



HAL
open science

Etude des mécanismes de commutation de résistance dans des dispositifs Métal (Ag) / Isolant (HfO₂) / Métal, application aux mémoires résistives à pont conducteur (CBRAMs)

Mohamed Saadi

► **To cite this version:**

Mohamed Saadi. Etude des mécanismes de commutation de résistance dans des dispositifs Métal (Ag) / Isolant (HfO₂) / Métal, application aux mémoires résistives à pont conducteur (CBRAMs). Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes; Faculté des sciences de Bizerte (Tunisie), 2017. Français. NNT : 2017GREAT021 . tel-01689917

HAL Id: tel-01689917

<https://theses.hal.science/tel-01689917>

Submitted on 22 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de Carthage
University of Carthage
جامعة قرطاج



Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre la
Communauté Université Grenoble Alpes et
Université de Carthage (Tunisie)

Spécialité : Nano Electronique et Nano Technologies (NENT)

Arrêté ministériel : le 6 janvier 2005 - 7 août 2006

Présentée par

Mohamed SAADI

Thèse dirigée par **Patrice GONON** et **Fathi JOMNI**

Préparée au sein des **Laboratoires des technologies de la
Microélectronique (LTM) et Matériaux- Organisation et
Propriétés (LMOP)**

Dans l'**École Doctorale d'Electronique, Electrotechnique,
Automatique & Traitement du Signal (EEATS)** et l'**École
Doctorale Sciences Vie et Matière (SVM)**

**Etude des mécanismes de commutation de
résistance dans des dispositifs Métal (Ag) / Isolant
(HfO₂) / Métal, application aux mémoires résistives
à pont conducteur (CBRAMs)**

Thèse soutenue publiquement le **24 mars 2017**, devant le jury composé de :

M. Najmeddine ABDELMOULA

Professeur, Université de Sfax, Tunisie, Rapporteur

M. Skandar BASROUR

Professeur, Université Grenoble Alpes, France, Président

M. Damien DELERUYELLE

Professeur, INSA Lyon, France, Rapporteur

M. Patrice GONON

Maître de Conférences, Université Grenoble Alpes, France, Directeur de
thèse

M. Fathi JOMNI

Professeur, Université Tunis El Manar, Tunisie, Directeur de thèse

M. Mohamed Ben SALEM

Professeur, Université de Carthage, Tunisie, Examinateur



INTRODUCTION GENERALE _____ 1

Chapitre 1 : Contexte et motivations de l'étude _____ 6

1 Les différents types de mémoires _____ 6

- Static RAM (SRAM) : _____ 6
- Dynamic RAM (DRAM) : _____ 6
- Mémoires ferroélectriques (Ferroelectric RAM - FeRAM) : _____ 7
- Mémoires magnéto-résistives (Magnetoresistive RAM - MRAM) _____ 8
- Mémoires à changement de phase (Phase Change RAM - PCRAM) : _____ 8

2 Mémoires Résistives (*Resistive Random Access Memory – ReRAM*) _____ 10

2.1 Principe de fonctionnement _____ 10

2.2 Approche physique du phénomène ReRAM dans les oxydes _____ 12

- 2.2.1 Effet d'interface (modification de la barrière Schottky) _____ 13
- 2.2.2 *Effet de volume* _____ 14
- ✓ Modèle fusible-antifusible des voies de conduction _____ 14
- ✓ Transport ionique et réactions d'oxydoréduction _____ 15
- Migration des cations issus de l'anode (mémoires résistives de type CBRAM) _____ 15
- Migration des lacunes d'oxygène (mémoires résistives de type OxRAM) _____ 17

3 Les études sur les mémoires ReRAM faisant usage de l'oxyde d'hafnium _____ 18

3.1 L'oxyde d'hafnium _____ 18

3.2 Dispositifs ReRAM à base de HfO_2 _____ 18

- 3.2.1 Les divers paramètres matériaux contrôlant les ReRAM à base de HfO_2 _____ 18
- 3.2.2 Les mémoires CBRAM à base de HfO_2 _____ 22

Chapitre 2 : Mécanismes de commutation dans les CBRAMs, en relation avec l'électrode active _____ 39

1 Introduction _____ 39

2 Influence du métal d'anode (*Au, Ag, Cu*) sur les caractéristiques électriques _____ 41

2.1 Elaboration des structures mémoires _____ 41

2.2 Commutation de résistance au travers des mesures courant-tension (I-V) _____ 41

2.3 Commutation de résistance au travers des mesures courant-temps (I-t) sous tension constante _____ 44

3 Distinction entre CBRAMs et OxRAMs par les mesures I-t _____ 46

- Régime 1 : _____ 47
- Régime 2 : _____ 47
- Régime 3 : _____ 48

4	<i>Le rôle des lacunes d'oxygène dans la diffusion cationique</i>	49
5	<i>Injection des cations à l'interface Anode / HfO₂</i>	51
5.1	Généralités	51
5.2	L'injection de cations selon le modèle de Cabrera-Mott	52
5.3	L'oxyde d'interface	54
6	<i>Autres métaux d'anode (Zn, AgCu, In, Ti) et les limites du modèle</i>	56
7	<i>Conclusion</i>	62

Chapitre 3 : Comportement électrique de la cellule Ag / HfO₂ / Pt

		69
1	<i>Introduction</i>	71
2	<i>Caractéristiques I-V dans le détail, et conduction dans l'état ON</i>	71
3	<i>Caractéristiques RF, impédance à basses fréquences</i>	77
4	<i>Cinétique de la commutation de résistance</i>	81
5	<i>Temps de rétention</i>	86
6	<i>Influence du niveau du courant de compliance</i>	87
7	<i>Conclusion</i>	90

Chapitre 4 : Commutation dans les CBRAMs, en relation avec la structure de l'oxyde et la nature de l'électrode inerte

		95
1	<i>Introduction</i>	97
2	<i>Elaboration des structures mémoires</i>	98
3	<i>Influence de l'électrode inerte sur les caractéristiques courant-tension</i>	99
4	<i>Les mécanismes de commutation de résistance et le rôle de la cathode</i>	101
5	<i>Influence de la cristallinité de HfO₂ sur les caractéristiques courant-tension</i>	105
6	<i>Influence de l'électrode inerte et de la cristallinité de HfO₂ sur les caractéristiques courant-temps</i>	107
7	<i>Influence d'autres paramètres matériaux (précurseur de dépôt, nature de l'oxyde)</i>	111
7.1	HfO ₂ déposé par PEALD avec le précurseur Hf(NMe ₂) ₄	112
7.2	Cathodes en Pd, Ge et Cr	114

7.3	Remplacement de HfO ₂ par TiO ₂ et Al ₂ O ₃	116
7.4	Association de HfO ₂ avec TiO ₂	118
8	<i>Conclusion</i>	122
Conclusion générale et perspectives		127

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, de nouvelles applications et concepts dans les technologies de l'information et de la communication, tels que la vidéo haute définition, le divertissement multimédia, et les services de données/information, entrent chaque année sur le marché de la consommation. Ceci se traduit par une augmentation rapide de la demande de stockage d'informations, donnant aux dispositifs mémoire un poids de plus en plus important dans le marché de l'électronique. Toutes ces nouvelles applications nécessitent la manipulation et le stockage de grandes quantités de données. A titre d'exemple, actuellement plus de 32 Go de données peuvent être stockées dans un dispositif mémoire de type Flash (clé USB) et la capacité totale peut dépasser 1 To dans des disques durs de PC portables. En outre, ces dispositifs mémoire permettent de conserver des données sans alimentation, ce qui signifie qu'ils sont "non volatils". La non-volatilité, une grande capacité, une réponse rapide en lecture / écriture et effacement, une faible consommation d'énergie, et une endurance élevée, sont quelques-unes des exigences pour les produits mémoire [1].

De nos jours, la principale technologie pour les mémoires non volatiles est la technologie dite « Flash », basée sur un transistor MOSFET avec une grille flottante où les charges peuvent être stockées pour moduler la tension de seuil. La structure d'une mémoire Flash est donc relativement simple, et c'est cette simplicité, alliée à d'excellentes propriétés de rétention des données, qui ont rendu les mémoires Flash si populaires aujourd'hui. Cependant, la miniaturisation continue des transistors MOSFET ne va pas sans générer de nombreux problèmes. Par exemple, une épaisseur d'oxyde tunnel en deçà de 16 nm peut entraîner des conséquences indésirables, comme la perte des données et l'apparition d'un courant de fuite très élevé. Par conséquent, le concept de mémoire Flash fait actuellement face à de graves problèmes de mise en échelle [2]. Ceci a incité la communauté scientifique vers le développement de nouvelles technologies de mémoires non volatiles. Ainsi, une grande diversité de nouvelles technologies mémoire ont été proposées, telles que les mémoires FeRAM, MRAM, PCM et plus récemment, les mémoires à commutation de résistance aussi appelées ReRAM (Resistive Random Access Memories). C'est à cette dernière technologie que nous nous intéressons. Une mémoire ReRAM est basée sur une structure Métal/Isolant/Métal (MIM) présentant deux états de résistance distincts (codage binaire 0 ou 1). L'isolant est généralement un oxyde de métal de transition (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 ...) [3]. La commutation d'un état de résistance à un autre est contrôlée en tension. Ainsi, la résistance de

la structure peut basculer, de manière réversible, d'un état de faible résistance (état ON) à un état de forte résistance (état OFF) en appliquant une tension appropriée. La simplicité, de conception (structure MIM), de programmation (application d'une tension), et de lecture (courant), est le principal atout de la technologie ReRAM. Cependant, le développement de cette technologie est actuellement freiné par de nombreux problèmes de fiabilité, tels une rétention parfois limitée, ou des tensions de programmation qui varient d'un dispositif à l'autre. Ces problèmes sont liés à une absence d'identification claire des mécanismes de transition de résistance dans les oxydes employés.

L'objectif de notre travail est d'atteindre une meilleure compréhension des mécanismes qui sont à l'origine du changement d'état résistif dans les ReRAMs. Notre investigation sera plus particulièrement axée sur l'étude des propriétés électriques des structures MIM à base de couches minces de HfO_2 . L'utilisation de HfO_2 est justifiée par l'emploi de plus en plus généralisé de ce diélectrique en microélectronique. Nous nous focaliserons sur un type particulier de ReRAM : les CBRAMs (Conducting Bridge RAM) où le changement de résistance est lié à la diffusion du métal d'anode dans l'oxyde. Dans ce cadre, nos études seront centrées sur l'influence des métaux d'électrodes, en cherchant à comprendre comment l'anode, et la cathode, contrôlent le passage d'un état isolant (OFF) à un état conducteur (ON), c'est-à-dire comment les électrodes peuvent contrôler la diffusion du métal d'anode. Nous étudierons également l'impact de la structure de l'oxyde.

Le manuscrit de thèse est structuré en quatre chapitres :

Dans le chapitre 1 nous passons en revue les diverses technologies de mémoires non volatiles (FeRAM, MRAM et ReRAM). Ensuite nous présentons une synthèse bibliographique sur les Mémoires Résistives (ReRAM). Les différents modèles théoriques proposés dans la littérature pour expliquer la commutation de résistance dans les oxydes métalliques sont également évoqués. La fin de ce chapitre est dédiée à un état de l'art sur les mémoires CBRAM à base de HfO_2 qui constituent le principal objet de notre travail.

Le chapitre 2 présente une synthèse des travaux qui ont été effectués sur des cellules à base de HfO_2 avec différentes anodes. Nous y présentons des mesures du courant en fonction de la tension (I-V) et en fonction du temps (I-t). Le but de ce chapitre est de mettre l'accent sur la différence des mécanismes de commutation entre CBRAMs (diffusion du métal d'anode) et OxRAMs (dans ces dernières, la transition de résistance est liée à la formation de lacunes d'oxygène). Nous proposons, à la fin de ce chapitre, un modèle qualitatif permettant

d'expliquer le mécanisme de commutation d'un état de forte résistance vers un état de faible résistance pour les CBRAMs.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude du mécanisme de conduction dans l'état conducteur (ON) à travers des mesures électriques en DC (I-V et I-t) et en AC (spectroscopie d'impédance). Ces mesures nous permettent de mieux comprendre les mécanismes de conduction dans l'état ON, en mettant l'accent sur la géométrie des chemins de conduction. Nous discutons également des facteurs qui contrôlent la cinétique de commutation. On termine ce chapitre par quelques études sur la durée de rétention de l'état ON, et sur l'influence du niveau du courant de compliance sur la stabilité et la réversibilité de la commutation.

Le chapitre 4 est dédié à l'étude de l'influence de la nature de la cathode, et nous montrons que cette électrode, supposée « inerte » dans une CBRAM, a en fait un impact. Pour terminer, nous présentons l'influence de la structure de l'oxyde (amorphe /cristallin, monocouche / bicouche, épaisseur variable) sur la stabilité et la reproductibilité de la commutation.

En guise de conclusion, les résultats les plus pertinents de cette étude sont résumés, suivis de quelques perspectives d'études basées sur les travaux que nous avons réalisés.

- [1] J. C. Scott, Science. 304, **62** (2004).
- [2] L. Baldi and R. Bez. Microsyst Technol. 13 (2), **133** (2007).
- [3] A. Sawa, Materials Today, 11, **28** (2008).

Chapitre 1 : Contexte et motivations de l'étude

Chapitre 1 : Contexte et motivations de l'étude	6
1 Les différents types de mémoires	6
• Static RAM (SRAM) :	6
• Dynamic RAM (DRAM) :	6
- Mémoires ferroélectriques (Ferroelectric RAM - FeRAM) :	7
- Mémoires magnéto-résistives (Magnetoresistive RAM - MRAM)	8
- Mémoires à changement de phase (Phase Change RAM - PCRAM) :	8
2 Mémoires Résistives (Resistive Random Access Memory – ReRAM)	10
2.1 Principe de fonctionnement	10
2.2 Approche physique du phénomène ReRAM dans les oxydes	12
2.2.1 Effet d'interface (modification de la barrière Schottky)	13
2.2.2 Effet de volume	14
✓ Modèle fusible-antifusible des voies de conduction	14
✓ Transport ionique et réactions d'oxydoréduction	15
➤ Migration des cations issus de l'anode (mémoires résistives de type CBRAM)	15
➤ Migration des lacunes d'oxygène (mémoires résistives de type OxRAM)	17
3 Les études sur les mémoires ReRAM faisant usage de l'oxyde d'hafnium	18
3.1 L'oxyde d'hafnium	18
3.2 Dispositifs ReRAM à base de HfO₂	18
3.2.1 Les divers paramètres matériaux contrôlant les ReRAM à base de HfO ₂	18
3.2.2 Les mémoires CBRAM à base de HfO ₂	22

Chapitre 1 : Contexte et motivations de l'étude

1 Les différents types de mémoires

Les composants mémoires représentent un secteur clef de la microélectronique dont l'importance est liée à l'essor de l'électronique portable (téléphonie mobile, ordinateurs portables...) qui requière des capacités de stockage toujours plus importantes. Le stockage de l'information peut être divisé en deux catégories selon le type de la mémoire, mémoire volatile ou non-volatile. Les deux ont leurs avantages et leurs inconvénients : en résumé, les mémoires volatiles sont les plus rapides, mais elles occupent plus de place et sont plus coûteuses ; à l'inverse, les mémoires non-volatiles peuvent conduire à des densités d'intégration plus élevées, elles sont plus simples de conception, mais elles sont moins rapides, moins durantes et consomment plus d'énergie.

Les mémoires volatiles incluent plusieurs concepts de mémoire qui, dans tous les cas, nécessitent une alimentation continue pour maintenir les informations stockées. On peut citer les SRAM et DRAM :

- *Static RAM (SRAM)* : le mot statique indique que la mémoire conserve son contenu aussi longtemps qu'elle est alimentée. La cellule SRAM utilise six transistors et pas de condensateur. Ainsi la taille de chaque cellule est importante et cela limite l'utilisation de la SRAM à des mémoires à basse densité d'intégration. De plus, son coût est plus élevé que celui de la DRAM (voir ci-dessous). Par contre, l'accès aux données est plus rapide et la consommation est plus faible.
- *Dynamic RAM (DRAM)* : une DRAM, contrairement à une SRAM, doit être constamment rafraîchie afin de maintenir les données, d'où le terme "dynamique". Une cellule mémoire DRAM est composée d'un condensateur et d'un transistor. Ainsi, les DRAM peuvent être utilisés dans les applications nécessitant une haute densité d'intégration. Le coût d'une DRAM est aussi moindre que celui d'une SRAM.

Les mémoires non-volatiles rassemblent les types de stockage de l'information qui peuvent conserver les données stockées sans alimentation continue. Idéalement, une mémoire non volatile doit présenter des caractéristiques comme une haute densité d'intégration, un faible

coût, de hautes performances (vitesses d'accès, endurance, rétention), et une faible puissance [1]. Actuellement le marché des mémoires non volatiles est dominé par la technologie dite « Flash » (mémoire à grille flottante), et devrait le rester pour quelques années encore. C'est la technologie Flash qui est une des bases de la croissance exponentielle des applications portables, comme les appareils photo numériques, les téléphones cellulaires, et autres dispositifs personnels. Cependant, la technologie Flash se trouve actuellement confrontée aux limites rencontrées pour la miniaturisation des transistors [2]. En effet, une mémoire Flash reprend la structure d'un transistor MOS (Métal-Oxyde-Semiconducteur) avec une grille flottante. Une des limitations principale est la réduction de l'épaisseur de l'oxyde tunnel. L'amincissement de l'oxyde tunnel est en effet limité par des mécanismes de pertes de charge, de nature intrinsèque (évacuation des charges par effet tunnel direct) ou extrinsèque (évacuation des charges au travers de défauts, ou Stress Induced Leakage Current) [3]. Les autres inconvénients des mémoires Flash sont une faible endurance, une faible vitesse d'écriture/effacement, et une tension de fonctionnement élevée. Pour surmonter ces défis, l'intérêt pour des technologies alternatives s'est considérablement développé au cours de ces dernières années. Plusieurs travaux de recherche sont actuellement poursuivis pour explorer de nouveaux concepts afin de remplacer la technologie Flash. On peut par exemple citer les concepts suivants :

- *Mémoires ferroélectriques (Ferroelectric RAM - FeRAM)* : ces mémoires sont basées sur des matériaux ferroélectriques. Les ferroélectriques sont des matériaux polaires, où la basse symétrie cristalline produit au moins deux états d'équilibre de la polarisation spontanée en l'absence de champ électrique extérieur [4]. Ils sont caractérisés par des vecteurs de polarisation qui peuvent être orientés dans deux directions opposées par l'application d'un champ électrique externe. Les deux orientations de la polarisation permettent un codage binaire 1 et 0 (algèbre booléen). Les états de polarisation dans un cristal ferroélectrique sont dus à des déplacements d'ions métalliques positifs et d'ions négatifs d'oxygène dans des directions opposées [5]. Ces deux états sont thermodynamiquement stables et on peut commuter de l'un à l'autre par application d'un champ externe (appelé champ coercitif), à l'origine d'un cycle d'hystérésis caractéristique (voir la figure 1). Ainsi, aucun champ appliqué (ou aucune tension) n'est nécessaire pour maintenir les deux états polarisés, ce qui est à la base de la mémoire non volatile.

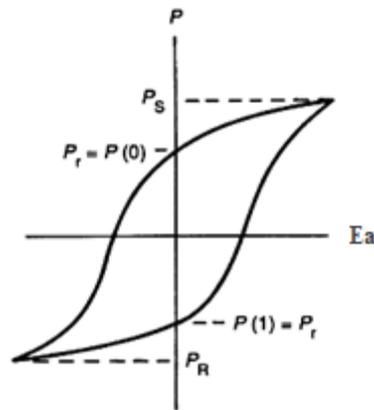


Figure 1 : Polarisation P en fonction du champ appliqué Ea, et son cycle d'hystérésis, dans un ferroélectrique typique [5].

- *Mémoires magnétorésistives (Magnetoresistive RAM - MRAM)* : la cellule MRAM comprend deux couches magnétiques séparées par une mince couche d'un matériau diélectrique jouant le rôle de barrière [6]. Ces mémoires sont conçues pour avoir deux états magnétiques différents, à l'origine d'un état de haute ou faible résistance, qu'il est possible de conserver sans apport d'énergie. Ces mémoires emploient une structure exploitant la magnétorésistance à effet tunnel. Lorsque l'aimantation des couches magnétiques est parallèle, comme le montre la Fig.2.a, la résistance est faible (état binaire "1"). Tandis que lorsque l'aimantation est antiparallèle, Fig.2.b, la résistance est plus élevée (état binaire "0").

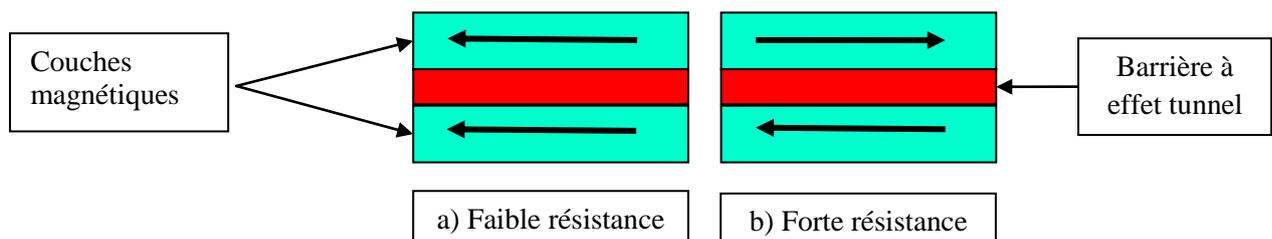


Figure 2 : Les deux états de la résistance, avec a) une faible et b) une forte résistance.

- *Mémoires à changement de phase (Phase Change RAM - PCRAM)* : la mémoire PCRAM est basée sur le passage d'un matériau entre l'état amorphe et l'état cristallin, provoqué par l'échauffement du matériau (effet Joule) [7]. Ce changement de phase entraîne une variation de la résistance électrique (stockage de l'information). Les avantages de cette approche sont que le changement de résistance est de plus d'un ordre de grandeur, et sa

structure simple (matériaux à changement de phase en sandwich entre deux électrodes) réduit le nombre d'étapes dans le processus de fabrication. Généralement, la phase amorphe possède une résistance électrique plus forte que la phase cristalline. Le fonctionnement est donc fondé sur le passage rapide et réversible entre une phase amorphe hautement résistive et une phase cristalline faiblement résistive. Le mode de fonctionnement est basé sur deux étapes : la première est d'appliquer une tension seuil qui consiste à chauffer le matériau par effet Joule au-delà de sa température de cristallisation, et donc obtenir la phase cristalline ; la deuxième étape est l'étape d'amorphisation, où le matériau est chauffé au-delà de sa température de fusion, liquéfié, puis figé dans sa phase amorphe par abaissement rapide de la tension. Pour cette raison, on voit que le niveau de courant pour la deuxième étape est plus élevé (Fig.3).

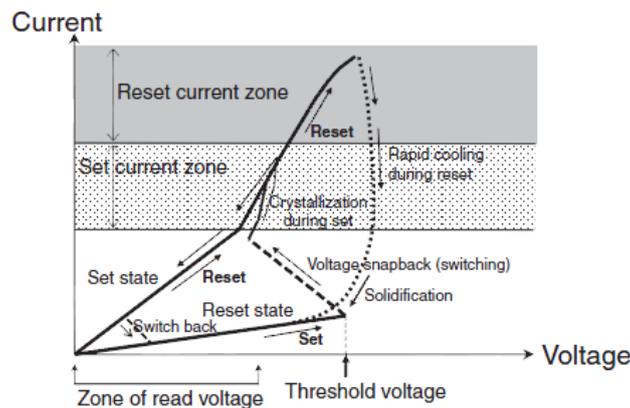


Figure 3 : Caractéristique Courant-Tension d'un dispositif de type PCRAM [7].

Ces concepts (FeRAM, MRAM, PCRAM) ont été développés à l'état industriel au cours des dernières années (première industrialisation de FeRAM en 2011 par Texas Instruments, de MRAM en 2004 par Infineon, Freescale et TSMC –entre autres-, et de PCRAM en 2008 par Intel et STMicroelectronics) mais, en comparaison de la technologie Flash, leurs applications restent cantonnées à des marchés restreints. Plus récemment, une autre technologie a attiré l'attention des technologues de la microélectronique, c'est celle des mémoires résistives (ou "Resistive RAM" - ReRAM). Industrialisée très récemment (par Panasonic, en 2014) la technologie ReRAM est signalée comme étant une des plus prometteuses en termes d'intégration et de performances. C'est à cette technologie que nous nous intéressons dans le présent travail, et nous allons la décrire en détail dans les paragraphes suivants.

2 Mémoires Résistives (Resistive Random Access Memory – ReRAM)

2.1 Principe de fonctionnement

Une cellule ReRAM a une structure tout à fait simple. Il s'agit d'un dispositif MIM (Métal-Isolant-Métal) (Fig.4) qui présente une hystérésis dans sa caractéristique courant-tension I-V (Fig.5 et Fig.6).

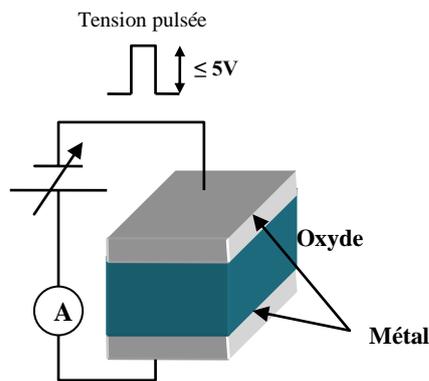


Figure 4 : Structure d'une mémoire ReRAM.

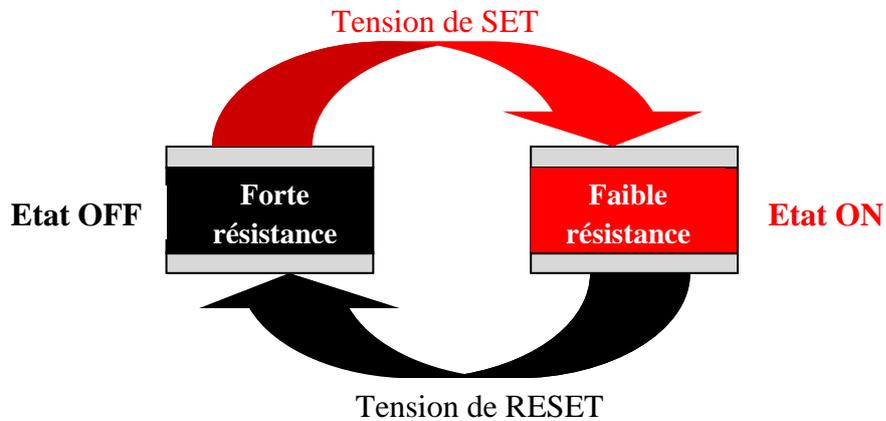


Figure 5 : Représentation schématisée du principe de fonctionnement d'une cellule ReRAM.

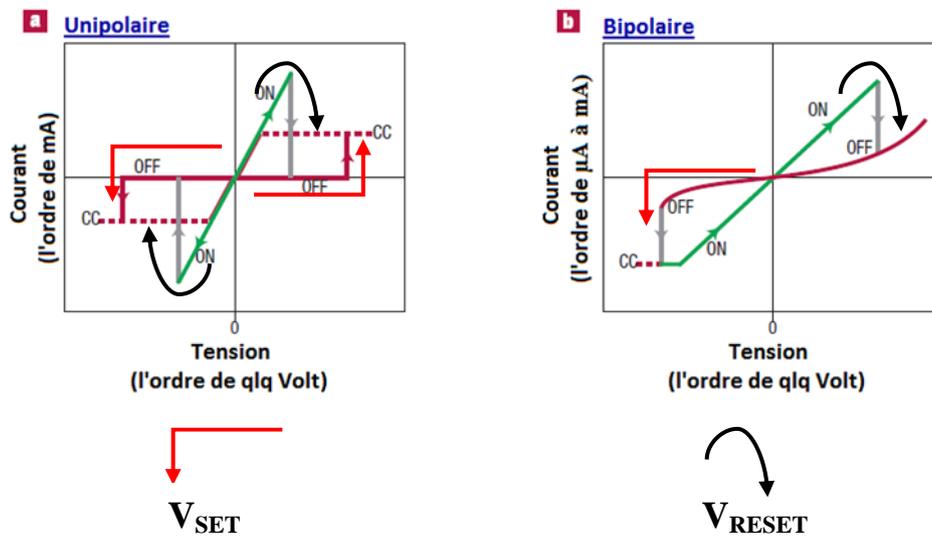


Figure 6 : Illustration du phénomène de commutation de résistance : (a) commutation unipolaire et (b) commutation bipolaire [8].

Une ReRAM est basée sur le fait que certains matériaux présentent un changement de résistance (ou transition résistive) suite à l'application d'une tension. Initialement, la structure MIM présente une forte résistance (High Resistive State – HRS -, ou état OFF). Lorsqu'on augmente la différence de potentiel aux bornes de la structure, à une certaine valeur de la tension le dispositif passe dans un état conducteur, ou tout au moins de basse résistance (Low Resistive State – LRS-, ou état ON). Il est possible de refaire passer le dispositif dans un état isolant. La commutation entre états OFF et ON peut se faire en appliquant une tension de polarité opposée (mode « bipolaire », le plus général, Fig.6.b). Dans certains cas, on peut rebasculer vers un état isolant en appliquant une tension de même polarité (mode « unipolaire », Fig.6.a). Le cycle isolant-conducteur-isolant peut être répété quasi indéfiniment (des études de la littérature montrent jusqu'à 10^5 - 10^6 cycles). On a ainsi une structure possédant deux niveaux de résistance (isolant/conducteur), avec possibilité de commuter de l'un à l'autre par simple application d'une tension : ces dispositifs peuvent être utilisés pour réaliser des mémoires non volatiles ré-inscriptibles. La structure utilisée (empilement MIM) est beaucoup plus simple qu'un transistor MOS (technologie Flash), ce qui rend les dispositifs ReRAM très attractifs et beaucoup moins limités en termes de miniaturisation [9,10].

La commutation d'un état à l'autre est assurée par l'application de deux tensions, notées V_{SET} et V_{RESET} . V_{SET} est appliquée afin de basculer le système de l'état OFF à l'état ON, et la remise à zéro (état ON vers OFF) est assurée par l'application de V_{RESET} (Fig.6).

A noter que certaines mémoires ReRAM nécessitent une procédure dite de « forming », appliquée sur une mémoire vierge, identique à la procédure de SET, mais nécessitant une tension supérieure à la tension de SET.

Enfin, lors du processus de SET, marqué par le passage de l'état OFF vers l'état ON, le courant qui circule dans l'échantillon est limité par le circuit électrique externe (l'électromètre ou une résistance dans le cadre d'une mesure en laboratoire, ou un transistor dans le cas de cellules intégrées). Cette limite de courant est appelée « courant de compliance (CC) ». Ce courant de compliance joue un rôle très important, car au moment de la commutation SET, le courant augmente brusquement, de sorte que la cellule peut être endommagée irréversiblement si rien n'est fait pour limiter l'emballement thermique (claquage irréversible du diélectrique). Par conséquent, le rôle du courant de compliance est d'éviter la rupture définitive du diélectrique. Il est à noter que le courant de compliance utilisé pour la commutation SET doit être désactivé lors du RESET (remise à zéro) car le courant RESET est généralement plus élevé que le courant de compliance (la réinitialisation peut ne pas avoir lieu si on maintient un courant limite). Le courant de compliance est par conséquent inutile pour la commutation RESET.

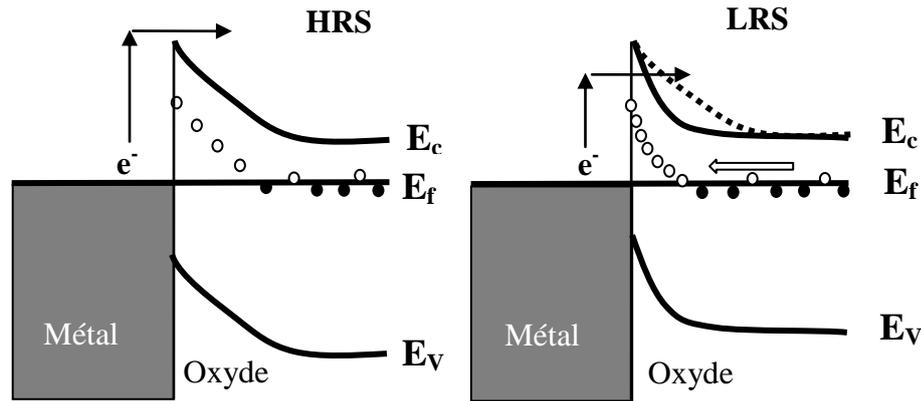
2.2 Approche physique du phénomène ReRAM dans les oxydes

La plupart des matériaux utilisés pour les ReRAM sont des oxydes métalliques, simples (NiO...), binaires (TiO_2 , HfO_2 ...), ou plus complexes (perovskites...). L'origine de la commutation de résistance dans ces oxydes métalliques est encore mal connue, bien que le phénomène soit clairement observé. A noter que la grande variété de matériaux qui peuvent être utilisés laisse supposer qu'il existe un mécanisme physique commun, de nature assez générale, sans lien étroit avec la structure de l'oxyde.

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés afin d'expliquer la commutation de résistance. Quelques-uns sont présentés dans la suite. Ces modèles peuvent être classés en deux groupes, suivant que la transition de résistance implique un effet de volume ou d'interface. Un effet de volume revient à dire que l'origine de la transition de résistance réside au niveau du volume de notre cellule. Par contre, un effet d'interface revient à dire que le phénomène de commutation est contrôlé par l'interface métal / oxyde.

2.2.1 Effet d'interface (modification de la barrière Schottky)

Dans plusieurs modèles, la commutation de résistance a été mentionnée comme étant liée à un effet d'interface [11-14]. A titre d'exemple, dans la suite nous allons présenter un des modèles proposé [14]. Dans une jonction métal / semi-conducteur, lorsque les deux matériaux sont en contact, les électrons s'échangent entre les deux matériaux jusqu'à l'alignement des niveaux de Fermi du semi-conducteur et du métal. Pour un semi-conducteur de type n, une courbure de bande apparaît en surface due à un déficit d'électrons (qui ont transité du semi-conducteur vers le métal) (voir Fig. 7). Les électrons en provenance du métal doivent surmonter une barrière d'énergie correspondant à l'écart entre le niveau de Fermi du métal et le haut de la bande de conduction du semi-conducteur. Cette différence d'énergie est appelée barrière Schottky. Dans ce modèle, on considère que le phénomène de commutation de résistance est lié à la modification de la barrière Schottky (modification de la largeur et/ou de la hauteur de barrière) en raison du mouvement de lacunes d'oxygène [14]. Les lacunes d'oxygènes sont des défauts courants, rencontrés dans la plupart des oxydes (étudiés pour les ReRAM, comme HfO_2 par exemple). Les lacunes d'oxygène agissent comme des dopants donneurs. Ces lacunes d'oxygène conduisent à des modifications de la barrière Schottky, avec pour conséquence une variation du courant par effet tunnel. En effet, les lacunes d'oxygène (chargées positivement) vont migrer vers la cathode [12]. Comme les joints de grains sont des chemins de diffusion rapide (même à des températures réduites), les lacunes vont suivre les joints de grains, ou même des plans de dislocation, pour venir s'accumuler à la cathode. Ceci favorise la conduction par effet tunnel (les électrons franchissent la barrière Schottky par effet tunnel) et le système passe à l'état ON. Si on inverse la polarisation de la tension appliquée, les lacunes rebroussent chemin vers la cathode (ancienne anode). La largeur de barrière augmente empêchant le passage des électrons par effet tunnel (état OFF). Dans ce modèle, la commutation s'effectue uniquement au niveau des interfaces. La conduction est localisée au lieu de diffusion des lacunes (joints de grains dans notre exemple), et il s'agit donc d'une conduction localisée en certains points du contact.



- : Lacune d'oxygène neutre (niveau donneur) ; $V_O^+ + e^-$
- : Lacune d'oxygène chargée positivement (niveau donneur ionisé)

Figure 7 : Illustration du phénomène de commutation de résistance induit par effet Schottky.

Lorsqu'une tension négative est appliquée sur le métal (cathode), les lacunes chargées positivement migrent vers la cathode. La densité de niveaux donneurs ionisés augmente à l'interface, entraînant une diminution de la largeur de la barrière Schottky (effet tunnel favorisé).

2.2.2 Effet de volume

Les modèles basés sur un effet de volume sont des modèles filamenteux, dans lesquels la formation et la rupture de chemins conducteurs (filaments) est la cause de la commutation de résistance.

✓ *Modèle fusible-antifusible des voies de conduction* : les voies de conduction sont censées être formées ou rompues par la tension appliquée. La formation ou la rupture du chemin de conduction est essentiellement due à une contribution thermique [15]. Comme nous l'avons indiqué précédemment, la commutation intervient lorsque la tension appliquée dépasse une certaine valeur de la tension seuil pouvant conduire au claquage du matériau diélectrique. Pour cette raison, une limite de courant est imposée au dispositif pour éviter un claquage irréversible. De ce fait, seul un filament très fin se forme entre les deux électrodes. La nature du filament conducteur ainsi formé n'est pas claire. Il s'agit de défauts liés au claquage (limité) du diélectrique. Ces défauts peuvent être des cations métalliques issus de l'anode, ou des lacunes d'oxygène créées par réactions d'oxydo-réduction à l'anode ou par impact d'électrons chauds injectés à la cathode. Nous discuterons de ces mécanismes par la suite. Le modèle fusible / antifusible fait abstraction de la nature des défauts. Lors de la remise à zéro (commutation RESET), les voies de conduction deviennent localement rompues

lorsque le filament est parcouru par un courant trop élevé. Ceci est dû à une augmentation très importante de la température dans le filament. Le filament est ainsi détruit par effet Joule comme le serait le fil d'un fusible.

Dans certains cas, la rupture du filament n'est pas entière (c.-à-d. des résidus du filament reste au sein de la cellule mémoire). Ceci se traduit par une commutation entre l'état OFF et l'état ON (processus de SET) impliquant une tension de SET plus faible que celle nécessaire à la commutation précédente. La commutation de résistance unipolaire (URS : Unipolar Resistive Switching, Fig. 6.a), observable dans plusieurs oxydes de métaux de transition binaires, appartient à cette catégorie. Nous pouvons citer TiO_2 [16], ou Nb_2O_5 [17] qui ont été souvent rapportés comme matériaux conduisant à un fonctionnement du type fusible / antifusible.

✓ *Transport ionique et réactions d'oxydoréduction* : dans la partie qui suit, nous allons mettre l'accent sur les mécanismes de création de défauts résultant de l'application d'une tension aux bornes de la structure MIM. Le transport de cations issus de l'anode, ou la migration de lacunes d'oxygène, constituent les principaux mécanismes mis en avant pour expliquer la commutation de résistance.

➤ *Migration des cations issus de l'anode (mémoires résistives de type CBRAM)* : des cations issus de l'anode peuvent donner naissance à des chemins conducteurs dans l'oxyde. Ce phénomène conduit aux mémoires résistives de type CBRAM (Conducting Bridge ReRAM). Le système MIM est composé (i) d'une anode qui est un métal « électrochimiquement actif », c.à.d. capable de fournir des cations qui vont être injectés dans l'oxyde (électrode dite « active ») ; (ii) de l'oxyde qui joue le rôle « d'électrolyte solide », c.à.d. d'un milieu dans lequel les cations issus de l'anode pourront migrer sous l'effet du champ électrique appliqué ; (iii) d'une cathode constituée d'un métal « inerte », c.à.d. ne fournissant pas de cations à l'oxyde (électrode dite « inerte »). Le processus de SET commence au niveau de l'interface anode / oxyde, où les atomes de l'anode sont oxydés et injectés dans l'oxyde. Sous l'action du champ, ces cations métalliques vont migrer vers la cathode. Une fois que les cations métalliques atteignent la cathode (électrode inerte), ils vont capter des électrons et ainsi se réduire (électro-cristallisation) pour former un ou plusieurs ponts conducteurs (voir Fig.8, prenant pour exemple une anode Ag). Ce processus d'électro-cristallisation entraîne la croissance de filaments métalliques depuis la cathode vers l'anode. Au cours de la croissance du filament métallique, le potentiel du filament est celui de la cathode, ce qui empêche son oxydation (sa dissolution). Ainsi, lors du SET, le filament croît

depuis l'électrode inactive (cathode) vers l'électrode active (anode). Lorsque le filament atteint l'anode, le dispositif commute à l'état ON. Comme le montre la Fig. 8, on note la forme du filament (conique), avec le sommet du cône du côté de l'électrode active.

