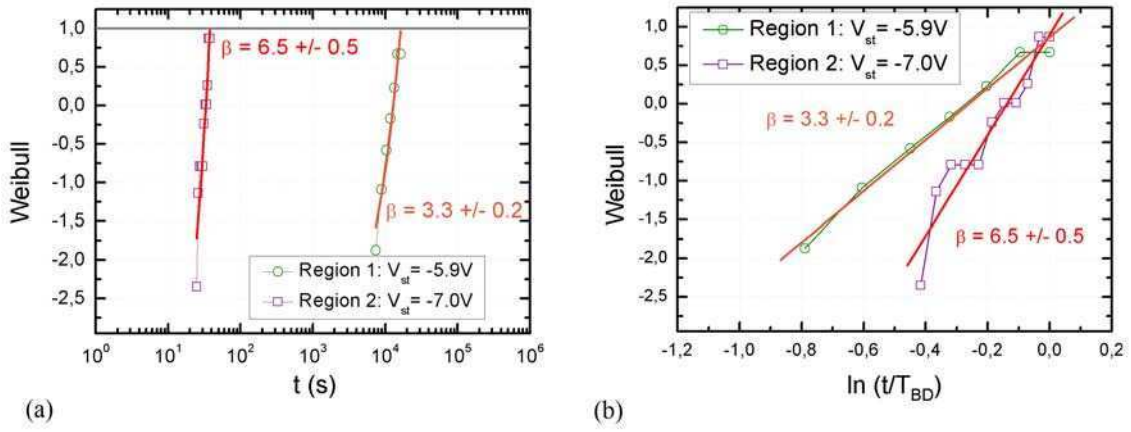


Figura 4.4: (a) W vs. $log_{10}t$ (b) W vs. $ln(\frac{t}{T_{BD}})$ para estructuras basadas en el dieléctrico NL. W se define en función de los datos experimentales en la ec. 4.7 (correspondientes a unos 50 dispositivos). La expresión W empleada para los ajustes considera la simplificación expuesta en la Fig. 4.3.

El objetivo final de la aplicación de una estadística es la predicción. De modo que, en caso de lograr un ajuste satisfactorio con los valores experimentales, la proyección que puede realizarse a partir de la expresión matemática se usa para determinar la vida útil de un dispositivo. Como se explicó anteriormente, puesto que las condiciones bajo las que se estudian los dispositivos resultan ser aceleradas, lo que se extrae (para la elección o descarte de dispositivos) es el tiempo que debería transcurrir para que el porcentaje de falla se encuentre por encima del nivel tolerable. Esto significa, por ejemplo, que si se planea una misión de 5 años de duración, con una tolerancia de falla del 20 %, dispositivos que alcancen ese nivel de falla en un lapso superior a la duración de aquélla serán aptos. Por el contrario, se descartarán aquellos para los que se proyecte que el porcentaje de falla superaría el valor tolerable fijado durante el período útil de la misión.

Habitualmente no suele ser tan importante el valor estricto de porcentaje de falla sino más bien si éste es bajo, medio o alto. Para esto se emplea la idea de percentil. Se trata de un concepto que permite definir la población estadística incluida en un cierto rango. Si se habla del percentil

20 se refiere a los valores posibles del espacio muestral, ordenados de manera creciente hasta alcanzar una población del 20 %. Se trata de una definición que coincide con una lectura directa que puede hacerse de los gráficos de *Weibull* (*Weifit*). Así, bajos y altos percentiles refieren, respectivamente, al menor y mayor rango de valores posibles en el eje de las abscisas ($ln(\frac{t}{T_{BD}})$ en la Fig. 4.4, por ejemplo).

En el caso que se presenta en la Fig. 4.4 (b) queda claro que la proyección que se efectuará a partir de un CVS en las *Regiones* 1 y 2 (véase cuadro 4.2) arrojan estimaciones diferentes. De hecho, el parámetro β se vincula con la velocidad de degradación y difiere considerablemente en ambos casos. Esto permite reflejar lo que se describió en el párrafo anterior: la aplicación de una condición de estudio forzada[17] conlleva una proyección inapropiada de la velocidad de degradación del material.

4.2.2. Simulación de dinámicas de ruptura en un dieléctrico multicapa

El análisis de un dieléctrico laminado impuso la necesidad de repensar algunas cuestiones relativas al estudio de su degradación. En primer lugar se demostró que la elección del voltaje debía atender un cierto criterio. En segundo lugar, a partir de la estadística de *Weibull* de una monocapa, se propuso una modificación simple para analizar el caso multicapa. Aún cuando fue posible ajustar razonablemente los datos experimentales mediante la expresión derivada, se desea comprender el alcance de las suposiciones efectuadas.

Por su parte, la simplificación de emplear 2 subcapas en lugar de las 5 que realmente posee el NL (Fig. 4.3) lleva implícita otra suposición que no se mencionó hasta ahora. El orden en que fueron depositadas las capas no influiría en absoluto. Sin embargo, fue propuesto en [33] que la posición relativa de las subcapas incide en el modo en que el dieléctrico se degrada. Se analizará esta afirmación mediante algunas simulaciones numéricas.

Así como se expandió la expresión de una capa al caso de dos materiales (ec. 4.13) es posible plantear el caso de 5 subcapas[18]

$$F_{camino}(\lambda) = \frac{1}{9} \cdot \lambda_1^{n1} \cdot \lambda_2^{n2} \cdot \lambda_3^{n3} \cdot \lambda_4^{n4} \cdot \lambda_5^{n5} \sim \frac{1}{9} \cdot A_1^{n1} \cdot A_2^{n2} \cdot A_3^{n3} \cdot A_4^{n4} \cdot A_5^{n5} \cdot t^{\beta_1+\beta_2+\beta_3+\beta_4+\beta_5}. \quad (4.15)$$

Se trata simplemente de la generalización de la probabilidad de falla entendida como el producto de probabilidades independientes en cada capa. Justamente la intención de esta revisión consiste en permitir que cada subcapa, independientemente del material del que está compuesta, pueda

[17] Con el término **forzado** referimos a someter a alguno de los materiales a un campo superior al de su ruptura.
[18] El desarrollo correspondiente se encuentra en el Apéndice C.

evidenciar velocidades de degradación diferentes. La Fig. 4.5 corresponde a emplear la expresión 4.15 en una cierta ventana temporal con distintos coeficientes A_i para las diferentes subcapas. Dichos coeficientes indican la tasa de degradación relativa entre ellas.

La elección del valor α requiere una mención aparte. Dicho parámetro se presentó en la ec. 4.10 (y se describe en profundidad en el Apéndice C). Básicamente considera la respuesta de la corriente al estímulo aplicado hasta la observación del evento de ruptura. Ello corresponde a analizar la denominada *SILC*, *Stress Induced Leakage Current*. En este caso se empleó $\alpha = 0{,}38$ que proviene del ajuste de mediciones *SILC* presentadas en [37]. Otro parámetro al que es preciso asignarle un valor es a_0. Éste corresponde a la dimensión que debe asignársele a la celda considerada. El mismo se vincula con los parámetros n y N y puede extraerse a partir de los ajustes de la *Weibull*. El valor asignado, que además está en coincidencia con otros reportes acerca de los mismos dieléctricos [12], fue $a_0 = 1{,}6\ nm$.

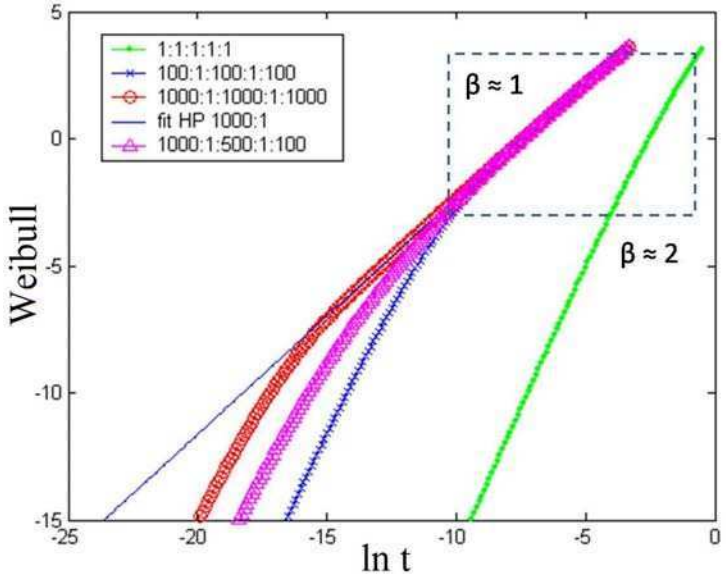


Figura 4.5: Modelo percolativo empleando 5 subcapas. Cada curva corresponde a distintas tasas de degradación ($A_1 : A_2 : A_3 : A_4 : A_5$), véase el Apéndice C para una descripción de los parámetros. Todas ellas fueron generadas considerando $\alpha = 0{,}38$ [37].

La Fig. 4.5 representa el resultado de simular probabilidades de falla de cada celda individual permitiendo que la estadística contemple 5 subcapas que, más allá del material por el que nominalmente estén compuestas, posean velocidades de degradación diversas (expresadas como los parámetros A_i que son los que se detallan en la leyenda). Los valores en sí mismos de dichas velocidades no son importantes sino más bien la relación entre las atribuidas a cada subcapa. Se presentan casos en los que las velocidades de degradación A_i son coincidentes para las subcapas de los mismos materiales (100:1:100:1:100) pero se comparan con los casos en los que todas ellas coinciden (1:1:1:1:1) y también para el caso en que cada una tome un valor particular (1000:1:500:1:100). Como era de esperar, el caso de velocidades de degradación coincidentes (1:1:1:1:1) presenta una dependencia lineal que equivale a la propuesta original de una única

capa (o lo que es lo mismo, varias capas pero todas ellas con las mismas características). Por el contrario, a medida que se distinguen en mayor medida las características de cada subcapa, comienzan a apreciarse diferentes regímenes. Las diferencias se ponen de manifiesto para bajos percentiles. Esto también coincide con lo que se observaba experimentalmente. Ya que la simulación permite visualizar una escala temporal que no se llega a apreciar en las mediciones. No obstante, es de señalar el caso particular observado a altos percentiles: todas las tendencias con velocidades de degradación disímiles concurren a un mismo ramillete. Un comportamiento similar se informa en el trabajo de Suñé [37] y corresponde a pensar que el proceso estaría dominado por las capas de HfO_2. Es decir que, por más que se modifiquen las características de las subcapas de Al_2O_3, en este rango de altos percentiles la estadística está dominada por las subcapas de HfO_2 que presentan, en los tres casos, iguales características. Para el rango de bajos percentiles, en cambio, la ruptura estaría dominada por las subcapas de Al_2O_3 y por ello es que se distinguen unas de las otras. Además de los valores simulados se incluye un ajuste lineal en el rango de altos percentiles. Tal como se aclara en la propia Fig. 4.5, éste resulta de plantear una velocidad de degradación para el HfO_2 pero da lo mismo la que se plantee para Al_2O_3, que es justamente lo que justifica la concurrencia de las diversas curvas presentadas.

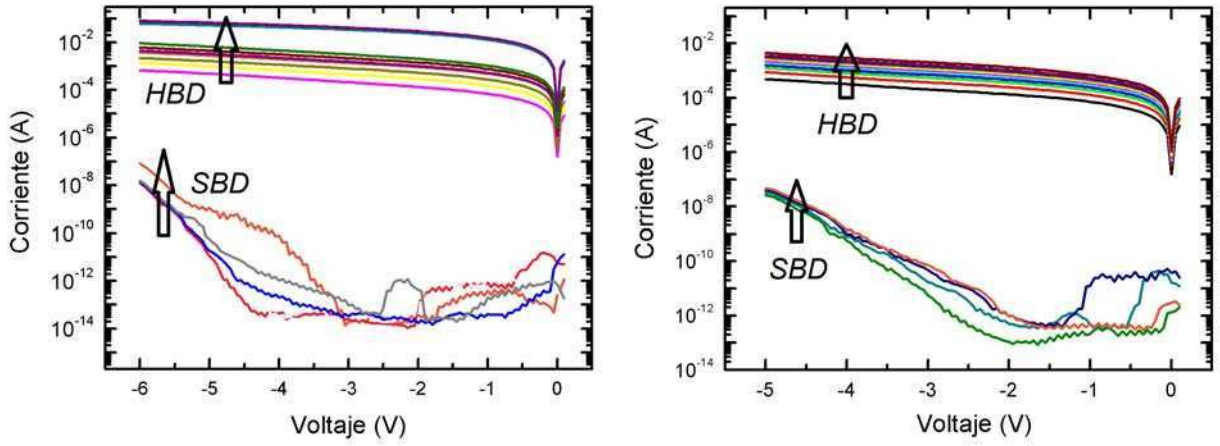
La intención de esta sección fue simplemente analizar los cambios que podrían apreciarse en caso de permitir que subcapas de materiales iguales pero depositadas de manera alternada presenten velocidades de degradación diferenciadas. Esto en cierta manera apunta a validar o descartar la simplificación empleada respecto de considerar 2 subcapas en vez de 5. La conclusión obtenida por estos medios indica que las distintas velocidades de degradación para cada subcapa se reflejan en el rango de bajos percentiles mientras que en la de altos percentiles (que es la accesible para las condiciones experimentales) no se manifiestan. Esto reafirma la validez de la simplificación propuesta[19].

4.3. Análisis de la tasa de cambio de la corriente

Se ha dicho que el análisis de los sucesivos eventos de degradación requiere de un desarrollo más complejo del modelo percolativo (véase la deducción detallada en el Apéndice C). En cambio, con la intención de ahondar en la comprensión del dieléctrico laminado, el análisis de la tasa de cambio de la corriente en función del tiempo admite un tratamiento estadístico comparativo que puede resultar esclarecedor.

La modalidad de medición consistió en el seguimiento del estado remanente luego del estrés eléctrico. A partir de la observación de un incremento de la corriente durante un CVS se interrumpía la medición para efectuar una lectura $I-V$ tal que el voltaje máximo alcanzado se

[19] En particular los valores de β obtenidos no son importantes pues ellos dependerán de la condición de estrés asumida en el caso experimental.



(a) (b)

Figura 4.6: Sucesión de curvas $|I| - V$ registradas después de cada evento identificado en la medición CVS asociada para una estructura basada en (a) Al_2O_3 y (b) NL.

mantuviera por debajo del valor elegido para el estrés. Las lecturas sucesivas para los dieléctricos AL_2O_3 y NL se presentan en la Fig. 4.6 (a) y (b), respectivamente. La motivación para aplicar esta modalidad radica en la intención de registrar únicamente estados estables (las curvas mostradas en las Figs. 4.1 demostraban fluctuaciones espúreas después de las que la corriente se restituía a un valor anterior). En los dos dieléctricos existen dos regímenes marcadamente diferentes: SBD (*Soft Breakdown*) y HBD (*Hard Breakdown*) del mismo modo que se los clasificó en el Capítulo 3. Indistintamente para los dos regímenes, para cada dieléctrico se eligió un valor de voltaje (perteneciente a la curva $I - V$) para el cual cuantificar los incrementos. Éstos se presentan como un gráfico de barras en la Fig. 4.7.

El gráfico de barras de la Fig. 4.7 indica los cambios en la corriente evidenciados para una cierta condición del NL y la equivalente en el Al_2O_3 de la lectura $I - V$ efectuada después de la ocurrencia de cada salto. Durante el SBD la magnitud de los incrementos en la alúmina (Al_2O_3) es prácticamente constante, en cambio en el nanolaminado (NL) la fluctuación es mayor. Dado que los saltos en la corriente son menores en el NL que en Al_2O_3, éste requiere una mayor cantidad de saltos en pasar al régimen HBD. Esto se explica por el nivel de corriente que debe circular para observarse el HBD que, en ambos casos, se presenta coincidente y es de $1 \cdot 10^{-6} A$. En cambio, en el régimen de HBD (cuando, a juzgar por la dependencia $I - V$, ambos entraron en la ruptura irreversible), la magnitud de los saltos en la corriente coincide indicando que las subcapas de Al_2O_3 serían las responsables de la observación de los saltos en el dieléctrico NL.

En definitiva, la observación de una sucesión finita de saltos en la medición CVS y la correspondencia entre los niveles de corriente que desatan el régimen HBD así como la tasa de incremento durante el mismo sugieren que las subcapas de Al_2O_3 controlan la ruptura (denominada progresiva), del dieléctrico NL. No obstante no debe perderse de vista que la aparición de modos de conducción en las subcapas de alúmina debe ser acompañado por la habilitación de modos en el

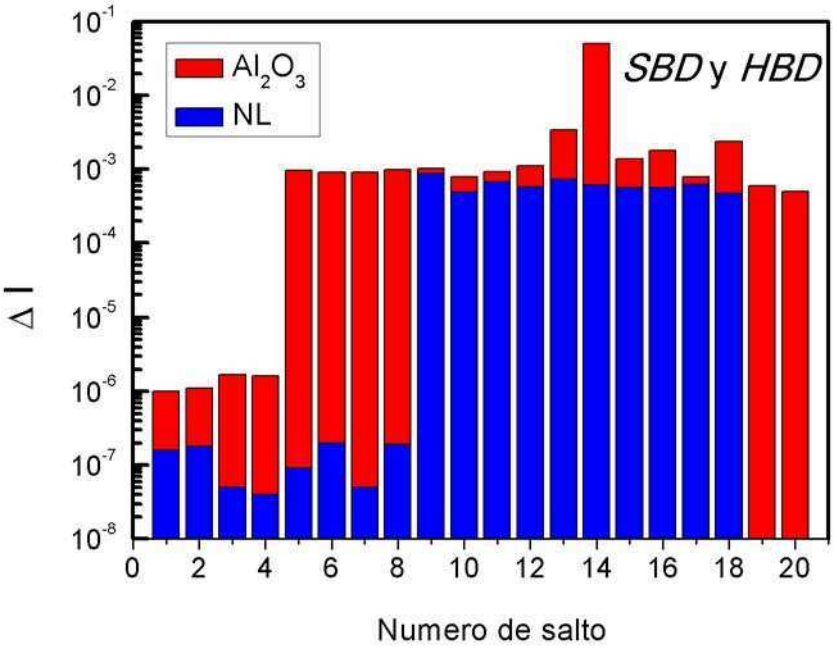


Figura 4.7: Gráfico de barras para los sucesivos incrementos de corriente registrados a un V fijo de la lectura $I - V$. Puede verse que durante el régimen SBD, los saltos atribuidos a la alúmina y al NL se distinguen mas no en el régimen HBD.

HfO_2 que, en principio, no parecían tener rol alguno. En el trabajo [38] se discute justamente la habilidad de conducción del HfO_2 sin implicar la ruptura dieléctrica del material. Para poder afirmar de manera rotunda lo que se sugiere en el presente apartado, sería preciso incorporar esta información a un modelo que contemplara la presencia de los dos materiales para poder efectuar un contraste de los modos de conducción habilitados en cada régimen.

4.4. Conclusiones

Se efectuaron mediciones de estrés eléctrico (CVS) tanto en muestras NL como en las monocapas respectivas (Al_2O_3 y HfO_2). Los valores experimentales pudieron ser razonablemente justificados por medio de la expresión derivada del modelo percolativo. Se demostró que el valor con el que efectuar el CVS tiene una incidencia directa en la tendencia de ruptura. Además se expusieron los alcances tecnológicos de la conclusión obtenida: la aplicación de condiciones inapropiadas de experimentación deviene en una proyección errónea de la vida útil de los dispositivos, convirtiendo a la condición de estrés en un parámetro de suma relevancia.

A partir de la suposición de probabilidades independientes de falla en los distintos materiales, Al_2O_3 y HfO_2, se generaron valores que demuestran que, más allá de la región de altos percentiles, la expresión puede diferir de la tendencia lineal obtenida para el caso monocapa. Una

extensión de esta suposición, en la que se considera cada subcapa por separado (a diferencia de considerar sólo dos capas, una por cada material), permite comprender el alcance de las hipótesis planteadas. Así en la simulación generada se permitió que cada subcapa, más allá del material del que estuviera constituida, presentase distintas velocidades de degradación.

En resumen, este estudio permitió clarificar la necesidad de una correcta implementación de la técnica CVS en materiales NL; en particular en lo que respecta a la elección del valor de voltaje. Después de comprobar que la expresión derivada del modelo percolativo permitía ajustar los datos experimentales se extendió a los casos multicapa. De esta manera se pusieron de manifiesto aspectos que resultaban inaccesibles por medio de los valores experimentales.

La observación de una sucesión finita de incrementos evidenciada tanto por las estructuras basadas en Al_2O_3 como en un dieléctrico NL, sumada a la comparación entre las tasas de aumento de la corriente en los regímenes denominados SBD y HBD sugieren la injerencia de las subcapas de alúmina en el comportamiento general del NL. No obstante, queda pendiente el desarrollo de una expresión matemática, basada en el modelo percolativo, que pueda tener en consideración los eventos sucesivos en la escala temporal formalizando las sugerencias obtenidas de manera indirecta.

En cuanto al efecto que el estrés pueda haber producido en las mediciones del capítulo anterior (Daño por radiación de *p*, *O* y *gamma* en *MIS* de alta constante) debe decirse que los valores alcanzados pueden corresponder a los voltajes aplicados para la observación de la degradación eléctrica. Sin embargo las escalas temporales durante las que éstos fueron aplicados no serían suficientes para el registro de daños netamente eléctricos. Descartándose, de este modo, la injerencia de la señal aplicada en el comportamiento evidenciado en aquella oportunidad.

Debe mencionarse también que algunos aspectos sobresalientes vinculados con la temática del capítulo quedaron pendientes. En primer lugar, resultaría interesante incorporar a la estadística la información de los eventos representados por los saltos sucesivos ya que sólo se analizó la ocurrencia del primero de ellos para cada dispositivo. No obstante ello requeriría un replanteo de la función de falla, vinculado con la definición de supervivencia expuesta en el Apéndice C. Por otro lado sería importante analizar la manera en que se produce el aumento de la corriente, es decir tratar de correlacionar los incrementos sucesivos de la corriente en la degradación del NL con respecto al modo en que lo hacen los dieléctricos simples. Esto permitiría eventualmente identificar modos de conducción habilitados en cada una de las subcapas.

Los resultados obtenidos en el presente capítulo fueron publicados en el siguiente trabajo Quinteros y col., ECS Trans. 2012 49 y se presenta completo en el Apéndice E.

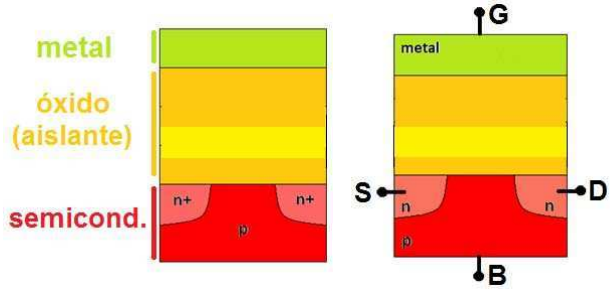
Capítulo 5

Incidencia de rayos *X* en dispositivos *NROM*

La estructura MIS es la base de los circuitos integrados actuales y se plantea su continuidad en las futuras tecnologías, particularmente en la de memorias no volátiles. Las llamadas Nitride Read-Only Memories (NROM) consisten básicamente en apilamientos de este tipo. En ellas la carga se almacena en un pozo de potencial fabricado ad hoc en el volumen del aislante. La presencia de carga atrapada se interpreta como un dato programado. Éste puede perderse (borrarse) intencionalmente o por factores eventuales. Con la intención de profundizar la comprensión de los mecanismos de borrado del bit de memoria, se realizaron experimentos de irradiación con rayos X. El estudio estuvo centrado en la evolución de la carga en la estructura óxido/nitruro/óxido (ONO) en memorias NROM a partir de la medición simultánea e in situ de múltiples dispositivos.

5.1. Clasificación de memorias - estructura básica

Las memorias pueden ser clasificadas en dos categorías: volátil y no-volátil. Las memorias volátiles pierden la información cuando se les retira el estímulo (que actúa como fuente de alimentación para mantener el dato) o, dicho de otro modo, requieren permanente entrega de potencia. Por el contrario, una memoria no volátil (NVM, *Non Volatile Memory*) retiene el dato guardado aún cuando deje de aplicarse una alimentación en sus contactos.



(a) (b)

Figura 5.1: (a) Esquema de una memoria $NROM$ en donde se destaca el apilamiento vertical MIS. (b) Representación de los electrodos accesibles externamente en la estructura.

Aunque existen distintos tipos de NVM, las llamadas $NROM$ (*Nitride Read-Only Memories*) están entre las más conocidas y consisten básicamente en un $MOSFET$ (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*), Fig. 5.1 (a). Dicho transistor, consiste en una estructura MIS que modula la presencia de portadores en el semiconductor. La señal aplicada entre la puerta (*gate* o G en la Fig. 5.1 (b)) y el volumen del semiconductor (*bulk* o B en la Fig. 5.1 (b)) favorece o perjudica la presencia de portadores en la interfaz con el aislante. Si el semiconductor está dopado positivamente (quiere decir dopado con impurezas aceptoras), un potencial negativo en G favorece la presencia de portadores mayoritarios en dicha interfaz (Fig. 5.2 (a)). En cambio, un voltaje positivo repele los portadores positivos mientras que atrae los negativos que, en el presente ejemplo, son los minoritarios (Fig. 5.2 (b)).

El signo de los portadores que pueblan la interfaz adquiere particular importancia en la estructura del transistor. Éste, además del apilamiento capacitivo MIS, cuenta con dos zonas en el semiconductor, denominadas *source* (o S) y *drain* (o D), que presentan el dopaje contrario al del resto del volumen. Así la modulación de la carga inducida por la señal aplicada entre G y B modifica la conducción entre los contactos D y S. La región presente entre dichas zonas se designa canal del transistor. La intención de la breve descripción de un $MOSFET$ es contextualizar el funcionamiento de las $NROM$ [1].

[1] Para más información acerca del funcionamiento de dicho transistor remitirse a las referencias [5] o [39].

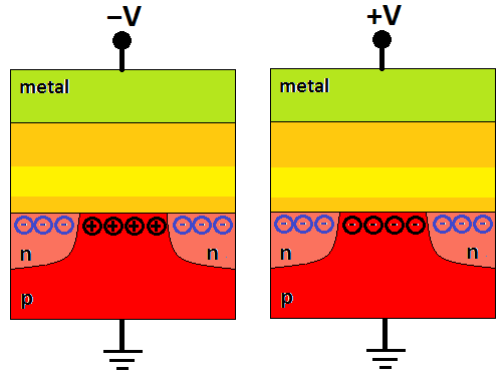


Figura 5.2: (a) Estructura $NROM$ en la condición en que el semiconductor se halla en acumulación. (b) Estructura $NROM$ en la condición en que el semiconductor se halla en inversión.

La característica que distingue una $NROM$ de un $MOSFET$ es la presencia de un aislante que permita almacenar carga. Para que ello sea posible, el óxido o aislante debe ser reemplazado por una estructura que se comporte como un pozo de potencial del $MOSFET$. En el caso específico de las $NROM$ un apilamiento óxido/nitruro/óxido $(SiO_2/Si_3N_4/SiO_2)$[2] satisface esa condición. El nitruro, ubicado entre las capas de óxido, constituye un mínimo de energía en que la carga se mantendrá aún cuando se retire el estímulo eléctrico.

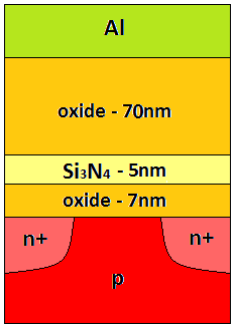


Figura 5.3: Detalle del apilamiento $NROM$ empleado en este Capítulo. El laminado $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2$ constituye el aislante de la estructura MIS. El nitruro es el material que actúa como pozo de potencial entre las barreras de SiO_2, por la diferencia entre las bandas de conducción de la estructura.

5.2. Características eléctricas de las *NROM*

Una $NROM$ tiene la estructura vertical de un capacitor, como puede apreciarse en la Fig. 5.3 en la que el apilamiento formado por $SiO_2/Si_3N_4/SiO_2$ constituye el dieléctrico. Por este motivo no se espera conducción eléctrica entre el G y el B (a menos que se produzca la ruptura del

[2]De ahí la palabra *nitride* en la designación.

laminado) y la curva característica consiste en medir la corriente que circula en el canal (I_{SD}) en función del voltaje de *gate* (V_G).

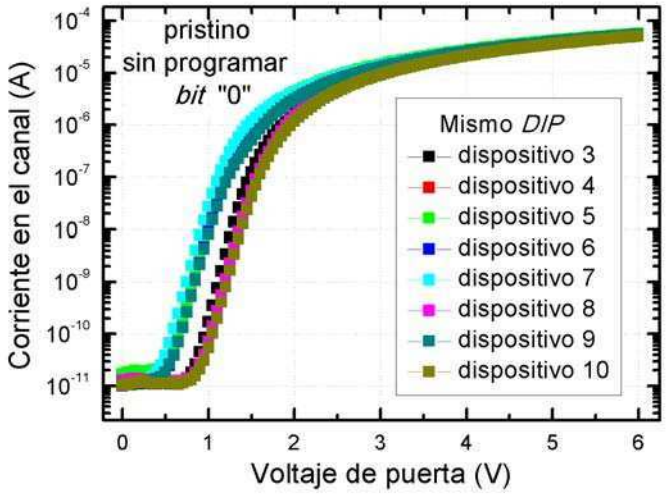


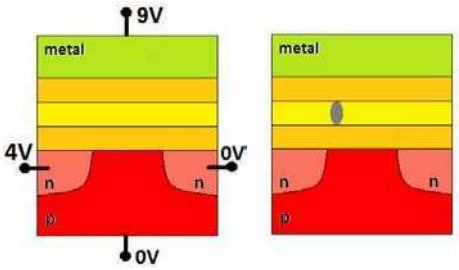
Figura 5.4: Corriente que circula en el canal (I_{SD}) en función del voltaje aplicado en la puerta (V_G) para distintos dispositivos. La superposición de curvas refleja la dispersión entre dispositivos.

La Fig. 5.4 muestra la evolución de I_{SD} a medida que varía V_G. Para voltajes por encima de los $+1{,}5V$ puede decirse que el canal conduce, mientras que para valores negativos la señal se encuentra en el nivel de ruido eléctrico ($\sim 1 \cdot 10^{-11}A$). Esto indica que el semiconductor de la estructura medida está dopado con aceptores (interpretados como cargas positivas); ya que en el régimen de acumulación ($V < 0V$) los portadores mayoritarios obstruyen la circulación, mientras que en inversión ($V > 0V$) los portadores minoritarios habilitan caminos conductores entre los extremos del canal. La escala logarítmica refleja la magnitud del cambio entre un régimen y otro, mientras se produce el movimiento de los portadores [39].

5.2.1. Protocolo de escritura

En la condición de inversión, se forma en la interfaz dieléctrico-semiconductor un gas $2D$ de electrones, que pueden ser acelerados si se aplica una diferencia de potencial entre los extremos del canal. En particular, el voltaje en el canal debe ser el suficiente para alcanzar la condición de saturación y la modulación del canal generando portadores muy energéticos en la interfaz. Más allá de la condición de saturación, el gas $2D$ presenta inestabilidades que, sumadas al campo aplicado en la dirección perpendicular al plano ($|\mathbf{E}| = \frac{(V_G - V_{FB})}{t_{ox}}$), le aportan a los electrones la energía suficiente para superar la barrera (representada por el SiO_2) y alojarse en el nitruro. Dicho mecanismo recibe el nombre de *Channel Hot Electron Injection*, $CHEI$ [18, 39], (y se procura aplicando $V_G = 9V$ y $V_D = 4{,}5V$ durante $10\mu s$). La geometría del fenómeno determina

que el atrapamiento de carga se produzca en las cercanías del extremo polarizado. Este hecho, sumado a la baja movilidad de los electrones en el nitruro, redunda en una fuerte localización de la carga atrapada $(20 - 40nm)$ [18]. La Fig. 5.5 ejemplifica la situación descripta.



(a) (b)

Figura 5.5: (a) Voltajes estipulados para la operación de escritura de un dato. (b) Esquema representando la carga acumulada en el nitruro.

La carga atrapada en el Si_3N_4 modifica la lectura de corriente en el canal y la condiciona dependiendo del extremo (*source* o *drain*) en que se aplicó la señal. Así, si se almacena carga en las cercanías del *drain*, las curvas I_{SD} (con el contacto vivo en S y el neutro en D) y I_{DS} (vivo en D, neutro en S) dejan de ser coincidentes. La curva que se obtiene polarizando D (I_{DS}) se ve modificada respecto del caso sin carga. En cambio, la corriente medida polarizando el canal de manera opuesta (I_{SD}) permanece igual, Fig. 5.6.

El almacenamiento de carga, que se produce indefectiblemente en las cercanías del electrodo que haya sido polarizado durante la escritura, rompe la simetría del canal. Las regiones *source* y *drain* no se distinguen físicamente hasta que se almacena la carga (*bit* de memoria). Los esquemas del *bit* programado y el modo en que se polariza el canal (véanse Figs. 5.6) resaltan la cuestión de si las lecturas se ven (o no) modificadas, luego del proceso de escritura.

A lo largo de este capítulo se programará un sólo *bit* por $NROM$. De modo que, por simplicidad, se leerá la corriente aplicando la señal en el extremo del canal (S o D) que permita identificar el dato almacenado. Esto significa que en un caso como el ejemplificado en la Fig. 5.6, sólo se leerá la curva 5.6 (b).

5.2.2. Protocolo de borrado

La carga permanece atrapada en el nitruro a menos que, por algún medio, ésta se vea compensada o abandone el mínimo de energía en que está atrapada. La operación de borrado requiere una combinación particular de voltajes en la puerta y el canal. El mecanismo por el cual la curva programada se restituye al estado prístino es la inyección de huecos energéticos (HHI, *Hot Holes Injection* [39]). Del mismo modo que en el caso de la programación, mediante la aplicación de una combinación de valores determinados en la puerta y el canal ($V_G = 0V$,

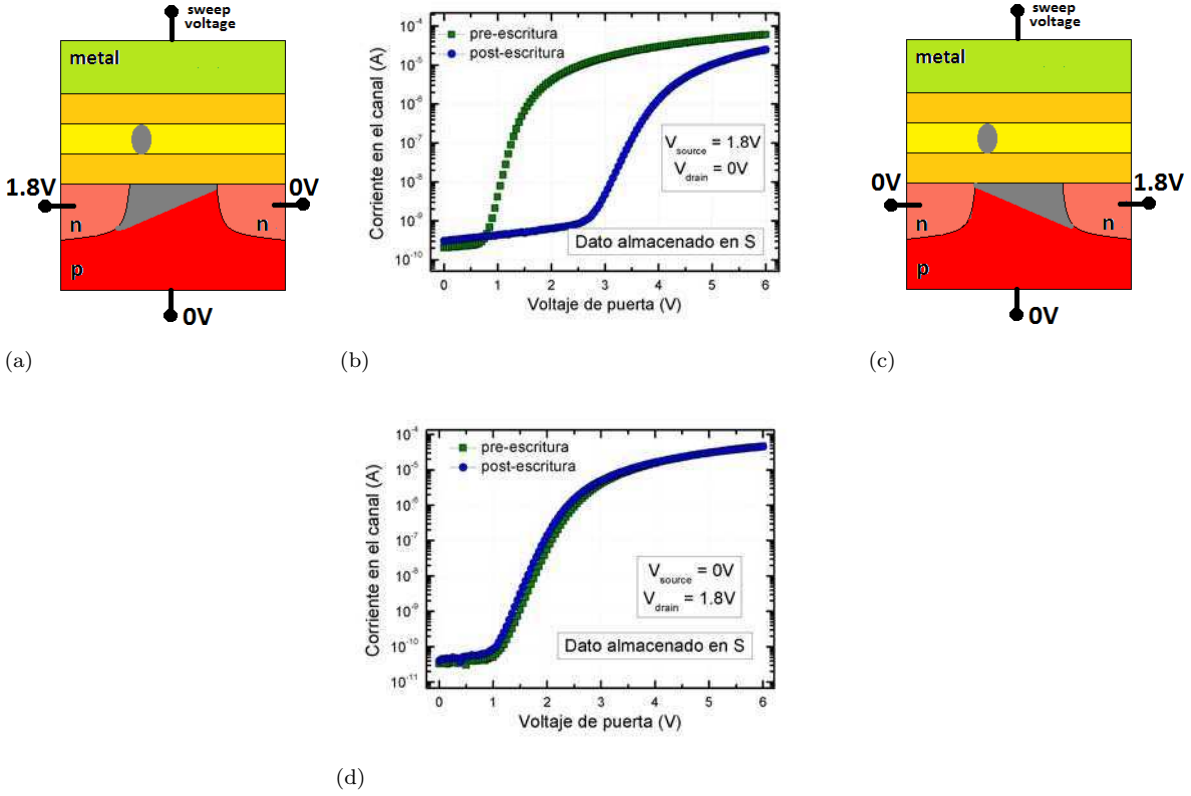


Figura 5.6: (a) Esquema del proceso de lectura en una condición particular del canal. (b) Lectura del dato guardado (*bit*). (c) Esquema del proceso de lectura en la condición del canal complementaria a la de la Fig. 5.6 (a). (d) Lectura del sitio complementario al que fue escrito.

$V_D = 8{,}5V$, $V_S = 2V$ durante $10ms$) se produce la deformación de las bandas que permite que huecos energéticos provenientes de la banda de valencia pueblen el nivel disponible en el nitruro. De esta manera, la carga se compensa y el canal deja de verse afectado por el desbalance debido al *bit* programado.

Sin embargo, existen otras fuentes de energía que podrían llegar a producir la pérdida del *bit* de manera indeseada o accidental. En particular, la utilización de este tipo de memoria en ambientes hostiles expone los dispositivos a campos eléctricos intensos, altas temperaturas y radiaciones de diverso origen. Justamente éste es el aspecto en que se quiere trabajar. La intención es caracterizar la descarga (entendida como la pérdida del *bit* de memoria) debida a la incidencia de rayos X.

5.3. Aspectos experimentales

5.3.1. Radiación *X*

Los rayos X son haces de fotones que poseen una energía, que viene determinada por la transición que se produjo en el material que actúa como fuente. Es decir, un cierto material es excitado y, dependiendo de su estructura electrónica, tiene niveles disponibles que determinan las transiciones permitidas. La energía del fotón emitido proviene de la diferencia entre los estados excitado y base del electrón que al decaer le da origen. Las fuentes empleadas en ocasión del presente trabajo fueron: cromo (Cr), tungsteno (W) y plata (Ag) con energías respectivas de $5keV$, $10keV$ y $20keV$. La irradiación se llevó a cabo a temperatura ambiente y en condiciones de oscuridad.

La interacción de los fotones con la materia depende fundamentalmente de la energía con que éstos inciden y la composición de la estructura que se expone. En términos generales puede decirse que la llegada de un fotón produce un par electrón-hueco [25]. Sin embargo, es posible realizar una distinción entre regímenes: fotoeléctrico, Compton y creación de pares. En el primer caso, el electrón adquiere la energía suficiente para superar las ligaduras que lo mantienen vinculado a la estructura. En el segundo, parte de la energía se invierte en la producción de un fotón secundario. Finalmente, la creación de pares hace referencia al paso de los portadores originados a sus respectivas bandas de conducción. Los rangos energéticos, en los que cada fenómeno tiene lugar, son conocidos [25]. Además el número atómico del blanco condiciona la ocurrencia de cada uno. Por este motivo es necesario tener en cuenta la específica conformación de las muestras. Los dispositivos fueron fabricados por la empresa *Tower Jazz* (Haifa, Israel) que posee una colaboración con *ST Microelectronics* (Catania, Italia). Por su parte esta última tiene un acuerdo de cooperación con el CNR, permitiendo que parte de los laboratorios en que los investigadores trabajan se encuentren en las instalaciones de la empresa. En dichas instalaciones se efectuaron las mediciones previas, tanto de los dispositivos en estado prístino como la programación de los mismos. Por otra parte, la irradiación fue llevada a cabo en el departamento de Física de la Universidad de Palermo (Italia). Hasta allí se trasladó el equipamiento necesario para realizar las mediciones. Antes de comenzar con las sesiones de radiación una nueva caracterización de los dispositivos fue efectuada para comprobar que el traslado y montaje no hubiese perjudicado el comportamiento de los mismos.

Antes de presentar los resultados de las irradiaciones es preciso discutir brevemente la modalidad de medición y las consideraciones experimentales necesarias para la concreción del objetivo.

5.3.2. Conexión eléctrica

La intención del estudio propuesto consiste en el seguimiento de varios datos almacenados en estructuras vecinas durante la incidencia de la radiación X. Para ello se requiere la programación de cada uno de ellos. Dado que se contaba con una cantidad limitada de conectores para efectuar la medición en la cámara de irradiación (8 en total), un máximo de 5 dispositivos fueron registrados en simultáneo. La selección de esos 5 *bits*[3] (entre los 10 con que cuenta una misma muestra) se efectuó en base a la ventana de lectura que presentaban entre los estados prístino y programado. La Fig. 5.7 presenta las curvas asociadas a dichos estados. Puede notarse que, dependiendo de la dispersión inicial, la ventana será mayor o menor, siendo preferibles aquellos en los que la diferencia sea más notoria. La curva programada representa una traslación hacia voltajes positivos respecto de la prístina. De modo que el seguimiento de un punto de trabajo, quiere decir la observación de un voltaje fijo, se expresa como un aumento de la corriente a medida que el *bit* se va perdiendo.

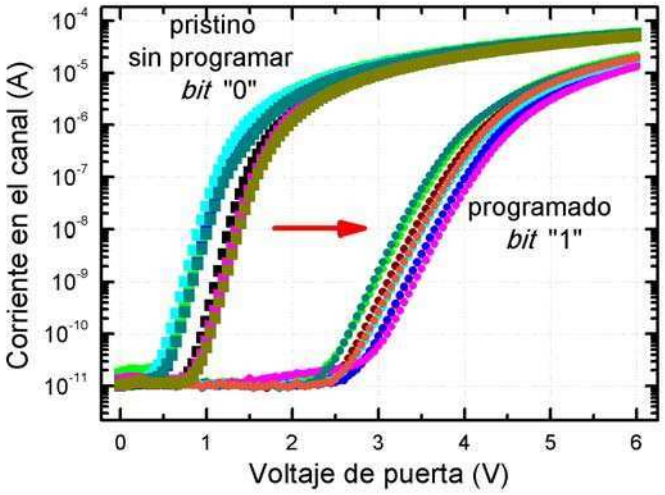


Figura 5.7: Corriente en el canal (I_{SD}) medida en función del voltaje de puerta (V_G) para distintos dispositivos de un mismo DIP en estado programado. Si se compara con la Fig. 5.6 (b) puede verse que, a medida que se produce la pérdida de la carga, la corriente medida bajo una misma tensión deberá ir en aumento. Las curvas ejemplifican la dispersión posible. El voltaje destacado corresponde al punto de trabajo que se tomará como referencia para observar la evolución de la carga atrapada.

Cada muestra consiste en un zócalo *DIP* 24 (*Device In Parallel*). En él se reconocen un contacto G, *gate*, y B, *bulk*, (comunes para todos los dispositivos), 10 contactos **S**, *source*, y 10 contactos **D**, *drain*, que constituyen un total de 10 dispositivos. Si bien en el semiconductor (B) y en los contactos D_i no es preciso aplicar una señal, se decidió tenerlos contactados (véase la Fig. 5.8

[3] A lo largo de este capítulo se emplean los términos *bit* y dispositivo como sinónimos, puesto que se programó sólo un dato por cada $NROM$.

(a)). En el caso de **B** es sencillamente para registrar cualquier pérdida de carga que pudiera producirse durante la irradiación. En el caso de los D_i (que se cortocircuitarán entre sí), permite comprobar que la corriente en los dos extremos del canal sea la misma[4]. Dado que se requieren: un conector para cada D_i, uno para **G** y otro para **B**, restan 5 conectores para distintos S_i. De manera que pueden registrarse 5 dispositivos (o *bits*) durante la irradiación (véase la Fig. 5.8 (b)). Es de aclarar que las mediciones no se efectúan estrictamente en simultáneo pero todas ellas podrán realizarse sin necesidad de modificar la conexión.

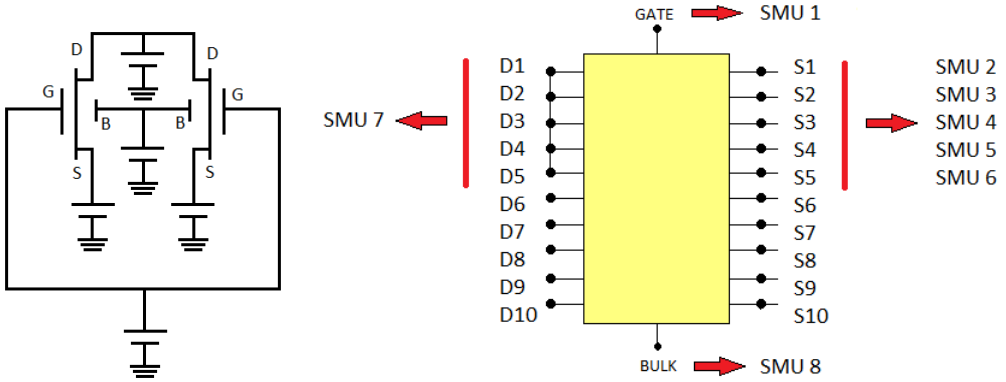


Figura 5.8: (a) Esquema de la conexión empleada para el registro de la señal en varios dispositivos durante el mismo tiro de radiación. Nótese que los D_i están cortocircuitados entre sí y que los contactos **G** y **B** son únicos para todos los canales. (b) Esquema de la visualización del *DIP* con sus distintos contactos disponibles.

La modalidad en que se contactó cada uno de los pines del *DIP* merece una breve descripción. El montaje se efectuó por medio de una placa perforada que, sujeta a una caja metálica, permitía acceder a los contactos por medio de conectores coaxiales. La Fig. 5.9 es una fotografía del adaptador referido.

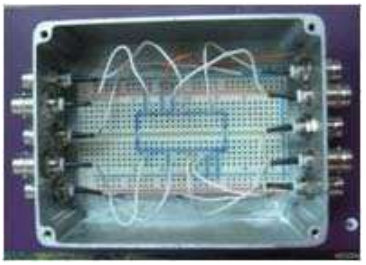


Figura 5.9: Fotografía del adaptador empleado para extraer conectores coaxiales a partir de los pines del *DIP*.

El detalle de la cantidad de *DIP*, del número de dispositivos por cada uno de ellos y la especie con que fueron irradiados se presenta en la Tabla 5.1.

[4]Si bien los D_i están interconectados, las mediciones se harán de a un canal por vez. De modo que la señal que se mida corresponderá al canal que se esté polarizando.

