



**HAL**  
open science

# Commutation de capacitance dans les mémoires résistives (ReRAM), application aux mémoires d'impédance (ZRAM ou mem-capacitors)

Tariq Wakrim

## ► To cite this version:

Tariq Wakrim. Commutation de capacitance dans les mémoires résistives (ReRAM), application aux mémoires d'impédance (ZRAM ou mem-capacitors). Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAT085 . tel-02100738

**HAL Id: tel-02100738**

**<https://theses.hal.science/tel-02100738v1>**

Submitted on 16 Apr 2019

**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.

## **THÈSE**

Pour obtenir le grade de

### **DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Nano Electronique et Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Tariq WAKRIM**

Thèse dirigée par **Patrice GONON**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la  
Microélectronique (LTM)**, et du laboratoire de **Génie  
Electrique de Grenoble (G2ELAB)**

dans l'**École Doctorale Electronique, Electrotechnique,  
Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

### **Commutation de capacitance dans les mémoires résistives (ReRAM), application aux mémoires d'impédance (ZRAM ou mem- capacitors)**

Thèse soutenue publiquement le **15/11/2018**,  
devant le jury composé de :

**Mme Céline DARIE**

Professeur, Université Grenoble Alpes, Présidente

**Mme Martine LE BERRE**

Maître de conférences, INSA Lyon, Rapporteur

**M. Serge AGNEL**

Professeur, Université de Montpellier, Rapporteur

**M. Patrice GONON**

Maître de conférences, Université Grenoble Alpes, Membre

**M. Christophe VALLEE**

Professeur, Université Grenoble Alpes, Membre invité

**M. Alain SYLVESTRE**

Professeur, Université Grenoble Alpes, Membre invité









# Table des matières

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre I : contexte et motivations de l'étude .....</b>	<b>13</b>
<b>1. Les mem-resistors (ou memristors) .....</b>	<b>13</b>
a) De la variation de conductivité aux mémoires résistives .....	13
b) Terminologie .....	16
c) Principe de fonctionnement d'un mem-resistor .....	18
<b>2. Les mem-capacitors .....</b>	<b>20</b>
<b>3. Concept de mem-impédance.....</b>	<b>24</b>
a) Principe .....	24
b) Les différentes applications potentielles de la mem-impédance .....	25
<b>Chapitre II : réalisation de mem-impédances utilisant la structure Au/HfO<sub>2</sub>/TiN</b>	<b>35</b>
<b>1. Méthodes d'élaboration et de caractérisation électrique des structures MIM.....</b>	<b>35</b>
a) Choix de HfO <sub>2</sub> .....	35
b) Principe de l'ALD (Atomic Layer Deposition).....	36
c) Principe de la caractérisation électrique.....	37
<b>2. Influence du procédé de dépôt sur le comportement électrique.....</b>	<b>41</b>
a) Procédé de dépôt faisant usage d'un réacteur "Pulsar", et caractérisation électrique ..	41
b) Procédé de dépôt faisant usage d'un réacteur "Fiji", et caractérisation électrique .....	44
c) Influence des propriétés structurales de HfO <sub>2</sub> sur le comportement électrique .....	47
<b>3. Conclusion .....</b>	<b>53</b>
<b>Chapitre III : étude détaillée du comportement électrique de structures mem-impédance et des mécanismes physiques mis en jeu.....</b>	<b>59</b>
<b>1. Caractéristiques RF de structures Z-RAM à basses fréquences .....</b>	<b>59</b>
a) Cycles C-V et G-V .....	59
b) Caractérisation en fréquence sous différentes polarisations.....	64
<b>2. Les mécanismes de modification de l'impédance sans et avec application d'une tension DC.....</b>	<b>65</b>
a) Théorie résumée du transport en courant alternatif.....	65
b) Caractéristiques expérimentales, influence de la résistance série .....	68
c) Diminution de la capacité dans l'état ON.....	69
d) Inductance du filament conducteur .....	74
<b>3. Conclusion .....</b>	<b>78</b>
<b>Chapitre IV : application de la structure Au/HfO<sub>2</sub>/TiN à un filtre reconfigurable .</b>	<b>85</b>
<b>1. Rétention et endurance .....</b>	<b>85</b>
a) Rétention .....	85
b) Endurance.....	87
<b>2. Intégration du mem-capacitor dans un circuit de filtrage accordable électriquement .....</b>	<b>89</b>
a) Caractéristiques de base des filtres .....	90
b) Conception du filtre.....	90
c) Influence de la commutation sur la réponse du filtre .....	92
d) Réponse du filtre avec un mem-capacitor sous polarisation .....	96
<b>3. Conclusion .....</b>	<b>99</b>
<b>Chapitre V : structures bicouches .....</b>	<b>103</b>
<b>1. Association de deux mem-impédances en série .....</b>	<b>103</b>

<b>2. Etude de la cellule Au/HfO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN</b> .....	<b>106</b>
a) Elaboration.....	106
b) Caractéristiques RF de la structure vierge.....	107
c) Cycles mémoires C-V et G-V à 1 kHz.....	109
d) Endurance.....	111
e) Réponse en fréquence des états ON et OFF.....	112
f) Tests en température.....	116
g) Rétention.....	117
<b>3. Etude de la cellule Au/ TiO<sub>2</sub>/ HfO<sub>2</sub>/ TiN</b> .....	<b>120</b>
a) Structure Au/ TiO <sub>2</sub> / TiN.....	120
b) Structure Au/ TiO <sub>2</sub> / HfO <sub>2</sub> / TiN.....	121
<b>4. Conclusion</b> .....	<b>124</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>129</b>

# Introduction Générale

L'industrie de la microélectronique a montré au cours des trente dernières années une évolution spectaculaire, en termes d'augmentation de la capacité d'intégration et de l'abaissement des coûts. Ceci a permis au grand public d'accéder aux produits électroniques tels que les ordinateurs portables et les téléphones, tablettes, appareils photos numériques, ou encore les clés USB qui connaissent actuellement un énorme succès. Le marché des semi-conducteurs représentait un volume annuel de 412 milliards de dollars en 2017, dont 122 milliards de dollars pour le seul marché des circuits mémoires.

Depuis le 23 décembre 1947, date à laquelle sont apparus les premières technologies microélectroniques et le premier transistor inventé par John Bardeen *et al.* [1], les premières mémoires ont vu le jour. Les progrès des technologies de circuits intégrés ont été spectaculaires au cours des dernières décennies, suivant l'incontournable loi de Moore [2] qui observe que le nombre de transistors par circuit intégré double chaque année depuis 1959. Ces progrès technologiques permettent la réduction continue des dimensions du composant de base des mémoires non-volatiles, le transistor à structure MOS (Metal Oxide Semiconductor). La majorité des dispositifs portables et embarqués utilise des mémoires non volatiles de type Flash ou EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory), basées sur des structures MOS, capables de conserver l'information sans alimentation électrique.

Cependant, la miniaturisation des mémoires Flash risque de rencontrer des limitations au-delà du nœud technologique MOS 7 nm, prévu vers la fin 2018. Ces limitations sont essentiellement liées à la réduction des dimensions des diélectriques. C'est pourquoi les industriels et les laboratoires recherchent actuellement de nouvelles voies qui permettraient de prolonger l'évolution décrite par la loi de Moore. Cet effort conduit à différentes technologies telles que les mémoires ReRAM (Resistive RAM), FeRAM (Ferroelectric RAM), MRAM (Magnetoresistive RAM), ou PCM (Phase Change RAM).

Les mémoires ReRAM, qui nous intéressent ici plus particulièrement, reposent sur la discrimination entre deux états de résistance d'une structure MIM (Métal-Isolant-Métal). On passe d'un état résistif à un autre en appliquant un cycle de tensions aux bornes du dispositif MIM. Avec une structure simple, une excellente densité d'intégration, et une réponse rapide, les mémoires ReRAM intéressent particulièrement l'industrie. Jusqu'à présent, les travaux sur les ReRAMs se sont focalisés sur la

compréhension des mécanismes conduisant au changement d'état résistif, c'est à dire aux modifications de la *partie résistive* de l'impédance.

Peu de travaux se sont intéressés au changement de la *partie réactive* de l'impédance lorsque le dispositif MIM est soumis à un cycle de tensions. C'est sur ce dernier phénomène que porte cette thèse. Dans ce travail, nous proposons d'étudier les mécanismes de changement d'états de capacitance dans des structures MIM utilisant l'oxyde d'hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) comme isolant. Nous proposons d'appeler ce type de dispositif "mem-impédance" ("ZRAM"). Comme nous le présenterons dans la suite, une mem-impédance serait un composant multifonctions, qui regrouperait des fonctionnalités mémoire et RF.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte et l'état de l'art des mémoires résistives (mem-resistors). Le concept de mem-capacitor est également présenté pour aboutir au concept de mem-impédance. Ce chapitre se conclut en présentant les applications envisageables pour ces composants.

Le deuxième chapitre concerne l'influence du procédé de dépôt (ALD) sur les caractéristiques électriques. Dans ce chapitre, on discute plus particulièrement du lien entre les propriétés structurales et les mécanismes de commutation.

Le troisième chapitre concerne la caractérisation diélectrique à basses fréquences de nos dispositifs. Nous y discutons les mécanismes de commutation de l'impédance, en mettant l'accent sur l'effet de l'application d'une tension DC. Enfin, nous proposons une discussion sur l'origine de la diminution de la capacité ainsi que sur l'origine du caractère inductif dans l'état conducteur (capacité négative).

Le quatrième chapitre est consacré aux applications RF. Nous étudions la rétention et l'endurance de nos structures. Nous montrons que nos dispositifs peuvent être intégrés au sein d'un circuit RC pour réaliser des filtres programmables en tension.

Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de structures bicouches. Nous effectuons une comparaison des performances de structures monocouches et bicouches.

### **Références bibliographiques**

[1] A. Levine, « John Bardeen, William Shockley, Walter Brattain—Invention of the Transistor », 2008.

- [2] G. E. Moore, « Cramming more components onto integrated circuits, Reprinted from Electronics, volume 38, number 8, April 19, 1965, pp. 114 ff. », *IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl.*, vol. 20, n° 3, p. 33-35, 2006.



# **Chapitre I : contexte et motivations de l'étude**



# Chapitre I : contexte et motivations de l'étude

Dans ce chapitre, nous présentons le contexte et les motivations de l'étude. Nous présentons tout d'abord le principe des mem-resistors (composants métal-isolant-métal, ou MIM, présentant une variation de résistance lorsqu'ils sont soumis à un stress en tension). Nous abordons ensuite le concept de mem-capacitors (composants MIM présentant une variation de capacité lorsqu'ils sont soumis à un stress en tension) pour aboutir au concept de mem-impédances (variation simultanée de résistance et de capacité). Pour terminer, nous présentons quelques exemples d'applications envisageables pour ces composants.

## 1. Les mem-resistors (ou memristors)

### a) De la variation de conductivité aux mémoires résistives

Tout commence en 1960 lorsque T.W. Hickmott observe à basse fréquence une variation négative de la conductivité dans des films minces d'oxyde d'aluminium élaborés par anodisation (figure 1\_1) [1] [2].

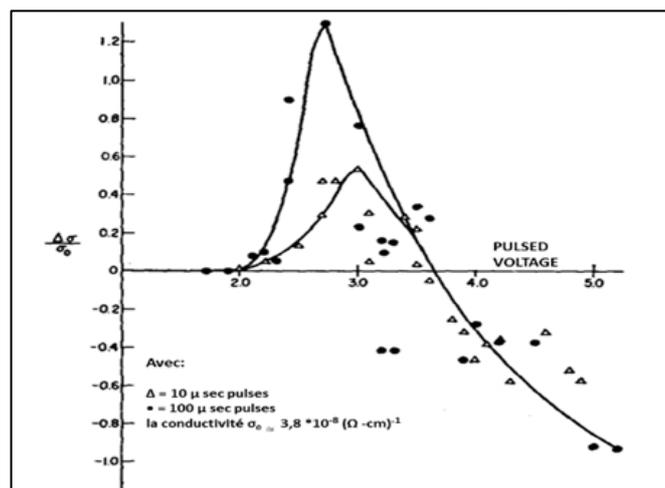


Figure 1\_1 : Changement de conductivité de l'oxyde d'aluminium, par des impulsions de tensions de 10 $\mu$ sec et de 100 $\mu$ sec en fonction de l'amplitude des impulsions [1] [2].

En 1964, le terme de «resistance switching» est utilisé par W.E.Beale et J.F.Gibbons. Cette commutation de résistance est observée en utilisant comme isolant l'oxyde de nickel (NiO). La

présence d'un filament métallique de type Ni est mentionnée comme étant à l'origine du phénomène de commutation [3]. En 1968, F.Argall publie des résultats concernant le phénomène de commutation de résistance, mais cette fois-ci dans des films minces d'oxyde de titane [4].

En 1971, le terme « memristor » (raccourci de « mem-resistor ») est utilisé pour désigner le fonctionnement de ce type de composants. Dans le même temps, le mécanisme de la commutation résistive est décrit d'un point de vue formel en électricité, ainsi que sa modélisation comme circuit logique [5]. Dans ce cadre, le memristor est décrit comme le quatrième composant passif élémentaire, aux côtés du condensateur (ou capacité), du résistor (ou résistance) et de la bobine (ou inductance). La figure 1\_2 résume la définition de ces 4 composants passifs. Ainsi, Leon Chua [5] propose une équation entre la charge ( $q$ ) et le flux ( $\Phi$ ) pour définir formellement le memristor:

$$\Phi = M q \tag{1.1}$$

Avec  $M$  : memristance du dipôle passif.

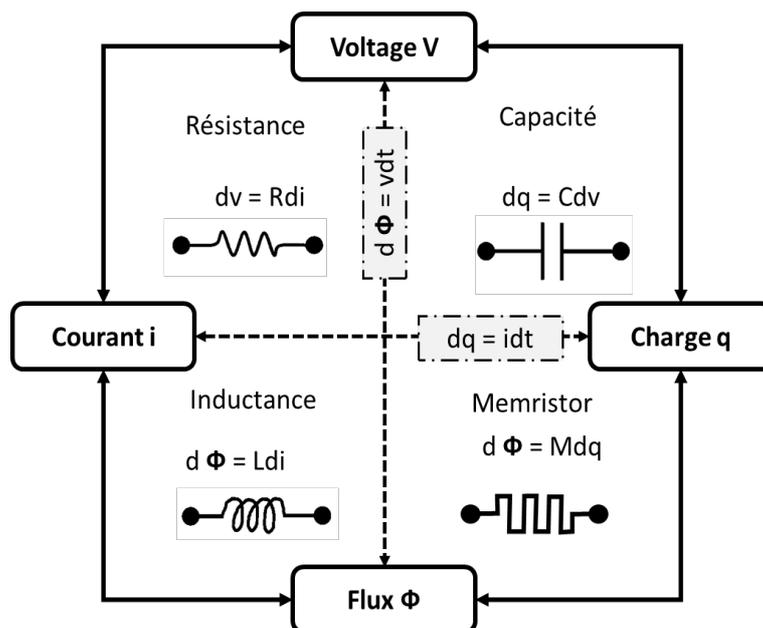


Figure 1\_2 : Schéma présentant les 4 éléments fondamentaux des circuits électroniques. Les 4 grandeurs  $i$ ,  $v$ ,  $q$  et  $\Phi$  sont reliées deux à deux par une des lois de l'électromagnétisme, chacune de ces lois représentant un élément passif [5].

Un memristor a la capacité de stocker efficacement une donnée informatique car la valeur de sa résistance électrique change, de façon permanente, lorsqu'une tension spécifique est appliquée à ses bornes. Là où une résistance classique apporte une valeur fixe de résistance, un memristor peut avoir une valeur variable de résistance ; avec une valeur élevée interprétable dans un ordinateur comme un « 1 » logique, et une faible valeur qui peut être interprétée comme un « 0 » logique. Ainsi, une donnée peut être enregistrée et réécrite par une tension de contrôle, et l'information reste stockée en l'absence



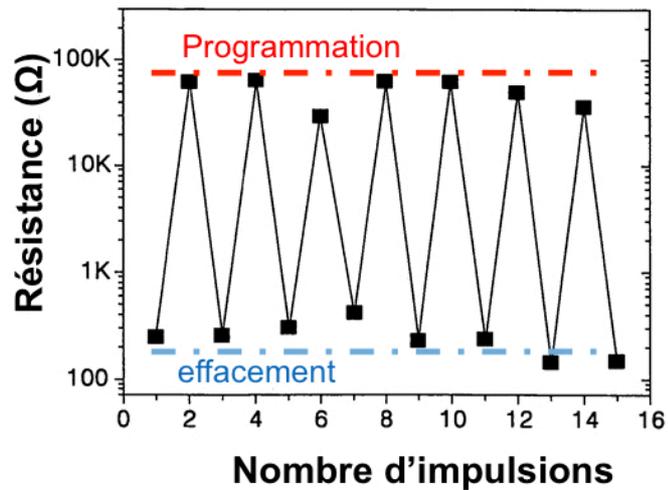


Figure 1\_4 : Cycle de programmation et d'effacement pour une cellule mémoire ReRAM [7].

## b) Terminologie

Il est important de définir plusieurs termes qui sont couramment utilisés et donc naturellement employés dans la suite de ce manuscrit.

Forming ("formage" en français) : cette expression a été utilisée en premier par Hickmott pour indiquer l'étape précédant le comportement stable de ses échantillons [2]. Par extension, ce mot a été utilisé pour définir la ou les étapes précédant la mise en service d'un memristor, (figure 1\_5). Il s'agit généralement du premier cycle en tension.

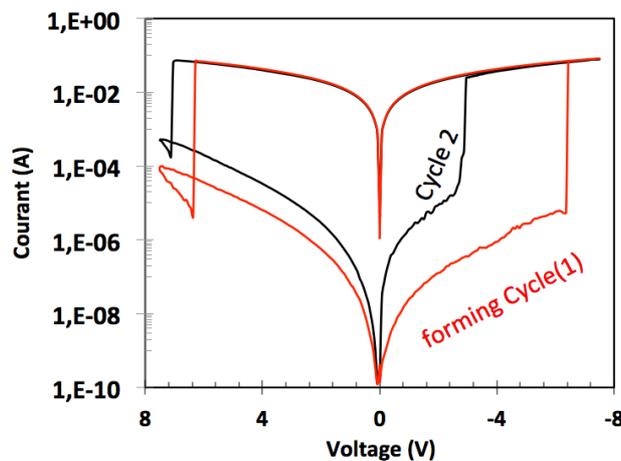


Figure 1\_5 : Exemple d'un forming pour l'empilement Au / HfO<sub>2</sub> (20nm) /TiN.

Tension d'écriture ou Tension de SET : tension à partir de laquelle la conductivité du dispositif augmente et passe dans « l'état ON » (forte conductivité). (figure 1\_6).

Tension d'effacement ou Tension de ReSET : tension à partir de laquelle la conductivité du dispositif diminue et passe dans « l'état OFF » (faible conductivité). (figure 1\_6).

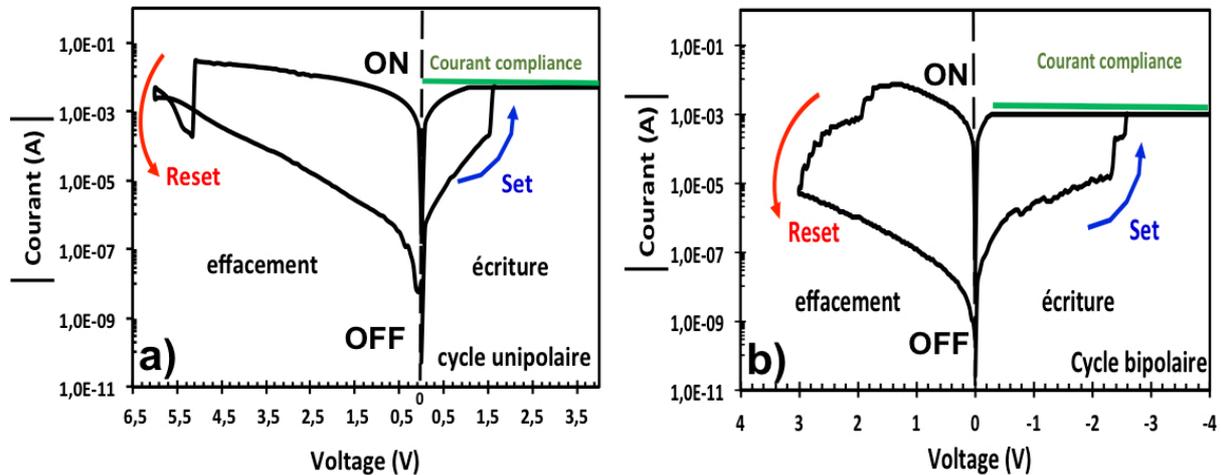


Figure 1\_6 : Caractéristiques I-V obtenues pour des empilements a) TiN / HfO<sub>2</sub> / C / Au présentant un cycle unipolaire. Et b) TiN / HfO<sub>2</sub> / Au présentant un cycle bipolaire.

Unipolaire : ce terme est utilisé lorsque les tensions permettant l'écriture et l'effacement d'un dispositif sont toutes les deux de même signe. Un exemple est présenté sur la figure 1\_6\_a.

Bipolaire : ce terme est utilisé lorsque les tensions permettant l'écriture et l'effacement d'un dispositif sont de signes opposés. Un exemple est présenté sur la figure 1\_6\_b.

Courant de compliance : c'est le courant maximal autorisé dans le dispositif lors de la phase de SET. Le rôle du courant de compliance est de protéger la structure d'un emballement thermique, et donc d'éviter un claquage irréversible.

La rétention : le test de rétention est destiné à estimer le temps au bout duquel l'élément mémoire est susceptible de changer spontanément d'état (généralement, perte de l'état ON et retour vers l'état OFF ou vers un état intermédiaire).

La fenêtre de programmation : c'est la quantité  $\Delta V$  entre la tension de SET et la tension de ReSET.

L'endurance : c'est le nombre maximal de cycles de programmation que la cellule mémoire peut effectuer en conservant ses caractéristiques (sans variations des tensions de programmation SET et ReSET, et sans variations des niveaux de conduction dans les états ON et OFF).

### c) Principe de fonctionnement d'un mem-resistor

En 1988, les différents phénomènes de variation de résistance constatés dans de nombreux diélectriques sont résumés par H. Pagina et N. Sotnik [8]. Aujourd'hui, le mécanisme le plus communément admis pour expliquer le changement de résistance dans les oxydes est une réduction. On montre ci-dessous (figure1\_7) les résultats publiés par Cortese en 2016 [9] pour des memristors utilisant un oxyde de titane.

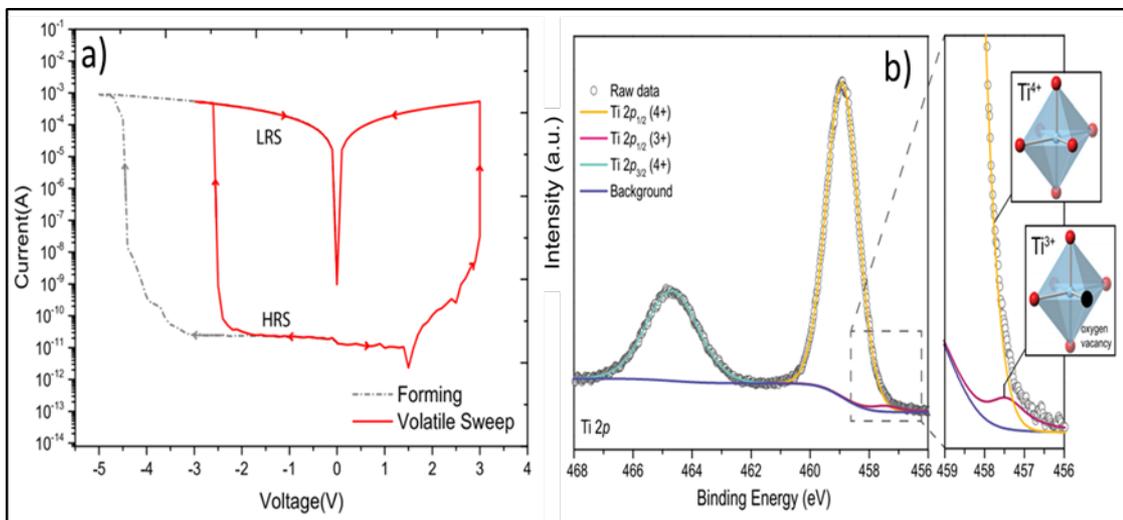


Figure 1\_7 : a) Caractéristiques I-V du dispositif Ni / TiO<sub>2</sub> / Ni. b) Caractérisation XPS du film de dioxyde de titane, qui montre les contributions Ti 2p<sub>1/2</sub>(4+), 2p<sub>1/2</sub>(3+) et 2p<sub>3/2</sub>(4+), liées aux états d'oxydation du titane [9].

Concomitamment à un changement de résistance, l'analyse XPS montre clairement une réduction des films (plus précisément du titane). Ce sont les lacunes d'oxygène qui sont généralement évoquées pour être à l'origine d'une augmentation de conductivité, comme illustré sur la figure 1\_8. Ces lacunes d'oxygène sont créées par extraction de l'oxygène à l'anode. En migrant vers la cathode, les lacunes d'oxygène finissent par former un pont conducteur entre les deux électrodes, conduisant ainsi à une diminution de la valeur de la résistance.

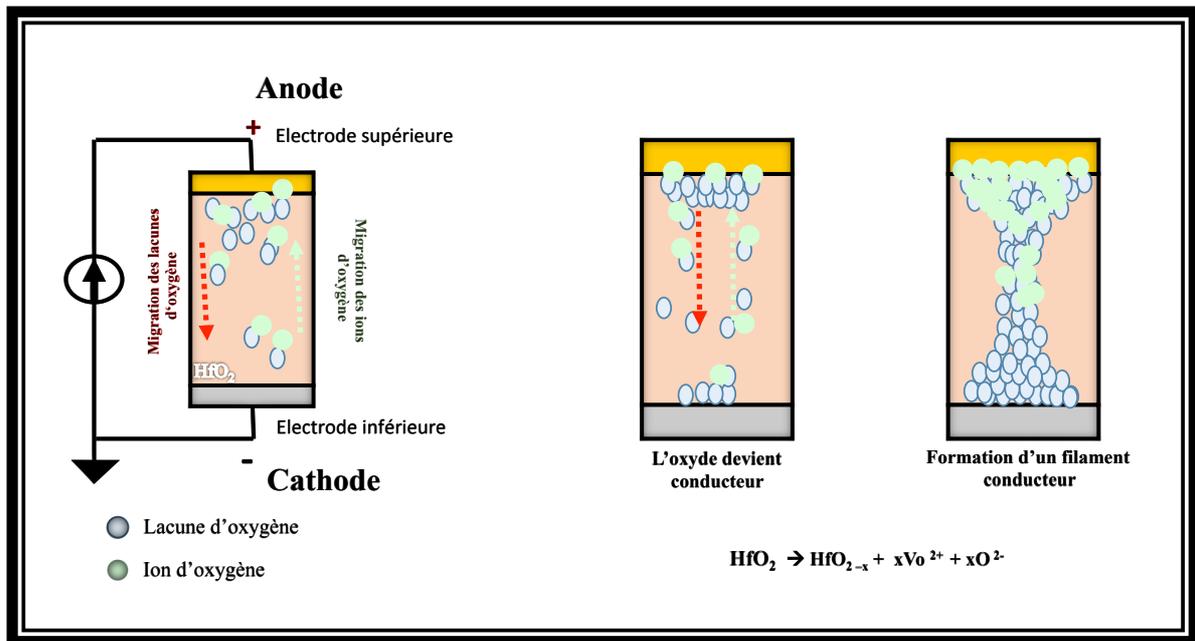


Figure 1\_8 : Mécanisme de variation de résistance pour une structure MIM à base de  $\text{HfO}_2$  (ou tout autre oxyde binaire) : migration des lacunes d'oxygènes conduisant à l'apparition d'un pont conducteur entre les deux électrodes.

Le changement de conductivité implique donc des zones filamenteuses conductrices qui modulent la conductance globale de la structure MIM. En 2008, D.B. Strukov *et al.* [10] publie un modèle qui reprend l'idée de la présence de lacunes d'oxygène, mais en proposant une répartition homogène des lacunes. L'oxyde est divisé en deux zones distinctes, une dopée (par des lacunes d'oxygène) et une non-dopée qui, lorsqu'elles occupent la longueur totale du dispositif, correspondent aux deux résistances extrêmes  $R_{OFF}$  et  $R_{ON}$  d'un memristor. La variation de la taille de la zone dopée  $w$  fait évoluer la résistance totale du dispositif en pondérant l'importance de chacune des zones (figure 1\_9). La memristance  $M$  du dispositif est décrite à partir des équations suivantes :

$$M(t) = R_{on} \times \frac{w(t)}{D} + R_{OFF} \left(1 - \frac{w(t)}{D}\right) \quad (1.2)$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\mu_v R_{ON}}{D} i(t) \quad (1.3)$$

Avec :

$\mu_v$  : La mobilité des lacunes d'oxygène.

$D$  : Epaisseur de la structure MIM.

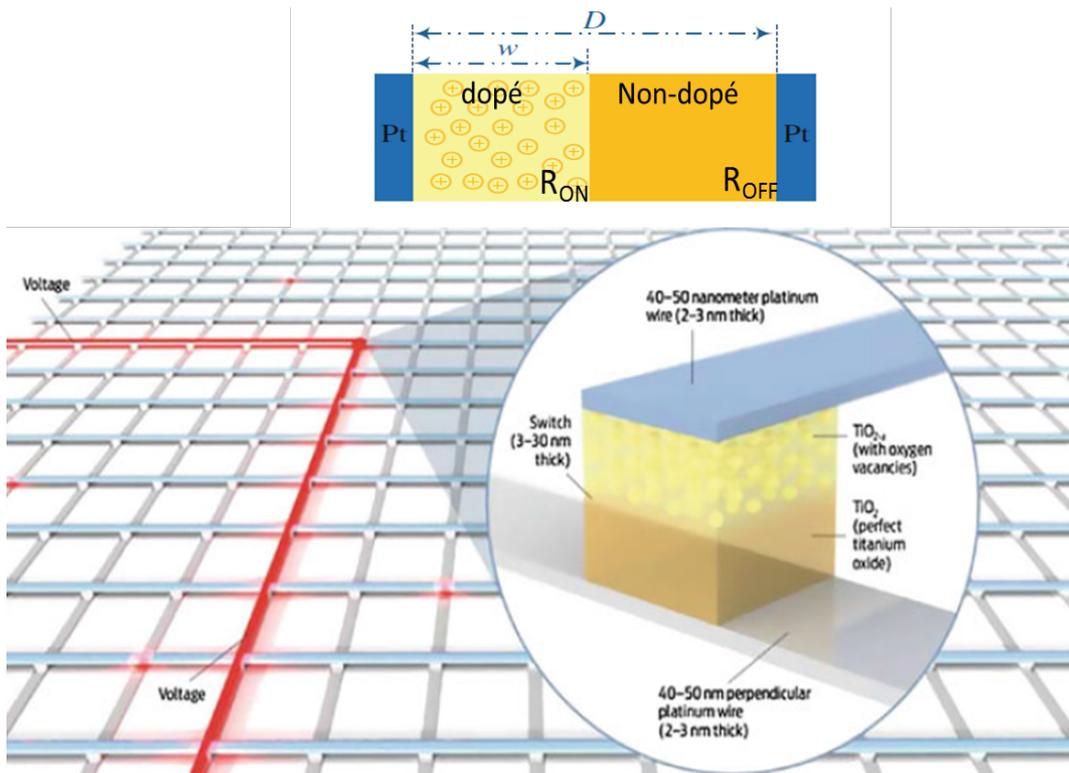


Figure 1\_9 : Modèle du fonctionnement d'un memristor obtenu en faisant varier les longueurs de la zone dopée (i.e. contenant les lacunes d'oxygène) et de la zone non dopée (oxyde stœchiométrique). Faire varier la longueur de la zone dopée revient à faire varier les deux résistances  $R_{ON}$  et  $R_{OFF}$  branchées en série [10].

Ce modèle considère une répartition homogène des lacunes sur toute la section de la structure MIM (dans ce modèle  $R_{ON}$  varie comme l'inverse de la surface du contact électrique, de manière identique à une résistance classique). Cependant, aujourd'hui il est plus communément admis que la distribution des lacunes est filamentaire (figure 1\_8). Un ou plusieurs filaments connectent les deux électrodes. Dans ce cas, la résistance  $R_{ON}$  peut être indépendante de la surface des contacts (par exemple dans le cas où un seul filament est formé). C'est souvent ce qui est observé en pratique [16].

## 2. Les mem-capacitors

Des études de spectroscopie d'impédance (mesure de l'admittance  $Y=G+jC\omega$ , où  $G$  est la conductance et  $C$  est la capacité, en fonction de la pulsation  $\omega$ ) furent entreprises assez tôt sur les memristors pour mieux comprendre les phénomènes électriques dans les états conducteurs et isolants. Il fût remarquer que, suite à un stress en tension, non seulement la résistance était modifiée mais également la capacité [11][12].

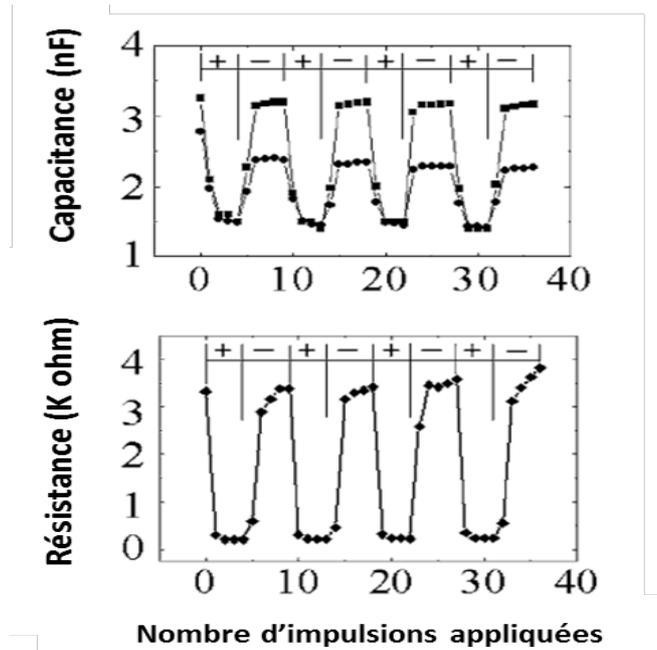


Figure 1\_10 : Changements de la capacité et de la résistance suite à l'application d'impulsions pour un échantillon multicouche Au / PCMO / YBCO / LAO (mesures effectuées à 200 kHz) [11].