Après inversion de la polarité de la tension appliquée, l'électrode inactive devient anode et l'électrode active devient cathode. En augmentant la différence de potentiel au-delà d'une certaine valeur (V_{RESET}), le filament métallique va être oxydé de nouveau et dissous dans l'isolant. Du fait de la forme conique du filament, la résistance du cône métallique est plus élevée en son sommet. C'est donc en ce point que le gradient de potentiel (le champ électrique) est le plus élevé. C'est également en ce point que la température du filament est la plus élevée (effet Joule). Par conséquent, c'est au sommet du cône que la dissolution est amorcée. Lors de la phase de RESET, le filament va donc se rétracter depuis l'électrode active (nouvelle cathode) vers l'électrode inactive (nouvelle anode). Ainsi, les atomes mis en jeu précédemment dans le processus de SET vont être récupérés par l'électrode active (nouvelle cathode) et l'état OFF est rétabli [18]. Pour terminer, notons que dans la phase de RESET aucun nouveau filament ne peut croître puisque l'anode est un métal « inerte », ne fournissant pas de cations à l'oxyde (Pt sur l'exemple de la Fig.8).

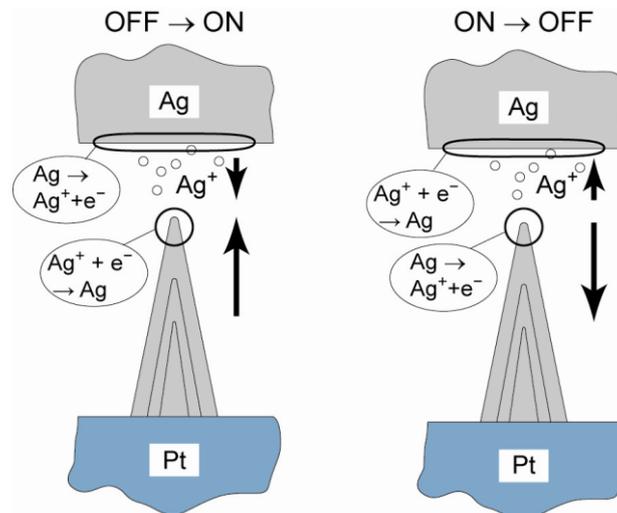


Figure 8 : Phénomène de commutation de résistance basé sur le processus de métallisation électrochimique (principe à la base des mémoires résistives de type CBRAM) [18]. Schéma de gauche (processus de SET) : les cations (Ag^+) produits à l'électrode active (Ag, anode) migrent vers l'électrode inactive (Pt, cathode) où ils sont réduits pour former un pont conducteur (Ag) entre les deux électrodes. Schéma de droite (processus de RESET) : la tension est inversée, ainsi le pont conducteur en contact avec l'électrode inactive (Pt, nouvelle anode) est dissous.

➤ *Migration des lacunes d'oxygène (mémoires résistives de type OxRAM) :* dans de nombreux oxydes, en particulier les oxydes de métaux de transition, les lacunes d'oxygène (et les ions oxygène) sont généralement mobiles. Dans ce cas, la commutation de résistance est souvent attribuée à la création de lacunes d'oxygène dans l'oxyde. Sous polarisation, des lacunes d'oxygène sont générées dans l'oxyde (réactions redox à l'anode, ou rupture de liaisons métal-oxygène sous l'effet d'électrons énergétiques). Dans le même temps, sont créés des ions oxygène (O^{2-}). Les ions oxygène migrent vers l'anode, tandis que les lacunes d'oxygène (chargée positivement, V_O^{z+}) migrent vers la cathode. En rejoignant l'anode, les ions oxygène perdent leur excès d'électrons, ce qui peut entraîner un dégagement d'oxygène gazeux ou une oxydation de l'anode. Au niveau de la cathode, des électrons seront injectés sur les lacunes d'oxygène (niveaux donneurs ionisés, V_O^{z+}) et pourront rejoindre l'anode par des mécanismes de sauts entre lacunes (conduction par « hopping »). Un courant circule donc dans le dispositif (état ON). Ainsi, les chemins de conduction dans l'oxyde sont considérés comme composés de lacunes d'oxygène (Fig. 9) ou, de manière similaire, comme composés de phases sous stœchiométriques en oxygène ayant une conductivité supérieure à celle de la phase stœchiométrique. C'est donc la génération de lacunes d'oxygène qui joue un rôle primordial dans le comportement de ces oxydes métalliques. Cette classe de ReRAM, basée sur la présence de lacunes d'oxygène (et d'ions oxygène), définit les mémoires résistives de type OxRAM (Oxygen based ReRAM). La transition de résistance dans les OxRAMs est beaucoup moins comprise que la transition résistive induite par la migration des cations issus de l'anode (qui a été décrite précédemment et qui définit les CBRAMs).

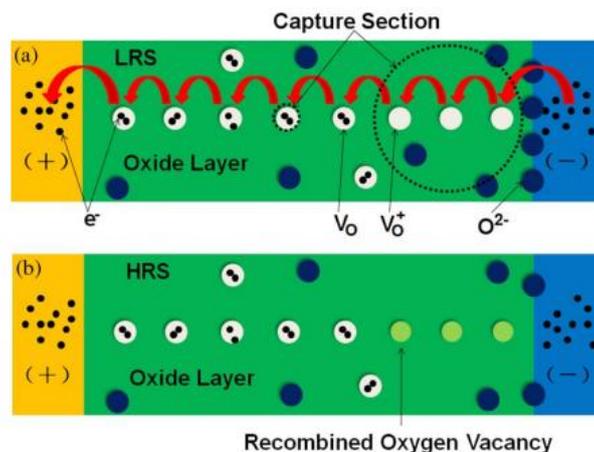


Figure 9 : La formation (destruction) du filament conducteur constitué de lacunes d'oxygène (mémoires résistives de type OxRAM) [19].

3 Les études sur les mémoires ReRAM faisant usage de l'oxyde d'hafnium

3.1 L'oxyde d'hafnium

L'oxyde d'hafnium " HfO_2 " est l'un des composés les plus courants et stables d'hafnium. Il est un isolant électrique ayant une largeur de bande interdite de l'ordre de 5.2 – 6 eV [20]. Plusieurs phases cristallines d'oxyde d'hafnium ont été observées expérimentalement, comprenant les phases cubique, tétragonale, monoclinique et orthorhombique [21]. En raison de sa constante diélectrique qui peut être 6 fois plus élevée que celle de SiO_2 (dépendant de la structure et de la méthode de dépôt), HfO_2 a été introduit par Intel en 2007 en remplacement de l'oxyde de silicium comme isolant de grille dans les transistors à effet de champ. Depuis, les matériaux à base de HfO_2 sont utilisés comme diélectriques high-k pour les grilles des transistors CMOS hautes performances [22]. HfO_2 est donc un matériau qui est maintenant largement utilisé et bien maîtrisé en microélectronique. C'est pourquoi, au cours de ces dernières années, il a attiré un intérêt considérable pour les mémoires résistives. C'est également pour cette raison que nous avons choisi cet oxyde comme isolant de nos structures MIM pour l'étude de la transition de résistance dans les ReRAMs.

3.2 Dispositifs ReRAM à base de HfO_2

Une grande quantité d'études dans la littérature ont rapporté la présence du phénomène de commutation de résistance dans les dispositifs mémoire à base de HfO_2 . Les conditions de croissance des couches minces de HfO_2 , ainsi que le choix des électrodes métalliques pour former la cellule MIM, sont des paramètres qui ont été plus particulièrement étudiés. Nous allons ici rappeler quelques résultats de la littérature qui nous serviront à mieux situer nos travaux.

3.2.1 Les divers paramètres matériaux contrôlant les ReRAM à base de HfO_2

Les propriétés des couches de HfO_2 , telles que la stœchiométrie, le dopage, l'épaisseur, ainsi que la méthode d'élaboration, peuvent affecter les propriétés de transport électronique et cationique du matériau. De ce point de vue, Hildebrandt et al. ont modifié les propriétés de transport électrique de HfO_2 en jouant sur la stœchiométrie, ce qui permet d'introduire des lacunes d'oxygènes [23]. La bande interdite, de l'ordre de 5.7 eV pour un composé stœchiométrique HfO_2 , diminue de plus de 1eV pour les composés formés avec un débit d'oxygène inférieur à la valeur de débit idéal pour former HfO_2 (technique de dépôt par faisceau d'ions). De plus, les lacunes d'oxygènes semblent former une bande de défauts au

niveau de Fermi. La commutation de résistance dans les oxydes non-stœchiométriques a été rapportée comme menant à des meilleures performances en termes de consommation d'énergie [24], d'endurance et de rétention, sans avoir besoin d'une étape de forming. Les mêmes auteurs (Hildebrandt et al.) ont testé l'effet de la non-stœchiométrie des films de HfO_2 sur la tension de forming [25]. En comparant des films de même épaisseur (20 nm), la tension de forming (V_F) diminue considérablement, de -2V pour les films stœchiométriques à -1.5 V pour les films HfO_{2-x} . De plus, V_F est très proche de la valeur de la tension de SET. Ces résultats semblent confirmer le rôle prépondérant joué par les lacunes d'oxygène dans la transition de résistance.

Non seulement la stœchiométrie des films de HfO_2 a un effet direct sur la tension de forming, mais aussi l'épaisseur des films joue un rôle important puisque V_F (films non stœchiométriques) est de l'ordre de -1.5 V et -3.2 V pour des épaisseurs de 20 nm et 50 nm respectivement. Chen et al. ont également montré que V_F peut être contrôlée par la variation de l'épaisseur des couches de HfO_x [26]. L'empilement étudié est $\text{TiN}/\text{Ti}/\text{HfO}_x/\text{TiN}$ avec une épaisseur de HfO_x variant entre 20 nm et 3 nm. La Fig. 10 montre une variation linéaire de V_F avec l'épaisseur. Ces résultats montreraient que le champ électrique gouverne la commutation de résistance (et pas la tension appliquée sur les électrodes). Ceci tendrait à prouver que des mécanismes activés en champ sont à l'œuvre (comme des ruptures de liaisons métal-oxygène évoquées au chapitre précédent pour les OxRAMs), et non pas des réactions d'oxydoréduction aux électrodes. Cependant, dans nos cas d'études, nous verrons que ceci n'est pas vérifié.

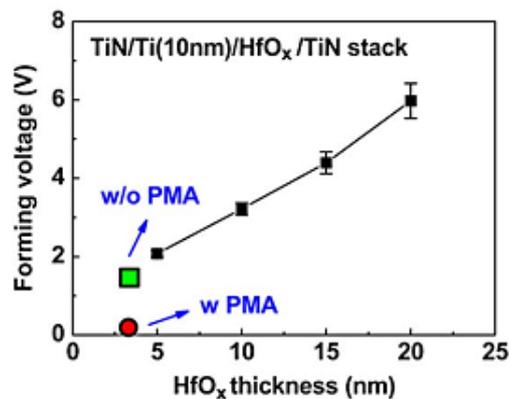


Figure 10 : La dépendance de la tension de forming en fonction de l'épaisseur du film HfO_x et d'un recuit post-métallisation (avec une électrode en Ti) [26].

En plus de l'influence de l'épaisseur, Chen et al. ont étudié l'influence d'un recuit post-métallisation (post metal annealing PMA) à 450 °C sous N_2 pendant 5 min. Ceci n'a pas

affecté la variation de V_F pour les films d'épaisseur supérieure à 5 nm. Pour le film de HfO_x d'épaisseur 3 nm sans PMA, V_F est de l'ordre de 1.4 V. Par contre, une diminution de la tension de forming a été observée après un PMA, et le dispositif montre un comportement bipolaire stable sans avoir besoin d'un processus de forming. Par la réaction entre Ti et HfO_x , de l'oxygène est extrait de l'oxyde, et les chemins conducteurs, qui sont constitués de lacunes d'oxygène, sont formés. L'utilisation d'une électrode en Ti pour contrôler les performances de la mémoire a été démontrée par plusieurs auteurs (par exemple, Cagli et al [27]). Ti induit la formation de lacunes d'oxygène, ce qui facilite la commutation. Cette technique, qui consiste à utiliser une électrode de Ti pour générer des lacunes d'oxygène, est maintenant largement utilisée pour les ReRAMs. Ceci montre qu'au-delà d'un contrôle par la technique de dépôt, les défauts (lacunes d'oxygène) peuvent être contrôlés par la nature des électrodes.

Concernant les électrodes, plusieurs autres études ont été menées afin de comprendre leur impact. Lin et al. ont utilisé un substrat de Si fortement dopé p^+ comme une électrode inférieure avec une variété d'électrodes supérieures telles que TiN (200 nm)/Ti (15 nm), Ta (100 nm), Cu (100 nm), Ni (100 nm) et Pt (100 nm), déposées sur des films de HfO_2 d'épaisseur 50 nm [28]. Pour toutes les cellules, pour avoir une commutation de résistance, une étape de forming (application d'un champ électrique de l'ordre de 5 MV/cm) est nécessaire. Une variété de réponses a été observée selon les électrodes employées et la polarité de la tension de forming. Les dispositifs avec TiN/Ti, Ta, et Pt comme électrode montrent un comportement bipolaire avec des tensions de SET positives, indépendamment de la polarité de V_F . Ceux avec des électrodes de Cu et Ni montrent un comportement similaire avec une tension de forming négative, et un comportement apolaire (les deux comportements unipolaire et bipolaire coexistent) avec une tension de forming positive. La distribution statistique des Tensions de SET et RESET avec les différents électrodes supérieures est présentée en figure 11.

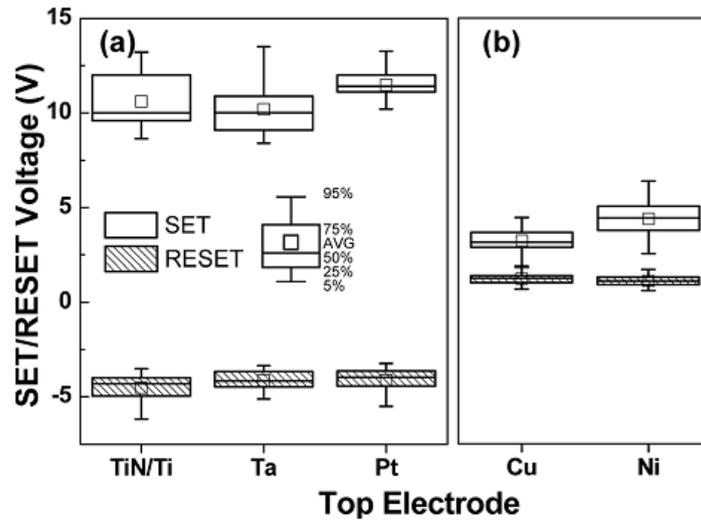


Figure 11 : Distributions statistiques des tensions de commutation (a) commutation résistive bipolaire et (b) commutation résistive apolaire [28].

Les cellules avec une électrode supérieure en Cu et Ni, sous une tension de forming positive, montrent donc un comportement singulier (commutation apolaire). On peut penser que ces électrodes conduisent à un comportement de type CBRAM (alors que les électrodes en Ti, Ta et Pt semblent conduire à un comportement de type OxRAM). Pour prouver l'existence de filament de Ni dans HfO_2 , une analyse SIMS est effectuée (fig.12).

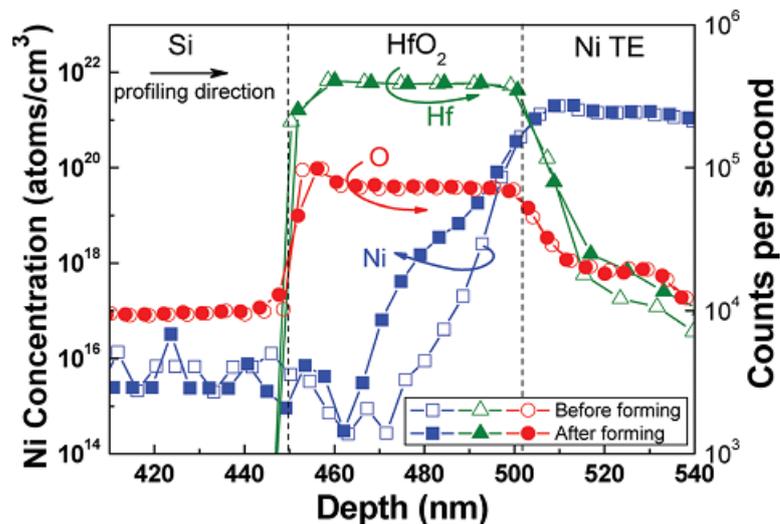


Figure 12 : Profils SIMS de Hf, O, et Ni dans l'empilement Ni/ HfO_2 /Si avant et après un forming positif [28].

Une migration de Ni à travers la couche de HfO_2 est clairement observée après le processus de forming, tandis que le profil d'oxygène reste inchangé. Ceci semble indiquer un comportement de type CBRAM. Cependant, à l'interface avec le silicium les profils de Ni

sont identiques. Or des filaments de Ni devraient être en contact avec Si après forming. Ceci souligne la difficulté d'analyser la nature des filaments après commutation. En effet, les filaments ont un diamètre très faible (probablement de l'ordre du nm), et les analyses chimiques traditionnelles (RBS, SIMS, XPS...) n'ont pas la sensibilité nécessaire.

3.2.2 Les mémoires CBRAM à base de HfO_2

3.2.2.1 Les buts de la thèse

La brève revue présentée dans les chapitres précédents amène la question suivante : pour un couple d'électrodes données, aura-t-on un comportement de type OxRAM (commutation contrôlée par la création de lacunes d'oxygène), ou de type CBRAM (commutation contrôlée par la diffusion des cations de l'anode) ? Nous venons de voir qu'il était difficile de répondre, à priori, à cette question. Même après forming, les analyses physico-chimiques usuelles ne permettent pas de répondre avec certitude, car elles n'ont pas la sensibilité pour analyser les chemins conducteurs (il est généralement supposé que le diamètre du, ou des filaments, est de l'ordre du nanomètre). Il faut avoir recours à des analyses physico-chimiques à l'échelle nanométrique (HRTEM, nano-EDX...), mais ces dernières supposent tout d'abord d'avoir localisé un filament, puis ensuite d'avoir préparé l'échantillon pour procéder à une analyse de ce filament (par exemple sur sa longueur). Peu d'analyses de ce type ont été effectuées (nous y reviendrons au chapitre II). Il est d'ores et déjà important de noter que certaines analyses montrent la présence de lacunes d'oxygène *et* du métal d'anode. Ceci montre que la distinction entre OxRAM et CBRAM est en fait moins nette qu'on pourrait le penser. Notre modèle, développé au chapitre II, montrera que les lacunes d'oxygène peuvent aider à la diffusion du métal d'anode, et qu'il est par conséquent logique de retrouver le métal d'anode sur les chemins lacunaires.

Le simple choix du métal pour fabriquer une CBRAM n'est pas évident. Bien sûr, il s'agit de choisir un métal qui diffuse facilement dans l'oxyde. Mais quel est-il ? Cette simple question n'a pas de réponse claire pour HfO_2 . On sait par exemple que certains métaux, comme Cu, diffuse facilement dans SiO_2 . Est-ce vrai pour HfO_2 ? En fait, la question plus fondamentale est : quels sont les mécanismes qui conduisent à la diffusion du métal d'anode dans l'oxyde ? Le chapitre II tentera d'y répondre.

Enfin, ayant identifié une anode qui permet d'élaborer des CBRAMs, comment optimiser la structure MIM (son oxyde et l'électrode inerte) pour améliorer les caractéristiques de la mémoire ? Cette question sera traitée dans le chapitre IV. Pour terminer ce chapitre

introductif, nous allons maintenant présenter une revue des travaux spécifiquement consacrés aux CBRAMs à base de HfO_2 , car notre travail est essentiellement consacré à ces dispositifs.

3.2.2.2 CBRAMs utilisant HfO_2 élaboré par ALD

Au cours des dernières années, la méthode de dépôt par couche atomique (ALD) de HfO_2 en microélectronique a pris de l'importance pour la fabrication des condensateurs MIM et des grilles de transistors. Ainsi, il serait intéressant, en termes d'intégration, d'avoir des CBRAMs à base de HfO_2 élaboré par ALD. C'est le choix que nous avons fait. Il convient de noter que peu de travaux ont été publiés sur les CBRAMs utilisant du HfO_2 élaboré par ALD [29-32]. Ces travaux sont présentés dans ce qui suit.

Chen et al [30] ont testé la structure Ni / HfO_2 / TiN dans les deux modes (unipolaire et bipolaire), en comparant cette structure avec un empilement où NiPtSi est utilisé en remplacement de Ni. La figure 13 montre le comportement typique (SET et RESET) de Ni / HfO_2 20 nm / TiN, en mode unipolaire (a) et bipolaire (b).

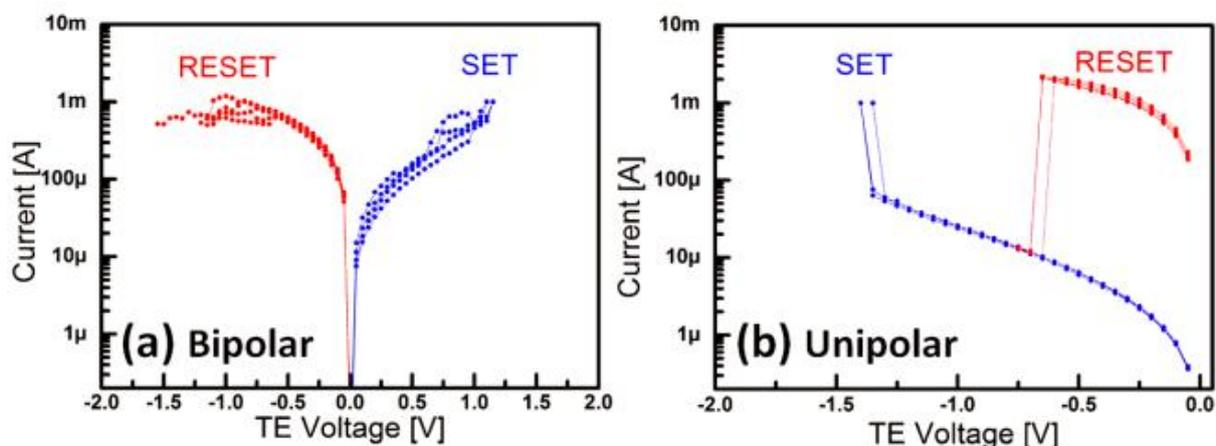


Figure 13 : Comportement (a) bipolaire et (b) unipolaire de la cellule Ni / HfO_2 -20 nm / TiN (la polarité de la tension est celle appliquée sur TiN) [30].

On note une nette différence de comportement entre les deux modes. En se basant sur la différence de comportement I-V au niveau du RESET, progressif (mode bipolaire) et abrupt (mode unipolaire), Chen et al. suggèrent qu'un comportement de RESET progressif indique une destruction progressive du filament. Ceci a été rapporté pour d'autres systèmes à base de HfO_2 (bipolaire) [33-34], où la formation du filament a été attribuée aux lacunes d'oxygène. En revanche, lorsqu'une tension positive est appliquée sur Ni pour le SET, le RESET abrupt pourrait correspondre à la présence d'un filament à base de Ni. Une comparaison de

rendement sur les 5 premiers cycles de SET /RESET, pour les deux électrodes (Ni et NiPtSi) et pour différentes épaisseurs, est illustrée en figure 14.

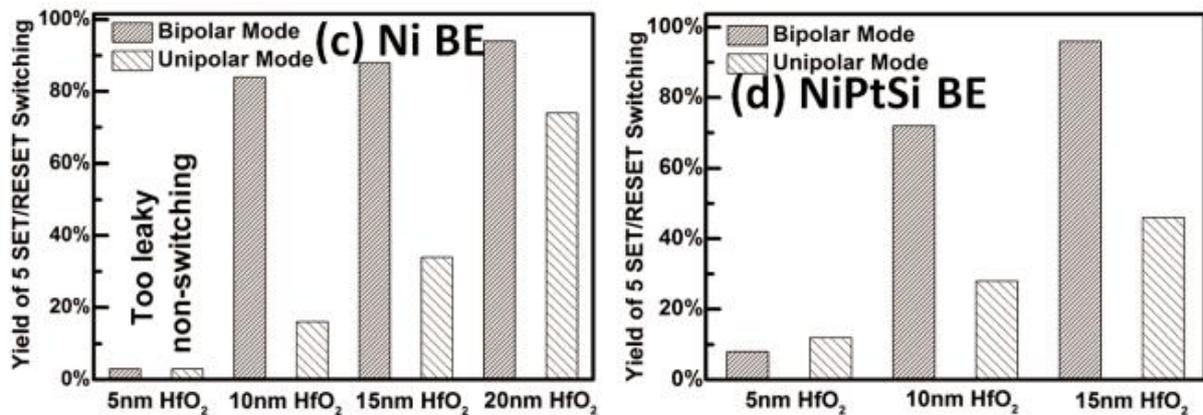


Figure 14 : Rendement sur les 5 premiers cycles de commutation [30].

L'augmentation de l'épaisseur de HfO₂ entraîne l'amélioration du rendement de la commutation pour les deux modes. Les meilleures performances sont obtenues pour une épaisseur de 20 nm avec l'électrode de Ni. L'analyse TOF-SIMS (figure 15) montre une grande quantité de Ni diffusé dans le film de HfO₂. Par contre la diffusion de Ni est considérablement réduite pour l'électrode de NiPtSi. Cette différence est attribuée à la différence de potentiel nécessaire pour produire Ni²⁺ (plus grande de 0.5 eV dans le cas de NiPtSi) [30].

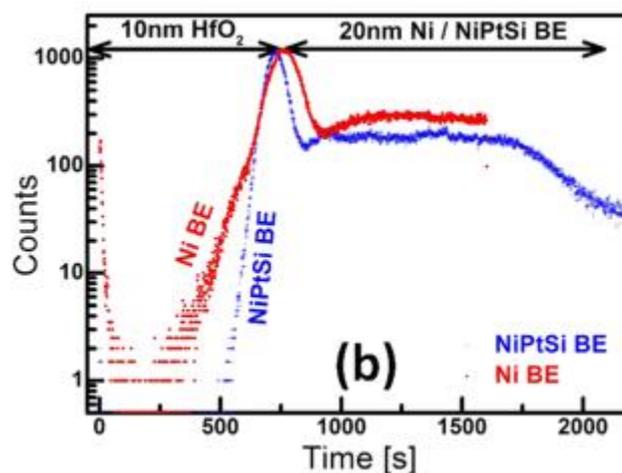


Figure 15 : Analyse ToF-SIMS pour 10 nm de HfO₂ avec une électrode de Ni ou de NiPtSi [30].

D'autres études ont été menées par Briggs et al. [35] en utilisant du Cu comme électrode active et Ni, Pt, Al, et Au comme électrodes inertes. L'électrode active de Cu est utilisée

comme substrat de dépôt. Ainsi, lors du dépôt de HfO_2 par ALD sur l'électrode de Cu, l'oxyde se trouve dopé par du Cu (dopage de l'ordre de 5 %). Des mesures XPS et SIMS ont montré qu'une couche de Cu_xO est formée à l'interface HfO_2 / Cu . Les mesures I-V montrent un comportement apolaire, indépendamment de la nature de l'électrode inerte. Wang et al. [36] ont utilisé un procédé de dopage similaire.

La figure 16 montre les caractéristiques I-V observées pour la structure $\text{NiSi} / \text{HfO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{Si}$, étudiée par Wu et al. [29].

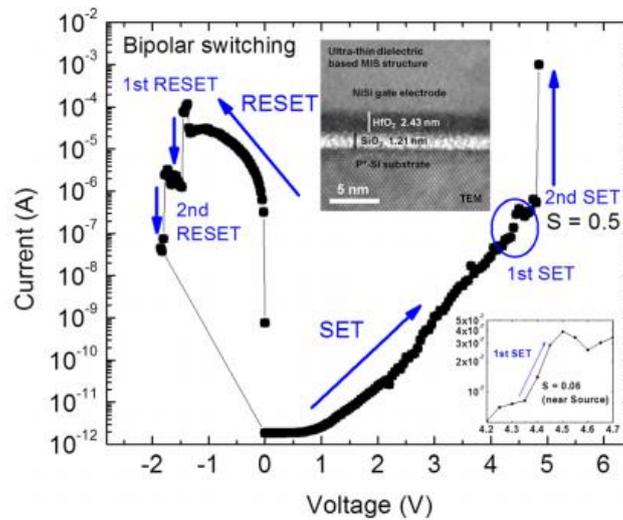


Figure 16 : Cellule $\text{NiSi} / \text{HfO}_2 / \text{SiO}_2 / \text{Si}$. La figure insérée montre un cliché TEM de la structure [29].

Le SET se traduit par deux augmentations abruptes du courant (lors de l'augmentation de la tension positive appliquée sur NiSi). La première étape de formation du filament est observée à 4.3 V, suivie par une augmentation plus marquée du courant à 4.8 V. En balayant la tension de 0 V à -2 V, une première diminution abrupte du courant est observée à - 1.3 V, suivie par une deuxième à - 1.7 V. Wu et al. [29] attribuent la commutation à la diffusion de Ni, et pensent en outre que les ions oxygène au voisinage du filament conducteur jouent un rôle (oxydo-réduction du filament). Les SET et RESET en plusieurs étapes sont attribués à l'existence de plusieurs filaments.

Ceci nous amène à l'étude effectuée par Gonzalez et al. [31] sur la variabilité d'un cycle à l'autre de l'état ON dans des mémoires à base de Ni / HfO_2 . La figure 17 montre un comportement unipolaire.

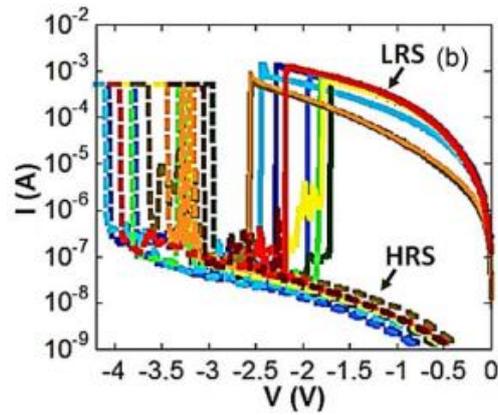


Figure 17 : Mémoires à base de Ni / HfO₂ [31].

Le comportement unipolaire, d'après Gonzalez et al. [31], est contrôlé par des mécanismes basés sur des réactions électrochimiques et thermiques. Le processus de RESET des filaments (Ni) formés dépend de la tension et du courant, qui contrôlent la température dans le filament à travers l'effet Joule.

Il est clair qu'une variabilité importante de niveau du courant LRS (I_{ON}) est observée. Afin d'analyser l'uniformité des commutations, ces auteurs ont évalué, au cours des mesures I-V successives, la conduction des états HRS et LRS à une tension fixe (figure 18).

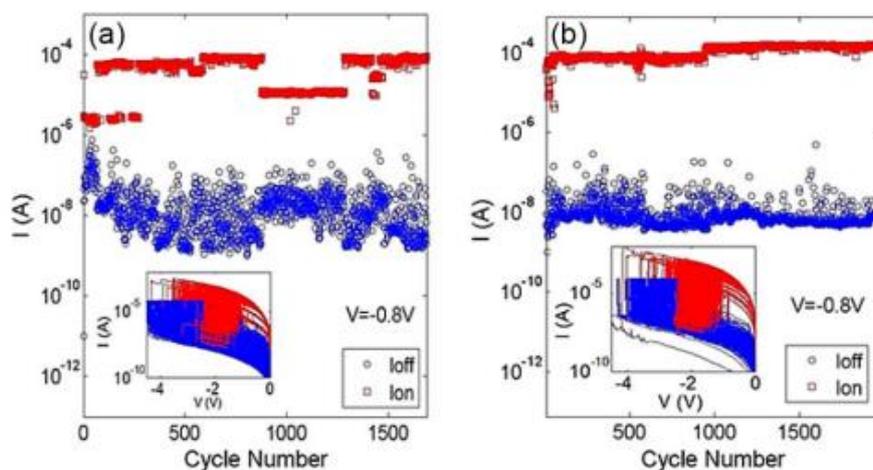


Figure 18 : Evolution de I_{ON} et I_{OFF} à une tension fixe pendant les cycles. Les figures insérées montrent les caractéristiques I-V durant les processus de SET et RESET [31].

Au niveau de I_{ON} plusieurs niveaux du courant discrets sont observés. Ces niveaux discrets peuvent perdurer pendant des centaines de cycles. Gonzalez et al. [31] expliquent que le rapport I_{ON}/I_{OFF} dépend de la forme, de la taille et de la résistance des filaments conducteurs.

Ces résultats démontrent le caractère aléatoire de la formation du chemin conducteur. L'évolution des tensions de commutation est reproduite dans la figure ci-dessous.

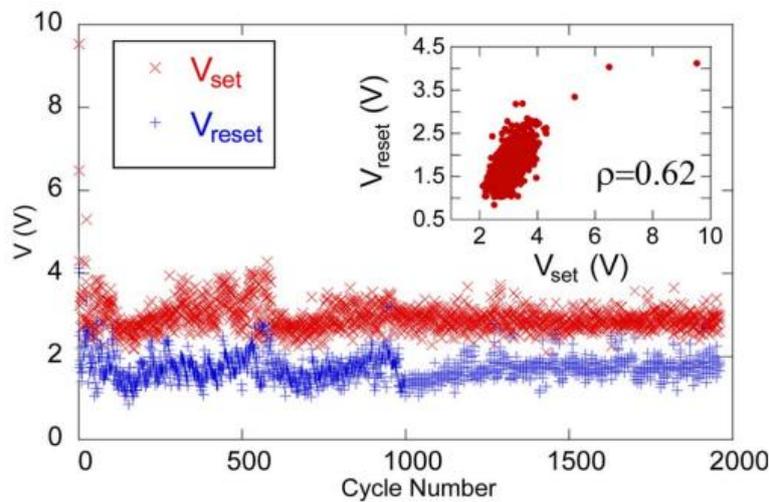


Figure 19 : V_{SET} et V_{RESET} au cours des cycles. La figure insérée montre la variation de V_{RESET} en fonction de V_{SET} ainsi que le coefficient de corrélation [31].

D'après ces auteurs, les résultats montrent que V_{SET} et V_{RESET} sont statistiquement corrélés. Cette corrélation pourrait être expliquée par une relation entre la taille du filament (d'autant plus élevée que la tension de SET est élevée) et la quantité de Ni qui doit diffuser hors du chemin filamentaire pour sa rupture.

D'autres facteurs importants peuvent influencer la stabilité et la reproductibilité des cycles. L'un de ces facteurs est le recuit qui a été étudié par Tsai et al [32]. Cette étude porte sur des mémoires à base de Cu.

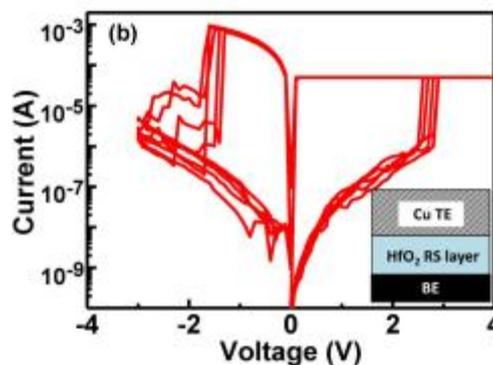


Figure 20 : Cycles de commutation de résistance dans une cellule CBRAM avec Cu comme électrode active [32].

La figure 20 montre une commutation bipolaire. Afin d'initialiser la commutation de résistance, un processus de forming est nécessaire (tension de forming de l'ordre de 3.6 V). Le mécanisme de commutation est associé à des filaments de Cu injecté par un processus d'oxydoréduction. L'influence d'un recuit (sous vide ou sous O₂) est illustrée en figure 21.

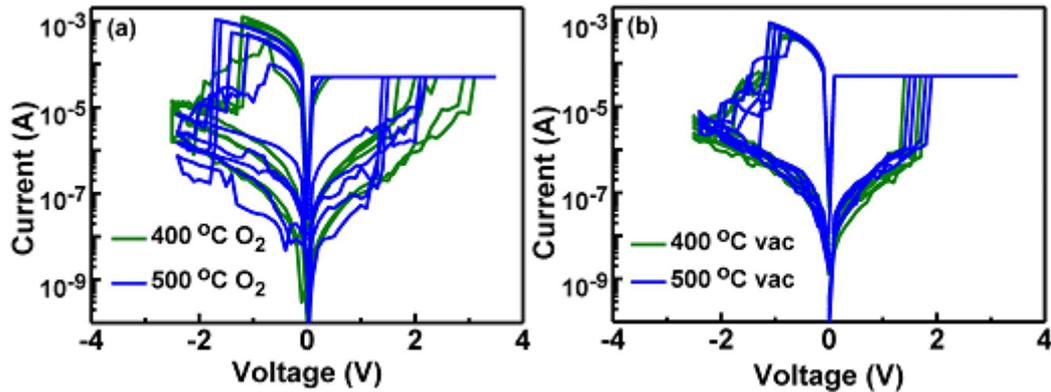


Figure 21 : Caractéristiques de la cellule recuit à 400 et 500°C (a) sous O₂ et (b) sous vide [32].

L'insertion de lacunes d'oxygène (recuit sous vide) pourrait faciliter la formation des filaments de Cu [37]. En raison de la diminution de la densité de lacunes d'oxygène dans la couche de HfO₂, les cellules recuites sous O₂ présentent des comportements moins stables et des valeurs de V_{SET} et V_{RESET} plus élevées. En outre, une meilleure stabilité est observée pour les cellules recuites sous vide. On voit que les dispositifs CBRAM peuvent être sensiblement améliorés par l'introduction de lacunes d'oxygène dans la couche de HfO₂.

3.2.2.3 Etude des mémoires CBRAM à base de HfO₂ élaboré par d'autres méthodes

Plusieurs autres techniques de dépôt ont été utilisées pour élaborer HfO₂, telles que le dépôt laser pulsé (Cu / HfO₂ / Pt) [38], l'évaporation par faisceau d'électrons (Cu / HfO₂ : Cu / Pt) [39], le dépôt sol-gel (Ag / HfO₂ / ITO) [40], et la pulvérisation par faisceau ionique (Cu / HfO₂ / Pt) [41].

Wang et al. [39] ont utilisé un dopage Cu de HfO₂. Les mesures I-V (figure 22) montrent un comportement bipolaire avec la possibilité d'avoir un SET sous une tension positive ou négative.

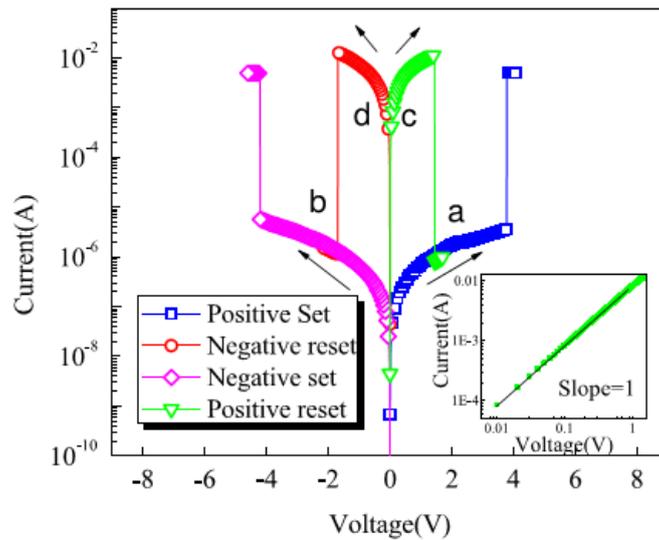


Figure 22 : Commutation apolaire dans des structures Cu / HfO₂ : Cu / Pt [39].

La cellule mémoire montre d'excellentes performances, incluant une bonne endurance (plus de 100 cycles) et des temps de rétention de plus de 10⁵ s. De plus, plusieurs niveaux de résistances peuvent être obtenus en utilisant différents niveaux de courant de compliance. Le même type de dopage (HfO₂ : Cu) a été étudié par Guo et al. [42]. Les mesures I-V montrent un comportement bipolaire (pour HfO₂ dopé ou non-dopé). Les distributions des tensions de commutation, incluant la tension de forming, sont présentées en figure 23.

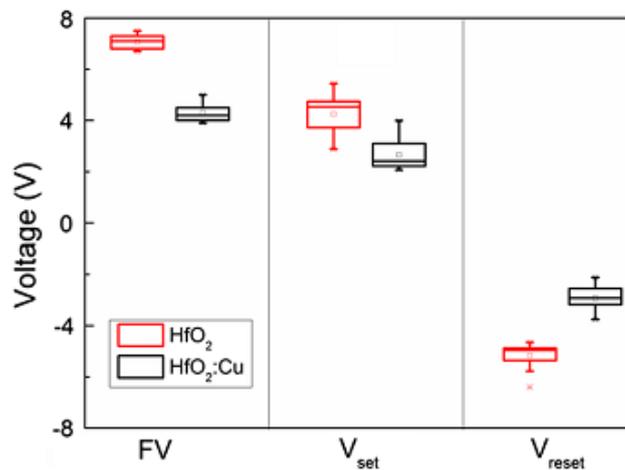


Figure 23 : Distributions des tensions de forming, de SET et de RESET pour des CBRAMs à base de HfO₂ et HfO₂ : Cu [42].