Cantidad de DIP	Estado	Fuente	Energía	Número de dispositivos
3	Programado	W	$10keV$	15
2	Programado	W	$10keV$	9
1	Programado	Ag	$20keV$	6
1	Programado	Cr	$5keV$	5
TOTAL	Programados			35
3	Prístino	W	$10keV$	13
1	Prístino	Ag	$20keV$	4
1	Prístino	Cr	$5keV$	3
TOTAL	Prístinos			20

Tabla 5.1: Detalle de los dispositivos $NROM$ irradiados, la fuente y energía de rayos X empleada.

El experimento consistió en el seguimiento de la corriente en el canal de dispositivos programados durante la irradiación. Más adelante quedarán en evidencia los motivos por los que también se irradiaron dispositivos prístinos.

5.4. Análisis de la incidencia de rayos *X* en *NROM*

Cada apilamiento delimitado por el electrodo superior y compuesto por los cuatro contactos referidos en la Fig. 5.1 (b) constituye una celda de memoria. En un integrado, miles de estas memorias coexisten a distancias que pueden ser del orden de cientos de micrómetros (o incluso muchísimo menos, dado que la densidad de dispositivos va en aumento). De modo que, si se desea implementar el uso de este tipo de tecnología en ambientes hostiles, es preciso conocer el comportamiento de los mismos en interacción con la radiación. En particular, dada la proximidad de la carga atrapada en cada memoria, se vuelve fundamental un análisis de la influencia mutua durante la incidencia de la misma. En el presente estudio se trabajó con una fuente de radiación ionizante: rayos X. Los resultados obtenidos pueden ser empleados, por ejemplo, para la proyección de la vida útil de dispositivos equivalentes en ambientes hostiles.

Según estudios preliminares [18], la radiación incidente modifica la carga en el nitruro hasta volver al caso del *bit* sin programar. La comparación de las lecturas en el canal antes y después de la irradiación así lo indica. La lectura final presenta las mismas características que la estructura prístina (Fig. 5.10). Ese caso es dramático, por cuanto el dato se ha perdido sin vestigios ni daños complementarios que permitan dilucidar si allí había o no un dato almacenado. Por lo general, el modo de contrarrestar dicho inconveniente es sencillamente escribir los datos en más de una posición, de modo que relevando todos los datos, y promediando el resultado, pueda leerse la información que había sido programada. Sin embargo, más grave que la pérdida del dato en sí mismo, es la posibilidad de que la falla se propague por algún mecanismo a los *bits* aledaños, lo que podría llegar a implicar la pérdida de varios datos de manera simultánea.

5.4.1. De dispositivos programados

La irradiación produce la pérdida del estado programado, visible como un corrimiento progresivo de la curva $I_{SD} - V_G$, véase Fig. 5.10. Todos los dispositivos demuestran la misma tendencia general.

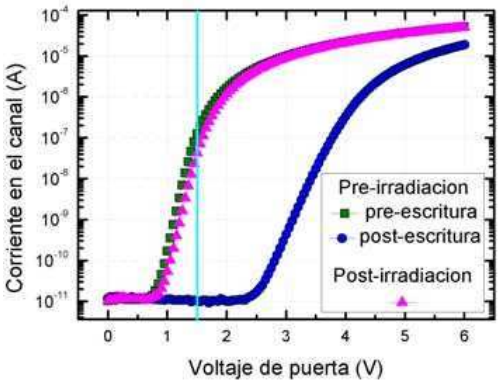


Figura 5.10: Corriente en el canal (I_{DS}) en función del voltaje de puerta (V_G) para los casos programado (pre irradiación) y post irradiación. Dado que la interpretación de lo que sucede en el nitruro se efectúa de manera indirecta, a través de la lectura en el canal, no es posible discernir entre la pérdida de los electrones almacenados y el atrapamiento de carga positiva (que compense el efecto de los electrones).

Analizando la Fig. 5.10, puede decirse que luego de la irradiación el dispositivo programado presenta las mismas características que uno prístino. Para analizar la dinámica de este fenómeno se estudia la evolución temporal de la corriente a una condición de polarización convenientemente elegida, por ejemplo $V_G = 1{,}5\ V$ (indicada en la Fig. 5.10). De la comparación entre las curvas pre y post irradiación, se espera que dicha lectura aumente durante la incidencia de aquella. Se comienza por un valor comparativamente pequeño (que prácticamente corresponde al ruido eléctrico) para llegar al orden de los μA[5]. En la Fig. 5.11 la corriente registrada para la condición $V_G = 2{,}5\ V$ se presenta como una sucesión de escalones.

El seguimiento de la corriente en el canal (I_{SD}) para la condición $V_G = 1{,}5\ V$ demuestra una sucesión de incrementos discretos (saltos) novedosa en los dispositivos $NROM$; aunque, debe decirse que observaciones similares (*step-like behavior*) habían sido reportadas y fundamentadas en memorias basadas en nanocristales [40]. Allí se observa este comportamiento durante una operación de estrés eléctrico[6] que, mediante un análisis pormenorizado de la tasa de cambio por cada escalón, permite asociarlos a la pérdida de los electrones almacenados en los nanocristales. Dicho antecedente respalda la observación del fenómeno discreto en el presente caso pero no permite una extrapolación directa del mecanismo subyacente. En las memorias basadas en nanocristales, la pérdida del dato atrapado se produce debido a la pérdida de los electrones atrapados. En las memorias que aquí se analizan, en cambio, se presentan dos escenarios posibles:

[5] De hecho el valor de voltaje se eligió en función de un estado final que alcance ese límite.
[6] De manera similar a lo que es la degradación progresiva de las estructuras MIS descriptas en el Capítulo 4.

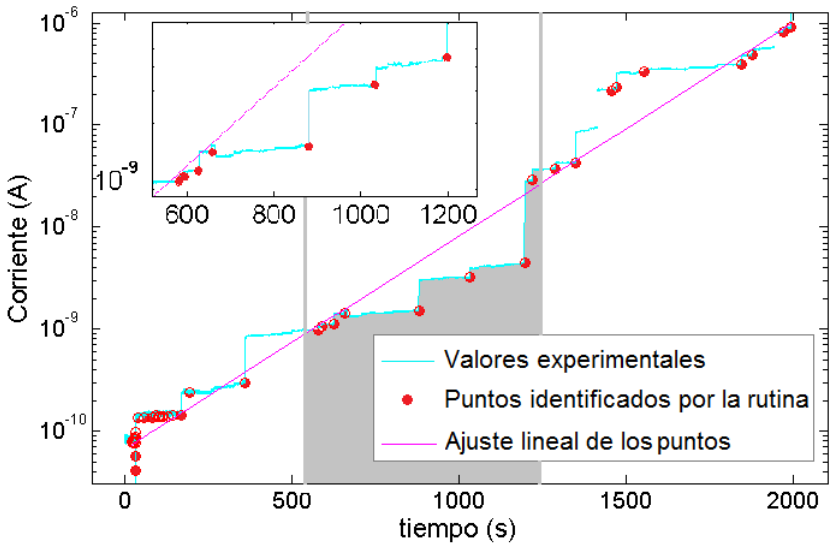


Figura 5.11: Corriente en el canal (I_{SD}) en función del tiempo de exposición a la radiación para la condición $V_G = 1{,}5V$ con $V_B = V_D = 0V$. El *inset* corresponde a la región resaltada en gris.

1) que efectivamente se estén liberando los electrones atrapados en el nitruro (ya sea porque adquieren la energía suficiente para sortear la barrera o porque se forman caminos percolativos que asisten la conducción a través del óxido) o 2) que se esté atrapando carga positiva (a la manera del mecanismo de borrado de las *NROM*), que compense el efecto que se observa desde el canal.

Para ahondar en la comprensión del fenómeno se emplearon dos estrategias: 1) comparar los efectos producidos al irradiar con rayos X de distintas energías e 2) irradiar memorias sin programar; en ambos casos empleando la conexión múltiple para el seguimiento de varios dispositivos en simultáneo. La incidencia de haces de fotones con energías diversas permite analizar hasta qué punto la interacción con la radiación modifica la carga atrapada. Por su parte, el comportamiento durante la irradiación de dispositivos sin programar demostrará si la presencia de carga atrapada es o no requisito para la observación del incremento de la corriente. Esto permitirá discernir entre los dos escenarios propuestos.

Con la finalidad de interpretar la física subyacente a la degradación observada se analizó la estadística de los incrementos de la corriente. Para su objetiva identificación se implementó un criterio de selección que se aplicó mediante una rutina escrita en $MatLab^{TM}$. Así cambios por encima del 8 %[7] fueron identificados como aumentos de la corriente. El mismo método de identificación fue aplicado a todas las muestras medidas y a todas las especies estudiadas. De esta manera se extraen los valores temporales para los que éstos se producen y la tasa de cambio representada por cada uno. Por ejemplo, los puntos rojos en la Fig. 5.11 representan los escalones

[7]Esto quiere decir que el valor absoluto de incremento durante el escalón sea de al menos el 8 % de la lectura inmediata anterior. Este criterio se obtuvo de manera experimental, asegurando que fuera el menor valor posible que permitiera distinguir escalones estables de aumentos abruptos producidos por fuentes de ruido indeseadas.

identificados por la rutina. Éstos permiten también efectuar un ajuste lineal que caracteriza el incremento de la corriente. Sin embargo, para interpretar correctamente el significado de la pendiente, es preciso analizar cuidadosamente la curva experimental: la escala de las ordenadas es logarítmica mientras que el tiempo se presenta en escala lineal. Una recta en esta gráfica se vincula con una dependencia de tipo exponencial (ec. 5.1)

$$I = A \cdot exp(\kappa \cdot t) \tag{5.1}$$

donde κ (proporcional a la pendiente calculada por la rutina) puede interpretarse como una tasa de descarga y se empleará para comparar los casos de distintas fuentes. La Fig. 5.12 consiste en una serie de dispositivos de distintos $DIPs$ irradiados con rayos X de distintas energías. En todos ellos la corriente aumenta de manera escalonada.

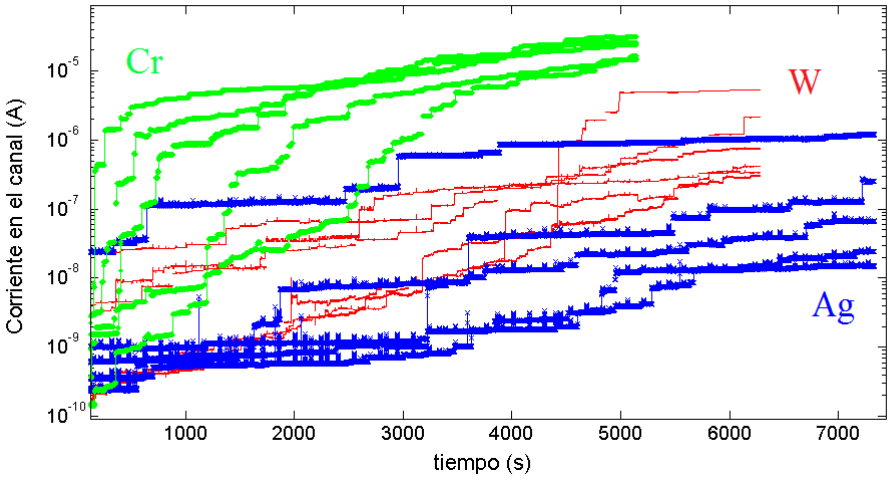


Figura 5.12: Corriente en el canal (I_{SD}) en función del tiempo de exposición a la radiación (dispositivos programados). Los trazos de color verde corresponden a la irradiación con Cr, los azules a Ag y los rojos al W.

Calculando la tasa evidenciada por cada dispositivo se efectuó una comparación entre ellas (Fig. 5.13). De allí puede concluirse que las celdas irradiadas con la misma fuente exhiben tasas de descarga similares mientras que, por el contrario, la degradación es diferente si se comparan fuentes distintas.

Las tasas de descarga se presentan monótonas con la energía de la fuente: a medida que aumenta la energía, disminuye la pendiente κ (ver Fig. 5.13). Alternativamente esto puede entenderse como un tiempo característico de interacción (τ) entre los fotones y el material, donde $\kappa = \frac{1}{\tau}$. De manera que los haces más energéticos interactúan con el dispositivo en una escala de tiempo mayor. No obstante, esta observación no permite esbozar una respuesta con respecto a qué tipo de mecanismo es el que genera la disminución de la carga neta que se lee desde el canal (que es, en definitiva, lo que se mide experimentalmente). La poca precisión en la determinación del

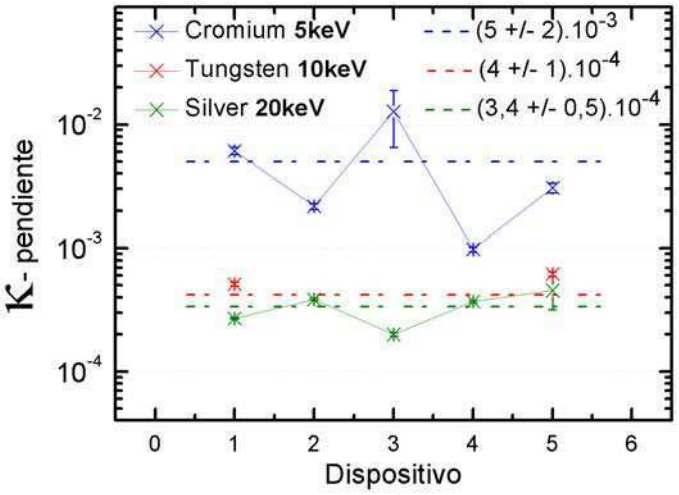


Figura 5.13: Tasa de degradación (definida como κ en la ec. 5.1) para 5 dispositivos de un mismo DIP, medidos en simultáneo con las mismas condiciones de polarización. Los valores κ fueron obtenidos individualmente empleando la rutina mencionada. Cada grupo de dispositivos sometidos a fotones de la misma energía se identifican con un mismo color.

factor κ puede ser explicada a partir de la elección de una misma condición de polarización para todos los dispositivos. La dispersión que presentan las curvas pre irradiación permiten entrever que una misma condición de voltaje redunda en distintos valores de corriente inicial, lo cual en definitiva termina afectando el modo en que evoluciona en función del tiempo.

Dados los motivos propuestos como responsables de la pérdida del dato es preciso analizar la incidencia de la radiación en los dispositivos sin programar.

5.4.2. De dispositivos sin programar

Se ha dicho ya que la descarga de una memoria $NROM$ durante un proceso de irradiación puede deberse a dos causas principales: a) atrapamiento de huecos que termalizaron en alguna capa del apilamiento siguiendo la estadística de Rayleigh y b) creación de caminos percolativos en los óxidos que limitan al nitruro [ref 8 proceeding]. En esta sección se presentan mediciones *in situ* y simultáneas de dispositivos prístinos. Las curvas pre irradiación coinciden con las de la Fig. 5.7 antes de ser programadas.

La Fig. 5.14 es contundente en cuanto a que el seguimiento de una condición de trabajo vuelve a expresarse como el incremento discreto de la corriente en el canal. Dado que, en este caso, no había carga negativa atrapada en el nitruro (pues no se había efectuado la operación de programación), el comportamiento sólo puede atribuirse al atrapamiento de carga positiva. Es decir que, el aumento de la corriente se interpreta como una traslación de la curva $I_{SD} - V_G$

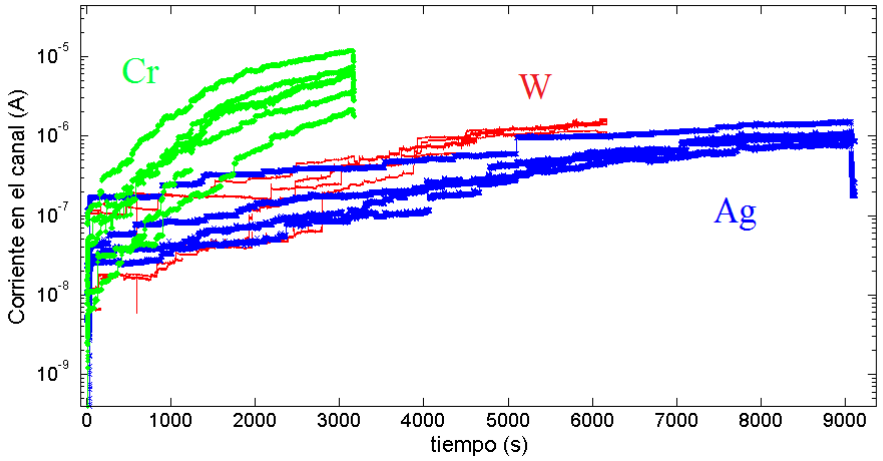


Figura 5.14: Corriente en el canal en función del tiempo de exposición a la radiación (dispositivos prístinos). Los trazos de color verde corresponden a la irradiación con Cr, los azules a Ag y los rojos al W.

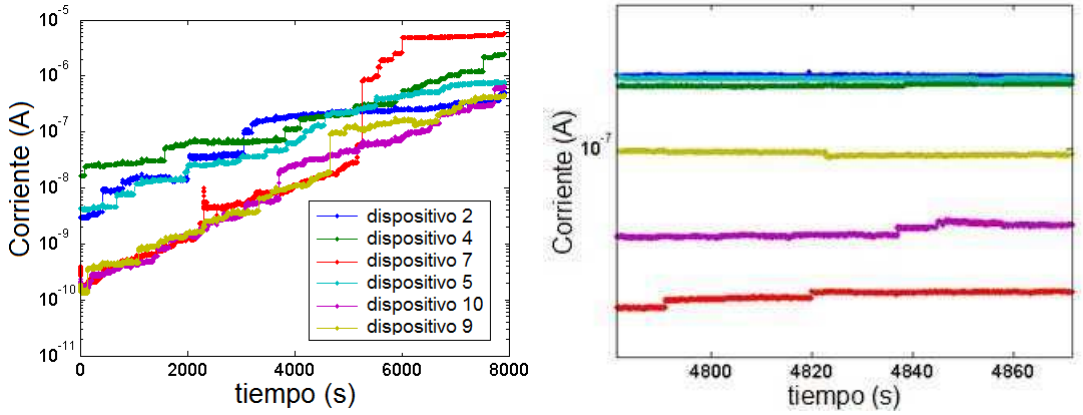
hacia voltajes negativos. Esto, como se mostró en el Capítulo 3, se asocia con el atrapamiento de carga de signo positivo.

De esta manera, es posible afirmar que en el caso de los *bits* programados, la incidencia de radiación X produce carga positiva que, en aquella oportunidad, compensaba la carga neta negativa que los dispositivos habían adquirido en la operación de escritura. Así, los aumentos discretos en la corriente que se lee en el canal tienen que ver con la modificación del estado de carga neta en el nitruro. Y se descarta la hipótesis de que los electrones atrapados estuvieran sorteando la barrera, contribuyendo de ese modo a la conducción entre los contactos S y D.

5.4.2.1. Sobre la descarga simultánea

La medición simultánea de múltiples dispositivos durante la irradiación con rayos X permite en particular analizar si existe correlación entre los eventos asociados a cada uno. Se demostró que el corrimiento observado por la curva de corriente en el canal, entendido como la pérdida del dato en el caso programado, se debe al atrapamiento de carga positiva en el pozo de potencial. Si bien la movilidad atribuida a estas especies no es muy alta, la eventual difusión en la película de nitruro (que es común a todos los dispositivos) motiva el análisis de la influencia mutua.

Del análisis de la Fig. 5.15 se desprende la ausencia de una correlación entre los incrementos de corriente registrados a lo largo del tiempo para los distintos dispositivos. Debe decirse que si bien los registros no se efectúan estrictamente en simultáneo (pues el instrumento activa de a un SMU por vez) la escala temporal en que se observan los sucesivos aumentos de corriente difiere (es mayor) de la que requiere el instrumento para completar un ciclo de medición de todos sus canales ($\sim 1s$).



(a) (b)

Figura 5.15: (a) Corriente en función del tiempo medida para múltiples dispositivos en simultáneo. (b) Detalle de la medición mostrada en (a).

5.5. Conclusiones

El seguimiento del estado de carga, efectuado en varios dispositivos de memoria durante los experimentos de irradiación, permitió registrar la pérdida progresiva del *bit* programado debida a la interacción de las especies incidentes con los materiales que conforman la estructura. Dicha descarga se observa en forma escalonada, identificándose unidades de cambio en la corriente así como intervalos temporales típicos. Por su parte, la lectura de la corriente en el canal en dispositivos prístinos demostró una evolución similar: incrementos discretos de la corriente a una cierta condición fija de trabajo y dependencia de la tasa de descarga con respecto a la energía de los fotones incidentes. Ello permitió despejar dudas acerca del comportamiento que se había observado en el caso programado, descartando la hipótesis de que los escalones se debían a la incorporación de electrones que logran escapar de las trampas presentes en el nitruro hasta alcanzar el semiconductor.

Finalmente, la medición simultánea en múltiples datos almacenados no permite correlacionar los eventos observados por cada uno de ellos. Esta observación reviste especial importancia desde el punto de vista tecnológico pues, a pesar de observarse la pérdida del *bit* programado, al menos se descarta la sucesión de descargas debida a la persistencia de especies energéticas en el material.

Capítulo 6

Conmutación resistiva colosal en estructuras *MIM* basadas en *MgO*

Entre los efectos vinculados con el fenómeno de ruptura, la conmutación resistiva (entendida como la ruptura débil o reversible) atrae la atención por su eventual aplicación como mecanismo de memoria. El presente Capítulo aborda esta temática mediante el estudio de estructuras MIM basadas en óxido de magnesio (MgO). Éste fue crecido epitaxialmente mediante un haz molecular (MBE, según su sigla en inglés). Se demuestra que es posible acceder a dos estados resistivos muy disímiles, es decir que presentan resistencias eléctricas de varios órdenes de magnitud de diferencia. A partir de las modificaciones propuestas al diseño de las estructuras, se concluye que la alta calidad del óxido sería responsable de la baja tasa de conmutaciones registradas. Dicha afirmación se justificaría en la incapacidad para producir el cambio y revertirlo sin la producción de daño permanente.

6.1. Dieléctricos de alta constante y el fenómeno de conmutación resistiva

Entre los materiales propuestos para la observación de la conmutación resistiva, los óxidos metálicos binarios compatibles con la tecnología $CMOS$ recibieron particular atención. El óxido de magnesio, MgO, es uno de los candidatos para el reemplazo del SiO_2 como dieléctrico de puerta[1], tanto en aplicaciones de alta como de baja potencia. Las principales características que lo definen son: una energía de banda prohibida entre 7,3 eV y 7,8 eV, una constante dieléctrica entre 7 y 10 (dependiendo de las condiciones de deposición), alta conductividad térmica (aumentando la eficiencia de la disipación térmica), alto campo de ruptura dieléctrica ($12\frac{MV}{cm}$) y baja reactividad (lo cual minimiza la posible formación de óxidos interfaciales) [41].

El fenómeno de conmutación resistiva en dispositivos basados en MgO ha sido recientemente estudiado [42, 43, 44, 45]. Sin embargo no se ha logrado consenso acerca de los mecanismos que producen la conmutación en este material. Por un lado, se ha sugerido que la formación de filamentos explicaría la conmutación de carácter unipolar observada [42]. Por el otro, se ha demostrado conmutación bipolar en junturas túnel basadas en MgO, lo cual contradeciría la afirmación precedente [46]. Además ciertos sistemas $Mg_xZn_{1-x}O$ han presentado conmutación resistiva para distintas concentraciones de Mg [47, 48]. En algunos apilamientos estudiados, el estado de alta resistencia se ve modificado a medida que se modifica el dopaje. No obstante, en dichos sistemas el estado de baja resistencia permanece invariable, sugiriendo nuevamente la formación de filamentos [47, 48].

Debe recalcarse que la formación de filamentos en un óxido delgado (ya sea *high k* o no) es una característica propia del fenómeno de ruptura. Los dieléctricos de alta constante presentan el mismo mecanismo de ruptura débil que las películas de SiO_2 con un espesor menor a 12 nm. Esto es la formación de una o varias constricciones a través de la capa de óxido [41]. En particular, en el Capítulo 4 se empleó un modelo percolativo para explicar los aspectos más destacados de la degradación y ruptura de óxidos delgados. Es en este sentido en que la física de los eventos de ruptura (débil, progresiva o catastrófica) y de la conmutación resistiva están vinculadas. El desafío es comprender los aspectos que resultan en la recuperación del daño producido.

En el contexto de la presente Tesis resulta interesante tratar un material como éste para poner a prueba la relación entre la alta constante dieléctrica y la observación del fenómeno de conmutación resistiva.

[1] Este término refiere a estructuras tipo $MOSFET$ de las que se habló en ocasión del Capítulo 5.

Muestra	presión de O_2 $[mbar]$	índice	T $[K]$ recocido	gas recocido	Recocido postmetalización?
MgO-1	$3,8 \cdot 10^{-7}$	i	-	-	-
MgO-2	$1,3 \cdot 10^{-6}$	ii	400	N_2	Sí
MgO-3	$4,5 \cdot 10^{-6}$	iii	400	N_2	No
MgO-4	$1,6 \cdot 10^{-7}$	iv	400	UHV	Sí

Tabla 6.1: Detalle de las distintas muestras exploradas. Todas ellas cuentan con $40nm$ de Pt como electrodo inferior, $20nm$ de MgO como dieléctrico y 50 nm de Pt como electrodo superior. Las especificaciones corresponden a las características de deposición del óxido. Adicionalmente se presentarán los resultados de algunas muestras complementarias con Au como electrodo superior. UHV significa *Ultra High-Vacuum*.

6.2. Descripción de las muestras

Las estructuras MIM fueron fabricadas por el grupo de la Dra. Menghini en la *Katholieke Universiteit Leuven*, KUL (Bélgica). Dicho grupo se especializa en el crecimiento de materiales a partir de un haz molecular en una cámara de alto vacío (*MBE*, según su sigla en inglés).

Sobre sustratos de Si platinizado ($40nm$) de 2" se crecieron epitaxialmente $20nm$ de MgO por *MBE*. La deposición se efectuó a temperatura ambiente. La presión de oxígeno durante la deposición estuvo entre $1,6 \cdot 10^{-7} mbar$ y $4,5 \cdot 10^{-6} mbar$ para todas las muestras estudiadas (ver detalle en Tabla 6.1). El análisis mediante difracción de rayos X indica que la fase depositada es amorfa en todos los casos. Los electrodos superiores (TE) de Pt y Au fueron depositados *ex-situ* también por MBE mediante un proceso de máscara oscura[2]. De este modo se definieron electrodos cuadrados con dimensiones laterales que iban desde 20 μm y 200 μm (la progresión de tamaños se aprecia en la Fig. 6.2). Además se exploraron diferentes condiciones de recocido (que también se detallan en la Tabla 6.1).

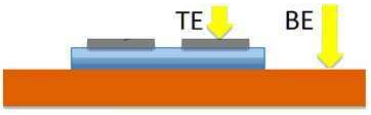


Figura 6.1: Esquema del corte transversal del apilamiento y el modo de contactar el metal que actúa como electrodo inferior. Las flechas indican la forma en que se efectúa el contacto eléctrico con los electrodos.

6.3. Caracterización eléctrica

A partir de una primera caracterización eléctrica (exploratoria en lo que refiere al modo de contactar los dispositivos y a la polaridad a emplear), se estableció un protocolo que se replicaría en todas las muestras. En cuanto a la polaridad no se manifestaron indicios que hicieran preferir

[2] Véase el Apéndice A, *shadow mask*.

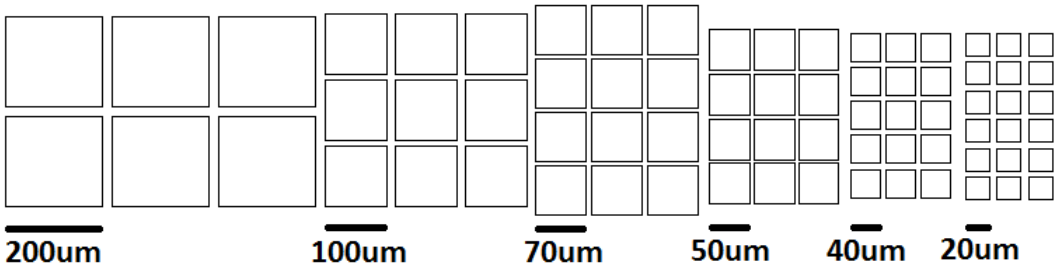


Figura 6.2: Litografía de los electrodos superiores para todas las muestras detalladas en la Tabla 6.1.

una frente a la otra. Debe aclararse que la señal siempre se aplicó en el TE mientras que el BE se mantiene conectado a tierra. En cuanto al contacto se registraron dificultades para acceder al TE sin perjudicar el dieléctrico. En la Fig. 6.1 puede verse que la zona de contacto con el metal que constituye el TE se ubica justo encima del apilamiento de manera que, de efectuarse excesiva presión con las puntas, es posible dañar mecánicamente el dieléctrico.

Dada la variedad de muestras que se detalla en la Tabla 6.1, se requirieron mediciones sistemáticas (y que además contemplen las precauciones anteriormente indicadas) que permitieran interpretar la incidencia de cada modificación implementada.

La medición de dispositivos con electrodos de diferentes tamaños dejó en evidencia la alta probabilidad de ruptura de los más grandes. Es razonable pensar que mayores áreas de contacto implican mayor probabilidad de encontrar defectos que desencadenen la ruptura dieléctrica, por lo cual se trabajó principalmente con los dispositivos de menor área. La mayoría de los resultados que se mostrarán corresponden a electrodos de $(20\mu m)^2$ y $(40\mu m)^2$. Sin embargo, el contacto de *pads* con dimensiones laterales comparables con el diámetro de la punta de los micromanipuladores conlleva una dificultad complementaria. Con ella se refiere a que no se tiene perspectiva para asegurar en qué instante se establece el contacto físico entre la aguja y el electrodo metálico. Para asegurar el contacto sorteando la dificultad mencionada se implementó la medición de la capacidad durante el descenso de la punta. El registro de la capacidad se modifica drásticamente en el preciso momento en que la punta logra contacto eléctrico indicando la finalización del recorrido de la misma.

La Fig. 6.3 presenta las curvas de corriente en función del voltaje para dispositivos prístinos. El estímulo aplicado es la tensión, mientras se registra la corriente[3]. En todos los casos se observa una curva que modifica su concavidad y que, a partir de una cierta tensión, demuestra un cambio abrupto después del cual la corriente alcanza el valor fijado como límite (indicado con flechas en las Figs. 6.3 (a) y (b)). La potencia disipada en ese instante (pico de potencia) se ve limitada externamente por la *compliance* del equipo de medición (*Keithley 4200*). Dicho

[3]La señal se está aplicando en el electrodo superior mientras que el electrodo inferior se mantiene conectado a tierra.

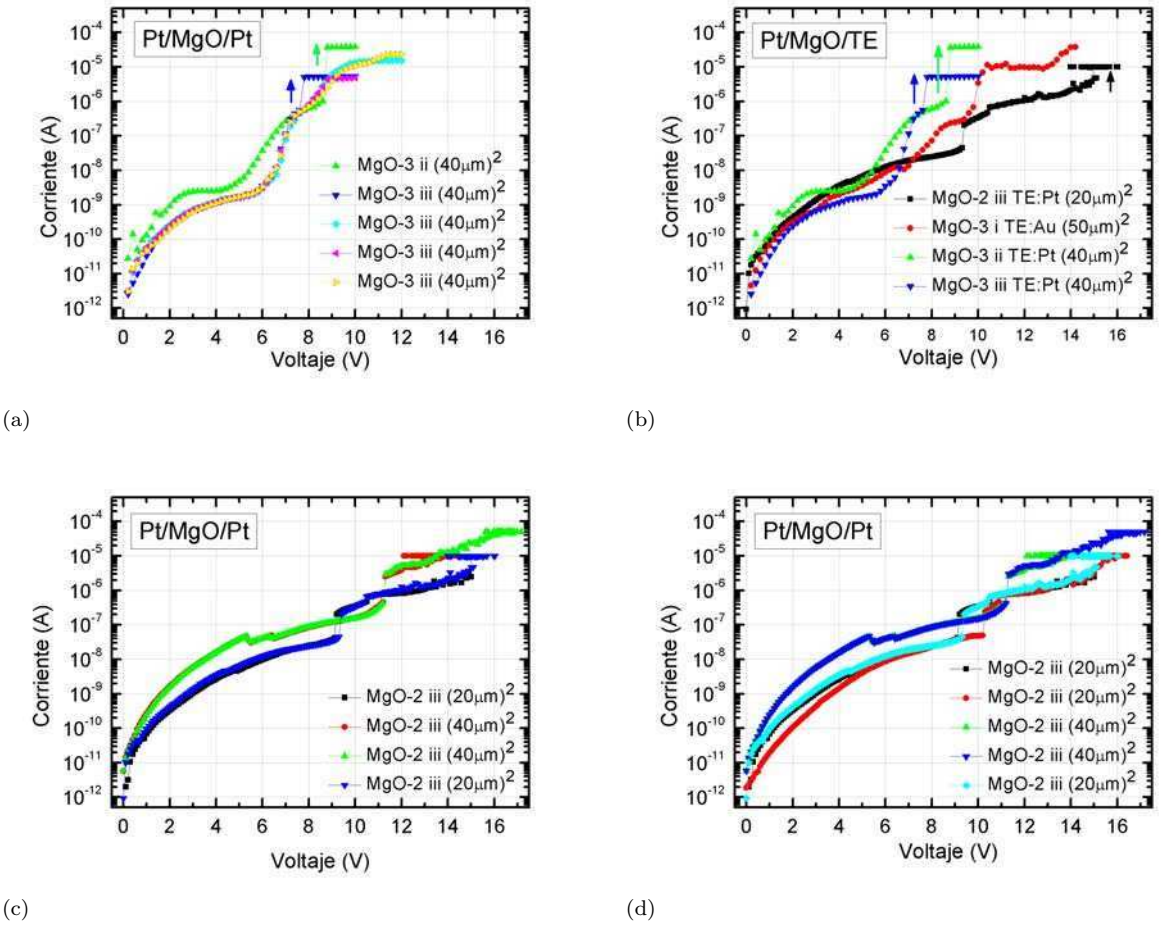


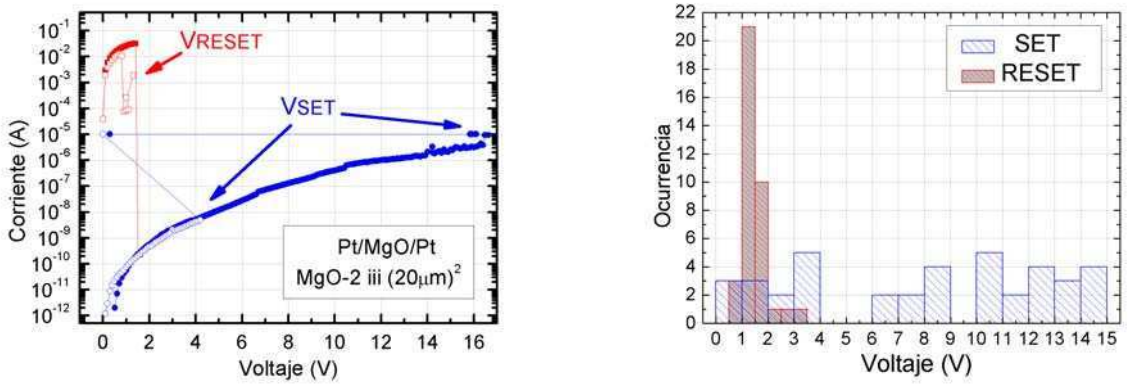
Figura 6.3: Corriente en función del voltaje para dispositivos prístinos. En cada subfigura se presentan dispositivos correspondientes a las características de deposición referidas en la Tabla 6.1. (a) Se analiza la incidencia de los cambios de presión de O_2. También se aprecia que a condiciones idénticas, las curvas de distintos dispositivos se superponen. (b) Se comparan dispositivos con áreas y materiales de electrodo distintos. (c) Se representa el cambio debido al área del dispositivo. (d) Se comparan dispositivos fabricados con distintas condiciones de recocido. En todos los casos la señal se aplica en el electrodo superior mientras que el inferior permanece conectado a tierra.

cambio puede atribuirse a un proceso de *SET* o electroformado. En las mediciones sucesivas se pondrá de manifiesto si aquél corresponde a un proceso de electroformado (que se observa una sola vez y habilita la conmutación posterior, sin volver nunca al estado prístino), o a una operación de *SET* (la cual se apreciaría en cada proceso de escritura). En el contexto general de la Tesis es preciso mencionar que tanto el proceso de electroformado como el de *SET* equivalen a una ruptura dieléctrica pero de carácter controlado. De hecho uno de los mecanismos más difundidos para la justificación del estado de baja resistencia es el filamentario que admite la misma modelización percolativa que en el caso de la ruptura analizada en el Cap. 4 [49].

Los niveles de corriente registrados se asocian con resistencias de $R@2V = 7 \cdot 10^9\Omega$ o $R@7V =$

$2 \cdot 10^8 \Omega$ (calculadas a partir de la Fig. 6.3 (a)). Como puede apreciarse en la Fig. 6.3 (a), dispositivos con idénticas características de fabricación presentan curvas indistinguibles.

La observación del incremento abrupto de la corriente en estructuras crecidas en condiciones disímiles (de temperatura y presión) e incluso con electrodos de distintos metales sugiere que la conmutación sería un fenómeno intrínseco del material. Un comportamiento similar había sido reportado en [42].



(a) (b)

Figura 6.4: Operaciones de escritura (SET) y borrado ($RESET$) sucesivas, efectuadas en la muestra MgO-2 iii de la Tabla 6.1. En todos los casos el estímulo aplicado fue rampas de tensión, de manera que punto a punto se grafican los valores medidos de voltaje y corriente. El histograma incorporado refleja la dispersión entre las tensiones para las que se aprecian las distintas operaciones (SET y $RESET$). Comparativamente, la operación de escritura se presenta como un proceso más errático que la de borrado.

La Fig. 6.4 presenta la corriente medida durante la aplicación de rampas de voltaje, posteriores al proceso de electroformado antes descripto. Se observan sucesivas operaciones de SET y $RESET$. Las curvas ejemplifican la conmutación de $7-8$ órdenes de magnitud, denominada **colosal** por ese motivo. Además permiten apreciar la reproducibilidad de los estados de alta y baja resistencia (~ 30 veces).

Por otra parte, la Fig. 6.4 responde a una cuestión que había quedado pendiente. Dado que el estado prístino no se vuelve a registrar, debe decirse que se trató de una operación que produjo cambios irreversibles en el apilamiento y por consiguiente será denominada: electroformado. Todas las curvas prístinas presentadas en la Fig. 6.3 corresponden a operaciones de este tipo. Con lo cual es preciso distinguirla de la operación de escritura o SET, que es la que permite alternar los estados de alta y baja resistencia una y otra vez. En ese sentido, la diferencia radica en que el estado prístino no se vuelve a registrar mientras que, por el contrario, el estado de alta resistencia se recupera luego de cada operación de borrado o $RESET$.

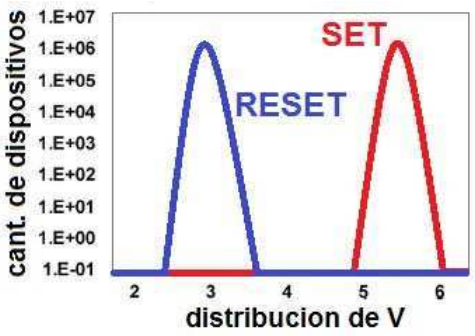
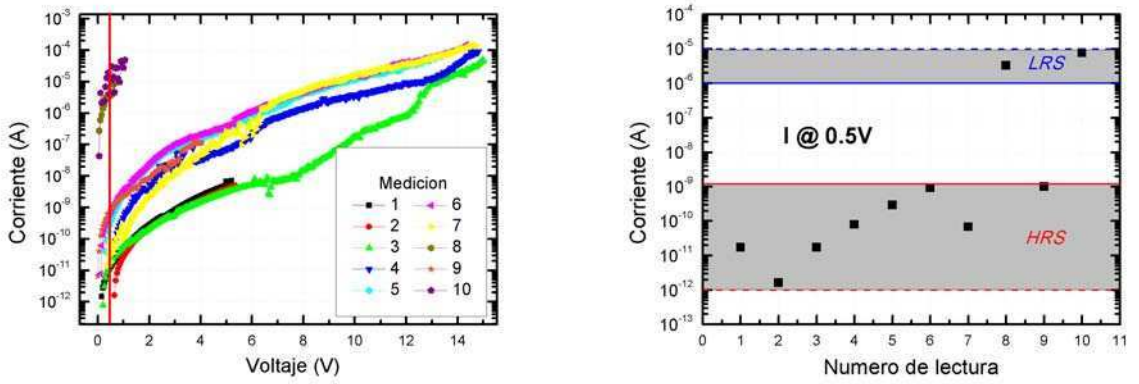


Figura 6.5: Esquema de la dispersión esperada para los voltajes de SET (escritura) y $RESET$ (borrado). La diferencia entre el mínimo valor de SET y el máximo de $RESET$ es lo que se denomina ventana y permite distinguir los estímulos necesarios para observar cada una de las operaciones.

En un escenario en que se compara el estado de baja resistencia con la formación de un camino percolativo (que habilita la conducción entre los electrodos de un apilamiento capacitivo), la operación de $RESET$ implica la disolución del mismo. Se ahondará sobre esta cuestión en la sección referida a los mecanismos de conducción (6.3.1).

Finalmente la Fig. 6.4 también deja en evidencia la dispersión entre valores de tensión que desencadenan el cambio de estado (principalmente para la operación de SET). El histograma (Fig. 6.4 (b)) representa de un modo elocuente dicha dispersión. El principal inconveniente no es la dispersión en sí misma sino la superposición de los rangos de SET y $RESET$. En general lo que se espera es que entre los valores asociados a cada operación, exista una ventana que asegure que bajo una cierta condición, el estado resultante sea unívoco tal como lo refleja la Fig. 6.5.

La comparación entre el histograma de los voltajes de SET (Fig. 6.4 (b)) y el escenario deseable ejemplificado en la Fig. 6.5 resalta la diferencia. Dada una cierta polarización, en las presentes estructuras, no se puede afirmar cuál de las operaciones tendrá lugar (SET o $RESET$). En particular alrededor de $+1\ V$ es posible observar tanto la operación de escritura como la de borrado. En ese sentido, y en estos dispositivos en particular, no resulta útil la estrategia de estimular en corriente para observar el SET y en voltaje para apreciar el $RESET$. Se comentó en el Capítulo 2 que estimular en corriente, al conmutar de HRS a LRS (operación de SET), autolimitaba la potencia. Alternativamente aplicar tensión durante la conmutación de LRS a HRS (operación de $RESET$) produce el mismo efecto de autolimitación. Implementándose los protocolos sugeridos se evitan picos de potencia (que puedan devenir en efectos indeseados) pero, para que la implementación sea efectiva, debe estarse seguro de la operación que se desea lograr. La existencia de estados intermedios (véase la Fig. 6.6) complica la situación por cuanto, dada una cierta lectura de corriente, no puede estarse seguro de en qué estado se encuentra el sistema.

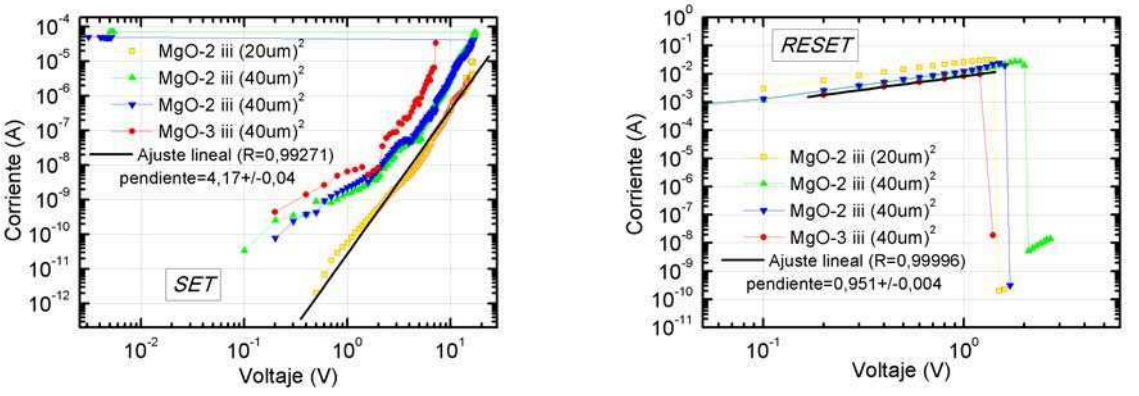


(a) (b)

Figura 6.6: (a) Curvas $I-V$ sucesivas medidas en un mismo dispositivo. (b) Lecturas a $500mV$ del estado remanente luego de cada $I-V$ mostrada en (a). La dispersión en los niveles de corriente manifiesta la presencia de estados intermedios entre los que se mostraban en la Fig. 6.4.

La Fig. 6.6 demuestra la dispersión que existe en los niveles de corriente dificultando la distinción entre estados de alta y baja resistencia. La diferencia entre las corrientes de sendos estados, HRS y LRS, es menor que las propias dispersiones identificadas para cada uno de ellos. Lo cual confirma que la alternancia de protocolos deberá ser acompañada de una estabilización de los estados. Sólo en ese caso, en que logre discernirse claramente el estado de resistencia, será útil la implementación de la alternancia mencionada.

6.3.1. Sobre los mecanismos de conducción en cada estado



(a) (b)

Figura 6.7: Operaciones de (a) SET ($HRS \rightarrow LRS$) y (b) $RESET$ ($LRS \rightarrow HRS$) para dispositivos de diferentes muestras. Las designaciones corresponden a la Tabla 6.1. La representación doble logarítmica permite identificar mecanismos de conducción posibles.

La representación doble logarítmica de los estados de alta y baja resistencia en la Fig. 6.7 permite esclarecer cuestiones relativas a la conducción eléctrica.

El estado de alta resistencia en dispositivos de distintas muestras presenta rasgos particulares en cada caso. Sin embargo, comparando curvas pueden identificarse ciertas tendencias coincidentes. En todos los casos pueden observarse dos regímenes: uno en el rango de voltajes pequeños (< 2 V) caracterizado por una pendiente de entre $1 - 2$ dependiendo de la muestra y otro, para tensiones mayores (> 2 V) con pendientes características entre $4 - 5$.

Como se desarrolló ya en el Cap. Fundamentos, una pendiente igual a 1 se asocia con un mecanismo de conducción óhmica mientras que otros mecanismos menos populares permiten explicar pendientes mayores. Es el caso de la ley de Child [7] y la corriente limitada por trampas (ambas con pendiente ~ 2). No obstante, en el rango de mayores tensiones el ajuste arroja una pendiente de alrededor de 5, que ninguno de los mecanismos descriptos (Cap. 1) permite justificar. Ciertos mecanismos más complejos tales como *hopping* entre trampas y procesos mixtos entre regímenes (de Child a *Trap Filled Limited* [7], por ejemplo) estarían involucrados para la obtención de una dependencia semejante.