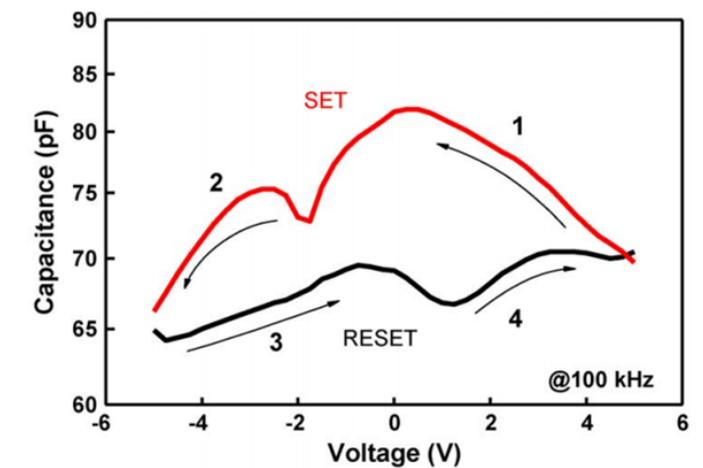


Figure 1\_11 : Caractéristiques capacité/tension (C-V), pour un échantillon Ni/GeO<sub>x</sub>/nc-TiO<sub>2</sub>/TaON/TaN (mesures à 100 kHz) [12].

Ces résultats montrent qu'il est possible de moduler la capacité de la structure MIM, tout comme sa résistance. Très vite est alors apparue l'idée d'utiliser ce phénomène de "capacitance switching" pour élaborer des "mem-capacitors", c'est-à-dire des composants pour lesquels il est possible de moduler la capacité par un stress en tension, et de conserver la valeur de capacité de manière non-volatile [14]. Malgré les potentialités de ce type de composant (les applications potentielles seront décrites ci-après), au cours de ces dernières années peu d'études portant sur les memristors ont été réalisées pour étudier la variation de la capacité.

En 2010, J. Martinez-Rincon *et al.* ont démontré qu'en utilisant une structure multicouche, constituée par l'alternance de couches métalliques et isolantes, il était possible d'obtenir un système memcapacitif. Ce dernier a une capacité variable qui commute entre des valeurs positives et négatives. Il s'agit d'une étude théorique qui montre la possibilité de réaliser une mémoire capacitive [13]. Cependant, le composant n'a pas été réalisé en pratique.

En 2013, Z.B. Yan et J.M. Liu [14], ont démontré qu'avec une structure multicouche (Au / DyMnO<sub>3</sub> / Nb: SrTiO<sub>3</sub> / Au), il était possible d'obtenir une mémoire résistive (memristor) à haute performance, mais également une bonne mémoire capacitive (memcapacitor) avec la même structure (figure 1\_12).

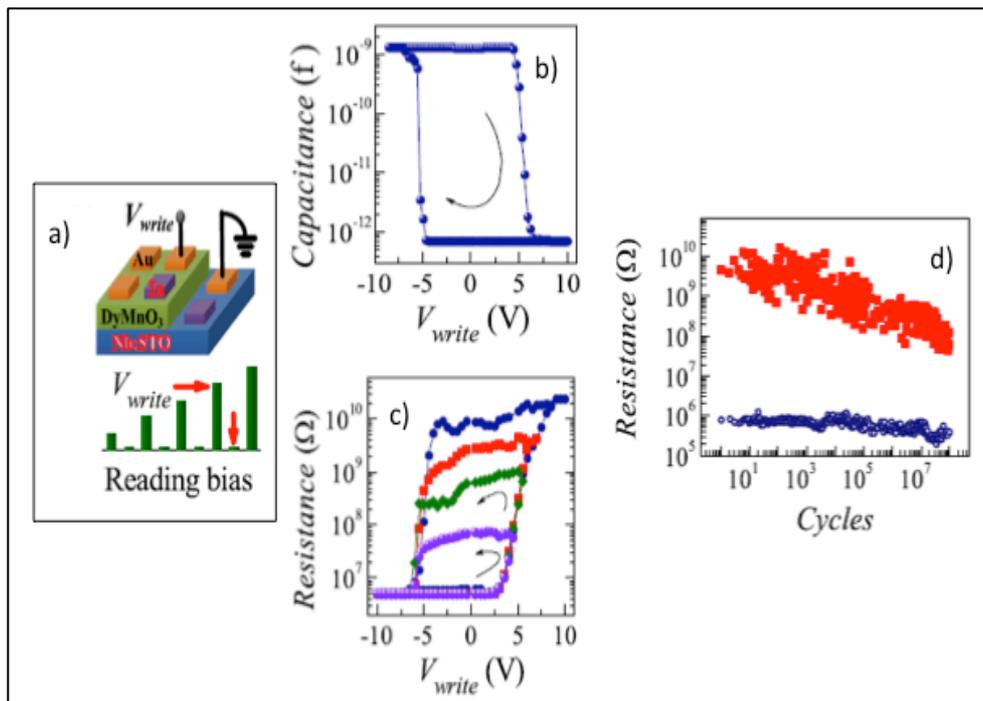


Figure 1\_12 : Performances de commutation de résistance et de capacité de l'empilement Au/DMO/NSTO/Au à 25 C°. a) schéma de la configuration de mesure. b) hystérésis capacitif. c) hystérésis résistif. d) endurance pour  $10^8$  cycles de commutation consécutifs de la résistance [14].

De même, Salaoru et Li [15] en 2014 réalisent une mémoire présentant à la fois une variation de la résistance et de la capacité en utilisant une structure MIM à base de TiO<sub>2</sub> et d'électrodes métalliques en platine, puis ils démontrent que les états de résistance et de capacité peuvent être réglés simultanément par une impulsion de tension (figure 1\_13).

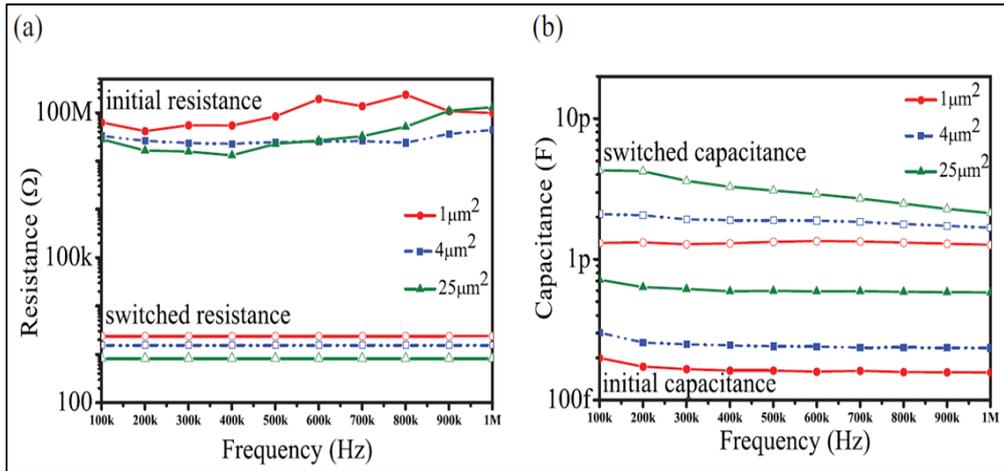


Figure 1\_13 : a) Analyse fréquentielle pour l'état ON et OFF de la résistance  $R(f)$ .  
 b) Analyse fréquentielle pour l'état ON et OFF de la capacité  $C(f)$  [15].

Nous avons également observé cet effet dans nos structures (figure 1\_14) [16] : en appliquant un balayage de la tension aux bornes d'une structure MIM, nous avons observé qu'il est possible d'en changer à la fois la capacité et la résistance. Lors de la variation de capacité, des valeurs négatives peuvent être obtenues, ce qui correspond à un comportement inductif (figure 1\_14\_b).

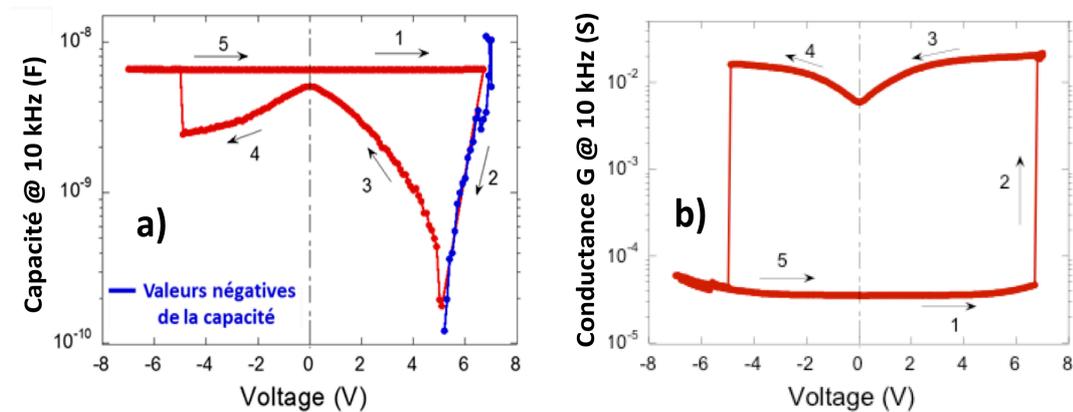


Figure 1\_14 : a) Caractéristique  $C(V)$  et b) Caractéristique  $G(V)$  pour une structure bicouche MIM ( $\text{Au} / \text{HfO}_x / \text{HfO}_2 / \text{TiN}$ ) [16].

Actuellement, les mécanismes à l'origine de la commutation de capacité soulèvent beaucoup de questions. Il convient de remarquer que, lorsque la résistance décroît, les variations de capacité peuvent être négatives (figure 1\_10) ou positives (figure 1\_11). Une variation négative de capacité (diminution de la capacité lorsque la résistance diminue) peut s'expliquer par la formation d'un pont conducteur au comportement inductif. En effet, une inductance se rajoute en parallèle à la capacité d'origine (zone en dehors du pont conducteur), ce qui conduit à une diminution globale de la capacité

de la structure MIM [16]. Une augmentation de capacité (lorsque la résistance diminue) est plus difficile à expliquer. Il a été avancé que la formation partielle de filaments pouvait conduire à des électrodes avec une surface efficace plus importante que celle d'origine, ou que la formation de défauts (lacunes d'oxygène) près d'une électrode conduisait à une réduction de l'épaisseur de l'isolant ("extension" des électrodes).

### 3. Concept de mem-impédance

#### a) Principe

Le peu d'études sur les mem-capacitors, et la compréhension limitée du phénomène de "capacitance switching", nous ont conduits à engager des travaux sur cette thématique. Nous nous sommes notamment posés la question de savoir s'il était possible de faire varier la résistance et la capacité de manière indépendante. Auquel cas, il serait possible de réaliser ce que nous proposons d'appeler une mem-impédance (ZRAM), c'est-à-dire un composant pour lequel il serait possible de moduler indépendamment la résistance et la capacité par application d'une tension de commande.

La mem-impédance (ZRAM ou mem-Z) serait un composant électronique multifonctions, qui regrouperait toutes les fonctionnalités des trois éléments passifs usuels de l'électronique (R, C, L) comme le résume la figure 1\_15.

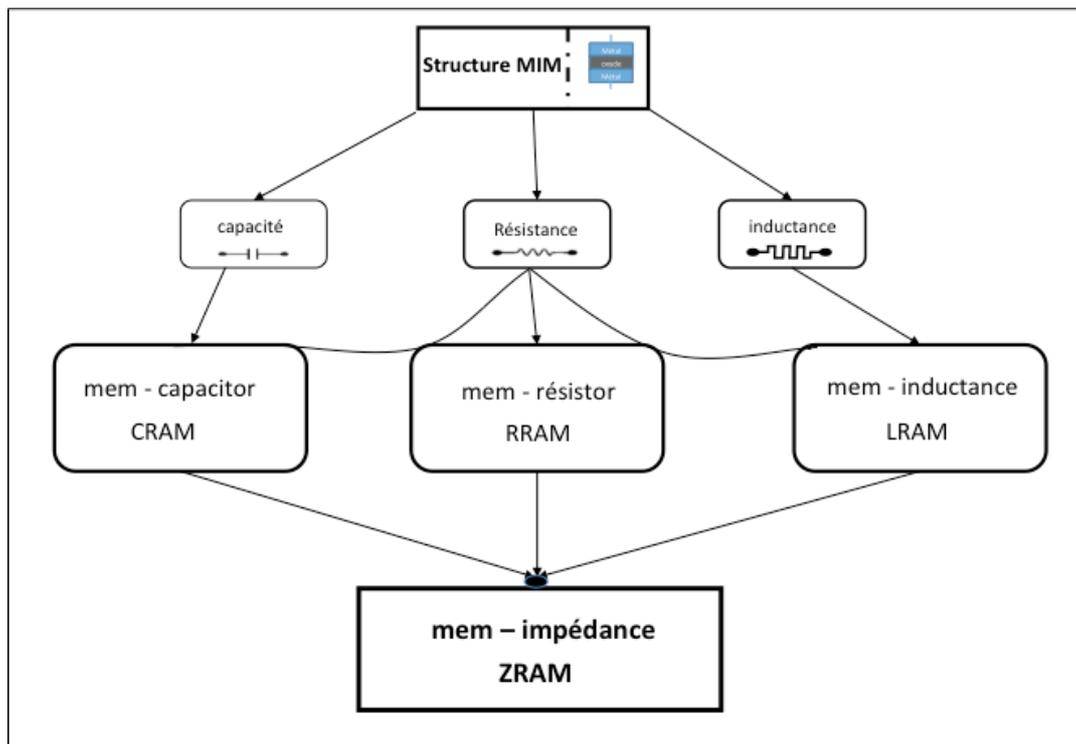


Figure 1\_15 : Diagramme illustrant le concept de mémoire d'impédance (ZRAM).

## **b) Les différentes applications potentielles de la mem-impédance**

Plusieurs applications peuvent être envisagées pour les dispositifs mem-impédances que nous allons présenter ci-dessous. Notons qu'une structure MIM offre des avantages en termes d'intégration. En effet, le développement de ZRAM à partir de simples structures MIM permettrait une intégration dans les niveaux d'interconnexions métalliques, beaucoup plus simple que l'intégration de structures MOS (Métal-Oxyde-Silicium) qui doit se faire au niveau du silicium.

### ***b.1 Mémoires non volatiles***

Une mem-impédance est un composant mémoire non volatile : il possède la particularité de garder en mémoire son état même s'il n'est plus alimenté. Cet état peut être rattaché à la résistance ou à la capacité. Lorsqu'on s'intéresse à la résistance, on parle de memristor (décrit plus haut). C'est le type de mémoires le plus étudié à ce jour. La valeur de la capacité pourrait également être utilisée pour caractériser l'état mémoire (CRAM, ou memcapacitor). Ce dernier type de fonctionnement n'a pas été exploité à ce jour.

### ***b.2 Les résistances variables***

L'autre domaine d'application pour la mem-impédance est son utilisation comme une résistance variable, commandée en tension. Il est en effet connu que l'état de résistance d'un memristor dépend de la valeur maximale de tension appliquée lors de sa programmation, ou de la valeur du courant de compliance. Dans la même idée, nous avons observé que la résistance peut être changée de manière continue dans le temps en appliquant un stress en tension constant. Un exemple est donné sur la figure 1\_16. Ce phénomène, bien connu dans le domaine de la fiabilité des diélectriques ("Stress Induced Leakage Current"), pourrait être mis à profit pour la réalisation de résistances variables programmables (notons qu'il ne s'agit pas d'une "dégradation" irréversible, car l'état initial de résistance peut être restauré, comme dans un memristor).

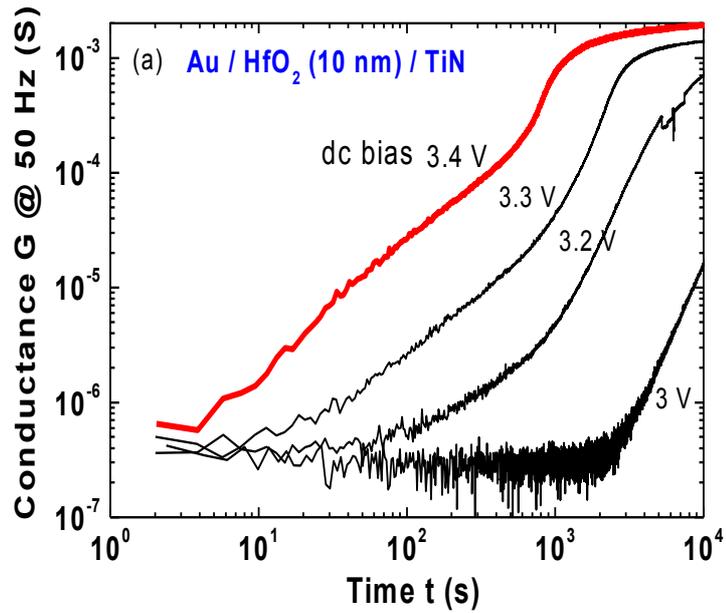


Figure 1\_16 : Structure MIM (Au / HfO<sub>2</sub> (10 nm) / TiN) pour laquelle la résistance peut être ajustée en appliquant une tension continue [16].

L'utilisation du memristor comme résistance variable a été investiguée en 2012 par R. Berdan *et al.* [17]. La figure 1\_17 montre l'utilisation d'un memristor pour programmer le gain d'un montage amplificateur. Notons qu'au cours de cette étude, les auteurs insistent sur le fait que la capacité du memristor est également variable suivant l'état de résistance, ce qui complique la réponse de l'amplificateur (modification de la fréquence de coupure).

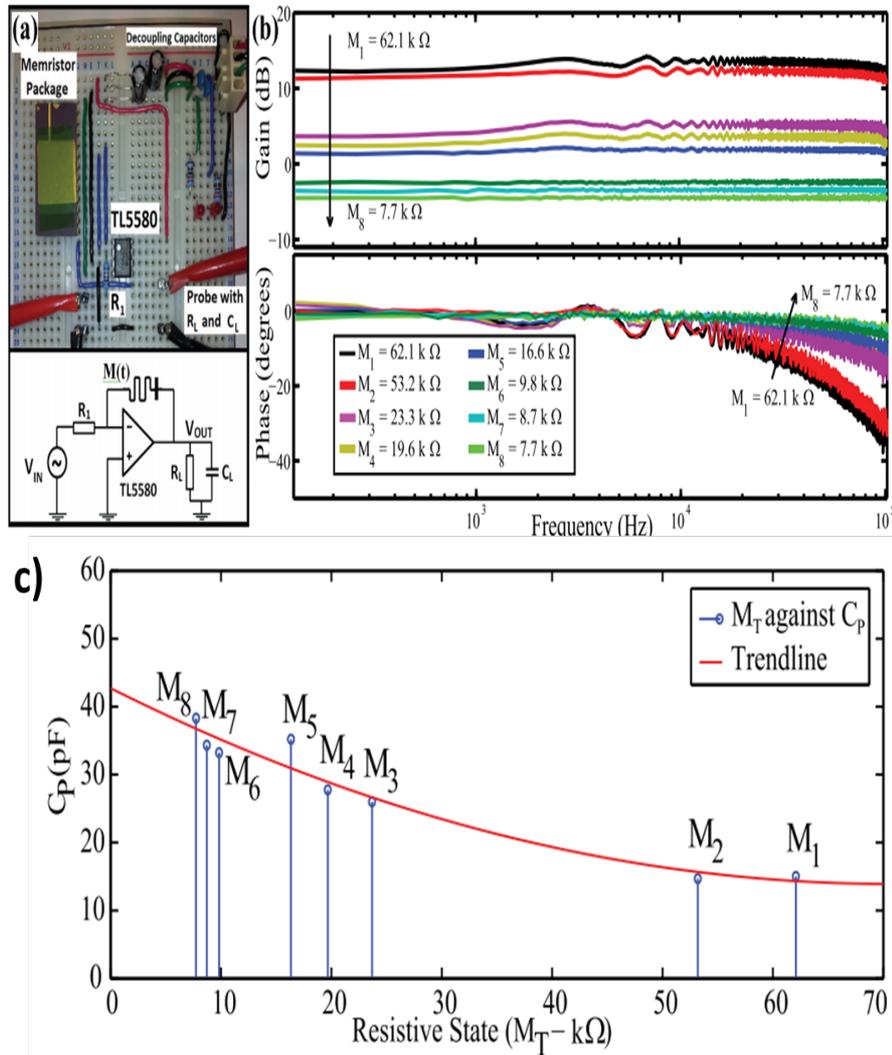


Figure 1\_17 : Amplificateur de gain programmable basé sur un memristor. a) illustration du circuit prototypé avec le schéma du circuit électrique. b) mesure de la réponse en fréquence du gain et de la phase de l'amplificateur pour un memristor à huit états résistifs. c) illustration de la variation de la capacité en fonction de la résistance, pour un film de  $\text{TiO}_2$  de 25 nm d'épaisseur et un contact de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  [17].

Suivant un concept proche, le même type d'application avait été étudié un peu plus tôt en 2010 par T. Driscoll *et al.* [18]. En mettant un memristor dans un circuit LC, ils sont parvenus à réaliser un système du filtrage adaptatif (figure 1\_18).

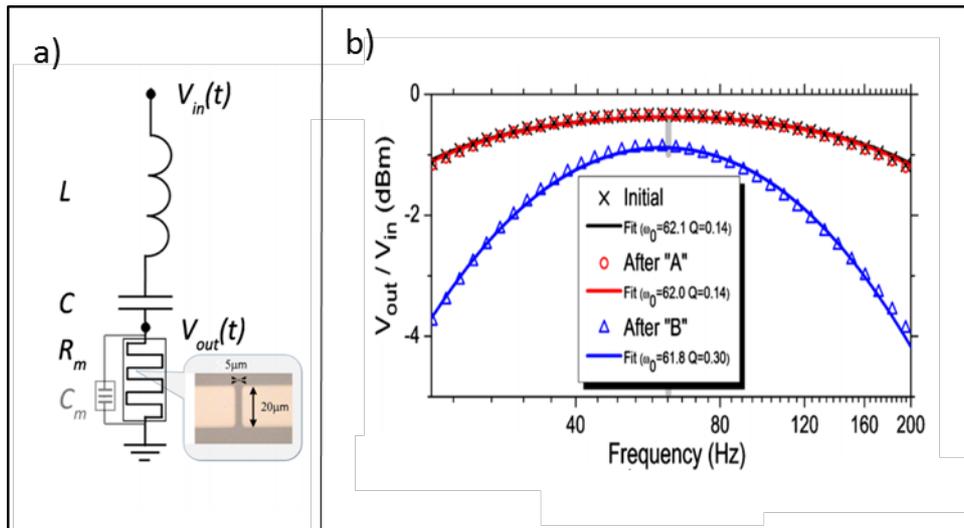


Figure 1\_18 : a) Schéma électrique d'un circuit RLC utilisant un memristor. b) Fonction de transfert ( $V_{out}/V_{in}$ ) mesurée à 10 mV, le memristor est à base de dioxyde de vanadium [18].

### ***b.3 Les capacités variables***

Le condensateur variable, dont la valeur peut être contrôlée par une tension, est un composant utilisé en électronique analogique à la place d'un condensateur de valeur fixe lorsqu'il y a besoin d'une capacité variable à volonté. Ce type de composants est abondamment utilisé pour les VCO (Voltage Controlled Oscillator), les déphaseurs, ou les filtres reconfigurables.

A ce jour, deux grandes familles de composants permettent de réaliser des condensateurs variables : les diodes varicap et les varactors MOS. Les diodes varicap sont basées sur la variation de la capacité d'une jonction pn (en mode de fonctionnement inverse, la zone de déplétion d'une jonction voit sa largeur augmentée quand la tension augmente, ce qui conduit à une diminution de la capacité de jonction). Cependant, une diode varicap n'offre pas de fonction mémoire. Lorsque la tension est annulée, la capacité retrouve sa valeur initiale. Les varactors MOS sont basés sur la variation de la capacité MOS avec la tension (diminution de la capacité lorsque le silicium est déplété). Une fonction mémoire peut être obtenue avec ces composants en utilisant un oxyde multicouches (SONOS). On peut ainsi injecter des électrons dans l'oxyde (multicouches) et ces derniers peuvent être piégés aux interfaces entre couches. On a alors l'équivalent d'un potentiel négatif qui serait appliqué sur la grille, mais qui persiste lorsque la tension de grille est annulée.

Par rapport à une diode varicap ou à un varactor MOS, une mem-impédance présente plusieurs intérêts. Tout d'abord sa plus grande simplicité de fabrication et d'intégration. En effet, elle ne nécessite pas d'être sur un niveau silicium et peut ainsi facilement être intégrée dans les niveaux

d'interconnexions. De plus, elle permet d'avoir une plus large gamme de variation de la capacité. On peut en effet atteindre des valeurs négatives. Ceci est résumé dans le tableau 1\_19.

Critères	Mem-impedance	Varicap diodes	MOS Varactors (SONOS)
Intégration Procédé	Simple (MIM) Niveaux interconnexions	Plus complexe Niveau Si	Plus complexe Niveau Si
Gamme	Large $+C_0 (C)$ à $-C_0 (L)$	Limitée $C_0$ à $C_0/100, C > 0$	Très limitée $C_0$ à $C_0/10, C > 0$
Mémoire	Oui	Non	Oui

Tableau 1\_19 : Comparaison entre mem-impédances, diodes varicap et varactors MOS.

Au démarrage de cette thèse, les travaux de recherche sur les memcapacitors et leur utilisation pour des applications analogiques étaient marginaux. En nous appuyant sur des structures MIM (Métal-Isolant-Métal) à base d'oxyde d'hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) que nous avons élaborées par ALD (Atomic Layer Deposition), nous avons cherché à comprendre en profondeur les mécanismes physiques associés à la variation de la capacité. Pour débiter cette étude, le chapitre suivant présente l'effet de la technique de dépôt de l'oxyde sur les performances électriques et physico-chimiques de memcapacitors.

## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I

- [1] T. Hickmott, “Low frequency negative resistance in thin anodic oxide films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 9, pp. 2669–2682, 1962.
- [2] T. Hickmott, “Electroluminescence and conduction in Nb–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Au diodes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 12, pp. 4380–4388, 1966.
- [3] J. Gibbons and W. Beadle, “Switching properties of thin NiO films,” *Solid-State Electron.*, vol. 7, no. 11, pp. 785–790, 1964.
- [4] F. Argall, “Switching phenomena in titanium oxide thin films,” *Solid-State Electron.*, vol. 11, no. 5, pp. 535–541, 1968.
- [5] L. Chua, “Memristor-the missing circuit element,” *IEEE Trans. Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, 1971.
- [6] S. T. Hsu and W. W. Zhuang, “Electrically programmable resistance cross point memory,” U.S Washington DC, Patent and Trademark office, no. 6531371, 2003.
- [7] M. S. Lee and I. G. Baek, “Methods of programming non-volatile memory devices including transition metal oxide layer as data storage material layer and devices so operated,” U.S Washington DC, Patent and Trademark office, no 7292469, Nov. 2007.
- [8] H. Pagnia and N. Sotnik, “Bistable switching in electroformed metal–insulator–metal devices,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 108, no. 1, pp. 11–65, 1988.
- [9] S. Cortese, M. Trapatseli, A. Khiat, and T. Prodromakis, “On the origin of resistive switching volatility in Ni/TiO<sub>2</sub>/Ni stacks,” *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 6, p. 65104, 2016.
- [10] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *nature*, vol. 453, no. 7191, p. 80, 2008.
- [11] S. Liu, N. Wu, A. Ignatiev, and J. Li, “Electric-pulse-induced capacitance change effect in perovskite oxide thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, p. 056101, 2006.
- [12] C.-H. Cheng, P. Chen, Y. Wu, F. Yeh, and A. Chin, “Long-Endurance Nanocrystal Resistive Memory Using a TaON Buffer Layer,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 32, no. 12, pp. 1749–1751, 2011.
- [13] J. Martinez-Rincon, M. Di Ventra, and Y. V. Pershin, “Solid-state memcapacitive system with negative and diverging capacitance,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 19, p. 195430, 2010.
- [14] Z. Yan and J.-M. Liu, “Coexistence of high performance resistance and capacitance memory based on multilayered metal-oxide structures,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2482, 2013.
- [15] I. Salaoru, Q. Li, A. Khiat, and T. Prodromakis, “Coexistence of memory resistance and memory capacitance in TiO<sub>2</sub> solid-state devices,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 552, 2014.
- [16] T. Wakrim, C. Vallée, P. Gonon, C. Mannequin, and A. Sylvestre, “From MEMRISTOR to MEMImpedance device,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 5, p. 53502, 2016.

- [17] R. Berdan, T. Prodromakis, I. Salaoru, A. Khiat, and C. Toumazou, "Memristive devices as parameter setting elements in programmable gain amplifiers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 24, p. 243502, 2012.
- [18] T. Driscoll, J. Quinn, S. Klein, H. T. Kim, B. J. Kim, Y. V. Pershin, M. D. Ventra, and D. N. Basov, "Memristive adaptive filters," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 9, p. 93502, 2010.



## **Chapitre II : réalisation de mem-impédances utilisant la structure Au/HfO<sub>2</sub>/TiN**



# Chapitre II : réalisation de mem-impédances utilisant la structure Au/HfO<sub>2</sub>/TiN

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord la méthode d'élaboration des structures MIM à base de HfO<sub>2</sub> utilisées pour la réalisation des mem-impédances, ainsi que les techniques expérimentales employées pour la caractérisation électrique. Ensuite, nous montrons l'influence du procédé de dépôt sur les caractéristiques électriques, et discutons du lien entre propriétés structurales et mécanismes de commutation.

## 1. Méthodes d'élaboration et de caractérisation électrique des structures MIM

### a) Choix de HfO<sub>2</sub>

Les cellules mémoires testées sont des empilements Au (électrode supérieure, 30 nm) /HfO<sub>2</sub> (20 nm) /TiN (électrode inférieure, 30 nm), où HfO<sub>2</sub> est déposé par ALD ("Atomic Layer Deposition"). Le choix d'utiliser HfO<sub>2</sub> pour réaliser une mem-impédance provient de son large usage aujourd'hui en microélectronique (grilles de transistors, capacités intégrées). Le dépôt de HfO<sub>2</sub> par ALD est aujourd'hui largement répandu et bien maîtrisé, et compatible avec la technologie silicium. HfO<sub>2</sub> possède une bonne stabilité thermodynamique et une permittivité relative assez élevée, variant de 17 à 25 [1] [2]. Sa bande interdite est de l'ordre de 6 eV et sa hauteur de barrière de 1,5 eV (en utilisant le platine comme électrode et avec une structure cristalline de HfO<sub>2</sub> de type monoclinique [1]). Toutefois ce matériau présente une non-linéarité en tension importante et un champ de claquage faible (au regard de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de l'ordre de 3,7 MV.cm<sup>-1</sup>. Une comparaison des principales propriétés électriques des matériaux diélectriques les plus usités est présentée dans le Tableau 2\_1.

Matériaux	$\epsilon_r$	$E_g$ [eV]	$E_{bd}$ [MV.cm <sup>-1</sup> ]
SiO <sub>2</sub>	3,9	8,9	> 10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 – 8	8,7	7 - 10
<b>HfO<sub>2</sub></b>	<b>17 - 25</b>	<b>6</b>	<b>3 - 4</b>
TiO <sub>2</sub>	30 - 180	3 – 3,5	3 - 5
SrTiO <sub>3</sub>	100 - 6000	3 - 4	3

Tableau 2\_1 : Principales propriétés électriques des matériaux diélectriques les plus usités.

## b) Principe de l'ALD (Atomic Layer Deposition)

La méthode de dépôt par ALD a été développée en Finlande au début des années 1980. Elle résulte d'une modification des méthodes de dépôt en phase gazeuse existantes, par exemple de méthodes telles que la CVD (chemical vapor deposition), où les réactifs sont introduits simultanément et réagissent en phase vapeur, et avec la surface du substrat [3]. Pour la technique ALD, les réactifs sont introduits de manière alternative. Il s'agit d'enchaîner des réactions d'adsorption et des réactions entre les deux précurseurs, ce qui génère une croissance autolimitée. En prenant l'exemple de la croissance de  $\text{HfO}_2$  à partir de  $\text{HfCl}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , de manière simplifiée le mécanisme de formation du film peut être résumé par plusieurs cycles de deux étapes (voir la figure 2\_1).

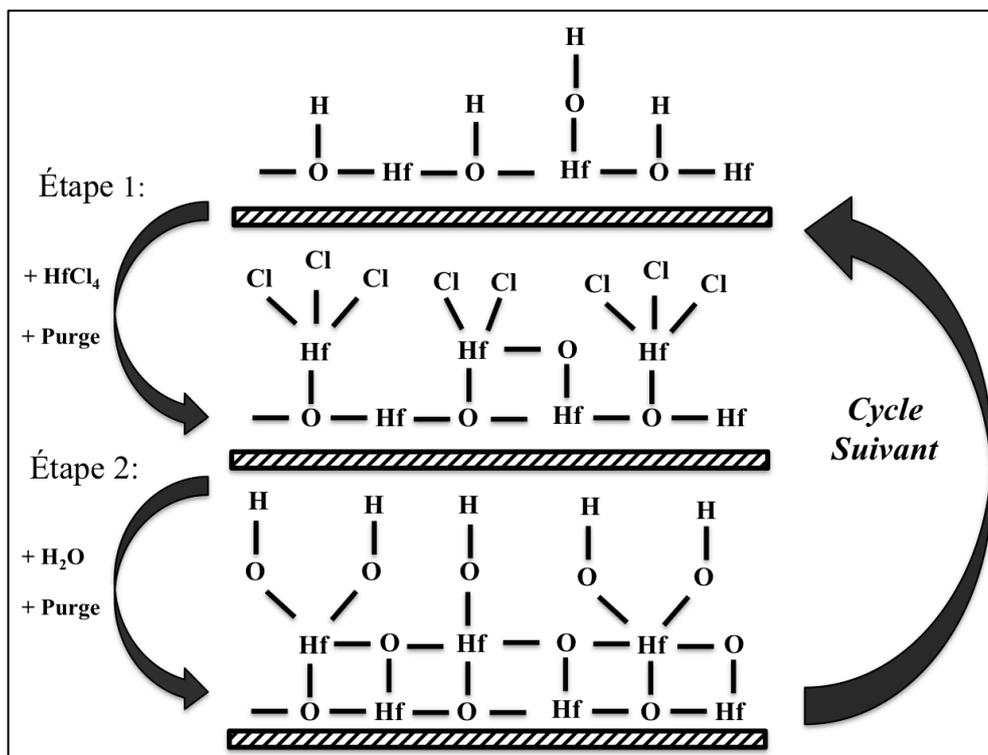


Figure 2\_1 : Schéma de principe de la technique de croissance de  $\text{HfO}_2$  par ALD utilisant un précurseur  $\text{HfCl}_4$ .

**Étape 1** : dans un premier temps, les molécules sous forme gazeuse sont adsorbées sur la surface, réagissent avec les groupements hydroxyles et se lient avec la surface du substrat. Dans le même temps, une partie des ligands est dégazée (sous forme  $\text{HCl}$  pour le précurseur  $\text{HfCl}_4$ ) grâce à leurs interactions avec les groupements  $-\text{OH}$ .