D'autres études ont été menées par Nagata et al. sur des mémoires Cu / HfO₂ / Pt [38] en termes de processus de forming. Les mesures I-V sont complétées par une analyse chimique de l'interface Cu / HfO₂ en utilisant la spectroscopie de photoélectrons X (HX-PES).

L'analyse montre qu'une couche de CuO_2 d'épaisseur 0.9 ± 0.1 nm est formée au niveau de l'interface entre Cu et HfO_2 . L'analyse HX-PES est conduite pour l'état initial et LRS. Dans l'état LRS, l'intensité du pic de CuO_2 diminue, ce qui suggère que l'injection de Cu se fait par la réduction d'une couche de CuO_2 présente initialement au niveau de l'interface. Nous reviendrons de manière détaillée (chapitre II) sur la nécessité d'avoir une couche d'oxyde interfaciale pour l'injection de cations à partir de l'anode. Nagata et al. [38] résument ces résultats par le schéma réactionnel présenté en figure 24.

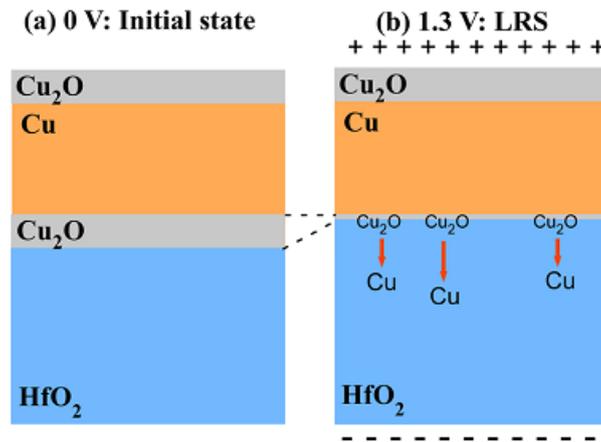


Figure 24 : Illustration de l'interface Cu/ HfO_2 dans l'état initial et LRS [38].

L'argent a été étudié par Ramadoss et al. comme électrode active (mémoires Ag / HfO_2 / ITO) [40]. L'argent est l'électrode que nous avons retenue pour obtenir les meilleures performances (chapitre II). Un comportement bipolaire stable est observé (figure 25).

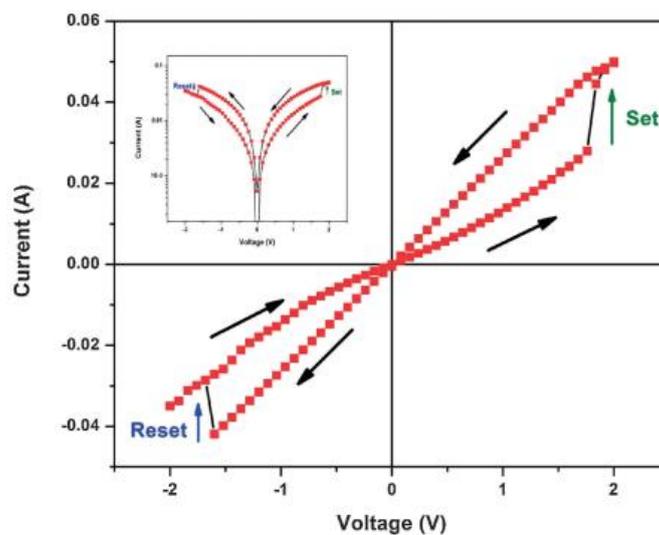


Figure 25 : Cellule Ag / HfO_2 / ITO [40].

Afin de mieux comprendre le mécanisme de commutation de résistance, Ramadoss et al. [40] ont tracé la courbe I-V pour les états LRS et HRS de la cellule Ag / HfO₂ / ITO en échelle logarithmique (figure 26).

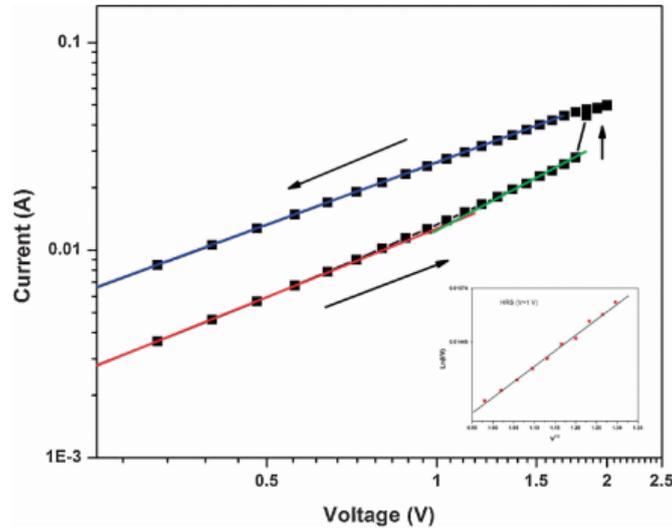


Figure 26 : Caractéristiques I-V en échelle logarithmique. La figure insérée montre le fit de type Poole-Frenkel dans l'état HRS pour $V > 1$ V [40].

Une loi d'Ohm est observée dans l'état LRS. Le mécanisme de conduction à basse tension pour l'état HRS suit la loi d'Ohm, par contre pour les hautes tensions, un effet non-linéaire est observé qui est en accord avec une conduction de type Poole-Frenkel.

Su et al. ont testé le processus de SET pour différentes valeurs du courant de compliance. [44], voir figure 27.

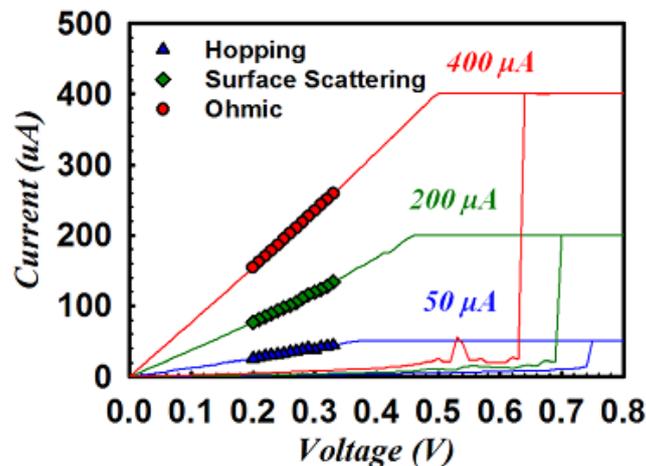


Figure 27 : Conduction dans l'état LRS en fonction du courant de compliance [44].

Lorsque le courant de compliance augmente, une transition notable du mécanisme de conduction est observée, avec une évolution d'un mécanisme de conduction par saut, vers une conduction limitée par la diffusion surfacique, et finalement vers une conduction ohmique. Ces mécanismes de conduction sont validés par des mesures I-V en fonction de la température. Ainsi, en augmentant la température, le courant augmente pour une conduction par saut, le courant montre une diminution pour le régime ohmique, et reste invariant pour une conduction limitée par la diffusion surfacique. Su et al. proposent le modèle représenté en figure 28.

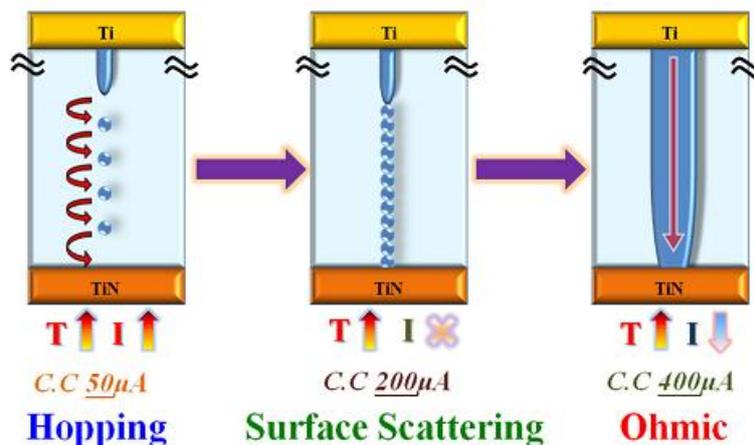


Figure 28 : Avec l'augmentation du courant de compliance, on passe de filaments constitués d'îlots (hopping), à des filaments très fins (diffusion de surface prépondérante), et finalement à des filaments plus larges (ohmiques) [44].

3.2.2.4 Résumé des points importants et choix de nos études

A la question de savoir quels métaux peuvent être utilisés comme électrode active pour élaborer des CBRAMs à base de HfO_2 , on peut déjà en identifier trois : Ni, Cu et Ag. Concernant les mécanismes qui président à l'injection et à la migration de ces métaux, on retiendra que la présence d'un oxyde d'interface (CuO_x) a été observée (figure 24). La présence de lacunes d'oxygène dans HfO_2 semble améliorer la commutation vers un état de basse résistance, ce qui laisse supposer que la migration des cations est facilitée par les lacunes (figure 21). Enfin, l'état de liaison du cation à la source a une influence (par exemple si Ni est remplacé par NiPtSi, alors moins de Ni migre dans l'oxyde, voir figure 15).

Ces idées seront développées dans notre modèle (chapitre II). Pour notre étude nous avons retenu Cu et Ag. Nous y avons ajouté Au, car ce dernier métal appartient à la même famille

(métaux « nobles »). Ainsi nous aurons trois métaux iso-électroniques (Au, Cu et Ag), mais qui ont des propriétés d'oxydation différentes, ce qui nous permettra de tester l'influence de l'oxyde d'interface. Nous avons exploré d'autres métaux : Ti (car il s'oxyde facilement), Zn et In (car ces métaux ont un point de fusion bas, autrement dit les liaisons sont faibles et on pourrait donc s'attendre à une injection facilitée). Dans le chapitre II, nous présenterons une comparaison des caractéristiques obtenues avec ces cinq métaux.

L'épaisseur pourrait jouer un rôle (figure 14). Ceci peut être dû à une modification de la structure de l'oxyde (en ALD, plus le dépôt est long - plus le film est épais -, plus l'oxyde est cristallisé car soumis à un recuit plus long). Dans le chapitre IV, nous montreront l'effet de l'épaisseur du film, ainsi que de la température de dépôt. Les résultats obtenus avec d'autres oxydes (TiO_2 , Al_2O_3) seront également présentés dans le même chapitre.

Peu d'études sur les CBRAMs ont été consacrées à l'influence de l'électrode dite « inerte ». Nous avons décidé de mener cette étude, en comparant notamment des cellules employant une cathode en Pt, TiN ou W. Le type de la cathode, lorsqu'elle est utilisée comme substrat, peut en effet impacter la structure de l'oxyde. La cathode peut aussi contrôler le niveau de lacunes d'oxygène (par injection de porteurs chauds). Ces études seront présentées au chapitre IV.

La grande majorité des études électriques se limitent à des caractéristiques I-V. Bien entendu, la caractérisation I-V est importante car c'est celle de l'usage final, mais il est difficile d'en extraire des informations sur les mécanismes de commutation. Dans ce travail, en dehors des caractérisations I-V, nous avons employé des caractérisations I-t (suivi du courant en fonction du temps, sous tension fixe). Comme nous le verrons par la suite, ces études apportent des informations sur la cinétique de commutation (cinétique de migration des cations, cinétique de neutralisation des cations à la cathode...). Ceci sera discuté de manière détaillée au chapitre III. Les caractérisations I-t nous permettront également de clairement différencier un comportement OxRAM d'un comportement CBRAM (chapitre II).

Références du chapitre I

- [1] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Advanced Materials* **21**, 2632 (2009).
- [2] ITRS roadmap 2011, Chapitre "Process integration, devices, and structures", p19. <http://www.itrs.net/Links/2011ITRS/2011Chapters/2011PIDS.pdf>
- [3] R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, and A. Visconti, *IEEE* **91**(4), 489 (2003).
- [4] D. Damjanovic, *Rep. Prog. Phys* **61**, 1267 (1998).
- [5] James F. Scott and Carlos A. Paz de araujo, *Science* **246**, 1400 (1989).
- [6] S. Tehrani, J. M. Slaughter, M. Deherra and all, *IEEE* **91**, 703 (2003).
- [7] M. Terao, T. Morikawa, and T. Ohta, *Japanese Journal of Applied Physics* **48**, 080001 (2009).
- [8] Rainer Waser and Masakazu Aono, *Nature Materials* **6**, 833 (2007).
- [9] A. Sawa, *Materials Today* **11**, 28 (2008).
- [10] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot, *Advanced Materials* **21**, 2632 (2009).
- [11] S. Tsui, A. Baikalov, J. Cmaidalka, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, L. Chen, and A. J. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2), 317 (2004).
- [12] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **85** (18), 4073 (2004).
- [13] Y. C. Shin, J. Song, K. M. Kim, B. J. Choi, S. Choi, H. J. Lee, G. H. Kim, T. Eom, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 162904 (2008).
- [14] X. Chen, G. Wu, H. Zhang, N. Qin, T. Wang, F. Wang, W. Shi, and D. Bao, *Appl. Phys. A.* **100**, 987 (2010).
- [15] Yoshihiro Sato, Kentaro Kinoshita, Masaki Aoki, and Yoshihiro Sugiyama, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 033503, (2007).
- [16] Doo Seok Jeong, Herbert Schroeder, and Rainer Waser, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 082909 (2006).
- [17] Y. H. Do, J. SikKwak, and J. Hong, *J. of Semicond. Techn. and Science* **8** (1), 80 (2008).
- [18] R. Waser, R. Dittaman, G. Stalkov, and K. Szot, *Advanced Materials* **21**, 2632 (2009).
- [19] B. Gao, B. Sun, H. Zhang, L. Liu, X. Liu, R. Han, J. Kang, and B. Yu, *IEEE Electron Devices Lett.* **30** (12), 1326 (2009).
- [20] E. Bersch, S. Rangan, and R. A. Bartynski, *Phys. Rev. B.* **78**, 085114 (2008).

- [21] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, and R. L. Puurunen, *J. Appl. Phys.* **113**, 021301 (2013).
- [22] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- [23] E. Hildebrandt, J. Kurian, M. M. Müller, T. Schroeder, H. Kleebe et al, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 112902 (2011).
- [24] P. Zhou, H. B. Lv, M. Yin, L. Tang, Y. L. Song, T. A. Tang, Y. Y. Lin, A. Bao, A. Wu, S. Cai, H. Wu, C. Liang, and M. H. Chi, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **26**, 1030 (2008).
- [25] S. U. Sharath, T. Bertaud, J. Kurian, E. Hildebrandt, C. Walczyk, P. Calka, P. Zaumseil, M. Sowinska, D. Walczyk, A. Gloskovskii, T. Schroeder, and L. Alff, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 063502 (2014).
- [26] Y. Chen, H. Lee, P. Chen, T. Wu, C. Wang, P. Tzeng, F. Chen, M. Tsai, and C. Lien, *IEEE Electron Devices Lett.* **31** (12), 1473 (2010).
- [27] C. Cagli, J. Buckley, V. Jousseau, T. Cabout, A. Salaun, H. Grampeix, J. F. Nodin, et al., 2011 International Electron Devices Meeting (IEDM), pp. 28.7.1-28.7.4.(2011).
- [28] K. Lin, T. Hou, J. Shieh, J. Lin, C. Chou et al, *J. Appl. Phys.* **109**, 084104 (2011).
- [29] X. Wu, K. Li, N. Raghavan, M. Bosman, Q.-X. Wang, D. Cha, X.-X. Zhang, K.-L. Pey, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 093502 (2011).
- [30] Y.Y. Chen, G. Pourtois, C. Adelman, L. Goux, B. Govoreanu, R. Degreave, M. Jurczak, J.A. Kittl, G. Groeseneken, D.J. Wouters, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 113513 (2012).
- [31] M.B. Gonzales, J.M. Raff, O. Beldarrain, M. Zabala, F. Campabadal, *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* **14**, 769 (2014)
- [32] T.-L. Tsai, H.-Y. Chang, F.-S. Jiang, T.-Y. Tseng, *IEEE Electron. Device Lett.* **36**, 1146 (2015).
- [33] H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, Y. S. Chen, C. C. Wang, et al, *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet.* **297** (2008).

- [34] J. Lee, J. Shin, D. Lee, W. Lee, S. Jung, et al, Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. 452 (2010).
- [35] B.D. Briggs, S.M. Bishop, K.D. Leedy, B. Butcher, R. L. Moore, S. W. Novak, and N.C. Cady, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1337 (2011).
- [36] Y. Wang, Q. Liu, S. Long, W. Wang, Q. Wang, M. Zhang, S. Zhang, Y. Li, Q. Zuo, J. Yang and M. Liu, Nanotechnology **21**, 045202 (2010).
- [37] G. Molas, E. Vianello, F. Dahmani, M. Barci, P. Blaise, J. Guy, , “Cont al, IEEE IEDM Tech. Dig. (2014).
- [38] T. Nagata, M. Haemori, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, Y. Iwashita, K. Kobayashi, T. Chikyow, Appl. Phys. Lett. **99**, 223517 (2011).
- [39] Y. Wang, Q. Liu, S. Long, W. Wang, Q. Wang, M. Zhang, S. Zhang, Y. Li, Q. Zuo, J. Yang, M. Liu, Nanotechnology **21**, 045202 (2010).
- [40] A. Ramadoss, K. Krishnamoorthy, S.J. Kim, Applied Physics Express. **5**, 085803 (2012).
- [41] M.A. Villena, F. Jiménez-Molinos, J.B. Roldán, J. Suñé, S. Long, X. Lian, F. Gámiz, M. Liu, J. Appl. Phys. **114**, 144505 (2013).
- [41] Ch. Walczyk, Ch. Wenger, R. Sohal, M. Lukosius, A. Fox, J. D ąbrowski, D. Wolansky, B. Tillack, H.-J. Müssig, and T. Schroeder, J. Appl. Phys. **105**, 114103 (2009).
- [42] T. Guo, T. Tan, and Z. Liu, J. Mater. Sci. **50**, 7043 (2015).
- [43] M. Yoshitake, Y. R. Aparna, and K. Yoshihara, J. Vac. Sci. Technol. A. **19**, 1432 (2001).
- [44] Yu-Ting Su, et al, Appl. Phys. Lett. **103**, 163502 (2013).

Chapitre 2 : Mécanismes de commutation dans les CBRAMs, en relation avec l'électrode active

Chapitre 2 : Mécanismes de commutation dans les CBRAMs, en relation avec l'électrode active	39
1 Introduction	39
2 Influence du métal d'anode (Au, Ag, Cu) sur les caractéristiques électriques	41
2.1 Elaboration des structures mémoires	41
2.2 Commutation de résistance au travers des mesures courant-tension (I-V)	41
2.3 Commutation de résistance au travers des mesures courant-temps (I-t) sous tension constante	44
3 Distinction entre CBRAMs et OxRAMs par les mesures I-t	46
• Régime 1 :	47
• Régime 2 :	47
• Régime 3 :	48
4 Le rôle des lacunes d'oxygène dans la diffusion cationique	49
5 Injection des cations à l'interface Anode / HfO_2	51
5.1 Généralités	51
5.2 L'injection de cations selon le modèle de Cabrera-Mott	52
5.3 L'oxyde d'interface	54
6 Autres métaux d'anode (Zn, AgCu, In, Ti) et les limites du modèle	56
7 Conclusion	62

Chapitre 2 : Mécanismes de commutation dans les CBRAMs, en relation avec l'électrode active

1 Introduction

Un des challenges lié au phénomène de commutation de résistance, en vue d'applications pour les mémoires non-volatiles ReRAM, est celui de la compréhension du processus de formation / rupture du filament (c'est-à-dire la compréhension de la cause principale du phénomène). Dans le cadre du modèle filamentaire, la commutation de résistance est due soit à la création d'un chemin lacunaire (OxRAM) ou d'un filament métallique (CBRAM). Rappelons encore une fois qu'une mémoire CBRAM est basée sur l'emploi d'une électrode active dont les atomes sont susceptibles de diffuser au sein de la matrice du matériau de la mémoire (réaction d'oxydo-réduction). Ceci revient à dire que le choix des électrodes a une influence directe sur le type du comportement des mémoires ReRAM. Comme nous l'avons souligné dans le chapitre I (contexte et motivations de l'étude), une question fondamentale est, pour un couple d'électrodes données, de pouvoir prédire (voire même seulement de pouvoir discerner) le type de comportement, OxRAM ou CBRAM. Dans ce même chapitre I, et dans le cas des CBRAMs, nous avons également signalé les rôles que semblent jouer un oxyde à l'interface entre l'électrode active et la matrice de diffusion, les lacunes d'oxygène, et l'état de liaison du cation à l'électrode active. Le présent chapitre reviendra en détails sur ces notions.

En pratique, une ReRAM se caractérise au travers de ses caractéristiques courant-tension (I-V). Etablir une distinction entre OxRAM et CBRAM sans ambiguïté, à travers de simples mesures I-V, semble difficile. L'étude de la variation de résistance avec la température est souvent utilisée pour avoir plus d'information sur l'état ON. En effet, dans une CBRAM, un filament métallique est créé. Ainsi l'augmentation de la température entraîne l'augmentation de la résistance (comportement métallique). Ceci est souvent présenté dans la littérature comme une preuve de l'existence d'un filament métallique. Notons cependant qu'une augmentation de la résistance avec la température peut être observée pour des chemins de lacunes, comme expliqué dans la suite. Dans une OxRAM, la conduction est assurée par les

lacunes d'oxygène (V_O). Pour des concentrations de V_O limitées, la conduction procède par sauts entre les sites V_O . Dans ce cas (« hopping »), une barrière d'énergie commande la conduction et la résistance diminue avec la température. Cependant, si la concentration de V_O est assez élevée, alors une bande d'impureté est créée (cas similaire à un semiconducteur dégénéré pour des dopages très élevés). Dans ce cas, les porteurs électroniques sont délocalisés sur les sites V_O , leur mouvement est contrôlé par la diffusion du réseau, et un comportement métallique peut être observé (la résistance augmente avec la température). Ceci a été montré, par exemple, pour une cellule Pt / HfO_2 / TiN pour laquelle la résistance de l'état ON diminue avec la température (concentration en V_O modérée, conduction par saut) ou, au contraire, augmente avec la température (forte concentration de V_O) [1]. Par conséquent, lorsqu'une bande d'impureté de V_O est formée (OxRAM), la dépendance de l'état ON à la température ne lève pas l'ambiguïté au niveau de l'interprétation.

Cu et Ag sont des métaux connus pour diffuser dans SiO_2 [2,3] et dans les matériaux low-k ($SiOCH$) des interconnexions métalliques [4,5], source de problèmes de fiabilité des dispositifs microélectroniques (non-CBRAMs). Ainsi, généralement il est supposé que ces métaux fournissent des dispositifs CBRAM. Par contre, la question est de savoir si d'autres métaux anodiques différents de Cu et Ag peuvent être utilisés pour les dispositifs CBRAM. Les mécanismes microscopiques régissant la commutation de résistance dans les CBRAMs ont été discutés [6-9]. L'accent a été mis sur la diffusion des cations dans l'oxyde [6,8], ou sur la contribution de la cathode (où il y a électro-cristallisation et/ou production de contre-ions, mécanismes suggérés être des paramètres cinétiquement limitants [7]). Par contre, on connaît moins bien les mécanismes responsables de l'injection du métal d'anode.

Dans ce chapitre, nous étudions la transition de résistance dans HfO_2 en utilisant des métaux nobles (Au, Ag, Cu) comme anode afin, en premier lieu, d'identifier une méthode qui nous permette de différencier entre OxRAM et CBRAM. Nous verrons que des mesures courant-temps (I-t) sous stress de tension constante (CVS) constituent une telle méthode. De plus, un modèle est proposé expliquant les mécanismes qui sont responsables de la commutation de résistance dans les CBRAMs. L'étude se concentre sur le forming (première transition, de l'état de forte résistance initiale à un état de faible résistance), dans le but de mieux comprendre la dissolution anodique et la diffusion cationique. Par la suite, en fin de chapitre, l'étude est étendue à d'autres métaux (Zn, AgCu, In, Ti) afin de préciser les mécanismes et les limites de notre modèle.

2 Influence du métal d'anode (Au, Ag, Cu) sur les caractéristiques électriques

2.1 Elaboration des structures mémoires

Les cellules mémoires testées consistent en des structures Me / HfO₂ (10nm) / Pt, où Me est Au, Ag ou Cu. HfO₂ est déposé à 350°C par ALD à partir des précurseurs HfCl₄ et H₂O (réacteur ASM Pulsar 2000TM). La croissance des films de HfO₂ est effectuée sur des substrats de Pt (25 nm) / TiN (10 nm) / Si. L'électrode inférieure de Pt est déposée par PVD à 20°C. Le dépôt de Pt, suivi du dépôt de HfO₂, sont effectués par le CEA-LETI sur des équipements industriels. Après le dépôt de HfO₂ sur Pt, les métaux d'anode (Au, Ag et Cu) sont évaporés par effet Joule à travers une grille pour former des contacts circulaires de diamètre 2 mm. Le dépôt de ces contacts est effectué au LTM (petite machine d'évaporation, sous vide secondaire, du type de celles utilisées pour la métallisation d'échantillons destinés à la microscopie électronique). Les contacts sont évaporés sur les films de HfO₂ tel que déposé, c.à.d. que la surface a été exposée à l'air (traces probables de carbone et d'eau après pompage sous vide secondaire dans le métalliseur).

2.2 Commutation de résistance au travers des mesures courant-tension (I-V)

Les caractéristiques I-V correspondent au mode de fonctionnement des mémoires ReRAM, c'est pourquoi elles constituent « la » référence pour qualifier les dispositifs. Dans notre cas, les I-V sont enregistrées en reliant l'électrode inférieure Pt à la masse et en appliquant une tension sur l'électrode active supérieure (anode lorsque la tension est positive). Les résultats sont présentés sur la fig.1.

Différentes tensions de SET sont observées selon la nature de l'anode. L'anode Au conduit à la tension de SET la plus élevée (4 V), tandis que l'anode Ag montre la tension de SET la plus basse (1 V). Un cas intermédiaire est observé pour l'anode de Cu (tension de SET de l'ordre de 3 V). A noter que la tension de SET pour les 2^{ème} et 3^{ème} cycles est la même que celle du 1^{ère} cycle. Ainsi, dans notre cas, nous n'observons pas de tension de « forming », c'est-à-dire que le 1^{er} cycle est identique aux suivants. Cette absence de forming veut dire que l'état résistif initial est restauré à chaque RESET (autrement dit, chaque cycle est un cycle de forming). Ceci tient à la faible valeur de courant de compliance utilisée (0.1 mA). Nous verrons au chapitre 3 qu'un forming apparaît lorsque le courant de compliance est augmenté. Dans l'état de forte résistance, les caractéristiques I-V se rapprochent d'un plateau (ceci est particulièrement observé pour l'anode Au, qui conduit à la plus forte tension de SET). La

présence de ce plateau peut être expliquée par la présence d'un courant capacitif (courant de déplacement) qui masque le courant de conduction. Ce courant capacitif vaut $I = C \times dV/dt$, avec $dV/dt \approx 0.1 \text{ V/s}$ et $C = 38 \text{ nF}$, soit $I \approx 4 \times 10^{-9} \text{ A}$, qui est bien l'ordre de grandeur observé en fig.1 (anode Au).

La différence de réponse d'un métal d'anode à un autre se manifeste aussi au niveau de la stabilité des cycles, de la valeur de la résistance dans l'état ON, et de la tension de RESET. Une anode Au montre un état de faible résistance (état ON) instable, la cellule reprenant une valeur de résistance élevée lorsque la tension revient à zéro (« auto-reset », correspondant à une « guérison du claquage »). Pour l'anode de Cu, la résistance de l'état ON est d'environ 30Ω (mesuré à -0.5 V). Elle est beaucoup plus élevée pour Ag ($10 \text{ k}\Omega$). Le retour à l'état de forte résistance (état OFF) est effectué à une tension de RESET de l'ordre de -2 V pour l'anode Cu (transition abrupte), et dans l'intervalle de -1 V à -2 V pour l'anode Ag (transition plus progressive, en paliers). Pour Ag (et Au) le niveau de courant est le même d'un cycle à l'autre, tandis que pour Cu le niveau de courant dans l'état OFF augmente après le premier cycle. Le tableau ci-dessous résume la nature de la transition (abrupte ou progressive) selon le métal d'anode utilisé.

		Cu	Ag	Au
Pt	SET	Progressive	Abrupte	Abrupte
	RESET	Abrupte	Progressive (paliers)	Auto

Table 1 : Nature de la transition (abrupte ou progressive)

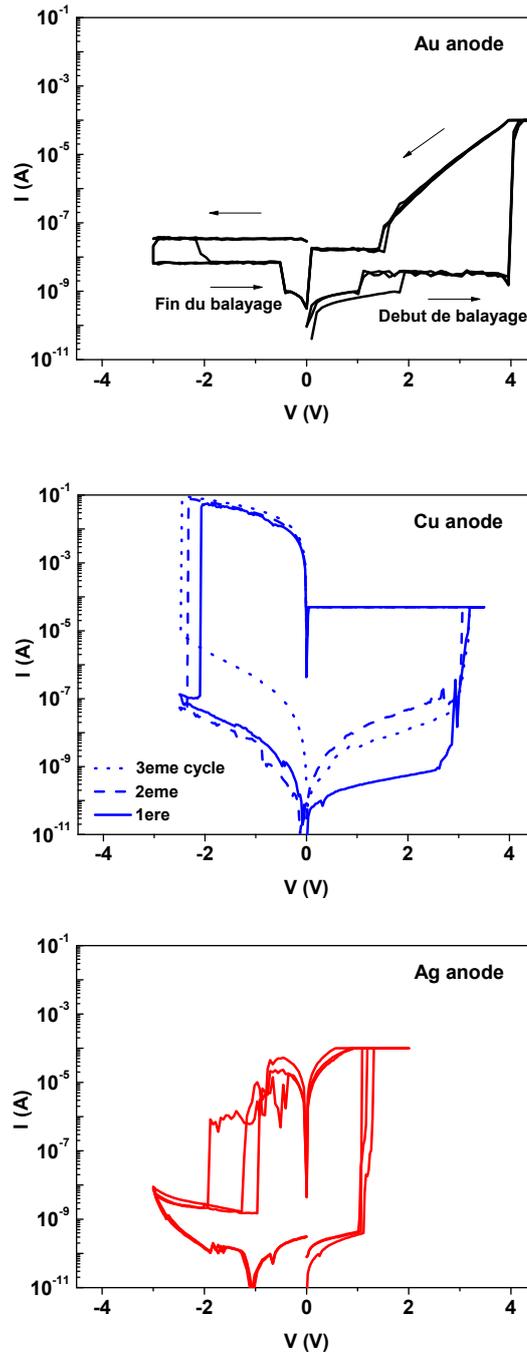


Figure 1 : Caractéristiques I-V des cellules (Au, Cu, Ag) / HfO₂ (10 nm) / Pt. La tension de balayage est de 0.1 V/s. Le courant de compliance est fixé à 0.1 mA afin d'éviter une rupture diélectrique irréversible. La direction du cycle est indiquée par les flèches (voir anode Au), et elle est la même pour toutes les anodes. Les mesures sont effectuées à température ambiante.

La variation de la tension de SET avec l'anode se révèle être l'élément le plus significatif. En se référant aux travaux de Lin et al. [10], une faible tension de SET (Ag) suggère un comportement CBRAM, tandis qu'une tension de SET élevée (Au) suggère un comportement OxRAM.

Nous avons appliqué une rampe de tension négative avant la rampe positive sur la cellule Ag / HfO₂ / Pt (fig.2). Cette mesure nous permet de vérifier s'il y a ou pas une relation entre la diffusion du métal d'anode Ag et la commutation de résistance (voir chapitre 1).

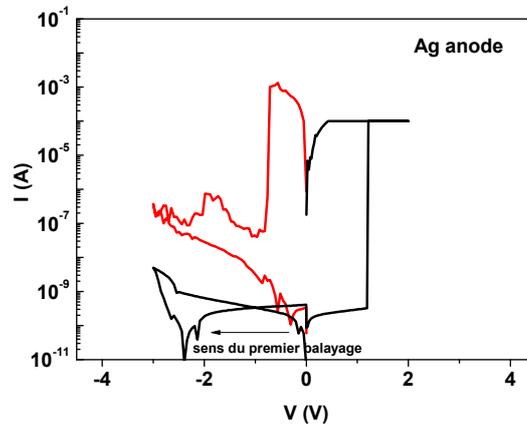


Figure 2 : Cellule mémoire Ag / HfO₂ (10 nm) / Pt soumise à un 1^{er} balayage en tension négatif.

Il est clair que lors du balayage en tension négatif (premier cycle en noir sur la fig.2) la résistance varie peu (pas de commutation de résistance). Cependant, une augmentation abrupte (processus de SET) du courant est observée pour la rampe de tension positive (premier cycle en noir), et un abaissement du courant (processus de RESET) lors du 2^e balayage de la tension vers des valeurs négatives (deuxième demi-cycle rouge). Ceci tend à confirmer qu'il a bien diffusion du métal de l'anode (nécessité d'appliquer une tension positive sur l'électrode Ag pour avoir une transition vers un état de faible résistance). Cependant, en se basant seulement sur des mesures I-V, il est difficile d'établir sans ambiguïté quel comportement l'emporte (OxRAM ou CBRAM). En effet, il se pourrait que la création de lacunes d'oxygène soit à l'origine de la transition de résistance (OxRAM), est que la polarité appliquée à la cellule ait une influence sur le taux de création de ces lacunes.

2.3 Commutation de résistance au travers des mesures courant-temps (I-t) sous tension constante

Les mesures I-t (courant-temps), sous tension constante (ou « mode CVS » – Constant Voltage Stress), permettent d'identifier les mécanismes de piégeage de charge (courants d'absorption) qui précèdent la commutation de résistance. Elles permettent également

d'accéder à la cinétique de transition (passage progressif / abrupt d'un état résistif à un état conducteur), c'est-à-dire au taux de création de défauts (diffusion des cations métalliques) à l'origine de la transition de résistance, et à sa relation avec la nature des électrodes. Les mesures I-t sont montrées en fig.3, en fonction de la nature de l'anode. La tension appliquée est fixée à 85% de la tension de SET lue sur la caractéristiques I-V.

Pour toutes les anodes, on mesure un courant d'absorption jusqu'à 10 s (correspondant à la partie décroissante de la courbe I-t, Fig. 3). Ceci s'explique par la polarisation de l'échantillon (piégeage des électrons injectés au niveau de la cathode). Le courant d'absorption a été étudié en détail dans un travail précédant [11], nous en reparlerons brièvement dans la suite.

Le plus remarquable est l'augmentation du courant qui suit le courant d'absorption (après 10s en fig.3). Cette augmentation du courant est directement liée à la commutation de résistance. Comme on le voit en fig.3, son évolution dépend de la nature de l'anode. Dans le cas de l'anode Au une dégradation progressive de la résistance est observée (croissance monotone du courant) allant jusqu'à 10^4 s. Au contraire, une transition abrupte (verticale) de la résistance est observée pour l'anode Ag (aux alentours de 10 s). Pour l'anode Cu, un cas intermédiaire est observé avec une dégradation progressive (jusqu'à environ 100 s), suivie par une transition abrupte. Des résultats similaires ont été rapportés par Tsuruoka et al [8]. Ces auteurs ont étudié des cellules Pt / Ta₂O₅ / Pt et Cu / Ta₂O₅ / Pt au travers de mesures I-V et I-t. Ils ont rapporté que l'anode de Cu donne des tensions de SET (I-V) inférieure à celle de l'anode Pt. Dans le même temps, ils ont observé que la transition de résistance (I-t) est abrupte pour Cu et plus progressive pour l'anode Pt. Ils attribuent la commutation de résistance dans la structure Cu / Ta₂O₅ / Pt à la diffusion de Cu (comportement CBRAM), et pour Pt / Ta₂O₅ / Pt à la génération des défauts (comportement OxRAM). Comme nous allons le détailler dans la suite, nous arrivons à la même conclusion, c.à.d. les CBRAMs conduisent à des caractéristiques I-t avec une transition abrupte de résistance, tandis que les OxRAMs conduisent à une transition progressive.

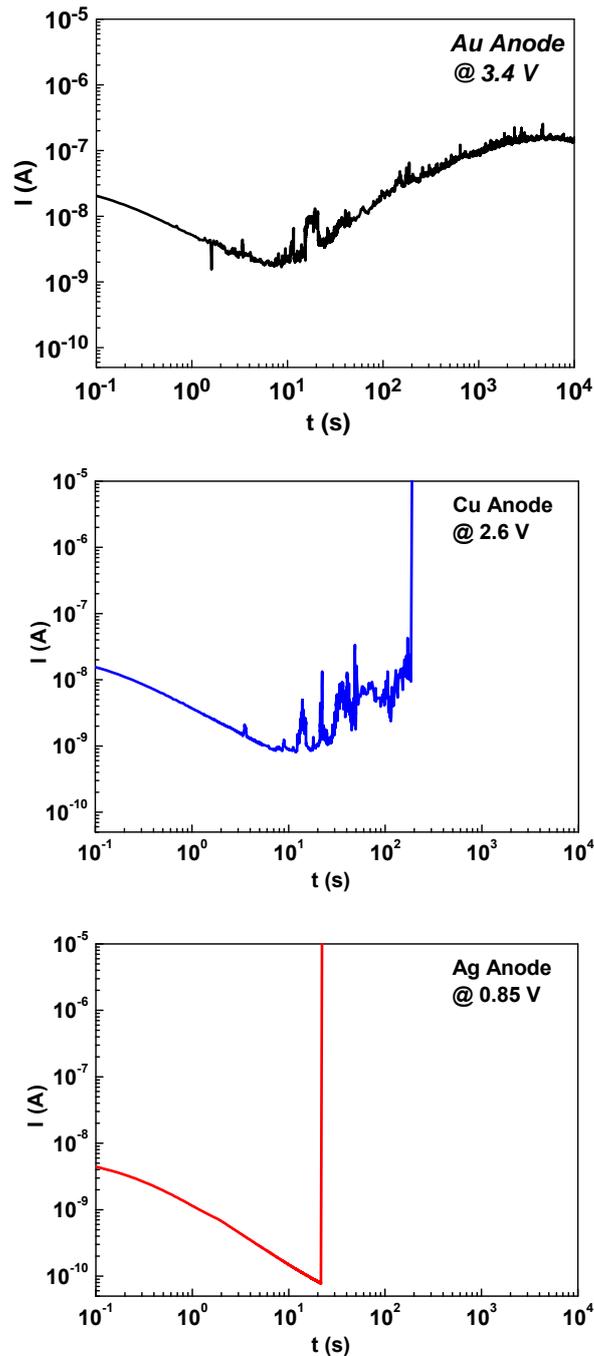


Figure 3 : Caractéristiques I-t des cellules (Au, Cu, Ag) / HfO₂ (10 nm) / Pt. La tension appliquée est fixée à 85% de la tension de SET mesurée sur les caractéristiques I-V.

3 Distinction entre CBRAMs et OxRAMs par les mesures I-t

Les mesures I-t se révèlent être intéressantes pour faire la distinction entre les deux comportements (OxRAM ou CBRAM). Les caractéristiques I-t montrent trois régimes distincts (fig.4).

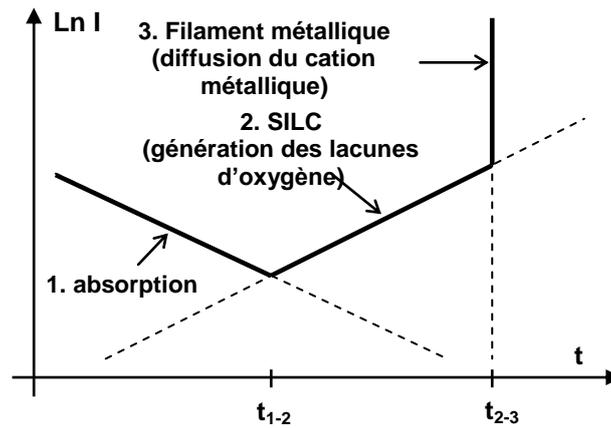


Figure 4 : Les régimes observés dans les mesures I-t.