El estado de baja resistencia, en cambio, es muy similar en todos los casos[4]. Del ajuste lineal resulta una pendiente igual a 1 que confirma la presencia de un mecanismo de conducción óhmico. Esto contribuye a la línea argumental que señala la formación de filamentos metálicos como responsable de la conducción en LRS. Al respecto se discutirá en detalle en la Sección siguiente.

6.3.2. Sobre los mecanismos de conmutación

La Fig. 6.8 presenta el módulo de la corriente en función del módulo del voltaje para las cuatro combinaciones posibles de las polaridades de SET y $RESET$: en (a) SET positivo - $RESET$ positivo, en (b) SET negativo - $RESET$ negativo, en (c) SET positivo - $RESET$ negativo, en (d) SET negativo - $RESET$ positivo (recuérdese que la señal siempre está aplicada en el TE mientras que el BE permanece conectado a tierra). En todos los casos se observaron procesos de escritura y borrado efectivos. Ello permite afirmar que una vez efectuado el electroformado[5], el comportamiento es apolar. Es decir que las operaciones de escritura y borrado pueden llevarse a cabo con cualquiera de las dos polaridades incluso independientemente de la polaridad con que se haya alcanzado el estado inmediato anterior. Esta observación coincide con otros resultados obtenidos para MgO crecido por otros métodos [42].

Aunque existen antecedentes de la conmutación resistiva en MgO [42, 43, 44, 45], en ningún caso se reportó una tasa de cambio tan grande. Ello impone la necesidad de contrastar las muestras

[4] Nótese que la escala en este último caso es mucho menor que la otra subfigura.
[5] Debe decirse que el electroformado se efectuó con polaridad positiva en todos los casos.

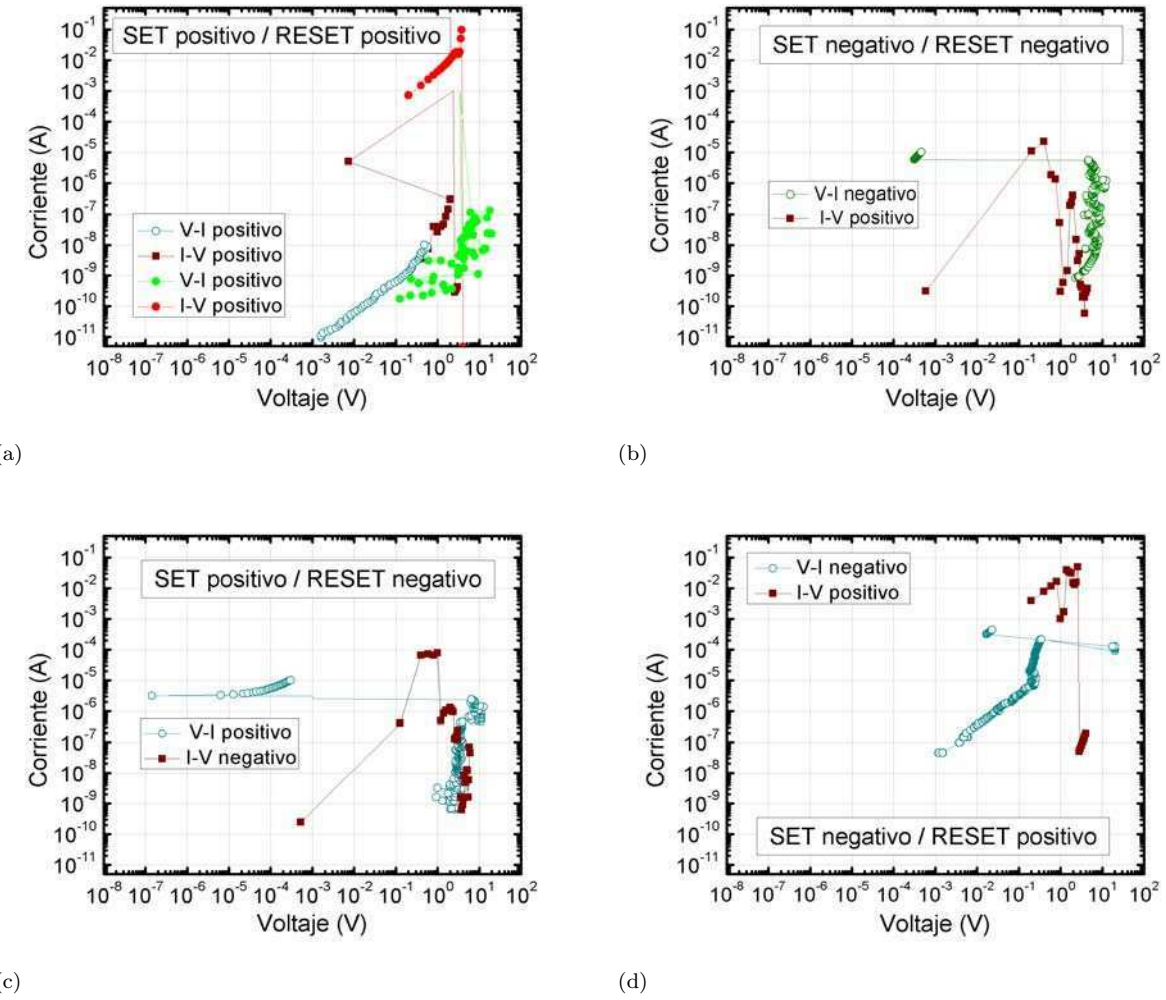


Figura 6.8: Operaciones de escritura y borrado con las distintas combinaciones de polaridad posible: (a) *SET* positivo - *RESET* positivo, (b) *SET* negativo - *RESET* negativo, (c) *SET* positivo - *RESET* negativo y (d) *SET* negativo - *RESET* positivo. Esto ilustra el carácter apolar de la conmutación analizada. Los ejes de corriente y voltaje están expresados en módulo.

fabricadas y los resultados obtenidos con los informados en la literatura y así comprender el origen de las discrepancias. En [47, 48] se sugiere que la densidad de defectos tiene una incidencia directa en la capacidad de conmutar entre estados de un modo altamente reproducible. Adicionalmente, un trabajo reciente indica, mediante un análisis químico, la implicancia mencionada [50]. En ese sentido, la técnica de crecimiento empleada en el presente caso se caracteriza por la baja producción de defectos que genera (tanto por la reducida tasa de depósito, lo cual minimiza la probabilidad de generar defectos estructurales, como por la baja presión dentro de la cámara, que redunda en una menor cantidad de impurezas provenientes de la atmósfera). La conclusión que se extrae es que el proceso de fabricación redunda en materiales (tanto los dieléctricos en sí mismos como las interfaces) de diferentes calidades y que esta característica condiciona la observación de un fenómeno de conmutación sostenido y repetible. Así la observación de una limitada

cantidad de operaciones de escritura y borrado podría justificarse incluso a partir de los pocos defectos intrínsecos presentes en el material, que pueden actuar como centros de nucleación en torno a los que los caminos percolativos pueden tener lugar. Asimismo, permitiría comprender el motivo por el cual es preciso alcanzar valores de tensión tan elevados (comparados con los informados para el mismo material depositado por *sputtering* [42]) para la operación de electroformado. De hecho si se considera el espesor del óxido los valores de campo eléctrico alcanzados son comparables a los informados en el régimen de ruptura débil del mismo material ($5\frac{MV}{cm}$) [41]. La baja tasa de reproducibilidad se justificaría por la progresiva degradación de dicho régimen. Además dicha justificación permitiría comprender la independencia de la conmutación respecto de la polaridad.

La interpretación sugerida también es consistente con algunos trabajos recientes que refieren a la incidencia de la estequiometría del dieléctrico en el nivel de fuga de la corriente y en la observación de la conmutación resistiva [51, 49]. En particular, Gilmer y col. [49] muestran que no logra observarse un efecto tal cuanto más estequiométrico es el material, mientras que un dieléctrico altamente defectuoso (sub-estequiométrico) presenta una transición estable entre dos estados. La relación entre la cantidad de defectos y la estabilidad de la conmutación, argumenta Gilmer, se vincularía por el impacto que produce el primer proceso de SET o electroformado en la producción de daño de la capa dieléctrica.

La limitada cantidad de repeticiones observadas (por debajo de los 30 ciclos de escritura, lectura y borrado) condujo a la exploración de alternativas de diversa índole para intentar aumentar la reproducibilidad. En una primera instancia se apeló a variaciones en el protocolo de medición (Sección 6.4). A continuación se propusieron algunas modificaciones a la constitución del apilamiento que debieron ser implementadas durante el proceso de fabricación de las estructuras (Sección 6.5). La participación en los procesos de fabricación de esta nueva serie de muestras se vinculó con el diseño de la máscara y el flujo de procesos a que se someterían, la realización de los procesos de fotolitografía y la deposición de los materiales que constituyeron los electrodos inferiores.

6.4. Alternativas de medición

Se exploraron alternativas a los protocolos de medición, tendientes a minimizar la disipación descontrolada de potencia al producirse las conmutaciones. Las estrategias implementadas fueron: la **incorporación de un transistor** en serie, la **alternancia de los protocolos** para las operaciones de escritura y borrado (corriente y voltaje como estímulo, respectivamente) y el reemplazo de los protocolos de rampa continua por **rampas pulsadas**.

La **incorporación de un transistor**, conectado en serie con el dispositivo en cuestión, brinda una ventaja respecto de la utilización de la *compliance* de los equipos. Si bien la modalidad empleada por los propios equipos es conceptualmente similar, la diferencia radica en el tiempo de reacción de aquellos. Vale decir que, hasta que se hace efectiva la limitación de corriente, transcurre un lapso temporal que puede ser determinante. Todos los SMU empleados en este tipo de medición, cumplen la función de aplicar, medir y actuar en consecuencia, pero esa evaluación les lleva algunos instantes ($\sim 1ms$)[6] que son suficientes para perjudicar el funcionamiento del dispositivo de manera permanente. Por el contrario si se le conecta en serie el canal de un transistor[7], la resistencia representada por éste se conecta físicamente al dispositivo bajo estudio. De ese modo se evitan esas fracciones de segundo en las que la disipación de potencia puede ser suficiente para producir la ruptura catastrófica del dieléctrico. La Fig. 6.9 (a) ilustra la conexión empleada. Además se muestra la curva de calibración del transistor 2N 7000, Fig. 6.9 (b). Ella permite elegir el voltaje de puerta en función de la corriente máxima que se desea que circule por el canal.

Como se manifiesta en la Fig. 6.9 (a) la conexión eléctrica se vuelve algo más compleja. Es preciso agregar un tercer terminal entre el dispositivo ($Pt/MgO/Pt$) y el transistor. Entre los extremos identificados como SMU 2 y 3 se cuantifica la caída de tensión en la estructura bajo estudio. En el momento en que se produce la conmutación dicha variable se modifica drásticamente. El voltaje de puerta es el parámetro que permite controlar la corriente límite que podrá circular en la conexión serie (Fig. 6.9 (b)). Dicho terminal debe ser polarizado de manera permanente por una fuente externa.

La Fig. 6.9 (c) demuestra que no se observaron mejoras considerables en el comportamiento general de los dispositivos, en lo que refiere a la reproducibilidad de las operaciones. Por otra parte, la conexión eléctrica se vuelve bastante más compleja ya que es necesario cuantificar una mayor cantidad de variables. Además, la implementación de un transistor, fija la polaridad con que se pueden efectuar las exploraciones (ya que los transistores bipolares no son completamente simétricos y deben ser polarizados de un modo particular[8]). Por los motivos expuestos no se profundizó en la implementación de esta estrategia.

La segunda alternativa planteada consistió en la **alternancia de protocolos** para las operaciones de escritura y borrado. Se mencionó en el Cap. 2 que para evitar los picos de potencia indeseados era preciso aplicar un estímulo particular dependiendo de la operación que se quisiera efectuar. Según puede verse en la Fig. 6.10, esta estrategia fue implementada con éxito ya que las curvas evidenciaron mayor estabilidad y las conmutaciones parecían ocurrir a un determinado valor de corriente. En adelante se presentarán curvas medidas con esta modalidad: estímulo

[6] Esto supone que no se fija la escala de corriente. Esto puede deberse a que ésta no se conoce o a que no es posible definirla unívocamente debido a los cambios en la resistencia que se esperan.

[7] Que deberá ser polarizado dependiendo del nivel de resistencia que se desee obtener.

[8] Aunque este inconveniente podría haberse sorteado implementando un selector con dos transistores en paralelo complicaba aún más la conexión que, según la prueba de concepto efectuada, no conllevaba mejoras relevantes.

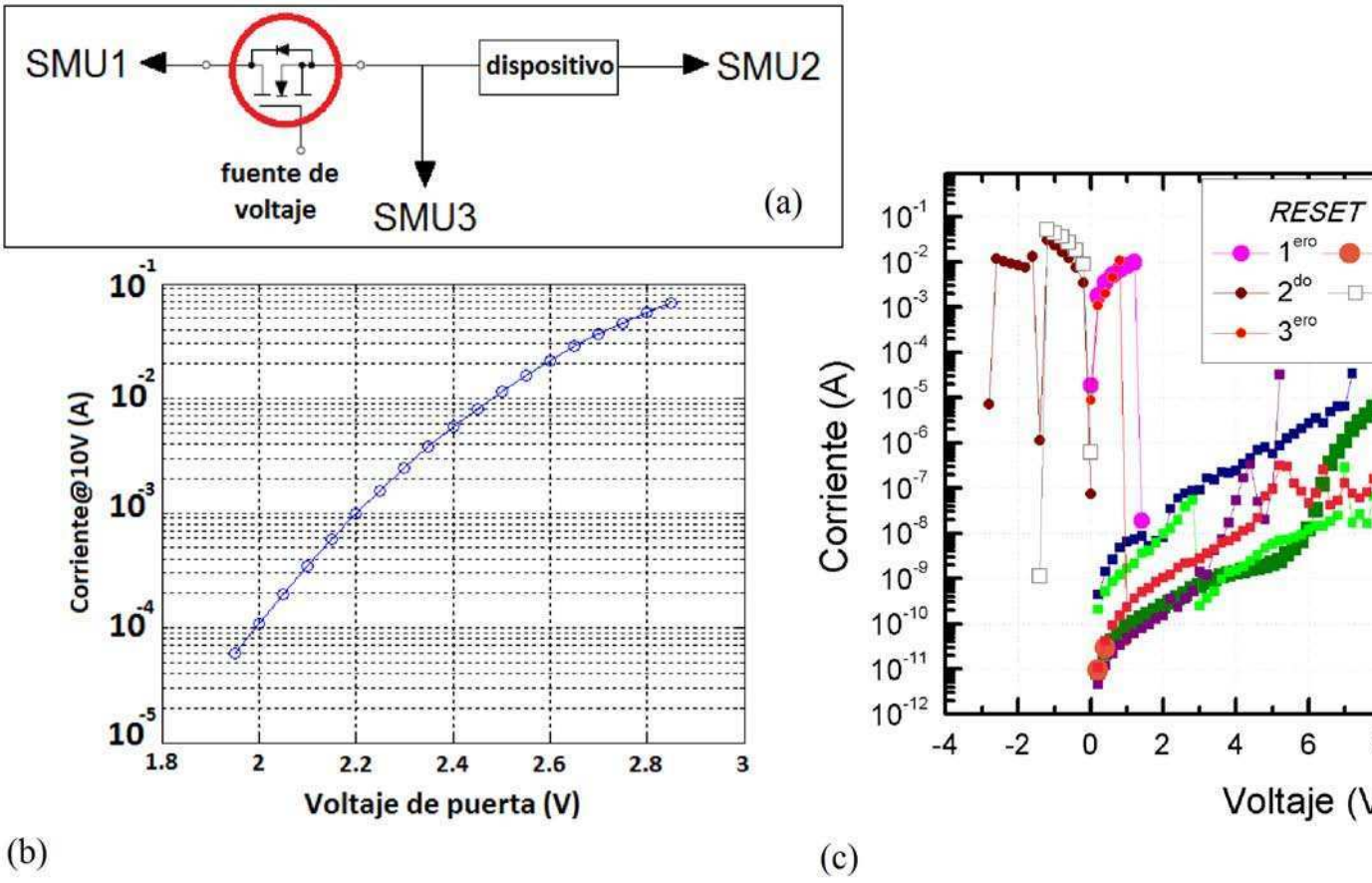


Figura 6.9: (a) Esquema de la conexión empleada en la configuración $1T\ 1R$. (b) Curva de calibración del transistor empleado (2N 7000). La corriente máxima en el canal se controla mediante el voltaje aplicado en la puerta. (c) Módulo de la corriente en función del voltaje, $I-V$ (aplicando V como estímulo), para las operaciones efectivas de SET y $RESET$ de un dispositivo MgO-3 iii de la Tabla 6.1.

de corriente para la operación de SET y de voltaje para la de $RESET$[9]. No obstante debe recalcarse que la presencia de estados de resistencia intermedios (como se demostraba en la Fig. 6.6) dificultó la identificación del protocolo apropiado para cada nivel de corriente registrado.

Por último el reemplazo del estímulo continuo por la **rampa pulsada** apuntaba a identificar efectos térmicos. La diferencia entre los dos tipos de estímulo consiste en que los pulsos permiten que el sistema disipe la potencia que se pudiera haber generado, con el consiguiente efecto térmico sobre el dispositivo[10]. Para efectuar estas mediciones se empleó el equipo *Keithley 2612*. El motivo por el que se reemplazó el *Keithley 4200* tiene que ver con la duración máxima que quería lograrse para cada uno de los pulsos. El *Keithley 4200*, al tener una precisión mayor que el *Keithley 2612*, invierte mayores intervalos de tiempo en el registro de cada punto imponiendo un límite inferior a la duración de cada pulso (5 ms). No se apreciaron cambios considerables en

[9]También las Figs. 6.7 y 6.8 anteriormente presentadas, fueron obtenidas mediante esta modalidad.

[10]Implícitamente se está asumiendo que la velocidad con que se recorren las rampas no tiene incidencia alguna en la respuesta observada.

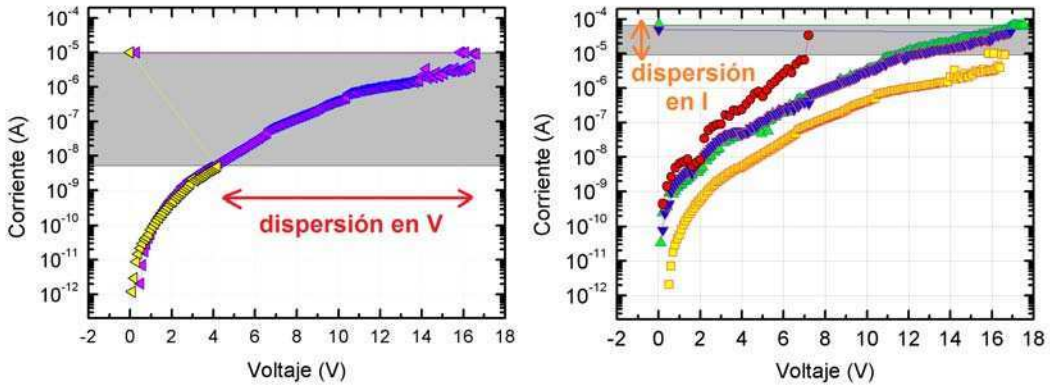


Figura 6.10: Curvas de SET efectuadas empleando (a) voltaje y (b) corriente como estímulo, respectivamente, aunque ambas se grafican como $I-V$ con fines comparativos. El reemplazo del estímulo V por el de I para la operación de SET refleja el impacto que la **alternancia de protocolos** produce en la repetibilidad de las condiciones.

las operaciones de escritura realizadas con cada tipo de rampa. Ello sugiere que la componente debida al calentamiento (si es que existe) no juega un papel determinante en las conmutaciones observadas en este tipo de estructura.

Habiendo explorado algunas variantes referidas al modo en que se miden las muestras se concluyó que los estímulos empleados (reflejados en las características de programación y borrado) no eran los responsables de la degradación observada y, por ello, el foco de la atención fue puesto en los aspectos estructurales.

6.5. Alternativas de fabricación

Las alternativas de fabricación abordadas consistieron en el agregado de una capa: de Mg metálico o de Al_2O_3.

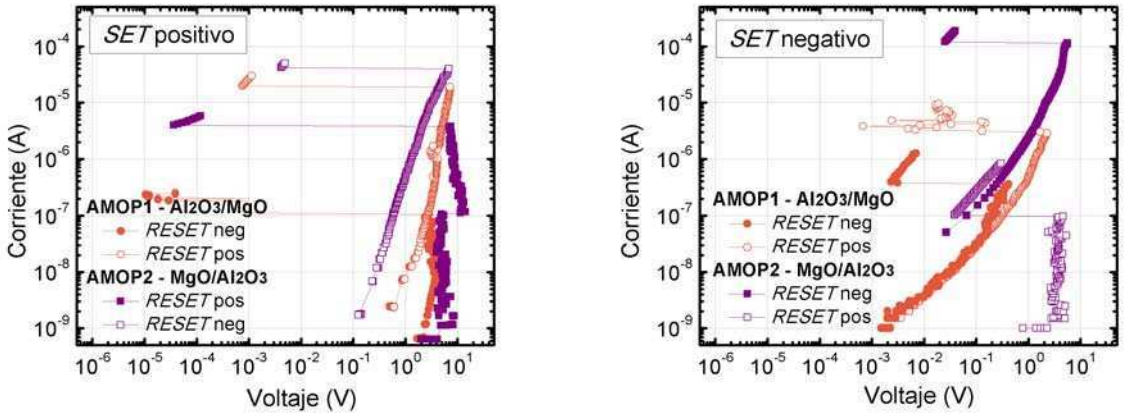
La primera propuesta surge de una búsqueda bibliográfica [49, 51], en la suposición que dicha capa permitiría obtener una mayor cantidad de defectos en el MgO. La hipótesis se basa en la alta reactividad del Mg metálico, por lo que la capa adicional, ávida de oxígenos, captaría algunos procedentes de la capa de óxido (produciendo vacancias).

La segunda alternativa planteada se vincula con la posibilidad de brindar un estado intermedio (entre los observados HRS y LRS) que permitiera una conmutación menos abrupta que en el caso monocapa. La suposición de obtener una conmutación de menor orden radica en la competencia por la caída de potencial en un dieléctrico multicapa (similar a lo que se discutió en el Cap. 4). El dieléctrico elegido fue una bicapa de MgO y Al_2O_3 (un óxido ya discutido en la Tesis). En este caso, por la experiencia adquirida con anterioridad (en la que se demostró

que las interfaces eran fundamentales, Cap. 3, y que la posición que ocuparan podía ser relevante, Cap. 4), se plantearon las dos variantes posibles: $Pt/Al_2O_3/MgO/Pt/Si$ (AMOP 1) y $Pt/MgO/Al_2O_3/Pt/Si$ (AMOP 2). Aún cuando pudiera parecer innecesario analizar las dos posibilidades, dada la simetría de los electrodos superior e inferior, la técnica de deposición y el estado de la interfaz al momento del depósito validan la propuesta.

En todos los casos la capa adicional fue depositada por la misma técnica que el propio MgO, *MBE*, y las estructuras se mantuvieron en vacío hasta que los dispositivos estuvieron finalizados. El agregado de la capa de Mg metálico no representó una mejora en la estabilidad o reproducibilidad de las conmutaciones, sugiriendo que las vacancias de oxígeno no serían las especies involucradas en la producción de cambios.

Los dispositivos con una capa adicional de Al_2O_3, por su parte, sí demostraron mayor estabilidad en los parámetros asociados a la conmutación. Su dependencia corriente-voltaje se presenta en la Fig. 6.11. Como se discutió en la sección anterior, la escritura se efectuó estimulando con corriente mientras que el borrado se llevó a cabo aplicando tensión. La Fig. 6.11 (a) corresponde a procesos de SET desencadenados por la aplicación de una corriente de signo positivo. Las diversas curvas indican que en los dos tipos de muestra ($AMOP$ 1 y 2) es posible escribir independientemente de la polaridad con que se haya procurado la operación de borrado ($RESET$) inmediata anterior. La Fig. 6.11 (b), complementariamente, presenta las operaciones de SET efectuadas con una corriente negativa para las dos muestras en cuestión aún cuando las operaciones de $RESET$ inmediatas anteriores correspondieran a polaridades diferentes.



(a) (b)

Figura 6.11: Curvas de corriente en función del voltaje. Se presentan operaciones de SET efectuadas con polaridades positiva (a) y negativa (b). La comparación radica en la polaridad empleada para la operación de $RESET$ inmediata anterior. El estímulo empleado, en todos los casos, fue de corriente. El tipo de representación se mantuvo para facilitar la lectura y comparación de los gráficos.

La Fig. 6.11 demuestra que la operación de escritura puede efectuarse para cualquier polaridad, con independencia de la que se empleó para la inmediata anterior. La misma observación es válida para los dos tipos de muestra. Del mismo modo que en el caso monocapa, puede decirse que se trata de una conmutación apolar (que no requiere una combinación particular de polaridades para mostrar las operaciones de SET y $RESET$). Sin embargo, los estados accesibles dependen de la historia del dispositivo y, en particular, de la combinación de estímulos empleada. La polaridad utilizada condiciona la resistencia del estado de baja. En cuanto a los estados de alta resistencia, al aplicar corrientes negativas éstos se muestran altamente reproducibles. No puede decirse lo mismo respecto del estímulo con corriente de signo positivo. Aunque en órdenes de magnitud los HRS son comparables se verifica que las muestras $AMOP$ 1 y $AMOP$ 2 demuestran ciertas diferencias. Por otra parte, la aplicación de señales opuestas en las muestras $AMOP$ 1 y $AMOP$ 2 ($I > 0A$ en las muestras $AMOP$ 1 y las $AMOP$ 2 bajo $I < 0A$) evidencia respuestas comparables, ya que constituyen estímulos equivalentes.

La tasa de cambio entre HRS y LRS se redujo y la cantidad de repeticiones disponibles se incrementó. Nuevamente parece demostrarse cierta asociación entre una y otra observación.

La observación de más de dos estados accesibles, aunque no todos sean estables, puede estar vinculada con el modo en que se produce la caída de potencial en el multicapa (véase Cap. 4). La inestabilidad de este tercer estado dificultó la posibilidad de explorar su origen. De cualquier modo, para efectuar un análisis como el llevado a cabo en el Cap. 4 hubiera sido preciso conocer la constantes dieléctricas de cada uno de los óxidos. Si bien existe información disponible acerca de estos materiales, las estimaciones suelen informarse sin tener la precaución de especificar el método de deposición empleado para la muestra en cuestión. Ello constituye una importante omisión ya que dicho parámetro depende de las características de fabricación. Para hacer una estimación confiable hubiera sido necesario depositar estructuras MIS[11] en las mismas facilidades pero ello no logró hacerse en los plazos de este trabajo.

Considerando todos los indicios presentados debe decirse que las muestras $AMOP1$ y $AMOP2$ se distinguen mutuamente. La distinción depende de cómo se las estimule eléctricamente pero lo cierto es que se diferencian. Dado que el electrodo superior se depositó en todos los casos *ex situ* (esto quiere decir que el óxido ubicado en la parte superior entró en contacto con la atmósfera), es posible que se haya formado alguna capa nativa. La presencia de un material no considerado podría justificar las diferencias encontradas entre los dieléctricos bicapa supuestamente constituidos por los mismos materiales.

[11] En el Cap. 2 se explicó por qué dichos apilamientos son preferibles para la estimación de la constante dieléctrica.

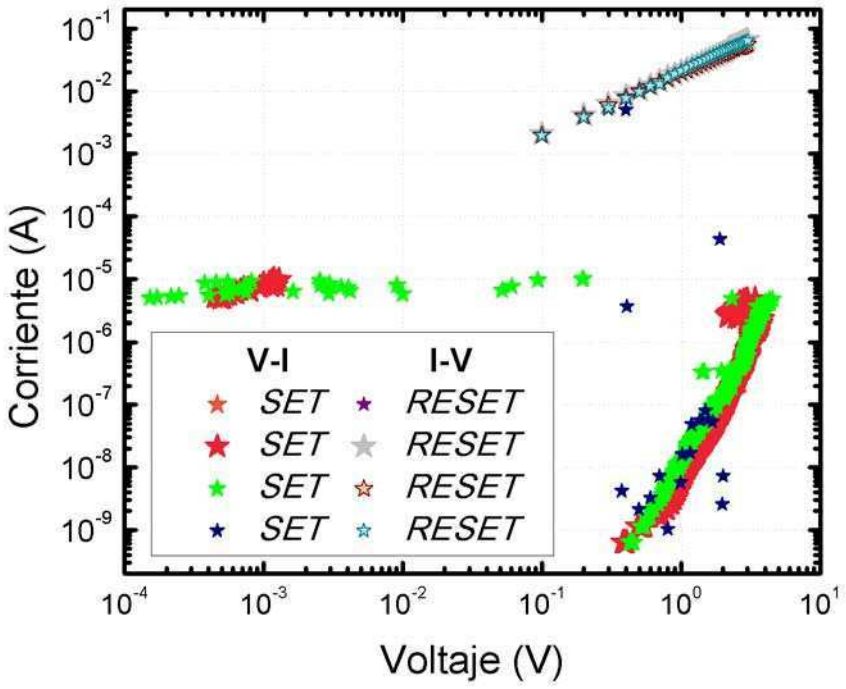


Figura 6.12: $|I|-V$ para un dispositivo de la muestra $AMOP1$. Las operaciones de SET se efectuaron estimulando en corriente, mientras que en las de $RESET$ se estimuló en voltaje.

La Fig. 6.12 demuestra la mejora de la bicapa respecto de la monocapa de MgO en lo que respecta a la estabilidad de los estados accesibles. Los procesos de SET se llevaron a cabo estimulando en corriente mientras que en los de $RESET$ se aplicó tensión. La alta reproducibilidad de los estados constituye una ventaja respecto del caso monocapa.

6.6. Mecanismo de conmutación - ruptura

La explicación más simple en base a los indicios reunidos consiste en pensar que durante la primera excursión de voltaje se produce la ruptura débil del dieléctrico, es decir que se generan defectos en forma aleatoria en el volumen del mismo que favorecen la conducción. El estado resultante (de baja resistencia) se puede explicar mediante un camino percolativo compuesto por iones de Mg metálicos. De hecho, existe un modo de contrastar numéricamente esta afirmación. Si, considerando la resistencia en LRS, se supone que se formó un camino metálico de 20 nm de longitud (el espesor del dieléctrico) de sección circular con un diámetro de 2 nm [12], la resistividad estimada arroja $3,1 \cdot 10^{-8}\Omega \cdot m$ que es del mismo orden que un filamento de Mg puro $4,5 \cdot 10^{-8}\Omega \cdot m$. Dicha estimación proviene de considerar válido un modelo percolativo similar al propuesto en el Cap. 4, del cual a partir de la construcción de un diagrama de *Weibull*

es posible estimar el tamaño que deben tener las celdas unidad. En [12] se analiza la ruptura de una capa dieléctrica de MgO lo que permite la extracción del diámetro aquí empleado. La circulación de corriente en dicho estado es suficiente como para que el filamento metálico se deshaga parcialmente debido al calentamiento por efecto Joule. En ese sentido hubiera sido interesante analizar la dependencia de la operación de borrado con el tipo de rampa empleada (continua o pulsada). Sin embargo en ese momento la intención era otra (esto es estabilizar los valores para los que se producía el SET dado que el $RESET$ se observaba con relativa reproducibilidad), motivo por el cual se espera poder continuar con esta línea.

6.7. Conclusiones

Las estructuras MIM basadas en MgO demostraron alternancia entre dos estados resistivos de varios órdenes de magnitud de diferencia. La curva prístina resulta elocuente ya que se observa una alta reproducibilidad entre estructuras coincidentes a la vez que cualquier cambio en el diseño repercute en modificaciones de aquélla.

La conmutación se explicó mediante una ruptura progresiva del dieléctrico. Ello justifica la baja tasa de reproducibilidad así como el enorme cambio entre un estado resistivo y el otro. Además permite comprender la degradación del estado de alta resistencia.

La dependencia óhmica (Sección 6.3.1) y la discusión de la Sección 6.6 permiten afirmar que el mecanismo de conducción del estado de baja resistencia consiste en la formación de filamentos de Mg. Al estado de alta resistencia, en cambio, no pudo atribuírsele un mecanismo definido debido a la poca repetibilidad de las mediciones en dicha condición.

Las diferencias encontradas entre el dieléctrico de este estudio y las publicaciones relevadas sugiere que la técnica de deposición sería responsable del comportamiento observado. La ausencia de una conmutación repetible por parte de este material de alta calidad sugiere la necesidad de contar con impurezas para sostener una conmutación reproducible en reiterados intentos. Sin embargo es necesario ahondar en este aspecto para poder confirmar la relación sugerida entre conmutación reproducible y presencia de defectos. Una posibilidad sería efectuar un análisis químico de la película dieléctrica para detectar especies a las que atribuirles los cambios que dan origen a la conmutación. Otra opción viable desde el punto de vista experimental sería comparar el comportamiento eléctrico de apilamientos semejantes (con iguales electrodos y MgO como dieléctrico) en los que los métodos de deposición redundasen en diferentes calidades de óxido.

Ciertas estructuras alternativas se propusieron y concretaron con finalidades comparativas. En particular, la propuesta de un dieléctrico bicapa (de MgO con Al_2O_3) permitió reducir la tasa de cambio entre estados. Esto resulta comprensible pensando en el escenario de un material

multicapa en el que, como se mostró en el Capítulo 4, la caída de potencial dependa de las constantes dieléctricas relativas. Además, con la modificación implementada, aumentó la cantidad de conmutaciones observadas. De la misma manera que en dicho capítulo, en éste se trabajó con las estructuras multicapa en comparación con los monocapa. Por su parte, los apilamientos basados en Al_2O_3 también permitieron contrastar la afirmación referida a la incidencia del método de deposición en la conmutación.

Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en el siguiente trabajo Menghini y col., Phys. Status Solidi C 12 (2015) cuya versión completa figura en el Apéndice E.

Capítulo 7

Conmutación resistiva en estructuras *MISIM* basadas en HfO_2

El presente capítulo discute la conmutación resistiva en apilamientos basados en dióxido de hafnio (HfO_2). Primeramente se aborda la temática mediante técnicas estándar de caracterización eléctrica. A continuación, impulsado por la complejidad de los resultados obtenidos, se plantea una variedad de estrategias que permiten explicar el funcionamiento subyacente.

Los dispositivos con que se trabajó consisten en estructuras MIM cuyo dieléctrico es producto de la técnica denominada deposición de capas atómicas (ALD, según su sigla en inglés). Estas muestras presentan conmutación resistiva, exhibiendo aspectos promisorios tales como autolimitación de corriente y rectificación eléctrica. Además resultan robustas frente a ciclados con campo eléctrico e irradiación con O^{16} de 20 MeV con dosis de hasta $1 \cdot 10^{15} \frac{iones}{cm^2}$. Si bien la mayor parte del estudio se enfoca en un tipo de muestra, se discute también sobre otros apilamientos diseñados especialmente para complementar la información disponible.

A partir del exhaustivo análisis efectuado se concluye que los sucesivos pasos de fabricación producen modificaciones en las capas depositadas con anterioridad. Se presentan los indicios reunidos, las mediciones efectuadas para contrastar la nueva hipótesis y las exploraciones alternativas planteadas para sustentar la justificación del comportamiento microscópico.

7.1. Introducción

En la última década han ido vislumbrándose nuevas alternativas para el almacenamiento de información. En particular, las estructuras capacitivas MIM se presentan como candidatas para el reemplazo de la tecnología de memoria tipo $FLASH$[1]. Dicho reemplazo se justificaría por las ventajas que la conmutación resistiva ofrece respecto de la última: mayor velocidad de conmutación, posibilidad de miniaturización, retentividad, y repetibilidad. La simplicidad de la estructura, de cada celda individual de memoria, es lo que hace a este concepto particularmente atractivo en lo que refiere al consumo de potencia, a la no volatilidad y a la posible integración en un eventual proceso industrial. Sin embargo el esperado cambio de paradigma no ha tenido lugar aún. El desafío sigue siendo la posibilidad de seleccionar una determinada celda dentro de un arreglo matricial de las mismas, sin que las demás influencien la lectura efectuada. Dicha influencia se produce mediante corrientes parásitas que encuentran caminos de conducción a través de las celdas aledañas a la que se desea leer. Una alternativa para resolver este problema supone la integración de elementos rectificantes que permitan aislar individualmente a cada celda.

El presente capítulo demuestra las posibilidades que ofrece un particular apilamiento basado en HfO_2 evidenciando no sólo conmutación resistiva (volátil y no volátil) sino también rectificación, dos cualidades necesarias, por ejemplo, para la implementación de circuitos neuronales [52] o para la aislación de *bits* de memoria[2]. El HfO_2 es un material conocido debido a su compatibilidad con la tecnología *CMOS*. De hecho, este dieléctrico ha sido incorporado ya en la industria semiconductora para reemplazar al SiO_2 (cuya reducción del espesor, requerida para obtener mayores constantes dieléctricas, ha conllevado un aumento intolerable de la corriente de fuga). Incluso en la presente Tesis se han presentado resultados referidos a este óxido aunque en otro tipo de estructuras (véanse los Caps. 3 y 4).

El tipo de muestra con que se trabajó mayormente procede de una colaboración con el instituto *CIC nanoGUNE*, San Sebastián (España) [53]. El grupo que la proveyó había efectuado una amplia exploración con el objetivo de optimizar ciertas características (eléctricas y magnéticas). Sin embargo, los motivos por los que dicha estructura evidenciaba un comportamiento tan particular no habían logrado ser dilucidados. El mérito del presente capítulo radica en la exploración orientada a la comprensión de los mecanismos que explican tal comportamiento. Además, a medida que se avanzaba en la caracterización de la muestra, nuevos aspectos fueron manifestándose. Dado lo inusual (pero extremadamente interesante[3]) del comportamiento eléctrico observado, se propuso una estadía de trabajo en el *Forschungszentrum Jülich* (Alemania) cuyo objetivo era contrastar los resultados previos con los de otras estructuras basadas en

[1] Como las que fueron mencionadas en ocasión del Capítulo 5.
[2] Entendiendo como *bit* a una celda capaz de conmutar mediante estímulos externamente controlables.
[3] Tanto en lo académico como desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas.

el mismo dieléctrico. Allí se llevó a cabo una nueva caracterización estructural, que devino en una reinterpretación de los resultados obtenidos y en una propuesta de fabricación adicional.

7.2. Proceso de fabricación

Las muestras[4] consisten en una serie de capas de distintos materiales depositados secuencialmente. La fabricación se llevó a cabo en ocasión de una tesis doctoral (Zazpe y col. [53]), cuyo objetivo era la fabricación de un dispositivo MIM basado en HfO_2. Como sustrato se emplearon obleas de Si ($\rho = 4 - 40 m\Omega \cdot cm$) a partir de las cuales, mediante oxidación térmica, se deseaba obtener una capa de dióxido de silicio (SiO_2) de 150 nm de espesor. Sobre éste, se depositaron 20 nm de Ti por *sputtering*[5]. Por medio de la técnica de deposición de capas atómicas, ALD, se creció HfO_2 de 20 nm de espesor. En particular los parámetros empleados para el crecimiento (vinculados con la temperatura de deposición, los tiempos de purga y las condiciones de recocido) resultaron de un profundo análisis llevado a cabo por Zazpe [53] en relación con su incidencia en el comportamiento eléctrico. Finalmente, por medio de una litografía óptica se determinaron las áreas de los electrodos superiores ($200 \times 200\ \mu m^2$). Éstos consisten en 35 nm de Co cubiertos por 40 nm de Pd, ambos metales depositados por *sputtering*. Como puede verse en la Fig. 7.1, la intención de los sucesivos pasos era determinar una estructura metal/óxido/metal (MIM) entre el Ti y el Co/Pd. El acceso al electrodo inferior se efectuó por medio de un *scratch*[6] realizado sobre la muestra, de manera que el contacto se efectuaba con el material menos resistivo. Entre el electrodo superior (TE) y el *scratch* se establece una conexión a dos terminales entre los que se aplicará el estímulo eléctrico.

El apilamiento descripto constituye la estructura con que se trabajó mayormente y es éste el que se analiza en detalle en el presente capítulo. Es de mencionar, sin embargo, que también otras muestras provistas por el Dr. Zazpe se presentan con fines comparativos; en esos casos se especifica oportunamente con qué tipo de estructura se está trabajando.

7.3. Caracterización eléctrica: corriente en función del voltaje

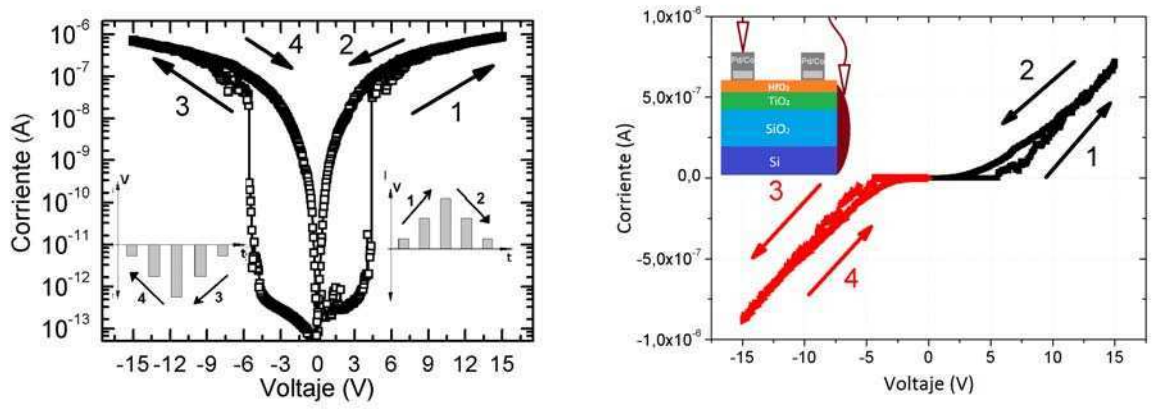
La Fig. 7.2 constituye la dependencia típica de corriente en función del voltaje ($I - V$) de la muestra descripta en la Fig. 7.1. En ella se indica el tipo de estímulo empleado que constituye una sucesión de pulsos de voltaje (rampa pulsada).

[4] Se entenderá por muestra al sustrato que, luego de completarse el proceso de deposición, da origen a una cierta cantidad de dispositivos con las mismas características.

[5] La técnica está descripta en el Apéndice A.

[6] Un *scratch* es un acceso a capas profundas por medio de una remoción mecánica de los materiales superiores, típicamente empleando una punta de diamante.

Figura 7.1: Esquema de la sucesión de pasos seguidos para la obtención del apilamiento final.



(a) (b)

Figura 7.2: (a) Módulo de la corriente (logarítmica) en función del voltaje, medida con protocolo de rampa de pulsos. (b) Corriente en función del voltaje (escala lineal). Puede apreciarse el comportamiento designado como *non crossing*.

La curva $I-V$ se recorre del siguiente modo: se aplica un voltaje positivo increyente hasta los $+15$ V (tramo (1)), luego se reduce el estímulo hasta volver a los 0 V (tramo (2)) y a continuación se invierte la polaridad, aumentando el módulo hasta los -15 V (tramo (3)), y volviendo a reducir el estímulo hasta los 0 V (tramo (4)). La respuesta en corriente demuestra un incremento pronunciado alrededor de los $+4/5$ V que determina un cambio de lo que se designará estado de alta resistencia ($PHRS$, *Positive High Resistance State*) a otro de baja ($PLRS$, *Positive Low Resistance State*). En definitiva lo que se tiene es un comportamiento histerético, ya que al disminuir la señal aplicada el sistema responde de un modo distinto del que lo hizo mientras

aumentaba el estímulo. Al invertir la polaridad sucede que el $PLRS$ se convierte, de manera inmediata, en un estado de alta resistencia ($NHRS$, *Negative High Resistance State*) dando origen a un comportamiento identificado como *non crossing*. Para ilustrar este comportamiento es preciso recurrir a la representación lineal de las curvas (Fig. 7.2 (b)). Allí puede notarse que el tramo **(2)** es seguido por el **(3)** sin que la curva se interseque a sí misma (de ahí la designación *non crossing*, tal como lo ejemplifica la Fig. 7.3).

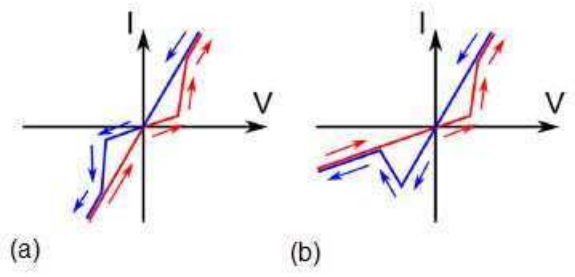


Figura 7.3: Esquema de curvas $I-V$ (a) *non crossing* y (b) *crossing*. Esta clasificación corresponde a la observación de la curva $I-V$ con los signos correspondientes a cada polaridad (compárese con la Fig. 7.2 (b)).

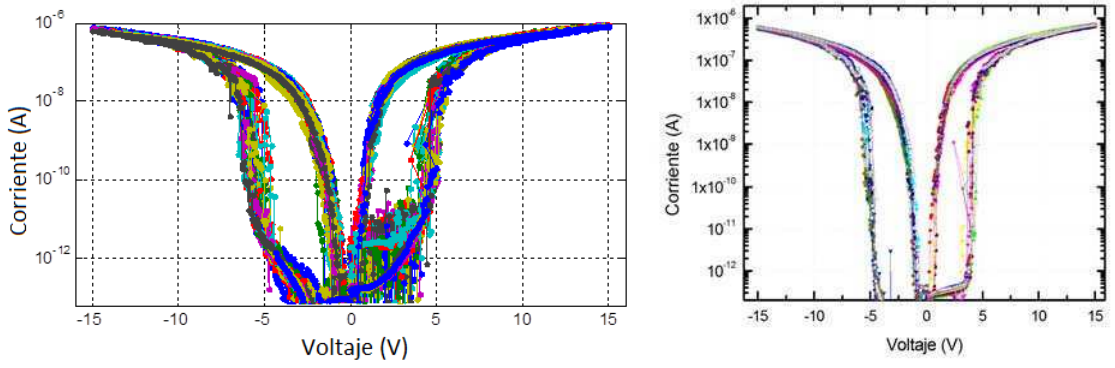
La descripción de la dependencia de la Fig. 7.2 (a) en la polaridad negativa es completamente equivalente a la positiva, presentando un incremento abrupto alrededor de los $-5/6$ V y un comportamiento histerético, pudiendo identificarse respectivamente estados de alta ($NHRS$) y baja resistencia ($NLRS$).