**Étape 2** : la deuxième étape consiste à faire interagir l'eau avec les espèces de la surface. Cela permet d'oxyder l'hafnium et de créer la monocouche de  $\text{HfO}_2$ . En parallèle, les sous-produits (comme par exemple le chlore) sont évacués par la formation de molécules hydrogénées (par exemple  $\text{HCl}$ ).

Le contrôle des réactions s'effectue par la surface et non par la quantité de réactif introduit [4]. La croissance dépend de différents paramètres :

-La surface du substrat doit présenter des sites d'adsorption réactifs (liaisons pendantes hydroxyles).

-Les précurseurs utilisés doivent être des composés volatils.

-La durée de la purge par le gaz inerte entre chaque étape doit être suffisante pour éliminer les molécules de précurseur en excès ainsi que les sous-produits de réaction.

-La température de réaction doit favoriser la chimisorption entre le précurseur et les sites réactifs de la surface, sans que les précurseurs ne se décomposent ou ne se condensent. L'influence de la température sur la croissance ALD de  $\text{HfO}_2$  a été étudiée entre 225 °C et 950 °C [5] [6]: lorsque la température augmente, la vitesse de croissance diminue (figure 2\_2).

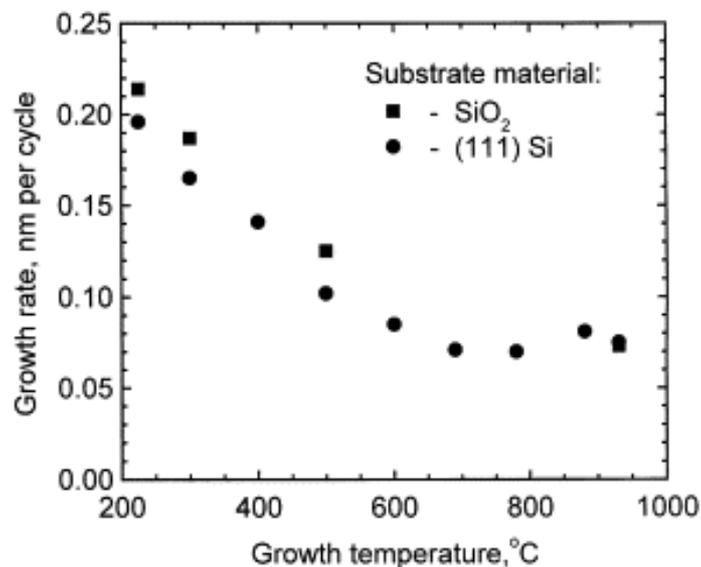


Figure 2\_2 : Vitesse de croissance de  $\text{HfO}_2$  ALD en fonction de la température du substrat [4].

### c) Principe de la caractérisation électrique

La figure 2\_3 résume la structure des dispositifs ainsi que le protocole des tests électriques. Nous avons procédé à des tests en courant continu (DC), effectués à l'aide d'une source de tension / pico-ampèremètre Keithley 2635, ainsi qu'à des tests en courant alternatif (AC) avec un impédance-mètre HP 4284. Les tests en DC consistent en des relevés de caractéristiques courant-tension (I-V). Les tests en AC comprennent des caractéristiques capacité-tension (C-V), conductance-tension (G-V) à différentes fréquences, ainsi que des caractéristiques capacité-fréquence (C-f) et conductance fréquence (G-f) sous différentes polarisations continues.

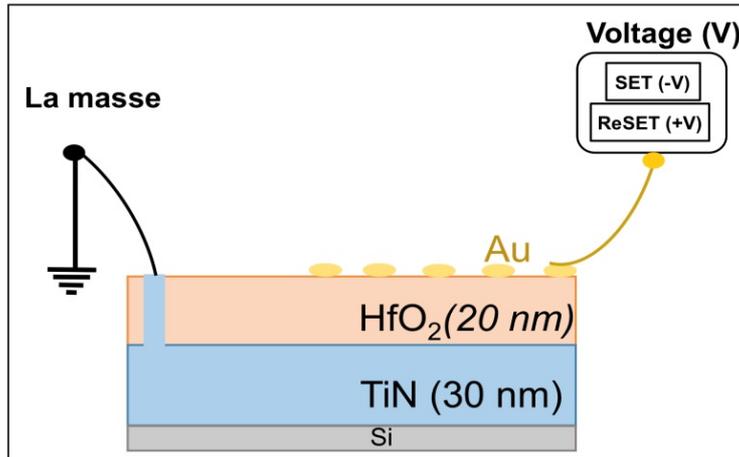


Figure 2\_3 : Schéma résumant le protocole de caractérisation électrique. L'électrode arrière (TiN) est reliée à la masse. La programmation OFF→ON se fait avec des tensions négatives (tension de SET < 0) appliquées sur l'électrode supérieure (Au). L'effacement ON→OFF se fait avec des tensions positives (tension de ReSET > 0) appliquées sur l'électrode supérieure (Au).

### C.1) Caractérisation en mode AC

L'impédance-mètre (HP 4284) applique une tension sinusoïdale  $V_{AC}$  (fréquence  $f$ ) et mesure le courant résultant  $I_{AC}$  à la même fréquence, figure 2\_4. Si  $V_{AC} = |V_{AC}| e^{j\omega t}$  ( $\omega = 2f\pi$ ), le courant est  $I_{AC} = |I_{AC}| e^{j(\omega t + \varphi)}$ , où  $\varphi$  est le déphasage du courant par rapport à la tension. La mesure de  $|I_{AC}|$  et de  $\varphi$  permet de remonter à l'admittance complexe  $Y = I_{AC}/V_{AC} = |I_{AC}|/|V_{AC}| e^{j\varphi}$ . Suivant la modélisation employée pour le dipôle équivalent (association d'une résistance avec une capacité, ou avec une inductance ; montées en série, ou en parallèle) on accède à la composante résistive et à la composante réactive du dispositif sous test. Dans notre cas, nous avons choisi de modéliser le dipôle équivalent par une conductance ( $G$ ) en parallèle avec une capacité ( $C$ ). Ainsi, dans toute la suite de ce manuscrit, on prendra  $Y = G + jC\omega$  (voir figure 2\_5). Ce mode de représentation est le plus adapté aux structures MIM, généralement utilisées comme des condensateurs, car il permet de visualiser directement la capacité  $C$  et le courant "de fuite" au travers de  $G$ . Nous avons  $G = |I_{AC}|/|V_{AC}| \cos\varphi$ , et  $\omega C = |I_{AC}|/|V_{AC}| \sin\varphi$ . Le rapport  $\omega C/G = \tan\varphi$  est le facteur de qualité ( $Q$ ), et le rapport  $G/\omega C = 1/Q = 1/\tan\varphi = \tan\delta$  (où  $\delta = \pi/2 - \varphi$ ) est le facteur de dissipation. Les paramètres  $Q$  et  $\tan\delta$  sont souvent donnés pour rendre compte de la "qualité" du condensateur (puissance dissipée / puissance stockée), mais nous ne les emploierons pas ici car l'application visée pour nos structures MIM n'est pas celle des condensateurs. L'impédance-mètre permet de faire varier la fréquence de la tension sinusoïdale  $V_{AC}$  pour obtenir des caractéristiques C-f et G-f. Il est également possible de superposer une tension continue  $V$  à la tension sinusoïdale  $V_{AC}$  pour obtenir des caractéristiques C-V et G-V (dans ce cas-là, la fréquence de  $V_{AC}$  est fixe).

Il faut parfois tenir compte d'une résistance série  $R_s$  (câbles, contacts...) et d'une inductance série  $L_s$  (câbles). Les facteurs  $R_s$  et  $L_s$  peuvent prendre de l'importance lorsque le dispositif sous test possède une faible résistance (ou une forte conductance  $G$ ). Nous reparlerons de la résistance série  $R_s$  un peu plus loin pour les structures dans l'état ON, et de  $L_s$  lorsque nous discuterons de la variation de  $C$  qui résulte de la commutation OFF→ON (chapitre III).

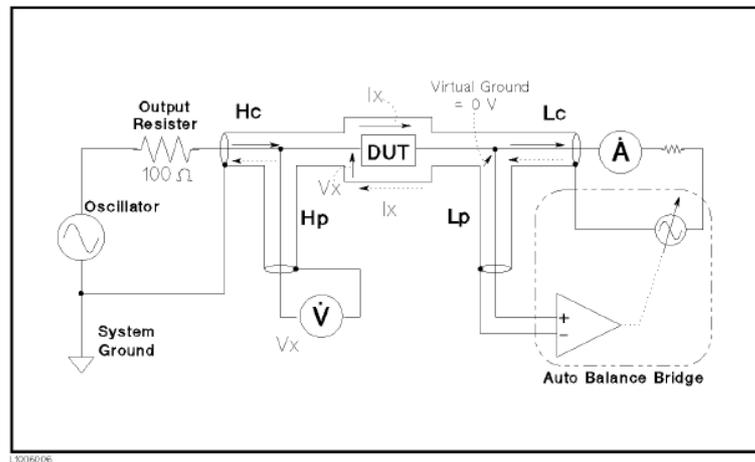


Figure 2\_4 : Schéma électrique décrivant la méthode de mesure de l'impédance-mètre HP4284 (documentation constructeur).

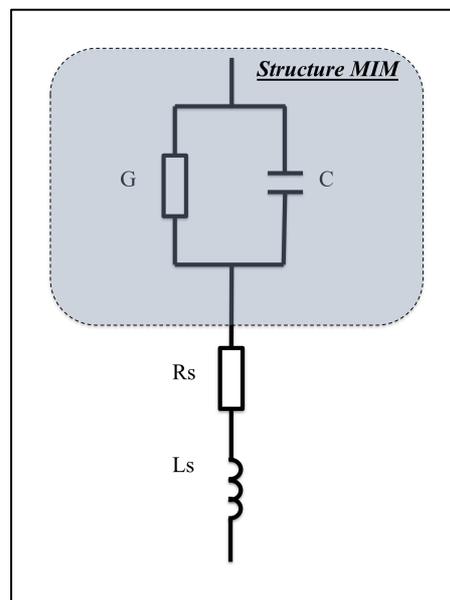


Figure 2\_5: Schéma électrique équivalent d'une capacité MIM.

## C.2) Caractérisation en mode DC

La mesure en DC s'effectue avec une source de tension / pico-ampèremètre Keithley 2635. Une tension continue  $V$  est appliquée au dispositif, et le courant continu  $I$  est mesuré, pour obtenir une caractéristique I-V. L'appareil permet de limiter le courant débité par la source de tension (la limite de courant s'appelant "courant de compliance",  $I_c$ ). Ceci est utile pour les applications aux memristors car la limite de courant évite un emballement thermique pouvant conduire à un claquage irréversible. Le courant de compliance  $I_c$  (la limite de courant) est fixé par le biais d'un transistor placé en sortie de la source (le courant drain-source ( $I_c$ ) est contrôlé par la tension de grille du transistor). C'est uniquement lorsque le courant dans le dispositif excède la limite  $I_c$  que l'appareil place ce transistor en série. Dans ce mode (compliance), la tension aux bornes du dispositif ( $V_{DUT}$ ) est laissée flottante (la tension aux bornes du dispositif vaut alors  $RI_c$ , où  $R$  est la résistance du dispositif). Le principe est représenté sur la figure 2\_6.

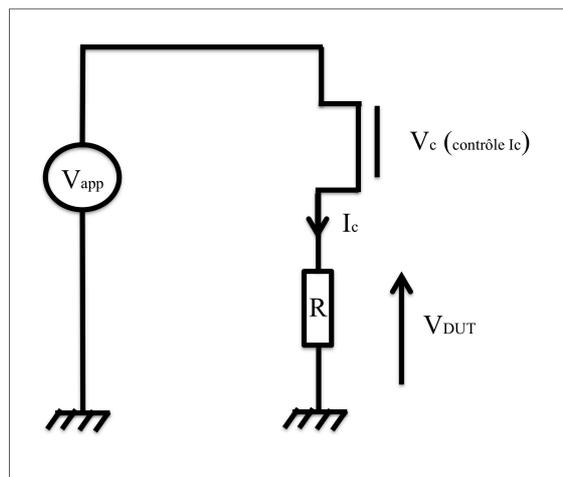


Figure 2\_6 : Principe permettant de limiter le courant (courant de compliance  $I_c$ ).

## 2. Influence du procédé de dépôt sur le comportement électrique

Cette partie s'intéresse à l'influence du procédé du dépôt, ainsi qu'à l'influence des caractéristiques structurales, sur les propriétés électriques de nos dispositifs.

### a) Procédé de dépôt faisant usage d'un réacteur "Pulsar", et caractérisation électrique

Le réacteur de dépôt ALD utilisé est un réacteur "Pulsar 2000" de la compagnie "ASM Microchemistry". Ce réacteur utilise des précurseurs  $\text{HfCl}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  comme sources d'hafnium et d'oxygène, respectivement. Les dépôts sont effectués à  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , sur des substrats de TiN (30nm) / Si. L'électrode inférieure de TiN est déposée par dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour "Physical Vapor Deposition") à  $350\text{ }^\circ\text{C}$  sur des wafer de silicium. Après le dépôt de  $\text{HfO}_2$  sur TiN, le dépôt des électrodes supérieures en or est effectué à G2ELab (Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble), à l'aide d'un réacteur PVD, à travers une grille pour former des contacts circulaires de diamètre 2 mm.

Les caractéristiques I-V (en DC) montrent bien une commutation de résistance correspondant au mode de fonctionnement d'un memristor. Le SET se produit pour une rampe de tension négative appliquée sur l'électrode supérieure (l'électrode en or est alors cathode, et celle en TiN anode). Les résultats sont présentés sur la figure 2\_7.

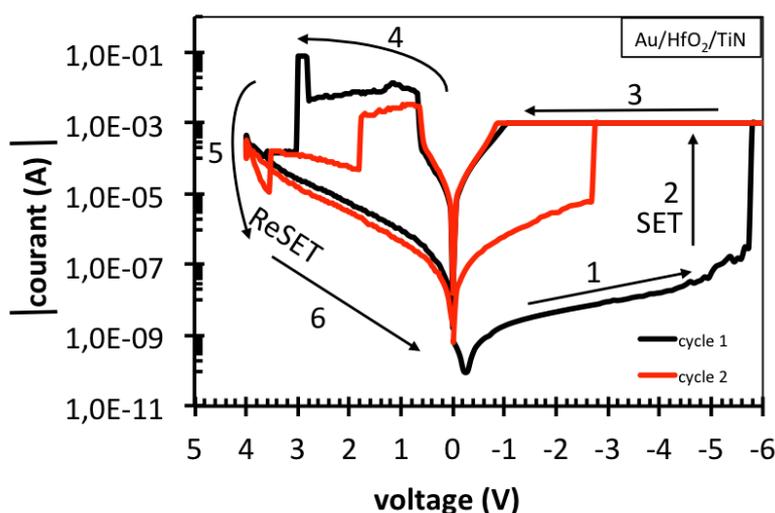


Figure 2\_7 : Cycle I-V obtenu dans le cas d'un empilement Au / HfO<sub>2</sub> / TiN, avec HfO<sub>2</sub> déposé à l'aide d'un réacteur Pulsar. La tension continue est appliquée sur l'électrode supérieure en Au alors que l'électrode en TiN est reliée à la masse.

L'admittance RF a été mesurée à une fréquence  $f = 1 \text{ kHz}$ , avec une tension de mesure  $V_{AC} = 0,1 V_{rms}$ , superposée à un balayage en tension DC variant de  $-5 \text{ V}$  à  $+5 \text{ V}$ . On peut ainsi accéder à l'impédance au cours du cycle de programmation DC. L'admittance est  $Y = G + jC\omega$ , où  $C$  est la capacité,  $G$  est la conductance, et  $\omega = 2\pi f$  est la pulsation de mesure.  $C$  et  $G$  sont représentées en figures 2\_8 et 2\_9.

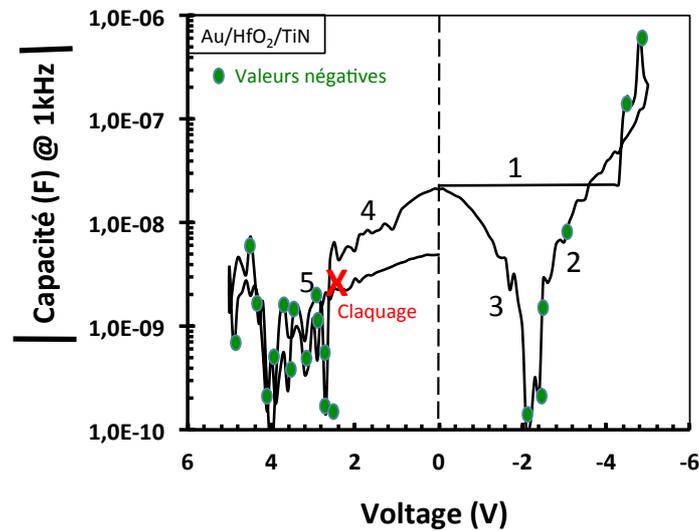


Figure 2\_8 : Cycle C-V obtenu dans le cas d'un empilement Au / HfO<sub>2</sub> / TiN, avec HfO<sub>2</sub> déposé à l'aide d'un réacteur Pulsar. La tension continue est appliquée sur l'électrode supérieure en Au alors que l'électrode en TiN est reliée à la masse. La capacité est mesurée en superposant à la tension continue une tension alternative de  $0,1 V_{rms}$  et de fréquence  $1 \text{ kHz}$ .

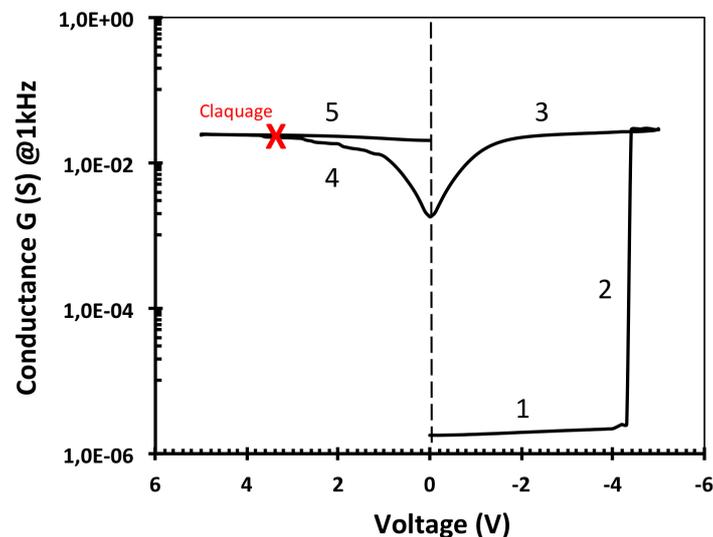


Figure 2\_9 : Cycle G-V obtenu dans les mêmes conditions que la Figure 2\_8.

Sur la caractéristique G-V, on retrouve un SET bien marqué (augmentation abrupte de la conductance). Le SET correspond à des modifications importantes de la capacité (cela sera discuté de manière plus détaillée au chapitre III). A ce stade, nous voulons seulement souligner qu'un ReSET

n'est pas possible avec ces structures. Bien plus, en polarités inverses, la structure "claque" : une absence de ReSET se traduirait par un retour sur la courbe (4) en figure 2\_9, alors que le dispositif revient sur un état de conductance supérieure (courbe (5) en figure 2\_9). Ceci montre que la conductance de l'état ON a été dépassée durant le cycle de ReSET.

Ici il est important de souligner qu'il n'est pas possible d'appliquer un courant de compliance avec l'impédance-mètre (et nous n'avons pas souhaité introduire un circuit supplémentaire pour imposer une compliance, ceci afin d'être sûr de ne pas perturber nos mesures d'impédance). Ainsi, dans tous nos tests C-V et G-V, le courant DC (et AC) n'est pas limité de manière intentionnelle. Il existe néanmoins une limite imposée par la source DC de l'impédance-mètre qui est de 100 mA. Pour une tension de l'ordre du volt, ceci correspond à une conductance de l'ordre de 0,1 S. De même, le courant maximal de la source AC est de 20 mA<sub>rms</sub>, (pour une tension de test de 0,1 V<sub>rms</sub>), soit une conductance maximale mesurable de 0,2 S. La valeur de conductance atteinte en figure 2\_9 est très inférieure à ces valeurs.

Nous pensons que la conductance mesurée en figure 2\_9 dans l'état ON correspond à la résistance série amenée par l'électrode arrière en TiN. Le contact sur la couche de TiN est déporté, il est obtenu en contactant le TiN avec une pointe de tungstène (cette pointe étant portée par un prober). Si la pointe délimite une surface de contact de rayon  $r$ , et que le courant s'écoule de manière radiale dans la couche mince de TiN (résistivité  $\rho$ , épaisseur  $t$ ), alors la résistance à une distance  $D$  (distance à l'électrode supérieure) vaut  $(\rho/2\pi t) \cdot \ln(D/r)$ . En prenant  $r \approx 1 \mu\text{m}$  et  $D \approx$  quelques mm, le facteur  $(1/2\pi) \cdot \ln(D/r)$  est de l'ordre de l'unité, et la résistance équivalente de l'ordre de  $(\rho/t)$  ("résistance carrée" de la couche de TiN). Dans notre cas,  $t = 30 \text{ nm}$  et  $\rho \approx 150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , ce qui conduit à  $\rho/t \approx 50 \Omega$ , ce qui est bien l'ordre de grandeur de la résistance mesurée en figure 2\_9. Autrement dit, lorsqu'on utilise l'impédance-mètre, le courant de compliance est imposé par la résistance d'accès à la structure mémoire. Cette résistance d'accès est celle de la couche arrière de TiN ( $\approx 50 \Omega$ ).

Lors de mesures G-V, l'impédance-mètre mesure la conductivité en AC. Par exemple, sur la figure 2\_9, on mesure  $G$  à 1 kHz, la tension alternative est constante (0,1 V<sub>rms</sub>). La partie continue (DC) n'est pas prise en compte. Ainsi il ne faut pas confondre  $G$ , qui dépend généralement de la fréquence, avec la conductance qu'on mesure sur une caractéristique I-V (obtenue en DC). Comme le montrent les courbes (3) et (4) en figure 2\_9, la polarisation continue ( $V$ ) a une influence sur la conductivité en AC (nous en reparlerons au chapitre III, par exemple dans le cas d'un mécanisme de conduction par sauts où les barrières de potentiel qui contrôlent le transport en AC dépendent du champ DC). La courbe (5) (figure 2\_9) ne montre pas de dépendance avec le champ DC (avec la polarisation continue  $V$ ). Ceci correspond bien à une conduction ohmique (transport délocalisé) où l'on s'attend à une indépendance de  $G$  avec la tension de polarisation continue (car il n'y a pas de barrières de potentiel qui limitent le transport). Ainsi, la courbe (5) correspond bien à la résistance de la couche de TiN.

## b) Procédé de dépôt faisant usage d'un réacteur "Fiji", et caractérisation électrique

D'autres structures MIM ont été élaborées à partir de  $\text{HfO}_2$  déposé dans un réacteur "Fiji System" de la compagnie "Cambridge Nanotech". Comme précurseur hafnium, ce réacteur utilise  $(\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4)$ . La source d'oxygène est  $\text{H}_2\text{O}$ . Les dépôts sont effectués à une température de  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . La croissance des films de  $\text{HfO}_2$  est effectuée sur des substrats de TiN (30 nm). L'électrode inférieure de TiN est déposée par PVD à  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . L'électrode d'or est déposée, comme précédemment, par PVD (à travers une grille pour obtenir des diamètres d'électrode de 2 mm).

Les caractéristiques courant-tension (I-V) en DC sont montrées en figure 2\_10. Elles sont assez semblables à celles obtenues pour des structures élaborées avec le réacteur Pulsar, et elles correspondent au mode de fonctionnement des mémoires ReRAM. Néanmoins, on observe que le SET se produit pour une tension inférieure à celle de la cellule précédente ; la tension de SET est passée de 5,5 V (cellule élaborée avec un réacteur Pulsar) à 2,6 V (cellule élaborée avec un réacteur Fiji). Aussi on note pour cette dernière que les cycles en tension sont plus reproductibles.

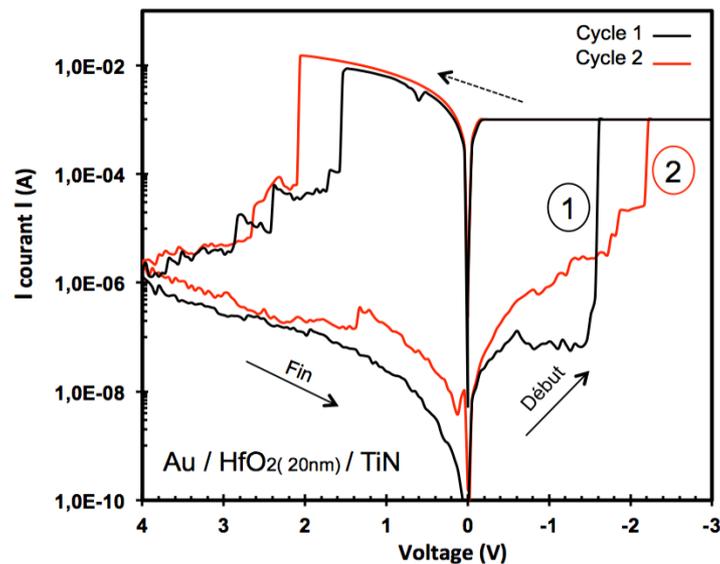


Figure 2\_10 : Cycle I-V obtenu dans le cas d'un empilement Au/ $\text{HfO}_2$ /TiN, avec  $\text{HfO}_2$  élaboré dans un réacteur Fiji.

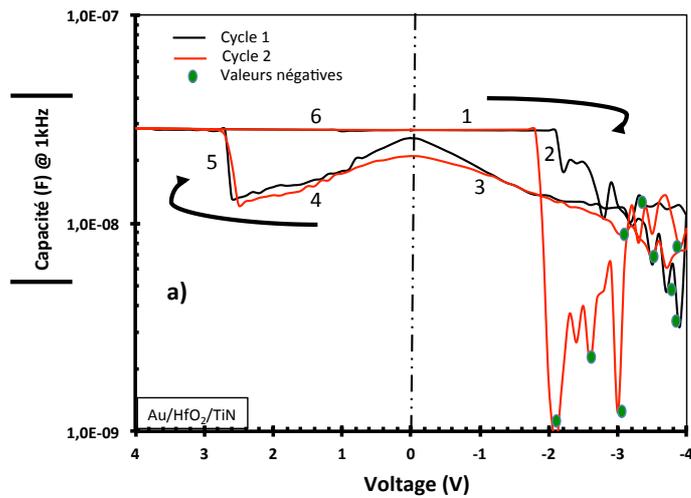


Figure 2\_11\_a : Variations de la capacité  $C$  à 1 kHz sous l'effet de la tension DC de programmation. La structure MIM utilisée est  $\text{Au} / \text{HfO}_2 (20\text{nm}) / \text{TiN}$ . La mesure de  $C$  est effectuée à l'aide d'une tension alternative de  $0,1 \text{ V}_{\text{rms}}$  (à 1 kHz) superposée au balayage DC (+4 V, -4 V) servant à la programmation.

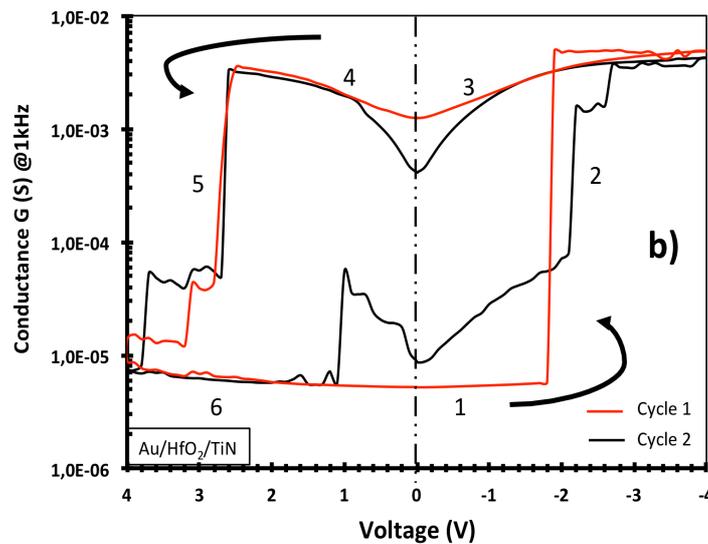


Figure 2\_11\_b : Cycle G-V obtenu dans les mêmes conditions que la Figure 2\_11\_a.

Les figures 2\_11\_a et 2\_11\_b présentent les caractéristiques C-V et G-V. Contrairement au cas précédent, il est maintenant possible d'obtenir un ReSET. Comme précédemment, dans le cas de mesures C-V et G-V nous n'appliquons pas de courant de compliance dans la phase de SET. Nous voyons que la conductivité atteinte dans la phase de SET (conductance nettement inférieure à  $10^{-2} \text{ S}$ , figures 2\_11\_b) est inférieure à celle obtenue précédemment (conductance nettement supérieure à  $10^{-2} \text{ S}$ , figure 2\_9, et correspondant à la résistance série introduite par le contact face arrière). On voit que

la possibilité de ReSET est liée à une conductivité plus faible dans l'état ON. Dans l'état ON, la conductance  $G$  (AC) n'atteint pas la valeur imposée par la résistance série (imposée par le contact TiN, de l'ordre de 50-100  $\Omega$ ). Contrairement à la structure précédente (figure 2\_9), cette structure (figure 2\_11\_b) est donc préservée d'un "emballement" ("overshoot") lors de l'étape de SET. Autrement dit, les défauts créés par la polarisation continue (V) sont générés avec un taux plus faible que dans la structure précédente.

La différence majeure entre les deux types de structures (possibilité ou non de ReSET) est résumée en figure 2\_12 ci-dessous.

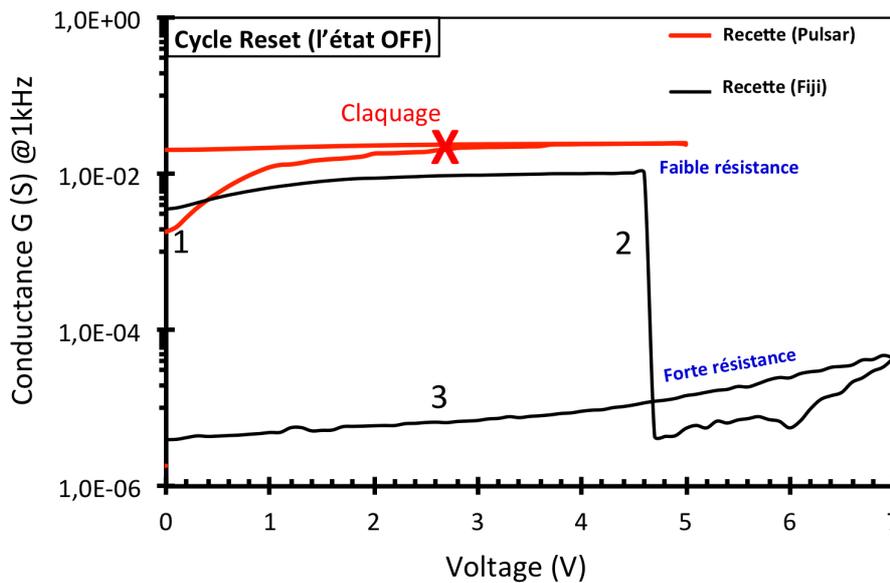


Figure 2\_12 : Cycles d'effacements (ReSET) G-V obtenus dans le cas de structures Au / HfO<sub>2</sub> / TiN, pour HfO<sub>2</sub> élaboré dans un réacteur Pulsar ou Fiji. Après le cycle de ReSET la structure « Pulsar » est "claquée". En revanche, la structure « Fiji » reprend la valeur de l'état initial de la conductance. Fréquence de travail 1 kHz.

Les résultats précédents sont obtenus pour une épaisseur de HfO<sub>2</sub> de 20 nm. Nous avons testé des épaisseurs différentes. En dessous de 20 nm, les cellules sont moins fiables. La probabilité d'un claquage irréversible augmente. Ceci est montré en figure 2\_13, où on trace un "taux de réussite" en fonction de l'épaisseur. Ce "taux de réussite" est défini comme la proportion de cellules (sur un ensemble de 50) pour lesquelles 10 cycles successifs C-V ont été possibles sans noter de claquage irréversible. On voit que 20 nm est l'épaisseur minimale nécessaire à une fiabilité acceptable pour nos études.

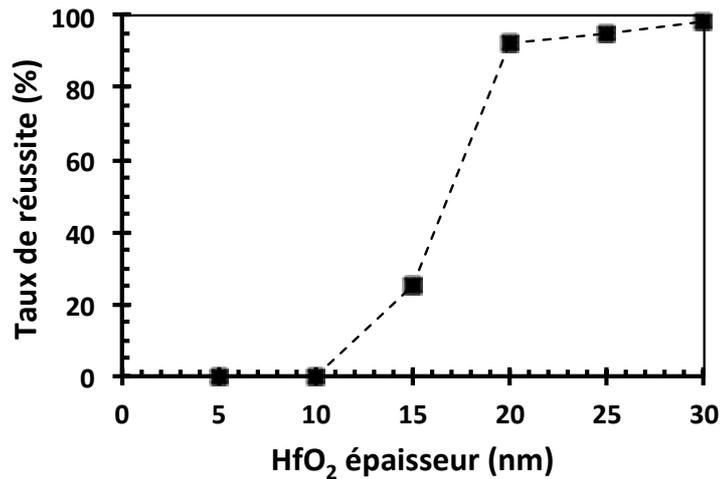


Figure 2\_13 : Taux de réussite global (en %) en fonction de l'épaisseur de HfO<sub>2</sub>, Fréquence de travail 10 kHz (HfO<sub>2</sub> déposé dans un réacteur "Fiji").

### c) Influence des propriétés structurales de HfO<sub>2</sub> sur le comportement électrique

Nous venons de voir que la technique d'élaboration des films de HfO<sub>2</sub> influence le comportement de la cellule mémoire (possibilité de ReSET). Ainsi, dans ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques structurales de ces films pour essayer de dégager un lien entre propriétés structurales et propriétés électriques. Les caractérisations structurales sont des caractérisations du type diffraction X (XRD), et spectroscopie de photoélectrons (XPS).