- Régime 1** : il correspond au courant d'absorption diélectrique qui diminue en fonction du temps suivant une loi du type $t^{-\alpha}$, avec α proche de 1 (loi de Curie-von Schweidler) [11]. Le courant d'absorption est identique pour les trois anodes. Il est dû au piégeage des électrons injectés à la cathode Pt. La nature des centres pièges est, à ce jour, inconnue. Une charge d'espace négative apparaît à proximité de la cathode. Cette charge d'espace conduit à un champ électrique inhomogène dans l'épaisseur du film, avec une diminution du champ à la cathode et une augmentation du champ à l'anode. Mise à part cet effet (commun aux trois anodes), le régime 1 ne présente pas d'importance pour la compréhension de la commutation de résistance.

- Régime 2** : il est attribué à la génération des lacunes d'oxygène (V_O^{2+}), c'est un courant de fuite induit par le stress en tension (Stress Induced Leakage Current, ou SILC, noté I_{SILC}). Nous l'avons étudié en détail dans le passé [12]. Le SILC est modélisé comme le résultat de la rupture de liaisons Hf-O par des électrons « chauds », c-à-d. très énergétiques, injectés au niveau de la cathode [12]. En considérant que la génération de défaut obéit à une cinétique de premier ordre, et en faisant l'hypothèse que le courant (I_{SILC}) est proportionnel au nombre d'électrons piégés au niveau des lacunes d'oxygène (conduction par saut), nous avons montré que $I_{SILC} \sim t$, ce qui concorde avec l'expérience [12]. Dans le même temps, des ions oxygène (O^{2-} , libérés lors de la rupture des liaisons Hf-O) migrent vers l'anode. En fonction de la solubilité de l'oxygène dans l'anode, ainsi que de sa capacité à former un oxyde, l'oxygène peut être stocké dans l'anode. C'est le cas pour les anodes Cu et Ag. Nous reviendrons plus tard sur ce qu'il advient de l'oxygène dans le cas de ces électrodes.

Nous allons tout de suite traiter du cas de Au, qui est particulier. En effet, la solubilité de l'oxygène dans Au est nulle, et ce métal ne forme pas d'oxyde (voir tab. 2). Ceci conduit à l'accumulation des ions oxygène au niveau de l'interface Au / HfO₂. Ainsi, lorsque la tension est abaissée à zéro, il y a rétro-diffusion des ions oxygène vers HfO₂ (en raison du gradient de concentration) et les lacunes d'oxygène sont annihilées. C'est pourquoi le dispositif récupère un état isolant par lui-même (Fig.1). Notons, au passage, qu'en ajoutant du Pd à Au (alliage AuPd), l'oxygène peut être stocké dans l'anode en formant des liaisons PdO. Il est alors possible de maintenir l'état ON et des cycles de SET/RESET sont observés (non montrés ici, voir [13]).

Pour Au, à partir de la 10³ seconde, le courant SILC croît moins vite. Ceci est due à la région de charge d'espace O²⁻ (au niveau de l'interface Au / HfO₂). Etant donné que la cellule a été soumise à une contrainte en tension pendant longtemps (jusqu'à 10³ s), il y a une forte concentration d'ions oxygène à l'anode. Cette charge d'espace négative (O²⁻) repousse les électrons injectés à la cathode. Ainsi, pour $t > 10^3$ s, la production des lacunes d'oxygène ralentit (la pente dI_{SILC}/dt diminue).

- **Régime 3 :** ce régime reflète la formation d'un pont conducteur, relié à la diffusion des cations métalliques à partir de l'anode. Les cations sont réduits au niveau de la cathode, et un filament métallique se développe à partir de la cathode, vers l'anode [6]. Le courant ne circule sur ce filament métallique que lorsque le pont métallique est *en contact* avec l'anode. Ceci explique l'augmentation *abrupte* du courant observé dans les caractéristiques I-t (CBRAM). A l'inverse, le courant SILC (régime 2, hopping le long de lacunes d'oxygène) augmente progressivement car les électrons injectés génèrent des lacunes dans toute l'épaisseur du film (le long des chemins d'arborescence des électrons injectés). Ce qui revient à dire que le chemin de conduction lacunaire s'étend entre les électrodes *dès les premiers instants* de la polarisation en tension. Au début de la polarisation, la densité de lacunes est très faible, ce qui explique le faible niveau du courant SILC. Au fur et à mesure que le temps s'écoule, la densité de lacunes (le long des chemins d'arborescences électroniques) augmente. En conséquence, le courant SILC augmente *progressivement* (comportement OxRAM, pour lequel la migration des cations depuis l'anode ne joue aucun rôle). On voit donc que les caractéristiques I-t constituent un moyen qui permet de distinguer clairement entre un comportement CBRAM (diffusion du métal de l'anode, transition *abrupte*) et un comportement OxRAM (génération des lacunes d'oxygène, transition *progressive*).

4 Le rôle des lacunes d'oxygène dans la diffusion cationique

Le processus de croissance du filament métallique fait l'objet de débats [7,14-16]. En considérant un processus de croissance en deux temps, impliquant tout d'abord la diffusion des cations depuis l'anode vers la cathode (sans suivre de chemins particuliers), puis ensuite leur réduction à la cathode, on devrait avoir un filament de forme conique avec sa base à la cathode et son sommet à l'anode [7, 14]. Cependant, en se basant sur des observations en microscopie (TEM et c-AFM), certains auteurs affirment que le filament a sa base à l'anode et son sommet à la cathode (forme de cône inversé) [15,16]. Ces derniers auteurs proposent que la forme de cône inversé du filament résulte de l'injection d'électrons (à la cathode) qui réduisent les cations dans le volume de l'oxyde, c'est-à-dire au cours de leur migration depuis l'anode vers la cathode [16].

Pour concilier les deux points de vue (réduction des cations au niveau de la cathode, *et* forme de cône inversé du filament), nous proposons que la réduction des cations métalliques se fait bien à la cathode, mais qu'ils diffusent préférentiellement le long des chemins lacunaires (lacunes d'oxygène). Comme les lacunes d'oxygène sont créées par injection d'électrons chauds, nous nous attendons à ce que ces lacunes soient créées le long des chemins d'arborescences électroniques (ayant justement une forme proche d'un cône). Ainsi, la distribution de V_O aura une forme conique avec un sommet à la cathode (point d'injection) et une base au niveau de l'anode (terminaisons des arborescences). Dans l'hypothèse où la diffusion des cations métalliques se fait préférentiellement par les lacunes d'oxygène, la distribution finale des cations réplique la distribution des lacunes (fig.5). Cela explique la forme de cône « inversé » observée dans les références [15] et [16].

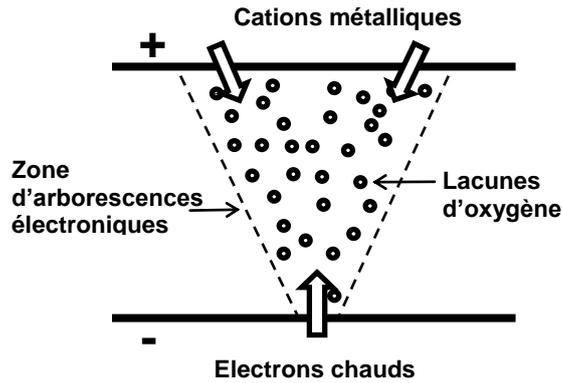


Figure 5 : Des électrons chauds génèrent des lacunes d'oxygène le long de leurs chemins. Ces chemins correspondent à une zone de forme conique (chemins d'arborescences) où la densité des lacunes d'oxygène est élevée et où la diffusion des cations métalliques est renforcée.

La migration préférentielle des cations le long des lacunes d'oxygènes est supportée par des études dans différents oxydes [17-19]. Dans SrTiO_3 , l'énergie de migration de Sr est diminuée de 0.8 eV en présence de lacunes d'oxygène. Cela conduit à une augmentation de la mobilité de Sr de plusieurs ordres de grandeur. Des résultats similaires sont obtenus pour Mn et Ni dans $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ [18], et également pour la migration de Al et La dans LaAlO_3 [19]. L'augmentation de la diffusion des cations est attribuée à "l'espace libre" qui provient des lacunes d'oxygène [19]. Il convient de noter que ces études [17-19] concernent la migration de cations en sites substitutionnels (les cations qui migrent sont ceux qui composent l'oxyde). Dans notre cas (migration de Ag^+ ou Cu^+ dans HfO_2), nous ne savons pas si les cations migrent à travers des sites substitutionnels, ou à travers des sites interstitiels. Néanmoins, si la génération de lacunes d'oxygène vient avant la diffusion cationique, alors la migration de Cu^+ ou Ag^+ devrait, de préférence, se faire le long de chemin V_O , où de l'espace libre est disponible. Cette idée est en accord avec les résultats de Li et al [20] qui ont étudié la rupture diélectrique dans des empilements de grille MOS. Leurs analyses chimiques des chemins de dégradation montrent la présence des ions du métal de grille *et* de lacunes d'oxygène. Dans des structures Ni / HfO_2 / SiO_2 / Si [21] et TaN / HfZrO_4 / SiO_2 / Si [22], ces mêmes auteurs proposent que la transition de résistance se déroule en deux étapes. La première étape (« soft-breakdown ») consiste en la création de lacunes d'oxygène ; la deuxième étape (« hard-breakdown ») consiste en la diffusion du métal de grille (anode) le long des chemins lacunaires [21,22]. Ceci concorde avec le modèle que nous proposons pour les CBRAMs (fig.5). Dans la même ligne, Chung et al. [23] ont récemment invoqué la

contribution mixte des ions Ag et des lacunes d'oxygène à la formation de filaments métalliques dans la structure Ag / TaO_x / Pt.

Table 2 : Propriétés de Au, Cu et Ag.

Propriété	Au	Cu	Ag
Solubilité en oxygène (%)	≈ 0 ²⁴	0.0014 (800°C) ²⁵	0.025 (800°C) ²⁶
Diffusivité de l'oxygène (m ² /s) ²⁷	≈ 0	9.7x10 ⁻⁷ exp(-7360/T)	3x10 ⁻⁷ exp(-5560/T)
Enthalpie de formation de l'oxyde (kJ/mol) ²⁸	N/A	-168.6 (Cu ₂ O) (HfO ₂ : -1144.7)	-31.1 (Ag ₂ O)
Chaleur de sublimation (kJ/mol) ²⁸	366.1	337.4	284.9
Rayon ionique des cations (Å) ²⁸	1.37	0.77	1.15
Travail de sortie (eV) ²⁹	5.1	4.65	4.26

5 Injection des cations à l'interface Anode / HfO₂

5.1 Généralités

Trois différents comportements sont observables dans les mesures I-t (fig.3). Le premier correspond au cas de Au qui ne diffuse pas ($t_{2-3} \rightarrow \infty$ en fig.4), seul le courant SILC est observé. A l'opposé, Ag diffuse très rapidement ($t_{2-3} \leq t_{1-2}$ en fig.4), le courant SILC n'est pas observé (masqué par le courant d'absorption). Finalement, nous avons le cas intermédiaire (Cu), pour lequel la diffusion des cations est plus lente ($t_{1-2} < t_{2-3}$ en fig.4), un courant SILC est observé et les lacunes d'oxygène jouent probablement un rôle dans la migration de Cu⁺. De manière intéressante, des conclusions similaires ont été atteintes pour la diffusion de Au, Cu et Ag dans SiO₂ [30]. La diffusion de Au dans SiO₂ est indétectable en spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS), même après des stress sévères (champs de 1 MV/cm, appliqués sur une anode Au pendant 1 heure à 600°C) [30]. Par contre, Ag et Cu diffusent facilement dans SiO₂, Ag ayant une diffusivité supérieur à celle de Cu [30]. Les raisons de ces différences entre Au, Ag et Cu vont être discutées dans la partie qui suit.

Bien qu'ils soient iso-électroniques, Au, Cu et Ag ont des propriétés très différentes. Par exemple, il est bien connu que Cu et Ag s'oxydent, alors que ce n'est pas le cas pour Au. La raison de cette différence de comportement est d'ailleurs toujours l'objet de questionnements

[31]. L'idée selon laquelle les métaux nobles diffusent facilement dans les oxydes (par exemple dans SiO_2) est assez répandue, notamment dans le milieu de la microélectronique. En considérant les rayons ioniques (tab.2), Cu devrait diffuser plus facilement que Ag, mais ce n'est pas le cas dans SiO_2 [30], et cela ne semble pas être le cas ici non plus (fig.3). D'autre part, Au, dont les cations ont un rayon atomique proche des cations de Ag, ne diffuse pas dans SiO_2 [30], et ne semble pas non plus diffuser ici dans HfO_2 (fig.3). En conséquence, une différence de diffusivité due à une différence de rayons ioniques ne peut pas expliquer les résultats expérimentaux. Par contre, la façon dont les cations sont fournis à partir de l'anode peut être le facteur déterminant. Ceci nous amène à nous focaliser sur les mécanismes d'injection de cations à l'interface anode / oxyde.

Les paramètres qui contrôlent l'injection du métal d'anode dans un oxyde peuvent être déduits des études de diffusion de Cu dans les diélectriques à base de silice (en raison de l'utilisation de Cu dans les interconnexions des circuits intégrés, sa diffusion a été largement étudiée dans les diélectriques à base de silice). A partir de ces études, on peut faire ressortir deux facteurs importants qui semblent favoriser l'injection de Cu. Le premier facteur est la présence d'un champ électrique à l'interface anode / oxyde. En effet, en l'absence de bias, Cu ne diffuse pas dans les xérogels, même à des températures élevées (650 °C) [32]. Le deuxième facteur important est la présence d'un oxyde de cuivre à l'interface anode / oxyde. L'importance de ce facteur vient du fait qu'aucune diffusion de Cu dans SiO_2 n'a été observée à partir de cuivre métallique pur [2]. La diffusion de Cu n'est observée qu'à partir d'électrodes de Cu oxydées [2], ou alors sous atmosphère d'oxygène [33]. En ce qui concerne la diffusion de Cu dans HfO_2 , les données sont rares [34-36]. En l'absence de bias, Cu ne diffuse pas dans HfO_2 , même à des températures élevées (400°C [34], et même 700°C [36]). Un bias (1 MV/cm, à 100°C-200°C) permet une faible diffusion de Cu dans HfO_2 [36]. Comme dans SiO_2 , ces études montrent la nécessité de la présence d'un champ électrique à l'interface Cu / HfO_2 pour avoir diffusion de Cu dans HfO_2 . Aucune donnée n'a été trouvée sur la diffusion de Ag et Au dans HfO_2 .

5.2 L'injection de cations selon le modèle de Cabrera-Mott

La présence d'un oxyde d'anode, comme source de cations, à l'interface anode / oxyde a été suggérée par Kapila et Plawsky [37]. Leur travail est basé sur la théorie de Cabrera-Mott pour l'oxydation des métaux à faible température [38,39]. A basses températures (300 K), l'agitation thermique est faible et la migration atomique nécessite un champ électrique. Pour

expliquer l'oxydation des métaux à température ambiante, Cabrera et Mott ont proposé que l'oxygène en contact avec le métal acquiert des électrons à partir du métal (production d'ions O^- adsorbés à la surface du métal). Ces ions oxygène négatifs créent un champ électrique suffisamment important pour « arracher » des cations métalliques (Me^+) au métal. Et par la suite, Me^+ et O^- réagissent pour former un oxyde. Comme l'oxyde croît, le transfert d'électrons depuis le métal (sous l'oxyde) vers l'oxygène (en surface de l'oxyde, pour produire des O^-) procède par effet tunnel à travers l'oxyde. Lorsque l'oxyde est trop épais pour le passage d'électrons par effet tunnel, la croissance de l'oxyde prend fin (ce modèle, auto-limitant, explique ainsi la saturation de l'épaisseur de l'oxyde) [38]. Quelques années plus tard, lors de l'étude des échanges d'ions dans des verres silicatés (où Ag^+ , sous l'action d'un champ électrique, diffuse dans des verres pour se substituer à Na^+), Kapila et Plawsky [37] ont proposé que la diffusion de Ag^+ procède comme dans le modèle de Cabrera-Mott pour l'oxydation des métaux. D'après ces auteurs, lorsque Ag est mis en contact avec la surface du verre, Ag_2O se forme à l'interface verre / argent et agit comme une source de Ag^+ . Le gaz d'oxygène (dans le modèle de Cabrera-Mott) est remplacé par une source d'oxygène à l'état solide dans le verre (ions O^- présents dans le verre) [37]. Comme dans le modèle de Cabrera-Mott, des ions oxygène (à l'interface verre / Ag_2O) créent un champ électrique à travers l'oxyde d'interface (Ag_2O), ce qui conduit à l'extraction de Ag^+ (depuis la source d'argent en contact avec Ag_2O) et à l'injection de Ag^+ dans le verre.

En se basant sur les travaux de Kapila et Plawsky [37], on peut imaginer qu'un oxyde interfacial (Cu_2O ou Ag_2O) existe à l'interface HfO_2 / Cu ou Ag (la formation et la nécessité d'un tel oxyde seront discutées plus tard). Dans le cas présent (CBRAMs), la source d'ions oxygène provient de l'injection d'électrons chauds (rupture de liaison Hf-O). Les ions oxygène migrent vers l'anode, et ils s'accumulent au niveau de l'oxyde d'interface (Cu_2O ou Ag_2O). Cette accumulation est due au fait que les ions oxygène diffusent difficilement dans Cu_2O [31]. C'est également le cas pour Ag_2O (qui a la même structure que celle de Cu_2O). L'accumulation des ions oxygène à l'interface HfO_2 / Ag_2O (Cu_2O) entraîne une diminution de champ électrique dans HfO_2 et une forte augmentation du champ électrique à travers Ag_2O (Cu_2O). Ainsi, les cations de l'anode Ag (Cu) sont soumis à un champ fort. En conséquence, Ag^+ (Cu^+) est extrait de l'anode, diffuse dans l'oxyde d'interface Ag_2O (Cu_2O), pour être finalement injecté dans HfO_2 .

La discussion sera maintenant illustrée seulement pour le cas de l'anode Ag (elle pourra être transposée à l'identique au cas de Cu). Ag_2O est connu pour être un oxyde déficient en métal, et la migration de Ag se produit par échange avec les lacunes d'argent (les lacunes d'argent migrent dans la direction opposée aux cations, c.à.d. à partir de l'interface $\text{HfO}_2 / \text{Ag}_2\text{O}$ vers l'interface $\text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}$) [40,41]. En arrivant à l'interface $\text{HfO}_2 / \text{Ag}_2\text{O}$, les cations Ag^+ sont injectés dans HfO_2 . Ainsi, la migration des cations d'argent passe par trois étapes : l'extraction de Ag^+ à l'anode, la diffusion de Ag^+ à travers Ag_2O , et enfin l'injection de Ag^+ dans HfO_2 . En se référant au modèle de Cabrera-Mott, l'extraction de Ag à l'anode est supposée être le facteur limitant [38,39]. Cette hypothèse est en accord avec les forces de liaison métal-métal dans les anodes considérées (voir la chaleur de sublimation de Au, Ag et Cu dans la Table 2, représentative de la force de liaison métal-métal). Étant donné que Ag a la plus faible force de liaison, il est plus facile d'extraire Ag^+ (à partir d'une anode Ag) que d'extraire Cu^+ (à partir d'une anode Cu).

5.3 L'oxyde d'interface

Nous revenons maintenant sur l'oxyde d'interface (Ag_2O). Sa présence est censée être une condition préalable [2,37] pour l'injection des cations Ag^+ dans HfO_2 . Cet argument (qui n'a pas vraiment de justification rigoureuse) peut être compris en considérant que la diffusion des cations est plus facile à partir d'un site cationique (Ag dans Ag_2O) qu'à partir d'un site métallique (Ag dans le métal pur). Cela est en accord avec l'idée de Cabrera et Mott suivant laquelle l'extraction des métaux est l'étape limitante pour l'oxydation à basse température [38, 39].

Comment Ag_2O peut-il se former à l'interface ? En considérant les enthalpies de formation (Tab.2), on voit que celle de HfO_2 est plus élevée que celles de Ag_2O et Cu_2O . En conséquence, la formation de Ag_2O (Cu_2O) à l'interface HfO_2 / Ag (Cu) n'est pas prévue par la thermodynamique (oxydes massifs). Cependant, comme souligné en réf.42, la composition chimique de l'oxyde d'interface peut différer de la phase massive, et les enthalpies de formation des phases massives doivent être utilisées avec précaution. Le plus important est la présence d'un champ électrique interfacial qui peut permettre de diminuer les énergies d'activation, et ainsi autoriser des réactions qui sont interdites dans l'état normal. Fu et Wagner [42], lors de leur étude sur la réaction des métaux avec SrTiO_3 et TiO_2 , ont observé que la réactivité interfaciale varie avec les travaux de sortie des métaux. Les métaux avec le travail de sortie le plus élevé sont les moins réactifs [42]. Plus le travail de sortie du métal est élevé, plus facilement il peut acquérir des électrons de l'oxyde [43]. En conséquence, un fort

champ électrique apparaît à l'interface, ce qui retarde à la fois la diffusion des ions oxygène (dans HfO_2 , vers l'interface) et l'extraction des cations (à partir de l'anode), ralentissant la formation d'un oxyde interfacial [44]. La différence des travaux de sortie de nos anodes (voir Tab.2) peut en partie expliquer le fait que Ag forme plus facilement un oxyde interfacial que Cu. D'autres paramètres qui peuvent influencer la formation de l'oxyde d'interface sont la solubilité et la diffusivité de l'oxygène dans le métal d'anode. Ag présente la plus haute solubilité et diffusivité d'oxygène (Tab.2), supportant le fait que les anodes Ag s'oxydent plus rapidement. Dès que quelques couches de Ag_2O sont formées, les ions oxygène (en provenance de HfO_2) s'accumulent à l'interface $\text{HfO}_2 / \text{Ag}_2\text{O}$, et les mécanismes liés à l'injection des cations, comme expliqués au paragraphe 5.2, dominant.

Une vue d'ensemble de notre modèle est donnée en fig.6. Une zone de charge d'espace (ions oxygène en provenance de HfO_2 , du fait de liaisons Hf-O brisées par l'injection d'électrons chauds à la cathode) est créée à l'interface $\text{HfO}_2 / \text{Ag}_2\text{O}$. Un fort champ électrique est ainsi créé dans la zone interfaciale. Ce champ extrait des cations (Ag^+) à l'anode, qui diffusent dans l'oxyde d'interface (Ag_2O), pour être finalement injectés dans HfO_2 . Le flux de charges positives (flux des cations, J_{Ag}) équilibre le flux des charges négatives (ions oxygène, J_{O} , et électrons, J_e). Une partie ($J_{\text{Ag},r}$) du flux initial de cations ($J_{\text{Ag},i}$) se recombine avec des ions oxygène, laissant un flux net transmis ($J_{\text{Ag},t}$) qui contribue à la croissance du filament métallique Ag dans HfO_2 . Lorsque le filament métallique Ag entre en contact avec Ag_2O , les électrons du filament métallique Ag passe par effet tunnel à travers Ag_2O pour rejoindre l'anode (transition vers un état de faible résistance).

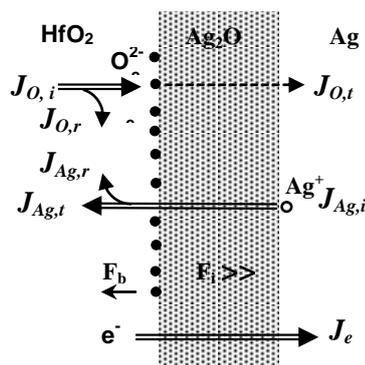


Figure 6 : Modèle proposé pour l'injection de cations dans les CBRAMs (cas de Ag en contact avec HfO_2)

6 Autres métaux d'anode (Zn, AgCu, In, Ti) et les limites du modèle

Jusqu'à présent, notre travail a été limité aux métaux nobles (Au, Ag et Cu) afin de mieux comprendre les différences qui peuvent se présenter au sein d'une même famille métallique (métaux iso-électroniques). La discussion peut être étendue à d'autres métaux d'anode.

La force de liaison du métal de l'anode a été décrite comme un paramètre clé. Elle doit être faible pour une extraction de cations plus facile. Afin de mettre à l'épreuve cette hypothèse, nous avons décidé de tester des anodes en zinc. En effet, Zn possède une liaison métallique faible (la température de sublimation de Zn est de 130.4 kJ/mole, nettement inférieure à la chaleur de sublimation de Au, Cu et Ag, voir Tab.2). Les résultats des tests électriques sont présentés en fig.7.

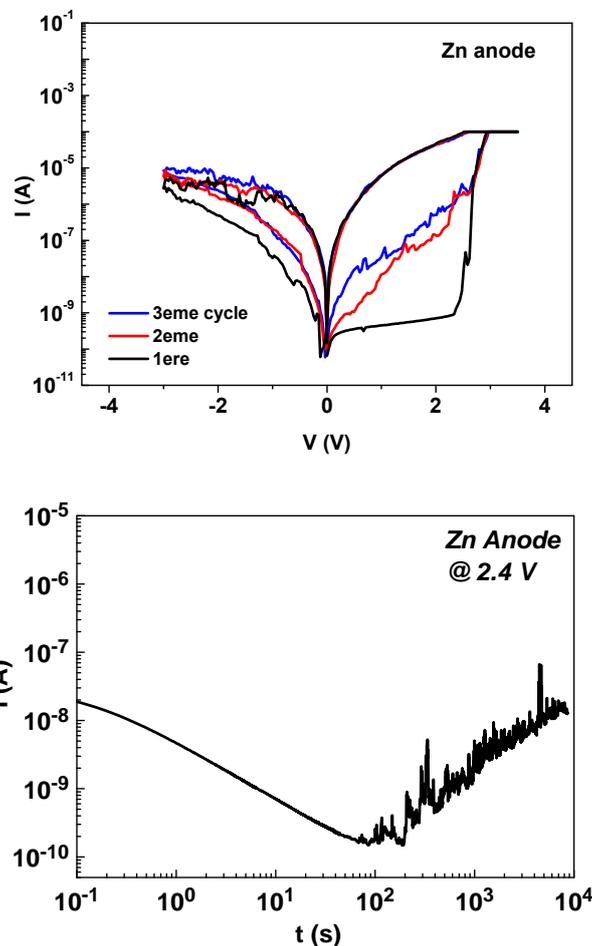


Figure 7 : Caractéristiques I-V et I-t de la cellule Zn / HfO₂ (10 nm) / Pt.

Les expériences menées avec des anodes Zn montrent une tension de SET autour de 2.5 V (fig.7), légèrement inférieure à celle mesurée avec Cu (environ 3 V). Les caractéristiques I-t montrent uniquement une augmentation progressive du courant (SILC, absence de transition

abrupte), ce qui tend à indiquer que les anodes Zn fournissent un comportement OxRAM. Pour comprendre ce résultat, il faut revenir à une des hypothèses de notre modèle, qui est celle de la présence d'une région de charge d'espace négative (accumulation d'ions O^{2-}) à l'interface HfO_2 / oxyde d'anode. Cette charge d'espace négative n'est présente que si les ions oxygène sont bloqués à cette interface (le flux d'ions oxygène à travers l'oxyde d'interface doit être faible, $J_{O,t} \ll J_{O,i}$, fig.6). Ceci est bien vérifié pour Ag_2O et Cu_2O , car la diffusion des ions oxygène est très faible dans ces oxydes (la croissance de ces oxydes se fait par la migration des cations) [40]. Le modèle ne s'applique plus aux métaux d'anode pour lesquels l'oxygène diffuse facilement dans leurs oxydes (la croissance de ces oxyde se fait alors par la migration des anions). Dans ce cas, l'oxyde interfacial joue le rôle d'un "réservoir d'oxygène", et les dispositifs sont du type OxRAM. Zn appartient à cette catégorie. Dans ZnO, les ions oxygène migrent en sites interstitiels avec une faible énergie d'activation [43]. La facilité avec laquelle les ions oxygène peuvent migrer dans ZnO fait que la densité d'ions O^{2-} à l'interface HfO_2 / ZnO est faible. Ainsi, le champ dans ZnO est trop faible pour conduire à l'extraction de cations à l'anode Zn (malgré la faible liaison Zn-Zn). Le dispositif n'est donc pas CBRAM, mais OxRAM. La différence de comportement entre les deux catégories de dispositifs (OxRAM vs. CBRAM) est donc subtile, et tient à plusieurs paramètres (existence d'un oxyde d'interface, barrière à la diffusion des ions oxygène par cet oxyde d'interface, force de la liaison métal-métal à l'anode...).

En anode, nous avons également testé Ti (ici l'idée est d'avoir une anode qui forme facilement un oxyde), In (faible liaison métal-métal -comme Zn- et formation d'un oxyde facilitée -comme Ti-), et enfin AgCu (mixte de Ag et Cu, anodes que nous avons discutées de manière détaillée auparavant). Les caractéristiques I-V sont présentées en fig.8, et les caractéristiques I-t en fig.9.

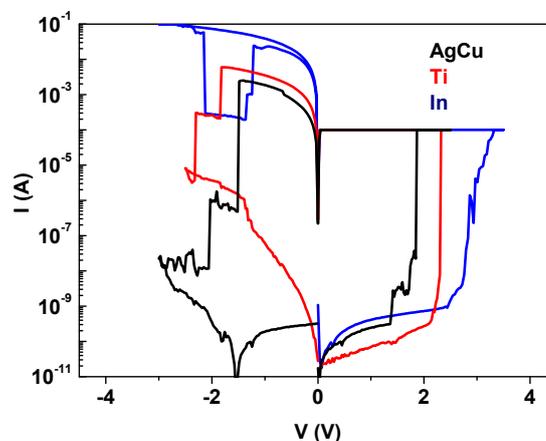


Figure 8 : Caractéristiques I-V des cellules (Ti, In, AgCu) / HfO_2 (10 nm) / Pt.

L'anode AgCu montre une valeur de tension de SET la plus faible, de l'ordre de 1.8 V, proche de celle obtenue avec Ag. Les anodes Ti et In montrent des tensions de SET de l'ordre de 2.3 V et 2.8 V, respectivement. Cette dernière valeur (In) est proche de celle trouvée pour l'anode de Cu. En se basant sur les tensions de SET, on s'attend à voir dans les caractéristiques I-t un comportement similaire entre Cu et In, et un comportement plus abrupt que progressif pour l'anode AgCu.

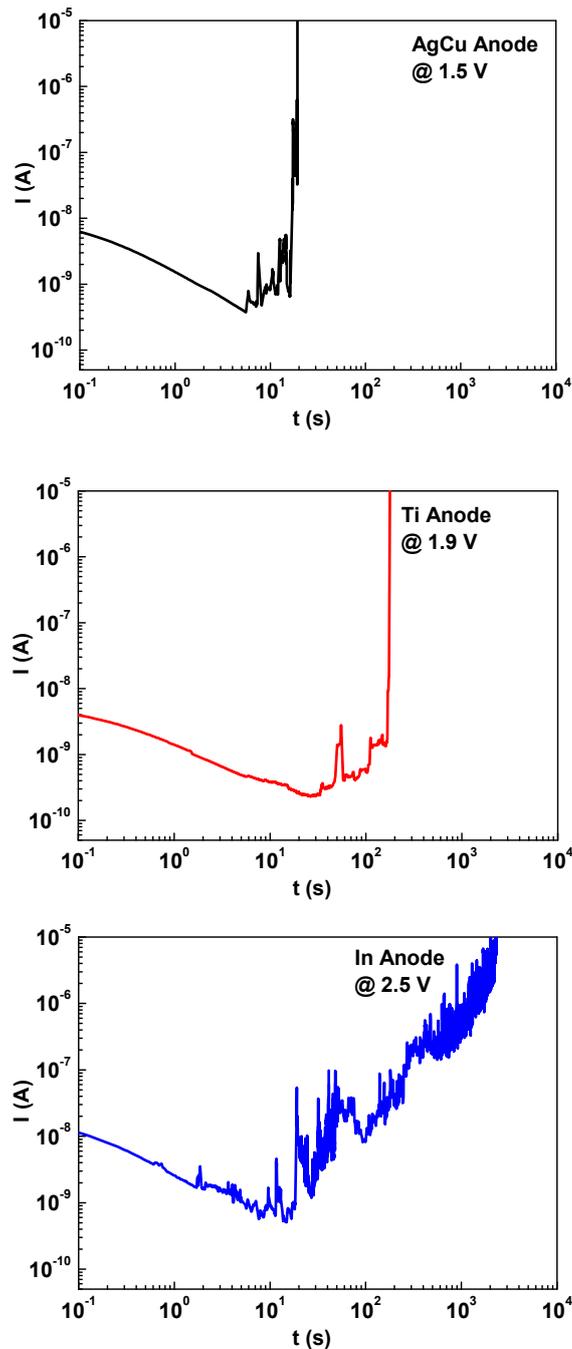


Figure 9 : Caractéristiques I-t des cellules (In, Ti, AgCu) / HfO₂ (10 nm) / Pt. La tension appliquée est fixée à 85% de la tension de SET mesurée dans les caractéristiques I-V.

AgCu montre l'initiation d'une transition de type OxRAM, par contre la transition est emportée par le comportement CBRAM. On est donc proche du comportement de Ag. In montre un comportement purement OxRAM, pourtant il présente une tension de SET plus faible que celle de Cu (même cas que Zn), ce qui met en cause le fait qu'une faible (forte) tension de SET aboutit à un comportement CBRAM (OxRAM). Ti présente un comportement mixte.

La figure 10 montre la variation de la tension de SET en fonction de la force de liaison métal-métal (ou de manière équivalente, en fonction de la chaleur de sublimation), pour toutes les anodes.

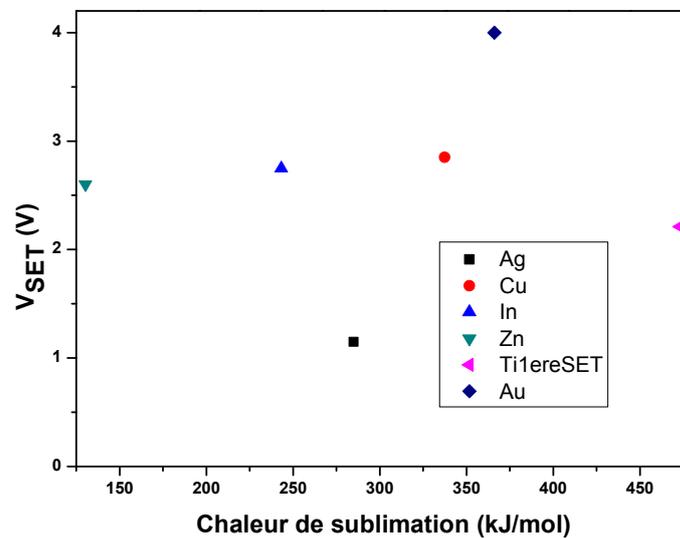


Figure 10 : Variation de la tension de SET en fonction de l'enthalpie de formation de l'état gazeux du métal d'anode.

Comme expliqué auparavant pour Zn, une faible liaison métal-métal (à l'anode) ne conduit pas nécessairement à un comportement CBRAM. L'indium, qui a une force de liaison plus faible que celle de Cu, devrait avoir -à minima- un comportement mixte (OxRAM-CBRAM). Or l'indium présente un comportement clairement OxRAM. Comme dans les oxydes de zinc, l'oxygène diffuse facilement dans les oxydes d'indium. Par exemple, dans In_2O_3 , parmi les défauts ponctuels classiques (interstitiels d'oxygène ou d'indium, lacunes d'oxygène ou d'indium) les ions oxygène (O^-) en sites interstitiels présente l'énergie d'activation de diffusion la plus faible [45]. Comme pour Zn, le comportement OxRAM de In est donc probablement dû à une diffusion de l'oxygène dans l'oxyde d'interface.

Un autre facteur que nous avons discuté est la capacité de l'anode à former un oxyde interfacial. La Fig.11 montre la dépendance de la tension du SET en fonction de l'enthalpie de formation des oxydes d'anode.

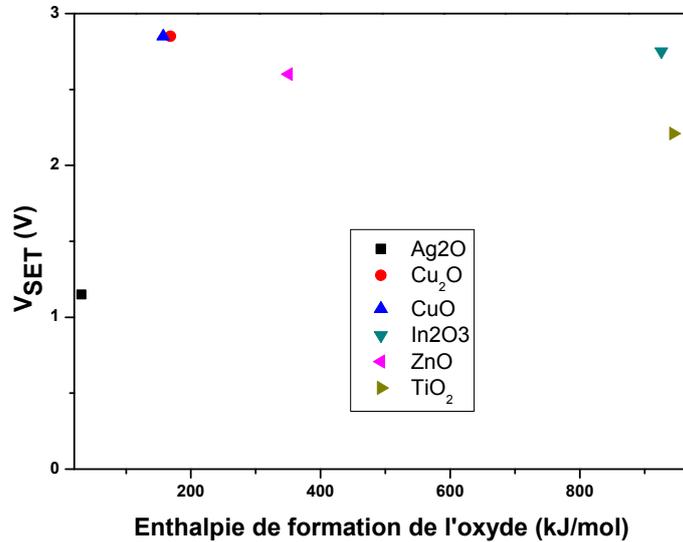


Figure 11 : Influence de l'énergie de formation de l'oxyde d'interface sur les tensions de SET.

Il est clair que le comportement CBRAM de Ag correspond bien à une faible enthalpie d'oxydation (Ag₂O), tandis que le comportement OxRAM de In correspond bien à une forte enthalpie d'oxydation (In₂O₃). Entre ces deux extrêmes, la corrélation est moins nette. Pour Cu, en considérant sa faible enthalpie d'oxydation, mais une liaison métallique assez forte, le comportement mixte peut être expliqué. Par contre, pour Ti, l'enthalpie d'oxydation est très élevée et la liaison Ti-Ti est forte. Malgré cela, le comportement n'est pas purement OxRAM, mais mixte.

D'autres paramètres peuvent-ils intervenir ? Jusqu'à présent, nous nous sommes focalisés sur l'interface HfO₂ / anode, c'est-à-dire sur les mécanismes d'injection de cations. Qu'en est-il de la diffusion des cations dans HfO₂ ? Comme nous l'avons déjà indiqué, le processus de diffusion est assisté par les défauts (lacunes d'oxygène) dans HfO₂. Cependant, les cations diffusent-ils en sites interstitiels ou substitutionnels (sites cationiques, c-à-d par échange avec Hf) ? Nous laisserons de côté une diffusion par les lacunes d'oxygène (sites anioniques), peu probable. Si les cations diffusent par échange avec Hf, on peut s'attendre à ce que leur diffusion soit facilitée si la force de liaison Hf-cation est faible. La figure 12 montre la variation de la tension de SET en fonction de l'enthalpie de formation des alliages de Hf avec

le métal d'anode. Cette enthalpie de formation nous renseigne sur la force de liaison Hf-cation.

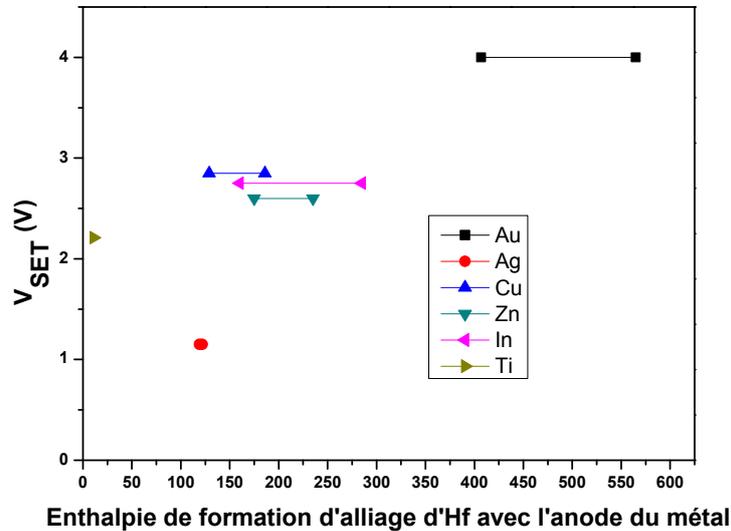


Figure 12 : Influence de la force de liaison entre le métal d'anode et Hf sur la tension de SET (diffusion des atomes de l'anode). Quelques liaisons possibles : $HfZn_2$, $Ti-xHf$, Hf_2Cu , $AgHf$, $AuHf$, $AgHf_2$, $HfTi_2$, $HfIn$ [46-51].