Estos datos indican que el dispositivo bajo estudio es ***rectificante*** (por el nivel de corriente antes de la ocurrencia de las conmutaciones) e ***histerético*** (por cuanto la excursión incremental del módulo del estímulo es diferente de la que se observa al disminuirlo).

Como se dijo en la Sección 1.3, los dispositivos que presentan conmutación resistiva se clasifican dependiendo de la polaridad requerida para efectuar las operaciones de escritura o SET (cambio de HRS a LRS) y borrado o $RESET$ (de LRS a HRS). Si ambas operaciones tienen lugar en una misma polaridad se dice que los dispositivos son unipolares. Si, en cambio, es preciso alternar la polaridad para borrar el dato (operación que se identifica por la disminución de la corriente), se dice que son bipolares. Sin embargo, ninguna de las dos descripciones refleja lo que se observa en la curva $I-V$ (Fig. 7.2) dado que, si bien al cambiar la polaridad se recupera un estado de alta resistencia, nunca se observa el evento identificado con la operación de borrado. Los dispositivos bipolares son *crossing* (véase la Fig. 7.3 (b)) en el sentido que el estado de baja resistencia (LRS) se mantiene al pasar por la condición de 0 V, para luego eventualmente (durante una operación de $RESET$) recuperarse el estado de alta.

Llamativamente todos los estados accesibles corresponden a resistencias equivalentes[7] por encima de los $M\Omega$ ($R^{PHRS}@3V \sim R^{NHRS}@3V \sim 1 \cdot 10^{13}\Omega$ y $R^{PLRS}@3V \sim R^{NLRS}@3V \sim 1 \cdot 10^{8}\Omega$. Ello constituye una ventaja por cuanto el consumo de potencia, tanto durante las lecturas como durante las operaciones de escritura y borrado, es reducido.

Para comprender lo inusual del comportamiento obtenido debe destacarse que la curva $I - V$ puede observarse una y otra vez sin modificación apreciable de los parámetros característicos (la Fig. 7.4 (a) presenta una curva prístina y los sucesivos ciclados). Esto significa que no se requiere un proceso de electroformado, a diferencia de lo que se reporta para el caso del HfO_2 [54, 55, 56, 57]. De igual manera la dispersión entre dispositivos también es baja (Fig. 7.4 (b)).



(a) (b)

Figura 7.4: (a) Repetición de la medición $I - V$ en un mismo dispositivo (20 ciclos). (b) Curva $I - V$ registrada en dispositivos prístinos (20 dispositivos).

Por último debe recalcarse que, aunque se está estimulando en voltaje (mientras que lo recomendable para el SET suele ser aplicar corriente, véase Sección 2.1.1), no se observa un pico de potencia disipada. Es decir que no se produce un evento repentino de aumento de la corriente que pueda asociarse a un proceso de disipación de potencia descontrolada. De hecho ni siquiera es preciso aplicar una limitación de corriente externa al sistema, debido al nivel alcanzado en los estados de baja resistencia ($\sim 10^{-7}\ A$). En adelante se referirá esta propiedad como la ***autolimitación de corriente*** por el propio apilamiento. En ese sentido, aún cuando se hicieron pruebas de estrés eléctrico con la intención de apreciar la ruptura catastrófica ($I@40V$como función de t por un intervalo de 5 hs), ésta no fue observada. Dichos indicios sugieren que el dieléctrico es mucho más robusto que lo que habitualmente se informa para $20nm$ de HfO_2 ($E^{BD} = 5\frac{MV}{cm}$ [34]).

El primer interrogante que surge a continuación es si la histéresis observada puede asociarse a un fenómeno de carácter volátil o no. Para empezar, dado que al alternar la polaridad parece

[7] El término equivalente se utiliza aquí en el sentido circuital de la resistencia por la que el sistema debería ser reemplazado. No obstante se trata de una estimación a orden cero sobre la que se volverá luego en la Sección 7.4.1.

perderse el estado alcanzado, debe restringirse la exploración a un único cuadrante. La Fig. 7.5 presenta dos curvas sucesivas, para cada una de las polaridades, resultado de aplicar el protocolo de rampa pulsada (que se especifica en la misma imagen). El estímulo consiste en una progresión de voltajes que, entre paso y paso, pasan por la condición de 0 V (rampa pulsada). Este protocolo permite tanto disipar el calor que se pudiera estar generando durante la aplicación del pulso como así relajar posibles efectos transitorios. Cabe destacar, no obstante, que la duración de los pulsos en sí mismos se encuentra en el orden de los ms, debido a las bajas corrientes que deben cuantificarse[8]. De la observación de la Fig. 7.5 queda claro que 0 V no es valor suficiente para borrar el estado alcanzado ya que, luego de recorrer la polaridad positiva una primera vez, la segunda excursión demuestra que el $PLRS$ persiste en el tiempo. Esto se asocia a un proceso de carácter no-volátil ya que, aún después de haber retirado el estímulo externo, el estado persiste. Aunque la operación de $RESET$ no puede identificarse a partir de la simple observación de la dependencia $I-V$, queda claro que para lograr la restitución del $PHRS$ es necesario recorrer parte de la polaridad contraria (conmutación bipolar).

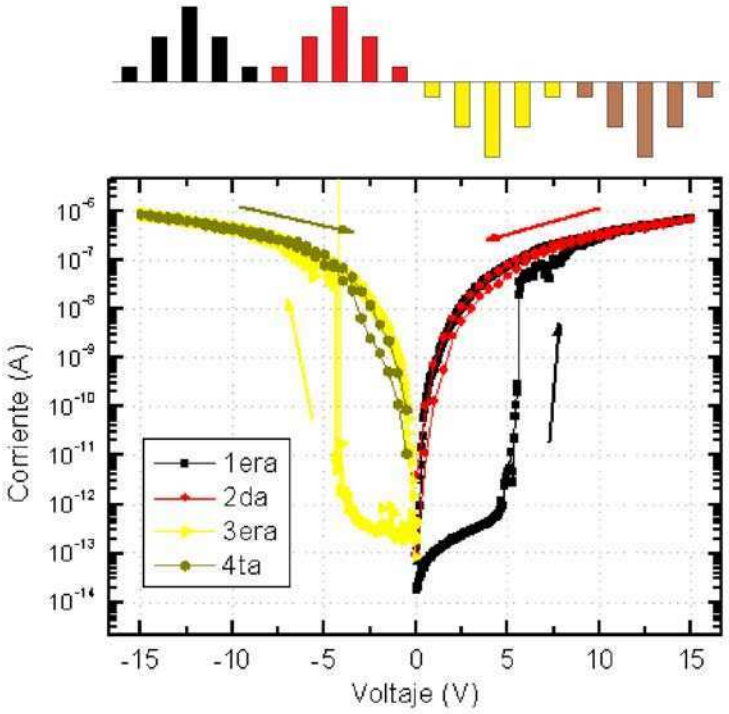


Figura 7.5: Excursiones sucesivas para una misma polaridad (protocolo de rampa pulsada). Se aprecia que el hecho de alcanzar los $0V$ no supone la pérdida del estado alcanzado. Los colores empleados en la representación de las curvas se condicen con el protocolo indicado con el mismo color en el detalle superior.

Así como se observa un SET para voltajes positivos, en la polaridad negativa se observa una

[8] Ello radica en la imposibilidad del equipo de medición (*Keithley 4200*) de cuantificar corrientes tan bajas en intervalos temporales predeterminados. Por supuesto es posible efectuar el barrido en un tiempo más corto pero será en detrimento de la confiabilidad respecto de la medición informada por el instrumento.

operación del mismo tipo. Esto sugiere la presencia de dos junturas[9] susceptibles de modificar su resistencia de manera independiente una de otra. No obstante la independencia para apreciar sus operaciones de *SET*, la medición simultánea de ambas justificaría el apantallamiento de la operación de *RESET*. Este efecto será designado como la ***complementariedad de dos junturas bipolares***.

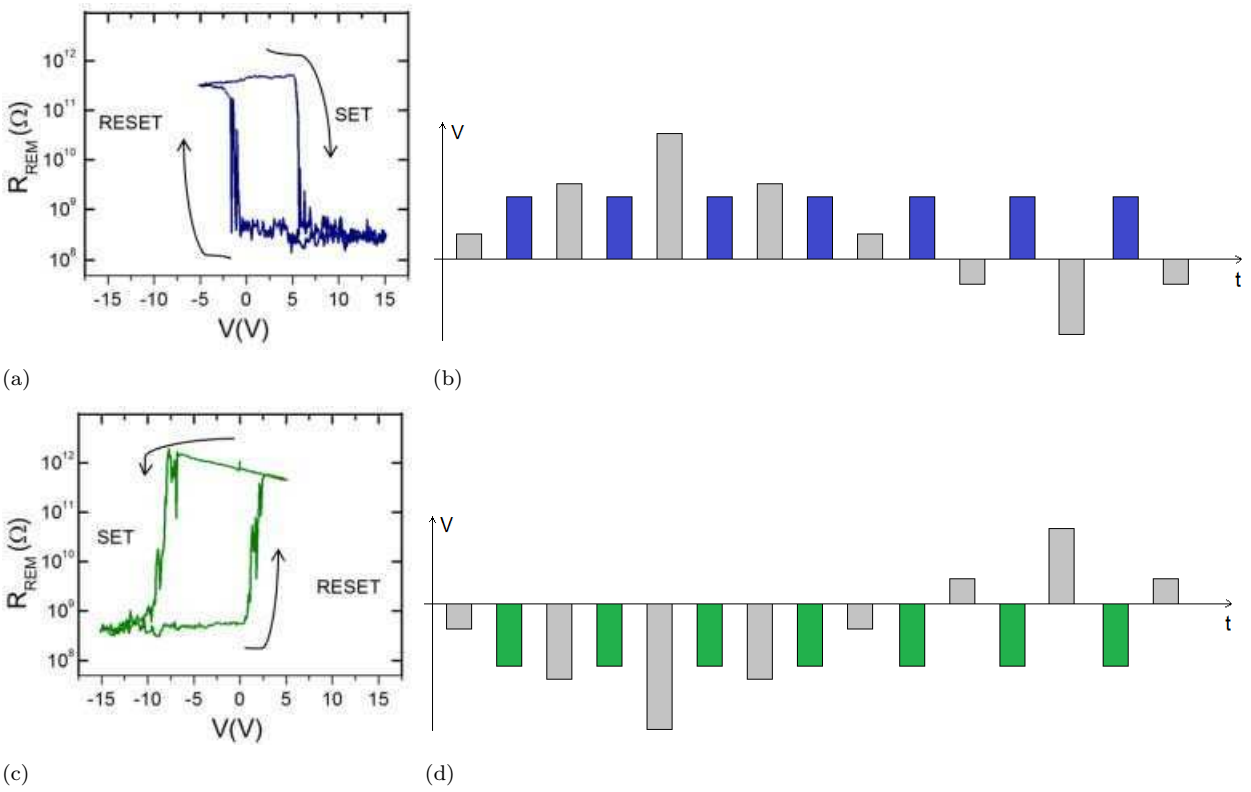


Figura 7.6: Resistencia remanente en función del estímulo inmediato anterior [53]. La resistencia remanente se calcula a partir de la medición de lectura (en azul en **(b)** y en verde en **(d)**) pero se grafica en función del estímulo inmediato anterior de la rampa dinámica (representados en gris). La polaridad del voltaje de lectura (positivo en **(a)** y negativo en **(c)**) permite identificar alternativamente cada una de las dos junturas.

Un protocolo pulsado con voltaje de lectura en cada polaridad permite analizar la retentividad de las respectivas junturas (Fig. 7.6). Éste consiste en la aplicación de una rampa pulsada pero intercalando lecturas de la condición remanente. Cada pulso increyente (en gris en la Fig. 7.6 (b) y (d)) se intercala con un valor constante que permita leer el estado remanente sin afectarlo. La medición que presenta la Fig. 7.6 resulta esclarecedora por cuanto la resistencia remanente (es decir la que se calcula a un voltaje de lectura fijo), identificada luego de cada pulso de la rampa (representados en color gris), demuestra que es posible desacoplar las dos junturas en cuestión. Y además permite visualizar las operaciones de *RESET* que durante la $I-V$ dinámica, es decir aquella en la que se lee durante los mismos pulsos que producen los cambios (por ejemplo

[9] Aquí se emplea el término juntura en un sentido amplio intentando hacer referencia a dos zonas de la estructura que parecen evidenciar cambios no volátiles, bipolares y que, dado que la conexión eléctrica es a dos terminales, actúan de manera acoplada.

la Fig. 7.5) no eran visibles. Con voltajes de lectura positivos se aprecian las operaciones de SET (de $PHRS$ a $PLRS$) y $RESET$ (de $PLRS$ a $PHRS$), mientras que leyendo con tensiones negativas se aprecian las complementarias: SET (de $NHRS$ a $NLRS$) y $RESET$ (de $NLRS$ a $NHRS$).

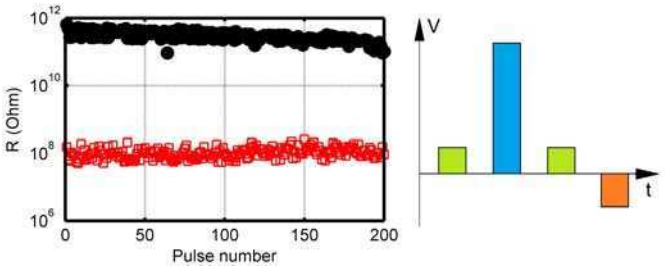


Figura 7.7: Resistencia remanente calculada para cada voltaje de lectura (esquemáticamente identificados en verde) aplicado entre las operaciones de escritura (en azul) y borrado (en naranja). En esta medición se emplean voltajes de lectura positivos con lo cual las resistencias corresponden a $PHRS$ (en negro) y a $PLRS$ (en rojo). De manera análoga para detectar $NHRS$ y $NLRS$ hubiese sido preciso emplear voltajes de lectura y SET negativos, mientras que el $RESET$ hubiese requerido la aplicación de la polaridad contraria.

A partir del comportamiento demostrado puede simplificarse la rampa hasta una sucesión mínima de valores que permitan apreciar la conmutación de cada juntura de un modo contundente (Fig. 7.7). Esta figura demuestra que los dispositivos pueden ser utilizados como NVM con una relación $\frac{R_{PHRS}}{R_{PLRS}} \sim \frac{R_{NHRS}}{R_{NLRS}} \sim 10^3$.

La Fig. 7.7 es la simplificación extrema del estímulo aplicado en la Fig. 7.6. Allí se demuestra que mediante la aplicación de un único pulso (en azul) es posible conmutar como lo demuestran las lecturas previa (en negro) y posterior (en rojo) de la resistencia obtenida. Un único pulso de la polaridad apropiada permite también revertir la situación (en naranja).

7.4. Modelado eléctrico de la estructura

Como se expuso en la Sección 2.4, un modelo eléctrico no sólo es útil para incorporar un dispositivo en una matriz simulada mediante $Pspice^{TM}$ o similar sino que permite simplificar el análisis de la estructura, de manera de destacar los aspectos sobresalientes del comportamiento eléctrico y así idear abordajes alternativos.

En esta sección se propone un modelo y se presentan las exploraciones motivadas a partir de la reflexión sobre el mismo.

7.4.1. Modelo propuesto

Al interpretar la Fig. 7.5 ya se había mencionado la presencia de dos junturas que parecían estar actuando de manera acoplada. Sin embargo, las mediciones pulsadas (ver Fig. 7.7) apoyaban la hipótesis de contar con dos zonas, cada una de las cuales demostraría un comportamiento de conmutación bipolar, en principio independientes. La dificultad para caracterizarlas radica en que aún cuando estos dos elementos puedan actuar aisladamente, la conexión a dos terminales no permite desacoplarlos.

En este escenario, resulta natural proponer la presencia de dos elementos circuitales que representen sendas junturas. Del análisis de la curva $I-V$ en escala lineal se sugiere la presencia de componentes que puedan presentar cambios abruptos y que justifiquen el comportamiento que se denominó *non crossing*. Todos los indicios parecen converger a un modelo que considere dos diodos conectados en anti-serie. De este modo la conducción en directa de cada uno de ellos no es visible debido a la presencia del otro en inversa, pues la caída de tensión en la juntura que está en inversa dominaría frente a la otra. La Fig. 7.8 presenta los circuitos equivalentes antes y después de cada operación de SET y $RESET$, cada diodo es reemplazado por una resistencia luego de cada conmutación. La Fig. 7.8 además manifiesta que una única representación eléctrica no capta el comportamiento histerético de las curvas.

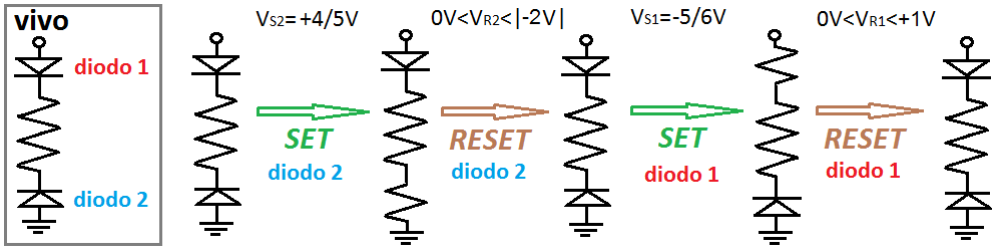


Figura 7.8: Modelo eléctrico propuesto para cada estadío. Cada diodo es alternativamente reemplazado por una resistencia en lo que se denomina evento de SET. La operación de $RESET$, aunque inapreciable de la observación de la curva $I-V$, pudo ser comprobada en las mediciones de resistencia remanente presentadas en la Fig. 7.6.

En esta propuesta de dos diodos en conexión anti-serie, cada evento de SET (uno por polaridad) es interpretado como la ruptura controlada del diodo que se encuentra polarizado en inversa. El incremento abrupto evidenciado en cada proceso de escritura correspondería a alcanzar la condición de avalancha de un diodo homónimo [58][10]. El cambio radical en la conducción a través de la estructura, vagamente asociado al concepto de ruptura dieléctrica, no tiene por qué ser entendido como un fenómeno catastrófico. Los diodos de avalancha sólo incurren en dicha condición si se permite que la circulación sea descontrolada [6]. Al revertir el estímulo, si se efectuó un control efectivo durante el régimen de avalancha, el diodo recuperará su carácter rectificante. No obstante, éstos no permiten justificar un comportamiento histerético que, en el

[10] En la Sección 7.11.2 se discute en profundidad el carácter del diodo propuesto.

presente caso, es artificialmente introducido en la representación eléctrica mediante su reemplazo por resistencias. Este análisis permite justificar la asociación de los HRS ($PHRS$ y $NHRS$) con el comportamiento de los diodos avalancha pero no aporta información sobre el mecanismo que posibilita la conmutación.

A partir de la asociación sugerida, la sucesión de representaciones eléctricas (Fig. 7.8) refleja los cambios observados en las curvas $|I| - V$. A medida que se incrementa el voltaje en la polaridad positiva, el diodo 2 alcanza la condición de ruptura ($V_{S2} = +4/5V$). A partir de ese momento el diodo es reemplazado por una resistencia, justificando el comportamiento histerético al reducir el estímulo. Al invertir la polaridad el diodo 1 pasará a estar polarizado en inversa, apantallando por completo a la juntura complementaria. A medida que aumenta el estímulo en esta polaridad se observa un comportamiento completamente análogo: el diodo 1 presenta $V_{S1} = -5/6V$. En principio el estado de la juntura 2 es difícil de interpretar: podría haber mantenido su carácter óhmico o restituído su condición de diodo 2 (sucede que al estar en directa tampoco conlleva una caída de potencial destacable). De las mediciones mostradas en la Fig. 7.6 puede definirse esta dualidad: en el transcurso de la escritura del diodo 1 (de 0 V a $-5/6$ V), el diodo 2 se restituye ($|V_{R2}| < |V_{S1}|$). Alternativamente $V_{R1} < V_{S2}$ y ese es el motivo por el que ninguna operación de $RESET$ es visible a partir de la medición dinámica[11].

A partir de la propuesta del modelo de dos diodos en anti-serie, se vuelve necesario localizar las zonas activas, es decir susceptibles de ser modificadas. Sólo así será viable interpretar el mecanismo por medio del cual se produce la conmutación.

7.4.2. Mediciones en conexión serie

Una medición efectuada para intentar develar la ubicación de las junturas resultó de aplicar la señal entre electrodos superiores. La Fig. 7.9 demuestra esquemáticamente la comparación que intenta efectuarse. La conexión individual o **transversal** corresponde al modelo planteado en la sección anterior y resulta de aplicar la señal entre un electrodo superior (TE) y el contacto inferior (BE). La conexión **serie**[12], por su parte, consiste en aplicar la señal entre electrodos superiores. En este esquema cada uno de los dispositivos definidos entre TE y BE quedarían conectados por el BE. La distancia entre dos electrodos contiguos queda predeterminada por el *patterning* que, según se dijo en la Sección 7.2, es de 200 μm. Para simplificar la notación se emplea la etiqueta n de modo que $n = 1$ corresponde a $d = 200$ μm y permite convertir la notación de los electrodos en separación espacial.

[11] Se entiende por *dinámica* a la medición en la que se mide durante la propia aplicación del estímulo, por oposición a la designación *remanente*.

[12] Estrictamente hablando no se trataría de un arreglo **serie**, o al menos no hasta tanto no se compruebe el principio de superposición. Sin embargo en esta Sección se empleará dicho término para designar la modalidad de conexión empleada.

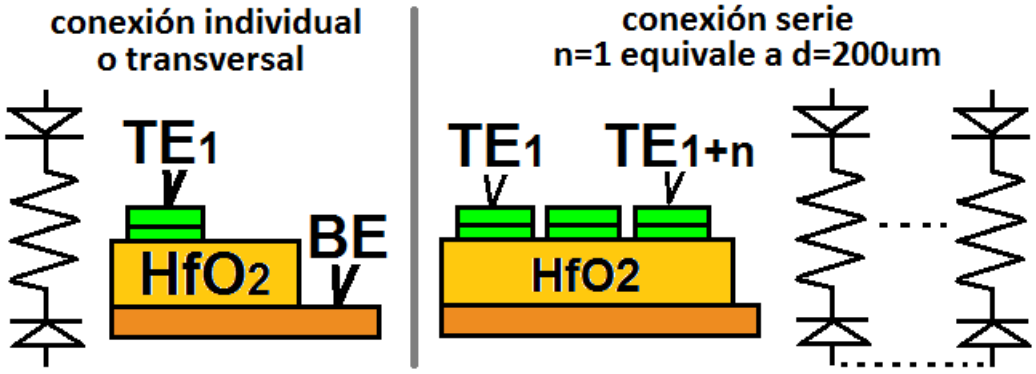
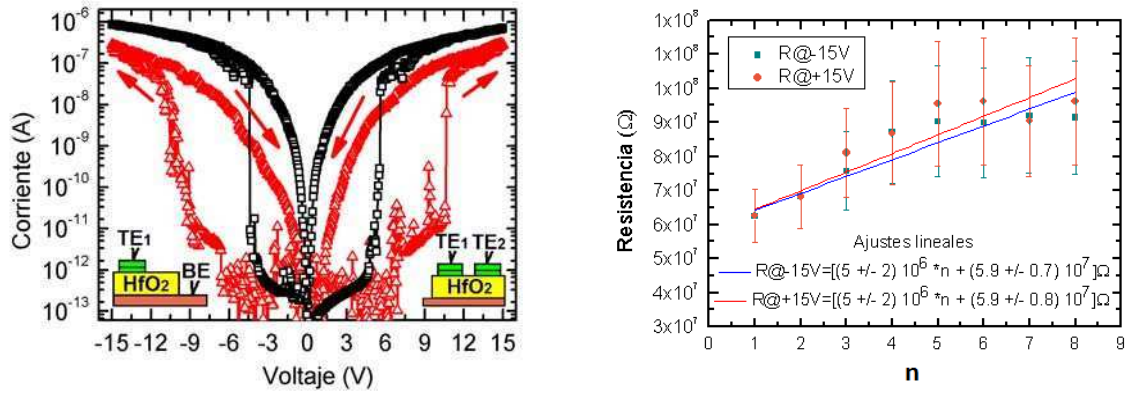


Figura 7.9: Esquemas de las modalidades de conexión: **transversal** y **serie** con sus representaciones eléctricas propuestas.

En la Fig. 7.10 (a) se presentan las $|I|-V$ correspondientes a una medición **transversal** y a otra registrada en conexión **serie** ($n = 1$). Cualitativamente el comportamiento de ambas coincide: se aprecian incrementos en la corriente para las dos polaridades y se observa el denominado *non crossing*. Sin embargo, los eventos identificados con las respectivas operaciones de SET no se muestran tan abruptos como en el caso individual (lo cual dificulta la identificación de un valor de voltaje) y los niveles de corriente en los LRS son menores. Esto último, que la corriente que circula a iguales campos aplicados sea menor, es lógico por cuanto la resistencia total ha aumentado.



(a) (b)

Figura 7.10: (a) Comparación de las curvas $I - V$ medidas en un único dispositivo (conexión transversal) y entre electrodos superiores (conexión serie). (b) $R@+15\ V$ y $R@-15\ V$ en función del número de electrodo vecino ($n = 1$ significa que la señal se aplica entre un electrodo y el primer vecino: $d = 200\ \mu m$).

Suponiendo como válido el principio de superposición, lo que se espera en el caso de la conexión **serie** es una curva $I-V$ completamente simétrica, con un voltaje de SET mayor y una corriente de LRS menor. En cuanto al valor de SET, puede pensarse que la conexión entre electrodos superiores representa la conexión serie de dos apilamientos completos. Eso significa que habría

que acoplar los modelos eléctricos de dos dispositivos medidos individualmente (la medición individual será referida como conexión **transversal**). En el esquema de la conexión **serie** (Fig. 7.9) puede verse que, tanto para polaridad positiva como negativa, se espera que el voltaje permita que los dos diodos en inversa alcancen la condición de ruptura. Resulta que en ambos casos se tiene la combinación de los complementarios lo cual hace pensar que el voltaje para el cual se observará la operación de SET será la suma de los mismos.

En cuanto a los valores de SET experimentales (Fig. 7.10) no alcanzan la condición que se predecía, indicando que el principio de superposición no es aplicable a esta situación. Para ahondar en esta cuestión se complementó con otras mediciones en conexión **serie** distanciando cada vez más los TE que se contactan. Los resultados se presentan en la Fig. 7.10 (b). Allí se presenta la resistencia calculada a $+15V$ en función de la distancia que separa a los electrodos ($d = n{\cdot}200\ \mu m$). La dependencia observada en función de la distancia confirma que el principio de superposición no es válido, ya que contactar dos electrodos superiores no implica que la corriente circule atravesando la suma de capas de los dos dispositivos. La superposición hubiera sido válida si la conexión se hubiese efectuado a través del metal inferior (pues la resistencia debida a dicho material es despreciable frente a los valores atribuidos a los restantes elementos). La conclusión es directa: la conexión entre dispositivos se efectúa por medio de un material que aporta una resistencia comparable a la total del arreglo (la pendiente del ajuste lineal en la Fig. 7.10 (b) así lo demuestra). Así, en la representación circuital propuesta habría que incorporar al menos una conexión en paralelo que incorpore la observación registrada. La resistencia que se agrega, conforme aumenta la distancia entre electrodos, se vuelve cada vez más grande alcanzándose una condición de saturación a partir de $n = 4$. De ahí en más, continuar distanciando los electrodos no implica modificaciones en el comportamiento eléctrico.

La pregunta que queda por responder es por medio de qué material se produce la conexión. Aunque en términos de la representación eléctrica queda claro que se produce en lo que se identificó como una resistencia, brindando un camino alternativo a la circulación de corriente que evita alguno de los diodos (razón por la cual el $V_{serie}^{SET} \neq V_{diodo1}^{SET} + V_{diodo2}^{SET}$).

Este análisis, aunque no reviste particular importancia respecto de la comprensión de la conmutación, pone en evidencia la presencia de materiales inesperados (tal vez resultado de la difusión en interfaces, por ejemplo) con comportamientos anómalos (como podría ser la conducción eléctrica anisótropa), que justificasen las observaciones efectuadas.

7.5. Caracterización eléctrica: capacidad en función del voltaje

Aunque la medición de capacidad en función del voltaje, $C-V$, no sea una técnica generalmente aplicada en estructuras que evidencian conmutación resistiva, en el Capítulo 2 se ha resaltado

su importancia y la utilidad que reviste cuando se trata de caracterizar algún material de tipo semiconductor.

La Fig. 7.11 presenta mediciones $C-V$ efectuadas con señales alternas de varias frecuencias (10 kHz, 110 kHz y 1010 kHz). Las mismas fueron adquiridas en el modo C_pR_p (ver Sección 2.2). No obstante, cabe aclarar que el empleo de otros modos (C_sR_s, por ejemplo) arroja valores de capacidad muy similares. Esto indica que, más allá del modelo empleado, la capacidad domina el término complejo de la impedancia.

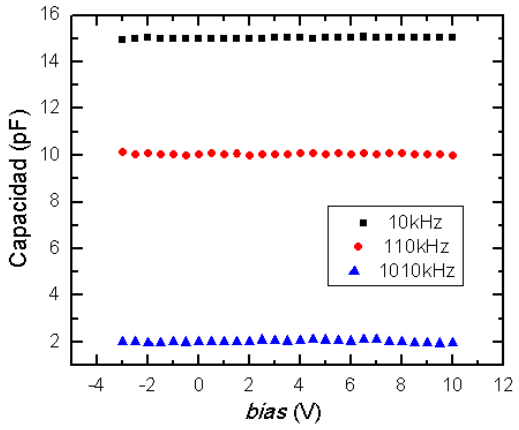


Figura 7.11: Capacidad en función del voltaje de polarización (*bias*) adquiridas con una señal AC de las frecuencias especificadas y una amplitud AC de 100 mV.

Lo primero que debe destacarse es la invariabilidad de la capacidad para distintas condiciones de polarización (*bias*). Por un lado, este comportamiento es el que se pretende de una estructura MIM (ver 2.2). Por otro, es sorprendente que dada la considerable conmutación que se aprecia alrededor de los $+5$ V (véase la Fig. 7.2), los parámetros que se miden por medio de esta técnica se mantengan invariables como función del *bias*. Esto implica que cuando se proponga un mecanismo de conmutación y/o un modelo eléctrico, debe contemplarse la presencia de términos capacitivos que no tengan participación en el fenómeno histerético.

En segundo lugar, si bien en función del *bias* no se aprecian cambios, sí se manifiestan en función de la frecuencia de AC empleada, Fig. 7.11. Una variación de esta índole puede ser explicada por la presencia de una resistencia serie [5], que podría no haber sido considerada en la modalidad de medición propuesta. Sin embargo, el indicador de un comportamiento tal suele ser la variación observada estrictamente en el rango de altas frecuencias (típicamente por encima de los cientos de kHz) mientras que en este caso se aprecia una tendencia monótona en todo el rango de frecuencias explorado (desde 100 Hz hasta 1 MHz). De modo que la dependencia con la frecuencia resulta difícil de explicar.

Es preciso calcular si el orden de magnitud obtenido tiene alguna correspondencia con el apilamiento medido, es decir

$$C = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times area}{t} \sim 10/18pF. \tag{7.1}$$

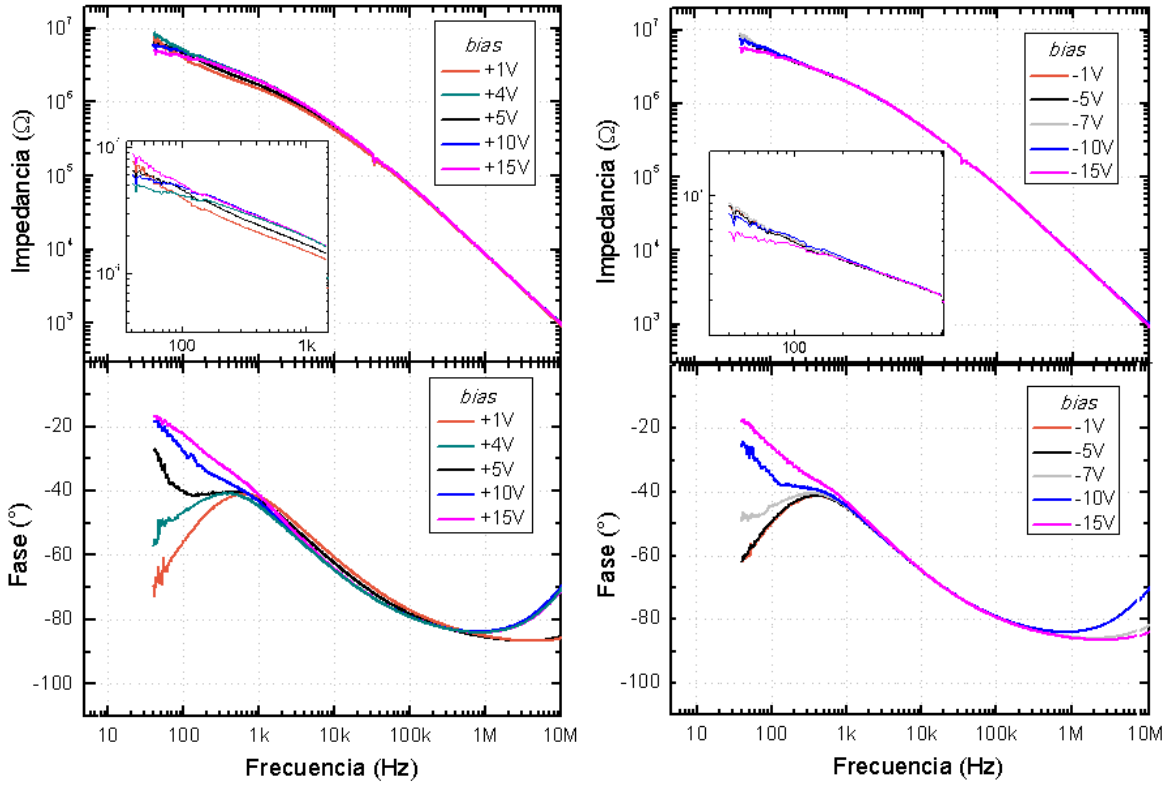
El reemplazo en la ec. 7.1 del espesor de HfO_2 y el área de los electrodos superiores permite despejar una constante dieléctrica que no se vincula en absoluto con la que se espera para este dieléctrico ($\epsilon_r^{calculado} = 0{,}5$ contra $\epsilon_r^{esperado} \sim 20$ [59]). Si bien es cierto que el valor particular puede depender de una serie de factores, se espera que al menos coincidan en orden de magnitud. Esta incongruencia fue atribuida a la incapacidad de medir la impedancia compleja de manera directa, evitando condicionar el resultado por la interposición de un modelo eléctrico equivalente errado (en el Capítulo 2 se describen los detalles acerca de cómo se efectúa la medición con este instrumento).

7.5.1. Espectroscopía de impedancias

La espectroscopía de impedancias es la técnica por medio de la cual se cuantifican las componentes real e imaginaria (o el módulo y la fase) de la impedancia compleja. A diferencia de las mediciones presentadas en la sección anterior, en este caso no será necesario predeterminar un modelo eléctrico. Esta es una técnica que está siendo incipientemente implementada en el área de la conmutación resistiva [60, 61]. Las mediciones se efectuaron durante una estadía en el Centro Atómico Bariloche (CNEA) bajo la dirección de Javier Curiale.

En la Fig. 7.12 se observan el módulo ($|Z|$) y la fase (ψ) de la impedancia, medidos en función de la frecuencia, para distintas condiciones de polarización. Con distintos *bias* aplicados los únicos cambios que se registran ocurren a bajas frecuencias. Si bien la fase nunca alcanza valores correspondientes a componentes puras ($\psi = 0$ representaría una impedancia puramente real, por ejemplo), la aplicación de voltajes por encima del SET vuelve dominante la componente real. En definitiva $\psi \to 0$ para $|V| > |V_{SET}|$, lo que indica la predominancia de la componente real, mientras que $\psi \to -90^0$ para $|V| < |V_{SET}|$, en cuyo caso la componente imaginaria (capacitiva, para ser estrictos) es dominante.

Sin embargo, los cambios señalados demuestran un carácter volátil. Esto significa que una medición como la que se muestra en la Fig. 7.12 efectuada a $+1\ V$ arroja exactamente los mismos resultados tanto si ha sido realizada antes o después de la de $+7\ V$. La pregunta que cabe formularse es cómo se vincula este cambio volátil con el que, según se mostró en la Fig. 7.5, es no-volátil. Para intentar responder dicha pregunta se empleó la siguiente rutina: medir la impedancia compleja, programar el dispositivo por medio de una excursión $I - V$ (leyendo el estado remanente para asegurar la no-volatilidad del mismo) y volver a medir la impedancia.



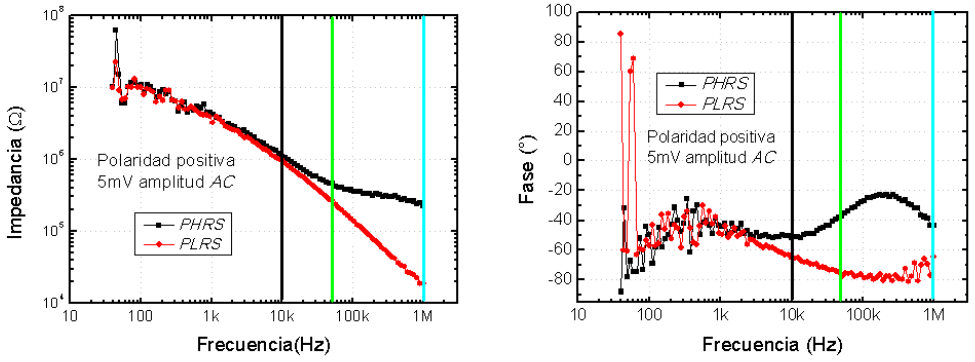
(a) (b)

Figura 7.12: Módulo ($|Z|$) y fase (ψ) de la impedancia en función de la frecuencia para distintos *bias* de polaridades (a) positivas y (b) negativas. Todas las mediciones fueron efectuadas con una amplitud de 500 mV.

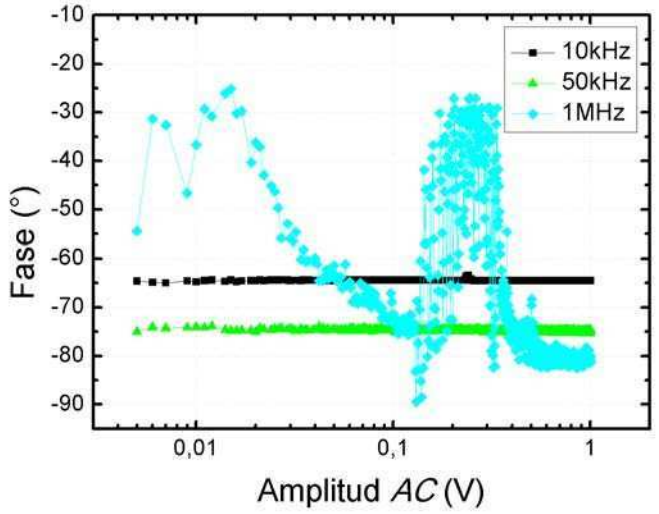
Los resultados obtenidos se presentan como $|Z|$ y ψ en función de f y también en diagramas Cole-Cole (Figs. 7.13 y 7.14).

Comparando la dependencia $\psi - f$ del $PHRS$ y $PLRS$ (Fig. 7.13 (b)) se destaca que, lo que se había presentado en la Fig. 7.12, se asemeja en todos los casos al estado de baja resistencia. Si bien esto puede parecer difícil de explicar debe decirse que, para mejorar la resolución en el rango de bajas frecuencias, la medición de la Fig. 7.12 fue realizada con una amplitud AC de 500 mV. Tal amplitud de señal alterna produce una corriente del orden del estado de baja resistencia, lo cual justifica la similitud entre dichas curvas. Las mediciones presentadas en la Fig. 7.13 (a) y (b), en cambio, fueron obtenidas empleando señales de 5 mV, de modo que la diferencia que se aprecia refleja el carácter no-volátil del cambio producido. La Fig. 7.13 (c), por su parte, permite confirmar el argumento: la lectura de $|Z|$ en función de la amplitud AC para distintos valores fijos de frecuencia (identificados como rectas verticales en las Figs. 7.13 (a) y (b)) demuestra la pérdida del estado $PHRS$ a medida que aumenta el estímulo.

En definitiva, se aprecian dos tipos de cambios: uno a bajas frecuencias (de carácter volátil, dependiente del *bias* aplicado) y otro a altas frecuencias (de carácter no-volátil, dependiente



(a) (b)

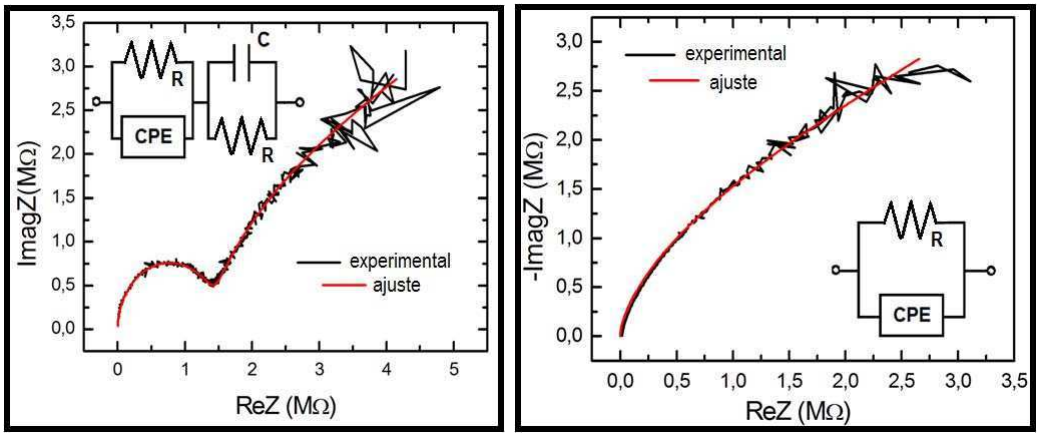


(c)

Figura 7.13: (a) $|Z|$ y (b) ψ en función de la frecuencia, aplicando $+4V$ de *bias* con $5mV$ de amplitud AC) (c) Cambio de HRS a LRS con el aumento de la amplitud de AC.

de la historia del dispositivo). Para poder apreciarlos es necesario emplear grandes o pequeñas amplitudes AC, respectivamente.

La Fig. 7.14 representa el llamado diagrama Cole-Cole. Éste grafica la componente imaginaria de la impedancia ($ImagZ$) respecto de la real (ReZ) y permite reconocer el carácter dominante (capacitivo, inductivo, etc.) a simple vista. Dado que los puntos en el gráfico corresponden a distintas frecuencias, permite reconocer tiempos característicos y frecuencias de corte propios del sistema. En primer lugar se aprecia una diferencia cualitativa entre los diagramas Cole-Cole asociados a cada estado, $PHRS$ en 7.14 (a) y $PLRS$ en 7.14 (b). A partir de los datos experimentales, el ajuste minimal que logra un buen acuerdo con los datos se incluye en las respectivas figuras. En el estado de alta resistencia se tiene un arreglo serie de dos componentes: un paralelo $R-C$ ($R \sim 1{,}3 \cdot 10^6 \Omega$ y $C \sim 4{,}7 \cdot 10^{-13} F$) y un paralelo $R-CPE$ ($R \sim 1{,}1 \cdot 10^7 \Omega$,



(a) (b)

Figura 7.14: Cole-Cole para (a) HRS y (b) LRS. La figura se construye a partir de una medición de $|Z|$ y ψ en función de la frecuencia con una condición de polarización y amplitud AC determinadas (en este caso: $+4V$ y $5mV$, respectivamente).

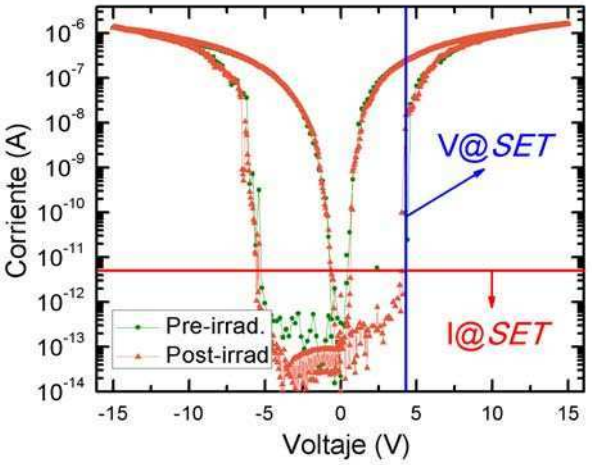
$m = 0{,}71$ y $p = 3{,}7 \cdot 10^{-10}$). Mientras en el estado de baja resistencia alcanza con un paralelo de $R - CPE$ ($R \sim 9{,}6 \cdot 10^6 \Omega$, $m = 0{,}74$ y $p = 2{,}8 \cdot 10^{-10}$). Es de destacar que el arreglo $R - CPE$ está presente en los dos estados, con parámetros coincidentes, indicando que el otro componente es lo que se modifica durante la conmutación. De todos modos, la utilización de un elemento CPE (que encierra una distribución de tiempos característicos, a la manera de una distribución finita de circuitos $R - C$) no permite hacer una asociación uno a uno con el modelo eléctrico propuesto en la Sección 7.4.1.

Una cuestión que queda pendiente resulta ser la discrepancia entre el valor máximo de impedancia registrado por medio de esta técnica y la resistencia que puede calcularse a partir de las curvas $I-V$. Existen dos indicios que podrían justificar las diferencias: en primer lugar así como a medida que la frecuencia aumenta la impedancia total se reduce, a medida que la medición se vuelve cuasi-estática (que sería el caso de la $I - V$) la impedancia aumenta y del Cole-Cole no puede extraerse una proyección confiable que indique en qué valor estaría para esta condición; en segundo lugar, la medición $I - V$ puede pensarse con una medición DC, de modo que no sería capaz de identificar componentes capacitivas que eventualmente inciden en el valor de la impedancia total, reduciendo su módulo. En cualquier caso se vuelve necesario encontrar otros indicios que permitan sostener las justificaciones aludidas.

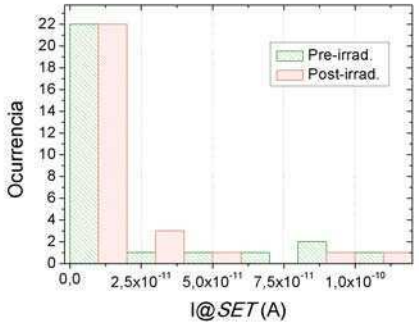
7.6. Caracterización bajo radiación de partículas pesadas

Para complementar la información referente a la robustez de las estructuras (frente a la aplicación prolongada de un voltaje, por ejemplo) se procedió a efectuar su irradiación con iones de oxígeno.