#### c.1) Caractérisation XRD (X-ray Diffraction)

##### c.1.1) Principe XRD

La Diffraction de Rayons X (DRX) est une méthode utilisée dans le but de caractériser la structure de solides. Les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes et sont diffusés par ce dernier. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. Les directions de l'espace pour lesquelles l'intensité des photons X est maximale sont représentatives d'interférences constructives. La présence d'interférences constructives est liée à la position relative des atomes dans le solide, et renseigne donc sur la structure du solide. La loi de Bragg (figure 2\_14) donne la relation entre l'angle de diffraction correspondant à des interférences constructives et la distance entre plans atomiques :

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (2.1)$$

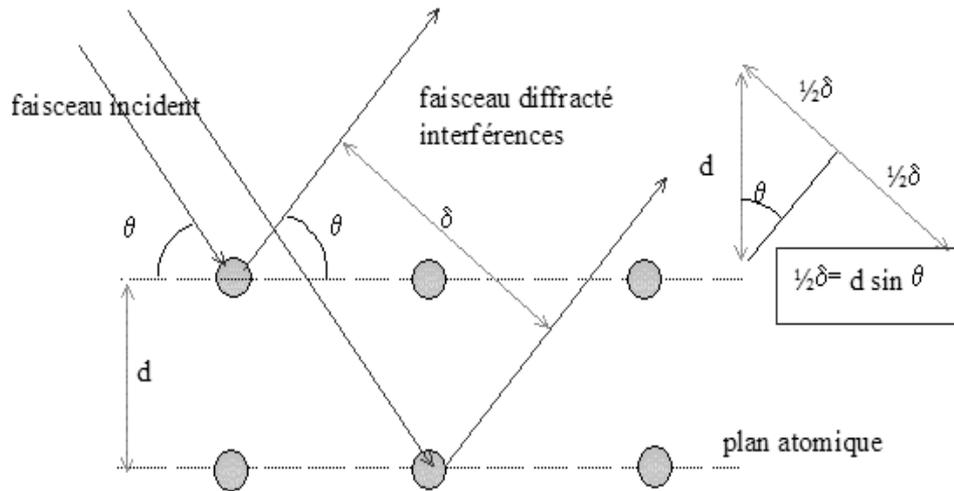


Figure 2\_14 : Schématisation de la loi de Bragg. Le paramètre  $d$  est la distance inter réticulaire,  $\theta$  est l'angle de diffraction,  $n$  est un entier appelé «ordre de diffraction», et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X [7].

### c.1.2) L'analyse XRD

Afin de mieux comprendre les différences entre nos cellules mémoire élaborées à l'aide d'un réacteur Fiji et Pulsar, nous proposons de comparer leurs spectres XRD. (Voir figure 2\_15).

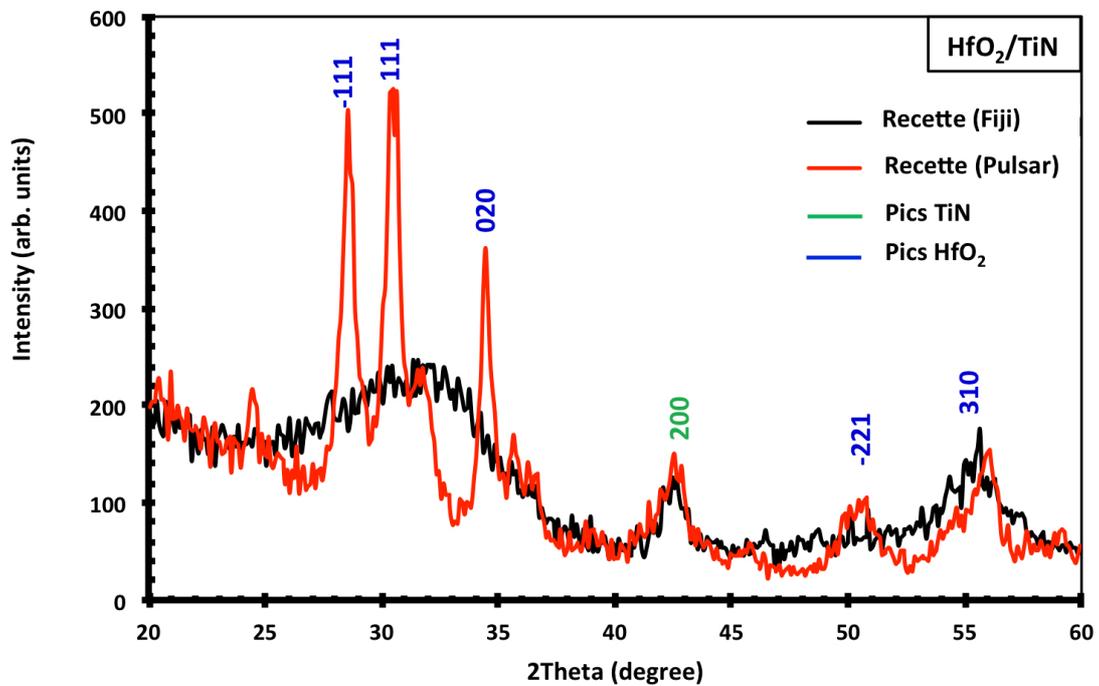


Figure 2\_15 : Spectres XRD pour des empilements  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$ , où  $\text{HfO}_2$  est déposé dans un réacteur Fiji et un réacteur Pulsar.

Les pics de diffraction observés pour HfO<sub>2</sub> élaboré dans le réacteur Pulsar, à la température de 350 °C, montrent bien que notre HfO<sub>2</sub> est dans une phase cristalline. L'intensité des pics de diffraction  $\{-1\ 1\ 1\}$  à  $2\theta = 28,55^\circ$ ,  $\{1\ 1\ 1\}$  à  $2\theta = 30,65^\circ$  et  $\{0\ 2\ 0\}$  à  $2\theta = 34,5^\circ$ , laisse entrevoir une prédominance de la phase orthorhombique de HfO<sub>2</sub>. En revanche, l'absence de ces pics de diffraction pour HfO<sub>2</sub> élaboré dans le réacteur Fiji, à la température de 250 °C, nous laisse penser que le matériau est amorphe. Ce résultat n'est pas surprenant car le matériau est élaboré à plus basse température (250 °C, au lieu de 350 °C).

## ***c.2) Analyse XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)***

Dans le but de vérifier la composition chimique de l'oxyde d'hafnium déposé sur nitrure de titane, des analyses XPS ont été menées.

### **c.2.1) Principe de l'XPS**

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique d'analyse de surface permettant d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Le principe est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'impact d'un faisceau de photons X (XPS) ou UV (UPS) d'énergie  $h\nu$ . Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à  $h\nu$  peut être éjecté. Cette énergie, caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments est alors accessible par la relation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} \quad (2.2)$$

### **c.2.2) L'analyse XPS**

Nous avons utilisé la technique quantitative, dans le but de déterminer la nature des éléments présents dans nos échantillons de HfO<sub>2</sub>, ainsi que leurs liaisons chimiques. La méthodologie de l'analyse quantitative a été détaillée par C.S. Fadley et Henke [8] [9].

Les caractérisations XPS sont réalisées sur des empilements HfO<sub>2</sub>/TiN (oxyde/métal) sans électrode supérieure. Les figures ci-dessous représentent les niveaux de cœur O1s et Hf4f pour HfO<sub>2</sub> élaboré dans un réacteur Fiji ou Pulsar. Aucune différence n'est observée entre les deux types d'échantillons, ce qui tend à montrer que les liaisons chimiques sont les mêmes pour les échantillons cristallins et amorphes, voir figures 2\_16 et 2\_17.

La contribution de l'oxygène O1s peut être modélisée par deux pics. Le premier situé à une énergie de liaisons de 530,1 eV est caractéristique de l'oxygène participant aux liaisons O-Hf de l'oxyde.

L'autre élément situé à 532,2 eV est représentatif d'atomes d'oxygène dans des liaisons de type O-C. Cette source de carbone est principalement présente à la surface du film sous forme de contaminations carbonées (cette contamination est habituelle en XPS et provient des molécules atmosphériques qui peuvent s'adsorber à la surface des échantillons lors de leur manipulation).

La figure 2\_16\_a, montre la contribution Hf 4f. Le pic du niveau de cœur Hf 4f se présente sous la forme d'un doublet correspondant au découplage spin-orbite. Les pics du doublet se situent à des énergies de liaisons de 18,6 eV et 17,8 eV. Ce doublet est caractéristique d'éléments Hf engagés dans des liaisons Hf-O dans un composé de type HfO<sub>2</sub> [10].

Pour résumer, les analyses XPS montrent une similarité des liaisons chimiques pour HfO<sub>2</sub> élaboré dans l'un ou l'autre des réacteurs.

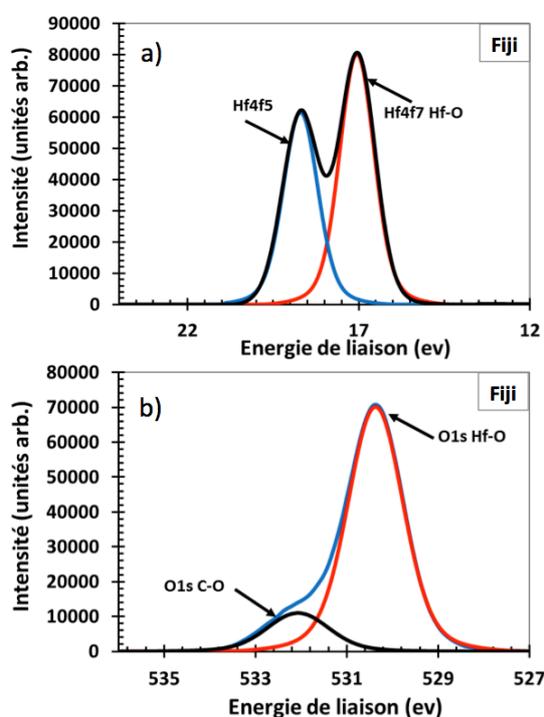


Figure 2\_16 (a, b): Spectres XPS montrant les contributions Hf 4f et O 1s dans le cas d'un empilement HfO<sub>2</sub>/TiN, où HfO<sub>2</sub> est élaboré dans un réacteur Fiji.

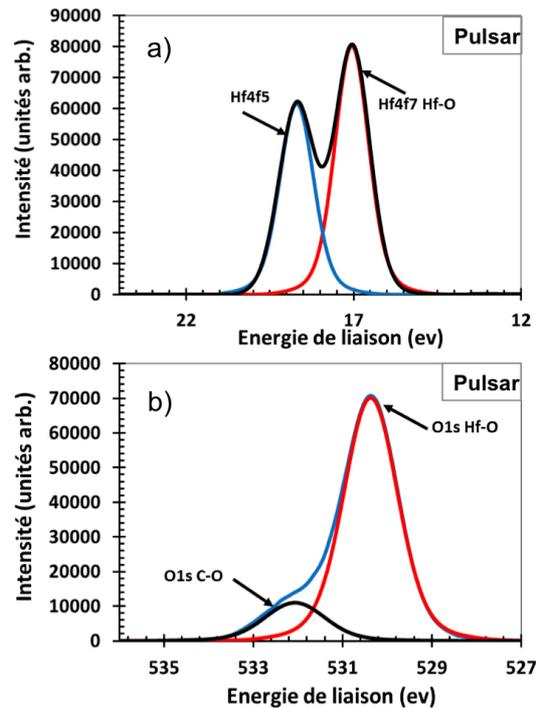


Figure 2\_17 : (a, b): Spectres XPS montrant les contributions Hf 4f et O 1s dans le cas d'un empilement HfO<sub>2</sub>/TiN, où HfO<sub>2</sub> est élaboré dans un réacteur Pulsar.

### ***c.3) Possibles liens entre la structure et les mécanismes de commutation de résistance***

C'est donc au niveau de la structure cristalline que les matériaux diffèrent. Cependant, il est encore difficile de comprendre comment la microstructure de l'oxyde influence le comportement électrique de la cellule mémoire [11] [12] [13]. Cela dépend tout d'abord du modèle retenu pour expliquer la commutation de résistance. Dans l'hypothèse d'une création de lacunes d'oxygène par réduction de l'oxyde à l'anode (c'est le modèle le plus communément accepté, voir chapitre I), des calculs théoriques montrent que l'énergie de formation des lacunes est plus faible dans HfO<sub>2</sub> amorphe [13]. Cela permettrait d'expliquer les tensions de SET (ou de forming) plus faibles dans le matériau élaboré à 250 °C. Par contre, cela est contradictoire avec un niveau de conductance plus faible dans l'état ON. Surtout, cela n'explique pas l'absence de ReSET dans le matériau élaboré à 350 °C. J.W Yoon *et al.* [11] invoquent la présence d'une couche de TiON à l'interface TiN/HfO<sub>2</sub> qui modifie le comportement électrique. Cette couche interfaciale est d'autant plus marquée que le matériau est élaboré à plus haute température, et elle pourrait être absente pour le matériau amorphe élaboré à basses températures (280 °C) [11]. On s'attend donc à avoir du TiON dans notre matériau élaboré à 350 °C, mais pas dans celui élaboré à 250 °C. Cette interface pourrait expliquer l'absence de ReSET, par exemple en empêchant la rétrodiffusion d'ions oxygène pendant l'étape de ReSET (dans notre cas, le SET est obtenu avec des

tensions négatives sur l'électrode supérieure en or, c'est-à-dire que l'anode est l'électrode inférieure en Ti(O)N et c'est donc dans cette électrode que seraient stockés les ions oxygène).

Un autre modèle de commutation repose sur la création de lacunes d'oxygène par injection de porteurs chauds dans l'oxyde [14]. En effet, l'application d'une tension négative au niveau de l'électrode supérieure (Au) est la source d'une injection d'électrons chauds (électrons très énergétiques) dans l'oxyde. Ce processus conduit à la rupture des liaisons Hf-O, puis à la libération d'ions  $O^{2-}$  (qui vont migrer vers l'anode TiN) et de lacunes oxygènes  $VO^{2+}$  (voir équation 2.3). Le filament conducteur serait donc toujours un chemin de lacunes  $VO^{2+}$ , mais ces dernières seraient maintenant créées par impact électronique (et non plus par réduction à l'anode).



Dans ce modèle, on peut reprendre les arguments précédents pour expliquer les différences de comportement électrique entre  $HfO_2$  cristallin et amorphe (énergie de formation des lacunes plus faible dans l'amorphe [13], couche interfaciale de TiON empêchant le retour des ions oxygène [11]). D'autres facteurs peuvent néanmoins intervenir. Par exemple, on s'attend à pouvoir briser des liaisons Hf-O plus facilement dans le matériau cristallin que dans le matériau amorphe. En effet, le champ local est d'autant plus important que le moment dipolaire est élevé. La formule de Clausius Mossotti relie le champ macroscopique  $E$  au champ local  $E_L$ ,  $E_L = E \times (\epsilon_r + 2)/3$ , où  $\epsilon_r$  est la constante diélectrique qui augmente avec le moment dipolaire (meilleure cristallinité). D'autre part, l'énergie des liaisons est abaissée d'une quantité égale à l'énergie d'interaction des dipôles avec le champ,  $\Delta U = -pE$ , où  $p$  est le moment dipolaire de la liaison. Si une augmentation de cristallinité conduit à une augmentation de  $p$ , alors il sera plus facile de briser des liaisons dans le matériau cristallin [15] [16]. Le taux de génération de lacunes par impact électronique devrait donc être plus élevé dans le matériau cristallin (même si une lacune d'oxygène est plus stable dans le matériau amorphe [13]). Cela pourrait expliquer qu'il soit plus difficile d'obtenir un ReSET avec le matériau cristallin, car plus de lacunes y seraient produites. Cet argument vaut si la constante diélectrique du matériau cristallin est plus élevée que celle du matériau amorphe. Cependant, en comparant les valeurs de capacités en figures 2\_8 et 2\_11\_a (capacités avant commutation), on voit qu'elles sont du même ordre de grandeur dans les deux matériaux, ce qui veut dire que la constante diélectrique est la même pour les deux matériaux.

La commutation vers l'état ON est obtenue en tensions négatives. Il est impossible d'obtenir un SET en tensions positives (figure 2\_18). Cela indique que le passage à l'état ON se fait lorsque l'électrode TiN est anode. Ce comportement pourrait indiquer que la diffusion de titane est à l'origine de la transition de résistance. On aurait donc l'équivalent d'une CBRAM ("Conducting Bridge RAM"). Dans ce cas, le filament ne serait pas constitué de lacunes d'oxygène, mais de titane. Le matériau cristallin permettrait

une meilleure diffusion de Ti le long des joints de grains, ce qui pourrait expliquer que sa conductance dans l'état ON soit plus élevée que celle du matériau amorphe, et qu'il soit donc plus difficile d'obtenir un ReSET. Dans le modèle de Cabrera-Mott, la diffusion du métal d'électrode implique une oxydation préalable de l'électrode [17]. Ceci est en accord avec la présence d'une couche interfaciale de type TiON, plus importante pour le matériau élaboré à 350 °C (cristallin). Dans ce modèle [17], lorsque Au est anode, on ne peut pas avoir diffusion d'or (car l'or ne s'oxyde pas).

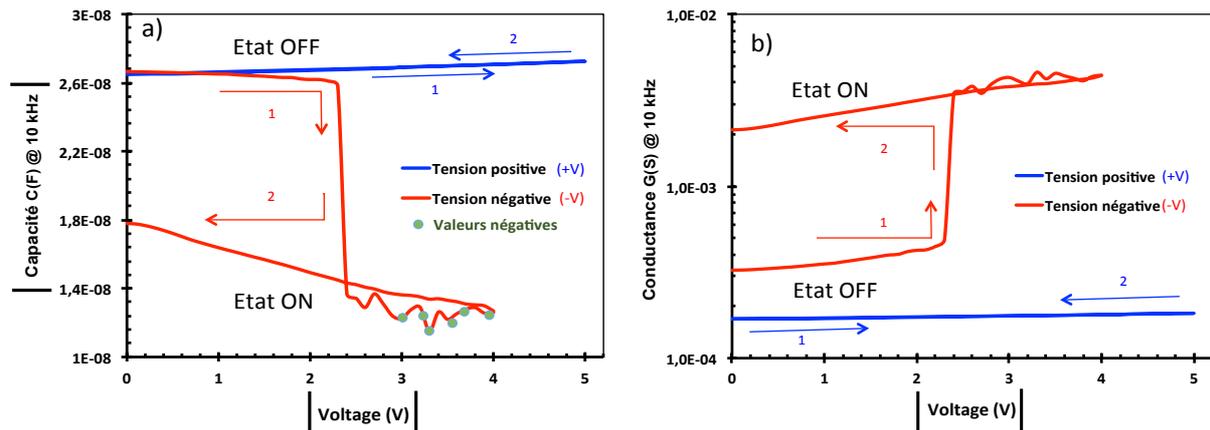


Figure 2\_18 : Evolution de l'impédance en fonction de la polarité de la tension continue, a) capacité et b) conductance. Les résultats de la courbe bleue ont été obtenus avec une polarisation positive sur l'électrode supérieure (Au), et les résultats de la courbe rouge ont été obtenus avec une polarisation négative sur l'électrode supérieure (Au). (HfO<sub>2</sub> amorphe, élaboré dans un réacteur Fiji).

### 3. Conclusion

Le procédé ALD utilisé pour élaborer HfO<sub>2</sub> est déterminant pour obtenir des cycles C-V et G-V dans nos structures. Ainsi, il n'est pas possible d'obtenir un ReSET dans les cycles C-V et G-V lorsque HfO<sub>2</sub> est élaboré à 350 °C (à partir de HfCl<sub>4</sub>), alors qu'un ReSET est possible lorsque HfO<sub>2</sub> est élaboré à 250 °C (à partir de Hf(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>). Notons qu'un ReSET est toujours possible dans les cycles I-V, quel que soit le procédé. La différence majeure entre cycles C-V (G-V) et cycles I-V est l'absence d'un courant de compliance dans le premier cas. Lors de mesures C-V (G-V) les dispositifs sont donc laissés en "roue libre", c'est-à-dire en mode "auto-compliant". Nous avons identifié que la conductance mesurée pour une structure utilisant une couche de HfO<sub>2</sub> élaboré à 350 °C (cas pour lequel un ReSET n'est pas possible en C-V) est la conductance amenée par l'électrode arrière en TiN, indiquant que la couche de HfO<sub>2</sub> est "claquée" (c'est-à-dire dans un état irréversible de forte conductance). A l'inverse,

la structure utilisant une couche de  $\text{HfO}_2$  élaborée à 250 °C semble être "auto-compliante" (ReSET possible en mode C-V).

Nous avons relié cette différence de comportement à une différence de structure cristalline (films cristallins pour une croissance de  $\text{HfO}_2$  à 350 °C / films amorphes pour une croissance de  $\text{HfO}_2$  à 250 °C). Quelques hypothèses ont été avancées pour tenter de comprendre cette différence de comportement : plus grande facilité de création de lacunes d'oxygène dans les films amorphes (élaborés à 250 °C), présence d'une couche interfaciale de  $\text{TiON}$  à l'anode ( $\text{TiN}$ ) pour les films élaborés à 350 °C. Nous n'avons pas considéré la possibilité d'une influence du précurseur employé ( $\text{HfCl}_4$  ou  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ ). Il se pourrait effectivement qu'une contamination en fluor (précurseur  $\text{HfCl}_4$ ) ou en carbone (précurseur  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ ) puisse avoir une influence sur le comportement électrique, mais cela requerrait une analyse chimique plus poussée.

Il est difficile de conclure sur cette différence de comportement, car les mécanismes de commutation de résistance ne sont pas totalement compris. A ce sujet, nous avons souligné que, en mode C-V, le SET n'est possible qu'en polarité négative (appliqué sur l'électrode supérieure en or). Ceci pourrait indiquer que la commutation s'effectue par diffusion de titane depuis l'électrode inférieure (anode  $\text{TiN}$ ), c'est-à-dire que nous aurions affaire à une mémoire de type CBRAM. Il faut garder à l'esprit que la différence entre OxRAM (filament conducteur constitué de lacunes d'oxygène) et CBRAM (filament constitué du métal de l'anode) reste ténue. En effet, on pense que la diffusion du métal d'anode requière la création préalable d'un chemin de lacunes. Ainsi, même dans le cas d'une CBRAM, on passerait par une étape de type OxRAM (si le métal d'anode diffuse le long du chemin lacunaire, on bascule dans un dispositif de type CBRAM ; dans le cas contraire, on reste avec un dispositif de type OxRAM).

D'une manière pratique, nous retiendrons que le matériau élaboré à 250 °C (à partir de  $\text{Hf}(\text{NMe}_2)_4$ , réacteur ALD "Fiji") permet d'obtenir des cycles C-V et G-V, c'est-à-dire un mode de fonctionnement du type mémoire d'impédance ou « Z-RAM ». C'est pourquoi, dans la suite, nous nous intéresserons essentiellement aux structures élaborées à partir de ce matériau.

## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE II

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. Anthony, “High- $\kappa$  gate dielectrics: Current status and materials properties considerations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 10, pp. 5243–5275, 2001.
- [2] G. Ghibaudo, J. Coignus, M. Charbonnier, J. Mitard, C. Leroux, X. Garros, R. Clere, G. Reimboid, “Recent Findings in Electrical Behavior of CMOS High-K Dielectric/Metal Gate Stacks,” *ECS Trans.*, vol. 35, no. 4, pp. 773–804, 2011.
- [3] C. H. Goodman and M. V. Pessa, “Atomic layer epitaxy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 3, pp. R65–R82, 1986.
- [4] D. Blin, “Croissance et propriétés de films minces de HfO<sub>2</sub> déposés par Atomic Layer Deposition pour des applications microélectroniques,” Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier, 2003.
- [5] J. Aarik, A. Aidla, A.-A. Kiisler, T. Uustare, and V. Sammelselg, “Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO<sub>2</sub> thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 340, no. 1–2, pp. 110–116, 1999.
- [6] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, V. Sammelselg, and T. Uustare, “Texture development in nanocrystalline hafnium dioxide thin films grown by atomic layer deposition,” *J. Cryst. Growth*, vol. 220, no. 1–2, pp. 105–113, 2000.
- [7] A. Freund, P. Guinet, J. Mareschal, F. Rustichelli, and F. Vanoni, “Cristaux à gradient de maille,” *J. Cryst. Growth*, vol. 13, pp. 726–730, 1972.
- [8] C. Fadley, R. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, and S. Bergström, “Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 4, no. 2, pp. 93–137, 1974.
- [9] B. L. Henke, “Ultrasoft-x-ray reflection, refraction, and production of photoelectrons (100–1000-eV region),” *Phys. Rev. A*, vol. 6, no. 1, p. 94, 1972.
- [10] C. Jorel, C. Vallée, E. Gourvest, B. Pelissier, M. Kahn, M. Bonvalot, P. Gonon, “Physicochemical and electrical characterizations of atomic layer deposition grown HfO<sub>2</sub> on TiN and Pt for metal-insulator-metal application,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 27, no. 1, pp. 378–383, 2009.
- [11] J.-W. Yoon, J. H. Yoon, J.-H. Lee, and C. S. Hwang, “Impedance spectroscopic analysis on effects of partial oxidation of TiN bottom electrode and microstructure of amorphous and crystalline HfO<sub>2</sub> thin films on their bipolar resistive switching,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 12, pp. 6668–6678, 2014.
- [12] H. Clarke, T. Brown, J. Hu, R. Ganguli, A. Reed, A. Voevodin, P. Shamberger, “Microstructure dependent filament forming kinetics in HfO<sub>2</sub> programmable metallization cells,” *Nanotechnology*, vol. 27, no. 42, p. 425709, 2016.

- [13] P. Calka, M. Sowinska, T. Bertaud, D. Walczyk, J. Dabrowski, P. Zaumseil, C. Walczyk, A. Gloskovskii, X. Cartoixa, J. Surré, T. Schroeder, "Engineering of the Chemical Reactivity of the Ti/HfO<sub>2</sub> Interface for RRAM: Experiment and Theory," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 7, pp. 5056–5060, 2014.
- [14] C. Mannequin, P. Gonon, C. Vallée, L. L. Romain, A. Bseisy, H. Grampeix, A. Salaun, V. Jousseume, "Stress-induced leakage current and trap generation in HfO<sub>2</sub> thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 7, p. 74103, 2012.
- [15] G. Bersuker, D. C. Gilmer, D. Veksier, P. Kirsch, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, and M. Nafria, "Metal oxide resistive memory switching mechanism based on conductive filament properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 12, p. 124518, 2011.
- [16] Y. Rozier, "Caractérisation d'oxydes cristallins à haute permittivité (LaAlO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>) en vue d'une intégration en microélectronique," Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [17] M. Saadi, P. Gonon, C. Vallée, C. Mannequin, H. Grampeix, E. Jalaguier, F. Jomni, A. Bseisy, "On the mechanisms of cation injection in conducting bridge memories: The case of HfO<sub>2</sub> in contact with noble metal anodes (Au, Cu, Ag)," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 11, p. 114501, 2016.

## **Chapitre III : étude détaillée du comportement électrique de structures mem-impédance et des mécanismes physiques mis en jeu**



# **Chapitre III : étude détaillée du comportement électrique de structures mem-impédance et des mécanismes physiques mis en jeu**

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les caractéristiques C-V et G-V de structures MIM, puis nous discutons de l'influence de la fréquence de travail sur le comportement de structures Z-RAM. Nous discutons également des propriétés diélectriques de nos structures (caractéristiques C-f et G-f sous différentes polarisations continues), ainsi que des mécanismes qui conduisent à une modification de la capacité après application d'une tension.

## **1. Caractéristiques RF de structures Z-RAM à basses fréquences**

Avant de discuter des mécanismes, dans cette partie nous présentons de manière plus détaillée les caractéristiques RF de structures Z-RAM faisant usage d'empilements Au / HfO<sub>2</sub> (20 nm) / TiN, où HfO<sub>2</sub> est élaboré dans un réacteur ALD (Fiji).

### **a) Cycles C-V et G-V**

Dans ce paragraphe, nous rappelons les cycles C-V et G-V obtenus avec nos structures pour souligner l'évolution remarquable de la capacité qui accompagne la modification de la conductance lors d'un balayage en tension continue. Ainsi, en faisant varier la tension DC entre -4 V et +4 V, nous voyons qu'il est possible de programmer nos structures MIM entre différents états de capacitance (et de conductance), et que des cycles C-V et G-V globalement reproductibles peuvent être obtenus (figures 3\_1 et 3\_2).

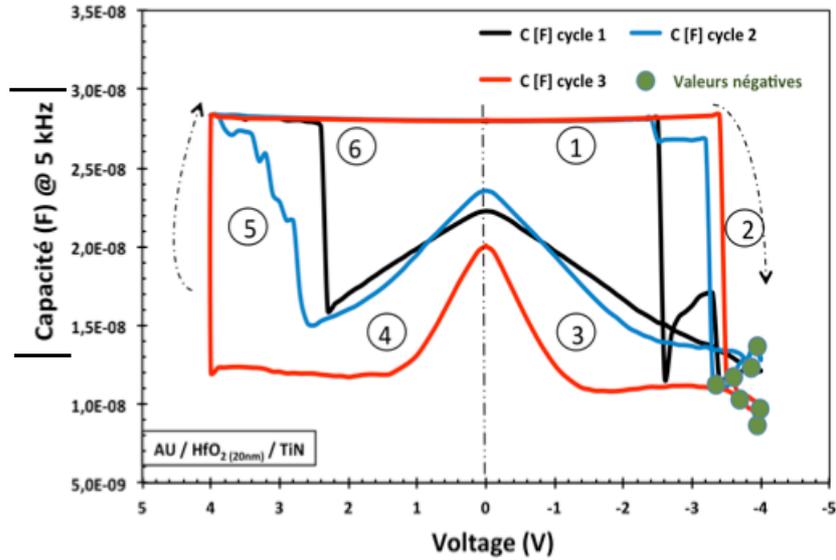


Figure 3\_1 : Cycles C-V à 5 kHz. La structure MIM utilisée est Au / HfO<sub>2</sub> (20nm) / TiN.

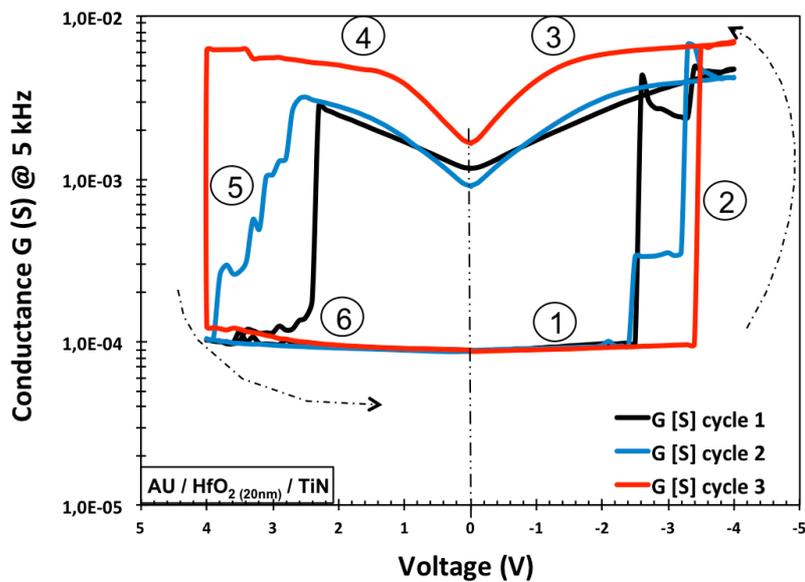


Figure 3\_2 : Cycles G-V à 5 kHz. La structure MIM utilisée est Au / HfO<sub>2</sub> (20nm) / TiN.

Le cycle C-V peut être subdivisé en 6 parties. La partie 1 correspond à la capacité initiale. Aux alentours de -2 / -3 V, la capacité bascule brutalement vers de faibles valeurs (de  $\approx 30$  nF vers  $\approx 10$  nF, à 5 kHz) ; c'est l'étape de SET (partie 2). Notons qu'à la fin de la partie 2 (fin de l'étape de SET) on observe l'apparition de valeurs négatives de capacité. Au cours de la partie 3 (état ON), au-delà de -1,5 V on observe une remontée de la capacité jusqu'à 50% de sa valeur initiale. La deuxième partie du cycle (tensions positives) est le miroir de la première partie : en partie 4 (état ON), la capacité diminue progressivement jusqu'à 1,5 V, puis reste constante avant de brutalement commuter vers sa valeur

initiale pour une tension de l'ordre de 4 V (partie 5, étape de ReSET). Le retour à 0 V (état ON) se fait exactement sur la valeur initiale de capacité, montrant une restauration totale de l'état initial de la capacité (partie 6).

En figure 3\_2, nous montrons la commutation conjointe de la conductance entre un état isolant (état OFF) et un état conducteur (état ON). Le cycle G-V est remarquablement corrélé au cycle C-V.

La figure 3\_3 présente l'influence de la fréquence sur les cycles C-V. Il n'y a pas de différences marquées lorsque la fréquence évolue de 500 Hz à 10 kHz. On observe une légère augmentation de la valeur de la capacité à état OFF, à basse fréquence (Figure 3\_3\_a), 500 Hz). Cette diminution est le reflet d'un phénomène de relaxation diélectrique. Dans l'état ON, les valeurs minimales de capacité atteinte (à -4 V) ne varient pas avec la fréquence (considérant la reproductibilité d'un cycle à l'autre). On note juste que la capacité dépend moins de la tension DC lorsque la fréquence augmente. Cela se traduit par une capacité à V=0 plus faible ( $\Delta C$  à V=0 plus important) lorsque la fréquence augmente. La figure 3\_4 montre de manière plus détaillée l'évolution de la capacité dans l'état ON en fonction de la tension.

Les cycles G-V sont montrés en figure 3\_5. La conductance dans l'état OFF augmente avec la fréquence. Cette dispersion en fréquence est la conséquence des mécanismes de transport qui seront discutés au § 2.a). Du point de vue des applications, on peut dire que le ratio  $G_{ON}/G_{OFF}$  augmente lorsque la fréquence diminue.