On voit que Ti présente la valeur d'enthalpie la plus faible pour créer un alliage avec Hf, ce qui peut expliquer la facilité de diffusion de Ti dans HfO_2 (même avec une forte liaison Ti-Ti et une forte enthalpie de création des oxydes de Ti). Ainsi, même si peu de Ti est injecté dans HfO_2 , sa migration est facilitée (comportement mixte). Cu, qui a une liaison métallique plus faible et une enthalpie d'oxydation plus faible que Ti, montre un comportement mixte avec une tendance OxRAM plus marquée. Cette différence de réponse peut être expliquée par le processus de diffusion en volume, plus difficile pour Cu que pour Ti. L'argent se distingue une nouvelle fois par une faible enthalpie de formation de ses alliages avec Hf, ce qui conforte le choix de ce métal d'anode pour réaliser des dispositifs CBRAM à base de HfO_2 . Notons qu'on peut s'attendre à ce que le dispositif puisse rester partiellement bloqué dans le cas du cuivre (présence d'états intermédiaires d'un cycle à un autre pour les états OFF, valeur du courant de plus en plus forte dans l'état OFF), ce qui n'est pas le cas pour Ag. Ceci est dû au fait que le cuivre peut avoir des liaisons avec la cathode en Pt (de type Cu_3Pt), ce qui n'est pas le cas pour Ag [50]. Mais cela nous conduit à considérer l'influence que pourrait avoir la cathode, ce qui sera discuté dans le chapitre 4.

7 Conclusion

La commutation de résistance a été étudiée dans des films de HfO_2 déposés par ALD en utilisant des anodes Au, Ag et Cu (Pt étant une cathode commune). Bien qu'ils soient iso-électroniques, Au, Cu et Ag mènent à des comportements différents. L'anode Au montre la plus grande tension de SET, l'état de faible résistance n'est pas stable, et les expériences I-t montrent une augmentation constante du courant (SILC). A l'opposé, l'anode Ag présente la plus faible tension de SET, corrélée à une transition abrupte de la résistance dans les caractéristiques I-t. Une anode en Cu conduit à un cas intermédiaire avec un courant SILC et une transition abrupte dans les caractéristiques I-t. La technique CVS (I-t mesuré à une tension constante) offre un bon moyen de faire la distinction entre les comportements OxRAM et CBRAM.

Un modèle qualitatif est proposé pour expliquer la commutation de forte à faible résistance. Lors de l'injection d'électrons chauds à la cathode, des lacunes d'oxygène et des ions oxygène sont générés tout au long de l'épaisseur de l'oxyde. Les ions oxygène migrent à l'anode où ils forment un oxyde interfacial. La réaction des ions oxygène à l'anode dépend de l'affinité de l'anode pour l'oxygène (solubilité de l'oxygène, diffusion de l'oxygène) et de son travail de sortie. Une fois que quelques couches d'oxyde ont été formées, l'oxyde interfacial contrôle l'injection des cations. La situation est similaire à celle rencontrée pour l'oxydation à basse température des métaux (modèle de Cabrera-Mott) [38,39] ou pour l'échange d'ions dans les verres (modèle de Kapila-Plawsky) [37].

Si la diffusion d'oxygène dans l'oxyde d'anode est faible (ce qui est le cas de Cu_2O et Ag_2O), les ions oxygène s'accumulent à l'interface HfO_2 / oxyde d'anode. La formation d'une charge d'espace négative entraîne un fort champ électrique dans l'oxyde interfacial. Ce champ permet l'extraction des cations de l'anode. La commutation est de type CBRAM. Les cations migrent préférentiellement dans la région où les lacunes d'oxygène ont été créées. Comme les lacunes d'oxygène sont créées par injection d'électrons (arborescences électroniques dans HfO_2), cette région a la forme d'un cône inversé (forme des arborescences électroniques).

Lorsque la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde d'interface est forte (par exemple ZnO), la charge d'espace disparaît à l'interface HfO_2 / oxyde d'anode, et il n'y a pas d'injection de cations. Dans ce cas, les lacunes d'oxygène contrôlent la transition de résistance (commutation de type OxRAM).

Lorsque l'anode ne s'oxyde pas facilement (Au étant le cas extrême), il n'y a pas formation de l'oxyde interfacial. Dans ce cas, les expériences semblent indiquer que le dispositif est de type OxRAM. Ceci confirme que l'injection des cations directement à partir de l'anode est difficile, et que l'oxyde d'anode est nécessaire.

Le présent modèle a ses limites. Il est purement qualitatif et le calcul des flux anioniques et cationiques à l'interface doit être développé afin de mieux corrélérer l'expérience avec les propriétés de l'anode. Cependant, il peut être utilisé pour comprendre et prédire le comportement des ReRAMs. Nous nous sommes intéressés seulement à la transition forte-faible résistance (étape de forming). La transition faible-forte résistance, ainsi que les caractéristiques de la mémoire (tension de RESET, résistance dans l'état de faible résistance, ...) doivent être étudiées dans le cadre de ce modèle. Enfin, l'analyse chimique de l'interface HfO_2 / anode serait nécessaire pour étudier le mouvement des cations et des anions à l'interface. Mais la commutation de résistance se produit en un point très localisé (nanométrique), ce qui rend ce type d'analyse difficile.

Nous pouvons néanmoins confronter notre modèle aux études où l'analyse électrique a été corrélée à des analyses chimiques de l'interface oxyde / anode. Bertaud et al. [52] ont utilisé la spectroscopie de photoélectrons X (HAXPES) pour analyser la modification chimique lors de la commutation de résistance dans des cellules Ti / HfO_2 / TiN [53]. Ils ont constaté qu'il y a une phase TiO_x à l'interface HfO_2 / Ti et que le forming conduit à favoriser la croissance de cette phase. Ils attribuent cette oxydation à la migration des ions oxygène depuis HfO_2 vers l'anode Ti. L'oxydation de l'anode pendant le forming a été confirmée par l'étude de Borgatti et al [53]. Sur des cellules Pt / Ti / $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (PCMO) / SrRuO_3 , ces auteurs ont conduit une analyse HAXPES et une analyse par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) afin d'accéder à l'évolution chimique de l'interface PCMO / Ti. Ils ont montré que le processus de forming conduit à la migration des ions oxygène à partir de PCMO pour former TiO_x à l'interface PCMO / Ti. Ceci est en accord avec notre modèle, cette oxydation de l'interface s'apparentant à une sorte d'anodisation à l'état solide où la source d'oxygène est produite par l'injection d'électrons chauds à la cathode.

L'analyse EELS des filaments conducteurs dans l'empilement de grille NiSi / HfSiO montre que les atomes Ni se trouvent dans les régions HfSiO où les atomes d'oxygène ont été extraits (et stockés dans la grille NiSi) [21, 22]. Ceci confirme que les atomes métalliques migrent préférentiellement le long des chemins de lacunes d'oxygène.

Finalement, le rôle joué par l'oxyde interfacial a été récemment confirmé par l'étude de Wedig et al [54]. Ces auteurs utilisent la spectroscopie au seuil d'absorption X (XANES) pour sonder la structure chimique à l'interface Ta_2O_5 / Ta dans la structure $Ta / Ta_2O_5 / Pt$. Une phase intermédiaire TaO_2 est trouvée à l'interface Ta_2O_5 / Ta . Wedig et al. proposent que cet oxyde d'interface est à la fois responsable des mouvements des ions oxygène et de tantale. L'oxyde de Ta est en effet connu pour croître par la migration conjointe de l'oxygène et du tantale à travers l'épaisseur de l'oxyde [55]. Ainsi la structure $Ta / Ta_2O_5 / Pt$ devrait avoir un régime mixte OxRAM - CBRAM (dans la réf.54, il est impossible de décider clairement quel est le comportement dominant). Après l'insertion d'une couche de carbone amorphe entre Ta et Ta_2O_5 , le dispositif montre clairement un comportement CBRAM. Les auteurs affirment que la couche de carbone empêche les ions oxygène de diffuser pour atteindre le métal Ta [54]. Ce contrôle des mécanismes de diffusion des espèces par l'oxyde d'interface et/ou une couche interfaciale extrinsèque est en accord avec notre modèle. Si la couche de carbone bloque les ions oxygène, alors un fort champ se construit à travers la couche de carbone, conduisant à l'extraction de Ta et à son injection dans Ta_2O_5 .

Références du chapitre II

- [1] R. Fang, W. Chen, L. Gao, W. Yu, and S. Yu, *IEEE Electron Device Lett.* **36**, 567 (2015).
- [2] B. G. Willis and D. V. Lang, *Thin Solid Films* **467**, 284 (2004).
- [3] J. D. McBrayer, R. M. Swanson, T. W. Sigmon, and J. Bravman, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 653 (1983).
- [4] J. Borja, J. L. Plawsky, T.-M. Lu, and W. N. Gill, *J. Appl. Phys.* **113**, 034104 (2013).
- [5] L. S. Chen, W. H. Bang, Y.-J. Park, E. T. Ryan, S. King, and C.-U. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 091903 (2010).
- [6] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.* **21**, 2632 (2009).
- [7] S. Tappertzhofen, I. Valov, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, R. Waser, and M. Aono, *ACS Nano* **7**, 6396 (2013).
- [8] T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, *Nanotechnology* **21**, 425205 (2010).
- [9] C. Schindler, G. Staikov, and R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 072109 (2009).
- [10] K.-L. Lin, T.-H. Hou, J. Shieh, J.-H. Lin, C.-T. Chou, and Y.-J. Lee, *J. Appl. Phys.* **109**, 084104 (2011); W.-C. Luo, T.-H. Hou, K.-L. Lin, Y.-J. Lee, and T.-F. Lei, *Solid-State Electronics* **89**, 167 (2013).
- [11] C. Mannequin, P. Gonon, C. Vallee, A. Bsiesy, H. Grampeix, and V. Jousseume, *J. Appl. Phys.* **110**, 104108 (2011).
- [12] C. Mannequin, P. Gonon, C. Vallee, L. Latu-Romain, A. Bsiesy, H. Grampeix, A. Salaün, and V. Jousseume, *J. Appl. Phys.* **112**, 074103 (2012).
- [13] P. Gonon, M. Mougnot, C. Vallee, C. Jorel, V. Jousseume, H. Grampeix, and F. El Kamel, *J. Appl. Phys.* **107**, 074507 (2010).
- [14] I. Valov and R. Waser, *Adv. Mater.* **25**, 162 (2013).

- [15] U. Celano, L. Goux, A. Belmonte, K. Opsomer, A. Franquet, A. Schulze, C. Detavernier, O. Richard, H. Bender, M. Jurczak, and W. Vandervorst, *Nano Lett.* **14**, 2401 (2014).
- [16] Q. Liu, J. Sun, H. Lv, S. Long, K. Yin, N. Wan, Y. Li, L. Sun, and M. Liu, *Adv. Mater.* **24**, 1844 (2012).
- [17] A. Walsh, C. R. A. Catlow, A. G. H. Smith, A. A. Sokol, and S. M. Woodley, *Phys. Rev. B* **83**, 220301 (2011).
- [18] D. Qian, B. Xu, M. Chi, and Y. S. Meng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14665 (2014).
- [19] T. Yamamoto and T. Mizoguchi, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 211910 (2013).
- [20] X. Li, W. H. Liu, N. Raghavan, M. Bosman, and K. L. Pey, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 202904 (2010).
- [21] K. L. Pey, N. Raghavan, W. H. Liu, X. Wu, K. Shubhakar, and M. Bosman, in *Proceedings of the 20th IEEE International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits (IPFA)*, Suzhou, China, edited by M. Wang, Y. Jiang, C. Zhao, W. Huang, and X. Song (IEEE Electron Devices Society, Piscataway, 2013), pp. 319–331.
- [22] X. Li, K. L. Pey, M. Bosman, W. H. Liu, and T. Kauerauf, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 022903 (2010).
- [23] Y.-L. Chung, W.-H. Cheng, J.-S. Jeng, W.-C. Chen, S.-A. Jhan, and J.-S. Chen, *J. Appl. Phys.* **116**, 164502 (2014).
- [24] T. E. Jones, S. Piccinin, C. Stampf, *Materials Chemistry and Physics* **141**, 14 (2013).
- [25] V. M. Horrigan, *Metallurgical Transactions* **8A**, 785 (1977).
- [26] I. Karakaya, W. T. Thompson, *Journal of Phase Equilibria* **13**, 137 (1992).
- [27] M. E. Eberhart, M. M. Donovan, R. A. Outlaw, *Phys. Rev. B* **46**, 12744 (1992).
- [28] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2005).
- [29] H. B. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **48**, 4729 (1977).

- [30] J. D. McBrayer, R. M. Swanson, and T. W. Sigmon, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1242 (1986).
- [31] T. E. Jones, S. Piccinin, and C. Stampfl, *Materials Chemistry and Physics* **141**, 14 (2013).
- [32] S. Rogojevic, A. Jain, W. N. Gill, and J. L. Plawsky, *J. Electrochem. Soc.* **149**, F122 (2002).
- [33] L. P. Shepard, A. Mathew, B. E. McCandless, and B. G. Willis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 1297 (2006).
- [34] H. J. Park, Y.-M. Sun, H. Troiani, P. Santiago, M. J. Yacaman, and J. M. White, *Surf. Sci.* **521**, 1 (2002).
- [35] P. Majumber, R. Katamreddy, and C. Takoudis, *Electrochem. Solid State Lett.* **10**, H291 (2007).
- [36] T.-H. Perng, C.-H. Chien, C.-W. Chen, M.-J. Yang, P. Lehnen, C.-Y. Chang, and T.-Y. Huang, *IEEE Electron Device Lett.* **25**, 784 (2004).
- [37] D. Kapila and J. L. Plawski, *AIChE J.* **39**, 1186 (1993).
- [38] N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **12**, 163 (1949).
- [39] F. P. Fehlner and N. F. Mott, *Oxid. Met.* **2**, 59 (1970).
- [40] N. L. Peterson and C. L. Wiley, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 281 (1984).
- [41] J. Bardeen, W. H. Brattain, and W. Shockley, *J. Chem. Phys.* **14**, 714 (1946).
- [42] Q. Fu and T. Wagner, *J. Phys. Chem. B* **109**, 11697 (2005).
- [43] P. Erhart and K. Albe, *Phys. Rev. B* **73**, 115207 (2006).
- [44] J.-G. Li, *Mater. Chem. Phys.* **47**, 126 (1997).
- [45] P. Ágoston and K. Albe, *Phys. Rev. B* **81**, 195205 (2010).
- [46] T. Jeong, *Solid State Communications* **138**, 265 (2006).

- [47] Y. Jeong, W. Kim, G. Park, H. Choe and Y. Ko, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **19**, 852 (2009).
- [48] B. Pieraggi and F. Dabosi, *J. of Nuclear Materials* **54**, 224 (1974).
- [49] R.F. Zhang, K. Rajan, *Chemical Physics Letters* **612**, 177 (2014).
- [50] S.V. Meschel, O.J. Kleppa, *Journal of Alloys and Compounds* **350**, 205 (2003).
- [51] O. Levy, G. L.W. Hart, S. Curtarolo, *Acta Materialia* **58**, 2887 (2010).
- [52] T. Bertaud, M. Sowinska, D. Walczyk, S. Thiess, A. Gloskovskii, C. Walczyk, and T. Schroeder, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 143501 (2012).
- [53] F. Borgatti, C. Park, A. Herpers, F. Offi, R. Egoavil, Y. Yamashita, A. Yang, M. Kobata, K. Kobayashi, J. Verbeeck, G. Panaccione, and R. Dittmann, *Nanoscale* **5**, 3954 (2013).
- [54] A. Wedig, M. Luebben, D.-Y. Cho, M. Moors, K. Skaja, V. Rana, T. Hasegawa, K. K. Adepalli, B. Yildiz, R. Waser, and I. Valov, *Nat. Nanotechnol.* **11**, 67 (2016).
- [55] J. S. Pringle, *J. Electrochem. Soc.* **120**, 398 (1973).

Chapitre 3 : Comportement électrique de la cellule Ag / HfO₂ / Pt

Chapitre 3 : Comportement électrique de la cellule Ag / HfO₂ / Pt

	69
1 Introduction	71
2 Caractéristiques I-V dans le détail, et conduction dans l'état ON	71
3 Caractéristiques RF, impédance à basses fréquences	77
4 Cinétique de la commutation de résistance	81
5 Temps de rétention	86
6 Influence du niveau du courant de compliance	87
7 Conclusion	90

Chapitre 3 : Comportement électrique de la cellule Ag / HfO₂ / Pt

1 Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons vu que Ag en électrode active est le métal qui conduit à la plus faible tension de SET (par rapport à Cu et Au, et d'autres métaux comme In, Zn, AgCu, et Ti). C'est également le métal qui conduit à un état ON stable (contrairement à Au) et à un comportement de type CBRAM assez net (mesures I-t montrant une transition abrupte). La structure Ag / HfO₂ / Pt apparaissant comme la structure la plus intéressante, nous avons conduit des mesures électriques complémentaires pour mieux étudier son comportement électrique. Dans ce chapitre, les structures étudiées utilisent un film de HfO₂ d'épaisseur 10 nm déposé à 350 °C sur une électrode inerte de Pt.

Nous étudierons de manière plus détaillée les caractéristiques I-V, en discutant notamment la conduction dans l'état ON. Les mesures DC (I-V) seront complétées par des mesures en AC (impédance en fonction de la fréquence) dans les états ON et OFF, ce qui fournira des informations complémentaires sur le comportement de la cellule vis-à-vis de tensions RF. Nous reviendrons également sur la cinétique de transition de résistance en étudiant la dépendance des caractéristiques I-t avec la tension de stress. Ceci nous permettra de mieux comprendre les mécanismes qui contrôlent la cinétique de commutation. Enfin, on terminera par quelques études sur la durée de rétention de l'état ON, et sur l'influence du niveau de courant de compliance sur les caractéristiques électriques.

2 Caractéristiques I-V dans le détail, et conduction dans l'état ON

Jusqu'à présent, nous avons considéré les caractéristiques I-V comme un indicateur du bon fonctionnement des cellules mémoires, en mettant l'accent sur les tensions de SET / RESET et sur l'existence d'un état ON / OFF. Nous revenons ici sur les caractéristiques I-V pour étudier, de manière plus détaillée, les différents régimes qui les composent (figure 1).

Au début de la rampe de tension, on observe un quasi-plateau de courant (régime 1 en fig. 1). Le même régime est observé en fin de cycle (régime 10). Notons que, dans ce dernier cas (régime 10), nous avons $I > 0$ pour une tension négative. Ceci est à relier à la rampe de tension positive ($dV/dt > 0$ en régime 1 et 10) et montre que le courant est dominé par le

courant de déplacement (ou courant capacitif, $I = C \times dV/dt$). Nous avons $C = 38 \text{ nF}$ et $dV/dt = 0.1 \text{ V/s}$, ce qui devrait conduire à un courant capacitif de l'ordre de quelques nA (ce qui était bien observé, par exemple, sur la figure 1.a du chapitre 2). Nous mesurons ici un courant inférieur. Ceci est dû à l'électromètre (Keithley 2635) dont il est difficile de contrôler le temps de mesure du courant. En effet, même si nous cherchons à imposer une rampe de tension de 0.1 V/s , celle-ci peut être en pratique beaucoup plus lente : la mesure de faibles courants nécessite un temps d'intégration minimal, et nous ne contrôlons pas ce temps (qui dépend essentiellement du calibre de mesure). Autrement dit, si le temps que nous imposons pour un incrément de tension est trop rapide pour la mesure du courant, l'étape de mesure du courant conduit à une vitesse de rampe effective plus faible que celle que nous voulons imposer. Nous ne discuterons pas plus les régimes 1 et 10, car ils dépendent de l'instrumentation et du mode opératoire (temps entre les points de tension, qui dépend à la fois de la vitesse de rampe demandée et du nombre de points voulus).

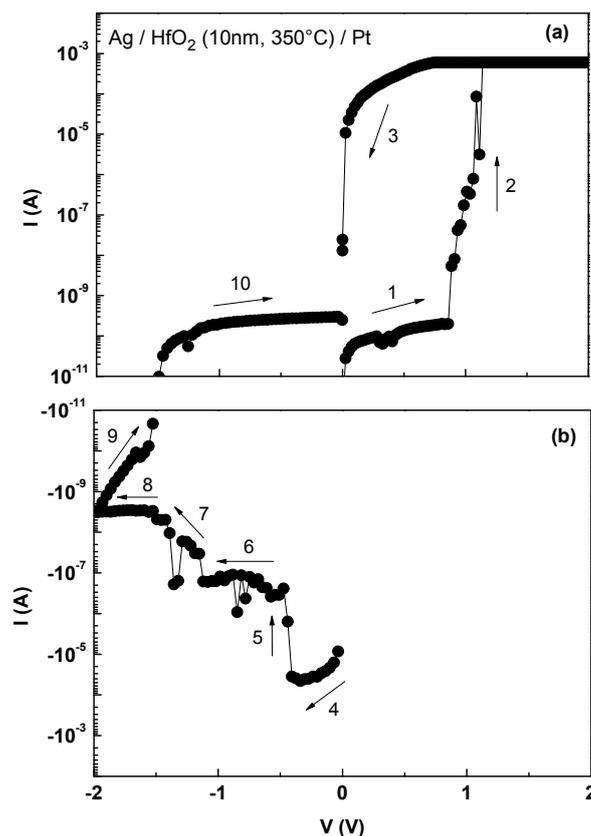


Figure 1 : Les différents régimes observés dans les caractéristiques I-V, (a) courant positif et (b) courant négatif.

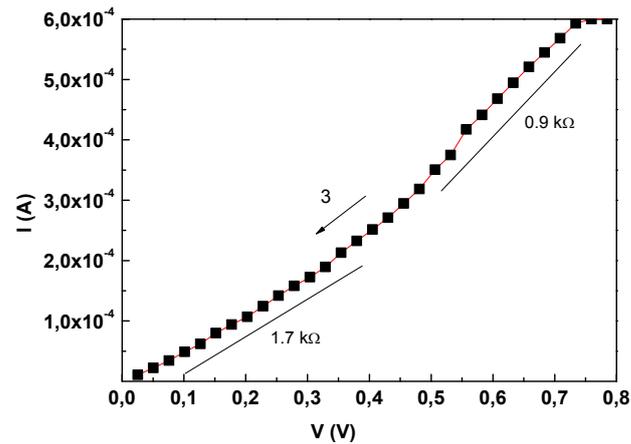


Figure 2 : Caractéristique I-V dans l'état ON.

Le régime 2 correspond à la transition de résistance, discutée au chapitre 2. Les régimes 3 et 4 correspondent à l'état ON. La figure 2 montre la relation I-V pour $V > 0$. La caractéristique est quasi-ohmique, avec une résistance qui augmente légèrement en cours de cycle, de $0.9 \text{ k}\Omega$ ($0.5 \text{ V} - 0.7 \text{ V}$) à $1.7 \text{ k}\Omega$ ($0.1 \text{ V} - 0.3 \text{ V}$). Lorsque la tension diminue, on peut penser qu'une partie des chemins de conduction disparaît, ou que les chemins conducteurs se réorganisent.

Nous allons discuter de la valeur de la résistance dans l'état ON, que nous prendrons égale à $R_{\text{ON}} = 1 \text{ k}\Omega$ (ordre de grandeur mesuré en fig. 2). La résistivité de l'argent massif est $\rho_0 = 1.6 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Pour un filament de Ag ayant une longueur égale à l'épaisseur du film ($L = 10 \text{ nm}$) et une section carrée (a^2), $R_{\text{ON}} = 1 \text{ k}\Omega$ fournit $a = 4 \text{ \AA}$ (où nous utilisons la formule classique $R = \rho_0 L/a^2$). Une section aussi petite est irréaliste (le paramètre de maille du réseau cubique face centrée d'un cristal de Ag est de 4.1 \AA). Nous devons considérer des effets de taille, qui conduisent à une augmentation de la résistance du filament (et donc, à une diminution de la section équivalente de conduction).

La valeur de ρ_0 donnée ci-dessus (cristal massif) ne prend en compte que la diffusion des électrons par le réseau cristallin. Pour des sections nanométriques, et en dessous, il faut considérer la diffusion des électrons par les parois du filament. Dans ce cas, le modèle de Fuchs-Sondheimer donne la résistivité du filament (par exemple, voir Eq.2 dans [1]) :

$$\rho \approx \rho_0 \left[1 + 4.8 (1 - p) \left(\frac{\lambda}{a} \right) \right] \quad (1)$$

où λ est le libre parcours moyen des électrons dans le cristal ($\lambda = 53 \text{ nm}$ pour l'argent [2]), et p représente la proportion des électrons subissant une réflexion spéculaire sur les parois (la composante normale de la quantité de mouvement est renversée, tandis que la composante

parallèle reste inchangée ; ce type de réflexion ne modifie pas la conductivité parallèle). En considérant $p = 0$ (cas le plus défavorable pour lequel tous les électrons subissent une réflexion diffuse sur les parois ; l'augmentation de résistivité est maximale), et $\lambda \gg a$, on peut écrire

$$R_{ON} \approx \rho_0 \frac{4.8 L \lambda}{a^3} \quad (2)$$

Dans ce cas, $R_{ON} = 1 \text{ k}\Omega$ correspond à un filament ayant une largeur $a = 34 \text{ \AA}$, ce qui est plus réaliste.

On peut considérer un autre effet de taille, lié au contact très localisé du filament avec les électrodes (résistance de constriction, due au « resserrement » des lignes de courant quand on passe d'une électrode de grande section à un filament de très petite section). Le modèle de Sharvin fournit la résistance de contact (de section a^2) entre un matériau de résistivité ρ_1 (libre parcours moyen λ_1) et un matériau de résistivité ρ_2 (libre parcours moyen λ_2) comme étant (par exemple, voir Eq. 11 dans [3]) :

$$R_{\text{contact}} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \frac{\rho_1 + \rho_2}{2a^2} \quad (3)$$

Considérons le cas du contact entre le filament d'argent ($\rho_1 = \rho_0 = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, $\lambda_1 = \lambda = 53 \text{ nm}$) et l'électrode de platine ($\rho_2 = 10.6 \cdot 10^{-6} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, $\lambda_2 \approx 20 \text{ nm}$ pour la résistivité considérée ici [4]). En prenant $R_{\text{contact}} = R_{ON} = 1 \text{ k}\Omega$, on obtient $a = 15 \text{ \AA}$. La résistance mesurée peut donc être due au contact entre le filament et l'électrode de platine, là où se trouve le sommet du « cône » formé par la diffusion de Ag.

Enfin, notons que, dans notre modèle, il y a un oxyde interfacial (Ag_2O) à l'électrode active. Cet oxyde peut également limiter la conduction à travers la cellule. On a là un effet de contact, mais relié à la nature de l'interface.

Plusieurs autres modèles ont été proposés dans la littérature, notamment le modèle du « contact quantique » (« Quantum Point Contact », ou QPC) [5-8]. Lorsque le diamètre du canal de conduction (du filament ici) devient inférieur à la longueur d'onde qui correspond à l'énergie de Fermi (énergie des électrons de conduction), la conduction est quantifiée. Ceci se manifeste par des paliers de courant dans les caractéristiques I-V, le saut de courant entre paliers correspondant à une augmentation de conductance égale à $G_0 = 2e^2/h = 77 \text{ }\mu\text{S}$ (formule de Landauer, voir par exemple [9]). Dans Ag, l'énergie des électrons au niveau de Fermi est de $E_F = 5.49 \text{ eV}$, ce qui correspond à une vitesse $v_F = (2E_F/m)^{1/2}$ et une longueur d'onde $\lambda_F = h/(mv_F) \approx 5 \text{ \AA}$. La quantification intervient lorsque le diamètre du canal de conduction devient inférieur à 5 \AA (contact « atomique »). Ceci est envisageable sur une portion de longueur du filament (rétrécissement, c-à-d constriction, du filament en certains points), ou même en son

sommet (contact avec l'électrode de Pt). A température ambiante, les paliers de courant sont difficilement observables, car l'énergie thermique « lisse » la courbe I-V (l'énergie thermique devient comparable au gain d'énergie entre chaque saut de courant). Plusieurs auteurs ont modélisé les caractéristiques I-V des ReRAMs avec succès dans le cadre de la théorie QPC [5-8].

On peut également envisager que le filament soit constitué d'îlots métalliques, séparés spatialement. Dans ce cas, des modèles proposent que la conduction se fasse par effet tunnel entre îlots [10]. On retrouve là des modèles initialement proposés au tout début des études de la commutation de résistance dans le silicium amorphe [11]. A très basse température, on observe des sauts de courant interprétés comme du « blocage de Coulomb » entre îlots [10], ce qui semble confirmer cette description du filament comme étant constitué d'îlots métalliques. L'observation de filaments en microscopie haute résolution montre effectivement, dans certains cas [12,13], la présence d'îlots métalliques.

Nous voyons qu'il est difficile de conclure sur l'exact mécanisme qui contrôle la conduction dans l'état ON. Cela tient à l'exacte forme que revêt le « filament » : filament continu avec un diamètre constant (dans ce cas on a des effets de taille liés au diamètre nanométrique), filament continu avec des constriction le long de sa longueur ou en son extrémité (modèle QPC), ou filament discontinu avec des îlots métalliques nano ou sub-nanométriques (conduction par effet tunnel entre îlots). De manière intéressante, une publication récente montre qu'on peut très bien avoir les trois cas de figure simultanément [14]. Une simulation atomistique pour une cellule Cu / SiO₂ montre un filament de forme conique « inversée » (avec sa base au niveau de l'électrode active, comme nous l'avons décrit au chapitre 2), entouré d'îlots métalliques, et même d'ions Cu en solution dans SiO₂ [14]. Nous allons voir dans la section suivante que cette modélisation pourrait être en accord avec nos mesures de spectroscopie diélectrique.

Les régimes 5 à 9 (fig. 1) correspondent au RESET. Ce dernier se fait par paliers, avec des plateaux de courant (régimes 6 et 8). On ne peut pas dire si ces plateaux sont vraiment des partie de caractéristique à I=constante, ou si l'excursion en tension (de l'ordre de 0.5 V pour les régimes 6 et 8) est trop faible (et la conductance également trop faible) pour observer une variation notable de courant. Ce type de RESET par paliers, avec des quasi-plateaux de courant, est observé par d'autres auteurs [15] qui l'attribuent à la présence de plusieurs filaments en parallèle (chaque décroissance de courant est alors due à la rupture d'un filament). De manière équivalente, on peut également imaginer un seul filament, mais une

rupture par étapes avec des décroissances successives de diamètre en certains points (constrictions apparaissant le long de la longueur) [5]. Les plateaux de courant pourraient aussi provenir d'un courant capacitif (comme les régimes 1 et 10). Le filament se rompt en certains points, conduisant à l'ouverture de gaps sur sa longueur. Ces zones se comportent comme des capacités, de très fortes valeurs car le gap entre les « électrodes » (fragments de filament) est très faible. De même, lorsque le filament se rétracte depuis l'électrode de Pt, on s'attend à une capacité de forte valeur entre le filament et l'électrode de Pt car la distance entre l'extrémité du filament et l'électrode est très faible. Dans le cadre de cette hypothèse, le régime 6 (pour lequel $I \approx 10^{-7}$ A) correspondrait à $C = I / (dV/dt) \approx 1 \mu\text{F}$. Peut-on obtenir une telle valeur de C dans la phase de RESET ? Pour tenter d'y répondre, il faudrait connaître l'expression d'une capacité cône / plan (simulant ainsi la capacité du filament rétracté en son sommet, et placé en regard de l'électrode de Pt). La capacité d'une pointe AFM en regard d'une surface plane conductrice est un problème similaire qui a été étudié dans la littérature [16]. Dans la référence [16], une pointe AFM de forme conique, avec un rayon de courbure R en son sommet, est placée à une distance h d'une surface plane conductrice. Lorsque $h \ll R$, il est montré que C est dominée par la capacité sphère / plan (où la « sphère » est constituée par l'extrémité de la pointe ayant un rayon de courbure R). La capacité sphère / plan a été calculée [17]. Lorsque $h \ll R$ (sphère conductrice de rayon R distante de h d'un plan conducteur), Boyet et al. [17] obtiennent

$$C_{\text{sphère-plan}} \approx 2\pi\epsilon R \left[\text{Ln} \left(\frac{R}{h} \right) + 1.8 \right] \quad (4)$$

Cette expression donne donc, de manière approximative, la valeur de C pour un filament ayant un rayon de courbure R et dont l'extrémité est à une distance h de l'électrode de Pt. En prenant $\epsilon \approx 14 \epsilon_0$ (constante diélectrique de notre HfO₂, déduite de la valeur de C mesurée sur des structures vierges, voir section suivante), et un rayon de courbure $R \approx 2$ nm (on prend ici une largeur de filament $a = 34 \text{ \AA}$ calculée précédemment, arrondie à 4 nm) le facteur $2\pi\epsilon R$ est aux alentours de 10^{-18} F. Il n'est pas possible d'obtenir une valeur de h réaliste (et plus généralement une valeur de R/h réaliste) conduisant à une capacité de l'ordre du μF . Si nous considérons maintenant que C provient de fragments de filaments en très proche proximité, nous pouvons assimiler la capacité de deux de ces fragments (avec un rayon de courbure R et distants de h) à la capacité de deux sphères. La capacité sphère / sphère est égale à la moitié de la capacité sphère / plan (Eq.4). Là encore, $C \approx \mu\text{F}$ conduit à des valeurs de R/h irréalistes. Nous pouvons donc écarter l'hypothèse d'un courant capacitif pour le régime 6. Les plateaux de courant observés lors de l'étape de RESET sont donc dus à des phénomènes de transport

(dont l'exacte nature reste à élucider). Cette discussion, autour de la valeur de C liée au filament conducteur, va nous servir dans la section suivante.

3 Caractéristiques RF, impédance à basses fréquences

L'impédance de la structure Ag / HfO₂ (10 nm) / Pt a été mesurée dans la gamme de fréquence 0.01 Hz – 10 kHz. La capacité (C) et la conductance (G) sont représentées en figure 3 (l'admittance de la structure est $Y = G + jC\omega$, et l'impédance est $Z = 1/Y$).

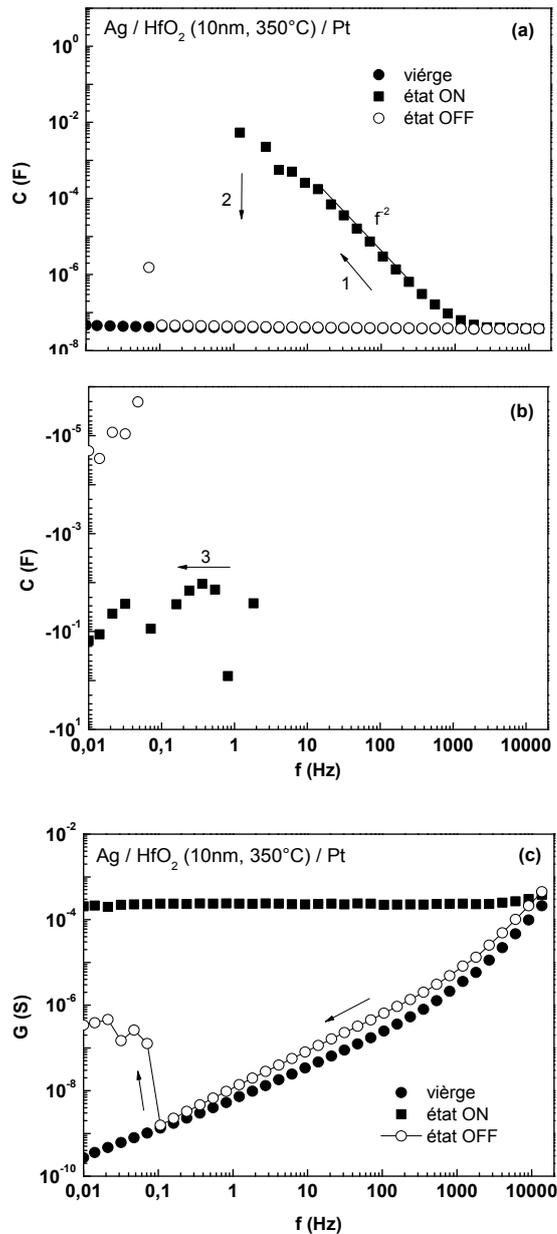


Figure 3 : (a), (b) Capacité C et (c) Conductance G dans les états vièrge, ON et OFF, en fonction de la fréquence (la tension de mesure AC est de 0.1 Vrms).

Dans l'état vierge, $C = 38 \text{ nF}$ (1 kHz), ce qui correspond à une constante diélectrique de 14. Dans nos structures, HfO₂ est dans la phase monoclinique (voir chapitre 4). Pour cette phase, la valeur de la constante diélectrique est généralement rapportée autour de 16 [18]. Nous sommes un peu en dessous de cette valeur, ce qui est dû à l'absence de recuit de nos films (dépôtés à 350 °C). La conductance augmente avec la fréquence, suivant une loi en ω^s , avec $s \approx 0.8$. Cette loi de dispersion est typique de celle communément observée dans les diélectriques [19-21]. Elle peut être attribuée à un transport par sauts entre défauts (probablement des lacunes d'oxygène dans le matériau après dépôt) [21]. Au-delà de 1 kHz on s'écarte de cette loi ($s > 1$), ce qui est dû à la contribution d'une résistance série (apportée par le contact sur la couche mince de Pt de 25 nm d'épaisseur, contact pris en perçant la couche de HfO₂ avec la pointe de tungstène des micromanipulateurs utilisés pour la caractérisation électrique).

Dans l'état ON, on mesure $G = 2 \cdot 10^{-4} \text{ S}$, soit une résistance de 5 k Ω , qui est bien l'ordre de grandeur de la résistance ON mesurée à partir des caractéristiques I-V (voir section précédente, il y a inévitablement une légère dispersion des valeurs entre structures). G ne présente plus de dispersion en fréquence (valeur constante dans la gamme de fréquence utilisée). Ceci montre que nous avons à faire à un transport délocalisé. En effet, une conduction par sauts entre états localisés conduirait à une loi en ω^s (transport par effet tunnel, ou activité en température) [19]. Ceci n'est pas en accord avec une conduction entre îlots métalliques, comme proposé dans [10], et comme nous l'avons discuté dans la section précédente. Ce résultat laisse supposer que, dans l'état ON, nous avons un chemin métallique continu.

La capacité dans l'état ON montre un comportement surprenant (fig.3). En balayant la fréquence de 10 kHz à 0.01 Hz, en dessous de 1 kHz on observe une remontée de C jusqu'à des valeurs très élevées (10^{-2} F à 1 Hz, « régime 1 » en fig.3.a) ; puis, à 1 Hz, C bascule vers des valeurs négatives (« régime 2 » en fig.3.a) ; finalement, en dessous de 1 Hz, C fluctue entre des valeurs négatives comprises entre -10^{-2} et -10^{-1} F (« régime 3 » en fig.3.b).

Discutons tout d'abord du régime 1 (très fortes valeurs de C). Dans le régime 1, C varie en f^{-2} (fig.3.a). Ce type de comportement a été observé dans des nano-composites métal / isolant (NiFe / SiO₂) [22]. Les auteurs attribuent ce comportement à du tunneling entre îlots métalliques. De manière plus générale, on peut se référer aux théories de percolation dans les composites métal / isolant. Dans ces composites, la capacité est supposée « divergée », c'est-à-dire en pratique pendre de très fortes valeurs, lorsqu'on se rapproche du seuil de percolation

(proche du seuil de percolation, les distances entre inclusions métalliques sont très faibles, ce qui conduit à un réseau de capacités de fortes valeurs) [23, 24]. Ce comportement a été mis à profit pour fabriquer des condensateurs à partir de composites métal / isolant qui présentent une constante diélectrique apparente élevée [25, 26]. Cependant, comme discuté dans la section précédente (phase de RESET), nous avons vu que la capacité apportée par un unique filament (discontinu, constitué d'îlots métalliques), était très faible. Pour obtenir des valeurs de capacité comme celles mesurées dans le régime 1, il faudrait imaginer qu'il y a présence d'îlots métalliques dans l'ensemble du volume (comme dans un composite métal / isolant). Dans la section précédente, nous avons signalé qu'une étude [14] montrait que, en plus du filament, il y avait présence d'îlots métalliques et d'ions en solution (ici Ag⁺). Il est concevable que des ions Ag⁺ soient injectés en dehors de la zone du filament, sans former de chemins de percolation. La zone du filament est là où le champ électrique est le plus important, c'est-à-dire c'est là que l'injection d'ions Ag⁺ est maximale et forme un chemin de conduction continu. En dehors de cette zone, des ions Ag⁺ peuvent être injectés, en quantité moindre, conduisant à la formation d'îlots métalliques isolés les uns des autres.