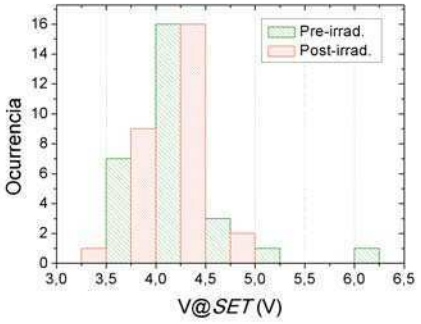
En una primera oportunidad se emplearon iones de oxígeno de 20 MeV de energía con una dosis total de $3 \cdot 10^{12} \frac{iones}{cm^2}$.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.15: (a) Corriente en función del voltaje pre y post irradiación O^{16} de 20 MeV, dosis de $3{\cdot}10^{12} \frac{iones}{cm^2}$. Los parámetros: corriente a la que se desencadena el SET ($I@SET$) y voltaje al que se aprecia la conmutación ($V@SET$) fueron analizados estadísticamente para todos los dispositivos irradiados (histogramas (b) y (c), respectivamente). Los *bines* de cada distribución fueron desfasados la mitad del ancho de cada uno para poder visualizar la ocurrencia de cada valor.

La Fig. 7.15 (a) demuestra que no hubo cambios cualitativos de la $I-V$ con respecto al estado pre irradiación. Para analizar en detalle si existen, al menos, ligeras modificaciones que puedan indicar cierta tendencia de degradación se propuso un análisis estadístico. Éste consistió en la identificación de dos parámetros característicos: corriente a la que se desencadena el SET ($I@SET$) y voltaje al que se aprecia la conmutación ($V@SET$). Los histogramas reflejan que las distribuciones de $V@SET$ (Fig. 7.15 (b)) y $I@SET$ (Fig. 7.15 (c)) son coincidentes.

Además del análisis efectuado respecto de la observación de la operación de SET, se analizó la repetibilidad de la conmutación entre estados previos y posteriores a la irradiación. Los

resultados se muestran en la Fig. 7.16.

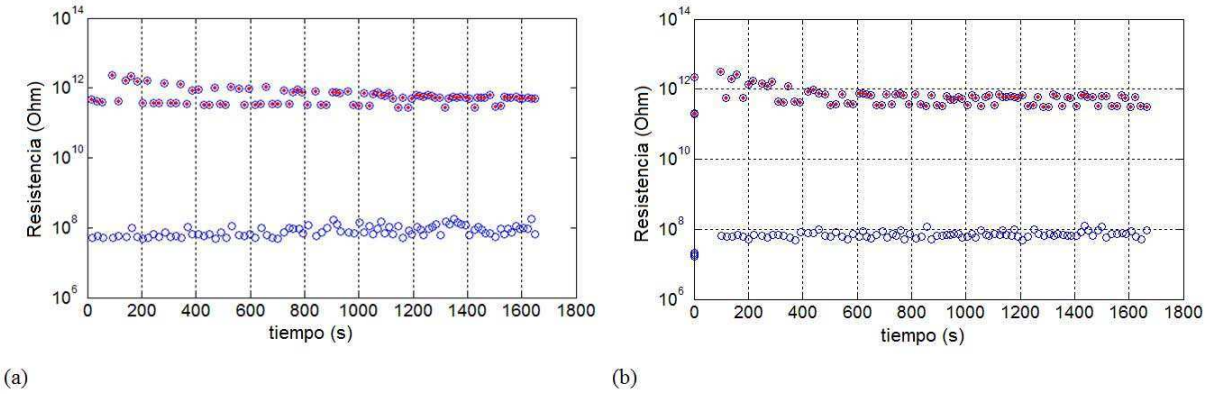


Figura 7.16: Lecturas sucesivas de la resistencia en cada estado ($PHRS$ y $PLRS$) antes (a) y después (b) de la irradiación.

Las Figs. 7.15 y 7.16 reflejan la tolerancia de las estructuras bajo estudio a la fuente de radiación mencionada. Habiéndose demostrado la robustez de las memorias frente a una dosis de $3 \cdot 10^{12} \frac{iones}{cm^2}$ se decidió efectuar una modificación en la modalidad de irradiación de manera de alcanzar una dosis considerablemente mayor ($1 \cdot 10^{15} \frac{iones}{cm^2}$)[13]. La caracterización previa y posterior a la irradiación bajo esta segunda condición demostró, al igual que en la irradiación anterior, que las características eléctricas se mantienen. De la observación de las curvas se deduce que los mecanismos de conducción y conmutación presentes en la estructura permanecen inalterables por la incidencia de iones de oxígeno.

7.7. Conclusiones parciales

Hasta aquí, las mediciones eléctricas macroscópicas destacaron una serie de características notables de la muestra en cuestión: ***ausencia de electroformado***, ***rectificación***, ***doble conmutación resistiva*** (de modo que, dependiendo de la polaridad empleada para la lectura, pueden desacoplarse), curva $I-V$ *non crossing*, ***autolimitación de corriente***, alta repetibilidad en un mismo dispositivo y entre dispositivos distintos y resistencia al estrés eléctrico. Sin embargo, más allá de la potencialidad que pueda atribuirse a estos dispositivos, es preciso destacar que la estructura hasta ahora considerada es especialmente simple. Tanto es así que resulta difícil explicar un comportamiento tan destacado con un dieléctrico ampliamente estudiado, como lo es el HfO_2 [54, 55, 56, 57]. Esto, sumado a ciertas inconsistencias observadas (como la ausencia de la ruptura dieléctrica y los valores de capacidad obtenidos), indicó la necesidad de ahondar en la comprensión de los mecanismos microscópicos. Para ello se propuso una estadía en el *Forschungszentrum Jülich* (Alemania) bajo la dirección de Susanne Hoffmann-Eifert. Allí se cuenta con las herramientas de caracterización estructural necesarias para dilucidar los detalles

[13] Las consideraciones efectuadas para llevar a cabo el experimento planteado se detallan en el Apéndice B.

que vuelven a este apilamiento tan particular. La elección del lugar de trabajo tuvo también por objetivo contar con las facilidades necesarias para, una vez comprendido el comportamiento global, proponer la fabricación de una nueva serie de muestras.

7.8. Caracterización estructural

A partir de la descripción de los pasos de fabricación (Fig. 7.1), se creía contar con un apilamiento del tipo metal (20 nm de Ti) / óxido (20 nm de HfO_2) / metal (75 nm de Pd/Co), donde el SiO_2 funcionaría sencillamente como óxido de campo que aisla las estructuras capacitivas del sustrato de Si. En esta sección se presenta la caracterización estructural (post fabricación) de la muestra descripta en 7.1, que revela aspectos no considerados en la composición del apilamiento.

7.8.1. *XRR*

La técnica de reflexión de rayos X permite obtener información referente a las densidades y espesores de distintos materiales que pueden estar presentes, por ejemplo, en un material laminado. Esta técnica fue empleada en la muestra descripta, obteniéndose los datos que se presentan en la Fig. 7.17.

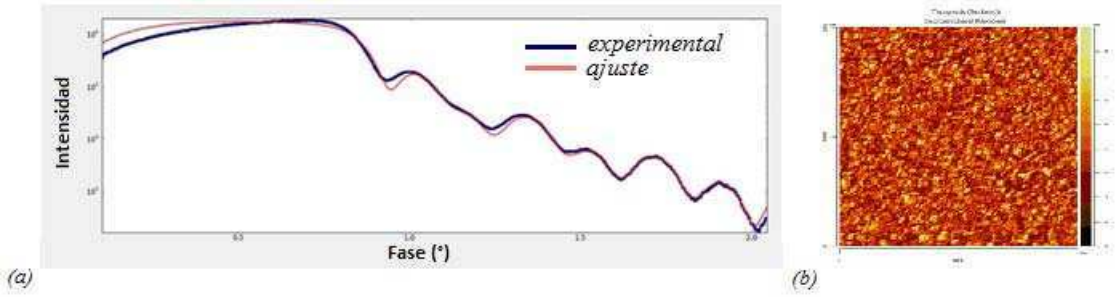


Figura 7.17: (a) Reflectividad de rayos X (XRR). La falta de periodicidad se debe a la multiplicidad de capas de materiales diferentes. (b) De la topografía efectuada con el microscopio de fuerza atómica se extrajo la medición de rugosidad necesaria para el ajuste de la señal en (a). Los parámetros empleados se presentan en la Tabla 7.1. La autora agradece a Alex Hardtdegen y Hehe Zhang del *Forschungszentrum Jülich* por las mediciones XRR y AFM, respectivamente.

El análisis de dicha medición permite afirmar que los dispositivos no se limitan estrictamente al capacitor $Pd/Co/HfO_2/Ti$. Como puede verse en la Tabla 7.1, los parámetros empleados en el ajuste corresponden a un dieléctrico con un espesor considerablemente mayor a los 20 nm de HfO_2. Pero más llamativa aún resulta ser la necesidad de incorporar al TiO_2 como material presente en el apilamiento.

Característica	Ajuste	Teoría
Espesor HfO_2 $[nm]$	$26,5$	20
Rugosidad HfO_2 $[nm]$	$1,00$	
Densidad HfO_2 $[\frac{g}{cm^3}]$	$10,12$	$10,12$
Espesor Ti / TiO_2 $[nm]$	$27,80$	*
Rugosidad Ti / TiO_2 $[nm]$	$0,60$ / $1,90$	
Densidad Ti / TiO_2 $[\frac{g}{cm^3}]$	$4,25$ / $3,82$	$4,50$ / $4,25$
Espesor SiO_2 $[nm]$	$45,90$	150
Rugosidad SiO_2 $[nm]$	$0,30$	
Densidad SiO_2 $[\frac{g}{cm^3}]$	$2,51$	$2,65$

Tabla 7.1: Parámetros empleados para obtener el ajuste que se muestra en la Fig. 7.17. *La distinción entre Ti y TiO_2 es algo artificial debido a la incapacidad de distinguir los dos materiales (dado que sus densidades son similares).

Es de mencionar que la necesidad de incorporar los materiales que se ubican por debajo del Ti sugiere que éste no se comporta como un metal. Es plausible, debido a la alta reactividad del Ti, que se haya formado una cierta capa de óxido. Sin embargo, debido a la similitud entre las densidades del Ti y del TiO_2, el ajuste de la señal obtenida por XRR no permite distinguirlos.

Los valores de densidades y espesores presentados en la Tabla 7.1 resultan razonables dado el proceso de deposición de las sucesivas capas. Para reducir la cantidad de variables de ajuste, la rugosidad fue determinada por medio de una técnica complementaria (microscopía de fuerza atómica), Fig. 7.17 (b).

Dada la sospecha acerca de la presencia de un óxido de Ti se propuso la medición adicional que se describe a continuación.

7.8.2. *SIMS*

La técnica $SIMS$ (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) consiste en la incidencia de iones que erosionan progresivamente la muestra mientras que, en simultáneo, van colectándose los materiales desprendidos. Es un modo de obtener información acerca de la composición de la misma a diferentes profundidades. No se trata de una técnica que permita conocer la estequiometría de un material pero puede ser concluyente si se hace uso de muestras patrón convenientes.

Esta medición permitió comprobar la presencia de oxígeno en toda la capa de Ti, en una fracción cercana a $\frac{1}{2}$ (dicho cociente indicaría la presencia de dióxido de titanio, TiO_2). Ello confirma lo que se dijo del ajuste de la señal XRR, es decir, que resulta artificial la distinción entre Ti y TiO_2 presentada en la Tabla 7.1, debiendo considerarse una capa con presencia de Ti y de O en simultáneo. La comparación de la señal $SIMS$, Fig. 7.18, con la de una muestra patrón de TiO_2 estequiométrico (no mostrado) permite interpretar que el óxido de titanio obtenido es alguna fase intermedia entre Ti metálico y TiO_2. En adelante se hará referencia a ese material como

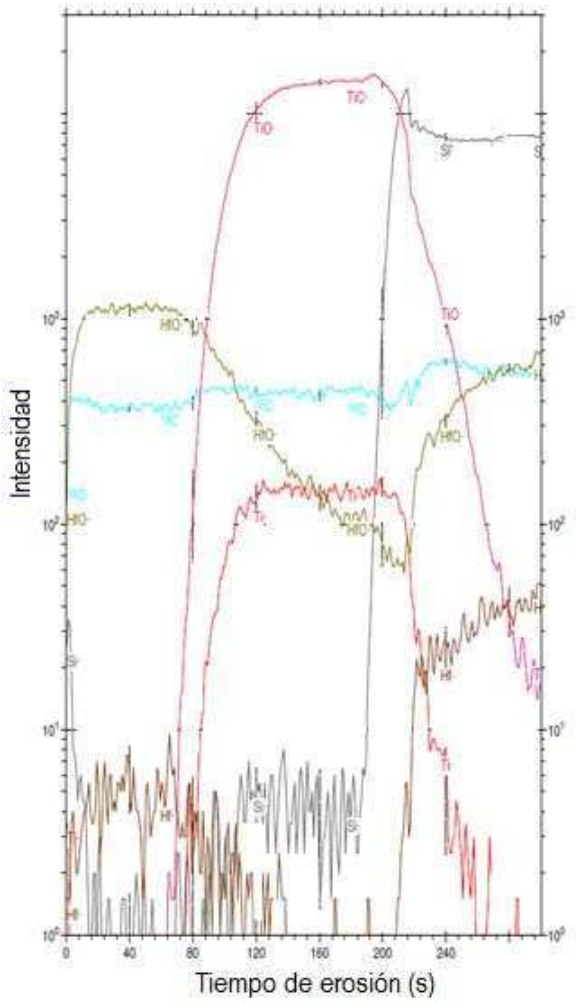


Figura 7.18: Materiales desprendidos de la muestra en función del tiempo de erosión (perfil $SIMS$). La comparación entre las señales refleja la cantidad relativa de elementos en las sucesivas capas pero no permite extraer la estequiometría, a menos que se cuente con una muestra patrón. La autora agradece a Aleksei Savenko del *Forschungszentrum Jülich* por la medición $SIMS$.

TiO_x. En cuanto al espesor, la Fig. 7.18 se presenta en función del tiempo pero no es trivial la conversión a espesores ya que depende fuertemente de la tasa de erosión debida a la especie incidente en los materiales sucesivos. Se considerará que es de $\sim 30\ nm$, tal como se deduce de la señal XRR. Es interesante notar que el volumen de la capa aumentó, determinando 30 nm de espesor, por la incorporación de oxígeno en la estructura. La oxidación del Ti se justifica por ser éste altamente reactivo, porque luego de su deposición fue transferido en condiciones atmosféricas (desde el *sputtering* hasta la cámara de ALD) y porque, además, *a posteriori* fue sometido a un proceso realizado a 300^0C en una cámara con presencia de ozono. Aún cuando ciertos vestigios de Ti metálico pudieran quedar remanentes en la estructura, lo que se interpreta (conjuntamente de las mediciones XRR y $SIMS$) es que, de haber algunos pocos nm de Ti metálico, no es claro que éstos puedan formar una capa continua sino más bien que pueden aglutinarse aisladamente en forma de islas.

Debe decirse que estas observaciones no son incompatibles con los resultados informados por Zazpe [53]. De hecho, el análisis XPS que allí se muestra [53] (y que se publicó en [62]) deja en evidencia el alto contenido de óxidos y subóxidos de Ti en donde se esperaba Ti metálico. Una proporción semejante de oxígeno permite descartar la suposición inicial de estar trabajando con una estructura compuesta únicamente por el electrodo superior, el HfO_2 y el Ti metálico.

7.9. Descripción de las muestras - reinterpretación

La conclusión obtenida a partir de la caracterización estructural tiene un impacto fundamental en la comprensión de las características eléctricas. La estructura MIM atribuida al $Pd/Co = M$, $HfO_2 = I$ y $Ti = M$ debe reemplazarse por $Pd/Co = M$, $HfO_2/TiO_x/SiO_2 = I$ y $Si = M$. Debe considerarse que, si bien el sustrato empleado es de Si, la resistividad informada para el mismo ($\rho = 4 - 40m \cdot \Omega cm$) corresponde a un semiconductor tan altamente dopado ($N \sim 10^{18}/10^{19} cm^{-3}$) que se considera degenerado. En un semiconductor dopado, las impurezas introducen cargas que modifican la conductividad en el material. Sin embargo en el límite en el que la cantidad de estas impurezas es tan grande que las nubes electrónicas llegan a solaparse ya no es posible distinguir entre este semiconductor modificado y un conductor. Ese es el caso del sustrato empleado y es el motivo por el cual se le ha atribuido un carácter metálico. Esta apreciación conlleva además una observación complementaria: el proceso de oxidación térmica, por medio del cual se creció el supuesto SiO_2, se ve alterado si el "precursor"(el sustrato empleado) se ve modificado. Incluso, ha sido reportado que la presencia de tan alta cantidad de dopantes modifica también la tasa de crecimiento del óxido [63]. De modo que, en adelante, se reemplazará la designación SiO_2 por SiO_{2-x}. Entonces queda claro que, al efectuar un *scratch* para acceder al electrodo inferior, se está contactando el elemento menos resistivo que, a diferencia de lo que se creía hasta ahora, es el propio Si.

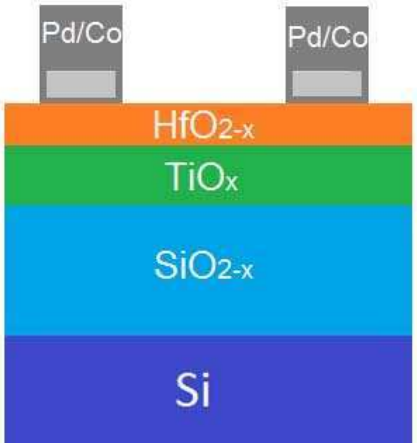


Figura 7.19: Apilamiento resultante del proceso de fabricación descripto en la Sección 7.2 en vistas de la caracterización estructural expuesta (Figs. 7.17 y 7.18).

Por otra parte, dada la reactividad de los electrodos superiores y admitiendo la posibilidad que los O que captó el Ti pudieran también provenir del HfO_2 (dejando tras de sí vacancias en alguna proporción no despreciable), es necesario tener en cuenta que el óxido de hafnio puede no ser estrictamente estequiométrico (motivo por el cual, en adelante, se reemplazará HfO_2 por HfO_{2-x}). Sin embargo, ninguna de las técnicas de caracterización estructural permite resolver a tal punto la cantidad relativa de especies.

En vistas de este nuevo escenario es posible resignificar algunas cuestiones que habían quedado pendientes.

En primer lugar, la identificación de un apilamiento que cuenta con $\sim 200\ nm$ de dieléctrico en vez de 20 nm, permite comprender la ausencia de ruptura durante las mediciones de estrés eléctrico hasta $+40\ V$. Además, implica que el apilamiento no puede ser pensado en los mismos términos en que se trabajó en el Capítulo 4. En aquel caso, la distribución de caídas de potencial estaba determinada por las permitividades de cada material. Si se empleara ese modo de razonamiento en la presente estructura (y se asumiera que las constantes dieléctricas fueran las tabuladas) se concluiría que la mayor parte de la caída de potencial ocurriría indefectiblemente en la capa de SiO_2. En ese hipotético escenario, el comportamiento sería completamente simétrico en polaridades y no habría modo de explicar curvas de tipo *non crossing*. Dado que la conclusión experimental no se condice con la deducida, las hipótesis deben ser incorrectas. En realidad, para arribar a que las caídas de potencial estén gobernadas por las permitividades, la única consideración que se efectuó fue que no existieran cargas en las interfaces (o que existan pero no puedan ser moduladas), pero en un apilamiento tan complejo como el descripto resulta difícil afirmar algo semejante.

En segundo lugar, al considerar el nuevo espesor, es posible extraer una constante dieléctrica razonable de la ec. 7.1[14]: $C = \frac{\epsilon_0 \times \epsilon_r \times area}{200nm} \sim 18pF$ de donde $\epsilon_r \sim 10$. Por otra parte, en lo que respecta a la interpretación de las mediciones en **serie**, dadas las condiciones de fabricación descriptas (en las que los óxidos HfO_2 y SiO_2 fueron intencionalmente depositados mientras que no fue así en el caso del TiO_x), parece lógico pensar que la resistencia adicional identificada brinda información referente a las características del TiO_x. Esto resulta acertado dado que, debido al modo en que fue obtenido este material, se desconocen todas sus características. Los óxidos y subóxidos de Ti han sido objeto de estudio por la elevada cantidad de fases estables que puede alcanzar [64], cada una de ellas con sus particularidades e incluso evidenciando comportamientos eléctricos tan disímiles como ser aislantes o semiconductores. Como se ha dicho ya, es impracticable intentar extraer detalles referentes a la estequiometría de la caracterización estructural. En cambio, una medición eléctrica como la expuesta (conexión **serie**) parece dejar al descubierto un aspecto que no se hubiera podido explorar mediante una medición convencional.

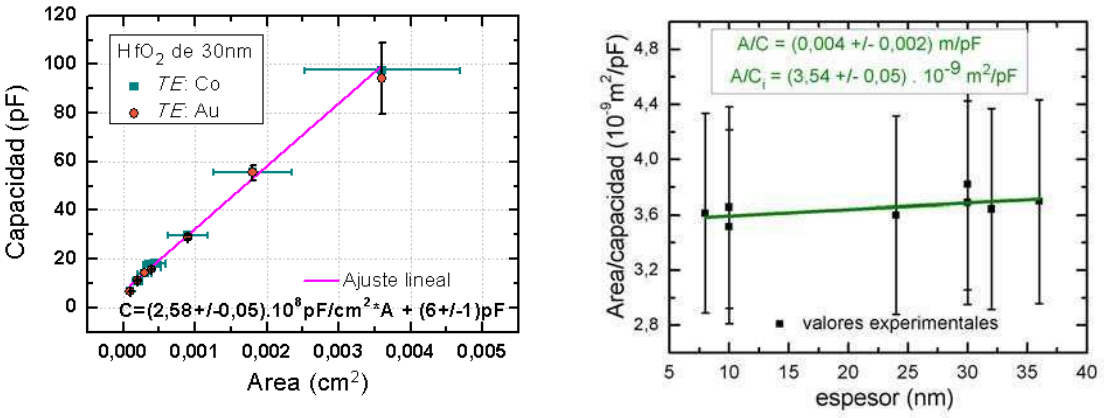
[14] La constante dieléctrica equivalente para un laminado, como sería el caso en el nuevo escenario, puede calcularse como se hizo en el Capítulo 4.

7.10. Muestras complementarias

Todas las mediciones expuestas hasta ahora fueron efectuadas en el mismo tipo de muestra (véase la Fig. 7.19). En esta Sección, con la intención de desacoplar los roles de las distintas capas, se examinan algunas muestras denominadas complementarias. Ellas fueron parcialmente intervenidas en ocasión del presente trabajo doctoral. En todas se llevó a cabo la misma sucesión de pasos descriptos en la Sección 7.1 pero creciendo distintos espesores de HfO_2 (8 nm, 10 nm, 20 nm, 24 nm, 28 nm, 30 nm, 32 nm y 36 nm) y depositando electrodos de diferentes áreas y materiales (Au y Co). El diseño de la máscara, la fotolitografía y el depósito metálico fueron efectuados de manera local con la específica finalidad de explorar la dependencia con el área para los espesores disponibles[15].

7.10.1. Electrodos superiores de distintas áreas y espesores (*C-V*)

Para analizar la incidencia de las distintas alternativas de fabricación se presentan mediciones de capacidad en función del área del electrodo superior y de los espesores nominales de HfO_2.



(a) (b)

Figura 7.20: (a) Capacidad en función del área del dispositivo. Las barras de error horizontales provienen de la comparación del área nominal con el área efectiva de los electrodos (análisis efectuado en base a fotografías tomadas con un microscopio óptico). (b) Capacidad en función del espesor del dispositivo. Las mediciones se efectuaron a 500 kHz, con una amplitud AC de 50 mV y un *bias* de 0 V. Las barras de error en la medición de capacidad provienen de las fluctuaciones identificadas en la lectura a lo largo del tiempo. Los parámetros $\frac{A}{C}$ y $\frac{A}{C_i}$ corresponden a la pendiente y ordenada, respectivamente, del ajuste lineal.

Las tendencias lineales evidenciadas en función del área y del espesor (Figs. 7.20 (a) y (b)) indican la posibilidad de interpretar a la estructura como un capacitor de placas paralelas. Sin

[15] La descripción del proceso se encuentra en el Apéndice A.

embargo, la obtención de una ordenada al origen no nula en la Fig. 7.20 (b) indica la presencia de más de un dieléctrico en la estructura[16]. De hecho, la Tabla 7.2 aporta indicios en la misma dirección.

t_{HfO2} (nm)	C_{transv} (pF)	C_{serie} (pF)	$\frac{C_{serie}}{C_{transv}} = \frac{t_{transv}}{t_{serie}}$
8	$36,9$	18	$\sim \frac{1}{2}$
32	$222,3$	$110,6$	$\sim \frac{1}{2}$
$\frac{C^{8nmdeHfO2}}{C^{32nmdeHfO2}}$	~ 6	~ 6	$\Rightarrow \neq \frac{32nm}{8nm}$

Tabla 7.2: Mediciones de capacidad para apilamientos con distintos espesores nominales de HfO_{2-x} (t_{HfO2}) y comparación entre mediciones efectuadas en conexión **transversal** y **serie**.

En la Tabla 7.2 se presentan los valores de capacidad medidos en conexión **transversal** y **serie** (las conexiones equivalen a las mismas descriptas en la Sección 7.4.2). De lo que se discutió en 7.4.2 queda claro que lo que se agrega entre los dispositivos es un término resistivo, de modo que la capacidad del arreglo **serie** corresponde, y así lo confirma la Tabla 7.2, a la mitad de la medida en conexión **transversal** $\frac{C_{serie}}{C_{transv}} = \frac{1}{2}$, tal como se espera del cociente entre los espesores de dieléctrico en cada caso $= \frac{t_{transv}}{t_{serie}} = \frac{1}{2}$. Complementariamente, la relación entre las capacidades de dispositivos con distintos espesores nominales de HfO_2 ($\frac{C^{8nmdeHfO2}}{C^{32nmdeHfO2}}$) no responde a la relación entre espesores $\frac{32nm}{8nm} = 4 \neq \frac{222,3pF}{36,9pF} \sim 6$. Dicha incongruencia confirma que el HfO_2 no es el único dieléctrico que debe considerarse en el apilamiento. Si bien la conclusión no es novedosa (en vistas de la caracterización estructural recientemente expuesta), estas mediciones permiten hacer algunas estimaciones numéricas acerca de los materiales involucrados.

La pendiente del ajuste lineal de la Fig. 7.20 (a) brinda información acerca del dieléctrico como si se tratara de un único material. De modo que

$$\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{tot}}{t_{tot}} = 2,58 \cdot 10^8 \frac{pF}{m^2}, \tag{7.2}$$

pero no es posible obtener un valor numérico hasta tanto no se cuente con una estimación del espesor del SiO_{2-x}. De la pendiente y ordenada obtenidas en la Fig. 7.20 (b) pueden extraerse: la constante del material cuyo espesor se está variando y el espesor de la capa que se considera constante en todos los casos. En rigor debe considerarse que el material cuyo espesor es la variable de abscisas es la bicapa HfO_{2-x}/TiO_x. Esto se debe a que si bien sólo se está modificando el espesor nominal de HfO_2, la composición de la fase de TiO_x depende del proceso ALD efectuado para crecerlo. Alternativamente, la capa de SiO_{2-x} sí sería la misma en todos los casos pues su composición y espesor quedan determinados por la oxidación térmica, independientemente de los procesos posteriores. De la pendiente se extrae

[16] Ello se describe en la Sección 2.2.

$$\frac{A}{C} = \frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r^{HfO_2/TiO_x}} = 0,004 \frac{m}{pF} \Rightarrow \epsilon_{HfO_2/TiO_x} = 28 \tag{7.3}$$

mientras que de la ordenada

$$\frac{A}{C_i} = 3,54 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{pF} = \frac{t_{SiO_{2-x}}}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{SiO_{2-x}}} \Rightarrow t_{SiO_{2-x}} = 122,53nm \tag{7.4}$$

con lo cual volviendo a la ecuación 7.2 se despeja $\epsilon_{tot} = 5,18$. Es interesante notar que mediante esta técnica puede efectuarse una estimación del espesor de la capa dieléctrica más profunda (SiO_{2-x}) y que ello permite despejar la constante dieléctrica del apilamiento completo. El valor obtenido, por su parte, resulta razonable si se piensa que se cuenta con al menos tres capas nominales de óxidos, HfO_{2-x}, TiO_x y SiO_{2-x}, de las que sus constantes tabuladas (para los casos estequiométricos) rondan los $\epsilon_{HfO_2} \sim 20$ (crecido por ALD), $\epsilon_{TiO_2} \sim 50$ y $\epsilon_{SiO_2} \sim 3,9$. El valor obtenido ($\epsilon_{tot} = 5,18$) refleja en cierto modo la cantidad relativa de cada óxido en el apilamiento. Por su parte, $\epsilon_{HfO_2/TiO_x} = 28$ indica que la fase de TiO_x presente en la estructura tiene una constante por debajo de la tabulada; pues de otro modo, la permitividad correspondiente a la suma de $\sim 20nm$ de HfO_{2-x} y $\sim 30nm$ de TiO_x debería reflejar un valor más próximo a $\epsilon_{TiO_2} \sim 50$ que a $\epsilon_{HfO_2} \sim 20$.

Finalmente, a los efectos de la comprensión general de la estructura con que se está trabajando, la conclusión que puede extraerse es que el HfO_2 no presenta ruptura catastrófica. Dado el volumen de trabajos vinculados con este dieléctrico, se sabe que en LRS éste presenta una dependencia óhmica que permite asociarlo a un mecanismo filamentario. Si el HfO_2 hubiera conmutado, o bien presentado una ruptura irreversible, los 20 nm asociados a ese material no aportarían a la capacidad total del dispositivo. Al no ser éste el caso, puede decirse que la capa HfO_2 mantiene un comportamiento aislante. En cierta manera esto había sido advertido ya cuando se dijo que, aún en el caso simplificado en que el apilamiento pudiera pensarse como un laminado, la caída de potencial no sería la suficiente para ninguna operación de tipo *forming* o **ruptura**.

7.10.2. Electrodos de materiales alternativos (*I-V*)

El Dr. Zazpe en ocasión de la optimización de la conmutación resistiva efectuó una exploración exhaustiva de las alternativas de fabricación [53]. Ello en particular involucró la búsqueda de metales para los electrodos superior e inferior. En las Figs. 7.21 y 7.22 se presentan las dependencias $|I| - V$ de todas las combinaciones probadas; ambas corresponden a resultados presentados por Zazpe [53] pero reinterpretados en esta Tesis en ocasión de la caracterización estructural expuesta (Sección 7.8).

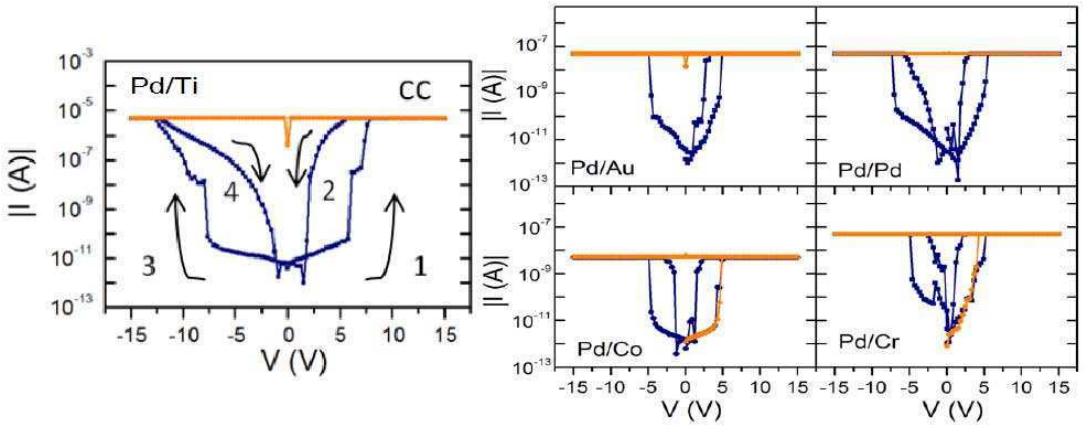


Figura 7.21: $|I|-V$ de apilamientos con Pd como BE y los distintos metales depositados como TE: Cr, Au, Pd, Ti y Co, extraído de [53].

La Fig. 7.21 ilustra que el reemplazo del Ti como electrodo inferior por Pd determina la observación de rupturas catastróficas. Éstas a su vez, devienen en una rápida degradación del dispositivo que, aún cuando la corriente sea limitada externamente, no puede ser programado repetidas veces. En vistas de la caracterización estructural efectuada la interpretación es directa: el Pd es menos reactivo que el Ti y por lo tanto mantiene su carácter metálico. Esto implica que el dieléctrico está compuesto por el HfO_2 y eventualmente por algún subóxido del Pd pero manteniendo la estructura capacitiva superior ($TE/HfO_2/Pd$) aislada del SiO_{2-x} que limitaba la circulación de corriente y, en particular, le brindaba robustez frente al estrés eléctrico.

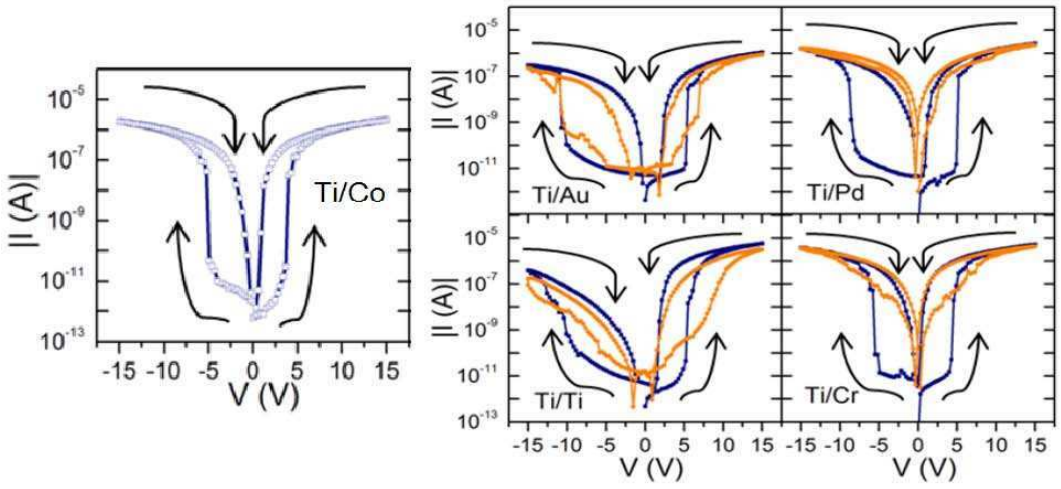


Figura 7.22: $|I|-V$ de apilamientos con Ti como BE y los distintos metales depositados como TE: Cr, Au, Pd, Ti y Co, extraído de [53].

En lo que respecta a la histéresis y la posibilidad de localizar las junturas, la observación más relevante se vincula con la modificación del voltaje de SET en la polaridad negativa al reemplazar el Co del electrodo superior por otros metales: Pd, Ti, Au, Cr (Fig. 7.22). La tendencia se puede resumir diciendo que cuanto menor sea la reactividad del metal, mayor es el voltaje que debe aplicarse para observar el SET. Esto, en cierta manera, ya fue contemplado en

la Sección 7.9 cuando se refirió que la estequiometría del HfO_2 podía no ser tal. Justamente la proporción x presente en HfO_{2-x} se debería a los oxígenos que hubieran podido ser captados por el metal del electrodo superior.

7.10.3. Estructuras *Pd/Co/HfO2/Si*

Estas estructuras MIS también fueron provistas por el Dr. Zazpe [53] y provienen de la misma serie de muestras que las mencionadas en la Sección 7.9. La única intención de presentar la curva $I-V$ de estos apilamientos simplificados (7.23) consiste en confirmar que no se aprecia el fenómeno de autolimitación de corriente que se destacó en la Sección 7.3.

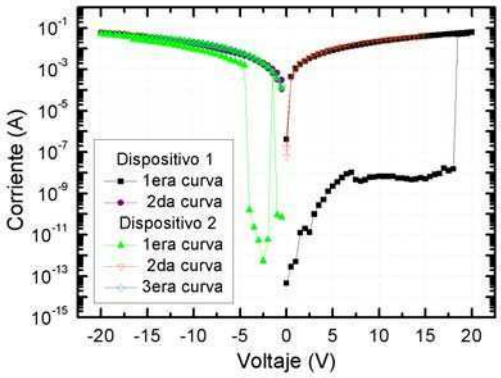
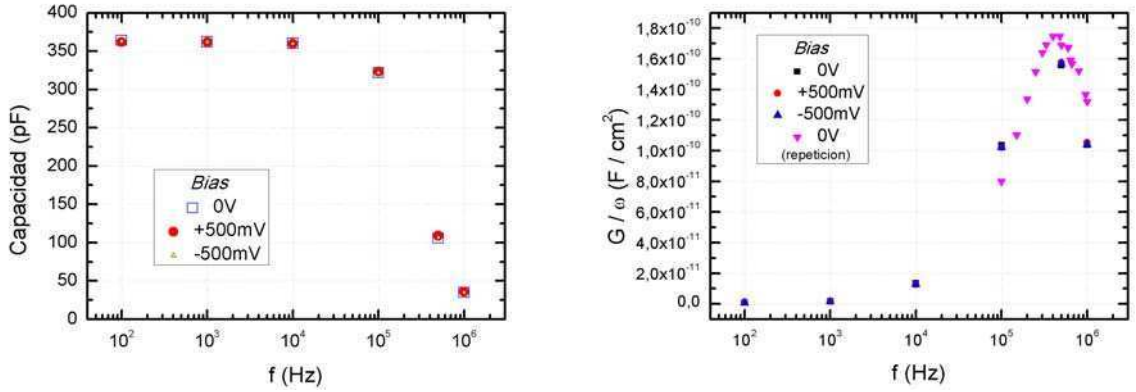


Figura 7.23: Módulo de la corriente en función del voltaje para dos dispositivos con estructura $Pd/Co/HfO_2/Si$. Las excursiones sucesivas demuestran ausencia de la propiedad denominada autolimitación de corriente.

En la Fig. 7.23 se observa un fenómeno de ruptura alrededor de los $-5V$ en el que la corriente aumenta tan violentamente que a continuación el dispositivo queda en un estado de resistencia de 100Ω aproximadamente.

Esto implica que la limitación que se observa en las estructuras anteriores (7.9) está determinada por el TiO_x o por el SiO_2, pues en la Fig. 7.23, obtenida en muestras que carecen de esos dos materiales, se observa la ruptura muy por debajo de los $+40\ V$. Aunque parezca obvio pensar que el nivel de corriente está determinado por el volumen de SiO_{2-x} (que representa un espesor de $122,5\ nm$) hay que pensar que todavía no está claro cuál es la o las capas que están conmutando. Si fuera el SiO_{2-x} el que está limitando la conducción de corriente en los LRS, por omisión se estaría afirmando que el nivel de corriente en los HRS vendría determinado por la suma de los $26,5\ nm$ adicionales de HfO_{2-x} y los $27,8\ nm$ de TiO_x. Lo cual parece bastante difícil de justificar puesto que le atribuiría a $\sim 50\ nm$ de dieléctrico una resistencia de tera-Ohms ($T\Omega$).

Otra observación que se deduce de estas estructuras es que, una vez producida la ruptura descontrolada, ya no es posible recuperar el comportamiento resistivo ni aún alternando la



(a) (b)

Figura 7.24: (a) Capacidad en función de la frecuencia medido en la estructura $Pd/Co/HfO_2/Si$. (b) $\frac{G}{\omega}$ en función del logaritmo de la frecuencia.

polaridad. En la misma Fig. 7.23 se presenta la medición efectuada comenzando la excursión en voltaje hacia la polaridad contraria. Dicha excursión confirma que, al alcanzar un valor de campo suficiente (independientemente de la polaridad empleada), inevitablemente se obtiene la ruptura descontrolada del dieléctrico. Sin embargo, no es posible afirmar si estos procesos observados de manera simétrica se vinculan con los observados en la Fig. 7.2, dado que la ruptura en sí misma de un material dieléctrico es intrínsecamente independiente de la polaridad (depende del campo aplicado).

Una alternativa ligeramente explorada fue la de limitar externamente la corriente, para evitar la irreversibilidad del proceso de ruptura. No obstante, dichas observaciones no aportan mayor claridad a la comprensión de la estructura completa (Fig. 7.19). Fue necesario recurrir a los mecanismos de conducción para analizar similitudes y diferencias entre distintos apilamientos.

La Fig. 7.24 (a) corresponde a la capacidad medida en el apilamiento $Pd/Co/HfO_2/Si$. La variación en frecuencia demuestra la necesidad de considerar la presencia de una resistencia dentro de la propia estructura. La observación de un pico en la representación de la Fig. 7.24 (b) refleja la predominancia de un mecanismo de atrapamiento asociado a un tiempo característico que se deriva de la frecuencia a la que se aprecia el máximo. Es preciso comparar dicho tiempo con los extraídos del ajuste propuesto en las mediciones de impedancia para comprender si esta característica específica del HfO_2 está involucrada en la conmutación resistiva.

7.11. Mecanismos de conducción y conmutación

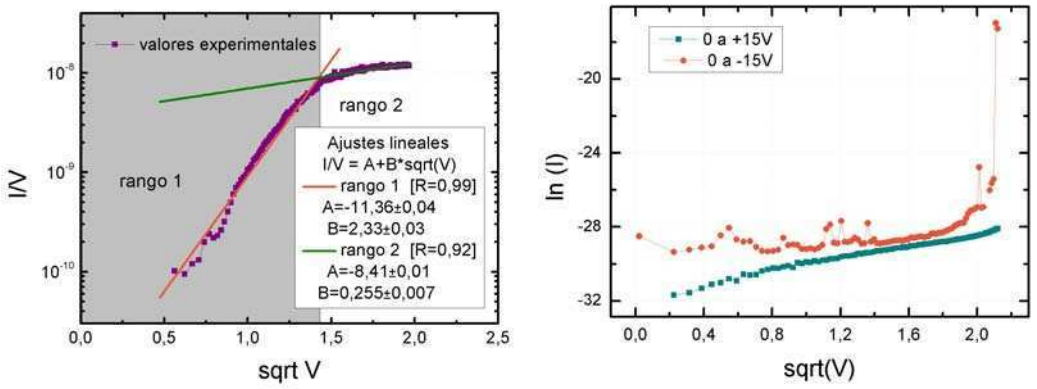
Los mecanismos de conducción brindan información acerca de los medios por los que la carga circula entre los electrodos. Pero además cada mecanismo se vincula con el material en que se

produce la conducción y brinda información inherente al mismo. Ésta usualmente puede ser contrastada con la obtenida por otros medios. Es el caso de la profundidad de las trampas en un material, que pueden ser caracterizadas a partir de la suposición de algún mecanismo y que, a su vez, pueden ser comparadas con los resultados que se obtienen por fluorescencia, por ejemplo [65].

Como se dijo en la Sección 2.1, dada la amplísima variedad de mecanismos posibles (véase 1.4), se vuelve fundamental contar con mediciones $I - V$ efectuadas a distintas temperaturas. Este requisito radica en la necesidad de distinguir entre mecanismos que, a temperatura constante, pueden presentar el mismo tipo de dependencia.

7.11.1. Conducción en los estados de alta resistencia

Los estados de alta resistencia se asocian a corrientes del orden de los pA al aplicar $V \sim +1\ V$. Sin embargo, este rango corresponde al nivel de resolución del arreglo experimental. Es por ello que es preciso ser extremadamente cuidadoso con las interpretaciones que se hagan al respecto, principalmente para pequeños valores de voltaje.



(a) (b)

Figura 7.25: Dependencias típicas para analizar la pertinencia de los mecanismos: (a) Frenkel-Poole: $\frac{I}{V}$ en función de $\sqrt{V}$ y (b) Schottky: $ln(I)$ en función de $\sqrt{V}$. Al graficar de este modo se espera una dependencia lineal entre las abscisas y las ordenadas para cada caso.

En la Fig. 7.25 se presentan los estados de alta resistencia (HRS) para las dos polaridades. La corriente fue graficada de manera que se pudieran apreciar los mecanismos posibles. Tanto el mecanismo de Frenkel-Poole como el mecanismo Schottky permiten efectuar un ajuste razonable de los datos. A su vez, la extracción de parámetros que de ellos puede hacerse, arroja valores plausibles en sendos casos. Por esta razón resulta difícil inclinarse por uno de ellos. Lo que puede destacarse es que en el caso de Fig. 7.25 (a) es preciso considerar por lo menos dos regiones, lo cual es una desventaja con respecto al mecanismo de Schottky, Fig. 7.25 (b). De todos modos,

la conclusión primordial que debe extraerse es que se trata de un mecanismo térmicamente activado.

7.11.2. Ruptura Zener - operación de escritura (*SET*)

En la Sección 7.4.1 se postuló un modelo que consistía en dos diodos conectados de manera que cada operación de SET era entendida como la condición de ruptura (controlada) de cada uno de ellos. En ese escenario, intentar dilucidar cuál es el mecanismo de ruptura asociado, puede permitir vislumbrar otros aspectos inexplorados de la estructura.

Los mecanismos de ruptura no necesariamente corresponden a sucesos extraordinarios e irreversibles. Esto significa que si la corriente es debidamente limitada, no habrá daños permanentes en la estructura y el evento podrá ser observado una y otra vez. Existen dos tipos de ruptura: Zener y avalancha. Aunque suele ser habitual encontrarlos referidos como si fueran sinónimos, se trata de dos procesos bien distintos desde el punto de vista de físico [58]. Una ruptura tipo Zener asume que las cargas deben atravesar una zona de deserción (que puede ser pensada como una barrera de potencial) por un efecto cuántico tipo túnel directo o *Fowler-Nordheim* (FN). Los requisitos entonces se vinculan con el espesor de la barrera (o el espesor efectivo en el caso de FN). La conducción por efecto túnel implica la probabilidad no nula de encontrar una carga al otro lado de la barrera, pero dicha probabilidad disminuye fuertemente con el espesor de la misma. Por otro lado, la ruptura tipo avalancha supone que las cargas deben atravesar también una zona desierta en la que colisionan con cargas atrapadas o defectos generando un proceso de avalancha, por cuanto en cada colisión pueden arrancar cargas de sus posiciones produciendo un efecto de cascada. En este caso puede notarse que la corriente será mayor mientras más camino deba recorrer por el volumen de la zona desierta. En resumen, una ruptura Zener se asocia con una barrera de espesor delgado mientras que la avalancha se vincula con una barrera mayor. La temperatura tiene una incidencia fundamental en la evolución de los dos mecanismos mencionados [58]. En el primer caso, ruptura Zener, la temperatura constituirá un factor adicional de energía que permitiría apreciar el fenómeno a un voltaje menor (pues la temperatura brinda la energía complementaria). En la ruptura de avalancha, por el contrario, la agitación térmica que se produce al aumentar la temperatura exterior se traduce en una oscilación de las cargas atrapadas en el volumen lo que incrementa la posibilidad de *scattering* y dificulta la conducción transversal. Por lo tanto, al aumentar la temperatura se espera observar el incremento abrupto en la corriente para una condición de voltaje superior (que permita compensar las cargas que no alcanzan el electrodo opuesto por el aumento del *scattering*).