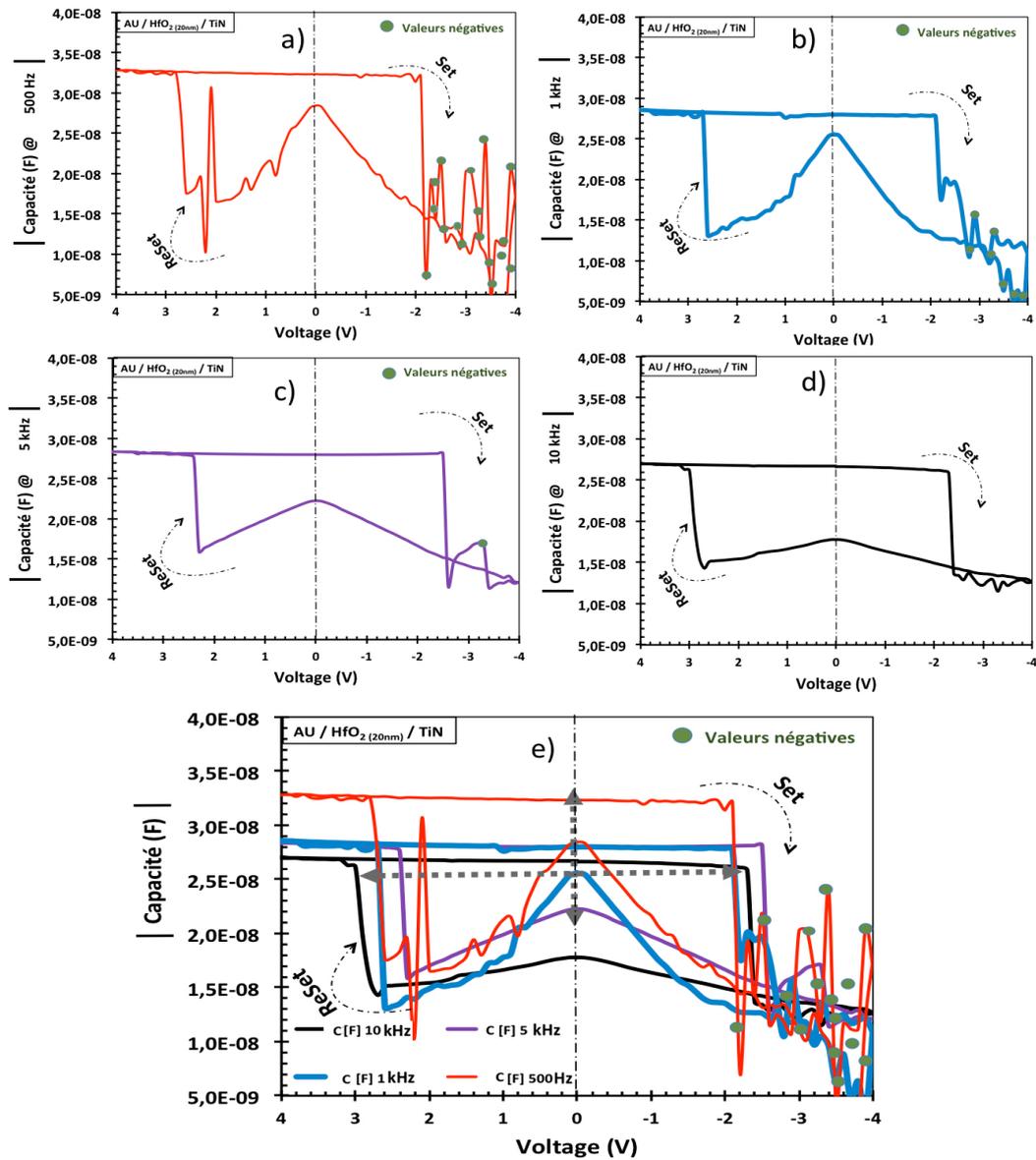


Figure 3\_3 : a), b), c), d) Caractéristiques C-V pour différentes fréquences e) Superposition C-V des courbes présentées sur les figures a-d (10 kHz, 5 kHz, 1 kHz, 500 Hz) ; avec une tension AC de 0,1 V<sub>rms</sub>.

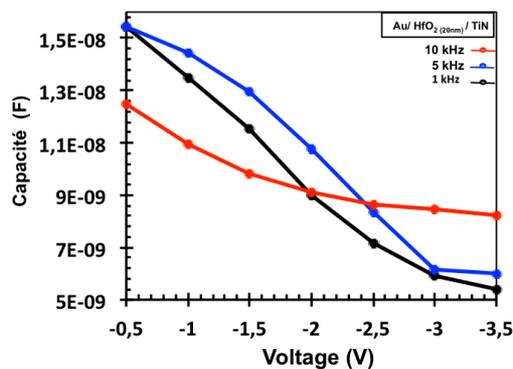


Figure 3\_4 : Variation de la capacité à l'état ON pour différentes fréquences.

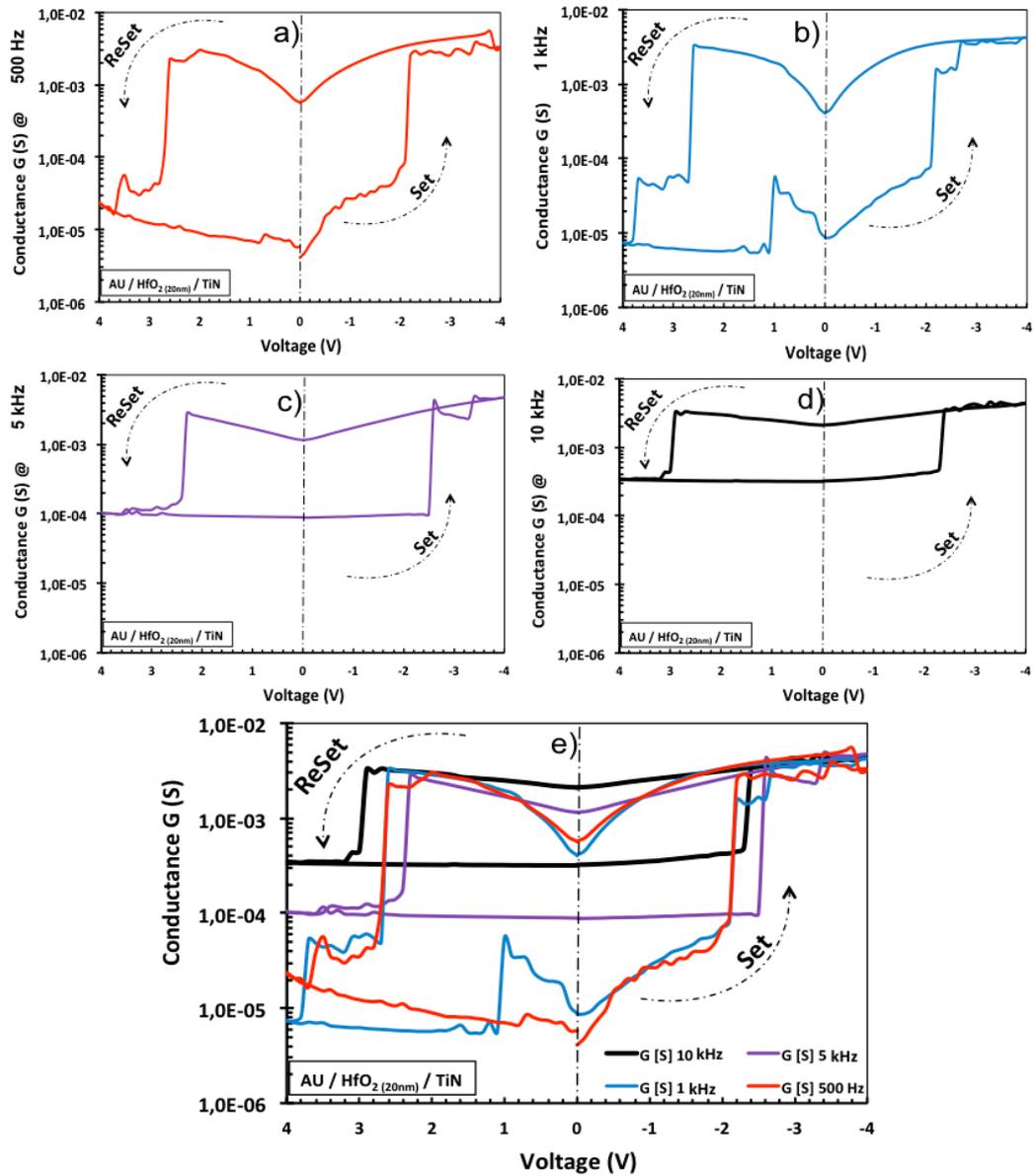


Figure 3\_5 : a), b), c), d) Caractéristiques G-V pour différentes fréquences , e) Superposition G-V des courbes présentées sur les figures a-d (10 kHz, 5 kHz, 1 kHz, 500 Hz) ; avec une tension AC de  $0,1 V_{\text{rms}}$ .

## b) Caractérisation en fréquence sous différentes polarisations

Pour mieux comprendre la modification de C et de G sous l'influence d'une tension continue, nous avons procédé à des mesures en fréquence en fonction de la polarisation. Les figures 3\_6 et 3\_7 montrent la dispersion en fréquence de C et de G, pour différentes tensions négatives (les tensions négatives correspondent à l'étape de SET dans les caractéristiques C-V et G-V).

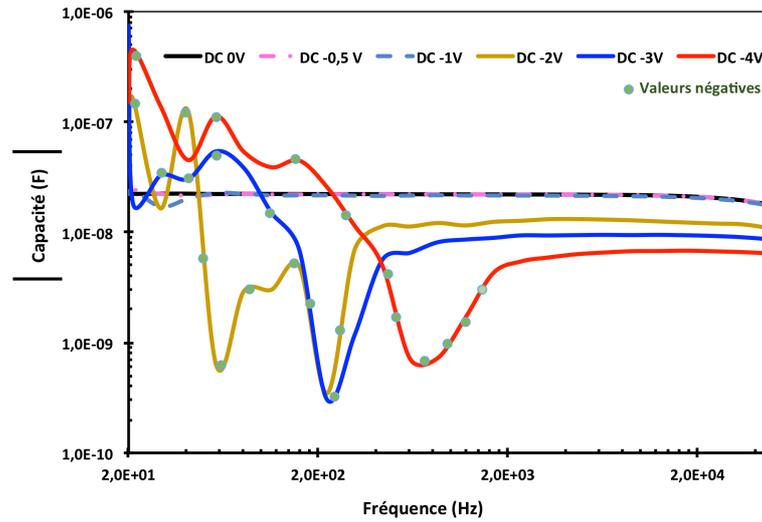


Figure 3\_6 : Evolution de la capacité C en fonction de la fréquence, pour différentes tensions DC négatives.

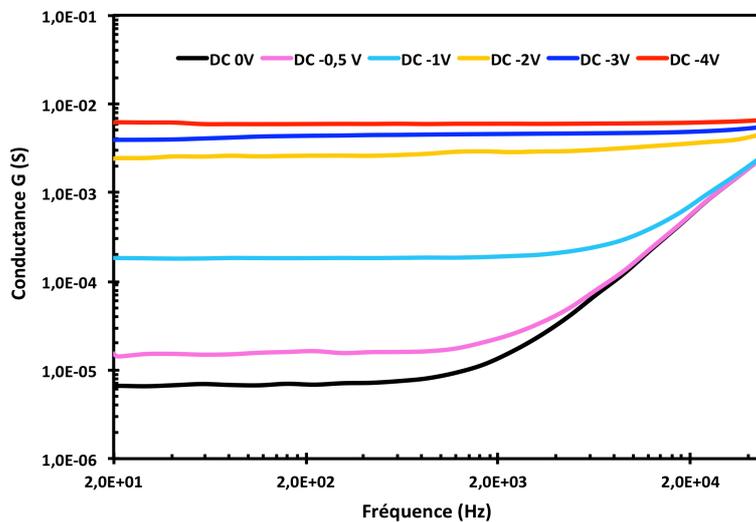


Figure 3\_7 : Evolution de la conductance G en fonction de la fréquence, pour différentes tensions DC négatives.

Dans l'état vierge (tension DC de 0 V), la capacité a une valeur comprise entre 25 et 30 nF (suivant les échantillons), ce qui correspond à une constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) comprise entre 18 et 22. Cette valeur est en accord avec celles données dans la littérature où la valeur de la permittivité est comprise entre

17 et 25 [1] [2], confirmant que nos structures MIM ont été correctement réalisées. Pour bien comprendre le comportement de la conductance en fonction de la fréquence et de la tension DC (figure 3\_7), nous commencerons par un rappel sur la théorie du transport en courant alternatif.

## 2. Les mécanismes de modification de l'impédance sans et avec application d'une tension DC

### a) Théorie résumée du transport en courant alternatif

Nous allons tout d'abord nous intéresser à la conduction alternative en l'absence de tension DC. La figure 3\_7 a montré que la conductance, en l'absence de tension DC (0 V), était constante ( $G_0 \approx 10^{-5}$  S) jusqu'à une fréquence caractéristique  $f_c \approx 1$  kHz, puis qu'elle augmentait avec la fréquence, suivant une loi du type

$$G \sim \omega^s \quad (f > f_c) \quad (3.1)$$

Avec  $s$  un coefficient pratiquement indépendant de la fréquence. Cette loi de dispersion est observée dans la plupart des diélectriques, elle peut être modélisée par un transport par sauts au-delà de barrières de potentiel corrélées ("CBH", ou "Correlated Barrier Hopping" en anglais) [3] [4].

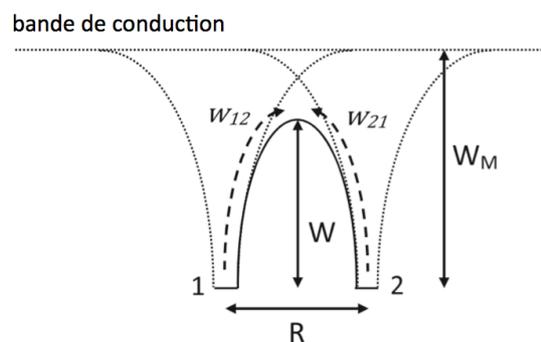


Figure 3\_8 : Représentation du mécanisme de transport de type CBH (Correlated Barrier Hopping) [3] [4].

Des défauts, probablement des lacunes d'oxygène, existent dans le matériau vierge et introduisent des niveaux électroniques situés à  $W_M$  de la bande de conduction (figure 3\_8). On suppose qu'il existe des paires de défauts suffisamment proches (distance de séparation  $R$ ) pour avoir un recouvrement partiel des potentiels coulombiens. Les électrons sautent d'un piège à un autre au-delà de la barrière  $W$ , qui vaut

$$W = W_M - \frac{e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r R} \quad (3.2)$$

En régime alternatif les électrons oscillent entre les deux niveaux, ce qui équivaut à un moment dipolaire oscillant dans ce champ alternatif. Le temps de relaxation associé à ce dipôle peut être relié à  $W$  par la relation

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (3.3)$$

Où  $1/\tau_0$  est de l'ordre d'une fréquence phonon.

En tenant compte de la relation (3.2) on obtient

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W_M}{kT}\right) \exp\left(-\frac{e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r R kT}\right) \quad (3.4)$$

Si la distance  $R$  était la même pour toutes les paires de défauts, on aurait un temps de relaxation unique et ainsi une réponse de Debye. Si  $R$  varie, il faut alors intégrer sur toutes les valeurs possibles de  $R$ . Dans le cas d'une distribution aléatoire de  $R$  dans le volume du matériau, Elliott [3] a montré que la conductance  $G$  pouvait s'écrire :

$$G \sim R^6 \omega \quad (3.5)$$

où  $\omega$  est la fréquence du champ.

La loi (empirique)  $G \sim \omega^s$  provient de la dépendance de  $R$  avec  $\omega$ . En effet, à une fréquence de mesure donnée ( $\omega$ ), la contribution majeure à  $G$  provient de paires de pièges ayant un temps de relaxation  $\tau \approx 1/\omega$  (condition de résonance). Mais le temps de relaxation dépend de la distance de séparation (voir relation (3.4)). Autrement dit, à la fréquence  $\omega$ , les pièges qui répondent sont ceux pour lesquels  $R$  vérifie  $\tau(R) = 1/\omega$ . En inversant la relation (3.4), on trouve

$$R(\omega) = \left(\frac{e^2}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r}\right) / \left[W_M - kT \cdot \text{Ln}\left(\frac{1}{\omega \tau_0}\right)\right] \quad (3.6)$$

Ainsi, lorsque  $\omega$  augmente,  $R(\omega)$  diminue, et la relation (3.6) montre que  $G$  augmente de manière sous-linéaire avec  $\omega$ . Il est possible d'obtenir la loi exacte  $G(\omega)$  en reportant (3.6) dans (3.5), mais de manière pratique (empirique) on utilise la loi  $G \sim \omega^s$  (relation (2\_2)). En théorie,  $s < 1$  (le plus généralement aux alentours de 0,8), et  $s$  dépend légèrement de la fréquence.

La théorie ci-dessus, notamment la relation (3.1) (ou (3.5)), suppose que l'on a des paires de défauts isolées. Il y a oscillation de porteurs entre défauts (courant de déplacement), mais pas de transport entre les électrodes (courant de conduction). Lorsque plusieurs défauts sont connectés, il peut y avoir un chemin continu établi entre les deux électrodes ("percolation"). Ainsi, lorsque la fréquence diminue, les porteurs peuvent circuler entre plusieurs défauts au cours d'une demi-période, jusqu'à

circuler entre les deux électrodes. Dans ce cas on rejoint la conductivité mesurée en courant continue ( $G_{dc}$ ). C'est la valeur  $G_0$  ( $= G_{dc}$ ) mesurée pour  $f < f_c$  :

$$G = G_{dc} \quad (f < f_c) \quad (3.7)$$

Comme souligné par Dyre [5], cela se produit à condition que la fréquence de mesure soit inférieure à  $1/\tau_{max}$ , où  $\tau_{max}$  est le temps de relaxation maximal le long du chemin de percolation (paire de défauts avec un R maximal, qui contrôle alors le transport le long du chemin de conduction). On conçoit donc que

$$f_c \approx 1/\tau_{max} \quad (3.8)$$

Plus  $\tau_{max}$  est élevé, plus la barrière de potentiel rencontrée le long du chemin de percolation est élevée, et donc plus la conductivité  $G_{dc}$  est faible. Ceci est contenu dans la relation empirique dite de "Barton-Nakajima-Namikawa" (BNN) [6],

$$G_{dc} \sim f_c \quad (3.9)$$

qui montre que l'intensité du plateau de conduction à basses fréquences ( $G = G_{dc}$  pour  $f < f_c$ ) varie proportionnellement avec la fréquence de transition ( $f_c$ ) au-delà de laquelle on observe une dispersion ( $G \sim \omega^s$  pour  $f > f_c$ ).

Nous allons maintenant dire quelques mots sur l'influence d'une tension DC (tension continue superposée à la tension alternative). Il n'y a pas de théorie simple dans ce cas, la relation (3.5) étant établie uniquement pour une absence de tension DC (systèmes linéaires). Une tension continue crée une dissymétrie au niveau d'une paire de défauts. Si  $V_2 > V_1$  ( $V_i$  étant le potentiel au niveau du piège  $i$ ) la barrière de potentiel vue par un électron pour sauter de 1 vers 2 ( $w_{12}$  en figure 3\_8) est abaissée de  $eE_0R/2$ , où  $E_0$  est le champ DC ( $E_0 = (V_2 - V_1)/R$ ). Ainsi,  $w_{12} = W - eE_0R/2$ . De même, la barrière de potentiel pour un saut de 2 vers 1 ( $w_{21}$  en figure 3\_8) est augmentée de  $eE_0R/2$ , et  $w_{21} = W + eE_0R/2$ . La dissymétrie créée par la polarisation continue fait que les porteurs se retrouvent "bloqués" dans le piège 2, et la barrière  $w_{21}$  détermine le temps de relaxation des paires isolées (i.e. le temps de relaxation du dipôle associé à une paire isolée est augmenté). Dans le cas d'un chemin de percolation (paires connectées), pendant la demi période positive, du fait que  $w_{12} < W$ , un plus grand nombre de porteurs peut circuler dans le sens  $1 \rightarrow 2$ . Cela revient à dire que  $\tau_{max}$  est abaissé,  $f_c$  est augmentée, et donc  $G_{dc}$  est aussi augmentée. Ceci est bien observé en figure 3\_7 (comparer par exemple les caractéristiques pour une tension DC de 0 V, -0,5 V et -1 V).

Jusqu'à présent, la cellule n'a pas commuté dans l'état ON. Pour une tension DC de -2 V, la cellule bascule dans cet état ON. Quel que soit la nature du chemin de conduction (lacunes d'oxygène ou

atomes de titane) on peut imaginer que la densité de défauts est suffisamment élevée pour conduire à une barrière  $W$  de faible valeur (valeurs de  $R$  faibles car densité de défauts élevée). Dans ce cas,  $f_c$  est fortement augmentée ( $\gg 10^4$  Hz), et nous n'observons plus de dispersion dans notre gamme de fréquences. Ainsi, on observe un plateau dans les caractéristiques  $G(f)$  (figure 3\_7, tensions DC de -2 V, -3 V, -4 V).

## b) Caractéristiques expérimentales, influence de la résistance série

La courbe expérimentale (figure 3\_7 DC 0V) obtenue pour une tension DC nulle montre un coefficient  $s$  proche de 1,8, valeur très supérieure à 1, ce qui n'est pas attendu (en théorie  $s < 1$ ). Ceci est sans doute dû à la résistance série de la structure ( $\approx 50 \Omega$ , électrode TiN). En effet, si  $r_s$  est la résistance série, et si  $R$  et  $C$  sont la résistance et la capacité de la MIM (modèle R//C voir Figure 3\_9), alors il est facile de montrer que la conductance équivalente (mesurée par l'impédance-mètre) est :

$$G_{eq} = \frac{1}{R+r_s} \frac{1+(f/f_{c1})^2}{1+(f/f_{c2})^2} \quad (3.10)$$

Avec  $f_{c1} \approx 1/(2\pi\sqrt{R \cdot r_s} C)$  et  $f_{c2} \approx 1/(2\pi r_s C)$  (en supposant  $r_s \ll R$ ). Notons que  $f_{c1} \ll f_{c2}$ .

Pour  $f \ll f_{c1}$ , on retrouve  $G_{eq} \approx 1/R$  (la résistance est celle de la MIM) ; et pour  $f \gg f_{c2}$ , on trouve  $G_{eq} \approx 1/r_s$  (la résistance série domine).

Entre ces deux fréquences ( $f_{c1} \ll f \ll f_{c2}$ ),  $G_{eq} \approx r_s C^2 \omega^2$ . La conductance augmente en  $\omega^2$ . C'est ce qui est approximativement observé en figure 3\_7. On peut donc dire que la dispersion observée en figure 3\_7 ( $G \sim \omega^s$ , avec  $s \approx 1,8$ ) provient de la résistance série. La contribution des paires de défauts ( $s < 1$ , mécanisme de polarisation discuté auparavant, § 2.a) est masquée par la résistance série (c'est-à-dire  $f_c > f_{c1}$ ). Néanmoins, lorsque la tension continue DC augmente,  $G_{dc}$  augmente, et donc  $f_{c1}$  augmente (comme  $f_c$ ) car  $f_{c1} \sim 1/\sqrt{R}$  (et  $R=1/G_{dc}$ ).

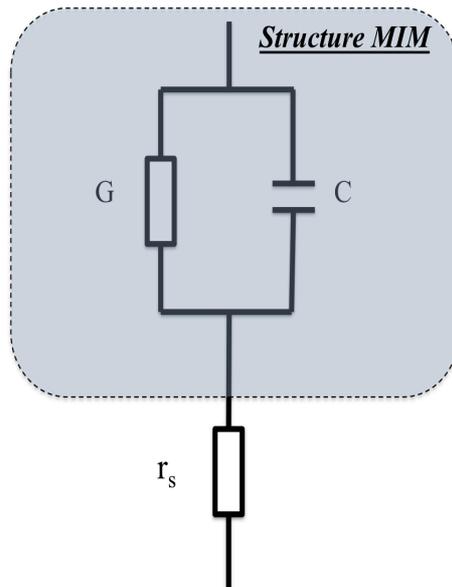


Figure 3\_9 : Schéma électrique équivalent d'une capacité MIM, modèle R//C.

### c) Diminution de la capacité dans l'état ON

Dans l'état OFF (tension DC de 0 V, -0,5 V, -1 V), la capacité ne varie pas avec la tension DC (ou très faiblement, figure 3\_1 , ceci pouvant être attribué à des effets de non-linéarités que nous ne discuterons pas ici [4]). En figure 3\_6, dans l'état ON (tension DC de -2 V, -3 V, -4 V), on constate que la capacité diminue. Elle garde une valeur constante (à tension DC fixe) pour des fréquences supérieures au kHz, puis rejoint des valeurs négatives de plus en plus fortes lorsque la fréquence décroît en dessous de quelques 100 Hz. Plus la tension DC est importante, plus la diminution de la capacité est importante, et plus la fréquence de transition vers des valeurs négatives est élevée. C'est cette diminution de C que nous allons maintenant discuter.

Discutons tout d'abord la diminution de C observée au-delà du kHz. Cette variation de la capacité peut être attribuée à la création du filament conducteur (figure 3\_10, où nous avons considéré que le filament conducteur était constitué de lacunes d'oxygènes, mais le même raisonnement peut s'appliquer à un filament de titane).

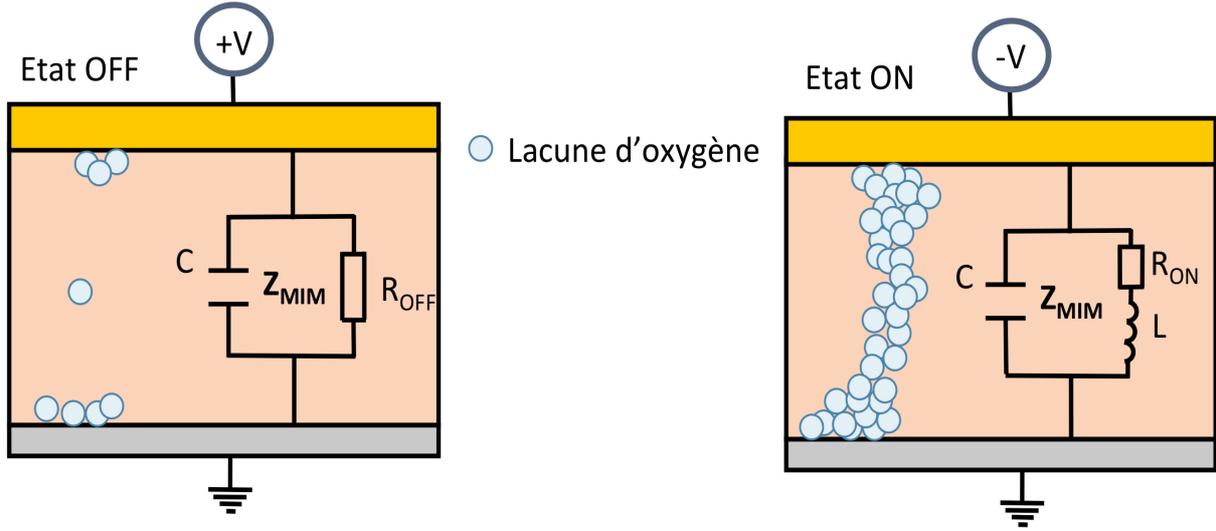


Figure 3\_10 : Illustration du circuit électrique équivalent dans l'état OFF et dans l'état ON.

Dans l'état OFF, la structure MIM est classiquement modélisée par une capacité ( $C$ ) en parallèle avec une forte résistance ( $R_{OFF}$ ).  $C$  correspond aux phénomènes de polarisation dans  $HfO_2$ , et  $R_{OFF}$  aux mécanismes de transport intrinsèques discutés au § 2.a ( $G_{OFF} = 1/R_{OFF}$ ). L'admittance de la structure est

$$Y_{OFF} = G_{OFF} + j\omega C \quad (3.11)$$

Dans l'état ON, nous considérons que le filament conducteur introduit une inductance  $L$  (ceci sera discuté plus loin) [7]. Le filament conducteur est donc modélisé par une résistance série ( $R_{ON}$ ) en série avec une inductance  $L$ . L'admittance du filament vient se rajouter en parallèle de l'admittance initiale. Le diamètre du filament étant beaucoup plus petit que la surface des électrodes, on peut considérer que la capacité ( $C$ ), au sens des mécanismes de polarisation usuels, est la même que dans l'état OFF (la quasi-totalité du volume de  $HfO_2$  n'est pas modifiée pendant l'étape de SET car l'étape de SET n'affecte le matériau qu'en des points très localisés sous les électrodes). De même,  $R_{OFF}$  est toujours présente dans l'état ON, mais court-circuitée par  $R_{ON}$  (sur le schéma de la figure 3\_10,  $R_{OFF}$  n'est plus représentée car  $R_{ON} \ll R_{OFF}$ ). Finalement, dans l'état ON, l'admittance de la structure est donnée par  $C$  en parallèle avec ( $R_{ON} + j\omega L$ ) [7]:

$$Y_{ON} = j\omega C + \frac{1}{R_{ON} + j\omega L} = \frac{R_{ON}}{R_{ON}^2 + (L\omega)^2} + j\omega \left( C - \frac{L}{R_{ON}^2 + (L\omega)^2} \right) = G_{ON} + j\omega C_{ON} \quad (3.12)$$

où  $C_{ON}$  est la capacité équivalente dans l'état ON,

$$C_{ON} = C - \frac{L}{R_{ON}^2 + (L\omega)^2} = C - \frac{L}{R_{ON}^2} \frac{1}{1 + (\omega\tau_f)^2} \quad (3.13)$$

et  $G_{ON}$  est la conductance équivalente dans l'état ON,

$$G_{ON} = \frac{R_{ON}}{R_{ON}^2 + (L\omega)^2} = \frac{1}{R_{ON}} \frac{1}{1 + (\omega\tau_f)^2} \quad (3.14)$$

Avec  $\tau_f = L/R_{ON}$  la constante de temps associée au filament.

L'équation (3.13) montre clairement que, dans l'état ON, la capacité de la structure MIM diminue du fait de l'inductance parallèle amenée par le filament conducteur.

La figure 3\_7 montre que la conductance ne varie pas avec la fréquence (état ON), aussi on peut considérer que  $\omega\tau_f \ll 1$ , c'est-à-dire  $G_{ON} \approx 1/R_{ON}$  et une diminution de capacité  $\Delta C = C - C_{ON} \approx (L/R_{ON}^2)$ . Pour une tension DC de -2 V, on mesure  $G_{ON} = 2,5.10^{-3}$  S, soit  $R_{ON} = 400 \Omega$ , et  $\Delta C = 1.10^{-8}$  F, soit  $L = 1,6$  mH. La constante de temps  $\tau_f$  est de l'ordre de 4  $\mu$ s. La valeur de L obtenue est très élevée, nous y reviendrons par la suite (§ 2.d).

Les équations (3.13) et (3.14) montrent également clairement que la conductance dans l'état ON et que la variation de capacité,  $\Delta C = C - C_{ON}$ , sont liées,

$$\Delta C = \tau_f G_{ON} \quad (3.15)$$

Ici  $\tau_f$  peut être vue comme une constante liée aux mécanismes de transport dans le filament (voir § 2.d). Cette corrélation a été bien vérifiée dans le cadre des travaux de thèse de Cédric Mannequin [7] [8] lors de mesures  $C(t)$  et  $G(t)$  (on applique une tension DC, et on suit en fonction du temps l'évolution de C et de G), voir figure 3\_11. La même corrélation entre  $\Delta C$  et  $G_{ON}$  se vérifie en effectuant des mesures sur des échantillons programmés dans l'état ON en utilisant différents courants de compliance  $I_c$ . Dans ce cas nous programmons notre structure dans l'état ON en utilisant le mode I-V (en fixant un courant de compliance  $I_c$ ), puis nous procédons à des mesures de capacité et de conductance en fonction de la fréquence sur les échantillons préalablement programmés dans l'état ON (figure 3\_12).

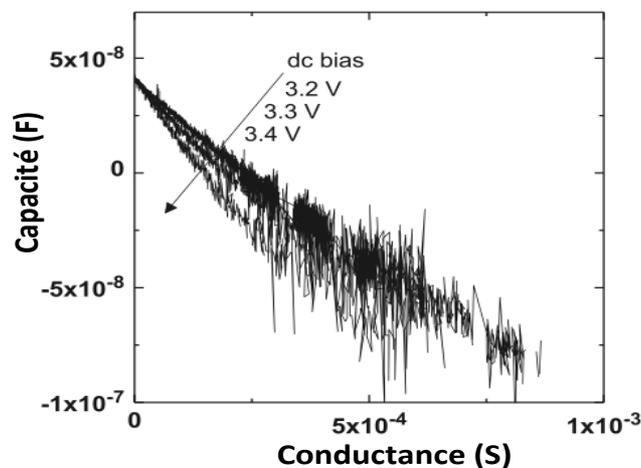


Figure 3\_11 : Evolution de la capacité C en fonction de la conductance, sous l'effet d'une tension continue DC [8] [7].

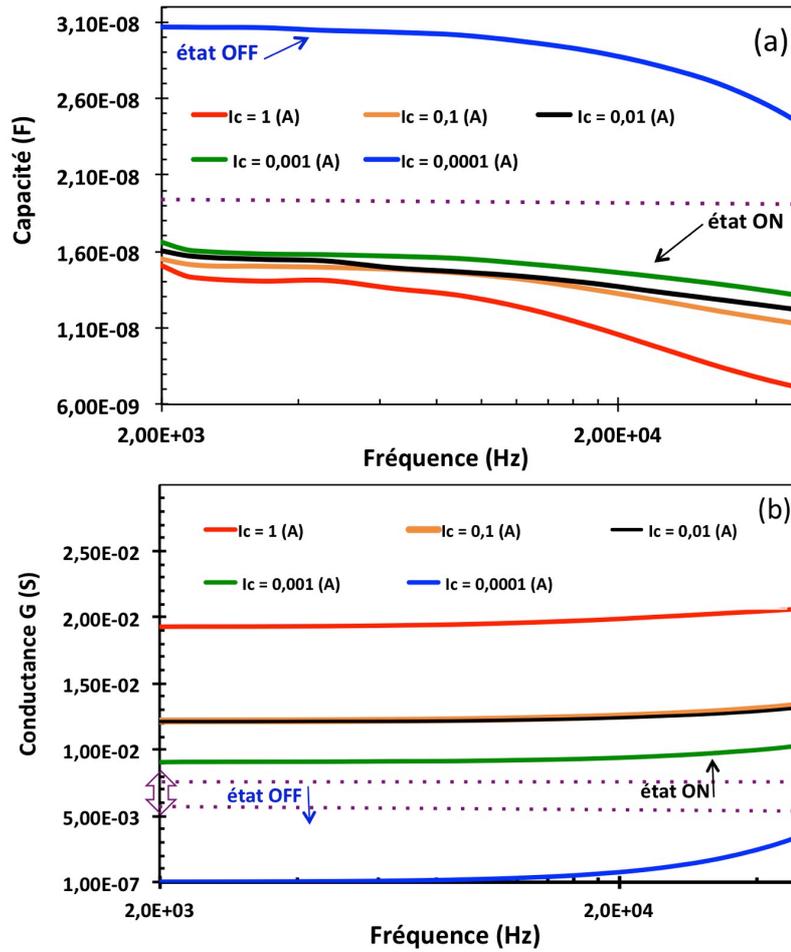


Figure 3\_12 : (a), (b) Impact du courant de compliance sur la capacité C et la conductance G.

Sur la figure 3\_12 on voit qu'il est nécessaire d'avoir un courant de compliance supérieur à 1 mA pour conserver un état ON. Plus le courant de compliance est élevé, plus la conductance est élevée (ce qui était attendu), et plus la capacité diminue. La variation de C et de G en fonction de  $I_c$  est représentée en figure 3\_13 (fréquence de 2 kHz).