Pour expliquer le régime 1, on peut également se référer aux mécanismes de « polarisation d'électrode » [27]. Lorsque le matériau contient des charges mobiles (ici des ions Ag⁺), ces dernières oscillent avec le champ électrique alternatif. Au cours d'une alternance de la tension AC, une zone d'accumulation (positive) se crée à la cathode, tandis qu'une zone de déplétion (négative) apparaît à l'anode. Au cours de l'alternance suivante, les zones d'accumulation et d'inversion s'inversent. On a ainsi l'équivalent d'un dipôle macroscopique (zone d'accumulation – de déplétion) qui oscille avec le champ AC. On montre que la capacité vaut [27] :

$$C = C_0 \left(1 + \frac{A_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right) \quad (5)$$

où $C_0 = (\epsilon\epsilon_0 S/d)$, capacité liée au diélectrique seul, en l'absence de polarisation d'électrode (d est l'épaisseur du diélectrique, S est la surface des électrodes). Le facteur A_c (« facteur d'amplification » de la capacité) et la constante de temps caractéristique τ_c sont donnés par [27] :

$$A_c = \frac{2}{(2+\rho)^2} \frac{d}{L_D} \quad (6)$$

$$\tau_c = \tau \frac{2}{2+\rho} \frac{d}{L_D} \quad (7)$$

où $\tau = (\epsilon\epsilon_0/\sigma)$ est le temps de relaxation du matériau (σ est la conductivité du matériau en présence d'ions mobiles). L_D est la longueur de Debye liée aux zones d'accumulation /

déplétion, $L_D = (\epsilon\epsilon_0 kT/nq^2)^{1/2}$, avec n la densité d'ions mobiles. La présence d'ions mobiles Ag^+ s'expliquerait par l'injection (limitée) d'argent en dehors de la zone du filament. Le paramètre ρ est un facteur quantifiant le caractère « bloquant » des électrodes. En effet, pour qu'une zone d'accumulation (Ag^+) puisse apparaître aux électrodes, il faut que le transfert électronique soit empêché ; autrement dit, que la cinétique de réduction des ions Ag^+ ($Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$) soit assez faible devant la fréquence d'oscillation du champ. Lorsque les électrodes sont totalement bloquantes, $\rho = 0$, la polarisation d'électrodes est maximale (A_c est maximal, voir Eq. 6). A l'inverse, lorsque les contacts sont « ohmiques », $\rho = \infty$, la zone d'accumulation est neutralisée, il n'y a pas de polarisation d'électrode ($A_c = 0$). L'équation 5 montre que lorsque $\omega\tau_c \gg 1$, C varie en ω^{-2} , comme observé dans le régime 1. Lorsque $\omega\tau_c \gg 1$, et en considérant $A_c \gg 1$, on a $C \approx A_c C_0 / (\omega\tau_c)^2$. C rejoint la valeur C_0 pour une fréquence $\omega_1 = A_c^{1/2} \tau_c^{-1}$, soit [27] :

$$f_1 = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon\epsilon_0} \sqrt{\frac{2L_D}{d}} \quad (8)$$

En figure 3.a, nous voyons que $f_1 \approx 2$ kHz. Considérant que $\sigma = (qn\mu)$, où μ est la mobilité des ions Ag^+ , théoriquement on peut estimer la valeur de n à partir de la valeur de f_1 . La mobilité des ions Ag^+ dans HfO₂ n'est pas connue. Pour avoir un ordre de grandeur, on peut prendre le coefficient de diffusion des ions Ag^+ dans des verres [28], ou dans Ta₂O₅ [29], soit $D \approx 10^{-14} - 10^{-13}$ cm²/s (à 300 K). En utilisant la relation $D = (\mu kT/q)$, on trouve μ dans la gamme $10^{-13} - 10^{-12}$ V/cm²/s (300 K). Prenons $\mu = 5.10^{-13}$ V/cm²/s, sachant que $f_1 \approx 2$ kHz, la relation 8 fournit $n \approx 5.10^{19}$ cm⁻³. A partir de la valeur de n , on peut également estimer $L_D \approx 6$ Å et $\sigma \approx 4.10^{-12}$ S/cm (conductivité apportée par les ions Ag^+). La valeur de n , dans la gamme 10^{19} cm⁻³, semble élevée. A ce jour, nous ne pouvons pas trancher entre les deux modèles proposés précédemment (composite métal / isolant, ou polarisation d'électrode), et il reste difficile de proposer un mécanisme qui explique quantitativement les valeurs de C mesurées dans l'état ON.

Le basculement vers des valeurs négatives (régimes 2-3, fig.3) peut s'expliquer dans le cadre des deux modèles évoqués précédemment. Tout d'abord, précisons qu'une valeur « négative » de C est en fait une inductance, c'est-à-dire que le courant est en retard sur la tension. Des valeurs négatives de C sont observées dans des nano-composites métal / isolant [30]. Les auteurs [30] considèrent un transport par sauts entre nanoparticules métalliques. Ils proposent que le temps de résidence des électrons sur les nanoparticules est augmenté par la présence d'autres électrons sur les particules vers lesquelles le saut a lieu (effet répulsif des électrons

déjà présents), ce qui conduit à un courant en retard sur la tension ($C < 0$). Dans le cas d'une polarisation d'électrode, on peut également expliquer les valeurs négatives de C . Comme évoqué plus haut, le transfert électronique aux électrodes est lent (électrodes « bloquantes »). En dessous d'une certaine fréquence (1 Hz en fig.3), l'oscillation du champ est suffisamment lente pour permettre une décharge complète des ions Ag^+ aux électrodes pendant une demi-période. Il s'en suit un pic de courant, en retard sur le pic de tension AC, conduisant à des valeurs négatives de C . Ce type de comportement est par exemple observé dans des conducteurs protoniques [31].

Notons que les variations de C (régimes 1 à 3) se produisent indépendamment d'une variation de G , cette dernière restant constante dans toute la gamme de fréquences (Fig. 3). Ceci montre bien que le filament n'est pas modifié dans les régimes 1 à 3, et que les variations de C doivent être attribuées à des mécanismes localisés en dehors de la zone du filament (îlots métalliques et/ou ions Ag^+ en solution).

Dans l'état OFF, C et G retrouvent leurs valeurs initiales. On pourrait en conclure que tous les ions Ag ont été rendus à l'anode. Cependant, en balayant la fréquence de 10 kHz à 0.01 Hz, en dessous de 0.1 Hz on observe une instabilité se traduisant par une remontée de la valeur de G (Fig.3.c), accompagnée de valeurs négatives de C (Fig.3.b). Cette instabilité laisse supposer, qu'après l'étape de RESET, il reste des ions Ag en solution. La faible valeur de la tension AC (0.1 Vrms) semble suffisante pour, qu'à basses fréquences (< 0.1 Hz), des ions Ag aient le temps de diffuser au cours d'une demi-alternance de tension (demi-période > 5 s), et ainsi reconstituer un chemin de conduction (nous en reparlerons en section 6).

4 Cinétique de la commutation de résistance

Les caractéristiques courant-temps ($I-t$) ont été étudiées en fonction de la tension de stress pour mieux comprendre les mécanismes contrôlant la transition de résistance. Les tensions de stress (V_s) ont été choisies dans l'intervalle 0.6 - 1 V, c'est-à-dire qu'on reste en dessous de la tension de SET (V_{SET} est légèrement supérieure à 1 V, fig.1.c). L'évolution du courant au cours du temps est montrée en fig.4.a pour 0.6, 0.75, 0.85, et 0.95 V. Chaque mesure a été effectuée sur une structure vierge.

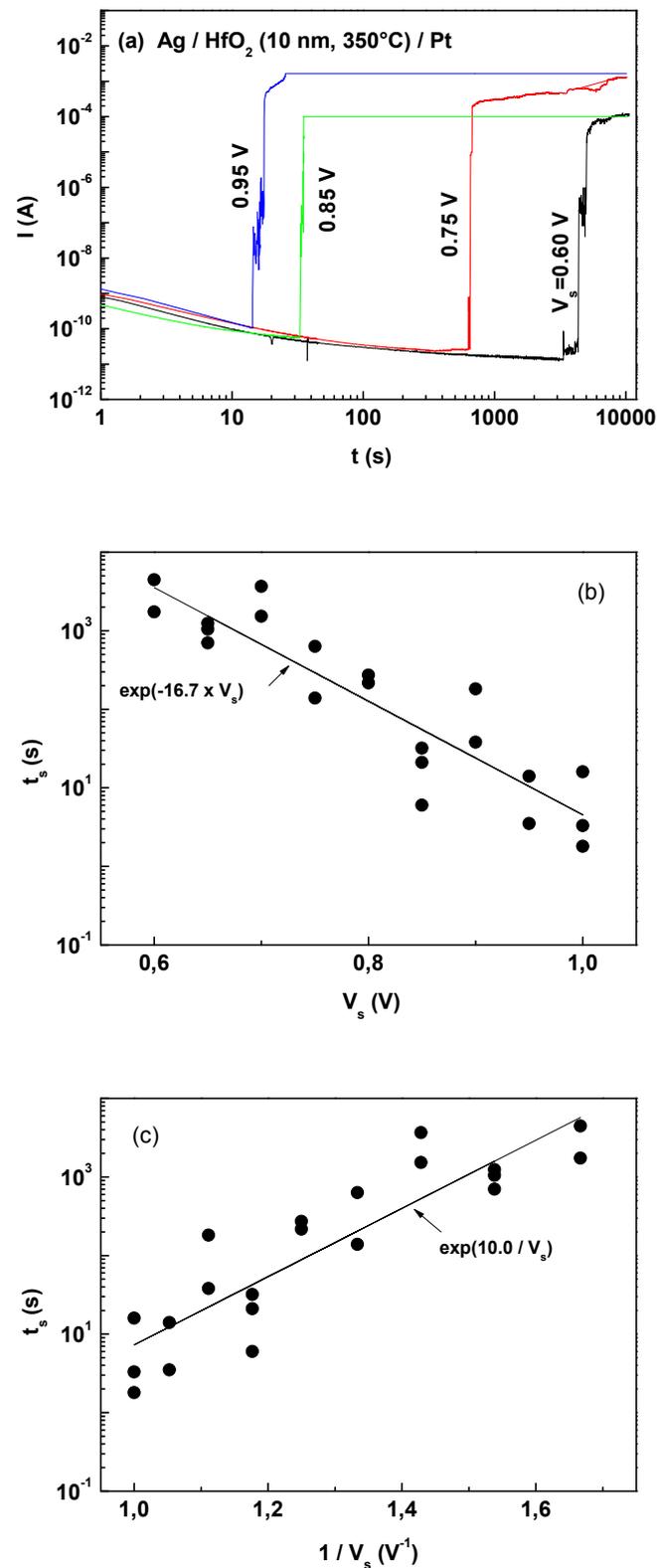


Figure 4 : (a) Caractéristiques courant-temps sous un stress en tension constant (V_s) pour la cellule Ag / HfO₂ (10 nm ; 350 °C) / Pt. Temps de commutation (t_s) en fonction (b) de la valeur de la tension de stress et (c) l'inverse de la valeur de la tension de stress.

Le courant commence par diminuer avec le temps. Ceci est le courant d'absorption, qui provient du piégeage d'électrons au niveau de défauts intrinsèques [20]. A un certain temps, t_s (« temps de commutation »), le courant augmente brusquement. Ceci correspond au temps nécessaire pour la croissance complète du filament depuis l'électrode inerte Pt vers l'électrode active Ag. Ainsi, t_s englobe le temps de génération des lacunes d'oxygène, le temps pour les premiers atomes d'Ag de migrer le long des chemins lacunaires vers l'électrode de Pt, et le temps pour la migration d'autres atomes de Ag vers le filament de Ag en croissance, jusqu'à ce que le filament atteigne l'électrode Ag.

Dans un premier temps, nous allons discuter des mécanismes qui contrôlent t_s . De manière évidente, le premier mécanisme qui vient à l'esprit est la migration des ions Ag^+ sous l'action du champ électrique. La migration de Ag^+ se fait par sauts entre les sites du réseau. Dans ce cas, la probabilité de saut par seconde ν (« hopping rate ») varie comme :

$$\nu = \nu_0 \exp\left[-\left(W - \frac{qEa}{2}\right)/kT\right] \quad (9)$$

où W est la barrière énergétique de saut, q est la charge ionique, a est la distance de saut, et E est le champ électrique. Le terme $(qEa/2)$ est l'abaissement de barrière par le champ électrique. Par conséquent, on s'attend à ce que t_s , qui varie avec l'inverse de la fréquence de saut, suive une loi du type :

$$t_s \sim \exp\left(-\frac{qEa}{2kT}\right) \quad (10)$$

Les premiers ions Ag^+ voit un champ de Maxwell $E = V/d$, où V est la tension appliquée et d est l'épaisseur du film. Au cours de la croissance du filament, d devient la distance entre l'électrode de Ag et l'extrémité du filament (d diminue avec le temps). Ainsi, succédant aux premiers ions, les autres ions Ag^+ vont mettre un temps inférieur pour rejoindre le filament en croissance, et ce temps va décroître exponentiellement avec la distance entre la pointe du filament et l'électrode Ag. De manière rigoureuse, il faudrait intégrer ces temps en tenant compte de la variation de d avec le temps (variation de E avec le temps). De manière approximative, nous allons considérer que t_s est donné par le temps que mettent les premiers ions pour atteindre l'électrode de Pt, de sorte que E sera pris constant, $E \approx V/d$, où d est l'épaisseur du film. Avec cette simplification, $t_s \sim \exp(-\alpha V)$, où $\alpha = (qa/2dkT)$ (avec plus de rigueur, t_s estimé de cette manière est une limite inférieure). Ce type de loi est bien vérifié (voir fig.4.b) avec $\alpha = 16.7 \text{ V}^{-1}$. Cependant, la valeur de α correspond à une distance de saut irréaliste, $a = 86 \text{ \AA}$. On doit considérer que le champ électrique est plus important que le

champ de Maxwell, c'est-à-dire $E = K (V/d)$, où K est le facteur de renforcement du champ. Pour avoir une distance de saut de quelques Å, K doit être de l'ordre de 20 à 30 (distance de saut de l'ordre de 3-4 Å). A l'issue de la discussion on montrera que cela est improbable. Au passage, on note que la correction classique qui consiste à considérer le champ local de Lorentz n'est ici d'aucune aide, car elle n'est pas applicable pour le transport de charges entre deux sites équivalents (on s'en persuadera en considérant que l'énergie gagnée par une charge entre les deux électrodes est $qV = qEd$, où E est le champ de Maxwell, et non pas le champ de Lorentz. Le champ de Lorentz, défini aux lieux des sites atomiques, ne doit être employé que pour les phénomènes de polarisation. Lors du transport d'un site à un autre, la charge voit un champ microscopique qui varie, mais qui, en moyenne, est bien le champ de Maxwell).

Quelle peut être l'origine du renforcement du champ ? Le champ peut être augmenté par un effet de pointe, c'est-à-dire par un facteur géométrique incontrôlé comme la rugosité de l'électrode. Pour nos électrodes de Pt, la rugosité est d'environ 0.4-0.5 nm. Cependant, la technique ALD étant une technique de dépôt conforme, la rugosité de l'électrode de Pt (substrat de croissance) est transférée au film lors de la croissance (à condition que le film ne soit pas trop épais pour développer de larges grains). La rugosité des films de 10 nm est de l'ordre de 0.5-0.6 nm (donc effectivement proche de la rugosité du substrat, et c'est seulement pour les films de 20 nm que la rugosité surfacique augmente jusqu'à 0.8-0.9 nm, voir chapitre 4). Par conséquent, pour les films d'épaisseur 10 nm, la rugosité de surface reflète la rugosité du substrat, et une forte divergence du champ ($K \approx 20-30$) est improbable. En outre, les expériences ont été menées dans l'intervalle 0.6-1 V, ce qui correspond à un champ électrique dans la gamme 0.6-1 MV / cm (pour des électrodes planes). $K \approx 20$ conduirait à des champs électriques dans la gamme 12-20 MV / cm, mais il est improbable que HfO₂ puisse tenir de tels champs. Nous allons également voir qu'un effet de pointe qui conduirait à ces valeurs de champ a peu de chance d'avoir lieu. Considérons une géométrie pointe / plan (cas pour lequel l'augmentation du champ sera la plus élevée), où la « pointe » est un défaut géométrique à la surface d'une électrode, et où le « plan » est l'autre électrode (sans défauts géométrique). Dans ce type de géométrie, le champ électrique à la pointe est donné par $(2V/r) / \ln(1+4h/r)$, où r est le rayon de la pointe et h est la distance entre la pointe et le plan (Eq.7 en ref. [32]). Considérons une tension de 0.8 V et $K = 20$, c.à.d. un champ de 0.8 MV / cm pour une géométrie plane, mais de 16 MV / cm en réalité. En prenant une pointe avec $r = 0.4$ nm (rugosité du substrat), pour obtenir un champ de 16 MV / cm la pointe doit être à $h = 1.1$ nm de l'électrode plane, à savoir qu'elle doit se prolonger jusqu'à 8.9 nm dans le film de HfO₂ (d'épaisseur 10 nm). On voit bien que cela est irréaliste. Pour conclure, l'hypothèse d'un

renforcement du champ (nécessaire pour obtenir une valeur réaliste de distance de saut) ne peut pas être retenue. Cela veut dire que la migration des ions Ag⁺ n'est pas le mécanisme limitant dans la détermination du temps de commutation. Autrement dit, la barrière énergétique de saut (W) est suffisamment faible pour que la diffusion de Ag⁺ se fasse rapidement dans le volume de HfO₂.

Quel est alors le mécanisme contrôlant le temps de commutation ? Comme alternative à la diffusion des ions Ag⁺, Schindler et al. [33] ont suggéré que le transfert de charge au niveau des électrodes est le facteur limitant. On rejoint là une hypothèse déjà avancée dans la section précédente (lorsque nous avons discuté de la polarisation d'électrode). Les premiers ions Ag⁺ qui atteignent l'électrode Pt (et plus tard les ions Ag⁺ qui atteignent le filament Ag en croissance) doivent être réduits, c-à-d que des électrons doivent être injectés (depuis l'électrode Pt, et plus tard depuis le filament Ag en croissance) pour neutraliser les ions Ag⁺. Dans ce cas, le temps de commutation devrait évoluer avec $1/j$, où j est le courant injecté à la cathode. Par analogie avec l'injection dans les électrolytes liquides, Schindler et al. [33] considèrent une loi de Butler-Volmer, $j \sim \exp(\alpha V)$, c'est-à-dire :

$$t_s \sim \exp(-\alpha V) \quad (11)$$

comme on l'observe en fig.4.b (ici nous n'avons pas essayé de remonter aux paramètres d'interface à partir de la valeur de α). Ainsi, la loi exponentielle observée en fig.4.b (souvent expliquée dans la littérature par la diffusion des ions Ag⁺, Eq. 10) peut aussi bien traduire que l'injection à la cathode contrôle le temps de commutation.

Le problème se complique encore du fait que, comme nous l'avons fait remarquer dans les CBRAMs à base de Cu / SiO₂ [34], la relation entre t_s et V_s peut également être décrite par une loi en $\exp(\beta/V)$, voir fig.4.c. Une telle loi peut être expliquée par une injection de type Fowler-Nordheim, $j \sim \exp(-\beta/V)$, avec $\beta = 4(2m^*)^{1/2}\phi^{3/2}d/(3e\hbar)$, où ϕ est la barrière Schottky (à l'interface Pt / HfO₂ en début de croissance du filament, et à l'interface Ag / HfO₂ pendant la croissance du filament), m^* est la masse effective des électrons dans HfO₂ ($0.1 m_0$ [35]), e est la charge de l'électrons et \hbar est la constante de Planck réduite. Dans ce cas :

$$t_s \sim \exp(\beta/V) \quad (12)$$

On est toujours dans l'hypothèse où la réduction des ions Ag⁺ contrôle le temps de commutation [33] ; le mécanisme d'injection n'est plus du type Butler-Volmer comme dans [33], mais du type Fowler-Nordheim. La valeur expérimentale de β (10 V, voir fig.4.c) fournit

$\phi = 0.6$ eV. Il s'agit d'une valeur réaliste, ce qui signifie que la réduction des ions Ag⁺ au niveau de la cathode est un possible mécanisme limitant le temps de commutation.

5 Temps de rétention

Le temps de rétention est une caractéristique clé des dispositifs mémoire non volatils. Le temps de rétention représente la durée pendant laquelle la cellule mémoire est capable de garder un état programmé. Pour une mémoire « non volatile », le temps de rétention est idéalement « infini ». Nous avons testé la capacité de nos structures à conserver l'état ON (figure 5). Pour cela, après avoir commuté la cellule dans l'état ON avec différentes tensions de programmation (fig. 4), nous avons enregistré le courant en fonction du temps à $V = 0$ V (les courbes en fig.5 sont en fait les caractéristiques de « dépolarisation », enregistrées après les caractéristiques de « polarisation » présentées en fig.4). Il existe une tension de « déchet » aux bornes de la source, aussi lorsque nous programmons « $V = 0$ V » il y a en réalité une tension de l'ordre de 100 μ V aux bornes de la structure [36]. Dans ces conditions, on voit que le courant initial ($t < 0.1$ s) est dans la gamme 10^{-8} - 10^{-7} A (fig. 5), ce qui équivaut à une résistance de 10^3 - 10^4 Ω . On retrouve bien l'ordre de grandeur de la résistance dans l'état ON déjà noté en section 2 (autour du k Ω , fig. 2).

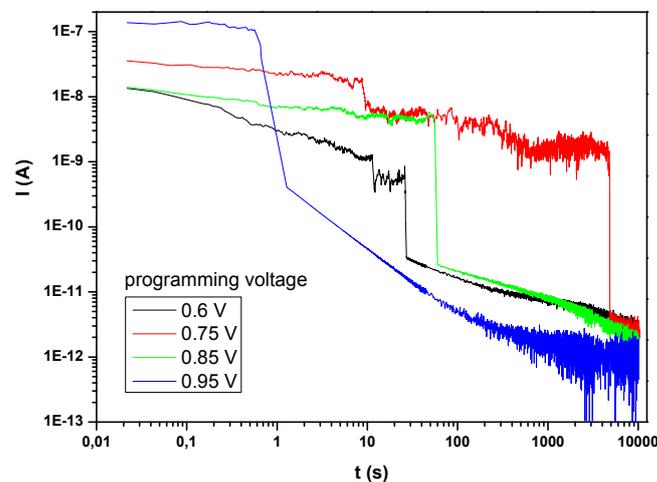


Figure 5 : Caractéristiques courant-temps à « $V=0$ » (en réalité $V \approx 100$ μ V) pour différentes tensions de programmation (voir figure 4) ; cellule Ag / HfO₂ (10 nm ; 350 °C) / Pt.

On observe que la cellule retourne d'elle-même dans l'état OFF, c'est-à-dire sans avoir à appliquer une tension de RESET, sur des temps compris entre une seconde et plusieurs milliers de seconde. On peut imaginer que, dès lors que le champ est annulé ($V = 0$ en fig. 5),

les atomes d'argent (qui constituent le filament) diffusent latéralement (sous l'effet du gradient de concentration), rompant le filament sur ses sections les plus étroites.

Il n'y a pas de relation claire entre la tension de programmation et le temps de retour à l'état OFF. Par exemple, pour une tension de programmation de 0.95 V, le retour à l'état OFF commence dès 1 s (avec une chute de la conductance de plus de deux décades), suivi d'une décroissance progressive de la conductance jusqu'à 1000 s. Par contre, pour une tension de programmation de 0.75 V, la conductance diminue légèrement à 10 s, mais une conductance élevée est maintenue jusqu'à plusieurs milliers de seconde. Cette disparité tient à la nature stochastique du « claquage » (formation de l'état ON) : il est difficile de contrôler la formation du filament lors de l'étape de SET et, par conséquent, sa dissolution lorsque la tension est annulée. Cette variabilité, d'une cellule mémoire à une autre, est un des points critiques qui freinent actuellement le développement des mémoires ReRAMs.

6 Influence du niveau du courant de compliance

Le premier rôle du courant de compliance (I_c) est d'éviter un claquage irréversible. Les caractéristiques I-V présentées au chapitre 2 (fig.1) étaient toutes obtenues avec $I_c = 10^{-4}$ A. La figure 6 montre l'évolution des cycles lorsque I_c varie.

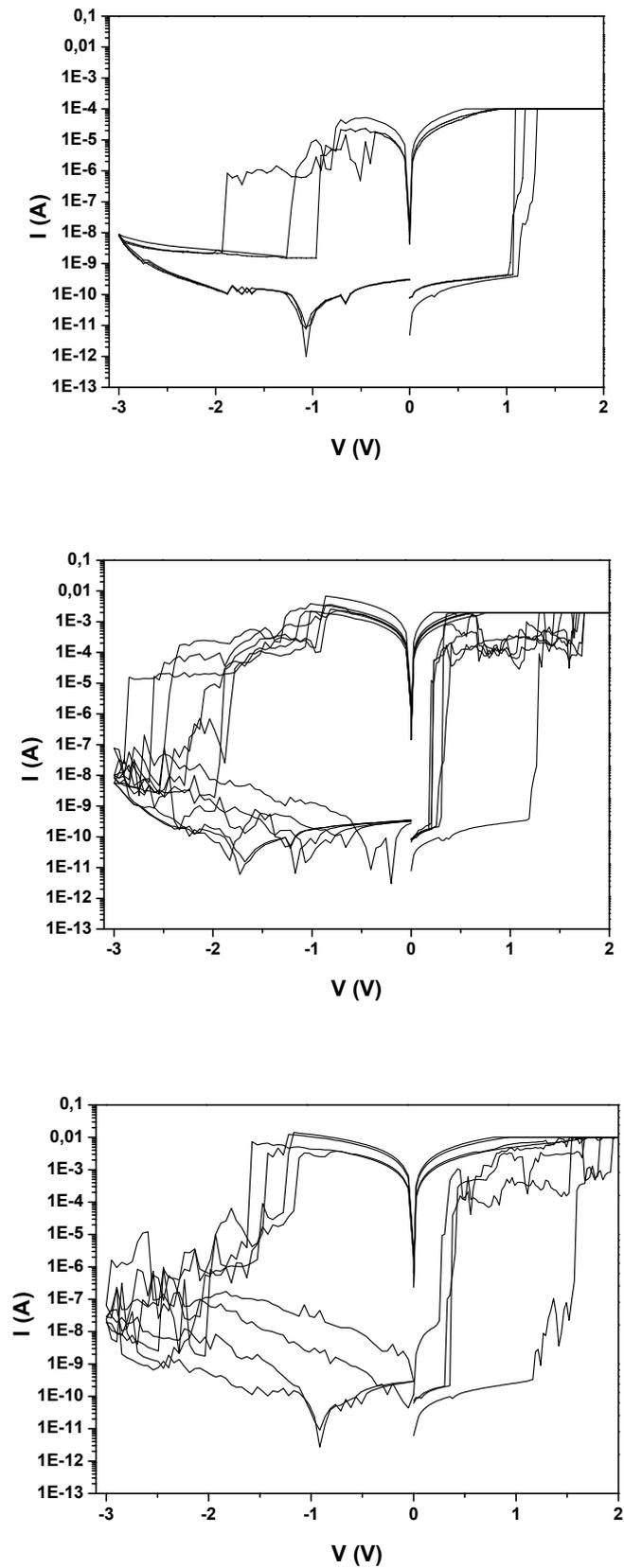


Figure 6 : exemples de cycles I-V obtenus avec différents niveaux de courant de compliance (0.1 mA, 1 mA, et 10 mA) ; cellule Ag / HfO₂ (10 nm ; 350 °C) / Pt.

Lorsque I_c augmente au-delà de 0.1 mA, on observe un phénomène de « forming » : le premier SET a toujours lieu pour une tension aux alentours de 1 V (tension de forming) ; par contre, les tensions de SET successives sont nettement plus faibles (< 0.5 V). Un courant I_c important (> 0.1 mA) conduit à une injection initiale d'ions Ag importante (« forming »), et les RESET ne permettent pas de complètement rendre les atomes de Ag à l'anode. Ainsi, le filament est rompu sur une partie de sa longueur seulement, ou des ions Ag^+ demeurent en solution. Dans les deux cas, une tension de SET plus faible suffira à reconstituer un chemin de conduction. Ce n'est que pour $I_c \leq 0.1$ mA que les RESET sont capables de complètement restaurer l'état initial. On reste alors avec une tension de SET aux alentours de 1 V pour tous les cycles (autrement dit, on fait un « forming » à chaque cycle).

Notons que l'on comprend mieux l'apparition d'un état ON intermédiaire en figure 3.c (augmentation de G à basses fréquences dans l'état OFF). La structure utilisée en figure 3 est celle de la figure 1 qui a été programmée avec I_c proche de 1 mA. Pour $I_c = 1$ mA, la figure 6 montre que, après forming (vers 1 V), les tensions de SET sont très faibles (de l'ordre de quelques 0.1 V), ce qui correspond à la valeur de la tension AC (0.1 V_{rms}) utilisée en spectroscopie diélectrique (figure 3).

Plus le courant I_c est important, plus on permet une injection initiale d'ions Ag^+ importante. On s'attend donc à avoir une conductance dans l'état ON plus importante. Ce résultat est bien connu (voir par exemple la figure 27 au chapitre 1, et la discussion qui s'y rapporte), et nous l'observons également pour nos cellules (fig. 7). On voit que la résistance dans l'état ON est proche d'une loi inverse, $R_{ON} \sim 1/I_c$, c'est-à-dire que la conductance varie quasi linéairement avec la quantité d'ions injectés.

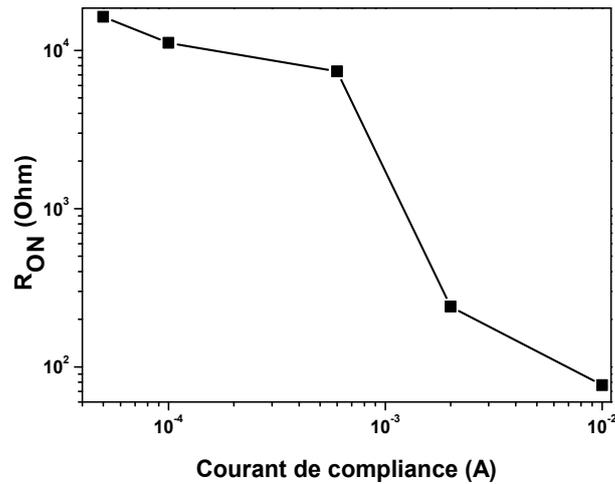


Figure 7 : Evolution de la résistance dans l'état ON en fonction du niveau du courant de compliance ; cellule Ag / HfO₂ (10 nm ; 350 °C) / Pt.

7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons discuté des mécanismes de conduction dans l'état ON : conduction le long d'un filament métallique continu, avec des effets de taille ou de constriction ; ou conduction par sauts entre îlots métalliques (filament discontinu). Les caractéristiques obtenues en spectroscopie diélectrique (absence de dispersion en fréquence dans l'état ON) plaide en faveur de la première hypothèse. Pendant le RESET, on observe des plateaux de courant, dont l'exacte nature reste à déterminer (nous avons néanmoins montré qu'un courant capacitif pouvait difficilement expliquer ces plateaux de courant).

La capacité dans l'état ON montre une dispersion en fréquence intéressante, avec une variation en f^{-2} à hautes fréquences et des valeurs négatives (caractère inductif) à basses fréquences. Nous avons souligné la similitude avec les observations faites dans les nanocomposites métal / isolant (divergence de C près du seuil de percolation), ou dans les conducteurs ioniques (polarisation d'électrode). Ceci laisse supposer que, en dehors du filament, existent des îlots métalliques, ou des ions Ag⁺ en solution. Il reste à affiner les modèles pour rendre compte des valeurs de C mesurées (par exemple, nous avons vu qu'un modèle de polarisation d'électrode conduisait à des concentrations d'ions Ag⁺ qui semblent très élevées).

A l'avenir, il semblerait intéressant de poursuivre la caractérisation par spectroscopie diélectrique, notamment en fonction de la température, pour obtenir des informations complémentaires sur les mécanismes de conduction dans les états ON et OFF.

A partir des caractéristiques I-t (à V=constante), nous avons pu remonter à la variation du temps de commutation en fonction de la tension de stress, et ainsi discuter de manière détaillée des mécanismes contrôlant la cinétique de formation du filament. Le temps de commutation n'est pas contrôlé par la diffusion de Ag à travers l'épaisseur du film. Par contre, le transfert de charge à l'électrode inerte (injection Fowler-Nordheim) pourrait être le facteur limitant qui contrôle le temps de commutation (c'est-à-dire la cinétique de croissance du filament).

Nous avons également utilisé les mesures I-t pour accéder au temps de rétention. Ce dernier est encore trop faible, et trop variable, pour permettre une application mémoire. Ces brèves études mériteraient d'être étendues, notamment en fonction du niveau de courant de compliance.

Finalement, soulignons que les mesures I-t (à V=constante) apportent des renseignements que les caractéristiques I-V ne permettent pas d'atteindre directement. En effet, ces dernières combinent l'effet du champ et du temps (à travers la vitesse de balayage de la tension). En fixant la tension, et en suivant l'évolution du courant en fonction du temps (mesures I-t), on décorrèle les paramètres V et t. Les mesures I-t, nettement moins pratiquées dans la littérature (on le comprend car les I-V sont les caractéristiques d'usage, c-à-d celles « utiles ») permettent donc de mieux appréhender les mécanismes de commutation dans les mémoires résistives.

Références du chapitre III

- [1] Q. Huang, C. M. Lilley, M. Bode, R. Divan, J. Appl. Phys. **104**, 023709 (2008)
- [2] D. Gall, J. Appl. Phys. **119**, 085101 (2016)
- [3] L. Kogut, K. Komvopoulos, J. Appl. Phys. **94**, 3153 (2003)
- [4] G. Fischer, H. Hoffmann, and J. Vancea, Phys. Rev. B **22**, 6065 (1980)
- [5] E. A. Miranda, C. Walczyk, C. Wenger, T. Schroeder, IEEE Elect. Device Lett. **31**, 609 (2010)
- [6] J. R. Jameson, D. Kamalanathan, Appl. Phys. Lett. **108**, 053505 (2016)
- [7] S. Gao, C. Chen, Z. Zhai, H. Y. Liu, Y. S. Lin, S. Z. Li, S. H. Lu, G. Y. Wang, C. Song, F. Zeng, F Pan, Appl. Phys. Lett. **105**, 063504 (2016)
- [8] L. M. Procel, L. Trojman, J. Moreno, F. Crupi, V. Maccaronio, R. Degraeve, L. Goux, E. Simoen, J. Appl. Phys. **114**, 074509 (2013)
- [9] M. Brandbyge, J. Schiøtz, M. R. Sørensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, Phys. Rev. B **52**, 8499 (1995)
- [10] T. Sakamoto, K. Lister, N. Banno, T. Hasegawa, K. Terabe, M. Aono, Appl. Phys. Lett. **91**, 092110 (2007)
- [11] M. Jafar, D. Haneman, Phys. Rev. B **49**, 13611 (1994)
- [12] Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, W. Lu, Nature Comm. **2**, 732 (2012)
- [13] H. Sun, Q. Liu, C. Li, S. Long, H. Lu, C. Bi, Z. Huo, L. Li, M. Liu, Adv. Funct. Mater. **24**, 5679 (2014)
- [14] N. Onofrio, D. Guzman, A. Strachan, Nature Materials **14**, 440 (2015)
- [15] M. A. Villena, F. Jimenez-Molinos, J. B. Roldan, J. Sune, S. Long, X. Lian, F. Gamiz, M. Liu, J. Appl. Phys. **114**, 144505 (2013)
- [16] S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann, J. Berger, Eur. Phys. J. B **2**, 5 (1998)

- [17] L. Boyer, F. Houzé, A. Tonck, J.-L. Loubet, J.-M. Georges, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 1504 (1994)
- [18] D. Vanderbilt, X. Zhao, D. Ceresoli, *Thin Solid Films* **486**, 125 (2005)
- [19] S. R. Elliott, *Adv. Phys.* **36**, 135 (1987)
- [20] C. Mannequin, P. Gonon, C. Vallée, A. Bsiesy, H. Grampeix, V. Jousseau, *J. Appl. Phys.* **110**, 104108 (2011)
- [21] O. Khaldi, P. Gonon, C. Vallée, C. Mannequin, M. Kassmi, A. Sylvestre, F. Jomni, *J. Appl. Phys.* **116**, 084104 (2014)
- [22] A. B. Pakhomov, S. K. Wong, X. Yan, X. X. Zhang, *Phys. Rev. B* **58**, R13375 (1998)
- [23] D. Wilkinson, J. S. Langer, P. N. Sen, *Phys. Rev. B* **28**, 1081 (1983)
- [24] Y. Song, T. W. Noh, S.-I. Lee, J. R. Gaines, *Phys. Rev. B* **33**, 904 (1986)
- [25] F. He, S. Lau, H. Laiwa Chan, J. Fan, *Adv. Mat.* **21**, 710 (2005)
- [26] P. Gonon, A. Boudefel, *J. Appl. Phys.* **99**, 024308 (2006)
- [27] P. Gonon, F. El Kamel, *J. Appl. Phys.* **101**, 073901 (2007)
- [28] M. Prudenziati, B. Morten, A. F. Gualtieri, M. Leoni, *J. Mater. Sci : Mater. Electron.* **15**, 447 (2004)
- [29] T. Tsuruoka, I. Valov, S. Tappertzhofen, J. van den Hurk, T. Hasegawa, R. Waser, M. Aono, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 6374 (2005)
- [30] T. N. Koltunowicz, J. A. Fedotova, P. Zhukowski, A. Saad, A. Fedotov, J. V. Kasiuk, A. V. Larkin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 125304 (2013)
- [31] F. El Kamel, P. Gonon, F. Jomni, B. Yangui, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 042904 (2008)
- [32] I. Radu, *J. Electrostat.* **60**, 49 (2004)
- [33] C. Schindler, G. Staikov, R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 072109 (2009)
- [34] Y. Bernard, P. Gonon, V. Jousseau, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 193502 (2010)

- [35] S. Monaghan, P. K. Hurley, K. Cherkaoui, M. A. Negara, A. Schenk, Solid-State Electronics **53**, 438 (2009)
- [36] Documentation Keithley (modèle 2635 B). Pour la sortie de tension, le constructeur indique une précision de 375 μV (calibre 200 mV) et un bruit de 20 μV (0.1 Hz – 10 Hz).

Chapitre 4 : Commutation dans les CBRAMs, en relation avec la structure de l'oxyde et la nature de l'électrode inerte

Chapitre 4 : Commutation dans les CBRAMs, en relation avec la structure de l'oxyde et la nature de l'électrode inerte	95
<i>1 Introduction</i>	97
<i>2 Elaboration des structures mémoires</i>	98
<i>3 Influence de l'électrode inerte sur les caractéristiques courant-tension</i>	99
<i>4 Les mécanismes de commutation de résistance et le rôle de la cathode</i>	101
<i>5 Influence de la cristallinité de HfO₂ sur les caractéristiques courant-tension</i>	105
<i>6 Influence de l'électrode inerte et de la cristallinité de HfO₂ sur les caractéristiques courant-temps</i>	107
<i>7 Influence d'autres paramètres matériaux (précurseur de dépôt, nature de l'oxyde)</i>	111
7.1 HfO ₂ déposé par PEALD avec le précurseur Hf(NMe ₂) ₄	112
7.2 Cathodes en Pd, Ge et Cr	114
7.3 Remplacement de HfO ₂ par TiO ₂ et Al ₂ O ₃	116
7.4 Association de HfO ₂ avec TiO ₂	118
<i>8 Conclusion</i>	122

Chapitre 4 : Commutation dans les CBRAMs, en relation avec la structure de l'oxyde et la nature de l'électrode inerte

1 Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons mis l'accent sur le rôle joué par l'interface HfO_2 / anode, et nous avons évoqué le rôle que pourrait jouer l'oxyde (HfO_2), notamment en contrôlant la diffusion des cations issus de l'anode. Dans ce chapitre nous allons discuter de manière plus détaillée cet aspect, plus particulièrement en étudiant l'influence de la structure de HfO_2 (amorphe ou cristallin, plus ou moins épais). En discutant les mécanismes de commutation, nous avons supposé que les lacunes d'oxygène constituaient un chemin préférentiel de diffusion pour les cations. Ces lacunes d'oxygène sont formées par l'injection de porteurs très énergiques depuis la cathode. On peut donc s'attendre à ce que la cathode ait aussi une influence, en contrôlant l'injection électronique, et donc la formation des lacunes d'oxygène. Ce chapitre discutera également de cet aspect. Pour terminer, nous présenterons les caractéristiques électriques obtenues avec du HfO_2 élaboré à partir d'un autre précurseur ; et enfin, les caractéristiques électriques obtenues avec d'autres oxydes (TiO_2 , Al_2O_3), utilisés en pleine couche ou en bicouche avec HfO_2 .

La microélectronique en général, et plus particulièrement le domaine des mémoires non-volatiles, exige des fonctionnalités de plus en plus avancées, avec une consommation d'énergie et un coût toujours plus faibles. Il est ainsi nécessaire d'optimiser les dispositifs, ce qui requiert un effort d'optimisation des matériaux de plus en plus poussé. Parmi les différents paramètres influençant les caractéristiques d'une mémoire CBRAM, la structure de l'oxyde (cristallin, amorphe, ou composé bicouche), son épaisseur, ainsi que la nature des électrodes sont des paramètres que nous avons étudiés. Des mesures courant-tension et courant-temps ont été effectuées afin de comprendre l'influence de ces paramètres sur les propriétés électriques des cellules mémoires. Ce travail pourra servir à l'optimisation des performances des cellules CBRAMs à base de HfO_2 .