En la Fig. 7.26 se observan curvas $|I|-V$ recorriendo las dos polaridades, una a continuación de la otra, registradas a distintas temperaturas. Esta figura corresponde al trabajo del Dr. Zazpe [53] aunque aquí se hace uso de ellas para discutir acerca del tipo de ruptura.

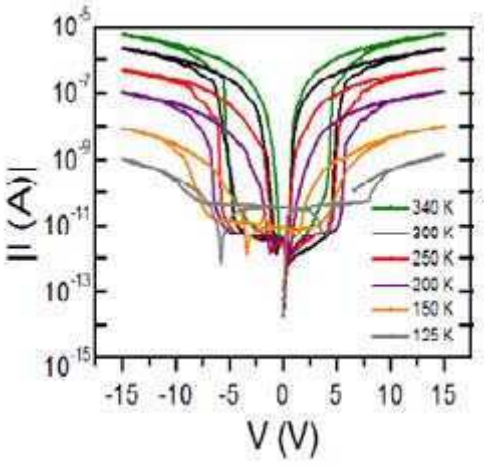


Figura 7.26: Módulo de la corriente en función del voltaje para distintas temperaturas de medición, extraído de [53].

Como se puede apreciar, al disminuir la temperatura (la condición de temperatura más alta es la ambiente) el evento de aumento de la corriente (SET) se ve dificultado. Dicho de la manera contraria, para temperaturas en aumento, el voltaje de SET disminuye. Este resultado sugiere una ruptura de tipo Zener. Más allá del resultado en sí mismo, es decir que la ruptura sea de tipo Zener, la conclusión es aún más interesante: implica que lo que se está modulando es una zona con un espesor reducido. No se trataría de cualquiera de las capas completas. Recuérdese que en la estructura sería improbable pensar que alguna de las capas se comporte como una barrera túnel, ya que los espesores de cada material son demasiado grandes para este mecanismo ($26,5\ nm$ de HfO_{2-x}, $27,8\ nm$ de TiO_x y $122,5\ nm$ de SiO_{2-x}) . Se trataría más bien de un fenómeno de interfaz, puesto que las interfaces (zonas en que no queda claro dónde comienza o termina un material) tienen espesores característicos que pueden corresponder al orden requerido para la conducción túnel. Esto reafirma, como ya se mencionaba en ocasión de la distribución de caídas de potencial (Sección 7.9), que no alcanza con una representación de bandas que sólo considere los óxidos depositados. Existen dos posibilidades: que deban incluirse los óxidos "mixtos"formados en las interfaces o bien que alguno de los óxidos en cuestión esté presentando un comportamiento semiconductor. Esta última posibilidad puede parecer algo injustificada pero también está vinculada con una observación experimental. En la Fig. 7.26 puede verse que la corriente en LRS aumenta con la temperatura. De hecho, es posible graficar la resistencia medida a $+15\ V$ en función de la temperatura y se encontrará lo que muestra la Fig. 7.27. Allí se aprecia claramente un comportamiento de tipo semiconductor.

La pregunta que cabe hacerse es qué material puede estar comportándose como un semiconductor. Todo parece indicar que la fase obtenida accidentalmente de TiO_x bien podría corresponder a la familia de las que presentan comportamiento semiconductor [64]. Claro que aún cuando esto fuera cierto, ello no invalida la posibilidad que el HfO_{2-x} o el SiO_{2-x} puedan ser responsables del carácter observado. El SiO_{2-x} no es el óxido térmico típico pues fue crecido a partir de una

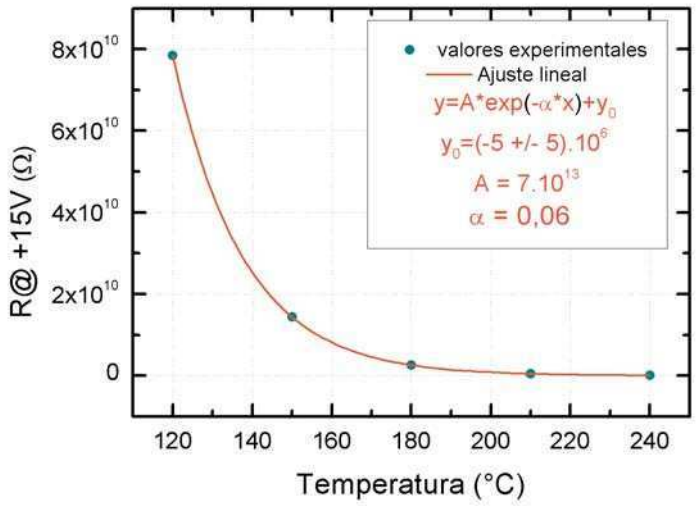


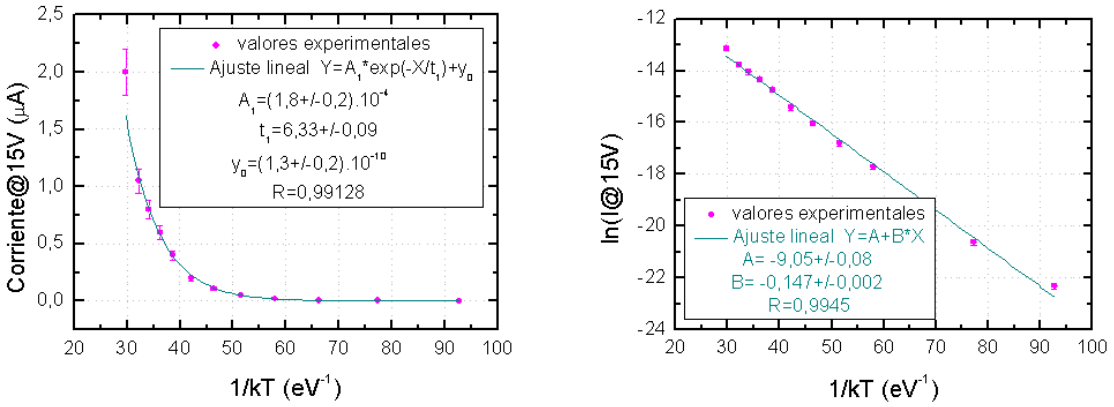
Figura 7.27: Resistencia medida a $+15V$ en función de la temperatura de medición (extraído de [53]). El ajuste satisfactorio logrado con una función exponencial sugiere un comportamiento semiconductor.

oblea altamente dopada. Por su parte el HfO_{2-x}, como ya se mencionó, puede no ser estrictamente estequiométrico debido a la reactividad de los materiales empleados como electrodos superiores. En este último caso, además, ha sido reportado que el HfO_2 puede presentar un comportamiento semiconductor [66]. Cabe aclarar que se está comparando el HfO_{2-x} de la presente estructura (más específicamente con el comportamiento de estas muestras en LRS) con reportes del mismo material en estado HRS pues se asume que, dada la disparidad de la conmutación apreciada entre un capacitor basado únicamente en HfO_2 y el presente caso, en el que el HfO_{2-x} no estaría conmutando.

Ahondando en la posibilidad que alguno de los materiales esté evidenciando comportamiento semiconductor, éste podría explicar la ruptura tipo Zener que se desprende de la tendencia del SET con la temperatura. Un material semiconductor, es factible de ser polarizado en acumulación e inversión. Estos regímenes dependerán de la polaridad que se aplique y el signo de los portadores mayoritarios en su interior. Pero lo relevante es que la zona de deserción podría corresponder a los espesores de barrera posibles en los que se aprecia la conducción por efecto túnel. Y la presencia de dos junturas se justificaría por el hecho que las dos interfaces, del material que posee carácter semiconductor (sea éste el TiO_x, el HfO_2 o el SiO_2), se encuentran entre los electrodos contactados externamente, dando origen a dos junturas acopladas.

7.11.3. Conducción en el estado de baja resistencia - *hopping*

Más allá de la observación efectuada acerca en la condición $V = +15V$ resulta de vital importancia comprender el mecanismo de conducción que gobierna el estado de baja resistencia.



(a) (b)

Figura 7.28: (a) Corriente en función de la inversa de la temperatura. El ajuste exponencial demuestra un buen acuerdo con los datos experimentales. (b) Logaritmo de la corriente en función de la inversa de la temperatura (a la manera de un gráfico de Arrhenius). El ajuste lineal, equivalente al ajuste exponencial en (a), demuestra la correlación entre el parámetro $I@+15\ V$ con respecto a T.

Un gráfico de Arrhenius presenta una variable, denominada cinética, en escala logarítmica en función de la inversa de la temperatura y permite analizar el efecto de la energía térmica. La representación radica en la suposición que la variable cinética refleja las reacciones químicas que puedan tener lugar. En la Fig. 7.28 la variable elegida es la corriente leída para una condición en el LRS ($I@+15V$). El acuerdo entre los valores experimentales y el ajuste correspondiente (exponencial en (a) y lineal en (b)) indica la activación térmica del mecanismo de conducción en ese estado. Por su parte, las diferencias entre el ajuste y los datos en los extremos del rango explorado indican la necesidad de considerar otros mecanismos o al menos la competencia con fenómenos de otra índole (dominados por el campo en vez de por la agitación térmica, por ejemplo).

7.12. Descripción general

A continuación se presenta una descripción general que contempla los indicios obtenidos por medio de los distintos abordajes propuestos.

De las mediciones $I-V$ se desprende que no se trata de una conmutación habitual de HfO_2 [54, 55, 56, 57], tanto por el orden de magnitud de la corriente inicial, como por la ausencia de una conducción óhmica en el LRS. Esto último sumado a la ausencia de electroformado descartan la consideración de un mecanismo filamentario metálico en el estado de menor resistencia. La dependencia del voltaje de SET con el material del electrodo superior indica que no se produce

la ruptura catastrófica de ninguna de las capas dieléctricas y que las caídas de tensión se distribuyen de alguna manera que no corresponde simplemente a la distribución determinada por las constantes dieléctricas de los materiales.

Del comportamiento *non crossing* resulta la modelización mediante dos elementos acoplados que conmutan alternadamente. De la repetición de una excursión en voltaje queda claro que el comportamiento *non crossing* no se debe a la ocurrencia de un proceso de $RESET$ alrededor de los $0V$ sino más bien a la presencia de dos elementos bipolares que no logran resolverse separadamente, o al menos no, en una conexión eléctrica a dos terminales[17].

De las mediciones en conexión serie y las efectuadas a distintas temperaturas, se desprende que alguno de los materiales se está comportando como un semiconductor. En ese caso la presencia de una zona de deserción que pueda estar alternativamente en cada una de las interfaces del dieléctrico justifica la modelización con dos diodos conectados en antiserie. La presencia de este tipo de junturas permite explicar la distribución de caídas de potencial en un modo distinto del que se presentó en el Capítulo 4 (Estudio de estructuras MIS basadas en Al_2O_3, HfO_2 y nanolaminado de ambos, por daño eléctrico).

La Fig. 7.29 representa un intento por atribuir el carácter de juntura a zonas limitadas del apilamiento. Si bien las energías de ionización y de banda prohibida empleadas corresponden a los valores estequiométricos se los emplea para determinar un escenario disparador.

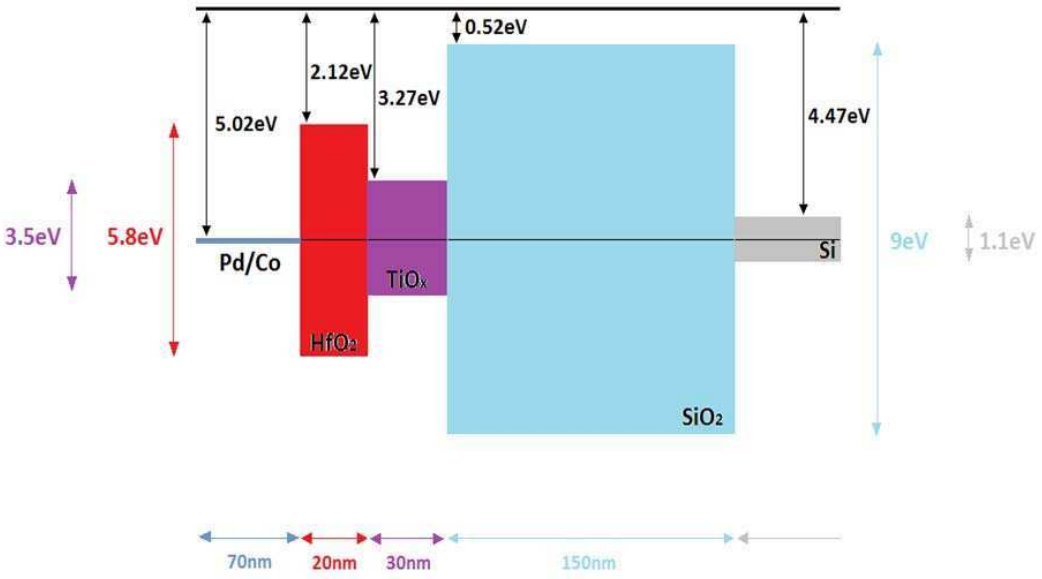


Figura 7.29: Diagrama de bandas para el dieléctrico laminado con que se cuenta (véase la Fig. 7.19). Las energías de ionización y de banda prohibida corresponden a los materiales estequiométricos, se usan aquí como valores de referencia.

[17] No se ha intentado una conexión a tres o cuatro terminales debido a que justamente se ignora la ubicación específica de las dos junturas referidas.

La conmutación que se está produciendo sería electrónica en el sentido que depende del atrapamiento de carga. La medición $\frac{G}{\omega} - f$ (Fig. 7.24) demuestra que existe al menos un mecanismo de atrapamiento en el HfO_2. Una explicación que permite contemplar todos los indicios reunidos presupone que el TiO_x es el material que se comporta como semiconductor (basado en [64]). Mientras tanto el HfO_{2-x} y el SiO_{2-x} serían óxidos defectuosos que pueden atrapar carga (basado en las observaciones efectuadas en las Secciones 7.10.2 y 7.9). La interfaz del TiO_x con el SiO_{2-x} estaría en inversión para polaridades positivas. Esto se basa en la evidencia experimental que los cambios en el TE redundan en modificaciones de la polaridad negativa, aplicando la señal en el TE. De otra manera sería preciso conocer el tipo de dopaje a que corresponde el carácter semiconductor del TiO_x. A medida que el voltaje comience a aumentar, sin llegar al valor de SET se atraparía carga en el SiO_{2-x}. Una vez alcanzada la condición de ruptura, las cargas tienen una probabilidad de traspasar la barrera (representada por la zona de deserción) y, mediante *hopping* en HfO_{2-x}, alcanzar el electrodo opuesto. La situación se ejemplifica en el esquema de la Fig. 7.30.

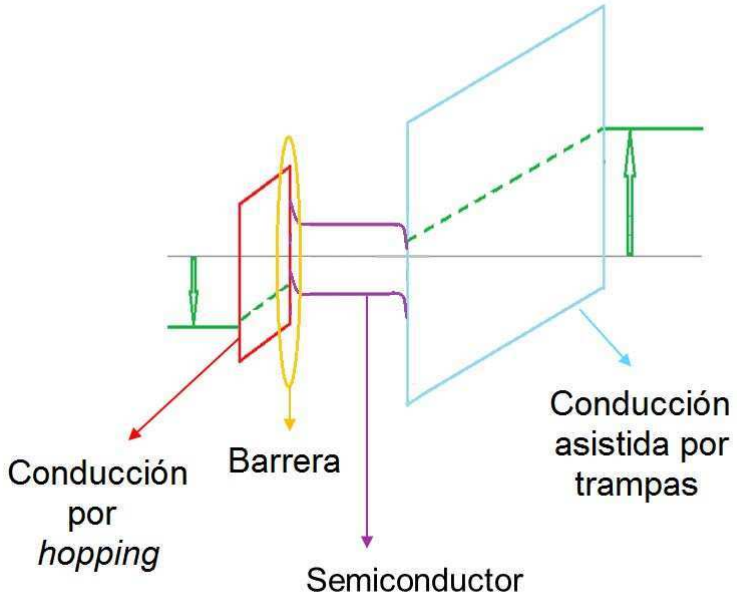


Figura 7.30: Diagrama de bandas atribuido al apilamiento bajo una condición de polarización negativa aplicada en el TE antes de producirse el evento de SET. Las líneas punteadas reflejarían el nivel habilitado, dentro de cada barrera representada por los óxidos SiO_{2-x} y HfO_{2-x}, por la presencia de impurezas en las respectivas capas.

Una vez establecida la conducción, al reducir el voltaje, la condición del nivel de Fermi se ve modificada debido al campo eléctrico originado por las cargas atrapadas. Esto puede provocar un aumento del nivel de Fermi que podría ser suficiente para que, aún cuando el voltaje caiga por debajo del valor de SET, la conducción se mantenga. Al invertir la polaridad, la zona de deserción estaría en la interfaz complementaria, sin importar qué sucede con la carga atrapada en el SiO_{2-x}. De la misma manera que antes, mientras no se alcance la condición de ruptura

en esta juntura, se irá atrapando carga pero esta vez en el volumen de HfO_{2-x}. Mientras sucede este proceso, las cargas atrapadas en el SiO_{2-x} son liberadas. Una vez alcanzada la condición de ruptura, las cargas logran atravesar la barrera y mediante *hopping* alcanzan el electrodo opuesto. El voltaje necesario para observar la ruptura es prácticamente simétrico ya que se trata de alcanzar el campo necesario para sobrepasar una barrera que viene determinada únicamente por las características del semiconductor. Pero como éste es el mismo para las dos junturas, básicamente resulta independiente del dieléctrico con el que se produzca la interfaz. El reemplazo del electrodo superior por otro no sería comparable ya que se estaría cambiando la cantidad de defectos presentes en el HfO_2.

La interpretación en términos de las interfaces que el TiO_x forma con los óxidos entre los que se encuentra, remite nuevamente a la equivalencia eléctrica que se había planteado al discutir la presencia de dos diodos. De hecho la vinculación entre una representación eléctrica basada en diodos conectados en antiserie y un apilamiento del tipo metal/semiconductor/metal ya fue señalada en [67][18].

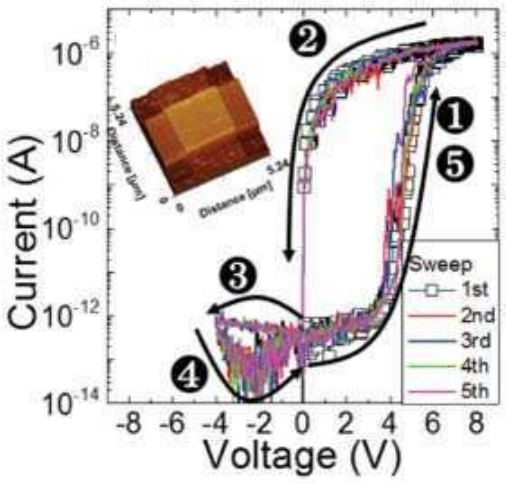


Figura 7.31: Antecedente de conmutación bipolar con características eléctricas similares a las de la Fig. 7.2 extraído de [68]. La coincidencia con la estructura del trabajo referido radicaría en la presencia de una interfaz entre HfO_{2-x} y Ti presumiblemente oxidado a causa del proceso ALD posterior.

El único antecedente que se encontró durante una intensa búsqueda bibliográfica se presenta en la Fig. 7.31. Ésta corresponde a un trabajo de Yoon y col. [68] en donde se observa un comportamiento similar al de las muestras fabricadas por Zazpe pero sólo para polaridad positiva. El apilamiento con que se obtuvo dicha dependencia corresponde a Pt como TE, Ta_2O_5/HfO_{2-x} como dieléctrico y Ti como BE. El HfO_{2-x} fue depositado por ALD y el carácter subestequiométrico es informado por los propios autores. Sorprendentemente se aprecia un comportamiento similar al informado en el presente capítulo en una estructura que, en

[18] De hecho esta es la situación que ya el nombre del presente Capítulo señalaba: Conmutación resistiva en estructuras *MISIM* basadas en HfO_2.

particular, cuenta con una interfaz de HfO_{2-x} y muy probablemente TiO_x (en la publicación los autores reconocen la presencia de dicho óxido resultante). Además, el mecanismo de conducción que proponen para el estado de baja resistencia también es térmicamente activado. La diferencia radica en el mecanismo propuesto para la conmutación, en donde involucran a la capa de Ta_2O_5. A los efectos de esta Tesis indica también que el volumen de SiO_{2-x}, ausente en el apilamiento referido en [68], sólo cumpliría un rol por medio de la interfaz que forma con el TiO_x.

La compleja justificación microscópica expuesta se puso a prueba a partir de la fabricación de una serie de muestras alternativas. La nueva serie fue específicamente planificada y efectuada a la luz de la discusión anteriormente presentada[19].

7.13. Propuesta de fabricación de muestras alternativas

La intención es sumamente simple: intentar dilucidar los roles de los distintos componentes en el apilamiento complejo. Sin embargo, ya se dijo que la formación del TiO_x había sido accidental por lo que constituye un desafío desde el punto de vista del proceso de fabricación.

En primer lugar se quiere replicar la muestra presentada en 7.19. Para ello, es preciso repetir los pasos informados en [53]. En segundo lugar, se proponen otras muestras con variaciones a la estructura: distintos espesores de HfO_2, de SiO_2 y de Ti y depósito de las capas de HfO_2 y SiO_2 sin capa de Ti entre ellas. Se espera que la fase de TiO_x se forme como consecuencia de los pasos sucesivos, de lo contrario no sería posible determinar las condiciones de crecimiento estrictamente necesarias para obtener la fase específica que se espera.

Entre las muestras fabricadas se destacan las esquematizadas en la Fig. 7.32.

La muestra denominada **FZJ 10A** intenta ser la reproducción de la muestra prototípica presentada en la Fig. 7.19[20]. Cada una de las que se presentan en la Fig. 7.32 apunta a clarificar un aspecto particular y en torno a él se desarrolla la siguiente caracterización.

7.13.1. Caracterización estructural y eléctrica de las muestras alternativas

En la Tabla 7.3 se detallan las características sobresalientes de las diversas muestras fabricadas. De ella se desprende que cada muestra modifica ligeramente algún parámetro respecto de la muestra patrón (**FZJ 10A**). En un caso se modifica el espesor de HfO_2 (**FZJ 7A**) y en otro

[19] Aclárese que este nuevo *batch* fue fabricado en facilidades distintas de aquellas en las que habían sido depositadas las muestras de Zazpe [53].

[20] La sigla **FZJ** designará las muestras que fueron depositadas durante la estancia en el *Forschungszentrum Jülich*.

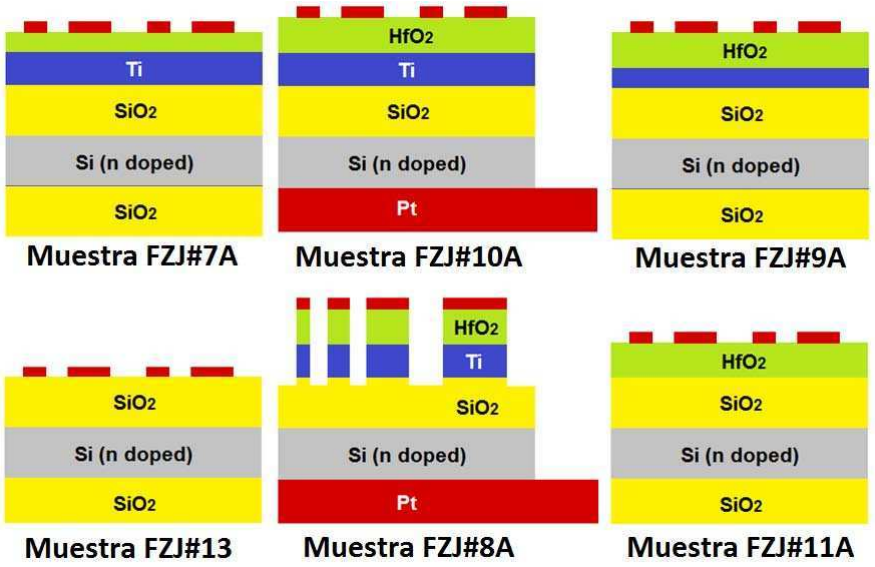


Figura 7.32: Resumen gráfico de las características que distinguen a las muestras complementarias **FZJ**.

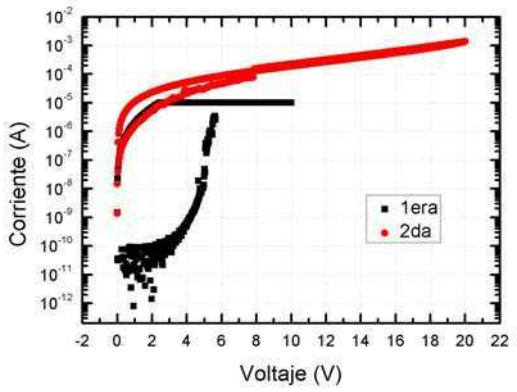
el espesor de Ti (**FZJ 9A**) manteniendo el resto de los parámetros constantes. Las muestras **FZJ 11A** y **13** apuntan a objetivos específicos: analizar el comportamiento de un apilamiento sin capa de Ti y establecer la constante dieléctrica del SiO_2, respectivamente. La motivación para la fabricación de la muestra **FZJ 8A** se hará evidente más adelante.

Muestra Nro	Espesor SiO_2	Espesor Ti	Espesor HfO_2	Contacto con BE
10A	120 nm	20 nm	20 nm	remoción SiO_2 en cara posterior
7A	120 nm	20 nm	10 nm	*scratch*
9A	120 nm	10 nm	20 nm	*scratch*
13	120 nm	-	-	*scratch*
11A	120 nm	-	20 nm	*scratch*
8A	120 nm	20 nm	20 nm	remoción SiO_2 en cara posterior

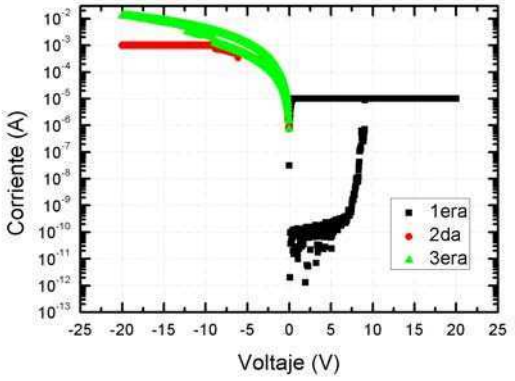
Tabla 7.3: Detalle de las muestras diseñadas y fabricadas en el *Forschungszentrum Jülich* con la intención de complementar la información disponible en la serie de muestras anteriores.

En todo este nuevo *batch* se efectuaron también mediciones XRR que permitieron determinar los espesores de los distintos materiales. Pero debe recordarse que esta técnica, debido a la similitud de las densidades de TiO_2 y Ti, no permite distinguirlos. No obstante, la caracterización eléctrica resultó elocuente. En primer lugar se procedió a medir la corriente en función del voltaje.

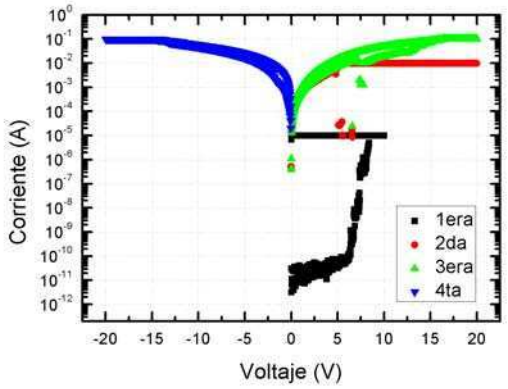
La Fig. 7.33 exhibe un comportamiento incialmente comparable con el de la muestra prototípica de Zazpe: una corriente del orden de la fuga con un incremento de varios órdenes en la corriente alrededor de $+5/7\ V$. Sin embargo el estado alcanzado inmediatamente después viene limitado externamente por la *compliance* del equipo. En ninguna de las muestras presentadas en dicha



(a)



(b)



(c)

Figura 7.33: $|I| - V$ de las muestras (a) **FZJ 7A**, (b) **FZJ 9A** y (c) **FZJ 10A**, todas ellas contactando el BE mediante un *scratch*.

figura (**FZJ 7A**, **FZJ 9A** y **FZJ 10A**) logra apreciarse la autolimitación de corriente mencionada en las muestras originales. A su vez, una vez recorrida la primera excursión, las curvas sucesivas para la misma polaridad e incluso para la opuesta mantienen el estado de baja resistencia alcanzado. De hecho, estrictamente hablando, debe decirse que no fue posible observar una operación que revirtiera el estado de baja resistencia para recuperar el estado de alta, con lo cual debería referirse más bien a la ruptura del dieléctrico antes que a la conmutación del mismo.

A continuación se cuantificó la capacidad de las distintas estructuras contactando el electrodo inferior del modo indicado en la Tabla 7.3.

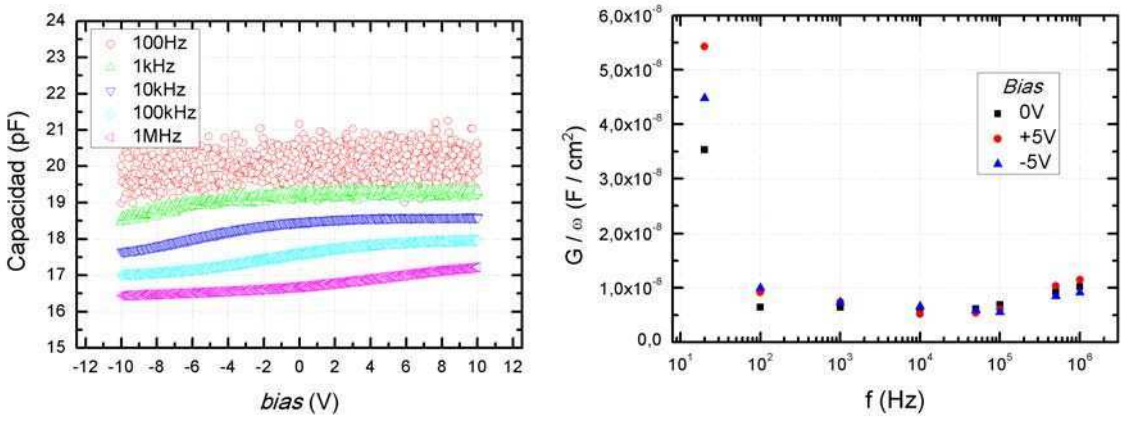
Los valores de capacidad medidos se presentan en la Tabla 7.4. Recuérdese que los valores de capacidad en las muestras de Zazpe eran del orden de decenas de pF (véase la Tabla 7.2) mientras que en este caso es un orden de magnitud superior. La discrepancia puede interpretarse mediante una reducción del espesor del dieléctrico implicado. El orden de magnitud parece apuntalar la hipótesis planteada respecto del proceso de fabricación: el efectuado por Zazpe [53] incluye

Muestra Nro	Área grande	Área chica
10A	$479,7\ pF$	$189,1\ pF$
7A	$666,8\ pF$	$248,5\ pF$
9A	$469,7\ pF$	$158,7\ pF$
11A	$16,70\ pF$	$6,5\ pF$

Tabla 7.4: Capacidad medida en las distintas muestras complementarias fabricadas (cuyos detalles se presentan en la Tabla 7.3). Los electrodos superiores tienen forma circular con $\phi = 250\mu m$ y $\phi = 150\mu m$, que corresponden a áreas de $5 \cdot 10^{-8} m^2$ y $1,8 \cdot 10^{-8} cm^2$.

ozono (O_3) como gas presente en la cámara durante la deposición ALD. El O_3 es altamente reactivo y, dentro de los posibles factores que pudieron producir la oxidación del Ti, éste parece ser el principal responsable. Por el contrario, el proceso llevado a cabo para la fabricación de este *batch* complementario no contó con dicho gas como precursor. Por este motivo, los valores de capacidad medidos corresponden a un capacitor que consiste sencillamente en un electrodo superior de Pt, un electrodo inferior de Ti (metálico) y un dieléctrico que, eventualmente, podría estar compuesto por una bicapa de HfO_2 y TiO_x[21].

De los valores de capacidad obtenidos es posible identificar aquellos apilamientos en los que el SiO_2 debe ser tenido en consideración y en cuáles no. De hecho, el único en el que el SiO_2 forma parte del dieléctrico es aquel en el cual no se depositó capa de Ti metálico.



(a) (b)

Figura 7.34: (a) Capacidad en función del voltaje de polarización (*bias*) medida a distintas frecuencias en la muestra **FZJ 13A** en un dispositivo de $5 \cdot 10^{-8} m^2$ de área. (b) $\frac{G}{\omega}$ en función del logaritmo de la frecuencia. La ausencia de un pico en dicha representación descarta la predominancia de un tiempo característico de atrapamiento de carga.

Por su parte, en la Fig. 7.34 (a), se presentan las curvas de capacidad en función del voltaje de polarización (*bias*) para la muestra **FZJ 13A**. Lo que se obtuvo fue una capacidad que se mantuvo en torno a los $(18 \pm 2)pF$ aunque con una ligera diferencia entre acumulación e

[21] De hecho se demostró que la capacidad depende del espesor de la capa de Ti/TiO_x.

inversión, justificada en que el semiconductor es *tipo n*. Al aplicar la ec. 7.1 con el espesor actual del dieléctrico (ec. 7.5) se puede estimar $\epsilon_r = 4,8 \pm 0,5$, en donde la incerteza proviene de la consideración de los casos extremos. Nótese que este valor coincide con el calculado a partir de 7.4 ($\epsilon_{tot} = 5{,}18$) sugiriendo que en el apilamiento prototípico fabricado por Zazpe dominaba el SiO_{2-x} y que su constante dieléctrica sería similar a la obtenida para el SiO_{2-x} de las nuevas muestras fabricadas.

$$C = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times \frac{area}{t} = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m} \times \epsilon_r \times \frac{5 \cdot 10^{-8} m^2}{116,6nm} \sim 18pF \tag{7.5}$$

La ec. 7.5 demuestra que la constante dieléctrica del SiO_{2-x} dista de la tabulada para un SiO_2 crecido a partir de un sustrato sin dopar. Por otro lado, la pequeña variación de la capacidad a lo largo de un rango de *bias* tan extenso permite interpretar que el sustrato mantiene su carácter cuasi-metálico luego de la oxidación térmica que diera origen al SiO_{2-x} referido.

La Fig. 7.34 (b) complementa la información mediante un análisis que permite identificar tiempos característicos. En caso de dominar el movimiento de una especie dentro del material, el cociente entre la conductancia y la frecuencia graficado en escala semilogarítmica en función de la frecuencia presentaría un máximo para la frecuencia correspondiente al tiempo característico de la especie en cuestión (como se vio en la Fig. 7.24). En el presente caso no logra observarse un comportamiento tal por lo que se deduce que más que uno dominante existe una distribución de tiempos de atrapamiento de carga. Esto está de acuerdo con lo que se obtenía para las muestras de Zazpe en ocasión de las mediciones de impedancia: el término CPE encerraba una distribución de tiempos característicos. La coincidencia de los valores obtenidos para los casos: $0\ V$, $+5\ V$ y $-5\ V$ no permite distinguirlos en cuanto al mecanismo de atrapamiento actuante bajo cada condición, lo cual nuevamente coincide con la apreciación efectuada en la Sección 7.5.1 ya que el término CPE se mantenía independientemente de la ocurrencia de la conmutación.

La caracterización individualizada del SiO_{2-x} que permite la estructura **FZJ 13A** señala que, aún en la muestra **FZJ 10A** (en que se forzó la conexión a través del Si), la capacidad que domina es la del dieléctrico de alta constante. En un arreglo serie de capacitores domina el de menor capacidad ($\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$ si $C_1 < C_2$ entonces $\frac{1}{C_{tot}} \sim \frac{1}{C_1}$ con lo cual $C_{tot} \sim C_1$) y aunque el SiO_2 es el dieléctrico de menor constante, el área del capacitor inferior (determinada por el área completa de la capa metálica depositada) compensa las diferencias y vuelve menor la capacidad asociada al HfO_2, véase la Fig. 7.35. Esto pone de relieve la necesidad de diseñar una muestra cuyo apilamiento determinara unívocamente el área de los capacitores en cuestión (muestra **FZJ 8A**). Aquí se habla de capacitores (en plural) pues resulta que dada la persistencia de una capa de Ti metálico, ésta desacopla las capacidades asociadas al HfO_2 y al SiO_2. La Fig. 7.35 resume las diferencias.

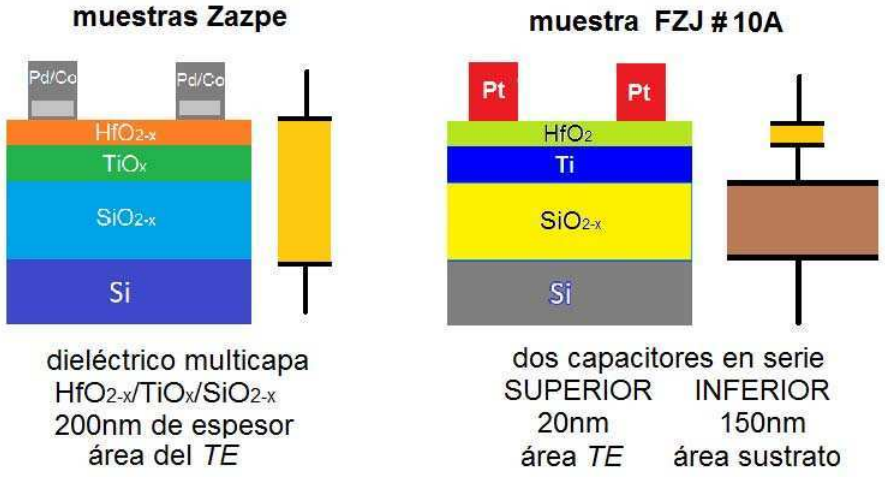


Figura 7.35: Infografía de las muestras de Zazpe (estructura atribuida post caracterización estructural) y las fabricadas en el *Forschungszentrum Jülich*.

La caracterización eléctrica de las distintas muestras de este nuevo *batch* sugiere que en aquellas muestras en que el electrodo inferior era contactado por medio de un *scratch*, la curva $I-V$ demuestra un comportamiento comparable al que evidencian las estructuras basadas en HfO_2 [54, 55, 56, 57]. Esto quiere decir que se requiere un proceso de electroformado, después del cual la conmutación podría eventualmente ocurrir entre estados de alta corriente ($\sim 10mA$). En el presente caso no se exploró la combinación de valores (de voltaje y/o *compliance*), que permitiera la observación de dichas conmutaciones, por no ser el objetivo de este apartado.

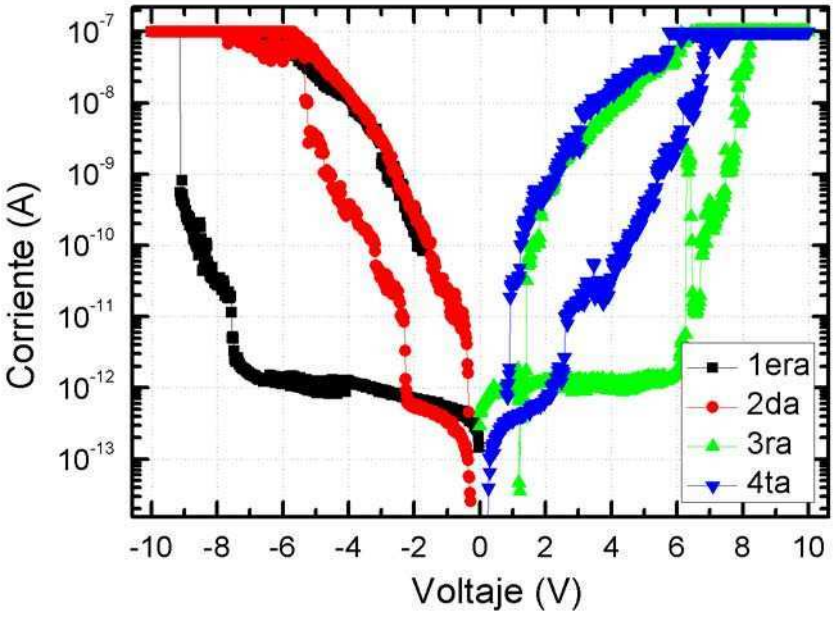


Figura 7.36: Módulo de la corriente en función del voltaje medido en un dispositivo de la muestra **FZJ 10A**.

El caso de la muestra **FZJ 10A** debe ser discutido aparte. Lo que parece observarse es el mismo comportamiento que en las muestras que no contemplaban al SiO_2 dentro del apilamiento laminado. El motivo por el cual, a pesar de contactarse el Si como electrodo inferior, el SiO_2 parece no tener actuación radicaría en la probabilidad de ruptura más probable por el hecho de contar con un capacitor cuya área es milimétrica[22].

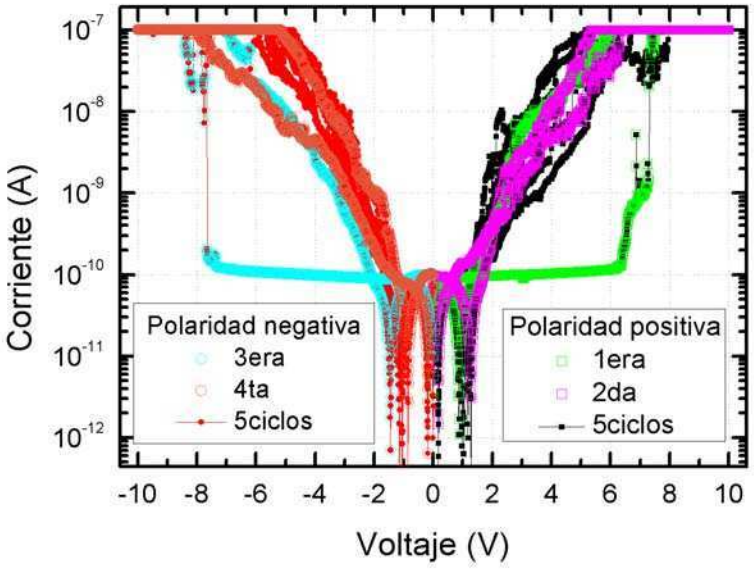


Figura 7.37: Módulo de la corriente en función del voltaje. Las excursiones sucesivas para cada polaridad demuestran la persistencia de los estados $PLRS$ y $NLRS$.

Una vez más esto apuntala la necesidad de fabricar una muestra como la **FZJ 8A** que contemple capacitores en serie ($Pt/HfO_2/Ti$ y $Ti/SiO_2/Si$) de iguales áreas; la propuesta se resume gráficamente en la Fig. 7.38.

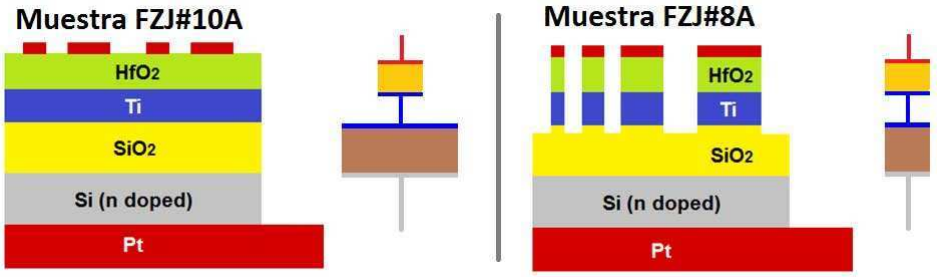


Figura 7.38: La comparación entre los capacitores determinados por el proceso de fabricación de la estructura manifiesta la necesidad de efectuar el *patterning* hasta aislar los dispositivos mutuamente. De otro modo, la persistencia de la capa de Ti metálica hubiera impedido el estudio de los cambios en la capa de HfO_2.

Sin embargo, la corriente medida en este apilamiento resultó independiente del voltaje. La señal corresponde sencillamente al nivel de ruido del arreglo experimental y la explicación es

[22] Recuérdese que el área viene determinada por la superficie total de la capa de Ti metálico.

muy simple: dado que se redujo el área del capacitor basado en SiO_2, la preponderancia del dieléctrico de menor constante implica que la impedancia dominante es la de la estructura $Ti/SiO_2/Si$. Pero puesto que se redujo considerablemente el área (y con ella la probabilidad de ruptura), el voltaje aplicado no es suficiente para lograr la ruptura o conmutación de una capa de 120 nm de espesor. Por este motivo, una excursión entre $+/-20\ V$ no produce efecto alguno.

En resumen, con esta estrategia se confirmó que para lograr una capacidad del orden de los 10 pF es preciso considerar los $\sim$ 120 nm de SiO_{2-x}[23] como parte dieléctrico y que el TiO_x formado accidentalmente en la estructura de Zazpe juega un rol crucial en la conmutación. Puede verse que la dependencia $I-V$ más parecida que se logró de entre todas las muestras exploradas (Fig. 7.36) logra captar algunos de los aspectos destacados como deseables en las estructuras originales (Fig. 7.19).

A modo de cierre de esta Sección debe decirse que no logró obtenerse la fase de TiO_x con la que se cree contar en las muestras prototípicas de Zazpe, y que por ello se vuelve menester realizar un análisis exhaustivo de la incidencia de los parámetros del proceso ALD en la composición de las capas previamente depositadas. A partir del diseño de estructuras específicas se validaron las hipótesis de tener en consideración al SiO_{2-x} como material constitutivo del dieléctrico y de la diferenciación de un óxido crecido térmicamente a partir de un sustrato altamente dopado a partir de la extracción de su constante dieléctrica asociada. La Fig. 7.36 logra reproducir ciertos aspectos de la curva prototípica (incrementos abruptos en la corriente para las dos polaridades y rectificación) mas no la autolimitación destacada como deseable por sus consecuencias en el consumo de potencia. La Fig. 7.37, por su parte, indica refleja alta reproducibilidad y persistencia del estado de baja resistencia (a partir de sucesivas excursiones sin alternar la polaridad). Las mediciones de capacidad complementaron la información disponible que indicaba la oxidación completa de la capa de Ti en las muestras originales, indicando la necesidad de contar con un apilamiento cuyas capas dieléctricas contasen todas con la misma superficie. Si en aquellas muestras prototípicas hubiese habido alguna capa remanente de Ti metálico hubiera actuado como electrodo determinando un capacitor de SiO_{2-x} de mayor área y, por lo tanto, una pronunciada probabilidad de ruptura (lo cual contradice la tolerancia registrada a la aplicación prolongada de un estímulo eléctrico).