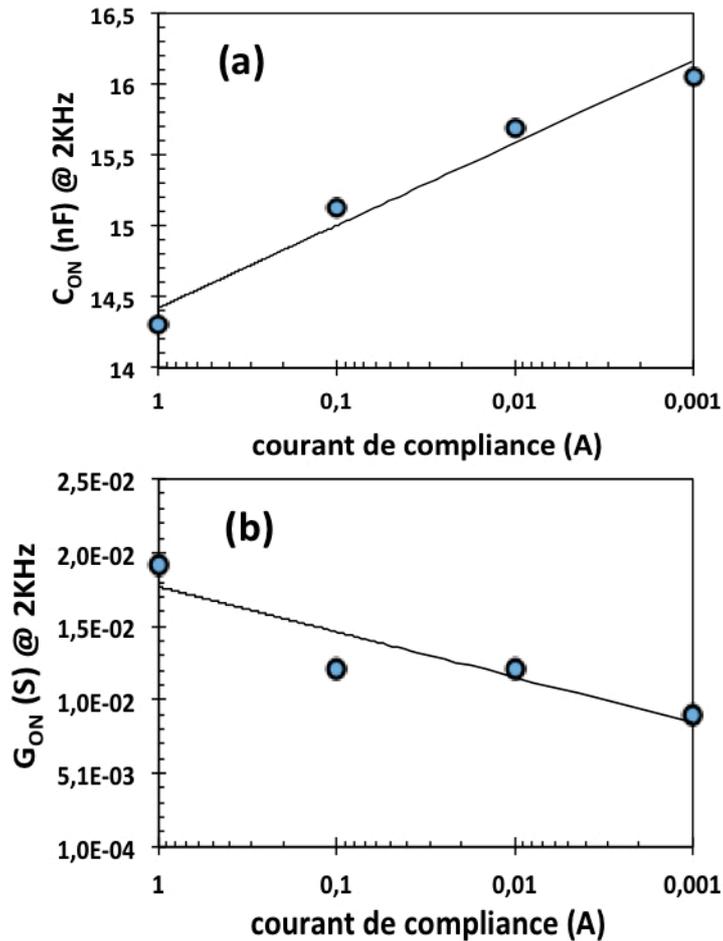


Figure 3\_13 : (a), (b) Evolution de la capacité et de la conductance dans l'état ON (mesurées à 2 kHz) en fonction du niveau du courant de compliance utilisé pour programmer la cellule dans l'état ON.

L'ensemble de ces résultats, résumés par l'équation (3.15), montrent que la variation de capacité ne peut pas être obtenue indépendamment d'une variation de conductance. Ainsi, contrairement à ce que nous espérons, il semble difficile d'obtenir une mem-impédance avec une partie résistive et une partie capacitive indépendamment ajustables.

## d) Inductance du filament conducteur

Dans ce paragraphe nous discutons de l'origine de l'inductance (L) amenée par le filament et qui est à l'origine de la diminution de C (relation (3.13)).

### d.1) Inductance magnétique

Rappelons tout d'abord comment est définie une inductance en électromagnétisme. L'inductance (plus précisément l'auto-inductance) d'un circuit est classiquement définie par le flux du champ magnétique à travers le circuit. Or le flux nécessite de définir une surface, ce qui n'est possible que pour des circuits fermés, c'est-à-dire pour des boucles de courant (le champ magnétique étant créé par le courant dans la boucle).

Le premier problème qui se pose [9] est de définir L lorsque le circuit n'est pas fermé, comme c'est le cas ici pour un unique "fil" (filament). On peut définir l'inductance d'un fil dans le cas d'une ligne bifilaire (où il existe un fil de "retour", ce qui permet de définir une boucle de courant), mais cela n'est pas possible dans notre cas. Néanmoins, en considérant un fil unique comme une partie d'une ligne bifilaire avec un fil de retour "à l'infini", Rosa [9] a montré que l'inductance d'un fil peut être approximée par

$$L = \frac{\mu_0 l}{2\pi} \left( Ln \frac{2l}{d} - \frac{3}{4} \right) \quad (3.16)$$

Où  $l$  est la longueur du fil,  $d$  est son diamètre, et  $\mu_0$  est la perméabilité du vide (fil non ferromagnétique). Dans notre cas, nous avons vu que L est de l'ordre du mH (estimée au § 2.c). Or le facteur  $\mu_0 l / 2\pi$  est de l'ordre de  $10^{-15}$  H, et aucune valeur réaliste de  $d$  ne peut conduire au mH. Ainsi nous pouvons écarter une inductance magnétique (« classique ») comme source de L.

Notons que nous avons considéré un possible artefact de mesure (inductance des câbles coaxiaux, de l'ordre de  $10^{-7}$  H/m), mais cela ne permet pas d'expliquer les valeurs de L mesurées (mH).

### d.2) Inductance cinétique (modèle de Drude)

Une inductance "classique" (dite "magnétique", habituellement notée  $L_M$ ) ne peut donc pas expliquer la valeur trouvée au § 2.c ( $L = 1,6$  mH). Il faut considérer une définition plus générale de l'inductance, comme étant un dipôle pour lequel *le courant est en retard sur la tension*. On parle alors d'inductance

"cinétique" ("kinetic inductance" en anglais, notée  $L_K$ ) [10] [11]. L'inductance cinétique existe pour tout conducteur et est contenue dans l'expression classique de Drude pour la conductivité en AC :

$$\sigma = \frac{n q^2 \tau_e}{m} \frac{1}{1+j\omega\tau_e} = \frac{n q^2 \tau_e}{m} \left( \frac{1}{1+(\omega\tau_e)^2} - j\omega \frac{\tau_e}{1+(\omega\tau_e)^2} \right) \quad (3.17)$$

Où  $n$  est la densité électronique,  $q$  et  $m$  sont la charge élémentaire et la masse d'un électron, et  $\tau_e$  est le temps de relaxation électronique. L'équation (3.17) correspond à une admittance  $G+jC\omega$  (modèle G et C en parallèle), avec une capacité négative (terme inductif) et une conductance qui valent :

$$C_{Drude} = -\frac{S}{l} \frac{n q^2 \tau_e^2}{m} \frac{1}{1+(\omega\tau_e)^2} \quad (3.18)$$

$$G_{Drude} = \frac{S}{l} \frac{n q^2 \tau_e}{m} \frac{1}{1+(\omega\tau_e)^2} \quad (3.19)$$

Où  $S$  et  $l$  sont la section et la longueur du conducteur.

En considérant que l'admittance de notre filament se rajoute à celle de la MIM, alors  $C_{ON} = C + C_{Drude}$  et l'équation (3.18) fournit de manière directe  $\Delta C = -C_{Drude}$  ( $C_{Drude} < 0$ ).

Les équations (3.18) et (3.19) montrent que  $-C_{Drude} = \tau_e G_{Drude}$ , ce qui est l'équivalent de la relation (3.15) (avec  $\Delta C = -C_{Drude}$ ,  $\tau_f = \tau_e$  et  $G_{ON} = G_{Drude}$ ). Qualitativement, l'inductance cinétique permet donc d'expliquer la diminution de  $C$  ( $\Delta C < 0$ ) et la corrélation entre  $\Delta C$  et  $G_{ON}$ .

En considérant la résistivité  $\rho=1/\sigma$ , l'équation (3.17) fournit  $\rho = (m/nq^2\tau_e)(1+j\omega\tau_e)$ , ce qui correspond à une impédance  $R+jL\omega$  (modèle R et L en série), avec une inductance cinétique et une résistance valant :

$$L_{Drude} = L_K = \frac{l}{S} \frac{m}{nq^2} \quad (3.20)$$

$$R_{Drude} = \frac{l}{S} \frac{m}{nq^2\tau_e} \quad (3.21)$$

La corrélation entre partie résistive et partie réactive s'écrit alors :  $L_{Drude}=R_{Drude}\tau_e$ .

Pour pouvoir mesurer  $C_{Drude}$  ( $L_{Drude}$ ), c'est-à-dire pour pouvoir séparer les parties réelles et imaginaires de l'admittance (de l'impédance), il faut que l'impédance-mètre puisse mesurer de très faibles déphasages entre le courant et la tension. Généralement, avec une instrumentation courante (du type de notre impédance-mètre HP 4284), les angles de phase minimaux qu'il est possible de mesurer sont de l'ordre de  $10^{-4}$  rad. On doit donc avoir  $-\omega C_{Drude} > 10^{-4} G_{Drude}$  ( $\omega L_{Drude} > 10^{-4} R_{Drude}$ ), ce qui est équivalent à  $\omega\tau_e > 10^{-4}$ . Dans les conducteurs usuels, le temps de relaxation  $\tau_e$  est très faible, de l'ordre de  $10^{-14}$  s, c'est pourquoi il est généralement impossible de mesurer une inductance cinétique dans le domaine RF. Ce n'est que dans des systèmes spéciaux, où le temps de relaxation des porteurs est très grand, comme des supraconducteurs [10] ou des gaz d'électrons 2D [11], qu'une inductance cinétique a

pu être mise en évidence. Formulé autrement, à une fréquence donnée ( $\omega$ ) il faut un temps de relaxation des porteurs important ( $\tau_e > 10^{-4}/\omega$ ) pour pouvoir observer que le courant est en retard par rapport à la tension (terme inductif). Au § 2.c, nous avons vu que  $\tau_e$  est de l'ordre de la  $\mu$ s, ce qui rend la mesure de la partie inductive possible dans le domaine RF ( $\omega > 100$  Hz).

Si nous appliquons l'équation (3.20) à un filament métallique ayant une longueur  $l = 10$  nm et une section  $S = 1$  nm x 1 nm, on trouve  $L_K$  de l'ordre de  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  H (ici nous avons considéré une densité électronique typique dans les métaux,  $n \approx 10^{28}$ - $10^{29}$  m<sup>-3</sup>). Cette valeur est très inférieure à la valeur mesurée (1,6 mH, voir § 2.c). L'inductance cinétique associée au modèle de conduction de Drude ne permet donc pas d'expliquer nos observations.

Le modèle de Drude est établi pour un transport par électrons délocalisés. Il faudrait sans doute considérer un autre modèle de transport dans le filament, probablement un mécanisme de transport par sauts entre états localisés, du type de celui développé au § 2.a. Si on reprend l'équation (3.3), un temps de relaxation ( $\tau_e$ ) aux alentours de la  $\mu$ s conduit à une barrière d'énergie de 0,3 eV. En considérant des défauts distants de 5 Å (R), et une constante diélectrique de 20, l'équation (3.2) fournit une profondeur de pièges de 0,9 eV. Ce simple calcul montre qu'un temps de relaxation aux alentours de la  $\mu$ s est plausible pour un mécanisme de transport par sauts. Dans ce cadre, il resterait à établir l'expression de  $L_K$ , mais ce travail n'a pas été conduit.

Lorsque la tension continue DC augmente, les figures 3\_6 et 3\_7 montrent que  $\Delta C (=C-C_{ON})$  augmente, tout comme  $G_{ON}$ . Cela est également vu dans les cycles C-V et G-V (figures 3\_1). On peut penser que plus la tension DC augmente, plus des canaux de conduction sont ouverts (diminution du temps de relaxation maximal le long d'un chemin de percolation,  $\tau_{max}$ , discuté au § 2.a).

### ***d.3) Inductance cinétique (effets de taille)***

Nous avons aussi considéré un possible effet de taille (filament nanométrique) en reprenant les études sur l'inductance de nano-fils conducteurs [12] [13] [14]. Dans le cas de fils conducteurs ayant un diamètre nanométrique, l'inductance cinétique vaut [12] [14] :

$$L_K = \frac{1}{G_0 v_F} \quad (3.22)$$

Où  $G_0 = 2q^2/h$  ( $h$  est la constante de Planck) se nomme "conductance quantique" ( $7.7 \cdot 10^{-5}$  S), et  $v_F$  est la vitesse des électrons au niveau de Fermi (aux alentours de  $10^6$  m/s). La relation (3.22) conduit à une valeur de  $L_K$  de l'ordre de 10 pH/nm, soit une inductance de l'ordre de  $10^{-10}$  H pour un filament aux alentours de 10 nm de longueur. Des modèles plus poussés fournissent  $L_K \approx 1$  pH/nm pour un filament d'argent ou de cuivre de 1 nm de diamètre [13], soit une inductance de  $10^{-11}$  H pour un filament

métallique de 10 nm de longueur (et de 1 nm de diamètre,  $L_K$  diminuant lorsque le diamètre augmente). Quel que soit le raffinement du modèle employé, on est très loin du mH, et un effet de taille ne peut pas expliquer nos valeurs d'inductance.

#### ***d.4) Capacités négatives***

Jusqu'à présent, nous avons discuté de la valeur de  $C_{ON}$  dans la partie hautes fréquences de nos spectres ( $> \text{kHz}$ ). Dans cette gamme de fréquence,  $C_{ON}$  reste positive, et demeure constante.

En figure 3\_6, pour des fréquences inférieures à quelques centaines de hertz,  $C_{ON}$  prend des valeurs négatives. On remarque également que  $C_{ON}$  montre d'importantes fluctuations en cours de mesure, avec une tendance vers des valeurs de plus en plus négatives lorsque la fréquence diminue ( $\Delta C \gg C$ , avec  $\Delta C$  fluctuant, la tendance étant que  $\Delta C$  augmente lorsque la fréquence diminue).

Des capacités négatives ont été rapportées et discutées à maintes reprises dans de nombreux systèmes [15] [16] [17] [18]. Dans tous les cas, le phénomène est décrit comme un retard du courant sur la tension (effet inductif), mais aucun consensus n'existe pour le relier à un mécanisme de transport précis. Ceci est sans doute dû à la très grande variété de systèmes dans lesquels des capacités négatives sont observées, ce qui suggère que plusieurs mécanismes de transport peuvent entraîner des valeurs négatives de capacité.

Dans l'état ON, on pourrait par exemple évoquer un transport entre îlots conducteurs (clusters de lacunes d'oxygène, ou d'atomes de titane), transport à la constante de temps élevée, comme cela a été proposé dans des nano-composites isolant-conducteur [19] [20]. Les fluctuations observées à basses fréquences pourraient alors être dues au mouvement ou à la réorganisation de ces clusters (arrivée / départ d'espèces ayant le temps de migrer sous l'influence du champ électrique alternatif basses fréquences).

On pourrait également penser à une modification de la barrière Schottky due à l'accumulation de charges mobiles (lacunes d'oxygène chargées, ions titane) à l'interface métal-HfO<sub>2</sub>, comme cela a été suggéré dans d'autres dispositifs [21] [22]. Aux basses fréquences, des espèces chargées (lacunes d'oxygène positives, ions titane positifs) suivent le champ électrique alternatif et viennent s'accumuler aux interfaces. Une zone d'accumulation se construit et la barrière Schottky diminue. Lorsque cette zone d'accumulation est suffisamment importante pour conduire à un effet tunnel, une injection soudaine de porteurs (électrons) se produit, conduisant à un pic de courant en retard sur la tension alternative (effet inductif) [21] [22]. La zone d'accumulation est alors annihilée par les électrons

injectés, et le phénomène va se reproduire un peu plus tard, le temps que cette zone d'accumulation se reconstruise.

Notons que l'impédance-mètre mesure la composante du courant à la fréquence de la tension alternative. Ainsi, si on a un pic de courant (ou une série de pics) seul l'harmonique à la fréquence de la tension alternative est mesuré. Pour avoir plus d'information sur les phénomènes mis en jeu il faudrait avoir l'évolution temporelle du courant (suivi du courant à l'oscilloscope), ce qui pourrait constituer un sujet d'étude futur.

### 3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons avancé un certain nombre d'hypothèses permettant de mieux comprendre les mécanismes, peu étudiés dans la littérature, à l'origine de la modification de l'impédance de structures MIM lors de cycles C-V et G-V. Pour mener cette étude, nous avons également procédé à des mesures complémentaires C-f et G-f, sous différentes tensions continues DC superposées à la tension alternative.

La dispersion en fréquence et en tension DC de la conductance (G) peut être relativement bien comprise dans le cadre d'un mécanisme de transport de type CBH (Correlated Barrier Hopping). Nous avons souligné l'impact de la résistance en série amenée par le contact TiN qui modifie les caractéristiques attendues théoriquement (forte valeur du coefficient de dispersion,  $s \approx 1,8$ ).

Les mécanismes contrôlant la variation de la capacité (C) sont plus difficiles à identifier. Nous avons attribué la diminution de capacité ( $\Delta C$ ) dans l'état ON au caractère inductif du filament conducteur. Pour le moment l'origine précise du caractère inductif du filament n'est pas comprise. Nous avons écarté quelques pistes : inductance magnétique, inductance cinétique liée à une conduction métallique (modèle de Drude), ou liée à un effet de taille. En effet, la valeur de l'inductance qu'il faut considérer pour expliquer la diminution de capacité est très élevée ( $L \approx \text{mH}$ ), et aucun des mécanismes précités ne peut l'expliquer. Nous penchons cependant pour l'hypothèse que l'inductance est une inductance cinétique ( $L_K$ ) liée au mécanisme de transport CBH dans le filament, avec une constante de temps élevée ( $\tau_F \approx \mu\text{s}$ ).

En effet, ceci semble confirmé par la corrélation qui apparaît clairement entre la diminution de capacité et le niveau de conductance (la capacité diminue de manière proportionnelle à la conductance dans l'état ON,  $\Delta C = \tau_F G_{ON}$ ). Cette corrélation a été mise en évidence en faisant varier le niveau du

courant de compliance lors de la commutation dans l'état ON (variation de la conductance dans l'état ON). Cette corrélation est qualitativement bien expliquée dans le cadre du modèle de Drude, même si ce dernier ne peut pas expliquer quantitativement la variation de la capacité. Ainsi, la piste d'une inductance cinétique semble confirmée, même s'il reste à élaborer un modèle permettant d'estimer cette inductance dans le cadre d'un mécanisme de transport de type CBH.

Enfin, aux basses fréquences ( $<$  quelques 100 Hz), la capacité dans l'état ON diminue considérablement, pour atteindre des valeurs négatives ( $C_{ON} < 0$ ). Quelques mécanismes ont été discutés (transport entre clusters conducteurs, phénomènes de transport aux interfaces). Dans ce domaine de fréquences, le dispositif présente un caractère inductif. Ceci pourrait être utilisé pour réaliser des inductances à partir de structures MIM.

La corrélation entre la variation de capacité et la conductance semble être un frein aux applications, car cela montre qu'il n'est pas possible de faire varier indépendamment la partie résistive et la partie réactive de nos dispositifs. Le chapitre suivant discutera de ce problème, et plus généralement des applications de nos dispositifs.

## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallace, and J. Anthony, “High- $\kappa$  gate dielectrics: Current status and materials properties considerations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 10, pp. 5243–5275, 2001.
- [2] G. Ghibaudo, J. Coignus, M. Charbonnier, J. Mitard, C. Leroux, X. Garros, R. Clerc, and Gilles Reimbold, “Recent Findings in Electrical Behavior of CMOS High-K Dielectric/Metal Gate Stacks,” *ECS Trans.*, vol. 35, no. 4, pp. 773–804, 2011.
- [3] S. Elliott, “Ac conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors,” *Adv. Phys.*, vol. 36, no. 2, pp. 135–217, 1987.
- [4] O. Khaldi, P. Gonon, C. Vallée, C. Mannequin, A. Sylvestre, and F. Jomni, “Differences between direct current and alternating current capacitance nonlinearities in high-k dielectrics and their relation to hopping conduction,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 8, 84104, 2014.
- [5] J. C. Dyre, “The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 5, pp. 2456–2468, 1988.
- [6] J. C. Dyre, “On the mechanism of glass ionic conductivity,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 88, no. 2–3, pp. 271–280, 1986.
- [7] T. Wakrim, C. Vallée, P. Gonon, C. Mannequin, and A. Sylvestre, “From MEMRISTOR to MEMImpedance device,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 5, p. 53502, 2016.
- [8] C. Mannequin, “Etude des commutations de résistance de l’oxyde d’hafnium,” Thèse de doctorat de l’Université de Grenoble, 2014.
- [9] E. B. Rosa, “The self and mutual inductances of linear conductors,” *Bulletin of the Bureau of Standards*, Vol. 4, no. 2, pp.301-344, 1908.
- [10] R. Meservey and P. Tedrow, “Measurements of the kinetic inductance of superconducting linear structures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 5, pp. 2028–2034, 1969.
- [11] P. Burke, I. Spielman, J. Eisenstein, L. Pfeiffer, and K. West, “High frequency conductivity of the high-mobility two-dimensional electron gas,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 6, pp. 745–747, 2000.
- [12] P. J. Burke, “Luttinger liquid theory as a model of the gigahertz electrical properties of carbon nanotubes,” *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 99, no. 3, pp. 129–144, 2002.

- [13] N. Kharche, S. R. Manjari, Y. Zhou, R. E. Geer, and S. K. Nayak, "A comparative study of quantum transport properties of silver and copper nanowires using first principles calculations," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 23, no. 8, pp. 85501, 2011.
- [14] S. Salahuddin, M. Lundstrom, S. Datta, "Transport effects on signal propagation in quantum wires", *IEEE Trans. Electron Devices.*, vol. 52, no. 8, pp. 1734-1742, 2005.
- [15] A. K. Jonscher, "The physical origin of negative capacitance", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 82, no 1, pp. 75-81, 1986.
- [16] M. Beale, P. Mackay, "The origin and characteristic of negative capacitance in metal-insulator-metal devices", *Phil. Mag.*, vol. 65, no. 1, pp. 47-64, 1992.
- [17] M. Ershov, H. C. Liu, L. Li, M. Buchanan, Z. R. Wasilewski, A. K. Jonscher, "Negative capacitance effect in semiconductor devices", *IEEE Trans. Electron Devices.*, vol. 45, no. 10, pp. 2196-2206, 1998.
- [18] J. Shulman, Y. Y. Xue, S. Tsui, F. Chen, C. W. Chu, "General mechanism for negative capacitance phenomena", *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 13, p. 134202, 2009.
- [19] T. N. Koltunowicz, J. A. Fedotova, P. Zhukowski, A. Saad, A. Fedotov, J. V. Kasink, A. V. Larkin, "Negative capacitance in (FeCoZr)-(PZT) nanocomposite films", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 12, p.125304, 2013.
- [20] L. Bakueva, G. Konstantatos, S. Musikhin, H. E. Ruda, A. Shik, "Negative capacitance in polymer-nanocrystal composites", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 16, pp. 3567-3569, 2004.
- [21] F. EL Kamel, P. Gonon, F. Jomni, B. Yangui, "Observation of negative capacitance in metal-insulator-metal devices based on a-BaTiO<sub>3</sub>:H", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no 4, p 042904, 2008.
- [22] F. Lemmi, N. M. Johnson, "Negative capacitance in forward biased hydrogenated amorphous silicon p-i-n diodes", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 2, pp. 251-253, 1999.



**Chapitre IV : application de la structure  
Au/HfO<sub>2</sub>/TiN à un filtre reconfigurable**



# Chapitre IV : application de la structure Au/HfO<sub>2</sub>/TiN à un filtre reconfigurable

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la caractérisation C-V montre une variation importante de la valeur de la capacité en fonction de la tension appliquée. Une diminution de capacité est constatée lorsque l'on passe de l'état OFF à l'état ON. Dans ce chapitre nous proposons d'intégrer la structure Au/HfO<sub>2</sub>/TiN dans un circuit de filtrage RC. Nous montrons que cette structure MIM permet d'élaborer un filtre RC programmable en tension. Avant de discuter de cette application, nous présentons quelques résultats sur la rétention et l'endurance de nos dispositifs.

## 1. Rétention et endurance

Comme évoqué dans l'état de l'art (CH I), la rétention et l'endurance d'un memristor sont deux paramètres importants pour les applications. Nous avons testé ces paramètres pour nos mem-capacitors.

### a) Rétention

La stabilité de la valeur de la capacité au cours du temps, c'est-à-dire la "rétention", est primordiale pour les applications et constitue une caractéristique clé pour juger des performances du mem-capacitor.

Dans cette section, nous avons testé la capacité de nos structures à conserver les valeurs de la capacité à différentes tensions. Pour cela, après avoir commuté la cellule dans l'état ON avec un cycle de programmation (0 V à -4 V puis de -4 V à 0 V), nous avons mesuré la capacité en fonction du temps pour différentes tensions (-1,5 V et -2,5 V, à 1 kHz, voir la figure 4\_1).

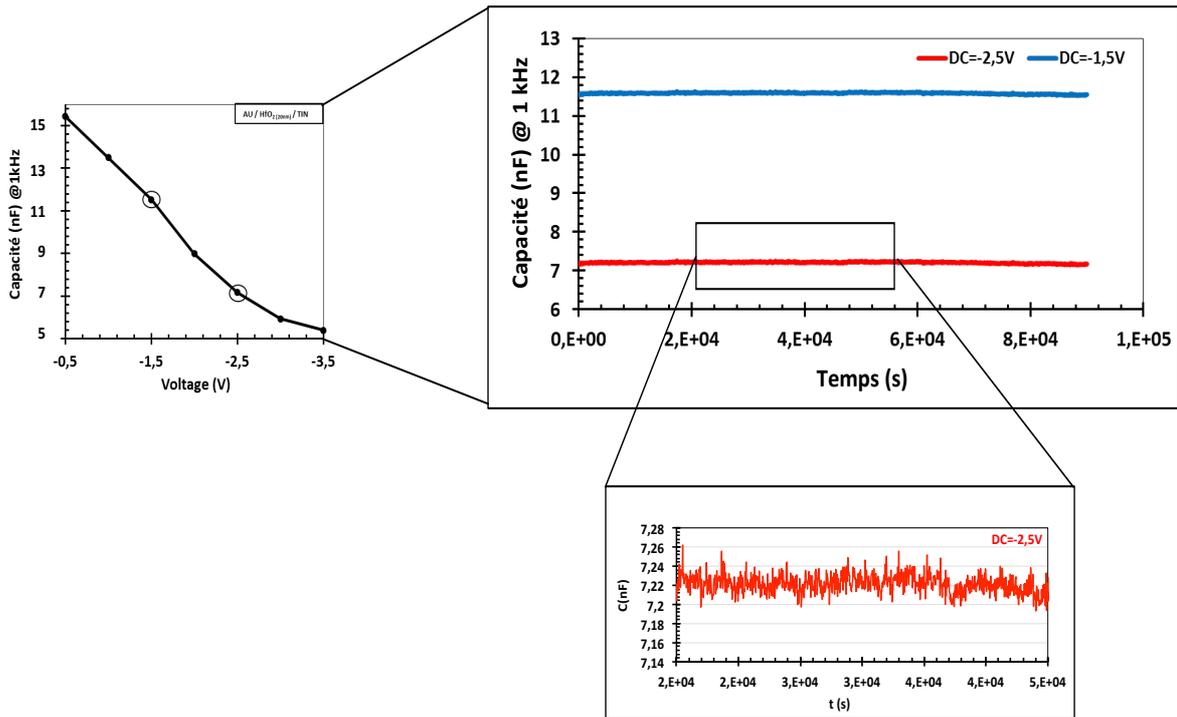


Figure 4\_1 : Caractéristiques C-t obtenues pour l'empilement Au / HfO<sub>2</sub> (20 nm) / TiN, la cellule étant à l'état ON, pour une fréquence de travail de 1 kHz.

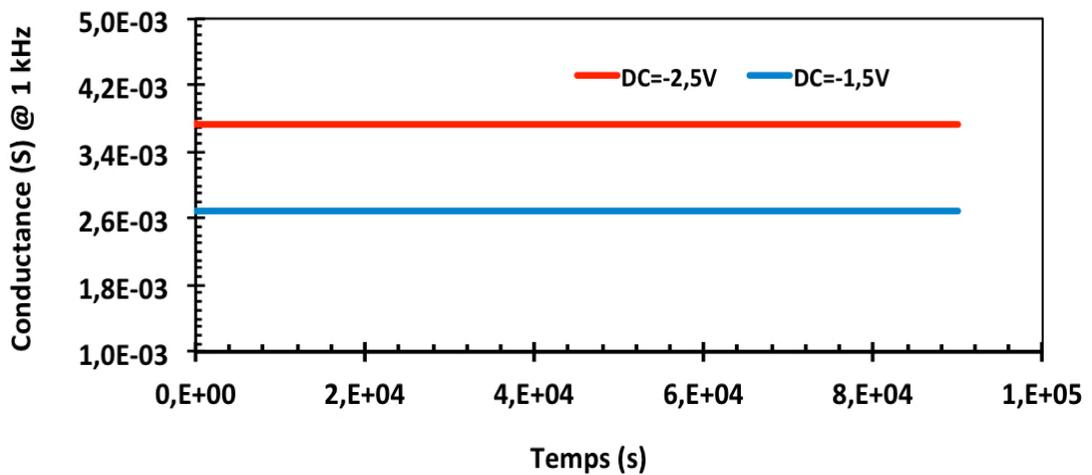


Figure 4\_2 : Caractéristiques G-t obtenues pour l'empilement Au / HfO<sub>2</sub> (20 nm) / TiN, la cellule étant à l'état ON, pour une fréquence de travail de 1 kHz.

Les figures 4\_1 et 4\_2 montrent une bonne rétention, la valeur de la capacité et la valeur de la conductance restant stables au cours du temps (avec application d'une tension DC). On aurait pu s'attendre à une "sur-programmation" provenant de la tension DC, la tension continue appliquée étant susceptible de faire croître le filament au cours du temps (même si la tension DC appliquée est en

dessous de  $V_{set}$ ). Cette stabilité, sous tension DC, est encourageante pour une future intégration de ces dispositifs en tant que condensateurs programmables.

## **b) Endurance**

Pour estimer l'endurance (stabilité au cours des cycles), des séries de cycles C-V ont été effectuées, avec une lecture de la valeur de la capacité et de la conductance à chaque cycle. La fréquence a été fixée à 10 kHz et la tension de lecture est de -2 V (le choix de la tension de lecture prend en considération la tension de programmation qui varie entre -2,5 V et -4,5 V de cycle à cycle).

Représentée en figure 4\_3, la caractéristique d'endurance montre une dérive de la capacité dans l'état ON en fonction du nombre de cycles. Dans l'état OFF, la capacité est stable de cycles à cycles. Néanmoins, on peut noter que l'endurance est limitée ; en effet, après 17 cycles, aucune commutation n'est possible, la structure restant bloquée dans l'état ON. Comme constaté pour la capacité, la caractéristique d'endurance de la conductance (figure 4\_4) montre aussi que la structure à partir du cycle 18 reste bloquée dans l'état ON. On remarque que l'état final de conductance (conductance la plus élevée) est corrélé à la valeur de capacité la plus faible.

Dans la littérature, une endurance jusqu'à  $10^9$ - $10^{10}$  cycles a été démontrée à partir de structures RRAM faisant usage de  $HfO_2$  [1][2][3] (dans ces publications, la résistance DC est testée). Au regard de ces performances, l'endurance de nos structures semble donc pour le moment très limitée. Les mécanismes qui conduisent à une dégradation de l'endurance, qui se manifeste généralement par une résistance dans l'état OFF rejoignant celle de l'état ON, ne sont pas complètement compris. Dans des CBRAMs (nous avons évoqué la possibilité d'être dans ce cas au chapitre II), il a été observé que la dégradation était corrélée à une augmentation de la concentration de métal dans le filament [3]. Dans les OxRAMs ou CBRAMs, l'endurance serait détériorée par une augmentation de l'énergie de migration des défauts (ions métalliques ou lacunes d'oxygène) [2]. Plus l'énergie de migration des défauts est élevée, plus il est difficile de reseter la mémoire. Ainsi, plus d'énergie est fournie à la mémoire à chaque cycle (pour la programmer), entraînant une dégradation plus rapide du matériau. Par ailleurs, si l'énergie de migration des défauts est plus élevée, la rétention est améliorée. Ainsi il semble qu'il y ait un compromis entre endurance et rétention [2].

Dans notre cas, on peut penser que l'endurance très limitée est liée à l'absence de courant de compliance lors de la programmation, qui conduit à des filaments trop conducteurs qu'il devient impossible de reseter après quelques cycles. On est donc dans l'hypothèse d'une injection trop importante de défauts [3]. Pour tenter de résoudre ce problème, nous avons étudié des structures

bi-couches, l'idée étant de placer une résistance série pour tenter de limiter le courant durant la programmation. Cela sera décrit dans le chapitre suivant (chapitre V).

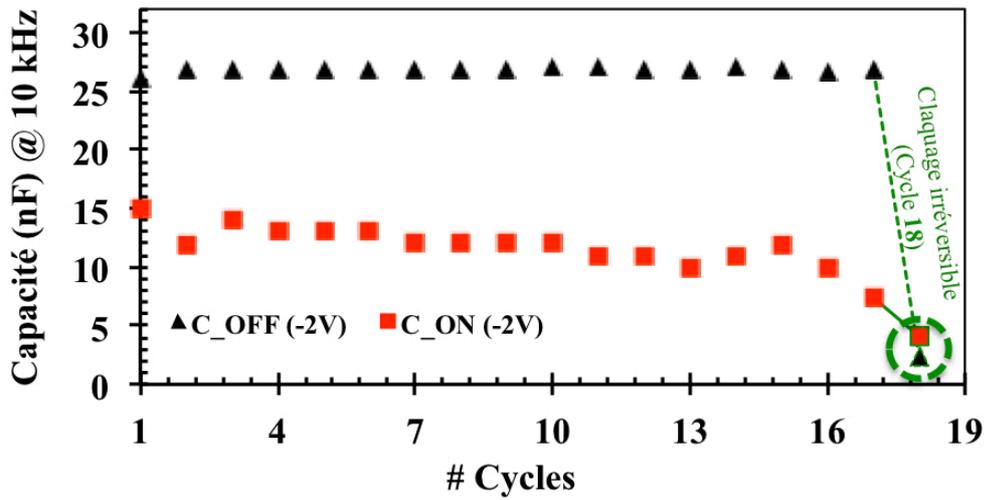


Figure 4\_3 Evolution de la capacité au cours des cycles. Empilement Au / HfO<sub>2</sub> (20 nm) / TiN, pour une fréquence de travail de 10 kHz.

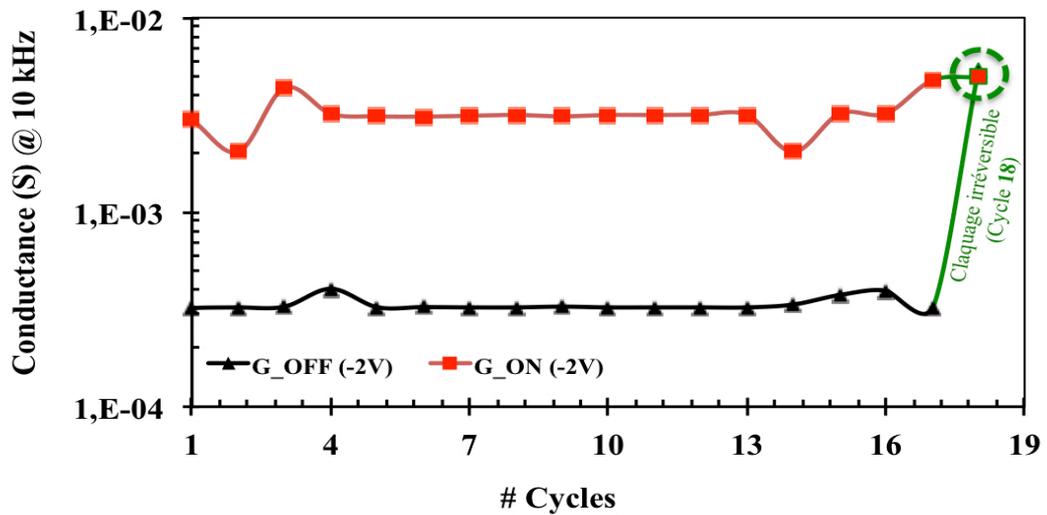


Figure 4\_4 : Evolution de la conductance au cours des cycles. Empilement Au / HfO<sub>2</sub> (20 nm) / TiN, pour une fréquence de travail de 10 kHz.