2 Elaboration des structures mémoires

Comme dans le chapitre 2, les films de HfO_2 sont élaborés par la technique de dépôt par couche atomique (ALD), utilisant HfCl_4 et H_2O comme précurseurs (réacteur ASM Pulsar 2000TM). Cette fois ci, deux températures de dépôt sont utilisées : 300°C et 350°C , afin d'avoir des films amorphes (300°C) ou cristallins (350°C). La croissance de HfO_2 est effectuée sur Pt, TiN et W. TiN (d'épaisseur 25 nm) est déposé sur des substrats de SiO_2 (2nm) / Si par la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Pt (25nm) et W (25nm) sont déposés par PVD sur des plaques de TiN (10 nm). La rugosité de surface des films de Pt, TiN et W est comprise entre 0.4 et 0.5 nm. Les substrats de TiN, Pt et W sont utilisés comme des électrodes inertes (cathodes).

Comme électrode active, nous utilisons Ag (métal conduisant aux meilleures caractéristiques CBRAM, voir chapitres précédents). L'électrode active de Ag (anode) est déposée par évaporation thermique à travers une grille permettant de définir des électrodes supérieures de diamètre 2 mm (comme dans le chapitre 2, aucun traitement de surface n'est effectué avant dépôt de l'électrode active, ce qui veut dire que la surface de HfO_2 a été exposée à l'atmosphère ambiante).

Des mesures courant-tension (I-V) et courant-temps (I-t) sont assurées par une source de tension / pico ampèremètre Keithley 2635. Lors des mesures électriques, l'électrode inférieure est reliée à la masse, et la tension est appliquée à l'électrode active en Ag (électrode supérieure). De plus, pendant le processus de SET, une limite du courant (courant de compliance) est imposée afin d'éviter une rupture irréversible du diélectrique.

Plusieurs structures CBRAM sont testées. Le premier groupe fait usage de film de HfO_2 (10 nm) déposé à 350°C sur Pt, TiN et W. Le but est ici de vérifier l'impact de l'électrode inerte. Le deuxième groupe fait usage d'une électrode inerte de Pt sur laquelle HfO_2 est déposé à 300°C ou 350°C , suivant deux épaisseurs (10 et 20 nm, pour une température de 350°C). L'utilisation de ces échantillons a pour but d'étudier l'influence des propriétés structurales de HfO_2 sur la commutation de résistance. Les propriétés structurales de ces films de HfO_2 ont été étudiées auparavant dans notre laboratoire [1,2]. Pour résumer, les films de 10 nm de HfO_2 déposés à 300°C sont amorphes, tandis que les films déposés à 350°C sont cristallins. L'état amorphe est déduit de l'absence de pics de diffraction dans les analyses de diffraction X en incidence rasante (grazing incidence X ray diffraction analysis / GI-XRD) et de la présence d'une large bande d'absorption, unique, entre 650 cm^{-1} et 800 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge (effectuée en mode ATR - Attenuated Total Reflectance spectroscopy) [1]. Les

films de HfO_2 d'épaisseur 10 nm, déposés à 350 °C sur Pt, montrent une phase monoclinique, avec une orientation préférentielle [-111] [2]. Ceux qui sont déposés sur TiN et W montrent un mixte entre la phase orthorhombique et monoclinique [1,3]. La spectroscopie de photoélectrons X (X Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) montre la présence des phases TiO_xN_y à l'interface HfO_2 / TiN. Aucune phase (type PtO) n'est détectée à l'interface HfO_2 / Pt [3]. Pour les électrodes inertes en TiN et W, la microscopie électronique à transmission à haute résolution (High Resolution Transmission Electron Microscopy / HRTEM) montre que les grains de HfO_2 s'étendent à partir de l'électrode inférieure vers l'électrode supérieure avec une largeur d'environ 10-20 nm. La largeur des grains est plus grande pour les substrats de Pt (plusieurs dizaines de nm) [2]. Pour les films d'épaisseur de 10 nm, la rugosité de surface est d'environ 0.5-0.6 nm (pour les substrats de Pt, TiN et W). Lors de l'augmentation de l'épaisseur à 20 nm (sur le substrat de Pt), la rugosité de surface augmente aux alentours de 0.8 - 0.9 nm (la phase monoclinique étant conservée).

3 Influence de l'électrode inerte sur les caractéristiques courant-tension

La Figure 1 montre les caractéristiques I-V pour les trois différentes électrodes inertes (TiN, Pt et W). Pour ces trois électrodes inertes, HfO_2 est déposé à 350 °C et a une épaisseur de 10 nm. En augmentant la tension à partir de 0 V ($V > 0$ appliquée à l'électrode active Ag), on retrouve le premier SET vers 1 V, comme déjà observé au chapitre 2. Ceci correspond à la diffusion des cations Ag dans HfO_2 et à la formation d'un chemin conducteur à travers l'épaisseur de l'oxyde.

Les électrodes inertes de W et TiN conduisent à une grande variabilité d'un cycle à un autre. Le RESET est observé comme étant progressif ou abrupt, avec une grande variation de V_{RESET} , et ce de manière aléatoire d'un cycle à l'autre (par exemple, sur fig.1.a, le premier cycle montre un RESET progressif qui s'étend jusqu'à -2 V, alors que le second cycle montre un RESET abrupt à -0.25 V). Pour les électrodes de Pt, l'étape de RESET est nettement plus stable d'un cycle à l'autre (fig. 1.c).

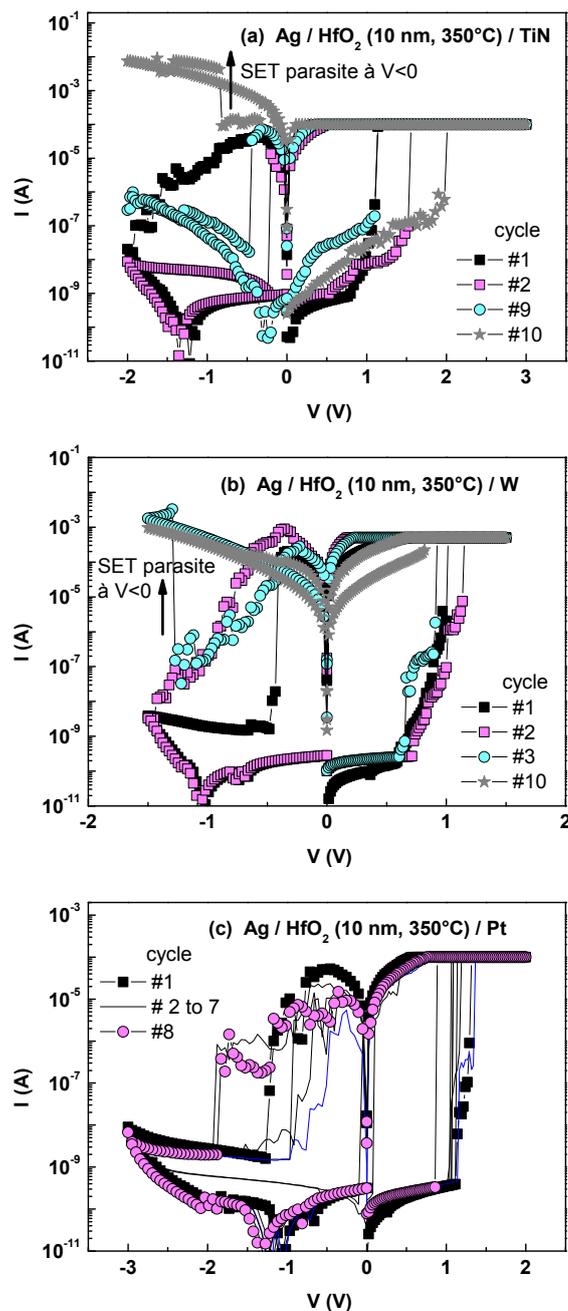


Figure 1 : Caractéristiques courant-tension de dispositifs CBRAM Ag / HfO₂ avec : (a) TiN, (b) W, (c) Pt comme électrode inerte. Les films de HfO₂ ont une épaisseur de 10 nm et sont déposés par la technique ALD à 350 °C. Les cycles de tension correspondent au balayage 0 → +V (SET) → 0 → -V (RESET) → 0

Le plus remarquable, lorsqu'on utilise TiN ou W, est qu'après quelques cycles un SET « parasite » apparaît à $V < 0$ (voir le cycle 10 en fig.1.a pour TiN, et le cycle 3 en fig.1.b pour W). Ce SET parasite apparaît pendant le processus de RESET (avant son achèvement). Après

ce SET parasite à $V < 0$, la cellule reste bloquée dans un état de faible résistance et l'état initial isolant ne peut pas être restauré. Le SET parasite à $V < 0$ n'est pas observé pour Pt.

Pour ces raisons (stabilité du RESET de cycle à cycle, et absence de SET parasite durant le RESET), Pt se présente comme le meilleur choix d'électrode inerte.

4 Les mécanismes de commutation de résistance et le rôle de la cathode

Les mécanismes à l'origine de la transition forte / faible résistance ont été discutés dans le chapitre 2. On rappelle que la transition passe par deux étapes. La première étape est l'injection d'électrons fortement énergétiques à la cathode (électrode inerte). L'injection des électrons se produit en des zones où le champ électrique est renforcé (par exemple, en des points de rugosité à la cathode) et donne lieu à des chemins d'arborescence électronique à travers HfO_2 . Le long de leur chemin, les électrons énergétiques brisent des liaisons Hf-O, produisant des lacunes et des ions d'oxygène. Les ions d'oxygène migrent vers l'anode (Ag, électrode active) où un oxyde d'argent est formé (Ag_2O). Les cations (Ag^+) sont injectés dans HfO_2 à travers l'oxyde interfacial Ag_2O . La nécessité d'un tel oxyde interfacial, agissant en tant que source de cations, découle du modèle de Kapila et Plawsky [4], et plus généralement du modèle de Cabrera-Mott pour l'oxydation des métaux [5]. La deuxième étape est la migration des cations Ag^+ dans HfO_2 . La migration des cations Ag est renforcée par la présence de lacunes d'oxygène (résultant de la rupture de liaison Hf-O par les électrons injectés), ce qui revient à dire que les cations d'argent migrent le long des chemins d'arborescence électronique initiaux (où les lacunes d'oxygène sont localisées). Ainsi, la forme des chemins conducteurs en Ag est celle des chemins d'arborescence électronique, avec des points d'injection à la cathode et un élargissement en direction de l'anode. Cette image est corroborée par l'observation des filaments conducteurs dans les CBRAMs [6-8]. En effet, le filament est observé comme ayant la forme d'un « cône inversé », avec son sommet à la cathode (électrode inerte) et sa base à l'anode (électrode active) [6-8]. En utilisant la microscopie à force atomique en mode conduction (C-AFM), Brivio et al. [9] ont créé des chemins conducteurs dans l'empilement $\text{HfO}_2 / \text{TiN}$ (surface libre de HfO_2). Ils ont alors imagé des branches de filaments qui partent de quelques points de TiN et s'élargissent en direction de la surface libre de HfO_2 . Dans leur cas (absence d'électrode active), les filaments conducteurs sont constitués par des lacunes d'oxygène. Cette observation confirme la présence de lacunes d'oxygène avec une structure ramifiée (le long de laquelle les ions Ag^+ vont migrer).

Dans le cadre de ce modèle, l'influence de la nature du métal de cathode peut maintenant être discutée.

L'étape initiale (rupture de liaison Hf-O) est contrôlée par l'énergie des électrons injectés, qui dépend uniquement de la différence de potentiel à travers HfO_2 (l'énergie des électrons étant le produit de leur charge par la tension). Ceci est cohérent avec le fait que V_{SET} est la même (environ 1V) pour toutes les cathodes (TiN, Pt et W). Cependant, en étudiant le courant de fuite induit par un stress en tension (SILC) dans des films de HfO_2 similaires, il a été observé que les cathodes de TiN conduisent à une plus grande valeur de SILC que les cathodes de Pt [2]. Le courant SILC est une mesure initiale de la production des lacunes d'oxygène [2], de sorte qu'il quantifie la densité de lacunes dans le chemin pour la migration de Ag. Une explication possible pour un courant SILC plus élevé (cas de TiN) est une plus grande densité de joints de grains (en supposant que la rupture de la liaison Hf-O se produit préférentiellement aux joints de grains, où la liaison Hf-O est plus faible). En effet, comme il l'a été mentionné (section 2), les films de HfO_2 élaborés sur TiN ont la plus petite largeur de grain, c.à.d. une plus forte densité de joints de grain. Une autre explication serait une plus faible barrière Schottky à l'interface $\text{HfO}_2 / \text{TiN}$. En d'autres termes, le flux d'électrons injectés est plus élevé pour les cathodes en TiN que pour les cathodes en Pt (tandis que l'énergie des électrons injectés est la même). Selon Brivio et al [9], la présence de TiO_xN_y à l'interface $\text{HfO}_2 / \text{TiN}$ induit des défauts et augmente la rugosité interfaciale. Ces facteurs peuvent donc contribuer à une injection électronique plus élevée. Quelle que soit l'origine d'un courant SILC plus élevé pour les cathodes de TiN, des chemins d'arborescences électroniques plus nombreux sont attendus avec des électrodes inertes de TiN (comparativement à Pt). Ainsi, les chemins de migration pour les cations Ag^+ sont censés être plus nombreux dans le cas de TiN. Ceci peut expliquer l'apparition de SET parasites à $V < 0$, comme nous allons maintenant l'expliquer.

Il est généralement accepté que le processus de RESET se produit à l'électrode inerte [6-8]. Ceci est dû au fait que le filament conducteur Ag a une section plus étroite à l'interface oxyde / électrode inerte (c'est la forme de « cône inversé » que nous avons déjà discutée auparavant). Par conséquent, la résistance du filament conducteur est plus élevée à cette interface. L'effet Joule sera donc plus marqué à l'électrode inerte, et la dissociation du filament de Ag (activée en température) est initiée à cette électrode. Une fois que le sommet du filament a été dissous, et que la tension diminue d'avantage vers les valeurs négatives

(l'ancienne cathode est devenue anode), Ag est repoussé vers l'électrode active (nouvelle cathode) et les filaments Ag se rétractent. Le SET parasite à $V < 0$ peut être expliqué par la reconstruction du filament, en raison de la migration des ions d'argent vers le filament rétracté. Ces ions Ag peuvent être fournis par des filaments partiellement construits (qui n'ont pas atteint l'électrode active pendant le processus de SET). Au cours du RESET, ces filaments partiellement formés lors de processus de SET (connectés uniquement à l'électrode inerte) agissent comme une anode d'argent. L'électrode inerte de TiN, en fournissant de nombreux chemins de migration pour Ag, favorise la reconstruction du filament lors du RESET (le même argument s'applique pour l'électrode inerte de W). Par contre, Pt limite la production des chemins de migration pour Ag, de sorte que la formation des filaments partiels est limitée et le SET parasite n'est pas observé. Ceci est schématisé sur la fig.2.

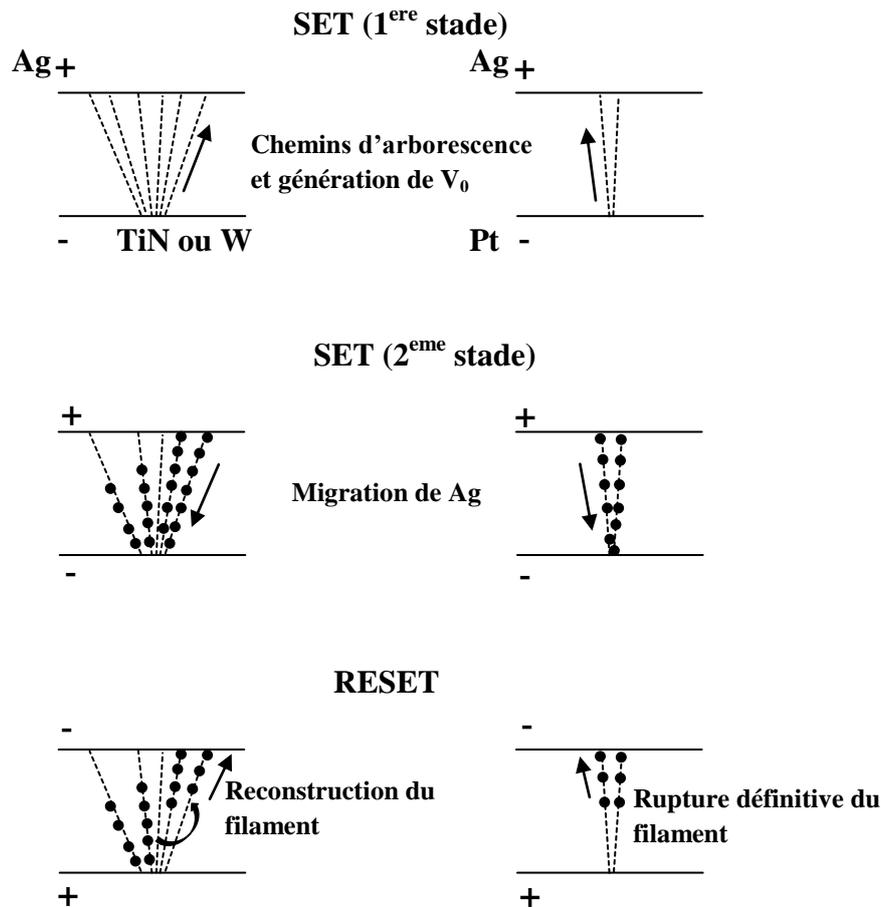


Figure 2 : Représentation schématique expliquant la formation du filament Ag et l'origine du SET parasite (lors du processus de RESET). Colonne de gauche : électrodes inertes TiN ou W. Colonne de droite : électrode inerte Pt. Les électrons injectés (au niveau de l'électrode inerte) conduisent à la création de chemins d'arborescence le long desquels des lacunes d'oxygène (V_O) sont générées. Les ions Ag suivent ces chemins lacunaires, ce qui entraîne une région de diffusion de Ag avec une forme de cône inversé. Dans le cas des électrodes inertes de TiN ou W, une grande densité de chemins de diffusion est créée. En conséquence, la probabilité d'existence de filaments partiellement formés est élevée (source de SET parasite lors du processus de RESET). Dans le cas de Pt, en limitant l'injection d'électrons, la production de filaments partiellement formés est limitée (absence de SET parasite) et les filaments de Ag sont définitivement rompus pendant le RESET.

D'autres explications pour l'existence de SET parasites sont brièvement discutées dans ce qui suit. L'impact de l'électrode inerte sur les processus d'oxydo-réduction dans les CBRAMs a été récemment mis en évidence par Tappertzhofen et al [10]. Par l'étude de CBRAMs utilisant l'empilement Cu / SiO_2 , ces auteurs ont constaté que la quantité des ions de cuivre (Cu^{2+}) injectée dépend de l'électrode inerte. Dans leur modèle, afin de maintenir l'électro-neutralité, des ions négatifs (« contre-ions ») sont produits à la cathode (électrode inerte) de manière à contrebalancer le flux d'ions positifs de cuivre. Ces contre-ions sont des OH^- produits par

dissociation de l'eau à l'électrode inerte (cathode) [10]. Une électrode inerte avec une forte activité catalytique, tel que Pt, conduit à un flux important de OH^- , et donc permet un flux important de Cu^{2+} . D'après ce modèle, Pt devrait conduire à une injection de Ag beaucoup plus importante que TiN ou W. Dans ce cas, on s'attendrait à avoir une variabilité plus importante avec l'électrode de Pt, ce qui est en désaccord avec notre observation.

Pour expliquer le SET parasite, on peut aussi imaginer que Ag est stocké dans l'électrode inerte lors du SET (de sorte que l'argent est libéré au cours du RESET). Cependant, Ag-Pt [11] et Ag-W [12] sont des systèmes non miscibles (aucune information n'a été trouvée pour le système Ag-TiN). Ainsi, le stockage de Ag dans les électrodes de Pt et W est improbable. Cependant, des phases interfaciales, comme TiO_xN_y à l'interface HfO_2 / TiN (détectée par XPS, voir section 2) pourrait agir comme un réservoir de Ag. Aucune phase interfaciale n'a été détectée à l'interface HfO_2 / Pt. Ceci pourrait expliquer l'absence de réservoir Ag à cette interface, et donc l'absence de SET parasite. Une analyse chimique plus approfondie sur des interfaces TiO_xN_y / Ag (et WO_x / Ag) serait nécessaire pour confirmer l'hypothèse selon laquelle Ag pourrait diffuser et être stocké dans TiO_xN_y (WO_x).

5 Influence de la cristallinité de HfO_2 sur les caractéristiques courant-tension

En micro-électronique, au lieu d'utiliser du Pt, il serait plus avantageux d'utiliser du TiN ou du W (ces métaux, utilisés pour les interconnexions dans les circuits intégrés, sont plus faciles à processor et moins chers que Pt). Malheureusement, comme on vient de le voir, TiN et W conduisent à des cycles instables. Pour cette raison, pour étudier l'impact des propriétés structurales de HfO_2 , seul Pt a été utilisé comme électrode inerte. L'effet de l'augmentation de la cristallinité de HfO_2 (en augmentant l'épaisseur de HfO_2) sera d'abord examiné. Dans une deuxième étape, les caractéristiques obtenues en utilisant du HfO_2 amorphe (films déposés à 300°C) seront présentées.

La fig.3 montre l'effet de l'augmentation de l'épaisseur de HfO_2 (film cristallin de 20 nm déposé sur Pt).

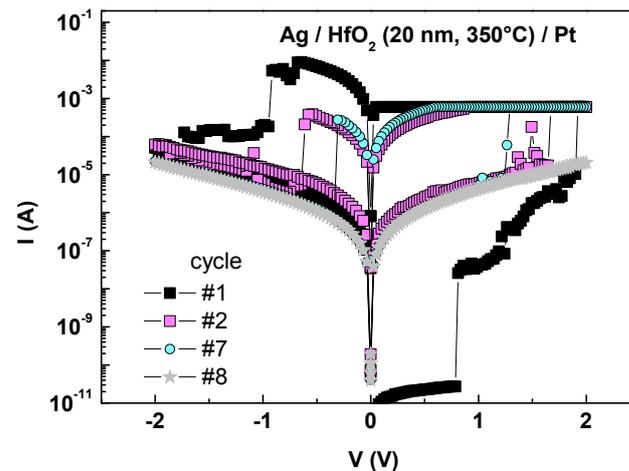


Figure 3 : Caractéristiques courant-tension de la cellule Ag / HfO₂ / Pt pour des films de HfO₂ de 20 nm déposés à 350 °C.

Au cours du premier cycle, l'établissement de l'état ON (état de faible résistance) passe par une première augmentation abrupte de la conductivité pour une tension de l'ordre de 1 V, suivie d'une deuxième augmentation progressive de la conductivité pour des tensions s'étalant de 1 V à 2 V (fig.3), avec un deuxième SET abrupt à 2 V. On retrouve un SET à 1 V, confirmant que la « source motrice » de la transition est l'injection électronique et que c'est l'énergie des électrons qui contrôle la production de lacunes d'oxygène (rupture de liaison Hf-O). Nous verrons (section 6) que la variation progressive de conductivité entre 1 V et 2 V est due à la seule formation de chemins lacunaires (lacunes d'oxygène), c'est-à-dire que les chemins conducteur V_O contrôlent la résistance jusqu'à 2 V, tension à laquelle la diffusion de Ag apparaît. On retrouve là le fait qu'il faut atteindre le même champ électrique que pour les films de 10 nm, car c'est le champ électrique qui contrôle la diffusion de Ag.

Le RESET (fig.3) est seulement partiel, ce qui est dû à l'amplitude de la tension maximale (-2 V, volontairement limitée pour avoir le même intervalle de tension que celui utilisé pour des films de 10 nm). En conséquence, la cellule de 20 nm ne retourne pas à un état isolant vierge. Après quelques cycles, la cellule est bloquée dans un état intermédiaire (10⁻⁵A) et aucune autre variation de la conductivité n'est observée (voir cycle 8 fig.3.a).

Ces résultats montrent que l'augmentation de l'épaisseur de HfO₂, même si la cristallinité de HfO₂ est améliorée, n'apporte pas une amélioration de performances pour les CBRAMs. Au contraire, on est contraint d'utiliser des tensions de programmation plus importantes.

Les caractéristiques I-V d'un film amorphe d'épaisseur 10 nm (déposé à 300 °C) sont présentées en figure 4.

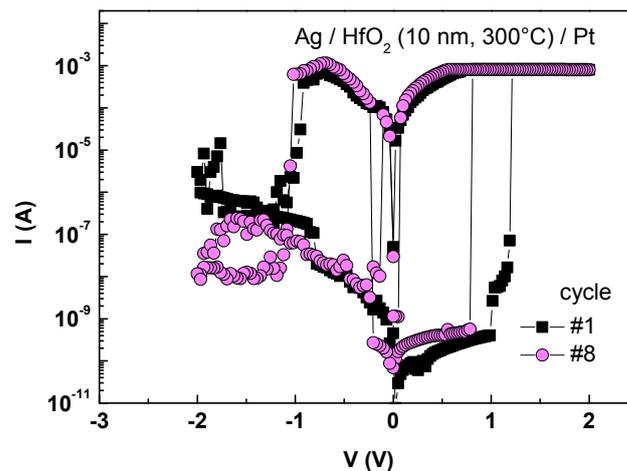


Figure 4 : Caractéristiques courant-tension de la cellule Ag / HfO₂ / Pt pour des films de HfO₂ de 10 nm déposés à 300 °C (films amorphes).

D'une manière assez surprenante, les résultats sont semblables aux caractéristiques des films cristallins de HfO₂ d'épaisseur 10 nm (déposés à 350°C). D.-Y Cho et al [13] ont étudié du HfO₂ amorphe (déposé par ALD) à l'aide d'analyses structurales du type absorption des rayons X (X-ray Absorption Structure Analysis - EXAFS et XANES -). Ils ont montré que la structure locale (coordination) de la phase amorphe est la même que celle de la phase monoclinique. L'étude théorique de T.-J. Chen et C.-L. Kuo [14] a montré que l'énergie de formation des lacunes d'oxygène dans du HfO₂ amorphe (environ 6.5 eV) est inférieure de seulement 0.2-0.3 eV à celle calculée pour du HfO₂ monoclinique. Autrement dit, les énergies de formation des lacunes d'oxygène dans du HfO₂ amorphe et cristallin sont très proches. Ces arguments [13, 14] suggèrent que la production de lacunes d'oxygène (énergies de formation très proches) et que la diffusion de Ag (structures locales identiques) procèdent de manière similaire dans un film amorphe et cristallin (monoclinique). Finalement, la similitude entre les caractéristiques I-V tend à montrer que la diffusion de Ag n'est pas augmentée par la présence de joints de grain (film déposé à 350 °C), ou par l'état amorphe (film déposé à 300 °C). On pourra donc utiliser des films amorphes, ce qui permettra de réduire le « budget thermique », élément appréciable pour l'intégration des dispositifs.

6 Influence de l'électrode inerte et de la cristallinité de HfO₂ sur les caractéristiques courant-temps

Des mesures courant-temps (I-t) ont été menées pour souligner et mettre en évidence les différences dues à l'utilisation de différentes électrodes inertes, ou de films avec des structures différentes.

La fig.5 rappelle les caractéristiques I-t pour un film d'épaisseur 10 nm déposé à 350 °C sur une électrode inerte de Pt. Ces caractéristiques ont été discutées en détail au chapitre 3.

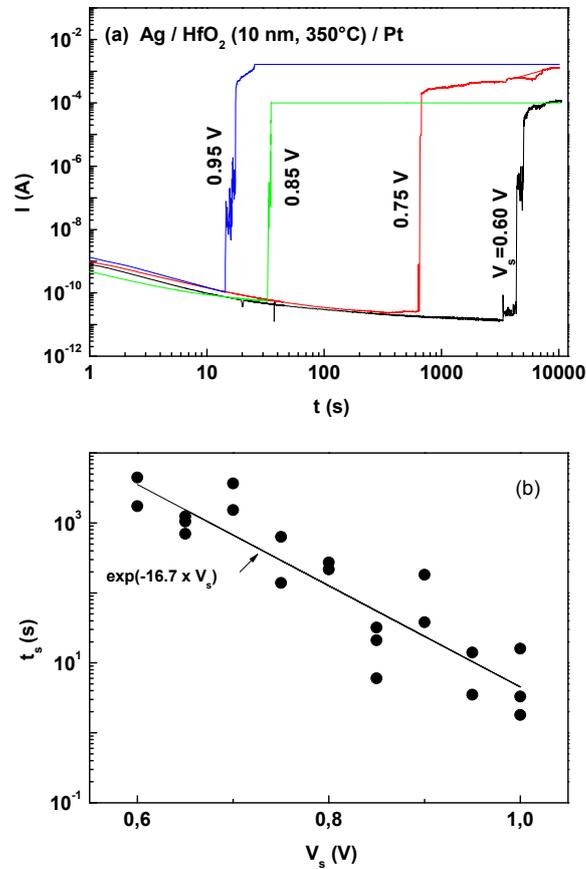


Figure 5 : (a) Caractéristiques courant-temps sous un stress en tension constant (V_s) pour la cellule Ag / HfO₂ (10 nm ; 350 °C) / Pt. (b) Temps de commutation (t_s) en fonction de la valeur de la tension de stress.

Nous allons maintenant montrer l'impact de l'électrode inerte et de la cristallinité de HfO₂ sur le temps de commutation. L'électrode inerte de TiN conduit à des caractéristiques I-t erratiques (fig.6).

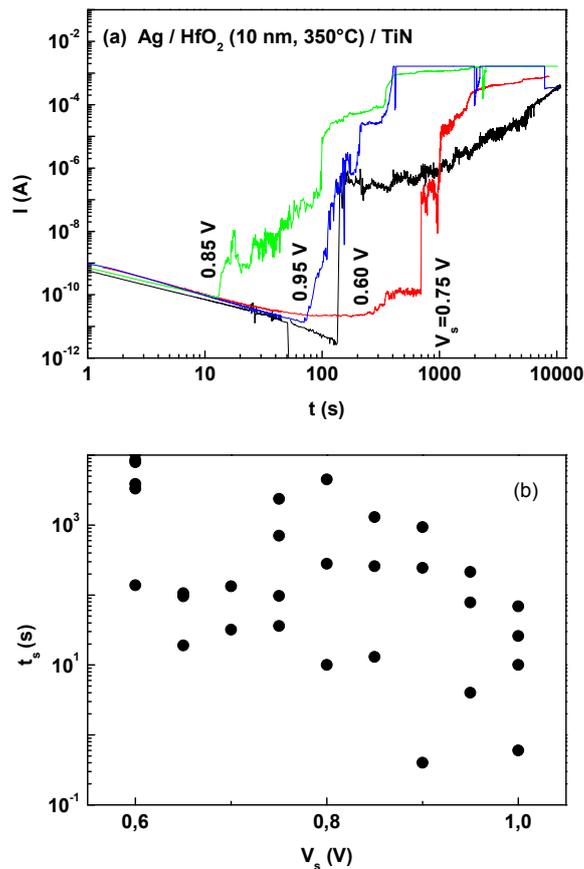


Figure 6 : (a) Caractéristiques courant-temps sous un stress en tension constant pour la cellule Ag / HfO₂ (10 nm ; 350) / TiN. (b) Temps de commutation en fonction de la valeur de la tension de stress (le temps de commutation est mesuré au tout début de l'augmentation du courant).

Une transition par plusieurs étapes, ou progressive, de la résistance est observée (fig.6.a), avec une grande dispersion dans les temps de commutation (fig.6.b). En raison de la grande dispersion de t_s avec V_s , aucune tentative n'a été faite pour extraire une relation entre t_s et V_s à partir de la fig.6.b. Ces résultats concordent avec la génération de plusieurs filaments (section 4, fig.2, cas de TiN) et avec la présence d'une défautuosité incontrôlée à l'interface HfO₂ / TiN, comme suggéré dans [9], qui pourrait résulter de la phase interfaciale TiO_xN_y (section 2).

Le cas des films amorphes est présenté en fig.7.

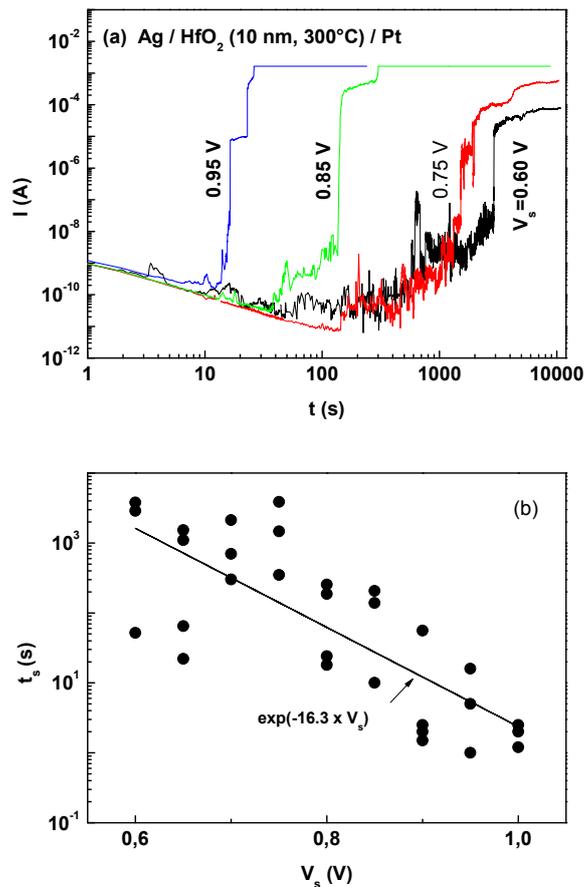


Figure 7 : (a) Caractéristiques courant-temps sous un stress en tension constant pour la cellule Ag / HfO₂ (10 nm ; 300) / Pt. (b) Temps de commutation en fonction de la valeur de la tension de stress (le temps de commutation est mesuré à la transition verticale du courant).

En comparant avec les films cristallins (fig.5), un courant SILC est observé avant la commutation abrupte. Mise à part cette légère différence, les caractéristiques t_s - V_s sont similaires à celles des films cristallins (comparer la fig.7.b à la fig.5.b). Remarquablement, les paramètres α sont très proches ($\alpha = 16.3 \text{ V}^{-1}$ pour les films amorphes, et $\alpha = 16.7 \text{ V}^{-1}$ pour les films cristallins). Ceci concorde avec la similarité observée dans les caractéristiques I-V. On retrouve donc bien le fait que les films amorphes conduisent à des caractéristiques CBRAM similaires.

Enfin, les mesures effectuées pour des films cristallins d'épaisseur 20 nm sont montrées en fig.8.

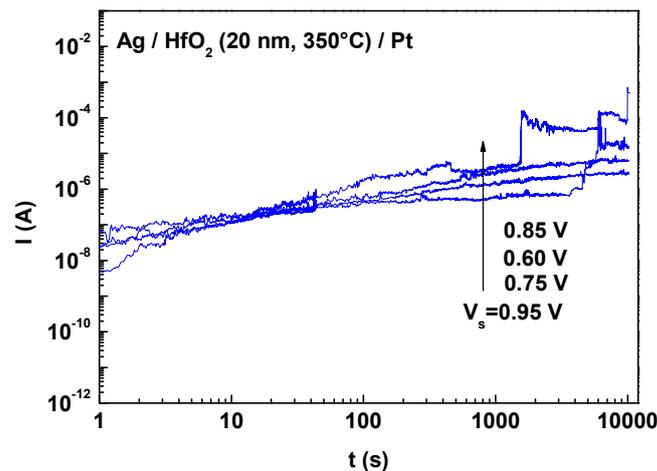


Figure 8 : Caractéristiques courant-temps sous un stress en tension constant pour la cellule Ag / HfO₂ (20 nm ; 350) / Pt.

Aucun courant d'absorption n'est observé (apparaissant pour les autres films comme une diminution du courant pendant les premières secondes). Comme le courant d'absorption est dû au piégeage d'électrons [15], on peut supposer que la densité des pièges est très faible. Ceci est cohérent avec une meilleure cristallinité. De manière plus intéressante, on observe uniquement un courant SILC (augmentation progressive du courant). Puisque les électrons injectés ne sont plus piégés, ils induisent une génération de lacunes d'oxygène dès que la tension de polarisation est appliquée. Autrement dit, étant donné qu'il n'y a pas de piégeage d'électrons, il n'y a pas de temps de retard dans la production de lacunes d'oxygène. La génération d'une forte densité de lacunes d'oxygène, avant la construction complète du filament Ag, explique l'augmentation progressive de la conductivité observée dans les caractéristiques I-V (entre 1 V et 2 V, voir fig.3). Dans les mesures I-t, comme le courant SILC est très élevé, il masque presque totalement la commutation de résistance due à l'apparition du filament Ag (qui apparaît comme un faible saut de courant entre 1000 et 10000 s pour $V_s = 0.85$ V et 0.95 V, voir fig.8).

7 Influence d'autres paramètres matériaux (précurseur de dépôt, nature de l'oxyde)

Dans les sections précédentes, nous avons présenté l'influence de la cathode (Pt, TiN, W), et de la structure cristalline de HfO₂ (amorphe, cristallin, épaisseur), sur les mécanismes de

commutation. Les résultats les plus significatifs ont été discutés, permettant d'affiner notre modèle (dont les bases sont présentées au chapitre 2).

Dans cette section, nous allons présenter des résultats supplémentaires concernant l'influence de la cathode et de la technique de dépôt. Nous présenterons également les caractéristiques obtenues avec d'autres oxydes. Sans apporter de réelles avancées pour la compréhension, cette section permettra de confirmer les hypothèses précédemment avancées. Elle fournira également des données supplémentaires qui pourront peut-être permettre d'améliorer les performances des dispositifs, ou fournir un point d'entrée pour de nouvelles études.

7.1 HfO₂ déposé par PEALD avec le précurseur Hf(NMe₂)₄

La réponse de la mémoire ReRAM peut dépendre de la méthode d'élaboration de l'oxyde (dépôt par ALD, sol-gel, spin coating,...) au travers de sa cristallinité, de son taux d'oxydation, et plus généralement des défauts dans le film. La question que nous nous posons ici est la suivante : au sein du même type d'élaboration (ALD dans notre cas), y a-t-il une différence si on change d'équipement, et notamment de précurseur ? Jusqu'à présent, nous avons étudié des films de HfO₂ élaborés par ALD à partir du précurseur HfCl₄, la plupart du temps élaborés à 350°C (réacteur ASM Pulsar 2000TM du CEA-LETI). Dans la suite, nous allons présenter des résultats obtenus à partir de films déposés par PEALD (Plasma-Enhanced ALD), utilisant Hf(NMe₂)₄ comme précurseur (réacteur CAMBRIDGE FIJI200, disponible à la Plate-forme Technologique Amont de Minatec). Ces films sont déposés à 250°C. Pt est utilisé comme électrode inerte (25nm déposé par PVD sur des plaques de Ti (10 nm) / SiO₂ (2 nm) / Si). Comme précédemment, l'électrode active de Ag est déposée par évaporation thermique à travers une grille (électrodes de diamètre 2 mm) sur la surface de HfO₂, sans traitement préalable de cette surface.

La figure 9 montre les caractéristiques I-V de la cellule mémoire ainsi constituée (Ag / HfO₂ (250°C, 10 nm) / Pt).