En definitiva, si bien no logró reproducirse de manera acabada el comportamiento eléctrico de las muestras fabricadas por Zazpe los experimentos complementarios validaron las hipótesis efectuadas reconociendo la plausibilidad de la interpretación efectuada a la luz de los indicios reunidos.

[23] En lugar de los 150 nm nominales con que se creía contar puesto que la tasa de crecimiento se ve afectada por la densidad de impurezas del sustrato del que se parte.

7.14. Conclusiones

En este capítulo se abordó el estudio de un apilamiento con propiedades eléctricas destacables (autolimitación de corriente, rectificación, dos conmutaciones bipolares acopladas pero independientes, resistencia al estrés eléctrico y la incidencia de partículas pesadas). A partir de una serie de estrategias pudo conocerse la naturaleza de la estructura con mayor detalle y justificarse algunos de los aspectos característicos.

La caracterización eléctrica (mediante mediciones de corriente y capacidad en función del voltaje, el tiempo y la frecuencia) permitió vislumbrar la presencia de un dieléctrico distinto que el que nominalmente se creyó haber depositado. A partir de las curvas $I-V$ en conexión **transversal** y **serie** se propuso un modelo eléctrico equivalente que explicó satisfactoriamente la observación de dos conmutaciones resistivas acopladas. Las mediciones de capacidad y de impedancia compleja pusieron a prueba dicho modelo, aportando información sobre las componentes imaginarias que en las mediciones precedentes no se manifestaban.

Los indicios reunidos y la estabilidad del comportamiento eléctrico volvieron necesario ahondar en la composición del apilamiento y en la comprensión de los mecanismos físicos subyacentes. El análisis estructural sirvió como fundamento para confirmar la hipótesis indicada por los indicios precedentes: el dieléctrico era más complejo de lo que se creía originalmente. Los estudios complementarios (efectuados tanto en más muestras provistas por el Dr. Zazpe e incluso en aquellas diseñadas a propósito de este trabajo) clarificaron la asignación que debía hacerse entre el modelo eléctrico y los materiales presentes.

El nuevo escenario obligó a revisitar todas las mediciones efectuadas con anterioridad y a reinterpretar los resultados obtenidos. Al hacerlo quedó de manifiesto que era posible caracterizar los materiales empleando mediciones macroscópicas. De los valores obtenidos y de la comprensión de los alcances que el propio proceso de fabricación había tenido en la composición final del dispositivo, pudo elaborarse una explicación acerca del mecanismo que permite la conmutación resistiva. Queda pendiente, no obstante, un estudio exhaustivo de la incidencia del precursor empleado durante el proceso ALD en la composición química de los materiales depositados con anterioridad.

El diseño y fabricación de nuevas muestras contribuyeron a la comprensión de ciertos aspectos específicos.

Finalmente, los indicios reunidos por las diversas estrategias de medición y fabricación permitieron esbozar un mecanismo basado en el atrapamiento electrónico y la modulación de junturas metal/semiconductor que permite explicar los distintos aspectos explorados.

Los resultados expuestos en el presente capítulo fueron publicados en el siguiente trabajo Quinteros y col., Journal of Applied Physics, 115, 024501 (2014) y una copia del mismo se encuentra en el Apéndice E.

Capítulo 8

Conclusiones generales

En la presente Tesis se han abordado distintas temáticas vinculadas con la degradación y la ruptura de películas dieléctricas, fundamentalmente de alta permitividad. La exploración efectuada tuvo por objetivo general comprender los mecanismos físicos que dan lugar a la degradación de películas sometidas a distintos estímulos. Para concretarlo se abordaron básicamente dos vertientes: el estudio de estructuras MIS y MIM (metal/aislante/semiconductor y metal/aislante/metal, respectivamente) en tanto apilamientos capacitivos y el análisis de los mecanismos de memoria de dispositivos $NROM$ y $ReRAM$ (*Nitride Read-Only Memories* y *Resistive Random Access Memory*, respectivamente). La vinculación entre los abordajes proviene de las técnicas experimentales empleadas (mediciones de corriente y capacidad en función del voltaje, del tiempo y la temperatura, robustez frente a la radiación de distintas fuentes) y las estrategias implementadas (desarrollo de modelos físicos, extrapolación de datos y contrastación con los resultados). Se analizó la incidencia de contar con dieléctricos laminados en la tolerancia a la radiación y en la extrapolación de perspectivas de ruptura a partir de la aplicación de voltajes sostenidos en el tiempo. También se desarrollaron modelos físicos para describir el mecanismo de conmutación en memorias resistivas que a su vez fueron puestos a prueba mediante el planteo de alternativas de medición y fabricación. En este sentido, si bien dichas memorias se estudian desde hace años, no es evidente el comportamiento microscópico subyacente. Mientras que, por otro lado, su eventual aplicación en ambientes hostiles indica la necesidad de estudiar concretamente su comportamiento bajo radiación.

Se comenzó analizando los efectos producidos por diversas fuentes de radiación: protones, iones de oxígeno y rayos γ (provenientes de una fuente de Co^{60}) en estructuras basadas en óxidos de alta constante dieléctrica. Que éstos estuvieran inmersos en un apilamiento metal/ dieléctrico/ semiconductor (en particular Al/HfO_2 o Al_2O_3 o NL/Si) permitió hacer un seguimiento del atrapamiento de carga producido por los sucesivos pasos de irradiación, con cada una de las distintas especies. En el caso de los iones de oxígeno, la incidencia de partículas pesadas provocó

el cambio de la capacidad en el régimen de acumulación. Éste fue explicado en términos de la aparición de una resistencia serie (debida a la implantación de partículas en el volumen del semiconductor). Además a medida que aumentaba la dosis entregada, se alcanzaba la condición de ruptura catastrófica entendida como resultado de los defectos acumulados en el dieléctrico. Por su parte, los protones demostraron un efecto de producción de defectos en las interfaces. La degradación de la película dieléctrica en sí misma fue atribuida, en los dos casos, a la interacción del material con la nube electrónica de las partículas incidentes. Dicho escenario justifica la comparación con el efecto producido por fotones γ (cuyo mecanismo de interacción con la materia es de tipo ionizante). Finalmente, en lo que refiere a la tolerancia a la radiación (sin hacer distinciones con respecto a la fuente empleada), se mostró que los MIS basados en dieléctricos NL presentan una degradación menos progresiva: presentan variaciones asimilables al atrapamiento de carga en las interfaces con ausencia de ruptura progresiva hasta los $100Gy$ (pues la conducción eléctrica se mantiene con el aumento de la dosis) para luego evidenciar un evento catastrófico irreversible.

Complementariamente se abordó la degradación de las mismas estructuras (MIS basados HfO_2 o Al_2O_3 o NL) debida a la operación eléctrica. El tratamiento estadístico del evento de ruptura demostró una dependencia particular de ruptura con el voltaje externo aplicado. Esta conclusión tiene incidencia en el aspecto tecnológico; ya que al momento de generar una predicción sobre la durabilidad de los dispositivos suele hacerse uso de las llamadas condiciones aceleradas de degradación. Sin embargo cuando se trata de un dispositivo laminado[1] debe cuidarse la condición de estrés para evitar que alguna de las caídas de potencial se encuentre por encima de la condición de ruptura, subestimando innecesariamente el rendimiento del apilamiento debido a una mala condición de prueba.

A continuación otro apilamiento laminado fue estudiado: las memorias $NROM$ (un tipo particular de memoria $FLASH$). En este caso también se analizó el efecto que la radiación genera en la estructura, aunque la fuente (rayos X) difirió de las anteriores. En particular, habiendo entendido el mecanismo por medio del cual se efectúa la programación, lectura y borrado de un dato, fue preciso estudiar el modo en que la radiación podía incidir en el correcto funcionamiento del mecanismo de memoria. Ya había sido demostrado que los rayos X provocaban la pérdida de la información almacenada. Sin embargo, no quedaba claro si ello se producía: porque los fotones, al interactuar con los electrones almacenados en el nitruro (el material que actúa como pozo de potencial en el laminado), entregaban la energía necesaria para que éstos superasen la barrera volviendo al canal o porque la radiación producía carga positiva (huecos) que al ser atrapados en la banda de valencia del nitruro compensaban el efecto de los electrones almacenados. Dicha inquietud fue despejada a partir de la medición de dispositivos sin programar durante la incidencia de la radiación. Las mediciones efectuadas demostraron que la producción de carga positiva es independiente de la carga negativa que pudiera estar atrapada en el nitruro

[1] De hecho todos los dispositivos son estrictamente laminados aunque posean dieléctricos simples.

de silicio (de haberse efectuado la programación del dato con anterioridad). Además, a partir del seguimiento simultáneo de 5 dispositivos durante los eventos de irradiación (efectuados incluso con rayos X de distintas energías), se concluyó que no hay una probabilidad condicionada de descarga múltiple.

La conmutación resistiva surge como un concepto renovador en cuanto que se demuestra en estructuras de sencilla fabricación (e integración con las tecnologías $CMOS$) y que, por basarse en películas delgadas, se perfilan más resistentes a la radiación que las $FLASH$. Por ello se abordó el estudio de dos tipos de estructuras: $Pt/MgO/Pt$ y $Co/HfO_{2-x}/TiO_x/SiO_{2-x}/Si$. En sendos sistemas se emplearon estímulos eléctricos para demostrar si las conmutaciones eran repetibles, de manera de identificar los mecanismos subyacentes.

En el primer caso ($Pt/MgO/Pt$), la baja reproducibilidad lograda para cada estado de resistencia (en particular expresada como un aumento en la corriente en cada uno de ellos) sugiere la acumulación de daño irreversible que desencadena la ruptura definitiva del dieléctrico. Lo cual se sustenta en la degradación progresiva demostrada por películas delgadas del mismo material. Dicha degradación se atribuyó a las propiedades químicas del óxido, cuya técnica de crecimiento MBE implica una atmósfera con presiones extremadamente bajas (alto vacío). Específicamente la conclusión parece correlacionar las propiedades de la conmutación con las características de deposición del óxido. Si bien la hipótesis se sustenta en trabajos recientemente publicados, sería necesario un análisis químico de la estructura comparando el MgO crecido por MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) con el mismo material crecido por otro método para confirmarla. La obtención de una conmutación inestable de la estructura $Pt/MgO/Pt$ impulsó la búsqueda de alternativas de medición y de fabricación. En particular la implementación de un dieléctrico bicapa (MgO/Al_2O_3) evidenció una mejora de las cualidades eléctricas[2]. Ello se atribuyó a la observación de una conmutación de menor orden ($\frac{R@HRS}{R@LRS}(bicapa) < \frac{R@HRS}{R@LRS}(MgO)$) que implica un evento de SET menos drástico. La presencia de un dieléctrico laminado (en el que se observa la conmutación selectiva de uno de los materiales mientras que el otro mantiene sus características) permite justificar una conmutación de menor orden.

El sistema $Co/HfO_{2-x}/TiO_x/SiO_{2-x}/Si$ se analizó exhaustivamente. La particularidad de su comportamiento eléctrico condujo las diversas alternativas exploradas: mediciones de corriente y capacidad en función del voltaje y del tiempo, modelización equivalente, espectroscopía de impedancias, incidencia de la radiación, comparación entre resultados de distintas conexiones posibles (**transversal** y **serie**), estudio de la composición química y alternativas de fabricación. Se trabajó principalmente con un tipo de muestra que luego del análisis químico reveló la complejidad del apilamiento y forzó la reinterpretación de los resultados. A partir de la descripción estructural y en base a la medición de muestras complementarias se propuso un modelo físico

[2]No obstante la complejidad que implica el agregado de interfaces en el volumen del dieléctrico (Caps. 3 y 4).

que justificaba las observaciones efectuadas mediante las distintas técnicas. El modelo fue puesto a prueba mediante el diseño y fabricación de una nueva serie de muestras que permitieron identificar los roles de cada material, comprender la incidencia de la composición material en las características eléctricas y reproducir de manera parcial sus aspectos más destacados.

De las conclusiones parciales de cada capítulo y de su análisis en contexto se desprenden algunas apreciaciones generales. Los fenómenos de ruptura catastrófica observados se vincularon con la acumulación de daño en las películas dieléctricas. En el Capítulo 3 se demostró que, aunque los dieléctricos sean delgados para considerar que las partículas se frenan (provocando daño por implantación), no debe despreciarse el daño ionizante que la nube electrónica deja a su paso. No obstante, las caracterizaciones eléctricas sucesivas (por ejemplo para registrar la degradación debida a la radiación) tampoco deben despreciarse como fuente de degradación en sí misma. El Capítulo 4 demuestra los alcances de aquel tipo de estímulo y asocia la producción de defectos con la aplicación de un cierto voltaje. En particular, en el caso de los nanolaminados ($Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$), se demuestra que la elección de valores con que estimular condiciona la tasa de degradación evidenciada por el apilamiento. Este concepto resultó especialmente útil cuando se analizó en detalle la estructura $Co/HfO_{2-x}/TiO_x/SiO_{2-x}/Si$. El hecho de estar estimulando una estructura que estrictamente es un MIS pero que se comporta como un MIM reforzó la necesidad de caracterizar las estructuras por medio de mediciones de capacidad (que, como se había dicho con anterioridad, disipaba algunas dudas cuando se trataba de identificar defectos en las interfaces y movimiento de cargas). En lo que refiere a la comparación de las memorias comerciales (las $NROM$ estudiadas en el Cap. 5) y las $ReRAM$ (analizadas en los Caps. 6 y 7) queda claro que las $NROM$ son extremadamente inadecuadas para su utilización en ambientes hostiles mientras que la tolerancia evidenciada por las estructuras $ReRAM$ es mucho mayor. Por otro lado, si bien es cierto que la fabricación de las $ReRAM$ es (en términos de cantidad de procesos de sala limpia) más sencilla que la de las $NROM$, éstas han sido tan ampliamente estudiadas que parámetros tales como los voltajes requeridos para la programación o el borrado se encuentran al día de hoy mejor determinados (producto de las sucesivas optimizaciones de que fueron objeto). Esto no hace más que indicar que no se ha encontrado aún el sistema $ReRAM$ que logre la reproducibilidad esperada. Por este motivo es fundamental tener en mente los aspectos que desean mejorarse y proponer alternativas de fabricación y estímulo que apunten a finalidades específicas. Por otra parte, los estados alcanzados, HRS y LRS, se muestran estables en extensos rangos de voltaje (y también de temperatura en ciertos casos); lo cual las postula como candidatas a reemplazar memorias que requieran robustez frente a este tipo de cambios abruptos. Las estructuras $Co/HfO_{2-x}/TiO_x/SiO_{2-x}/Si$, en particular, se distinguen entre toda la variedad de memorias $ReRAM$ por su estabilidad (en el tiempo, en voltaje, en temperatura, bajo la incidencia de partículas pesadas), su reproducibilidad (en mediciones sucesivas de un mismo dispositivo y entre dispositivos), la ausencia de electroformado y la característica de rectificación. Las estructuras $Pt/MgO/Pt$ si bien presentan una

tasa de conmutación colosal (entre 7 y 8 órdenes de magnitud entre las corrientes del LRS y del HRS) demuestran baja reproducibilidad. Esto por un lado las señala inapropiadas como memorias de acceso aleatorio pero eventualmente útiles como fusibles. La limitada cantidad de reproducciones logradas, junto con la marcada distinción entre estados, sugirió que la limitada cantidad de defectos presentes en el dieléctrico juega un rol fundamental en la obtención de una conmutación estable y sostenible en el tiempo.

En líneas generales la Tesis destacó el rol fundamental que juegan los defectos en las películas dieléctricas y las cargas atrapadas en las interfaces en todos los aspectos explorados. La presencia de dieléctricos laminados resultó más compleja de abordar y más sensible a la incidencia de la radiación que las películas monocapa. No obstante queda demostrado que, para optimizar distintos aspectos particulares, es preciso combinar diferentes materiales. Puesto que la obtención de las propiedades que la industria pretende, como requisito para la incorporación al mercado de las nuevas estructuras, provendrá de la combinación de funcionalidades.

Apéndice A

Técnicas de deposición y crecimiento de películas

Si bien la microfabricación de dispositivos no fue uno de los objetivos de la Tesis, se efectuaron incursiones en algunos procesos puntuales, tanto para llevarlos a cabo de manera independiente o para ser capaz de analizar la calidad de los materiales en función de los sucesivos pasos.

A continuación se describirán sucintamente los procesos relacionados con las muestras descriptas en los Capítulos anteriores. La inclusión del presente apartado se justifica por las implicancias que cada proceso puede tener en el comportamiento eléctrico posterior.

Las técnicas de crecimiento y deposición dependen del material que se quiera obtener. En primer lugar porque la deposición de metales no reviste el mismo grado de dificultad que un dieléctrico multicapa, por mencionar un ejemplo. Pero también porque las características del material resultante se vincularán íntimamente no sólo con la técnica empleada sino también con la sucesión de pasos por medio de los que se obtiene la estructura final.

Los crecimientos de los distintos dieléctricos presentados fueron realizados mediante los siguientes métodos: oxidación térmica, deposición de capas atómicas o *Atomic Layer Deposition* (de donde proviene la sigla *ALD*) y crecimiento epitaxial mediante haz molecular o *MBE* (que abrevia la designación en inglés *Molecular Beam Epitaxy*). Los metales, por su parte, fueron depositados por *sputtering*, *MBE* y evaporación térmica.

Además de las técnicas empleadas para la sucesiva deposición de materiales es preciso delimitar las áreas correspondientes a dispositivos individuales. Para ello existen dos metodologías marcadamente distintas: fotolitografía y *patterning* post- deposición. Aunque en todas las muestras estudiadas se empleó la primera, se harán algunas menciones acerca de las bondades de la segunda.

A.1. Fotolitografía

La litografía óptica consiste en la transferencia de un patrón, presente en una máscara, a una muestra. Para que la exposición a la fuente lumínica produzca algún efecto es preciso que la superficie expuesta esté cubierta por un depósito de resina. Esta última posee una composición orgánica fotosensible, es decir que la interacción con la luz altera sus propiedades. De modo que, al exponer la resina a través de una máscara, las zonas iluminadas habrán modificado sus propiedades respecto de las zonas que no lo fueron. Mediante la remoción selectiva del material (de alguna de las dos zonas en cuestión) se logra determinar el patrón sobre la superficie.

Los pasos a seguir en una fotolitografía consisten en: la deposición de la resina, la exposición a la fuente lumínica (máscara mediante) y el revelado. La elección de la resina depende de parámetros tales como el espesor que se quiera lograr, que a su vez depende de la viscosidad y del modo en que ésta se vierte sobre la superficie. Apenas se vuelca el fluido sobre la superficie, ésta es sometida a un movimiento centrífugo (denominado *spinner*) cuyas revoluciones permiten un depósito uniforme y determinan el espesor final. La Fig. A.1 ilustra esquemáticamente el proceso de exposición. Finalmente el revelado permite la remoción de una parte de la resina (la parte expuesta, en el caso de la resina positiva y la cubierta, en el caso de la llamada resina negativa [5]).

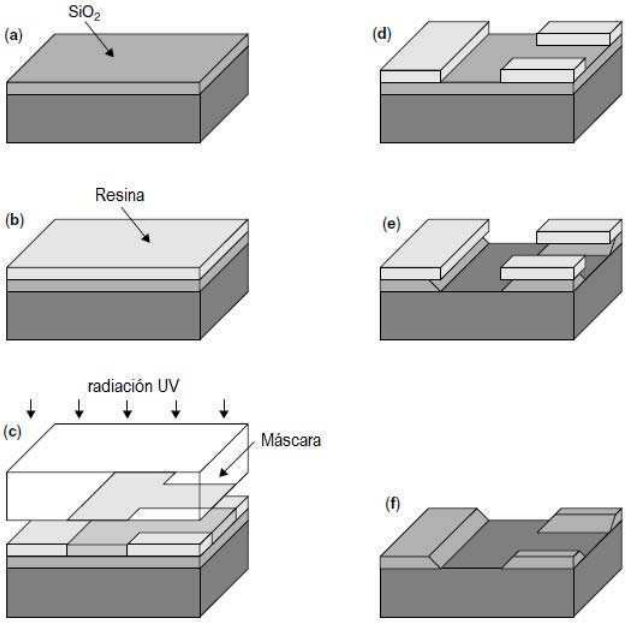


Figura A.1: Esquema de la exposición de una superficie a una fuente de luz mediante el empleo de una máscara (extraído de [5]).

La resolución de la fotolitografía viene determinada por la máscara empleada, y si ésta es lo suficientemente precisa dependerá de la longitud de onda de la fuente utilizada[1]. En todos los procesos vinculados con esta Tesis, la resolución ha sido del orden del μm. Sin embargo ello no reviste la mayor limitación del método. La principal desventaja, respecto del *patterning* post deposición, consiste en la contaminación de las superficies. Los distintos pasos en una fotolitografía corresponden a procesos húmedos efectuados dentro de una sala limpia pero en condiciones atmosféricas. Esto constituye una desventaja por cuanto en dichas condiciones se favorece el crecimiento de óxidos nativos tanto como la contaminación de la superficie; que, más allá de la presencia de materiales espurios, empeoran la adherencia de las sucesivas capas.

A.1.1. Diseño de máscaras

El diseño de la máscara no supone dificultades más allá de la decisión del área y forma de los electrodos. Es preciso que esté diseñada en función del tipo de proceso que se llevará adelante (relativo a cuestiones como si la resina que se empleará es positiva o negativa) y que posea marcas de alineación que permitan identificar la orientación del diseño de manera unívoca en las sucesivas alineaciones. La Fig. A.2, por ejemplo, es el diseño elegido para las muestras complementarias presentadas en la Sección 7.10. En ella se buscó maximizar la cantidad de áreas distintas (desde $(50\mu m)^2$ hasta $(600\mu m)^2$) pero asegurando un mínimo de 10 dispositivos con

[1] Específicamente dependerá de la difracción de la luz en los bordes del diseño y también de la separación entre la máscara y la resina al momento de la exposición.

las mismas características para compararlos entre sí. Además se propuso la existencia de electrodos de igual área pero distinto perímetro para descartar fallas debidas al contorno. También, motivado por el estudio efectuado mediante la **conexión serie** de dispositivos, se observan dispositivos de igual área con separaciones variables e incluso equiespaciados pero de superficies distintas. Dado que la única intervención efectuada en este caso fue la deposición de los electrodos superiores, sólo era necesario diseñar una máscara que determinaría la forma y área de los mismos.

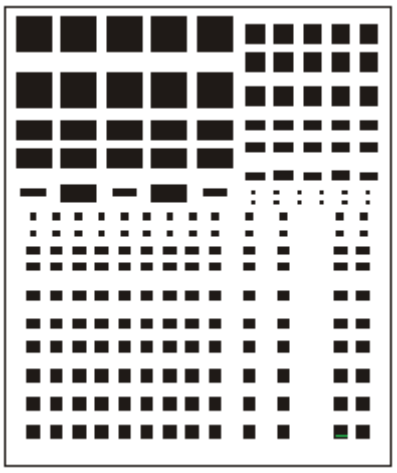


Figura A.2: Máscara diseñada para la deposición de electrodos superiores de las muestras basadas en HfO_2 descriptas en la Sección 7.10.

En el caso de las muestras basadas en MgO (Capítulo 6) se participó en los distintos pasos de deposición lo cual implica distintas máscaras [2]. La Fig. A.3 esquematiza los pasos por medio de los que se determinan las zonas ocupadas por los electrodos inferiores, por el dieléctrico y por los electrodos superiores. Cada uno de ellos implica una fotolitografía y, por ende, un diseño específico. Las marcas de alineación cobran sentido en estos casos ya que son las que permiten asegurar que los depósitos se efectúen de la manera adecuada. Es importante destacar que entre cada uno de los pasos de litografía se efectúa el depósito correspondiente (deposición de metal por *sputtering*, deposición del óxido por ALD y *sputtering* nuevamente, por ejemplo).

Se diseñaron máscaras y se efectuaron procesos de fotolitografía en ocasión de dos tipos de muestra descriptos durante la Tesis: los electrodos superiores de algunos apilamientos basados en HfO_2 y los de algunas estructuras basadas en MgO. No obstante, en ocasión de una estadía en el *Iberian Nanotechnology Laboratory*, también se participó de un proceso de fabricación con definición de estructuras post-deposición. La diferencia entre éste y los anteriores radica en que los materiales se depositan uno a continuación de otro uniformemente en toda la superficie sin mediar fotolitografías. Esto implica que una vez completo el depósito, es preciso emplear técnicas de comido reactivo (*Reactive Ion Etching* o RIE) o físico (*Ion Milling*) e idear estrategias para que los ataques permitan conservar o remover alternativamente los materiales. Sin

[2] Esto se debe a que no se implementaron procesos de remoción física o química post deposición.

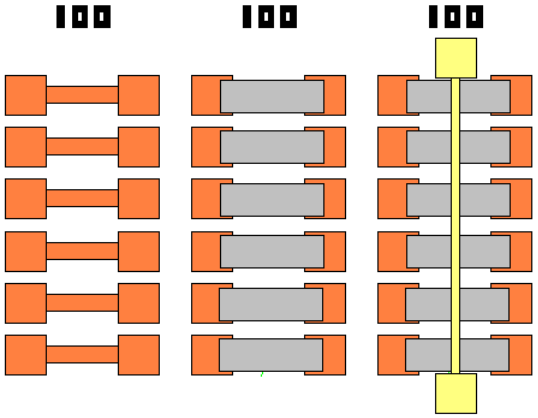


Figura A.3: Esquema de la superficies luego de las sucesivas fotolitografías. En el primer paso se determinan los electrodos inferiores. A continuación se delimita el área en que se deposita el dieléctrico y finalmente se definen los electrodos superiores.

embargo, la concreción implica un equipamiento distinto, la necesidad de depositar materiales complementarios y una cuidadosa planificación. Dispositivos tan delicados como las junturas túnel se fabrican por medio de esta técnica [69].

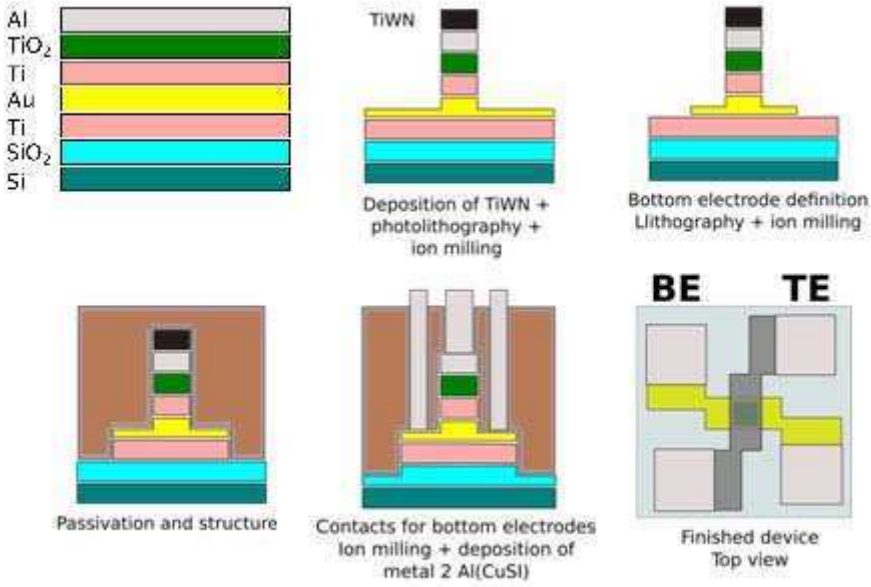


Figura A.4: Pasos sucesivos para la determinación de electrodos post-deposición de las capas de los distintos materiales (gentileza de Mariano Barella).

A.2. Deposición de electrodos

A.2.1. *Sputtering*

La presente técnica consiste en el desprendimiento de material del *blanco* y la deposición del mismo en un sustrato cuya temperatura puede ser controlada. El material del *blanco* es desprendido mediante la aplicación de campos (típicamente los *blancos* se ubican sobre los denominados magnetrones) y la formación de un plasma en la dirección del sustrato asiste la deposición del material. Se trata de una técnica que no implica alto nivel de vacío (la presión se encuentra alrededor de $10^{-3} mbar$). Los electrodos de las muestras del Capítulo 7 fueron depositados de este modo, previa fotolitografía con la máscara mostrada en la Fig. A.2. Con ligeras variaciones la técnica es también empleada para la limpieza de superficies.

A.3. Crecimiento de óxidos

A.3.1. *Atomic Layer Deposition*

Los dieléctricos en estructura *MIS* analizados en los Capítulos 3 y 4 así como el HfO_2 de los apilamientos tratados en el Cap. 7 fueron crecidos por medio de esta técnica. Consiste en un método químico por medio del cual se activa una superficie de manera que al depositarse una capa atómica completa el proceso de autolimita naturalmente. Éste se desarrolla dentro de una cámara que requiere presiones alrededor del $mbar$. Específicamente este proceso se empleó en el crecimiento de los dieléctricos en estructuras MIS que se analizaron en los Capítulos 3 y 4. El mismo fue llevado a cabo por el grupo de la Dra. Campabadal en la Universidad Autónoma de Barcelona [14].

A.3.1.1. Crecimiento de estructuras *MIS high-k*

Las películas fueron crecidas mediante un sistema *Cambridge NanoTech Savannah* 200, empleando Trimethylaluminium (TMA), Tetrakis(Dimethylamido)-Hafnium (TDMAH) y H_2O como precursores y N_2 como gas de transporte y de purga. En el caso del Al_2O_3, el proceso ALD fue efectuado a $200^0 C$ con 95 ciclos. Denominando çiclo.[a] la siguiente secuencia: un pulso de 15 ms de H_2O, una purga con N_2 durante 5 s, seguida de un pulso de TMA por 50 ms y nuevamente una purga con N_2 de 5 s de duración. En el caso del HfO_2, la deposición se efectuó a $225^0 C$ con un total de 100 ciclos siendo cada uno de ellos: un pulso de H_2O de $30ms$ de duración, una purga con N_2 de 6 s, un pulso de TDMAH de 150 ms y 5 s más de purga. En el caso del NL, un apilamiento de 5 capas ($Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$) fue crecido a $225^0 C$, empleando 20 ciclos para cada capa.

A.3.2. *Molecular Beam Epitaxy*

Se trata de la única técnica, entre las mencionadas en ocasión de las muestras empleadas en este trabajo, que requiere condiciones de ultra alto vacío. Resulta evidente que la condición de vacío se vincula con la cantidad de defectos que puede llegar a contener el material crecido. De modo que los materiales depositados por medio de esta técnica son, comparativamente, los que menor cantidad de impurezas poseen. Es un arreglo costoso y complejo no por ello más versátil. La baja contaminación requerida para bajar la presión lo suficiente implica un estricto cuidado de los materiales que pueden depositarse en una misma cámara. La intención de disminuir los posibles contaminantes involucra incluso a los propios materiales empleados como *blancos*. Es decir que una misma cámara habitualmente no se crecen más de 3 o 4 materiales. Además del requisito de alto vacío, la calidad de los depósitos se vincula con la lentitud con que se lleva a cabo el proceso. Esto asegura que los iones que alcanzan la superficie del sustrato tengan el tiempo necesario para alcanzar la posición energéticamente más conveniente.

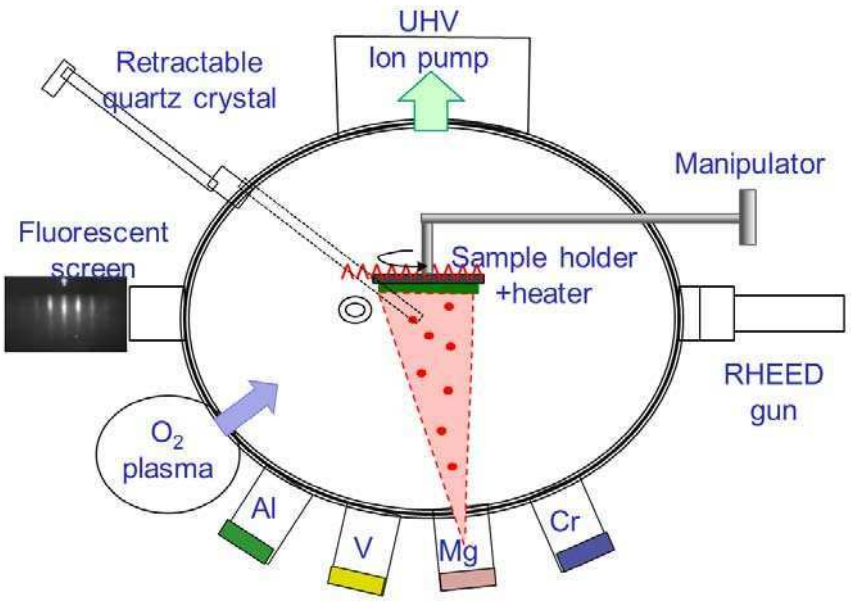


Figura A.5: Cámara de deposición por *Molecular Beam Epitaxy*. En el esquema se incluye el sistema de control de calidad de películas (*RHEED*). Gentileza de Mariela Menghini.

En la Fig. A.5 queda claro que la diferencia entre las técnicas no radica tanto en la cámara en sí misma como en los sistemas de control de flujo, temperatura y seguimiento de la calidad de las películas.

A.3.3. Oxidación térmica

Se trata de la modalidad más simple de obtener un óxido a partir de la colocación de un sustrato en un horno con una atmósfera propicia. Aunque el óxido resultante puede ser altamente defectuoso. Por estos motivos es la técnica más difundida para el crecimiento de grandes volúmenes de material (ya que el proceso además de sencillo es rápido) en los que no sea requisito contar con una baja cantidad de impurezas; éste es el caso de los óxidos de campo, que se emplean para aislar las capas de materiales activos del sustrato. De esa manera, si los electrodos se definen de manera individual, los dispositivos finales resultan estar aislados unos de otros.

Típicamente, para la fabricación de estructuras como las mencionadas en la Tesis, se requieren obleas semiconductoras cubiertas por un óxido térmico que se comercializan directamente en ese formato o bien se procuran adquiriendo los sustratos semiconductores y creciendo el óxido mediante una oxidación como la descripta. Las propiedades del óxido crecido dependerán fuertemente de la presión y el flujo de oxígeno dentro del horno, de la temperatura alcanzada y de las características del sustrato.

Gracias a las habilidades desarrolladas en el proceso de aprendizaje de las técnicas de sala limpia expuestas en este apéndice, se tomó parte en la fabricación de una serie de muestras con una manganita como dieléctrico que dieron lugar al siguiente trabajo: Rubí y col., Thin Solid Films 583 (2015).

Apéndice B

Sobre los procesos de irradiación

El estudio de estructuras con posibles aplicaciones tecnológicas recurre a menudo al empleo de fuentes de radiación tanto para dilucidar aspectos intrincados de la interacción con la materia (por técnicas que permiten acceder a capas profundas, por ejemplo) como para conocer la resistencia de aquellas a los ambientes hostiles.

A lo largo de la Tesis se ha hecho uso de diversas fuentes de irradiación. En primer lugar, se ha irradiado con iones pesados en las facilidades del Tandar (TANDEM argentino cito en el CAC de la CNEA). La conveniencia de contar con una herramienta tan importante en el propio lugar de trabajo determinó que fuera sencillo acceder al uso de la misma. Fue empleada en diversas ocasiones para la mayor parte de las estructuras analizadas (aunque aquí no se hayan reportado todos los resultados obtenidos). Resultó posible emplear distintos iones con diversas energías, controlando las fluencias y los flujos. De hecho, en este Apéndice se describe la modalidad que se ideó para enfocar el haz en un área concentrada y permitir entregar altas dosis (de calificación) en un lapso de tiempo reducido.

Complementariamente, algunas estructuras fueron sometidas a radiación γ en las facilidades de la CNEA pero en la sede CAE. Y también, durante la estadía de trabajo en Italia, fue posible interiorizarse en las consideraciones que deben hacerse para irradiar con rayos X. Sin embargo respecto de estas irradiaciones no se hará ningún comentario (más allá de lo que se dijo en los Capítulos respectivos 3 y 5) puesto que las facilidades fueron operadas por los profesionales a cargo sin que se introdujeran modificaciones a propósito de esta Tesis.

B.1. Irradiación de dispositivos *ReRAM* con altas dosis de O^{16}

B.1.1. Planificación y búsqueda bibliográfica

Esta Sección describe lo que se hizo en ocasión de una irradiación con protones íntegramente planificada para las muestras del proyecto MeMOSat (véase Apéndice D). Se destacan algunas investigaciones reportadas recientemente al mismo tiempo que se plantean alternativas futuras que han sido fruto de algunas simulaciones efectuadas con el $SRIM$ y de discusiones tenidas con el Dr. M. Alurralde. Asimismo se analizan las posibilidades que ofrece la línea EDRA [1] y los motivos por los que es interesante emplear esta facilidad.

Se solicitó un haz de protones de 10 MeV. Típicamente se realiza esta elección pues en ciertas órbitas la cantidad de protones en función de la energía tiene un pico cercano a esa energía. Las normas más conocidas no hablan de este tipo de radiación sino de fuentes γ o rayos X. Sin embargo, existe una equivalencia que propone que el daño que producen electrones de 2 MeV equivale al que producen protones de 10 MeV. Es preciso tener especial cuidado con esta suposición pues se refiere a la equivalencia entre los daños que ambos tipos de radiación producen en celdas solares, no es una afirmación general.

Los valores de corriente típicos en la cámara de la línea EDRA están entre $8-20\ nA$. Sin embargo es posible trabajar con una corriente mayor solicitando que no se expanda el haz. Esto significa trabajar directamente con el *spot* tal y como viene de la columna aceleradora. Habitualmente se lo expande para que el área del haz sea mayor. Esto se realiza por varios motivos. En principio para lograr un área de irradiación mayor. En segundo lugar para que parte del haz no se vea completamente interrumpido por la muestra y llegue a ser caracterizado (mediante las copas de Faraday). Y, en tercer lugar, para asegurar la uniformidad del haz en la región de la muestra. Sin embargo, en pos de lograr una mayor dosis, y aprovechando el hecho de que las muestras son relativamente pequeñas, es posible trabajar con el haz sin expandir. Con esta alternativa puede contarse con una corriente de unos 80 nA. De ese modo sería plausible alcanzar dosis del orden de los $10^{15}\,\frac{ion}{cm^2}$. La experiencia reportada consiste justamente en la incidencia de una alta dosis de radiación.

En los últimos años, en lo referente a radiación de dispositivos electrónicos, hay interés en algunas áreas que se detallarán a continuación. En primer lugar es interesante irradiar un dispositivo para calificarlo como *RadHard* o en alguna de las categorías intermedias tal como lo indica la norma. Destáquese que no es novedoso el que las películas delgadas sean resistentes a la radiación energética de iones pesados. Es decir, es sabido que cuanto mayor sea la energía, menor será la probabilidad de interacción con la materia y si se cuenta con películas de unos

[1] Línea de Estudio de Daño por Radiación y Ambiente del acelerador Tandar del Centro Atómico Constituyentes.

pocos *nm* de espesor, la probabilidad se ve condicionada por el recorrido que los iones realizan a través del mismo. Pero esto no significa que no puedan verse efectos en las memorias con las que trabajamos, ya que se trata de apilamientos complejos en donde otros materiales (como los electrodos o el propio sustrato) podrían verse afectados. De hecho, una línea en la que empezó a trabajarse hace algunos años es la de irradiar no sólo el apilamiento que constituye la memoria en sí misma sino también parte de la electrónica a la que estará vinculado cuando se la incorpora a una plaqueta. Con todo esto se enmarca el estudio en una perspectiva más general del tema.

De considerarse que el daño puede deberse al régimen elástico de las partículas incidentes, hay que tener en cuenta que la caracterización se efectúa post radiación. Lo cual corresponde a la fase de enfriamiento, en la que los pares de vacancias e intersticiales que se hayan formado ya se han producido y aglomerado, ya han termalizado y probablemente hayan desaparecido en su mayoría. De todos modos hay que tratar de buscar vestigios de toda esa producción de daño en nuestra estructura. Dicho daño, de apreciarse, depende entre otras cosas de la estructura (en el sentido geométrico) del material. Por ejemplo, no es el mismo daño el que se produce en igualdad de condiciones en una estructura BCC que en una FCC. Sin embargo, lo que no se está diciendo, es que el daño electrónico sí puede producirse, generando cambios que afecten justamente la condición aislante de los dieléctricos involucrados.

Hay algunos trabajos recientes incluso en estructuras que muestran conmutación resistiva que están abocados a los efectos producidos por radiación de otras fuentes (rayos γ o rayos X) e incluso de iones pesados pero con energías más bajas. En este último caso aumenta la probabilidad de interacción con el material e incluso se puede llegar al extremo de la implantación.

Por último, una línea que está cada vez más de moda es la de los llamados SEU, *single-event-upset*. En la línea EDRA se está trabajando en la incorporación de esta técnica aunque por el momento sólo puede accederse a valores de LET (*linear energy transfer*) algo bajos, comparativamente.

Sin embargo el requisito fundamental para poder emplear la técnica es efectuar el monitoreo *in situ* de los dispositivos. Ya que para detectar estos eventos es preciso efectuar la medición no sólo dentro de la cámara sino durante el tiro en sí mismo. En este caso habría que tomar los recaudos para asegurarse que todas las conexiones funcionen adecuadamente (incluso de manera remota) y puedan adquirirse todas las señales necesarias de manera sincronizada. En esta dirección hay que prestar especial atención al diseño de las estructuras pues está reportado que los $SEUs$ pueden producir particular daño en aquellas estructuras en las que la carga sea compartida por más de un dispositivo.

Resumiendo, en esta ocasión la intención ha sido darle la dosis más alta posible a las memorias de tal manera de lograr: a) "calificarlas", si no llegan a verse cambios considerables; b) comprender de qué manera la incidencia de esta fuente de radiación afecta el comportamiento resistivo, si

Figura B.1: Fotografía del portamuestras. A la izquierda se aprecian los 4 círculos determinados con fósforo (se pone de manifiesto que fueron delimitados pintando el exterior de los mismos). A continuación se ubican las muestras, una por pliegue del anillo. En el tercer lugar lo que se aprecia es la pequeña pieza de aluminio que soporta la muestra de $GaAs$ que fue irradiada lateralmente. En el panel derecho (último pliegue del anillo) se ubicaron las muestras testigo que sufrieron el mismo estrés mecánico que las que fueron sometidas a la radiación. Como se desprende de la observación cuidadosa del entorno de las muestras, los alrededores de cada posición fueron pintados con fósforo también para apreciar posibles derivas o deformaciones del haz durante el propio proceso de radiación.

es que se aprecian cambios. Se irradiaron 6 muestras: dos de TiO_2 (de una de ellas se tiene una testigo para introducir en la cámara mientras que de la otra se cuenta con una muestra melliza muy bien caracterizada), una de $LCMO$ y tres de HfO_2.

B.1.2. Aspectos experimentales

Las muestras fueron montadas en un soporte único con forma de semicírculo de modo que no fuera necesario romper vacío para cambiar de una a otra. Dado que trabajaremos con el haz concentrado y no tendremos manera de visualizarlo, decidimos pintar con fósforo los alrededores de las muestras. De este modo al menos podremos detectar si el haz presenta alguna ligera deflexión durante la irradiación. Además, hemos ideado una manera de estimar el área que tendrá, pues dicho parámetro es de vital importancia para el cálculo de la dosis.

El portamuestras se puede observar en la Fig. B.1. De izquierda a derecha lo primero que se observa son los círculos determinados con fósforo. Los mismos tienen diámetros de 6, 7, 8 y $9mm$, respectivamente. Al hablar del haz concentrado debemos tener en cuenta que su área resulta menor que la de las propias copas de Faraday. La idea es que antes de irradiar cada muestra se ubican los círculos en la dirección del haz para poder estimar el área y la forma del mismo. Si al incidir en el centro de los círculos (en donde no hay fósforo) se apreciara una fosforescencia en los alrededores eso implicaría que el área del haz es mayor que el círculo empleado. En ese caso sería preciso mover el soporte de manera que deje de verse la fosforescencia. Así el diámetro del haz estará entre los valores correspondientes al último círculo que mostró fosforescencia y el primero que no lo haya hecho.

La modalidad de alineación del portamuestras con la trayectoria del haz merece una mención especial. Para poner en práctica lo que se describió, es menester que el haz esté centrado en los círculos. Para centrarlo, dentro de la sala, no se cuenta más que con un televisor y una ventana en la cámara. Resulta evidente que se precisa algún tipo de referencia para efectuar dicha alineación. Se hizo una marca en el televisor de la sala de control cuando el haz estaba pasando. De ese modo, una vez que el haz ya no pueda ser detectado por las copas, se ingresa a la sala de irradiación y se replica la marca en la pantalla que está allí. Esto permite, en operaciones posteriores, alinear la muestra sin necesidad de recurrir a la comunicación con el control.

En esta ocasión no se empleó el *shutter* dado que al trabajar con el haz concentrado (diámetro $< 10mm$) es poco probable que éste se desvíe tanto como para incidir en más de una muestra.

En todas las estructuras utilizadas, en la condición de incidencia perpendicular del haz a las distintas capas del apilamiento, se preveía que los protones atravesarían las distintas capas (según puede analizarse a partir de simulaciones efectuadas con el $SRIM$). Como ya fue descripto esto no significa que la radiación no pudiera dejar daño a su paso. Si se simulan los tres tipos de muestra se observa que, en todos los casos, el haz será transmitido. Es decir que el pico de Bragg se observará en el sustrato que soporta la estructura. Por lo tanto el daño que pueda llegar a observarse en las capas activas será principalmente debido a la ionización.

Una prueba, que también fue realizada con el $SRIM$, es considerar que se irradia de canto. En dicho caso el pico de Bragg puede encontrarse a una profundidad de alrededor de unos 200 a $500\mu m$, de modo que los protones pueden generar cascada dentro del volumen del óxido en sí mismo.

B.1.3. Resultados

Para calcular la dosis la cuenta que se realiza es la siguiente:

$$Fluencia = \frac{cant.iones}{area} = \frac{I \cdot t}{q \cdot e \cdot \pi(\frac{d}{2})^2} \tag{B.1}$$

De modo que reemplazando la corriente I (expresada en A), el tiempo t (en s), la carga del electrón e (en C) y el diámetro d (en cm), obtenemos la fluencia en cm^{-2}. El parámetro q corresponde al estado de carga que, si bien en el caso particular de los protones es uno, para otras especies iónicas es informado por los operadores. El flujo es la cantidad de iones divididos por el tiempo total en que llegaron a la muestra y la tasa de flujo es la fluencia dividida por el tiempo. La fluencia es lo que habitualmente se denomina dosis entregada. También es posible calcular la dosis absorbida pero eso ya depende de plantear un modelo para asignar un mecanismo de interacción de la radiación con la materia que conforma las muestras estudiadas.