## 2. Intégration du mem-capacitor dans un circuit de filtrage accordable électriquement

Les applications des condensateurs variables sont potentiellement nombreuses, comme par exemple les filtres adaptatifs [4], les oscillateurs commandés en tension (VCO) [5], ou les déphaseurs [6]. A ce jour plusieurs solutions sont utilisées pour réaliser des condensateurs variables intégrés, comme les MEMS [4] [5], les diodes varicap [6], ou encore les structures SONOS (MOS varactors) que nous avons déjà évoquées au chapitre I.

Dans cette partie nous nous intéressons à l'emploi de nos structures pour essayer de réaliser un filtre "reconfigurable", ou encore "accordable électriquement". La conception de filtres passifs et performants avec un coût de production réduit constitue un grand défi dans le domaine radiofréquence [7]. Dans le cas de récepteurs multi-bandes, l'utilisation de plusieurs filtres doit être évitée puisqu'elle consomme une surface importante. Ainsi, le filtre accordable est une solution intéressante à ce problème de superficie, sa réponse fréquentielle pouvant être modifiée électriquement afin de sélectionner les diverses bandes de fréquences utiles du récepteur multi-bandes.

Au-delà de cette application au filtrage, notre but est également de prouver que nos structures se comportent bien, d'une part, comme des condensateurs, et, d'autre part, comme des condensateurs ajustables. On peut en effet toujours penser que la variation de capacité discutée dans les chapitres précédents n'est qu'un artefact de mesure dont l'origine nous aurait échappé. Nous allons montrer que placées dans un circuit électrique simple, nos structures à l'état ON se comportent bien comme attendu, c'est-à-dire comme des condensateurs (avec une valeur différente de celle dans l'état OFF). Bien entendu, nos structures à l'état ON ne sont pas des condensateurs au sens "électrostatique" du terme, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent pas être employées pour le stockage de charge (la conductance trop importante dans l'état ON empêche cette utilisation). Nous allons voir qu'elles conservent néanmoins une réponse de type capacitif vis-à-vis de signaux alternatifs, c'est-à-dire qu'elles demeurent des condensateurs au sens "électrocinétique" du terme.

Dans un premier temps, nous présentons une comparaison de la réponse fréquentielle d'un filtre utilisant nos structures (dans l'état OFF) avec celle d'un filtre utilisant un condensateur céramique commercial. Cette première partie a pour but de s'assurer qu'aucun artefact de conception n'est présent. Par la suite, nous présentons l'impact de la commutation OFF/ON sur la réponse fréquentielle du filtre. Enfin nous testons la possibilité de modifier la réponse du filtre en appliquant une tension continue de contrôle aux bornes du mem-capacitor.

## a) Caractéristiques de base des filtres

Le filtre que nous avons réalisé est parmi les plus simples, c'est un filtre RC passe-bas. On rappelle ici les caractéristiques élémentaires de ce type de filtre. Si  $V_e$  et  $V_s$  sont les tensions sinusoïdales en entrée et en sortie, on définit :

- La fonction de transfert :  $H = \frac{V_s}{V_e}$ . Pour un filtre RC :  $H = \frac{1}{1+jRC\omega}$

- Le gain :  $\left| \frac{V_s}{V_e} \right| = |H|$ , en décibel  $|H|_{dB} = 20 \log |H|$

- La fréquence de coupure  $f_c$  à -3 dB : fréquence à laquelle l'amplitude de sortie est à  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  de la valeur maximale,  $|H|(f_c) = \frac{|H|_{max}}{\sqrt{2}}$ , ou encore  $|H|_{dB}(f_c) = |H|_{dB,max} - 3 \text{ dB}$ .

Dans le cas d'un filtre RC :  $f_c = \frac{1}{2\pi RC}$

- Bande passante BP à -3 dB : c'est l'étendue des fréquences pour lesquelles l'amplitude du signal n'est pas atténuée de plus de 3 dB. Dans le cas d'un filtre RC,  $BP = f_c$ .

## b) Conception du filtre

Le filtre RC réalisé avec nos structures est schématisé en figure 4\_5. Nous utilisons une résistance  $R=1 \text{ k}\Omega$  mise en série avec nos structures mem-capacitor ( $C_{mem}$ ).

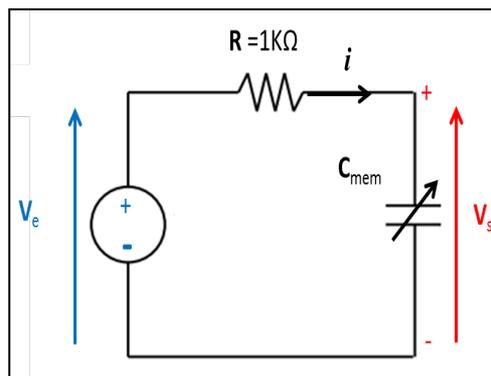


Figure 4\_5 : Schéma électrique du filtre passe-bas de type RC réalisé avec nos structures mem-capacitor ( $C_{mem}$ ).

Les structures mem-capacitor sont placées sous pointes, dans l'enceinte habituellement utilisée pour effectuer les caractérisations électriques. On peut ainsi les programmer comme cela a été fait dans les chapitres précédents. Une fois la programmation effectuée, on déconnecte la source de

programmation, puis on connecte la résistance série R, un générateur de tension alternative ( $V_e$ ) ; et on place un oscilloscope pour visualiser  $V_e$  et  $V_s$  et ainsi obtenir le gain du filtre. On a travaillé avec une tension alternative de  $0,8 V_{rms}$  en entrée.

Le mem-capacitor est tout d'abord caractérisé dans l'état OFF sous une tension AC =  $0,8 V_{rms}$ , voir figures 4\_6 et 4\_7. On retrouve l'allure des caractéristiques obtenues au chapitre III (avec une tension de  $0,1 V_{rms}$ ), avec une capacité de l'ordre de  $25 \text{ nF}$  et une conductance de  $7 \cdot 10^{-6} \text{ S}$  (à  $20 \text{ Hz}$ ).

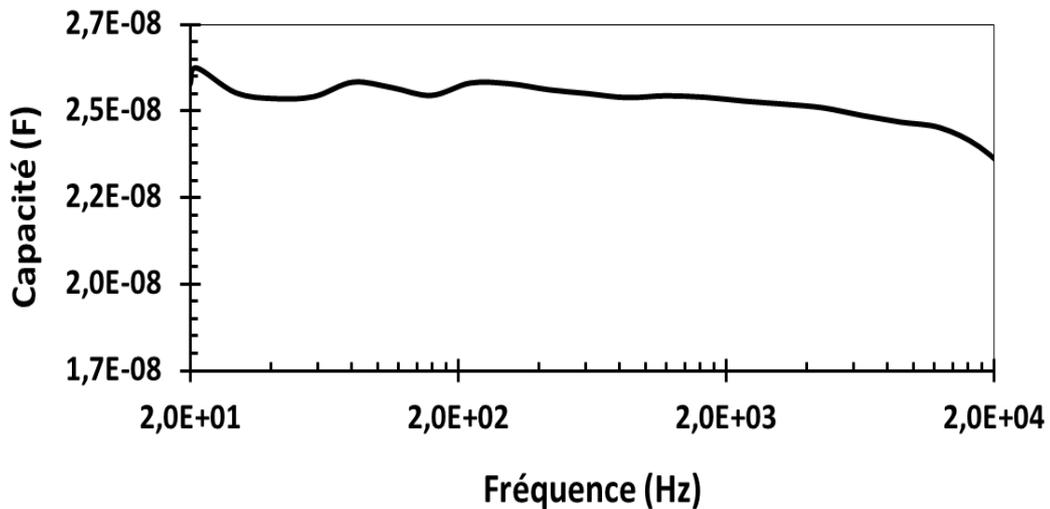


Figure 4\_6 : Mesure de la capacité dans l'état OFF en fonction de la fréquence, la tension AC est de  $0,8 V_{rms}$ .

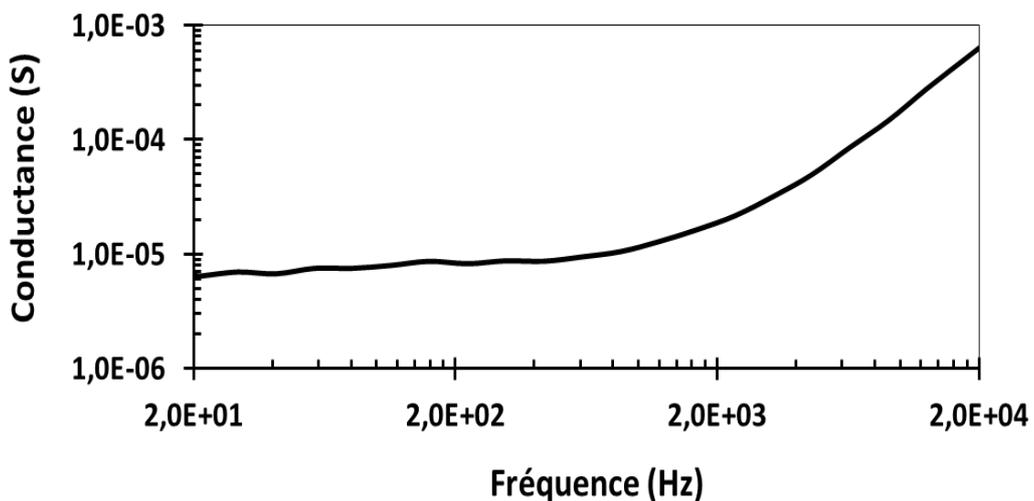


Figure 4\_7 : Mesure de la conductance dans l'état OFF en fonction de la fréquence, la tension AC est de  $0,8 V_{rms}$ .

La figure 4\_8 compare la réponse fréquentielle du filtre passe-bas observé en utilisant le mem-capacitor et la réponse fréquentielle en utilisant un condensateur céramique commercial d'une valeur de 25 nF. On compare également les deux réponses expérimentales à la réponse théorique. Les caractéristiques sont très proches. Ceci confirme que nos structures dans l'état OFF se comportent comme des condensateurs de bonne qualité, et écarte toute possibilité d'artefact de procédure pour la suite.

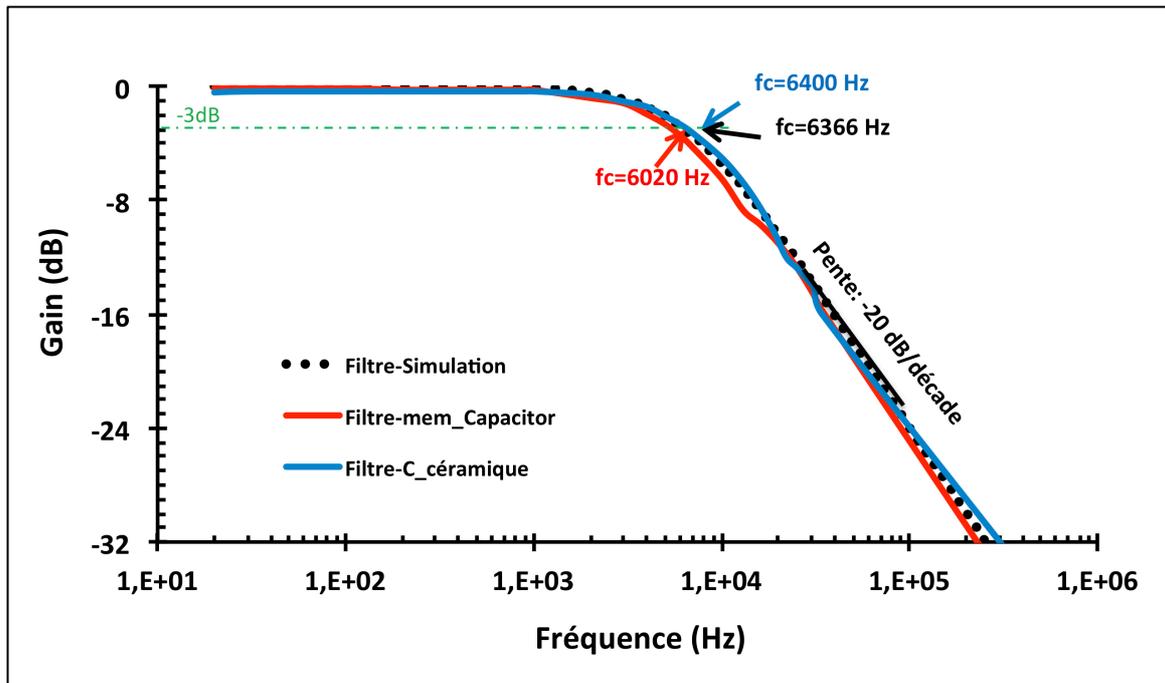


Figure 4\_8 : Réponse fréquentielle du filtre RC.

### c) Influence de la commutation sur la réponse du filtre

Afin d'évaluer l'impact de la commutation sur la réponse du filtre, sa réponse fréquentielle a été mesurée pour les deux états de capacité (OFF-ON). Les résultats sont montrés en figure 4\_9. Entre l'état OFF et l'état ON la fréquence de coupure passe de  $f_c = 6020$  Hz à  $f_c = 50000$  Hz. De même, une diminution du gain dans la bande passante est observée.

L'augmentation de la fréquence de coupure confirme bien que la valeur de capacité a diminué lors de la commutation de l'état OFF vers l'état ON. Notons que la diminution de capacité est constatée ici de manière indirecte, ce qui écarte bien tout artefact de mesure (qui serait lié à l'impédance-mètre) dans les chapitres précédents. Les caractéristiques C-f et G-f dans l'état ON sont données en figures 4\_10 et 4\_11.

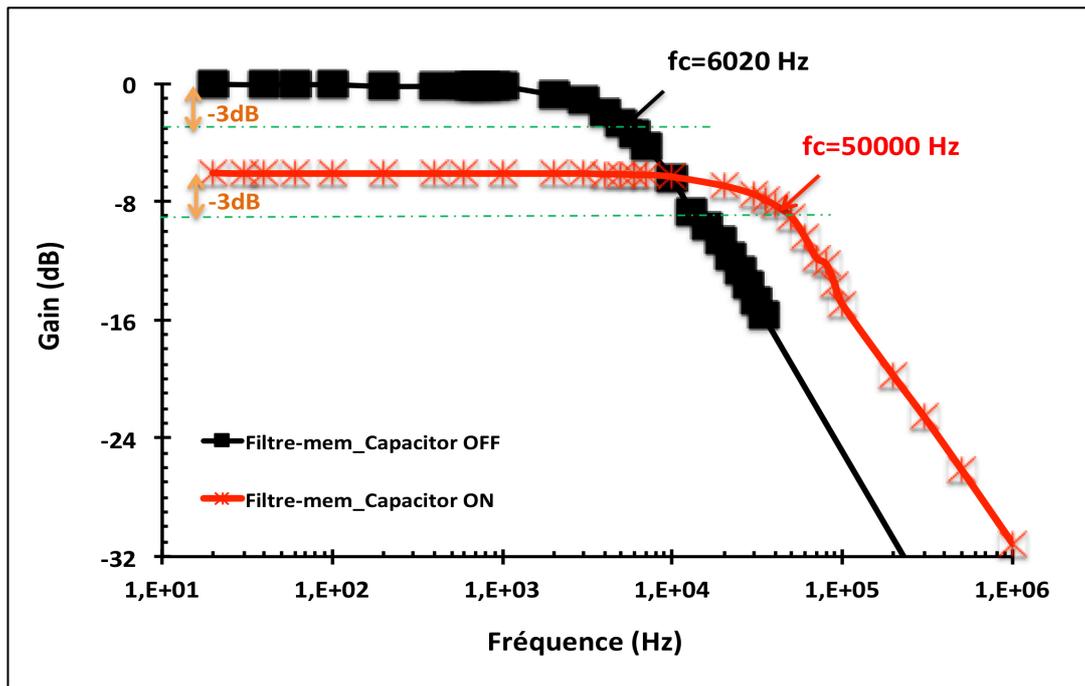


Figure 4\_9 : Réponse fréquentielle du filtre RC pour le mem-capacitor dans l'état ON et dans l'état OFF.

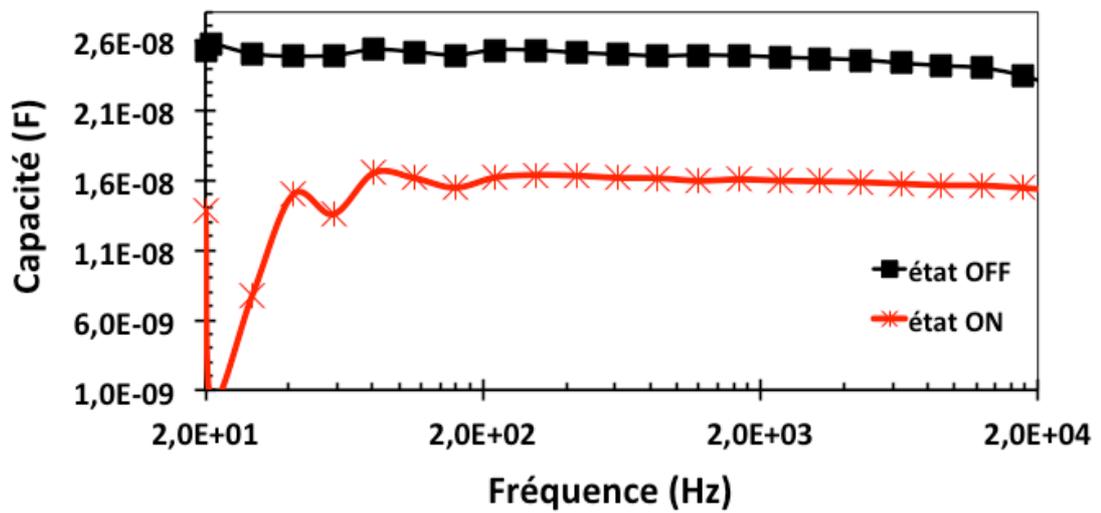


Figure 4\_10 : Capacité en fonction de la fréquence pour l'état OFF et ON (tension de mesure de  $0,8 V_{rms}$ ).

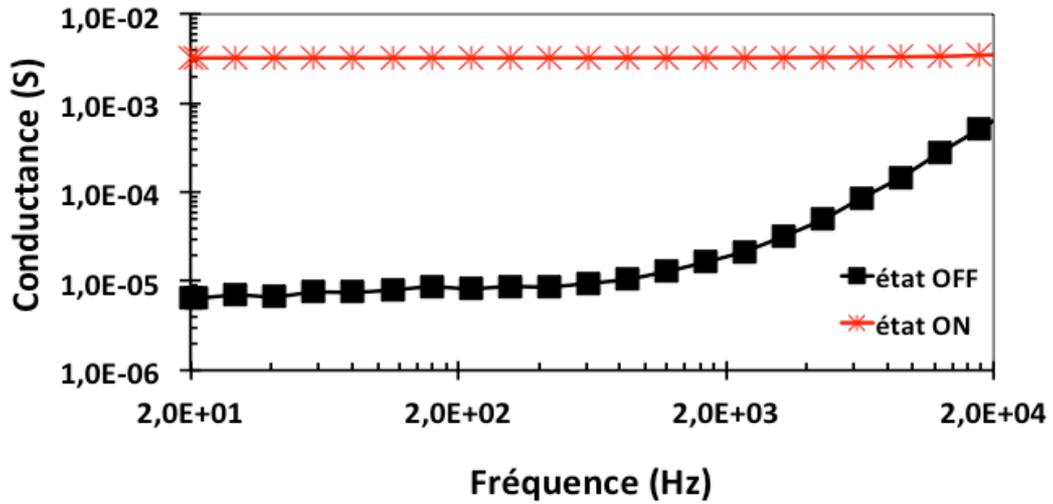


Figure 4\_11 : Conductance en fonction de la fréquence pour l'état OFF et ON (tension de mesure de 0,8 V<sub>rms</sub>).

La diminution du gain dans la bande passante (après commutation) peut s'expliquer comme suit. Dans l'état OFF, le circuit est celui d'un filtre RC classique (figure 4\_12). La conductance de la structure MIM dans l'état OFF ( $G_{OFF}$ ) peut être négligée.

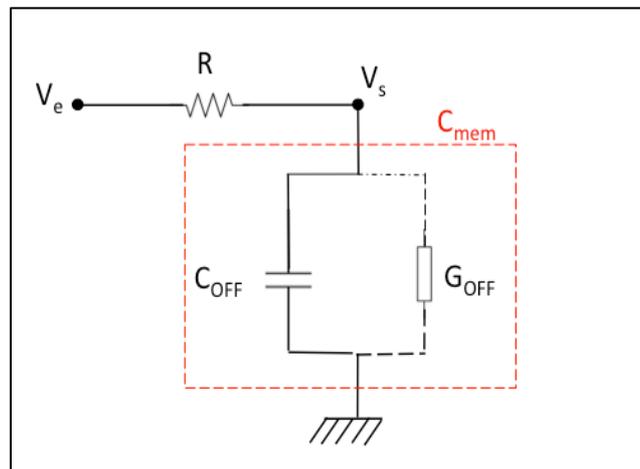


Figure 4\_12 : Schéma électrique du filtre pour un mem-capacitor dans l'état OFF.

Ainsi la fonction de transfert est simplement

$$\underline{H}_{OFF} = \frac{1}{1+j R C_{OFF} \omega} \quad (4.1)$$

avec un gain dans la bande passante ( $|H|_{\max}$ )

$$H_{0,OFF} = 1 \quad (4.2)$$

et une fréquence de coupure

$$f_{C,OFF} = \frac{1}{2\pi R C_{OFF}} \quad (4.3)$$

Lorsque le mem-capacitor est dans l'état ON, il faut tenir compte de sa conductance ( $G_{ON}$ ), voir figure 4\_13.

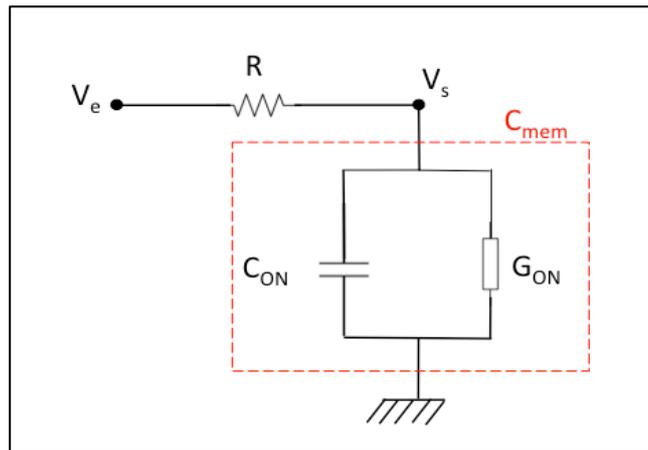


Figure 4\_13 : Schéma électrique du filtre pour un mem-capacitor dans l'état ON

Dans l'état ON l'impédance du mem-capacitor est  $Z_{ON} = 1/(G_{ON} + jC_{ON}\omega)$ , ce qui conduit à une fonction de transfert  $H_{ON} = Z_{ON} / (R + Z_{ON})$ , soit

$$\underline{H}_{ON} = \frac{v_s}{v_e} = \frac{1}{(1 + R G_{ON}) + j R C_{ON} \omega} = \frac{1 / (1 + R G_{ON})}{1 + j \frac{R}{(1 + R G_{ON})} C_{ON} \omega} \quad (4.4)$$

Le gain dans la bande passante ( $|H|_{\max}$ ) vaut maintenant

$$H_{0,ON} = \frac{1}{1 + R G_{ON}} \quad (4.5)$$

et la fréquence de coupure prend la valeur

$$f_{C,ON} = \frac{1}{2\pi \frac{R}{1 + R G_{ON}} C_{ON}} \quad (4.6)$$

La relation (4.5) montre que le gain est diminué dans l'état ON, comme constaté en figure 4\_11. La figure 4\_11 fournit  $G_{ON} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  S, ce qui devrait conduire à  $H_0 = 0,29$  (relation (4.5)) et  $H_{0,dB} = -11,7$  dB. En figure 4\_13 nous mesurons  $H_{0,dB} = -6$  dB, ce qui correspond à  $H_0 = 0,50$ , soit

$G_{ON} = 10^{-3}$  S. C'est bien l'ordre de grandeur mesuré en figure 4\_11 ( $G_{ON} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  S). Entre la commutation et l'emploi du mem-capacitor dans le filtre, il y a donc une légère diminution de  $G_{ON}$ , ce qui pourrait traduire une légère évolution du filament conducteur entre ces deux manipulations.

La figure 4\_10 fournit  $C_{ON} = 16$  nF. D'après la relation (4.6) on devrait avoir  $f_c = 35$  kHz (en prenant  $G_{ON} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  S, figure 4\_15). On mesure  $f_c = 50$  kHz (figure 4\_13). C'est bien le même ordre de grandeur, compte tenu de la légère évolution du filament présumée plus haut (en prenant  $G_{ON} = 10^{-3}$  S, on obtient  $C_{ON} = 6,4$  nF).

Comme signalé au chapitre III, la valeur de  $C_{ON}$  est corrélée à  $G_{ON}$ . Ainsi, pour notre mem-capacitor il n'est pas possible de faire varier la valeur de capacité indépendamment de la valeur de conductance. Pour notre filtre, cela se traduit par l'impossibilité de faire varier la fréquence de coupure indépendamment du gain dans la bande passante. Ceci est contenu dans relations (4.5) et (4.6).

De manière intéressante, on peut remarquer que l'expression du produit (gain x bande passante) est la même dans les deux états. De fait, les couples de relations (4.2)/(4.3) et (4.5)/(4.6) montrent que

$$H_0 \cdot f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad (\text{états ON et OFF}) \quad (4.7)$$

Ces dispositifs, en programmant la valeur de C (R est fixe), permettraient donc d'obtenir des filtres au produit (gain x bande passante) ajustable.

#### **d) Réponse du filtre avec un mem-capacitor sous polarisation**

Au chapitre III nous avons vu que sous polarisation négative (état ON) la capacité pouvait prendre des valeurs négatives à basses fréquences ( $< 1$  kHz, voir figure 3\_6). Nous avons attribué ce comportement à un caractère purement inductif. On peut donc se demander si, à basses fréquences, le mem-capacitor (sous polarisation négative) pourrait se comporter comme une inductance.

Si on remplace C par L, la fonction de transfert du filtre devient  $H = (jL\omega)/(R+jL\omega)$ . Il s'agit d'un filtre passe haut (de gain 1 dans la bande passante), avec une fréquence de coupure  $f_c = R/2\pi L$ . A haute fréquences le mem-capacitor retrouve un caractère capacitif, et le filtre redevient un filtre passe-bas. Il serait donc possible d'obtenir un filtre coupant les basses fréquences (caractère inductif) et coupant également les hautes fréquences (caractère capacitif), c'est-à-dire un filtre passe-bande.

Si l'on considère que le caractère inductif provient d'une prédominance de l'admittance du filament sur celle de  $HfO_2$ , alors pour le mem-capacitor on peut prendre  $Z_{ON} = R_{ON} + jL\omega$  (voir la modélisation adoptée au chapitre III, figure 3\_10). La fonction de transfert devient  $H = Z_{ON} / (R + Z_{ON})$ , soit

$$H = \frac{R_{ON} + jL\omega}{R + R_{ON} + jL\omega} = \frac{R_{ON}}{R + R_{ON}} \frac{(1 + j\frac{L}{R_{ON}}\omega)}{(1 + j\frac{L}{R + R_{ON}}\omega)} \quad (4.8)$$

Ce filtre présente deux fréquences de coupures  $f_{c1}$  et  $f_{c2}$ ,

$$f_{c1} = R_{ON}/2\pi L \quad (4.9.a)$$

$$f_{c2} = (R + R_{ON})/2\pi L \quad (4.9.b)$$

$$\text{avec } f_{c1}/f_{c2} = R_{ON}/(R + R_{ON}) \quad (4.9.c)$$

A très basses fréquences ( $f < f_{c1}$ ), on a un gain constant valant  $R_{ON}/(R + R_{ON})$  (ce gain est donc inférieur à 1). Aux très hautes fréquences ( $f > f_{c2}$ ) on a également un gain constant, valant 1. Pour les fréquences intermédiaires ( $f_{c1} < f < f_{c2}$ ), le gain augmente avec une pente de +20 dB / décade (filtre du 1<sup>er</sup> ordre). La réponse fréquentielle de ce type de filtre est montrée en figure 4\_14.

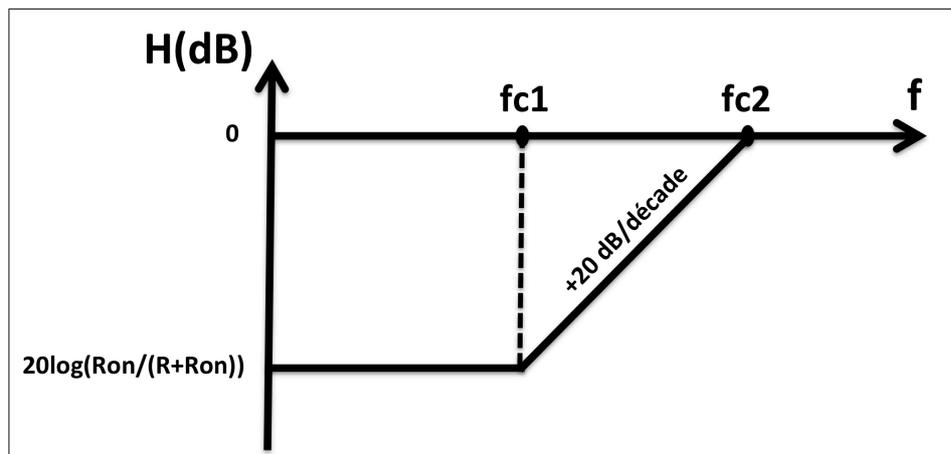


Figure 4\_14 : Réponse fréquentielle du filtre ayant la fonction de transfert donnée par la relation (4.8).

La réponse fréquentielle du filtre, avec le mem-capacitor sous polarisation de -4,5 V, est montrée en figure 4\_15. On observe bien une diminution du gain à basses fréquences ( $< 1$  kHz, qui correspond par ailleurs à l'observation d'un comportement purement inductif sur la figure 3\_10, chapitre III). L'allure est bien celle prévue par la figure 4\_14. Expérimentalement on mesure  $f_{c2} \approx 1,5$  kHz, et  $f_{c1} \approx 0,6$  kHz. A basses fréquences ( $f_{c2} < 0,6$  kHz) on a un plateau vers -11 dB, qui correspondrait donc à la valeur  $20\log[R_{ON}/(R + R_{ON})]$ , soit  $R_{ON}/(R + R_{ON}) \approx 0,3$ , ou encore  $R_{ON} \approx 450 \Omega$ . Cette valeur de  $R_{ON}$  correspond à  $G_{ON} \approx 2 \cdot 10^{-3}$  S, en bon accord avec la valeur de conductance vue précédemment. Le rapport expérimental  $f_{c1}/f_{c2} \approx 0,4$  est également en bon accord avec la valeur de  $R_{ON}/(R + R_{ON}) (\approx 0,3)$ , comme prévu théoriquement par la relation (4.9.c).

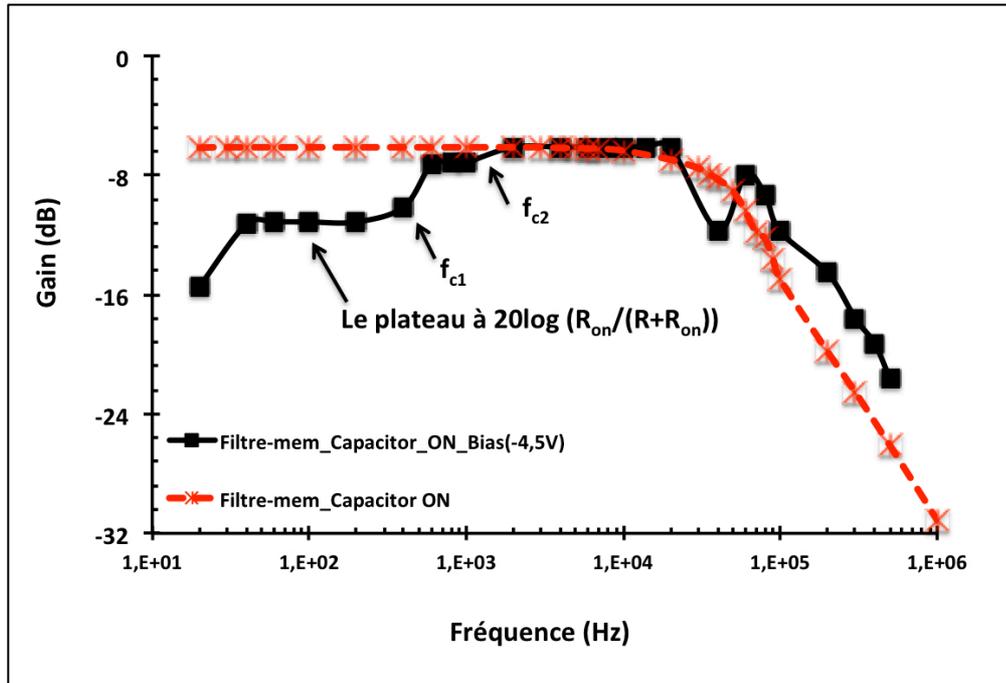


Figure 4\_15 : Réponse fréquentielle du filtre lorsque le mem-capacitor est dans l'état ON et sous polarisation de -4.5 V.

En utilisant la relation (4.9.a), la valeur expérimentale  $f_{c1} \approx 0,6$  kHz fournit une valeur de  $L \approx 120$  mH. Lorsque le mem-capacitor est purement inductif (basses fréquences,  $< 1$  kHz), nous avons vu au chapitre III que la capacité (négative) fluctue (figure 3\_16), avec une tendance vers une augmentation (en valeur absolue) lorsque la fréquence diminue. Aussi il est en est de même pour  $L$ . La valeur indiquée plus haut est donc une moyenne. La valeur de  $L$  détermine les fréquences de coupure  $f_{c1}$  et  $f_{c2}$ . Dans les relations (4.9.a) et (4.9.b), il faut donc considérer une valeur moyenne pour  $L$  (en toute rigueur, il faudrait intégrer la variation de  $L$  avec  $\omega$  dans l'expression du gain donnée par la relation (4.8)). Par contre, la valeur du gain à basses fréquences ( $R_{ON}/(R+ R_{ON})$ ) est indépendante de la valeur de  $L$ .