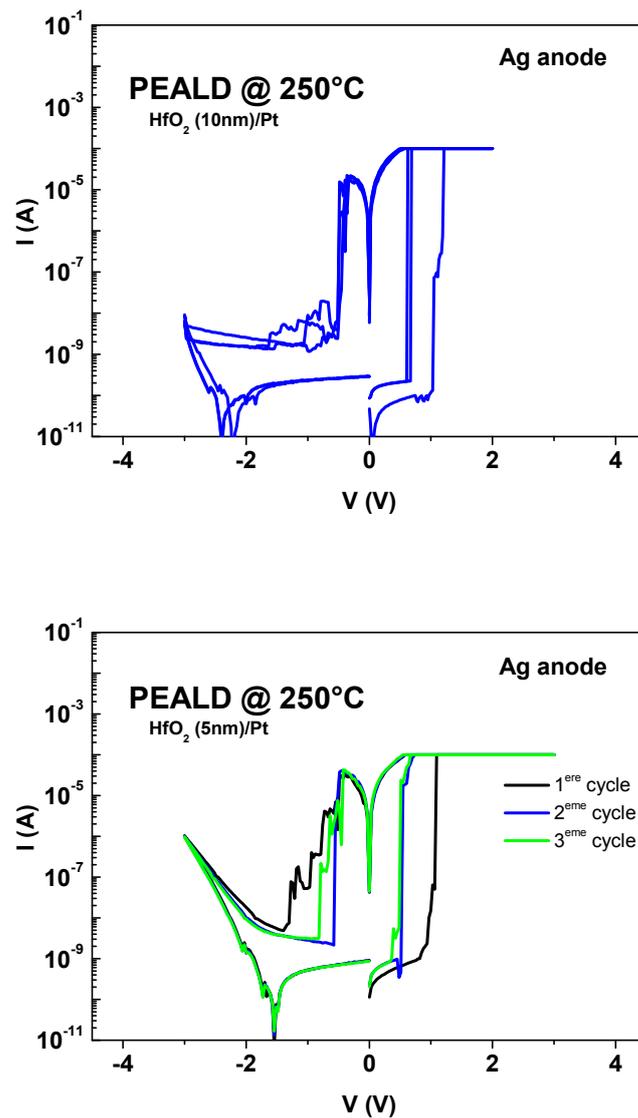


Figure 9 : Caractéristiques courant-tension d'une cellule Ag / HfO₂ (250°C, 10 nm) / Pt, où HfO₂ est élaboré par PEALD à partir du précurseur Hf(NMe₂)₄, pour deux épaisseurs (10 nm et 5 nm).

Les caractéristiques sont assez semblables aux caractéristiques des films cristallins / amorphes de HfO₂, déposés par ALD à 350°C / 300°C, avec HfCl₄ comme précurseur (voir fig.1 et fig.4). Ce résultat montre que les caractéristiques mémoires dépendent peu de la technique ALD employée. Néanmoins, si on retrouve une tension de SET vers 1V pour le premier cycle, on note que les tensions de SET pour les cycles suivants sont plus basses (aux alentours de 0.5 V). Dans ces films (précurseur Hf(NMe₂)₄) on observe donc une étape de « forming », que nous n'avions pas observée avec les films élaborés par ALD à base de HfCl₄ (pour un courant de compliance de 0.1 mA). C'est dire qu'il n'est pas possible de complètement détruire le

filament de Ag dans ces films. On retrouve le fait que la tension de SET ne dépend pas de l'épaisseur (5 nm et 10 nm), comme on l'avait déjà observé pour les films élaborés à partir de HfCl₄ (10 nm et 20 nm, section 5), confirmant que l'énergie des électrons injectés (leur énergie dépend de la chute de potentiel, pas du champ électrique) contrôle les mécanismes (production de lacunes d'oxygène).

7.2 Cathodes en Pd, Ge et Cr

Dans cette section, la croissance de HfO₂ est effectuée sur Ge, Cr et Pd. Ces cathodes (d'épaisseur 25 nm) sont déposées sur des substrats de SiO₂ (2nm) / Si par le technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Les films de HfO₂ sont élaborés comme décrit en section 7.1.

Les caractéristiques I-V pour les cellules Ag / HfO₂ (250°C-10 nm) / Pd sont représentées en figure 10.

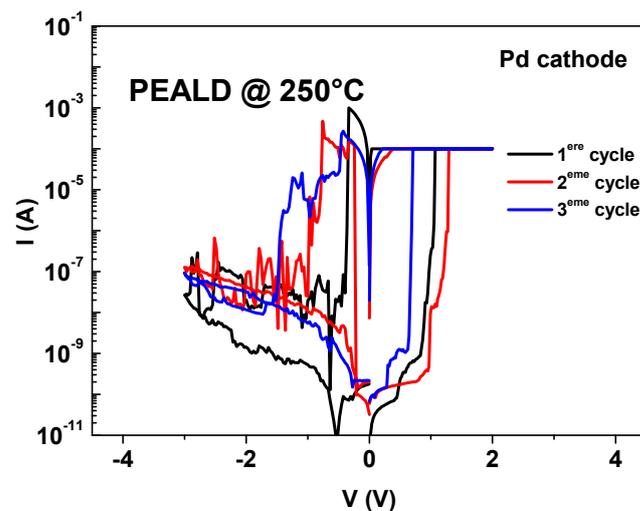


Figure 10 : Caractéristiques courant-tension de la cellule Ag / HfO₂ (250°C, 10 nm) / Pd.

On peut s'attendre à trouver des caractéristiques assez proches de celles obtenues avec Pt, ce qui est le cas. Néanmoins, on constate un RESET moins abrupt, avec un niveau de courant supérieur et de la fluctuation (avec parfois présence d'un SET parasite). Comme pour TiN et W (section 4), ceci peut être relié à une injection plus forte avec Pd. En effet, les travaux de sortie de Pd et Pt sont respectivement de 5.1 et 5.65 eV.

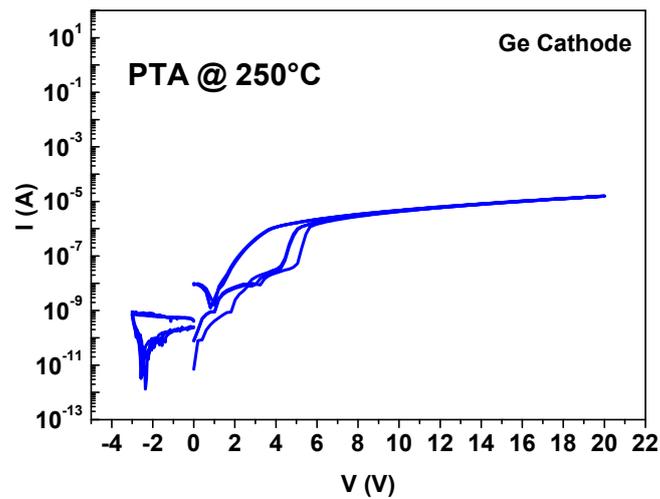


Figure 11 : Caractéristiques courant-tension de la cellule Ag / HfO₂ (250°C, 10 nm) / Ge.

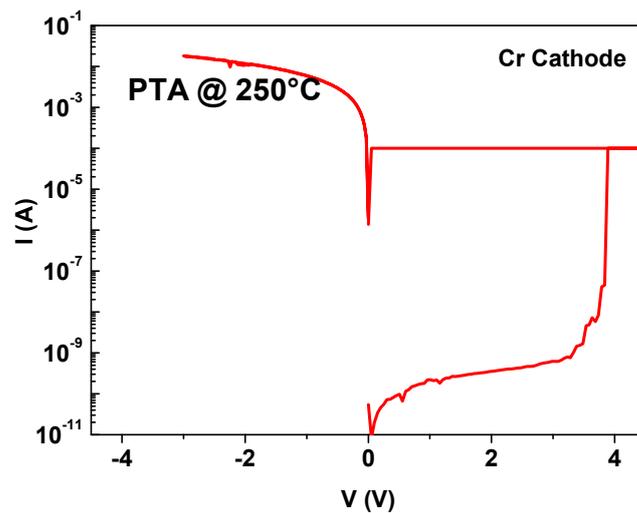


Figure 12 : Caractéristiques courant-tension de la cellule Ag / HfO₂ (250°C, 10 nm) / Cr.

Les caractéristiques obtenues avec les cathodes Ge et Cr sont montrées en fig.11 et fig.12. Elles ont en commun le fait que la tension de SET est très élevée, de l'ordre de 4 V. Ceci rappelle un comportement OxRAM (chapitre 2). Ceci laisse supposer que l'injection au niveau de ces cathodes est faible, ce qui réduit la formation d'ions oxygène (et de lacunes d'oxygène). Par suite, la formation de Ag₂O à l'interface Ag/HfO₂ est réduite, ce qui favorise un comportement OxRAM. La réduction de l'injection au niveau de la cathode Cr est assez inattendue car ce métal devrait se comporter comme W (travaux de sortie similaires autour de 4.5 eV). De même pour Ge, son affinité électronique est de 4 eV, ce qui devrait favoriser l'injection. Il est probable que ces cathodes soient oxydées durant la phase de dépôt de HfO₂,

mais cela demanderait à être confirmé par une analyse chimique de l'interface. Pour Ge, on note que le courant n'atteint pas la valeur de compliance fixée par la source, mais plutôt se trouve « autolimité » (en balayant la tension jusqu'à 20 V, le courant ne dépasse pas 10^{-5} A). On peut attribuer ce comportement à la résistance série apportée par Ge (semiconducteur).

7.3 Remplacement de HfO₂ par TiO₂ et Al₂O₃

Dans cette partie nous testons d'autres oxydes (TiO₂ et Al₂O₃). L'idée est de tester l'influence de la largeur de bande interdite de l'oxyde (3.0 eV pour TiO₂, 5.7 eV pour HfO₂, 8.8 eV pour Al₂O₃). Cette dernière devrait avoir une influence sur la barrière qui contrôle l'injection à la cathode. Corrélée à la largeur de bande interdite, la force de la liaison métal-oxyde devrait aussi avoir une influence sur la production de lacunes d'oxygène et d'ions oxygène. La force de liaison dans l'oxyde se traduit par l'enthalpie de formation de cet oxyde (-944 kJ/mol pour TiO₂, -1144 kJ/mol pour HfO₂, -1676 kJ/mol pour Al₂O₃).

Des films de TiO₂ et de Al₂O₃ ont été élaborés dans le même réacteur PEALD que celui utilisé pour HfO₂ (section 7.1 ; les précurseurs utilisés sont, respectivement, du TDMAT et du TMA pour TiO₂ et Al₂O₃). Les caractéristiques I-V obtenues avec ces matériaux sont montrées en fig.13.

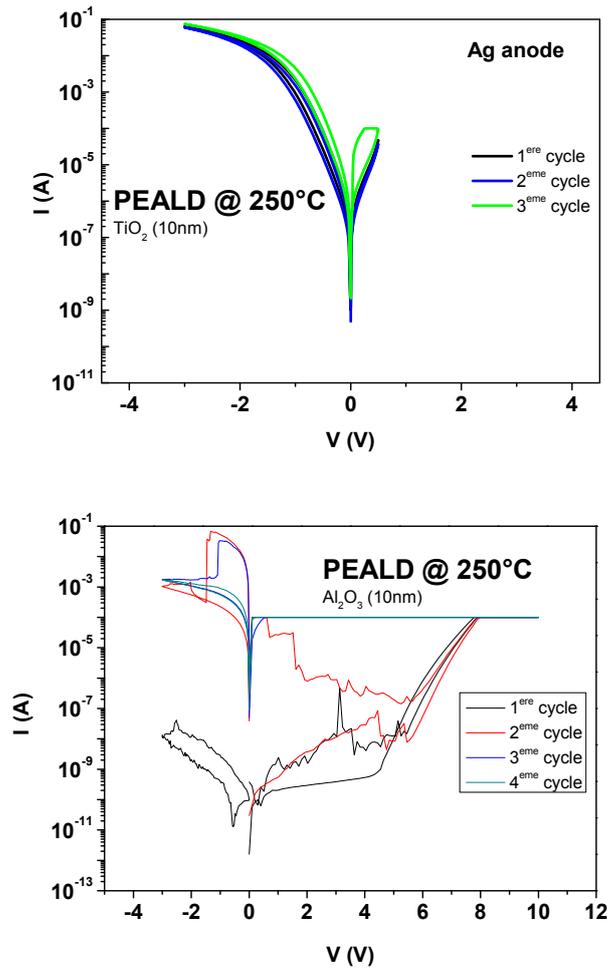


Figure 13 : Caractéristiques courant-tension de cellules Ag / TiO₂ (250°C – 10 nm) / Pt et de cellules Ag / Al₂O₃ (250°C – 10 nm) / Pt.

Le courant de fuite dans TiO₂ est trop important pour observer une commutation de résistance (si elle a lieu, cette dernière est complètement masquée par le niveau de conduction élevé du TiO₂ intrinsèque). Le niveau de conduction élevé dans TiO₂ s'explique par la présence de lacunes d'oxygène dans ce matériau, avec une faible profondeur de niveau (0.75 eV de la bande de conduction), favorisant un transport par sauts entre ces défauts [20].

A l'inverse, les films de Al₂O₃ se montrent très isolants. Il est difficile d'obtenir un SET avec ce matériau, la tension devant être augmentée au-delà de 5 V. On voit même, en fig.13, qu'un premier balayage en tension jusqu'à 10 V n'est pas toujours suffisant pour faire commuter la cellule, et que la cellule commute seulement pour les balayages successifs. Cette « résistance » de Al₂O₃ à la commutation est à relier sa forte liaison Al-O (difficulté de

produire des lacunes d'oxygène) et à sa largeur de bande interdite élevée (injection électronique limitée à la cathode).

Au final, HfO_2 , avec des propriétés intermédiaires entre TiO_2 et Al_2O_3 , apparaît donc bien comme le meilleur compromis pour l'élaboration de mémoires résistives.

7.4 Association de HfO_2 avec TiO_2

Disposant de la technique pour élaborer des couches de HfO_2 et de TiO_2 , nous avons voulu tester l'association de ces deux matériaux pour élaborer des CBRAMs. Il y a eu dans la littérature des travaux montrant l'intérêt de bicouches $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$ [21-23]. Plusieurs auteurs ont montré une amélioration de fiabilité, en termes d'endurance et d'uniformité (de cellule à cellule), en insérant une couche de HfO_2 dans des ReRAMs à base de TiO_2 . Cette amélioration a été attribuée à la plus faible probabilité d'avoir une formation de lacunes d'oxygène dans HfO_2 (par rapport à TiO_2) [24-25]. Notons que cette explication est cohérente avec ce que nous avons signalé plus haut (section 7.3), à savoir que la liaison Hf-O est plus forte que la liaison Ti-O. Les bicouches $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$ ont également été utilisées pour fabriquer des cellules ReRAM possédant une caractéristique I-V redresseuse (« self-rectifying » ReRAM) [26]. Ceci éviterait de recourir à l'utilisation de diodes dans la matrice d'adressage (nécessaires pour éviter les chemins de court-circuit créés par les cellules dans l'état ON). La diode serait ici formée naturellement par l'interface $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$.

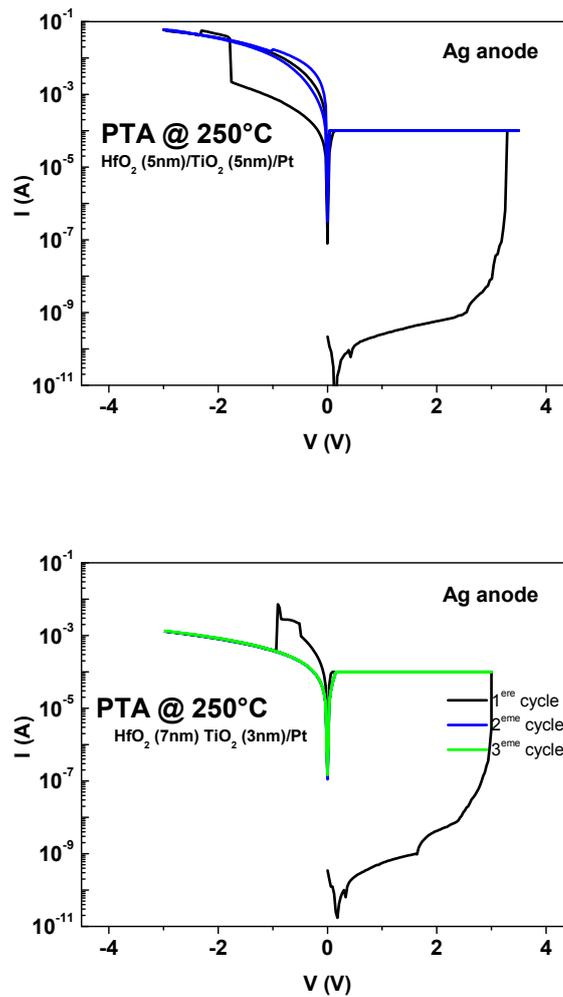


Figure 14 : Caractéristiques courant-tension des cellules Ag / HfO₂ / TiO₂ / Pt.

Les résultats obtenus pour des cellules bicouches Ag / HfO₂ / TiO₂ / Pt sont montrés en fig.14, ceux obtenus pour des cellules bicouches Ag / TiO₂ / HfO₂ / Pt sont montrés en fig.15. Dans les deux cas, nous avons fixé l'épaisseur totale du bicouche (TiO₂ + HfO₂) à 10 nm pour pouvoir établir une comparaison avec les films monocouches que nous étudiés jusqu'à présent.

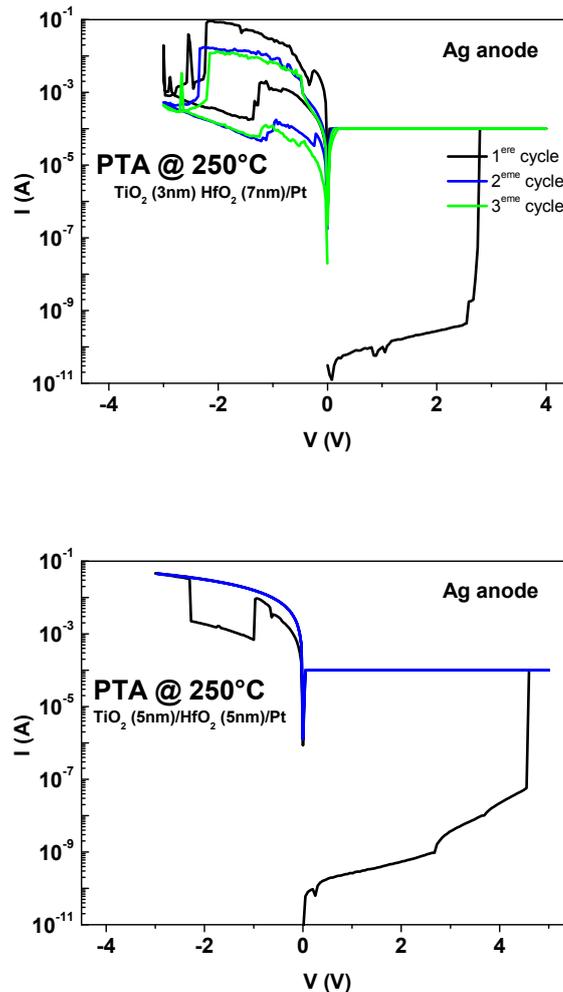


Figure 15 : Caractéristiques courant-tension des cellules Ag / TiO₂ / HfO₂ / Pt.

Lorsque TiO₂ est au contact de la cathode en Pt (fig.14), la tension de SET est élevée (de l'ordre de 3 V) et ne semble pas dépendre de l'épaisseur de TiO₂ (5 nm ou 3 nm). Comme nous l'avons fait remarquer en section 7.3, notre TiO₂ est (semi)conducteur. Il se comporte donc comme une électrode, prolongeant la cathode en Pt. On est assez proche des caractéristiques obtenues avec une cathode en Cr (fig.12), c'est-à-dire d'un comportement OxRAM (avec un état ON bloqué après le premier SET). On peut donc penser que la cathode en TiO₂ limite l'injection électronique. Ceci peut paraître assez surprenant car le décalage entre les bandes de conduction de TiO₂ et de HfO₂ est de seulement 0.8 eV (mesuré par S. Maikap et al. [24] dans des structures à puits quantiques fabriquées à partir de multicouches TiO₂ (0.5 nm) / HfO₂ (0.5 nm)). Cependant, la conduction dans TiO₂ s'effectue par sauts entre des lacunes d'oxygène intrinsèques situées à 0.75 eV de la bande de conduction de TiO₂ [20]. Ceci remonte donc la barrière électronique à $0.8+0.75 = 1.55$ eV. De plus, dans TiO₂ la conduction se fait le long de chemins lacunaires. Il faut donc qu'un tel chemin coïncide avec

un point d'injection dans HfO_2 , là où le champ est renforcé à l'interface $\text{HfO}_2 / \text{TiO}_2$ (dans les monocouches de HfO_2 les arborescences électroniques démarrent en un point de la cathode où on a un renforcement de champ). La probabilité d'une telle coïncidence est extrêmement faible, autrement dit la tension doit être augmentée par rapport à un monocouche HfO_2 .

Lorsque TiO_2 est au contact de l'anode en Ag (fig.15), la tension de SET est supérieure à celle des monocouches HfO_2 , et elle diminue lorsque l'épaisseur de TiO_2 diminue. Dans ce cas on peut penser que la création de l'oxyde d'interface (Ag_2O) est retardée à l'interface Ag/ TiO_2 . Comme notre TiO_2 est conducteur, la chute de potentiel à travers TiO_2 est faible, et la tension est reportée sur HfO_2 . Cet effet est renforcé par la constante diélectrique de TiO_2 , supérieure à celle de HfO_2 . La diffusion des ions oxygène dans TiO_2 est donc lente, retardant la formation de Ag_2O . Le même raisonnement peut s'appliquer à la diffusion des ions Ag^+ (retardée dans TiO_2).

Nous avons finalement testé des « alliages » HfTiO , élaborés en alternant des pulses courts de précurseurs HfO_2 et TiO_2 lors du procédé ALD. La fig.17 montre les caractéristiques I-V. La conductivité de ces alliages est trop importante pour observer une commutation de résistance. C'est le comportement déjà observé pour une monocouche de TiO_2 (fig.13). La résistivité des couches HfTiO est légèrement supérieure à celle des couches TiO_2 , mais elle reste encore trop faible pour élaborer une ReRAM.

D'une manière générale, on peut conclure que l'association de TiO_2 avec HfO_2 n'apporte aucune amélioration pour nos CBRAMs, dégradant même fortement leurs performances électriques.

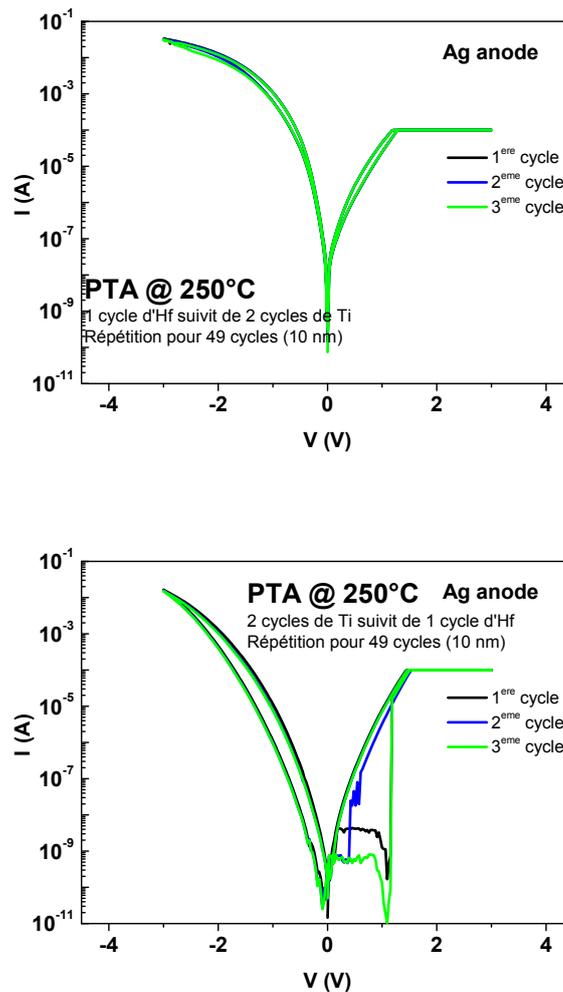


Figure 17 : Caractéristiques courant-tension de cellules Ag / HfTiO / Pt, en commençant par (a) un cycle de Hf, ou (b) 2 cycles de Ti.

8 Conclusion

L'impact de différents paramètres matériaux sur les caractéristiques CBRAM a été étudié. Les films de HfO₂ ont été déposés par la technique ALD sur différents substrats (TiN, Pt et W), pour deux températures différentes (300 °C et 350 °C) et pour deux épaisseurs (10 nm et 20 nm). L'impact de l'électrode inerte (substrat) et la cristallinité de HfO₂ (modifiée par la température de dépôt et l'épaisseur du film) sur les caractéristiques I-V et I-t a été montré et discuté selon plusieurs mécanismes possibles.

Les électrodes inertes de TiN et W produisent de la variabilité dans les caractéristiques I-V et I-t. Un SET parasite se produit lors du processus de RESET. Ceci peut être attribué à la reconstruction du filament de Ag, provenant de filaments partiels. Les filaments partiels sont favorisés par la forte injection aux niveaux des interfaces TiN / HfO₂ et W / HfO₂ qui créent

une forte densité de chemins lacunaires (qui sont des chemins de diffusion de Ag). La forte injection est liée à la présence de phases interfaciales TiO_xN_y et WO_x qui conduisent à une déféctuosité non contrôlée à l'interface HfO_2 / cathode. La variabilité observée en I-V est confirmée dans les mesures I-t (au moins pour TiN), montrant une grande dispersion dans le temps de commutation en fonction de la tension de stress.

L'électrode inerte Pt conduit à des cycles I-V stables (pas de SET parasite) et des caractéristiques I-t bien définies (montrant une transition abrupte de la résistance pour toutes les tensions de stress).

Les films amorphes présentent presque les mêmes caractéristiques I-V et I-t que les films cristallins (épaisseurs de 10 nm). Ceci tend à confirmer que la structure locale des films amorphes est la même que celle des films cristallins.

Les films cristallins plus épais (20 nm), supposés être mieux cristallisés, n'apportent pas une amélioration. Au contraire, une transition progressive de la résistance est observée dans les caractéristiques I-V, ce qui est nuisible au contrôle du niveau ON de la résistance. Dans les mesures I-t, la réduction de la densité de défauts dans les films d'épaisseur 20 nm supprime le courant d'absorption et favorise un courant SILC (génération de lacunes d'oxygène). Le SET progressif (observé en I-V) est attribué au niveau élevé de SILC (observé en I-t), c.à.d. la conduction le long des chemins de lacunes d'oxygène domine celle le long des ponts conducteurs en Ag.

D'autres « pistes matériaux » ont été testées : changement d'équipement ALD pour le dépôt de HfO_2 (précurseur organo-métallique au lieu de HfCl_4), utilisation d'autres électrodes inertes (Ge, Cr, Pd), et, de manière plus radicale, changement d'oxyde (Al_2O_3 , TiO_2), ou association d'un autre oxyde avec HfO_2 (bicouches HfO_2 - TiO_2 , ou alliages HfTiO). Aucune de ces pistes n'a apporté d'amélioration.

Pour nos CBRAMs utilisant des électrodes actives en Ag, les meilleures performances sont donc obtenues avec du HfO_2 de 10 nm, déposé par (PE)ALD entre 250°C et 350 °C (amorphe ou cristallin, précurseur HfCl_4 ou $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$), et des électrodes inertes de Pt. Ce dernier paramètre (nature de la cathode) semble le plus important. Bien entendu, du point de vue technologique, TiN et W seraient préférables (ces deux métaux sont couramment intégrés

dans les interconnexions des circuits), mais pour l'instant ces cathodes conduisent à des performances médiocres. D'autres travaux d'ingénierie sont nécessaires pour mieux contrôler les interfaces TiN ou W / HfO₂. En effet, la réelle piste d'amélioration semblant se situer au niveau de l'interface HfO₂ / cathode (électrode dite « inerte »).

Références du chapitre IV

- [1] A. Salaün, H. Grampeix, J. Buckley, C. Mannequin, C. Vallée, P. Gonon, S. Jeannot, C. Gaumer, M. Gros-Jean, V. Jousseau, *Thin Solid Films* **525**, 20 (2012)
- [2] 16. C. Mannequin, P. Gonon, C. Vallée, L. Latu-Romain, A. Bsiesy, H. Grampeix, A. Salaün, V. Jousseau, *J. Appl. Phys.* **112**, 074103 (2012)
- [3] C. Jorel, C. Vallée, E. Gourvest, B. Pelissier, M. Kahn, M. Bonvalot, P. Gonon, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 378 (2009)
- [4] D. Kapila and J. L. Plawski, *AIChE Journal* **39**, 1186 (1993)
- [5] N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **12**, 163 (1949)
- [6] U. Celano, L. Goux, A. Belmonte, K. Opsomer, A. Franquet, A. Schulze, C. Detavernier, O. Richard, H. Bender, M. Jurczak, and W. Vandervorst, *Nano Lett.* **14**, 2401 (2014)
- [7] Q. Liu, J. Sun, H. Lv, S. Long, K. Yin, N. Wan, Y. Li, L. Sun, and M. Liu, *Adv. Mater.* **24**, 1844 (2012)
- [8] Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, W. Lu, *Nature Communications* **3**, 372 (2012)
- [9] S. Brivio, G. Tallarida, E. Cianci, S. Spiga, *Nanotechnology* **25**, 385705 (2014)
- [10] S. Tappertzhofen, R. Waser, I. Valov, *ChemElectroChem* **1**, 1287 (2014)
- [11] T. Diemant, K. M. Schüttler, R. J. Behm, *ChemPhysChem* **16**, 2943 (2015)
- [12] X. Huang, T. Mashimo, *J. Alloys Comp.* **361**, 118 (2003)
- [13] D.-Y. Cho, T. J. Park, K. D. Na, J. H. Kim, C. S. Hwang, *Phys. Rev. B* **78**, 132102 (2008)
- [14] T.-J. Chen, C.-L. Kuo, *J. Appl. Phys.* **110**, 064105 (2011)
- [15] C. Mannequin, P. Gonon, C. Vallée, A. Bsiesy, H. Grampeix, V. Jousseau, *J. Appl. Phys.* **110**, 104108 (2011)
- [16] I. Radu, *J. Electrostat.* **60**, 49 (2004)

- [17] C. Schindler, G. Staikov, R. Waser, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 072109 (2009)
- [18] Y. Bernard, P. Gonon, V. Jousseau, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 193502 (2010)
- [19] S. Monaghan, P. K. Hurley, K. Cherkaoui, M. A. Negara, A. Schenk, *Solid-State Electronics* **53**, 438 (2009)
- [20] M. KASSMI, J. POINTET, P. GONON, A. BSIESY, C. VALLEE, F. JOMNI, *Journal of Applied Physics* **119**, 244101 (2016).
- [21] L. W. Zhou et al., *Appl. Phys. Lett.* **107**, 072901 (2015).
- [22] H. Jiang et Q. Xia, *J. Vac. Sci. Technol. B* **31**, 06FA04 (2013)
- [23] C. W. Hsu et al., *IEEE Trans. Electron Dev. Lett.* **34**, 885 (2013).
- [24] L. W. Zhou et al., *Appl. Phys. Lett.* **107**, 072901 (2015).
- [25] H. Jiang et Q. Xia, *J. Vac. Sci. Technol. B* **31**, 06FA04 (2013).
- [26] C. W. Hsu et al., *IEEE Trans. Electron Dev. Lett.* **34**, 885 (2013).

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse représente une contribution à la compréhension et au développement des mémoires résistives (ReRAMs), plus spécifiquement celles de type CBRAM. Durant ce travail, nous avons effectué une investigation expérimentale et théorique en vue de mieux comprendre les processus physiques mis en jeu au cours de la commutation de résistance.

La thèse s'est focalisée essentiellement autour de deux objectifs :

- Etudier la réponse électrique de la cellule mémoire en fonction de divers paramètres matériaux (nature des électrodes, structure de l'oxyde).
- Comprendre et élucider les mécanismes de commutation de résistance par le biais de mesures électriques (I-V, I-t, spectroscopie diélectrique).

Les principaux résultats de notre étude peuvent être résumés de la manière suivante :

-1) Une étude a été menée sur les cellules mémoires de type Métal / HfO₂ / Métal tout en variant la nature de l'anode (Ag, Cu, Au) avec Pt comme cathode commune. Initialement les cellules ont été caractérisées par des mesures courant-tension (I-V). Ces caractéristiques montrent une différence de comportement d'une anode à une autre, mais elles demeurent insuffisantes pour conclure sans ambiguïté sur la nature du comportement (OxRAM ou CBRAM). Ainsi, des mesures I-t ont été réalisées, permettant d'accéder de manière plus pertinente aux mécanismes. Les caractéristiques I-t peuvent être décomposées en trois régimes distincts : le régime (1) est lié au piégeage des électrons (courant d'absorption) ; le régime (2) est attribué à la création de lacunes d'oxygène, autrement dit à un comportement OxRAM ; le régime (3) caractérise la formation d'un pont métallique (diffusion des cations de l'anode), reflétant un comportement CBRAM. La présence mixte, ou seulement de l'un des régimes (2) et (3), traduit soit un comportement purement OxRAM (cas de Au) ou purement CBRAM (cas de Ag), soit un comportement mixte (OxRAM et CBRAM, cas de Cu). Nous avons montré que les mesures I-t constituent une méthode efficace pour distinguer entre un comportement OxRAM et un comportement CBRAM.

-2) Un modèle qualitatif a été développé en vue d'expliquer le mécanisme de la commutation de l'état OFF à l'état ON. Ce modèle est basé sur la théorie de Cabrera-Mott pour l'oxydation des métaux, étendue plus tard par Kapila et Plawsky aux verres échangeurs d'ions. Dans ce modèle, nous proposons que, lors de l'injection d'électrons chauds à la cathode, des lacunes et des ions d'oxygènes sont générés le long des chemins d'arborescence

des électrons injectés. Les ions d'oxygène contribuent à la formation d'un oxyde (Ag_2O) à l'interface anode (Ag) / oxyde (HfO_2). Cet oxyde interfacial entraîne l'accumulation des ions oxygène à son interface avec HfO_2 pour former une charge d'espace négative. Un fort champ électrique dans l'oxyde interfacial est ainsi créé, ce qui permet l'extraction des cations de l'anode, et finalement leur injection dans HfO_2 . Dans le même temps, les lacunes d'oxygène forment un chemin de migration préférentielle des cations. Ce modèle nous a permis de souligner les conditions qui mènent à un comportement de type CBRAM : i) l'anode doit former facilement un oxyde (affinité pour l'oxygène, travail de sortie) ; ii) on doit avoir une faible diffusion de l'oxygène dans l'oxyde d'anode (l'oxyde d'interface), ceci pour avoir accumulation des ions oxygène à l'interface HfO_2 / oxyde d'anode ; iii) l'énergie de liaison du métal d'anode doit être faible (l'énergie de liaison des cations de l'anode avec Hf pourrait également jouer un rôle). Ag est un métal qui remplit ces conditions. L'absence d'une de ces conditions peut favoriser un comportement OxRAM. Par exemple, Zn qui forme facilement un oxyde d'interface mène à un comportement OxRAM car l'oxygène diffuse facilement à travers l'oxyde de zinc. Ce modèle est le résultat central de cette thèse.

-3) Les mécanismes de conduction dans l'état ON ont été examinés. La valeur de la section du filament obtenue en considérant un conducteur métallique classique est irréaliste. Il faut tenir compte d'effets de taille liés de la dimension nanométrique du filament. La résistivité du filament doit inclure la diffusion des électrons par les parois du filament (modèle de Fuchs-Sondheimer). Une autre approche, tenant compte de la résistance de contact du filament avec les électrodes, a également été considérée (modèle de Sharvin). D'autres modèles sont envisageables, comme le modèle QPC (Quantum Point Contact), ou une conduction par sauts entre îlots métalliques. Les mesures de spectroscopie diélectrique ont montré que, dans l'état ON, la variation de la capacité en fonction de la fréquence suit une loi de puissance en f^{-2} aux hautes fréquences, et présente des valeurs négatives dans le domaine des basses fréquences. Ces variations de capacité se produisent à conductance constante. On peut ainsi penser que les variations de capacité proviennent de mécanismes localisés en dehors de la zone du filament, et qu'elles sont liées à l'existence d'îlots métalliques ou d'ions Ag^+ en solution.

-4) Les mesures I-t ont permis d'accéder à la cinétique de la transition. Ces mesures nous permettent d'exclure l'hypothèse selon laquelle la migration des ions Ag^+ dans l'oxyde est le facteur dominant pour le temps de commutation (même en considérant un renforcement du champ). Nous avons montré que les mécanismes de transfert électronique aux électrodes peuvent contrôler le temps de commutation (injection Fowler-Nordheim par exemple).

-5) L'influence de l'électrode dite « inerte » a été mise en évidence. Nous avons noté que les électrodes W et TiN conduisent à un comportement instable avec l'observation d'un SET parasite lors du processus de RESET. Cet effet est attribué à une trop forte injection électronique, source de filaments partiels existants en dehors de la zone du filament principal. Ces instabilités, observées en I-V, ont été corrélées à des mesures I-t.

-6) L'influence de la structure de l'oxyde a été étudiée. Les films de HfO₂ à l'état amorphe montrent un comportement similaire aux films poly-cristallins, aussi bien en I-V qu'en I-t. Cette similarité de comportement est corrélée à une énergie de production des lacunes d'oxygène similaire dans les deux états. Par contre, en augmentant l'épaisseur de l'oxyde (dans l'état poly-cristallin), ce qui entraîne une amélioration de la cristallinité, on constate une dégradation des paramètres de la commutation (apparition d'une transition progressive de la résistance). Une meilleure cristallinité (films épais) diminue la densité de pièges et fait ainsi disparaître le courant d'absorption, ce qui favorise la génération de lacunes d'oxygène dès l'application de la tension. D'autres paramètres matériaux ont été testés, comme la nature du précurseur ALD utilisé pour la croissance de HfO₂, ou l'association de HfO₂ avec d'autres oxyde (bicouches HfO₂ / TiO₂, et HfO₂ / Al₂O₃). Mais ceci n'a apporté aucune amélioration de performances. Les meilleures caractéristiques sont obtenues avec des films de HfO₂ de 10 nm d'épaisseur (état amorphe ou poly-cristallin), et avec Ag et Pt comme électrodes active et inerte, respectivement.

En se basant sur ce travail, plusieurs perspectives d'études se présentent :

- Perspectives d'analyse : l'oxyde interfacial a été mentionné comme un facteur majeur pour la diffusion du métal de l'anode (OxRAM ou CBRAM). Une caractérisation chimique de l'interface Anode / HfO₂ devra être conduite à l'avenir (mais l'analyse s'avère ardue en raison du caractère localisé des phénomènes). Les mesures de spectroscopie diélectrique méritent d'être étendues pour avoir une idée plus développée sur le filament et son environnement (présence d'îlots métalliques ou d'ions argent en solution). Il serait intéressant de poursuivre ces mesures, notamment en fonction de la température, afin d'avoir plus d'informations sur les mécanismes de conduction dans les états ON et OFF.
- Perspectives de modélisation : notre modèle de SET, pour le moment qualitatif, pourra être développé de manière plus quantitative en explicitant les flux anioniques et cationiques à l'interface. Il pourra également être étendu au processus de RESET.

- Perspectives d'amélioration des performances : les temps de rétention de l'état ON sont encore faibles, et disparates d'une cellule à l'autre. Ces résultats, obtenus pour un courant de compliance faible, pourrait être améliorés avec des courants de compliance plus élevés. D'autres travaux semblent nécessaires pour améliorer la stabilité et la reproductibilité des cycles, résidant probablement dans l'optimisation de la cathode.

ABSTRACT

The Resistive Random Access Memory (ReRAM) technology is attracting growing interest as a potential candidate for the next generation of nonvolatile memories. ReRAMs are MIM (Metal-Insulator-Metal) devices whose resistance can be tuned by voltage bias. Today the physical mechanisms at the origin of resistance switching are not yet fully understood and are still under debate. In the present work, we are interested in HfO_2 -based ReRAMs, with a focus on Conducting Bridge RAM (CBRAM) devices in which resistance transition is ascribed to anode metal diffusion. Our goal is to better identify phenomena which govern the high to low resistance transition. In this context, we study the impact of different metal electrodes. The role played by the anode and the cathode is elucidated. A qualitative model describing resistance transition is proposed. Conduction mechanisms in the low resistive state are also discussed. Finally, the impact of oxide structure is studied.

RESUME

Actuellement, l'étude et le développement d'oxydes à commutation de résistance pour des dispositifs mémoires (Resistive RAM, ou ReRAM) constituent un domaine d'activité intense sur le plan international. Les ReRAMs sont des structures MIM (Métal-Isolant-Métal) dont la résistance peut être modulée par l'application d'une tension. A ce jour, les mécanismes qui régissent la transition de résistance dans les dispositifs ReRAM sont toujours l'objet de débats. Le travail développé dans cette thèse représente une contribution au développement des mémoires ReRAM à base de HfO_2 . Nous nous intéressons plus particulièrement aux ReRAMs « à pont conducteur » (Conducting Bridge RAM, ou CBRAM) pour lesquelles la transition de résistance est provoquée par la diffusion du métal d'anode. Nous cherchons à améliorer la compréhension des phénomènes qui contrôlent le passage d'un état isolant à un état conducteur. Dans ce cadre, notre travail se focalise sur l'influence des métaux d'électrodes. Le rôle de l'anode et de la cathode sont précisés. Un modèle qualitatif est présenté permettant d'expliquer la commutation de résistance. Nous discutons également des mécanismes de conduction dans l'état de faible résistance. Enfin, l'impact de la structure de l'oxyde est étudié.