Los parámetros asociados al proceso de irradiación variaron ligeramente para cada muestra pero básicamente las corrientes empleadas rondaron los 70 nA, dependiendo de las condiciones del haz en cada momento. La deformación del *spot* no fue demasiado relevante para las dimensiones de las muestras irradiadas. El factor de conversión sí fluctuó considerablemente debido a problemas de alineación con el revólver de la línea (entre 50 % y 90 %). Los tiempos de irradiación dependieron de la corriente y el área del *spot* para lograr alcanzar la condición buscada.

B.1.4. Conclusiones de la experiencia

Este Apéndice da testimonio de la primera irradiación conjunta de las muestras pertenecientes al proyecto MeMOSat. Si bien se habían realizado intentos previos de irradiación de algunos de los dispositivos que se estudian en el marco del efecto de conmutación resistiva, se trata de la primera irradiación planificada íntegramente para este objetivo.

La necesidad de alcanzar dosis superiores a $10^{15} cm^{-2}$ planteó el desafío de irradiar con el haz concentrado. En este sentido se desarrolló un protocolo para la irradiación en esta modalidad, exponiéndose las principales dificultades encontradas y las alternativas para sortearlas.

B.1.5. Comentarios-precauciones

Los siguientes son comentarios que ya fueron incluidos a lo largo del informe pero que se desea poner de relieve especialmente:

De querer efectuarse intentos de irradiación en muestras de ubicadas de canto es preciso tener en cuenta que materiales como el aluminio pueden quedar activos varios días. El nivel de actividad dependerá de la dosis entregada y el volumen de material empleado pero en la experiencia reportada fue de al menos $72hs$. Esto implica que no es posible siquiera acercarse a la cámara para mover el anillo y ubicar otra muestra. Es decir que la muestra que se irradie en esta modalidad debe INDEFECTIBLEMENTE ser la última de la semana de irradiación para permitir que el sistema decaiga naturalmente. Implica también que la cámara no se abrirá por el término de algunos días. Lo cual debe tenerse en cuenta si existe una intención de efectuar una caracterización posterior de alguna de las muestras ubicadas en el mismo soporte.

Como bien fuera destacado antes de la realización de la experiencia, las condiciones aceleradas en que se efectuó la irradiación se manifestaron en la cinta que servía de sujeción de las muestras al soporte (ésta se notó apreciablemente quemada). Éstos se observaron al desmontarlas y se debieron muy probablemente al calor generado por el extremadamente alto flujo de partículas incidentes. Más allá de que este hecho sirva como indicador de los efectos accesorios a los que pudieron estar sometidas las muestras, es preciso notar que un efecto tal puede también perjudicar la sujeción de la muestra al soporte. Esta es una cuestión no trivial que queda

por explorar puesto que si durante la irradiación la cinta pierde su adhesión y la muestra se desprende, no será posible notarlo visualmente hasta que el tiro haya finalizado. En las condiciones actuales del equipamiento, la observación mediante el televisor ubicado en la sala de control no es factible sin iluminación externa.

Las muestras testigo fueron incorporadas en el portamuestras con la intención de que sean efectivamente sometidas a los mismos estímulos a menos de la irradiación propiamente dicha. El proceso de montaje, manipulación del portamuestras y sometimiento a una atmósfera de alto vacío suponen un estrés mecánico que debe ser descontado de los eventuales efectos que se aprecien en las muestras. De este modo se asegura que los cambios observados se deban estrictamente a la incidencia de la radiación analizada.

Sobre el proceso de pintado con fósforo es preciso remarcar que no se trata de una tarea sencilla ya que éste se encuentra diluido en acetona que se evapora rápidamente. La consecuencia directa de ello es el hecho de que se convierte en una pasta incluso antes de lograr ser expandido en la superficie. Y aun cuando esto pueda ser efectuado con la suficiente rapidez, una vez secado sobre la superficie de aluminio es posible que se produzcan desprendimientos del material que, se recuerda, es tóxico. El proceso de pintado debe ser llevado a cabo en una campana con buena extracción.

La experiencia descripta en este Apéndice fue documentada como una comunicación interna de la CNEA (Informe Técnico) y publicado en la web interna bajo el código CAC-PSE-ENV-03800A-IN (generado por: Quinteros C.P., Yaccuzzi E. e Ibarra M.L.).

Apéndice C

Modelo percolativo

El modelo percolativo permite analizar la ruptura de un aislante, en tanto modificación de su característica principal de dieléctrico, pero como tal puede usarse también para estudiar fenómenos de conmutación resistiva basados en la formación de filamentos [12].

C.1. Dieléctrico monocapa

Dada la probabilidad de falla de una celda defectuosa $F_{celda} = \lambda$, la probabilidad de hallar un filamento que conecte los electrodos se escribe como

$$F_{columna}(\lambda) = \frac{\lambda^n}{9} \tag{C.1}$$

donde $n = \frac{t_{ox}}{a_0}$ define la cantidad de capas en que se divide el espesor del dieléctrico a partir de la definición de la dimensión de cada celda o elemento (a_0). El factor 9 se justifica en la consideración de vecinas a las celdas que tienen al menos un vértice en común (lo cual se representa esquemáticamente en la Fig. C.1).

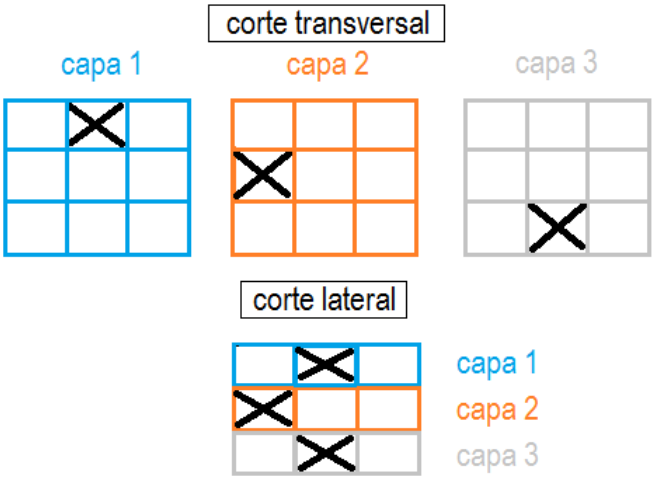


Figura C.1: La probabilidad de falla de un camino percolativo es menor que la de una columna de celdas apiladas, pues se considera que la conducción es posible aún cuando los elementos se contacten sólo por un extremo. Los recuadros con cruces ejemplifican las celdas defectuosas que constituyen el camino percolativo.

Es decir que dado un defecto en la subcapa en contacto con el TE (capa 1), el cuadrado de 9 celdas vecinas de la subcapa inmediata inferior (capa 2) estará centrado en el defecto. Y de ese modo, tendrá 9 vecinos a disposición para conducir corriente eléctrica. Si se mantiene esta lógica, descendiendo de a una subcapa por vez, se alcanzará finalmente el BE. Independientemente de cómo haya logrado la corriente circular entre las celdas, es decir de la ubicación relativa de los elementos defectuosos, se obtendrá un recuadro de 9 celdas ($3x3$) en la que al menos 1 de esas 9 sea defectuosa. La condición de normalización impone entonces un requisito: la integral de las probabilidades debe dar 1. En este caso particular no es estrictamente necesario conocer la combinatoria de posibilidades que existen para conectar los electrodos. Lo importante es que en el recuadro de $3x3$ a lo sumo se pueden identificar 9 caminos percolativos. No es relevante, a los efectos de este cálculo, distinguir el modo en que se combinaron; pues durante la medición serán indistinguibles. En ese sentido puede decirse que $F_{columna} = \lambda^n$ mientras que dentro de

lo que identificamos como *camino* tendríamos 9 caminos posibles, es decir $F_{camino} = \frac{\lambda^n}{9}$. Pero a partir de la medición CVS (*Constant Voltage Stress*) sólo era posible identificar eventos sin poder identificar, por ejemplo, cuál fue la celda o elemento (de la subcapa superior) que desató la conducción. Recuérdese que por el momento se trata de construcciones abstractas sin significado físico. Distinto sería el caso si se quisiera analizar la estadística espacial de los defectos (como lo es en el artículo [70]).

La función *Weibull* se define como

$$W = ln[-ln(1 - F_{BD})], \tag{C.2}$$

por lo cual es preciso obtener una expresión para la probabilidad de falla de la estructura F_{BD}. Dado que el planteo de la combinatoria de posibilidades de falla es algo compleja puede hacerse un abordaje alternativo mediante la probabilidad de supervivencia R

$$R_{camino} = 1 - F_{camino}. \tag{C.3}$$

De modo que F_{BD} se vincularía con R_{camino} a través de R_{BD} que es la probabilidad de supervivencia de la estructura como un todo

$$1 - F_{BD} = R_{BD} = [R_{camino}]^N, \tag{C.4}$$

en donde $N = \frac{A_{ox}}{a_0^2}$ define el cuadriculado que se apreciaría en un corte transversal[1]. La simplificación consiste en plantear que F_{BD} depende de la supervivencia de cada uno de los caminos percolativos posibles R_{camino}, pues con que se forme tan sólo un camino ya se habilita la conducción entre los electrodos. Reemplazando la ec. C.1 en C.3 y ésta a su vez en C.4 se está en condiciones de obtener una expresión para W en función de λ,

$$W = ln[-ln(1 - \lambda^n)^N]. \tag{C.5}$$

Cabe ahora preguntarse cómo definir λ en función de los datos experimentales. Una vez más la probabilidad de falla se definirá a partir de la probabilidad de supervivencia. Ésta en particular se propone como una probabilidad de Poisson definiendo como 1 la cantidad de eventos[2]. Es decir $R_{celda} = \frac{exp(-\mu)\cdot\mu^{k-1}}{(k-1)!}$ con $k = 1$ por lo cual $R_{celda} = exp(-\mu)$[3].

[1] Nótese que de manera implícita se están asumiendo celdas cúbicas.

[2] La distribución de Poisson es una probabilidad discreta que expresa, a partir de una frecuencia de ocurrencia media, la probabilidad de ocurrencia de un determinado número de eventos durante un cierto período de tiempo.

[3] Este paso determina la aplicabilidad de la deducción matemática sólo al primer evento de ruptura. De querer analizarse la sucesión de escalones observados experimentalmente sería necesario modificar esta condición.

En particular en el trabajo [37] se caracterizó el período $SILC$ (*Stress Induced Leakage Current*) hasta la ocurrencia de un evento de ruptura. De ese modo pudo establecerse una relación analítica entre el tiempo transcurrido (t) y μ (que se considera proporcional a la densidad de defectos): $\mu = A \cdot t^{\alpha}$. Con lo cual

$$\lambda = 1 - exp(-A \cdot t^{\alpha}) \tag{C.6}$$

puede simplificarse al considerar que el argumento de la exponencial satisface $A \cdot t^{\alpha} << 1$[4] y por lo tanto que $\lambda \sim A \cdot t^{\alpha}$. Dicha expresión reemplazada en la ec. C.5 permite expresar W en función del parámetro experimental t pero la expresión se presenta muy engorrosa y parece difícil extraer conclusiones a partir de una dependencia tan compleja.

$$W = ln[-ln(1 - (A \cdot t^{\alpha})^{n})^{N}] \tag{C.7}$$

Sin embargo empleando la misma aproximación anterior con respecto al período de ocurrencia del evento ($A \cdot t^{\alpha} << 1$) a partir de una expansión de Taylor a primer orden arroja

$-ln(1 - A^{n} \cdot t^{\alpha \cdot n}) \sim A^{n} \cdot t^{\alpha \cdot n}$

reduciendo considerablemente la expresión en la ec. C.7

$$W = lnN + ln[-ln(1 - A^{n} \cdot t^{\alpha \cdot n})] \sim lnN + ln(A^{n} \cdot t^{\alpha \cdot n}) \tag{C.8}$$

que puede ser manipulada hasta obtener una dependencia lineal que puede expresarse como

$$W = m + \beta \cdot lnt \tag{C.9}$$

con $m = \frac{N \cdot A^{n}}{9}$ y $\beta = \alpha \cdot n$, que es el modo en que se graficaron los datos de la Fig. 4.4 (a), o bien como

$$W = \beta \cdot ln(\frac{t}{T_{BD}}) \tag{C.10}$$

en donde $\beta = \alpha \cdot n$ mientras que $T_{BD} = (\frac{9}{N \cdot A^{n}})^{\frac{1}{\beta}}$ que equivale a la manera en que se representaron los datos en la Fig. 4.4 (b).

[4] Dicha aproximación es estrictamente válida en la región de bajos percentiles. Es decir aquella para la que la probabilidad de supervivencia es muy baja.

C.2. Dieléctrico multicapa

A partir de la deducción detallada de la estadística del primer evento de ruptura registrada en un dieléctrico monocapa, se propuso una extensión del modelo para la simulación de un dieléctrico multicapa. La intención en este caso era analizar la incidencia en el *Weifit* (W vs. $logt$) de velocidades de degradación diferenciadas para subcapas de un mismo material intercaladas con otros óxidos.

A partir de la definición de celdas cúbicas de distintas dimensiones para cada material y bajo la suposición de la independencia de falla de los elementos en cada uno puede extenderse trivialmente el modelo desarrollado para una única capa.

$$\lambda_i = 1 - exp(-A_i \cdot t^{\alpha_i}) \Rightarrow F_{BD} = 1 - [1 - \frac{1}{9} \cdot \Pi_i(\lambda_i)^{n_i}]^N \tag{C.11}$$

En donde se entiende que i va desde 1 a 5 que corresponde a la ubicación de cada una de las distintas subcapas en el NL: $i = 1$ sería Al_2O_3, $i = 2$ correspondería a HfO_2, $i = 3$ a Al_2O_3, $i = 2$ a HfO_2 y finalmente $i = 5$ sería Al_2O_3 (véase la Fig. C.2).

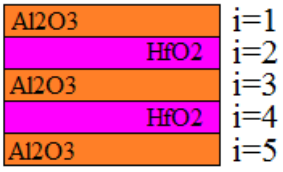


Figura C.2: Representación de las etiquetas asignadas a cada subcapa aún cuando algunas de ellas corresponden a materiales coincidentes. Bajo la suposición de contar con 5 subcapas, cuyas características podían distinguirse mutuamente, se simularon las curvas presentadas en la Fig. 4.5.

De modo que a pesar de tratarse del mismo material, la presencia de interfaces distintas podría afectar la velocidad de degradación de cada una de ellas. Recuérdese que, para considerarlas equivalentes, el planteo que se había realizado era considerar que las caídas de potencial en cada una de ellas estaba gobernado únicamente por la constante dieléctrica que depende de la constitución del material. Pero no debe ignorarse que en ese escenario se está suponiendo la ausencia de cargas libres (por ejemplo en las interfaces), que no necesariamente es cierto. Si en la ec. C.11, para cada subcapa, se impone la aproximación $A_i \cdot t^{\alpha_i} << 1$ se tiene la expresión para W en función de los α_i y los A_i con que se generó la Fig. 4.5. En ella se mantuvieron los exponentes α_i asociados a cada material (véase [37]) pero se permitió variar los parámetros A_i independientemente del óxido del que está compuesta cada subcapa. Así si por la presencia de cargas en alguna interfaz las velocidades de degradación en algunas de ellas es más pronunciada que en otras se aprecian cambios considerables en la tendencia general de la gráfica de *Weibull*. En primer lugar, por la presencia de más de una capa (que sólo es evidente

cuando sus A_i respectivos se distinguen) la tendencia deja de ser lineal. Sin embargo, el caso de A_i coincidentes permite recuperar la aproximación por una recta. También es interesante destacar que las diferencias se hacen notorias en la región de bajos percentiles (rango de menor probabilidad de falla al construir el histograma) mientras que para altos percentiles (que coincide con la ventana temporal a la que se accede bajo las condiciones experimentales) parecen concurrir a una misma dependencia. Esto es particularmente interesante pues permite explicar que el *Weifit* construido para los dieléctricos NL haya podido ser ajustado mediante una recta, dado que la zona accesible experimentalmente es la de altos percentiles.

El objetivo del desarrollo pormenorizado de las expresiones presentado en esta Sección, radicó en la programación de una rutina que permitiera simular los *Weifits* que se obtendrían para los casos correspondientes a 5 subcapas con diferentes velocidades de degradación (independientemente del material que las compone). Los resultados de los cálculos se presentaron en la Fig. 4.5.

Finalmente la conclusión que se obtuvo por medio de este modelo extendido a varias subcapas fue que las velocidades de degradación inciden fuertemente en la tendencia del *Weifit*. Pero que, dada la limitación experimental para la reducción del estímulo CVS (que implica un incremento considerable de los períodos típicos de medición), la zona experimentalmente accesible no permite distinguirlos. Por lo tanto, a los efectos prácticos, la simplificación efectuada respecto de la suposición de contar con sólo dos subcapas (una por cada material: Al_2O_3 y HfO_2) sigue resultando válida.

Apéndice D

Proyecto MeMOSat

El Proyecto MeMOSat consiste básicamente en un acuerdo de colaboración entre instituciones nacionales que permite aunar esfuerzos con el objetivo, a largo plazo, de desarrollar algunos *bits* de memoria *ReRAM* a nivel local. Lo cual conduce una serie de estudios que no suelen efectuarse en términos académicos pero que revisten particular importancia si se piensa en una eventual derivación tecnológica.

En primera instancia la colaboración se propuso como objetivo asegurar el acceso a las facilidades disponibles en las instituciones participantes (CAC y CAB - CNEA, INTI, UBA y UnSaM). Esta Tesis, por ejemplo, se ha visto enriquecida por la posibilidad de contar con cualquier equipamiento disponible en los grupos participantes de las distintas instituciones. Ello, por un lado, resulta ventajoso por cuanto es factible efectuar un proceso completo de fabricación y caracterización de ciertas estructuras. Mientras que por otro lado, también exige una formación integral y un espíritu crítico sobre los procesos de deposición, crecimiento, caracterización estructural y eléctrica de las muestras en cuestión.

Así es que los procesos de fabricación desarrollados en la Tesis se efectuaron tanto en las salas del CAC de la CNEA como del CMNB[1] del INTI. A su vez el Proyecto sirvió de marco para la solicitud de una serie de capacitaciones otorgadas por el Ministerio de Ciencia a través del plan *nanoPymes*. Las distintas estadías (de diferentes integrantes del proyecto) lograron establecer algunos contactos nuevos y afianzar otros con las instituciones del exterior que actuaron como anfitrionas. En particular, en ocasión de esta Tesis se mencionó un proceso de *patterning* post deposición (descripto en el Apéndice A) que se efectuó gracias a dicha vía de financiación en el *Iberian Nanotechnology Laboratory* ubicado en Braga, Portugal.

Por su parte, las caracterizaciones eléctricas se efectuaron tanto en el CAC de la CNEA como en el CMNB del INTI y también en el Laboratorio de Resonancias Magnéticas del CAB-CNEA.

[1] Centro de Micro y Nanotecnología del Bicentenario.

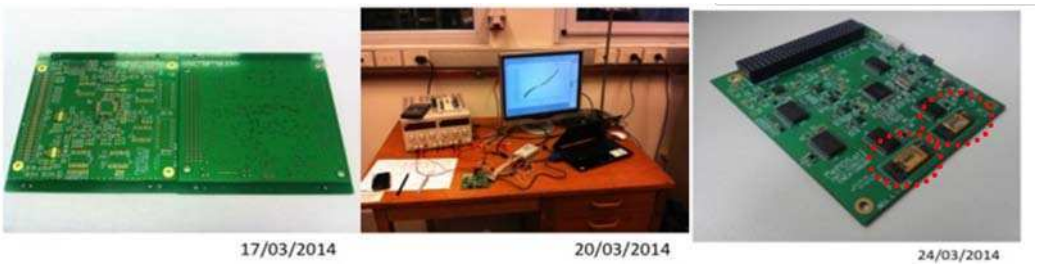


Figura D.1: Fotografías de la plaqueta en su fase de diseño, del *set up* empleado para la caracterización de las memorias una vez montadas en la misma y de la plaqueta terminada (en donde se destacan las ubicaciones de las estructuras $ReRAM$). Los distintos pasos fueron llevados a cabo en su totalidad por los integrantes del Proyecto MeMOSat (fotografías gentileza de Fernando Gómez Marlasca).

En este último caso, la estadía resultó parcialmente financiada por un proyecto PIP CONICET (1063 a cargo de Félix Palumbo) y por una beca de movilidad intercentros del INN (Instituto de Nanociencia y Nanotecnología) de la CNEA. Es de destacar que, en todos los casos, más importante que el empleo del equipamiento en sí mismo resultó ser la interacción cotidiana con los investigadores de las distintas instituciones.

El Proyecto en su conjunto recibió en 2012 el premio INNOVAR (Primer Premio en Categoría Investigación Aplicada) por la fabricación de dispositivos de memoria a escala nanométrica. A partir de esa demostración de concepto, devino un plan más ambicioso: el diseño y fabricación de una plaqueta que contuviera dispositivos de memoria para su incorporación a un microsatélite. Esta tarea se abordó en colaboración con la empresa Satellogic, responsable del satélite. El objetivo de esta meta resultó netamente académico por cuanto sólo se analizaría el comportamiento de las memorias incorporadas en la plaqueta: éstas no serían empleadas en sí mismas para almacenar información. El desafío resultó ser el diseño y el desarrollo del protocolo de comunicación entre ella y el resto del satélite en que iría ubicada (una fotografía de la plaqueta puede ser observada en la Fig. D.1). Sin embargo, más allá de la situación particular (el nanosatélite fue lanzado desde Ucrania en junio de 2014), la experiencia permitió identificar algunos aspectos que deben ser analizados si se apunta a una eventual aplicación tecnológica: el resumen de las características de una cierta estructura debe ser codificado concretamente (a la manera de *datasheet*), aspectos tales como la resistencia a la soldadura y a las vibraciones mecánicas resultan de vital importancia si se propone su incorporación a un circuito electrónico y finalmente debe conocerse específicamente el comportamiento en circunstancias de grandes variaciones de temperatura e incidencia de radiación.

Apéndice E

Publicaciones

Manganite based memristors: Influence of the electroforming polarity on the electrical behavior and radiation hardness

D. Rubi, A. Kalstein, W. S. Román, N. Ghenzi, C. Quinteros, E. Mangano, P. Granell, F. Golmar, F. G. Marlasca, S. Suarez, G. Bernardi, C. Albornoz, A. G. Leyva and P. Levy.

Thin Solid Films 583 (2015)

doi:10.1016/j.tsf.2015.03.048

Resistive switching on MgO-based metal-insulator-metal structures grown by molecular beam epitaxy

M. Menghini, C. Quinteros, C.-Y. Su, P. Homm, P. Levy, J. Kittl and J.-P. Locquet.

Phys. Status Solidi C 12 (2015)

DOI: 10.1002/pssc.201400192

HfO2 based memory device with rectifying capabilities

C. Quinteros, F. G. Marlasca, P. Stoliar, R. Zazpe, F. Golmar, L. Hueso and P. Levy.

Journal of Applied Physics, 115, 024501 (2014)

http://dx.doi.org/10.1063/1.4861167

Stress Conditions to Study the Reliability Characteristics of High-K Nanolaminates

C. P. Quinteros, F. Palumbo, F. Campabadal y E. Miranda.

ECS Trans. 2012 49

doi: 10.1149/04901.0161ecst

Comparative analysis of MIS capacitive structures with high-K dielectrics under gamma, 16O and p irradiation

C. Quinteros, L. Sambuco Salomone, E. Redín, J. M. Rafí, M. Zabala, A. Faigón, F. Palumbo and F. Campabadal.

IEEE Transactions on Nuclear Science, vol. 59, 2012
DOI: 10.1109/RADECS.2011.6131387

Soft Breakdown in Irradiated High-K Nanolaminates
F. Palumbo, C. Quinteros, F. Campabadal, J. M. Rafí, M. Zabala y E. Miranda.
Microelectronic Engineering, vol. 88, 2011
doi:10.1016/j.mee.2011.03.160

Bibliografía

[1] S. Mittal y J.S. Vetter. "A Survey of Software Techniques for Using Non-Volatile Memories for Storage and Main Memory Systems". En: *IEEE Transactions on Parallel and Distributed Systems* PP.99 (2015), págs. 1-1. ISSN: 1045-9219. DOI: 10.1109/TPDS.2015.2442980.

[2] Samares Kar, ed. *High Permittivity Gate Dielectric Materials*. Vol. 43. Springer Series in Advanced Microelectronics. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN: 978-3-642-36534-8, 978-3-642-36535-5. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-36535-5 (visitado 27-01-2016).

[3] Alexander A. Demkov y Alexandra Navrotsky, eds. *Materials Fundamentals of Gate Dielectrics*. en. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. ISBN: 1-4020-3077-0. URL: http://link.springer.com/10.1007/1-4020-3078-9 (visitado 27-01-2016).

[4] *Wiley: Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition - Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald*. URL: http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471647497.html (visitado 11-01-2016).

[5] *Wiley: MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology - E. H. Nicollian, J. R. Brews*. URL: http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-047143079X.html (visitado 11-01-2016).

[6] *Introducción a los dispositivos semiconductores : principios y modelos*. URL: http://www.libreroonline.com/argentina/libros/325766/pedro-julian/introduccion-a-los-dispositivos-semiconductores-principios-y-modelos.html (visitado 26-01-2016).

[7] Fu-Chien Chiu y Fu-Chien Chiu. "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films, A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films". En: *Advances in Materials Science and Engineering, Advances in Materials Science and Engineering* 2014, 2014 (18 de feb. de 2014), e578168. ISSN: 1687-8434, 1687-8434. DOI: 10.1155/2014/578168,10.1155/2014/578168. URL: http://www.hindawi.com/journals/amse/2014/578168/abs/,http://www.hindawi.com/journals/amse/2014/578168/abs/ (visitado 25-08-2015).

[8] Ilia Valov y col. "Electrochemical metallization memories–fundamentals, applications, prospects". eng. En: *Nanotechnology* 22.25 (jun. de 2011), pág. 254003. ISSN: 1361-6528. DOI: 10.1088/0957-4484/22/25/254003.

[9] Rainer Waser. "Redox-based resistive switching memories". eng. En: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12.10 (oct. de 2012), págs. 7628-7640. ISSN: 1533-4880.

[10] Daniele Ielmini, Rainer Bruchhaus y Rainer Waser. "Thermochemical resistive switching: materials, mechanisms, and scaling projections". En: *Phase Transitions* 84.7 (jul. de 2011), págs. 570-602. ISSN: 0141-1594. DOI: 10.1080/01411594.2011.561478. URL: http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2011.561478 (visitado 21-01-2016).

[11] C. Martínez-Domingo y col. "Initial leakage current related to extrinsic breakdown in HfO2/Al2O3 nanolaminate ALD dielectrics". En: *Microelectronic Engineering*. Proceedings of the 17th Biennial International Insulating Films on Semiconductor Conference17th Biennial International Insulating Films on Semiconductor Conference 88.7 (jul. de 2011), págs. 1380-1383. ISSN: 0167-9317. DOI: 10.1016/j.mee.2011.03.132. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931711003911 (visitado 29-12-2015).

[12] D. J. Dumin. *Oxide Reliability: A Summary of Silicon Oxide Wearout, Breakdown, and Reliability*. en. World Scientific, ene. de 2002. ISBN: 9789810248420.

[13] E. Miranda, D. Jimenez y J. Sune. "From post-breakdown conduction to resistive switching effect in thin dielectric films". En: *Reliability Physics Symposium (IRPS), 2012 IEEE International*. Reliability Physics Symposium (IRPS), 2012 IEEE International. Abr. de 2012, GD.5.1-GD.5.6. DOI: 10.1109/IRPS.2012.6241912.

[14] F. Campabadal y col. "Electrical characteristics of metal-insulator-semiconductor structures with atomic layer deposited Al2O3, HfO2, and nanolaminates on different silicon substrates". En: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 29.1 (2011), 01AA07. ISSN: 2166-2746, 2166-2754. DOI: 10.1116/1.3532544. URL: http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/29/1/10.1116/1.3532544 (visitado 08-09-2015).

[15] N. A. Chowdhury y D. Misra. "Charge Trapping at Deep States in Hf–Silicate Based High- Gate Dielectrics". En: *J. Electrochem. Soc.* 154.2 (1 de feb. de 2007), G30-G37. ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/1.2402989. URL: http://jes.ecsdl.org/content/154/2/G30 (visitado 08-09-2015).

[16] G. Reimbold y col. "Initial and PBTI-induced traps and charges in Hf-based oxides/TiN stacks". En: *Microelectronics Reliability*. 14th Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WoDiM 2006) 47.4 (abr. de 2007), págs. 489-496. ISSN: 0026-2714. DOI: 10.1016/j.microrel.2007.01.068. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026271407000777 (visitado 08-09-2015).

[17] W. D. Zhang y col. "Two-Pulse C–V : A New Method for Characterizing Electron Traps in the Bulk of $ \hbox{SiO}_{2}/\hbox{high-}\kappa$ Dielectric Stacks". En: *IEEE Electron Device Letters* 29.9 (sep. de 2008), págs. 1043-1046. ISSN: 0741-3106. DOI: 10.1109/LED.2008.2001234. URL: http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4604854 (visitado 08-09-2015).

[18] S. Libertino y col. "Radiation effects in nitride read-only memories". En: *Microelectronics Reliability*. 21st European Symposium on the Reliability of Electron Devices, Failure Physics and Analysis 50.9 (sep. de 2010), págs. 1857-1860. ISSN: 0026-2714. DOI: 10.1016/j.microrel.2010.07.068. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026271410003410 (visitado 08-09-2015).

[19] James F. Ziegler, M. D. Ziegler y J. P. Biersack. "SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010)". En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 19th International Conference on Ion Beam Analysis 268.11–12 (jun. de 2010), págs. 1818-1823. ISSN: 0168-583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10001862 (visitado 29-01-2016).

[20] P. Thangadurai y col. "The influence of electron-beam irradiation on electrical characteristics of metal–insulator–semiconductor capacitors based on a high-k dielectric stack of HfTiSiO(N) and HfTiO(N) layers". En: *Microelectronics Reliability* 49.7 (jul. de 2009), págs. 716-720. ISSN: 0026-2714. DOI: 10.1016/j.microrel.2009.04.003. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026271409001139 (visitado 29-12-2015).

[21] V. Mikhelashvili y col. "The use of nanolaminates to obtain structurally stable high-K films with superior electrical properties: HfNO–HfTiO". En: *Journal of Applied Physics* 103.11 (jun. de 2008), pág. 114106. ISSN: 0021-8979, 1089-7550. DOI: 10.1063/1.2936895. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/103/11/10.1063/1.2936895 (visitado 29-01-2016).

[22] T. P. Ma y Paul V. Dressendorfer. *Ionizing Radiation Effects in MOS Devices and Circuits*. en. John Wiley & Sons, abr. de 1989. ISBN: 9780471848936.

[23] C Fleta y col. "High-energy proton irradiation effects on tunnelling MOS capacitors". En: *Microelectronic Engineering*. Proceedings of the 13th Biennial Conference on Insulating Films on Semiconductors 72.1–4 (abr. de 2004), págs. 85-89. ISSN: 0167-9317. DOI: 10.1016/j.mee.2003.12.021. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931703005902 (visitado 29-01-2016).

[24] Masafumi Yamaguchi y col. "Highenergy and highfluence proton irradiation effects in silicon solar cells". En: *Journal of Applied Physics* 80.9 (nov. de 1996), págs. 4916-4920. ISSN: 0021-8979, 1089-7550. DOI: 10.1063/1.363534. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/80/9/10.1063/1.363534 (visitado 29-01-2016).

[25] C. Claeys y E. Simoen. "Chapter 4 - Radiation Effects and Low-Frequency Noise in Silicon Technologies". En: *Low Temperature Electronics*. San Diego: Academic Press, 2001, págs. 385-510. ISBN: 978-0-12-310675-9. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123106759500050 (visitado 29-01-2016).

[26] G. Reimbold y col. "Initial and PBTI-induced traps and charges in Hf-based oxides/TiN stacks". En: *Microelectronics Reliability*. 14th Workshop on Dielectrics in Microelectronics (WoDiM 2006) 47.4 (abr. de 2007), págs. 489-496. ISSN: 0026-2714. DOI: 10.1016/j.microrel.2007.01.068. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026271407000777 (visitado 08-09-2015).

[27] Yang Liu y col. "Modeling of charge trapping induced threshold-voltage instability in high- kappa; gate dielectric FETs". En: *IEEE Electron Device Letters* 27.6 (jun. de 2006), págs. 489-491. ISSN: 0741-3106. DOI: 10.1109/LED.2006.874760.

[28] F. Belgin Ergin y col. "Effect of -radiation on HfO2 based MOS capacitor". En: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268.9 (1 de mayo de 2010), págs. 1482-1485. ISSN: 0168-583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2010.01.027. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10000765 (visitado 08-09-2015).

[29] Moonju Cho y col. "A consistent model for oxide trap profiling with the Trap Spectroscopy by Charge Injection and Sensing (TSCIS) technique". En: *Solid-State Electronics* 54.11 (nov. de 2010), págs. 1384-1391. ISSN: 0038-1101. DOI: 10.1016/j.sse.2010.04.046. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110110001644 (visitado 08-09-2015).

[30] M. Houssa y col. "Electrical properties of high- gate dielectrics: Challenges, current issues, and possible solutions". En: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 51.4 (30 de abr. de 2006), págs. 37-85. ISSN: 0927-796X. DOI: 10.1016/j.mser.2006.04.001. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X06000258 (visitado 08-09-2015).

[31] M.-H. Cho y col. "Dielectric characteristics of Al2O3–HfO2 nanolaminates on Si(100)". En: *Applied Physics Letters* 81.6 (ago. de 2002), págs. 1071-1073. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.1499223. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/81/6/10.1063/1.1499223 (visitado 29-12-2015).

[32] Shi-Jin Ding y col. "Atomic-layer-deposited Al2O3–HfO2–Al2O3 dielectrics for metal-insulator-metal capacitor applications". En: *Applied Physics Letters* 87.5 (ago. de 2005), pág. 053501. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.2005397. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/87/5/10.1063/1.2005397 (visitado 29-12-2015).

[33] Lior Kornblum y col. "Investigation of the band offsets caused by thin Al2O3 layers in HfO2 based Si metal oxide semiconductor devices". En: *Applied Physics Letters* 100.6 (feb. de 2012), pág. 062907. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.3684939. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/100/6/10.1063/1.3684939 (visitado 29-12-2015).

[34] A. Conde y col. "Modeling the breakdown statistics of Al2O3/HfO2 nanolaminates grown by atomic-layer-deposition". En: *Solid-State Electronics*. Selected Papers from the ULIS 2011 Conference 71 (mayo de 2012), págs. 48-52. ISSN: 0038-1101. DOI: 10.1016/j.sse.2011.10.019. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110111003820 (visitado 29-12-2015).

[35] G. Bersuker y col. "Grain boundary-driven leakage path formation in HfO2 dielectrics". En: *Solid-State Electronics*. Selected Papers from the ESSDERC 2010 Conference 65–66 (nov. de 2011), págs. 146-150. ISSN: 0038-1101. DOI: 10.1016/j.sse.2011.06.031. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110111002401 (visitado 2015).

[36] E. Miranda. "The Role of Power Dissipation on the Progressive Breakdown Dynamics of Ultra-Thin Gate Oxides". En: *Reliability physics symposium, 2007. proceedings. 45th annual. ieee international*. Reliability physics symposium, 2007. proceedings. 45th annual. ieee international. Abr. de 2007, págs. 572-573. DOI: 10.1109/RELPHY.2007.369956.

[37] J. Sune, Santi Tous y E.Y. Wu. "Analytical Cell-Based Model for the Breakdown Statistics of Multilayer Insulator Stacks". En: *IEEE Electron Device Letters* 30.12 (dic. de 2009), págs. 1359-1361. ISSN: 0741-3106. DOI: 10.1109/LED.2009.2033617.

[38] D. R. Islamov y col. "Percolation conductivity in hafnium sub-oxides". En: *Applied Physics Letters* 105.26 (29 de dic. de 2014), pág. 262903. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.4905308. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/26/10.1063/1.4905308 (visitado 25-08-2015).

[39] Paulo Cappelletti y col. *Flash Memories*. en. Boston, MA: Springer US, 1999. ISBN: 978-0-7923-8487-8, 978-1-4615-5015-0. URL: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-5015-0 (visitado 13-01-2016).

[40] D. Corso y col. "Single-Electron Program/Erase Tunnel Events in Nanocrystal Memories". En: *IEEE Transactions on Nanotechnology* 6.1 (ene. de 2007), págs. 35-42. ISSN: 1536-125X. DOI: 10.1109/TNANO.2006.888546.

[41] E. Miranda y col. "Electrical characterization of the soft breakdown failure mode in MgO layers". En: *Applied Physics Letters* 95.1 (6 de jul. de 2009), pág. 012901. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.3167827. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/95/1/10.1063/1.3167827 (visitado 24-11-2015).

[42] Hsin-Hung Huang, Wen-Chieh Shih y Chih-Huang Lai. "Nonpolar resistive switching in the Pt/MgO/Pt nonvolatile memory device". En: *Applied Physics Letters* 96.19 (10 de mayo de 2010), pág. 193505. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.3429024. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/96/19/10.1063/1.3429024 (visitado 24-11-2015).

[43] O. Jambois y col. "Resistance switching in transparent magnetic MgO films". En: *Solid State Communications* 151.24 (dic. de 2011), págs. 1856-1859. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/j.ssc.2011.10.009. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003810981100545X (visitado 24-11-2015).

[44] Fu-Chien Chiu, Wen-Chieh Shih y Jun-Jea Feng. "Conduction mechanism of resistive switching films in MgO memory devices". En: *Journal of Applied Physics* 111.9 (1 de mayo de 2012), pág. 094104. ISSN: 0021-8979, 1089-7550. DOI: 10.1063/1.4712628. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/111/9/10.1063/1.4712628 (visitado 24-11-2015).

[45] Chikako Yoshida y col. "Unipolar resistive switching in CoFeBMgOCoFeB magnetic tunnel junction". En: *Applied Physics Letters* 92.11 (17 de mar. de 2008), pág. 113508. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.2898514. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/92/11/10.1063/1.2898514 (visitado 24-11-2015).

[46] Patryk Krzysteczko, Günter Reiss y Andy Thomas. "Memristive switching of MgO based magnetic tunnel junctions". En: *Applied Physics Letters* 95.11 (14 de sep. de 2009), pág. 112508. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.3224193. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/95/11/10.1063/1.3224193 (visitado 24-11-2015).

[47] Xinman Chen, Guangheng Wu y Dinghua Bao. "Resistive switching behavior of Pt/Mg0.2Zn0.8O/Pt devices for nonvolatile memory applications". En: *Applied Physics Letters* 93.9 (1 de sep. de 2008), pág. 093501. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.2978158. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/93/9/10.1063/1.2978158 (visitado 24-11-2015).

[48] Xinman Chen y col. "Colossal resistance switching effect in Pt/spinel-MgZnO/Pt devices for nonvolatile memory applications". En: *Applied Physics Letters* 94.3 (2009), pág. 033501. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: 10.1063/1.3073858. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/94/3/10.1063/1.3073858 (visitado 24-11-2015).

[49] D.C. Gilmer y col. "Effects of RRAM Stack Configuration on Forming Voltage and Current Overshoot". En: *Memory Workshop (IMW), 2011 3rd IEEE International*. Mayo de 2011, págs. 1-4. DOI: 10.1109/IMW.2011.5873225.

[50] F. Palumbo, P. Shekhter y M. Eizenberg. "Influence of the oxide–semiconductor interface on the resistive switching phenomenon in metal/Al2O3/InGaAs". En: *Solid-State Electronics* 93 (mar. de 2014), págs. 56-60. ISSN: 0038-1101. DOI: 10.1016/j.sse.2013.12.011. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110113003699 (visitado 22-01-2016).

[51] Yi Wu, Byoungil Lee y H.-S.P. Wong. "Ultra-low power Al2O3-based RRAM with 1 #x03BC;A reset current". En: *2010 International Symposium on VLSI Technology Systems and Applications (VLSI-TSA)*. Abr. de 2010, págs. 136-137. DOI: 10.1109/VTSA.2010.5488916.

[52] J. Joshua Yang, Dmitri B. Strukov y Duncan R. Stewart. "Memristive devices for computing". en. En: *Nature Nanotechnology* 8.1 (ene. de 2013), págs. 13-24. ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2012.240. URL: http://www.nature.com/nnano/journal/v8/n1/full/nnano.2012.240.html (visitado 22-01-2016).

[53] *Resistive switching in Hafnium oxide, PhD thesis by Raul Zazpe | CIC nanoGUNE*. URL: http://www.nanogune.eu/newsroom/resistive-switching-hafnium-oxide-phd-thesis-raul-zazpe (visitado 22-01-2016).

[54] H.Y. Lee y col. "Low-Power and Nanosecond Switching in Robust Hafnium Oxide Resistive Memory With a Thin Ti Cap". En: *IEEE Electron Device Letters* 31.1 (ene. de 2010), págs. 44-46. ISSN: 0741-3106. DOI: 10.1109/LED.2009.2034670.

[55] Fu-Chien Chiu. "Interface characterization and carrier transportation in metal/HfO2/silicon structure". En: *Journal of Applied Physics* 100.11 (1 de dic. de 2006), pág. 114102. ISSN: 0021-8979, 1089-7550. DOI: 10.1063/1.2401657. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/100/11/10.1063/1.2401657 (visitado 25-08-2015).

[56] P. Calka y col. "Chemical and structural properties of conducting nanofilaments in Ti-N/HfO 2 -based resistive switching structures". en. En: *Nanotechnology* 24.8 (2013), pág. 085706. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/24/8/085706. URL: http://stacks.iop.org/0957-4484/24/i=8/a=085706 (visitado 26-01-2016).

[57] Bi Jinshun y Han Zhengsheng. "Characteristics of HfO2/Hf-based bipolar resistive memories". En: *J. Semicond.* 36.6 (1 de jun. de 2015), pág. 064010. ISSN: 1674-4926. DOI: 10.1088/1674-4926/36/6/064010. URL: http://iopscience.iop.org/1674-4926/36/6/064010 (visitado 25-08-2015).

[58] W. Shockley. "Transistor Electronics: Imperfections, Unipolar and Analog Transistors". En: *Proceedings of the IRE* 40.11 (nov. de 1952), págs. 1289-1313. ISSN: 0096-8390. DOI: 10.1109/JRPROC.1952.273954.

[59] J. H. Choi, Y. Mao y J. P. Chang. "Development of hafnium based high-k materials—A review". En: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 72.6 (22 de jul. de 2011), págs. 97-136. ISSN: 0927-796X. DOI: 10.1016/j.mser.2010.12.001. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X10001683 (visitado 25-08-2015).

[60] C. M. M. Rosário y col. "Resistive switching and impedance spectroscopy in SiOx-based metal-oxide-metal trilayers down to helium temperatures". En: *Vacuum* (). ISSN: 0042-207X. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.05.007. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X15002274 (visitado 25-08-2015).

[61] Li Qingjiang y col. "Memory Impedance in TiO2 based Metal-Insulator-Metal Devices". En: *Sci. Rep.* 4 (31 de mar. de 2014). DOI: 10.1038/srep04522. URL: http://www.nature.com/srep/2014/140331/srep04522/full/srep04522.html (visitado 23-05-2014).

[62] Raúl Zazpe y col. "Resistive switching dependence on atomic layer deposition parameters in HfO2-based memory devices". en. En: *Journal of Materials Chemistry C* 2.17 (abr. de 2014), págs. 3204-3211. ISSN: 2050-7534. DOI: 10.1039/C3TC31819B. URL: http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/tc/c3tc31819b (visitado 22-01-2016).

[63] C. P. Ho y J. D. Plummer. "Si / SiO2 Interface Oxidation Kinetics: A Physical Model for the Influence of High Substrate Doping Levels II . Comparison with Experiment and Discussion". en. En: *Journal of The Electrochemical Society* 126.9 (sep. de 1979), págs. 1523-1530. ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/1.2129321. URL: http://jes.ecsdl.org/content/126/9/1523 (visitado 29-01-2016).

[64] K. Szot y col. "TiO2—a prototypical memristive material". En: *Nanotechnology* 22.25 (24 de jun. de 2011), pág. 254001. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/22/25/254001. URL: http://iopscience.iop.org/0957-4484/22/25/254001 (visitado 25-08-2015).

[65] E. A. Kraut y col. "Precise Determination of the Valence-Band Edge in X-Ray Photoemission Spectra: Application to Measurement of Semiconductor Interface Potentials". En: *Phys. Rev. Lett.* 44.24 (16 de jun. de 1980), págs. 1620-1623. DOI: 10.1103/PhysRevLett.44.1620. URL: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.44.1620 (visitado 25-08-2015).

[66] R. Mahapatra y col. "Temperature impact on switching characteristics of resistive memory devices with HfOx/TiOx/HfOx stack dielectric". En: *Microelectronic Engineering*. Next-Generation Electronic Materials, Devices, and Sensors / Biosensors 138 (20 de abr. de 2015), págs. 118-121. ISSN: 0167-9317. DOI: 10.1016/j.mee.2015.03.008. URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931715001215 (visitado 25-08-2015).

[67] H. Elhadidy, J. Sikula y J. Franc. "Symmetrical current–voltage characteristic of a metal–semiconductor–metal structure of Schottky contacts and parameter retrieval of a CdTe structure". En: *Semicond. Sci. Technol.* 27.1 (2012), pág. 015006. ISSN: 0268-1242. DOI: 10.1088/0268-1242/27/1/015006. URL: http://iopscience.iop.org/0268-1242/27/1/015006 (visitado 25-08-2015).

[68] Jung Ho Yoon y col. "Pt/Ta2O5/HfO2x/Ti Resistive Switching Memory Competing with Multilevel NAND Flash". En: *Adv. Mater.* 27.25 (1 de jul. de 2015), págs. 3811-3816. ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.201501167. URL: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201501167/abstract (visitado 25-08-2015).

[69] J. M. Teixeira y col. "Electroforming, magnetic and resistive switching in MgO-based tunnel junctions". En: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42.10 (2009), pág. 105407. ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/42/10/105407. URL: http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=10/a=105407 (visitado 24-11-2015).

[70] E. Miranda y col. "Degradation analysis and characterization of multifilamentary conduction patterns in high-field stressed atomic-layer-deposited TiO2/Al2O3 nanolaminates on GaAs". En: *Journal of Applied Physics* 112.6 (15 de sep. de 2012), pág. 064113. ISSN: 0021-8979, 1089-7550. DOI: 10.1063/1.4754510. URL: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/112/6/10.1063/1.4754510 (visitado 03-06-2014).