Finalement, la figure 4\_15 montre qu'à hautes fréquences (comportement capacitif), la fréquence de coupure sous polarisation est légèrement supérieure à la fréquence de coupure en l'absence de polarisation. Ceci est attendu, car la capacité (pour des fréquences  $> 1$  kHz) est d'autant plus faible que la polarisation est importante (cf. caractéristiques C-V et C-f, figures 3\_1 et 3\_16, chapitre III).

### 3. Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier la fonctionnalité de nos dispositifs dans un circuit de filtrage RC. Nous avons pu montrer que les caractéristiques mesurées à l'impédance-mètre se traduisent bien de manière opérationnelle dans le circuit de filtrage, ce qui confirme la validité de nos mesures.

Ainsi, en commutant les dispositifs dans l'état ON, il est possible de diminuer la capacité et donc d'augmenter la fréquence de coupure du filtre. En raison de la corrélation établie au chapitre III entre la diminution de capacité et la conductance à l'état ON, le gain dans la bande passante est diminué. Le produit gain x bande passante ne dépend que de la valeur de la capacité. Ces premiers résultats valident, par l'application, le concept de "mem-capacitor", et plus généralement celui de "mem-impédance".

L'ajout d'une polarisation continue (dispositifs dans l'état ON) permet de moduler la réponse du filtre en modulant la valeur de la capacité, d'où la validation du concept "d'impédance programmable électriquement". A basses fréquences, on peut atteindre des valeurs négatives de capacité (comportement purement inductif), ce qui entraîne un changement de la nature du filtre avec la fréquence : de filtre RC (passe-bas) à hautes fréquences, le circuit devient filtre RL (passe haut) à basses fréquences. Il s'agit donc d'un circuit que l'on pourrait qualifier d' "adaptatif". On obtient ainsi une sorte de filtre passe-bande, cela avec un seul composant.

Nous avons démontré la potentialité de ces dispositifs pour des circuits de filtrage. Mais il existent probablement d'autres applications dans le domaine des circuits RF (oscillateurs, lignes de transmission...) ou dans des domaines plus prospectifs comme les circuits "bio-inspirés" (ou "neuromorphiques") [8]. Pour réellement atteindre ces applications il faudrait que nos dispositifs présentent une meilleure endurance (à ce jour très limitée) et que l'on puisse également moduler plus largement leur impédance (notamment leur conductance de manière indépendante de leur capacité). Afin d'essayer d'améliorer leurs performances, nous avons testé des structures bi-couches, et cela va constituer l'étude présentée dans le chapitre V.

## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE IV

- [1] F.-Y. Yuan, N. Deng, C.-C. Shih, Y.-T. Tseng, K.C.-. Chang, M.-H. Wang, W.-C. Chen, H.-X. Zheng, H. Wu, H. Wu, H. Qian, S. M. Sze, « Conduction Mechanism and Improved Endurance in HfO<sub>2</sub>-Based RRAM with Nitridation Treatment », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, n° 1, p. 574, 2017.
- [2] C. Nail, G. Molas, P. Blaise, B. Sklenard, R. Berthier, M. Bernard, L. Perniola, G. Ghibaudo, C. Vallée, « A Link Between CBRAM Performances and Material Microscopic Properties Based on Electrical Characterization and Atomistic Simulations », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 64, n° 11, p. 4479-4485, 2017.
- [3] H. Lv, X. Xu, H. Liu, Q. Liu, W. Banerjee, H. Sun, S. Long, L. Li, M. Liu, « Evolution of conductive filament and its impact on reliability issues in oxide-electrolyte based resistive random access memory », *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 7764, 2015.
- [4] G. M. Kraus, C. L. Goldsmith, C. D. Nordquist, C. W. Dyck, P. S. Finnegan, F. Austin, A. Muyschondt, C. T. Sullivan, « A widely tunable RF MEMS end-coupled filter », présenté à Microwave Symposium Digest, 2004 IEEE MTT-S International, 2004, vol. 2, p. 429-432.
- [5] A. Dec et K. Suyama, « Micromachined electro-mechanically tunable capacitors and their applications to RF IC's », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 46, n° 12, p. 2587-2596, 1998.
- [6] K. Khoder, M. Le Roy, et A. Pérennec, « Nouvelle topologie de déphaseurs analogiques agiles large bande », présenté à GDR ondes, 17-18 janvier 2013, Phelma/MINATEC Grenoble, p. 1-2, 2013.
- [7] P. M. Raj, H. Sharma, S. Sitaraman, D. Mishra, et R. Tummala, « System Scaling With Nanostructured Power and RF Components », *Proc. IEEE*, vol. 105, n° 12, p. 2330-2346, 2017.
- [8] M. Di Ventra, Y. V. Pershin, et L. O. Chua, « Circuit elements with memory: memristors, memcapacitors, and meminductors », *Proc. IEEE*, vol. 97, n° 10, p. 1717-1724, 2009.

## **Chapitre V : structures bicouches**



# Chapitre V : structures bicouches

L'étude présentée dans les chapitres précédents a permis de mettre en évidence plusieurs propriétés intéressantes, mais également plusieurs caractéristiques qu'il conviendrait d'améliorer pour les applications. Par exemple, l'impossibilité de contrôler indépendamment C et G, ainsi que l'endurance très limitée, sont des facteurs limitants. Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à l'utilisation de structures bicouches pour essayer de corriger ces défauts. Avant de présenter les propriétés de ces structures bicouches, nous discutons de l'utilité de telles structures pour améliorer les performances des circuits qui pourraient faire usage de mem-impédances.

## 1. Association de deux mem-impédances en série

Pour remédier à l'impossibilité de pouvoir moduler la capacité et la conductance de manière indépendante, on pourrait penser à utiliser deux mem-impédances en série. En effet, si on commute seulement une cellule dans l'état ON, alors on peut penser que la conductance totale G est donnée par

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \quad (5.1.a)$$

où  $G_1$  et  $G_2$  sont les conductances de la cellule 1 (commutée dans l'état ON) et de la cellule 2 (restée dans l'état OFF). En prenant  $G_2$  (OFF)  $\ll G_1$  (ON), on a  $G \approx G_2$ .

Par ailleurs, la capacité équivalente C serait donnée par

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (5.1.b)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont les capacités de la cellule 1 (commutée dans l'état ON) et de la cellule 2 (restée dans l'état OFF). La cellule 1 est dans l'état ON, on peut donc considérer que sa capacité est plus faible que la cellule 2 (qui est dans l'état OFF). En prenant  $C_1$  (ON)  $\ll C_2$  (OFF), on a  $C \approx C_1$ . Ainsi, il serait possible d'abaisser la capacité totale (qui serait celle de la cellule dans l'état ON) en restant avec une conductance faible (qui serait celle de la cellule dans l'état OFF). Malheureusement, si l'idée paraît séduisante, nous allons voir que cela n'est pas possible.

Soient  $Y_1 = G_1 + jC_1\omega$  et  $Y_2 = G_2 + jC_2\omega$  les admittances des cellules mises en série. L'admittance équivalente aux deux cellules en série est  $Y = G + jC\omega$ , donnée par

$$Y = G + jC\omega = \frac{Y_1 Y_2}{Y_1 + Y_2} = \frac{(G_1 + jC_1\omega)(G_2 + jC_2\omega)}{(G_1 + G_2) + j(C_1 + C_2)\omega} \quad (5.2)$$

En calculant les parties réelles et imaginaires de l'expression donnée en (5.2), on trouve la conductance équivalente G

$$G = \frac{G_1 G_2}{G_1 + G_2} \frac{1 + \omega^2 \tau_1^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \quad (5.3.a)$$

Et la capacité équivalente C

$$C = \frac{G_1^2 C_2 + G_2^2 C_1}{(G_1 + G_2)^2} \frac{1 + \omega^2 \tau_3^2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} \quad (5.3.b)$$

Où les constantes de temps  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$  sont données par

$$\tau_1^2 = \frac{G_1 C_2^2 + G_2 C_1^2}{G_1 G_2 (G_1 + G_2)} \quad (5.4.a)$$

$$\tau_2^2 = \frac{(C_1 + C_2)^2}{(G_1 + G_2)^2} \quad (5.4.b)$$

$$\tau_3^2 = \frac{C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{G_1^2 C_2 + G_2^2 C_1} \quad (5.4.c)$$

En calculant  $\tau_2^2 - \tau_1^2$  et  $1/\tau_2^2 - 1/\tau_3^2$ , on montre facilement que  $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$ . Ainsi, dans un diagramme de Bode, les fonctions G( $\omega$ ) et C( $\omega$ ) ont les allures (asymptotiques) représentées en figure 5\_1.

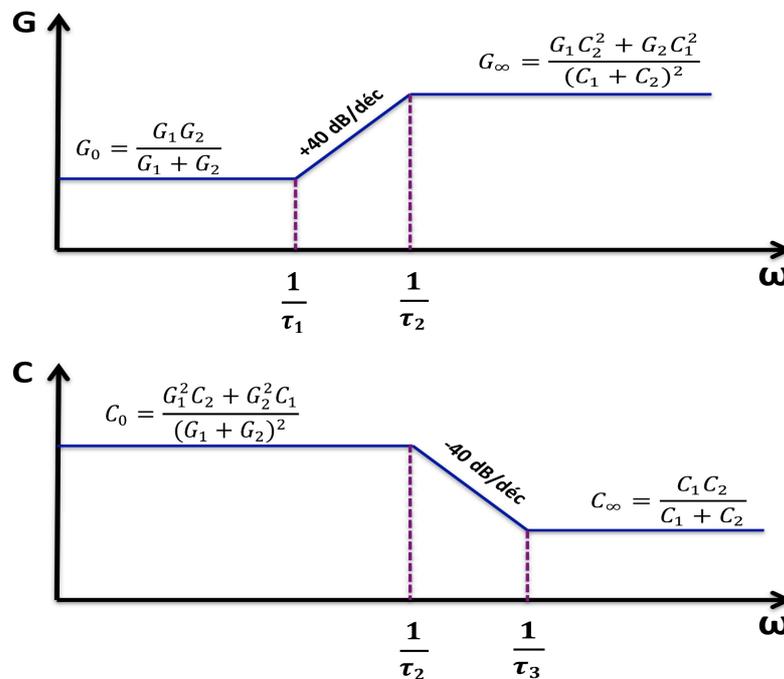


Figure 5\_1 : Allures asymptotiques de G( $\omega$ ) et de C( $\omega$ ) pour deux cellules en série

Sur la figure 5\_1 on voit qu'il n'existe pas de domaine de fréquences pour lequel les relations (5.1.a) et (5.1.b) sont satisfaites simultanément. Plus généralement, il n'y a pas de domaine fréquentiel pour lequel  $C$  et  $G$  prennent simultanément de faibles valeurs. Ainsi, après un examen plus détaillé, l'idée de mettre deux cellules en série pour réduire  $C$ , tout en maintenant  $G$  faible, s'avère irréalisable.

En reprenant notre exemple du début (cellule 1 dans l'état ON et cellule 2 dans l'état OFF),  $G_2$  (OFF)  $\ll G_1$  (ON) et  $C_1$  (ON)  $\ll C_2$  (OFF), on aura  $G(\omega)$  et de  $C(\omega)$  qui varient comme indiqué en figure 5\_2.

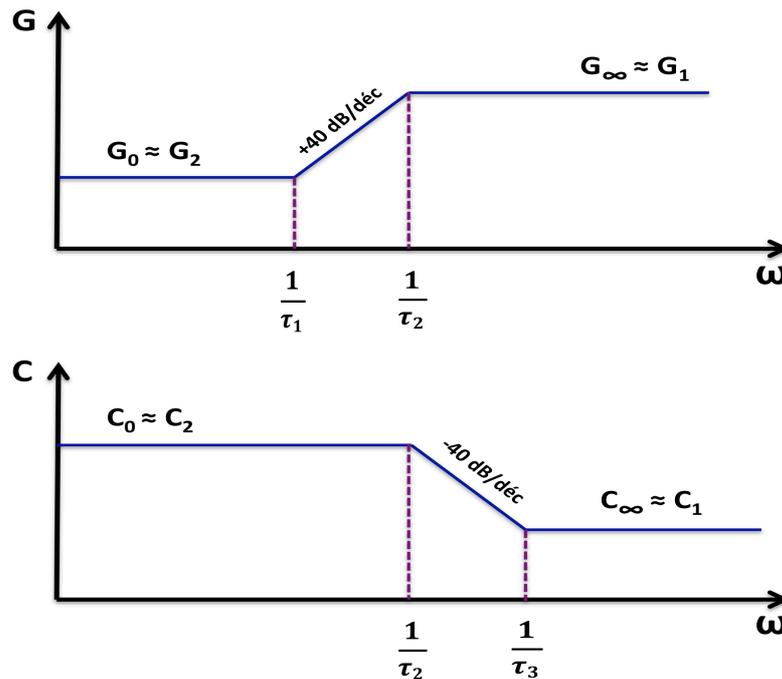


Figure 5\_2 : Allures asymptotiques de  $G(\omega)$  et de  $C(\omega)$  pour deux cellules en série, avec la cellule 1 dans l'état ON et la cellule 2 dans l'état OFF

En figure 5\_2, on voit qu'à basses fréquences la cellule dans l'état OFF domine ; tandis qu'à hautes fréquences c'est la cellule dans l'état ON qui domine. A basses fréquences, les capacités se comportent comme des circuits ouverts, la tension se reporte entièrement sur l'impédance la plus élevée ( $G_2$ ) et c'est donc la cellule dans l'état OFF qui domine la réponse. A hautes fréquences, la constante de temps de la cellule dans l'état OFF (qui vaut  $C_2/G_2$ ) est bien plus élevée que celle de la cellule dans l'état ON (qui vaut  $C_1/G_1$ ), et c'est cette dernière qui domine la réponse en fréquence. Comme indiqué plus haut, il n'est donc pas possible d'avoir  $G \approx G_2$  (faible) et  $C \approx C_1$  (faible), et le raisonnement trop simpliste du début de chapitre s'avère erroné.

Un autre problème est l'endurance limitée de nos structures. Comme suggéré au chapitre IV, nous pensons que cela est dû à l'absence de courant de compliance dans les cycles C-V. Pour limiter le

courant pendant la commutation, on peut introduire une résistance série ( $R_s$ ). Dans ce cas, lors de la commutation OFF  $\rightarrow$  ON, la résistance de la cellule s'abaisse ( $R_{ON} \ll R_s$ ) et la tension est entièrement reportée sur la résistance série, ce qui permet de limiter le courant lors de la commutation ( $I_{cc} = V_{set}/R_s$ ). Une structure bicouche, utilisant une couche de  $HfO_2$  en association avec une couche d'un oxyde "conducteur", permettrait de réaliser ce dispositif. Dans ce cas, l'oxyde "conducteur" jouerait le rôle de résistance série.

Comme discuté plus haut, à l'origine de notre étude sur les structures bicouches, nous avons pensé utiliser de telles structures pour concevoir deux mem-impédances en série afin d'essayer d'abaisser C en conservant G faible. D'un point de vue théorique, nous venons de montrer que cette idée est erronée. Néanmoins, il se peut que d'autres phénomènes interviennent (polarisation interfaciale, piégeage de charges à l'interface entre les deux oxydes...) et nous avons quand même voulu tester le concept en pratique. Dans la littérature, ces dernières années beaucoup de travaux ont été consacrés à l'emploi de structures bicouches pour tenter d'améliorer les performances des OxRAMs (voir par exemple les références [1][2][3][4] pour des OxRAMs bicouches utilisant  $HfO_2$  en combinaison avec d'autres oxydes).

Dans la suite nous présentons des résultats concernant l'étude de deux structures bicouches :  $Au/HfO_x/HfO_2/TiN$  et  $Au/TiO_2/HfO_2/TiN$ . L'oxyde  $HfO_x$  désigne un oxyde d'hafnium sous-stœchiométrique en oxygène. Les lacunes d'oxygène (défauts de type donneur) devraient conduire à un oxyde plus conducteur [5][6], et la couche de  $HfO_x$  devrait servir de résistance série. L'oxyde  $TiO_2$  a un gap plus faible que  $HfO_2$ , il contient généralement des défauts fournissant des niveaux donneurs peu profonds [7][8], ce qui fait que  $TiO_2$  est généralement beaucoup plus conducteur que  $HfO_2$  ( $TiO_2$  est d'ailleurs souvent présenté comme un semiconducteur). En conséquence, la couche de  $TiO_2$  devrait également se comporter comme une résistance série.

## **2. Etude de la cellule $Au/HfO_x/HfO_2/TiN$**

### **a) Elaboration**

La structure bicouche est élaborée en déposant une couche de  $HfO_x$  sur la couche de  $HfO_2$  élaborée par ALD. La couche de  $HfO_2$  a été élaborée dans un réacteur ALD « Pulsar ». Pour ce matériau, nous avons vu au chapitre II que la structure monocouche restait bloquée dans un état ON. Nous avons voulu tester si l'ajout d'une couche de  $HfO_x$  permettait d'améliorer ce comportement. La couche de  $HfO_x$  est déposée par PVD (Physical Vapor Deposition), plus exactement par pulvérisation d'une cible

de  $\text{HfO}_2$ . Les conditions opératoires sont les suivantes : température du substrat de 250 °C, débit d'argon de 95 sccm, débit d'oxygène de 5 sccm. Ces conditions de pulvérisation favorisent une sous-stœchiométrie en oxygène [5][6]. Nous espérons ainsi obtenir un matériau riche en lacunes d'oxygène, et donc possiblement un matériau plus conducteur car les lacunes d'oxygène se comportent comme des dopants donneurs dans  $\text{HfO}_2$  [7].

L'observation en coupe de la structure bicouche au microscope électronique à balayage (MEB) (Figure 5\_3) montre une épaisseur de  $\text{HfO}_x$  de 92 nm. L'épaisseur du dépôt de  $\text{HfO}_x$ , sur un substrat Si, a également été mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Une épaisseur d'environ 90 nm a été mesurée, validant la mesure au MEB.

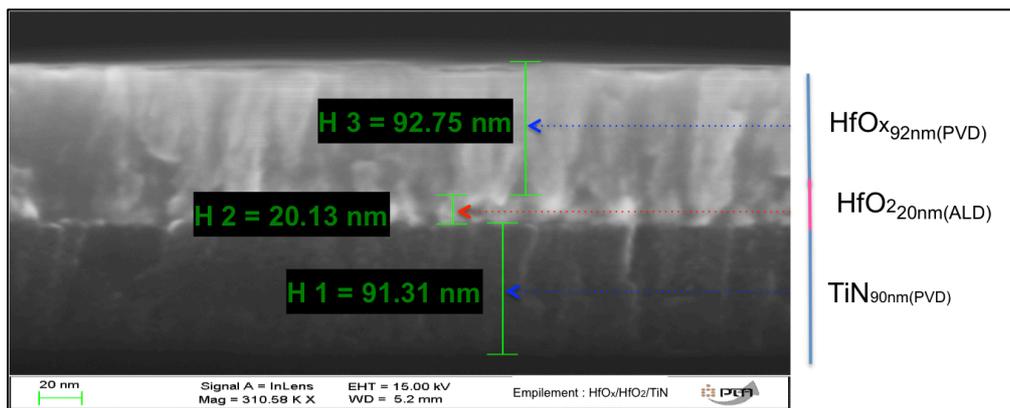


Figure 5\_3: Observation MEB d'un empilement MIM  $\text{HfO}_x/\text{HfO}_2/\text{TiN}/\text{Si}$ .

## b) Caractéristiques RF de la structure vierge

Les figures 5\_4 et 5\_5 montrent les propriétés diélectriques de la structure bicouche (état vierge, après dépôt), comparées à celles de la couche de  $\text{HfO}_2$  (20 nm).

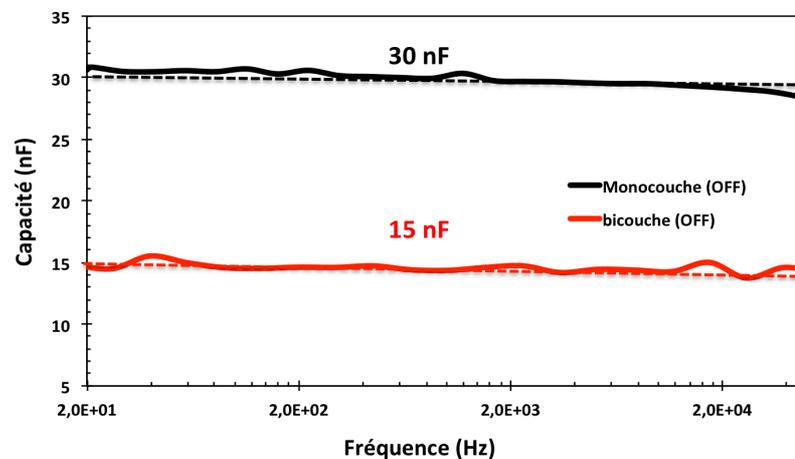


Figure 5\_4: Capacité en fonction de la fréquence pour la structure bicouche ( $\text{Au}/\text{HfO}_x$  (90 nm) /  $\text{HfO}_2$  (20 nm) /  $\text{TiN}$ ) et monocouche ( $\text{Au}/\text{HfO}_2$  (20 nm) /  $\text{TiN}$ , réacteur « Pulsar »).

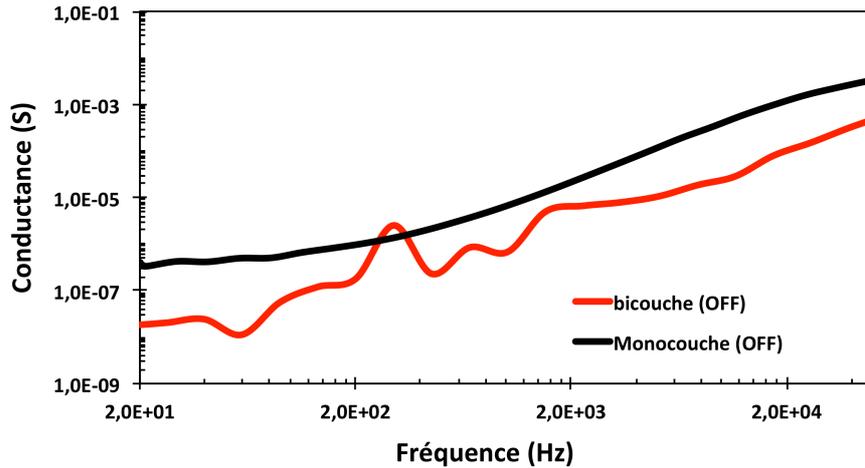


Figure 5\_5: Conductance en fonction de la fréquence pour la structure bicouche (Au/ HfO<sub>x</sub> (90 nm) / HfO<sub>2</sub> (20 nm) /TiN) et monocouche (Au/ HfO<sub>2</sub> (20nm) /TiN, réacteur « Pulsar »).

Dans la suite nous noterons  $C$  et  $G$  la capacité et la conductance de la structure bicouche,  $C_1$  et  $G_1$  la capacité et la conductance de la couche de HfO<sub>x</sub>, et  $C_2$  et  $G_2$  la capacité et la conductance de la couche de HfO<sub>2</sub>. La capacité du bicouche est  $C = 15$  nF, deux fois plus petite que la capacité du monocouche. La capacité est constante dans la gamme de fréquences 20 Hz – 20 kHz. La conductance du bicouche est inférieure, d'un ordre de grandeur, à celle du monocouche. La dispersion en fréquence de la conductance du bicouche est similaire à celle du monocouche (figure 5\_5).

Supposons que  $G_1 \gg G_2$  (c'était l'objectif visé : avoir une couche de HfO<sub>x</sub> d'assez forte conductance, se comportant comme une résistance série). Des valeurs de  $C$  et  $G$ , nous allons discuter des valeurs possibles de  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $G_1$  et  $G_2$ . Nous allons considérer successivement les valeurs asymptotiques de  $C$  et  $G$  en figure 5\_1. Pour  $\omega > 1/\tau_3$  nous avons  $C \approx C_2 C_1 / (C_1 + C_2) = 15$  nF. Dans l'hypothèse où la capacité de la couche de HfO<sub>2</sub> n'a pas varié, nous avons alors  $C_2 = 30$  nF, et donc  $C_1 = 30$  nF ( $C_1 = C_2$ ). Avec  $G_1 \gg G_2$  et  $C_1 = C_2$ , on obtient  $G \approx G_1/4$ , soit  $G_1 = 4G$ , ce qui est contradictoire avec une couche de HfO<sub>x</sub> conductrice. Pour  $\omega < 1/\tau_1$ , l'hypothèse  $G_1 \gg G_2$  conduit à  $G \approx G_2$ . Or la conductance du bicouche est inférieure à la conductance de la couche de HfO<sub>2</sub> avant dépôt de HfO<sub>x</sub>. Il faudrait alors considérer que la conductance de la couche de HfO<sub>2</sub> a diminué (à peu près d'une décade, figure 5\_5), ce qui pourrait être une conséquence du recuit subit pendant le dépôt de HfO<sub>x</sub>. Mais, pour  $\omega < 1/\tau_1$ , nous devrions avoir  $C = \frac{G_1^2 C_2 + G_2^2 C_1}{(G_1 + G_2)^2} \approx C_2$  (si  $G_1 \gg G_2$ ). Il est difficile de concevoir que la valeur de la capacité de la couche de HfO<sub>2</sub> soit passée de 30 nF à 15 nF du fait du dépôt de HfO<sub>x</sub>. En conclusion, il semble que l'hypothèse d'une couche de HfO<sub>x</sub> beaucoup plus conductrice que la couche de HfO<sub>2</sub> ( $G_1 \gg G_2$ ) ne soit pas valide. C'est la seule conclusion que nous ferons (nous ne chercherons pas quelles pourraient être les valeurs de  $(C_1, C_2, G_1, G_2)$ , car la couche de HfO<sub>2</sub> ( $C_2, G_2$ ) ayant pu être modifiée par le dépôt de HfO<sub>x</sub>, la connaissance de  $C_1, C_2, G_1$  et  $G_2$  par les seules mesures de  $C$  et  $G$  devient

impossible). Le caractère isolant de  $\text{HfO}_x$  provient sans doute du fait que les niveaux donneurs introduits par les lacunes d'oxygène sont trop profonds (théoriquement situés aux alentours de 2 eV et de 1,2 eV du bord de la bande de conduction pour des lacunes neutres et une fois ionisées [7]).

### c) Cycles mémoires C-V et G-V à 1 kHz

Dans cette partie, nous présentons le comportement en commutation de la structure bicouche (cycles C-V et G-V). Nous comparons les résultats obtenus avec une structure monocouche (celle présentant les meilleures performances, c'est-à-dire celle utilisant du  $\text{HfO}_2$  élaboré dans un réacteur « Fiji », cf. chapitre II). Les résultats sont présentés en figures 5\_6 et 5\_7.

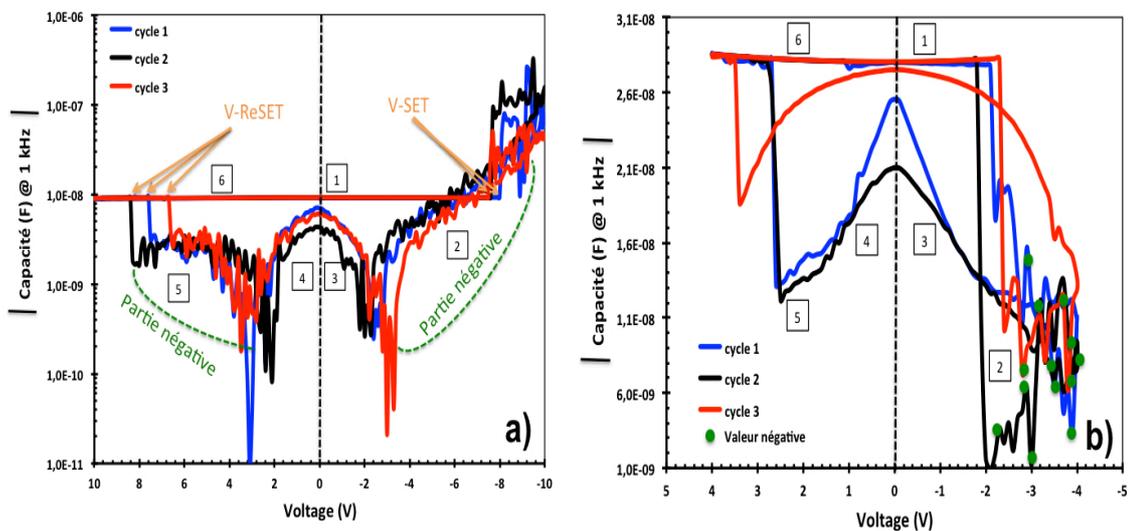


Figure 5\_6 : Cycles C-V à 1 kHz. a) Structure bicouche Au / HfO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub> (20 nm) / TiN. b) Structure monocouche Au / HfO<sub>2</sub> (20nm) / TiN (réacteur « Fiji »).

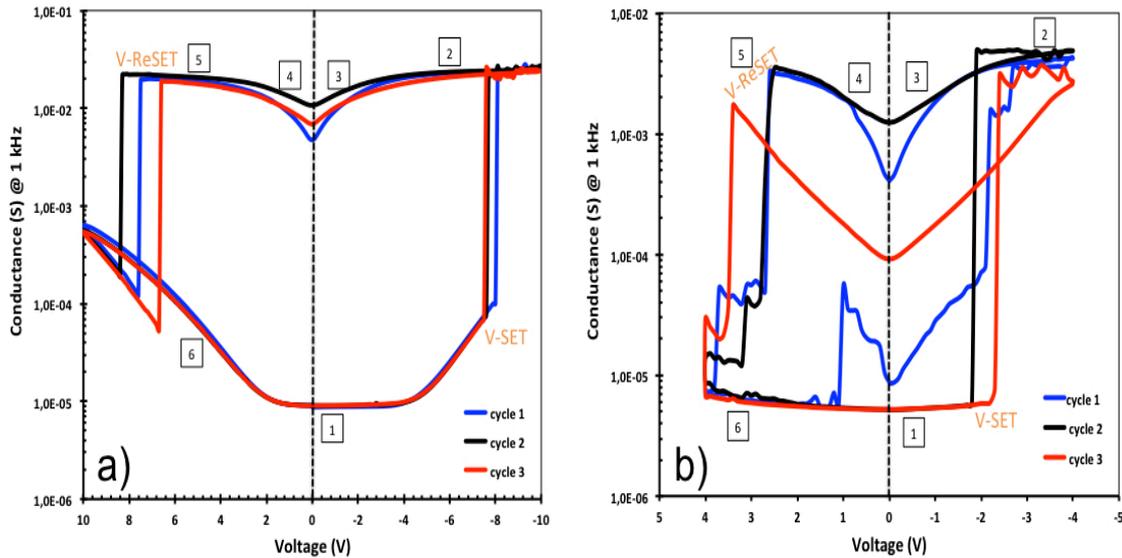


Figure 5\_7 : Cycles G-V à 1 kHz. a) Structure bicouche Au / HfO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub> (20nm) / TiN. b) Structure monocouche Au / HfO<sub>2</sub> (20nm) / TiN (réacteur « Fiji »).

Pour la structure bicouche, on mesure une tension de SET de -7,6 V et une tension de ReSET de +7,6 V (Figure 5\_7\_a, cycle 1). Ceci est à comparer aux valeurs obtenues pour la structure monocouche (SET à -2,4 V et ReSET à +2,5 V). Cela correspond à une augmentation de 10 V pour la fenêtre de programmation. Cela confirme également que la couche de HfO<sub>x</sub> est isolante (dans le cas contraire, durant la phase de SET la tension serait reportée sur la couche de HfO<sub>2</sub>, et on s'attendrait à retrouver des valeurs de SET voisines de celles mesurées pour un monocouche).

La structure bicouche (Figure 5\_6\_a) présente une variation de la capacité plus élevée que celle de la monocouche (voir Figure 5\_6\_b). Ainsi, pour la structure bicouche, on a une diminution de la capacité de deux décades (en comparant les valeurs de C dans les parties 1 et 3 de la caractéristique C-V en figure 5\_6\_a), alors que pour la structure monocouche on a une diminution d'une seule décade. On peut aussi observer, pour la structure bicouche, que la plage de tension pour laquelle on observe des valeurs négatives de capacité (parties 2 et 5 dans la caractéristique C-V) est plus étendue que pour la structure monocouche (partie 2 dans la caractéristique C-V). Pour la structure bicouche, le comportement inductif est observé après le SET, ainsi qu'avant le ReSET (partie 2 et partie 5 Figure 5\_6\_a). Pour la structure monocouche nous n'observons un comportement inductif qu'après le SET (Figure 5\_6\_b).

L'étendue des variations de la conductance est similaire pour les deux structures (un peu plus de trois décades pour le bicouche, un peu moins pour le monocouche, voir figures 5\_7). Notons que la conductance atteinte dans l'état ON pour la structure bicouche est supérieure à 10<sup>-2</sup> S, similaire à ce qui était observé pour la structure monocouche utilisant le même HfO<sub>2</sub> (élaboré dans un réacteur

« Pulsar », chapitre II). Ceci montre que nous avons atteint la valeur de la résistance série amenée par l'électrode de TiN, comme dans le cas d'un monocouche ( $\text{HfO}_2$  « Pulsar »). On voit donc que la couche de  $\text{HfO}_x$  ne prévient en rien « l'emballement » vers un état de très forte conductance, autrement dit nous n'avons pas d' « auto-compliance » comme espéré (c'est-à-dire pas de limitation du courant pas la résistance série qui serait amenée pas la couche de  $\text{HfO}_x$ ). Des structures bicouches auto-compliantes ont été démontrées dans la littérature [9][10][11] en combinant un oxyde isolant avec un oxyde conducteur (servant de résistance série), mais malheureusement nous n'avons pas pu obtenir de telles structures avec notre dépôt de  $\text{HfO}_x$ . Ceci est probablement dû à l'état isolant de  $\text{HfO}_x$  qui fait que le champ reste fort dans cette couche au moment du SET. Ainsi, pendant le SET la diffusion des défauts commencent à l'interface Au/ $\text{HfO}_x$  et se poursuit dans  $\text{HfO}_2$  (cas d'un SET par diffusion de lacunes d'oxygène), ou commence à l'interface  $\text{HfO}_2/\text{TiN}$  et se poursuit dans  $\text{HfO}_x$  (cas d'un SET par diffusion de Ti).

Enfin, la diminution de capacité reste corrélée à une augmentation de conductance, et comme anticipé en première partie de ce chapitre, il paraît illusoire de pouvoir dé-corréler ces deux paramètres en utilisant une structure bicouche.

#### d) Endurance

Malgré l'absence d'auto-compliance, l'endurance de la structure bi-couche (figure 5\_8) est meilleure que les structures monocouches étudiées précédemment. En premier lieu, la structure bicouche, qui utilise une couche de  $\text{HfO}_2$  « Pulsar », permet un cyclage. Ceci n'était pas possible pour la structure monocouche utilisant le même  $\text{HfO}_2$  (chapitre II). Bien plus, la structure bicouche montre une meilleure endurance (160 cycles) que la structure monocouche qui utilisait du  $\text{HfO}_2$  « Fiji » (limitée à 17 cycles, chapitre IV).

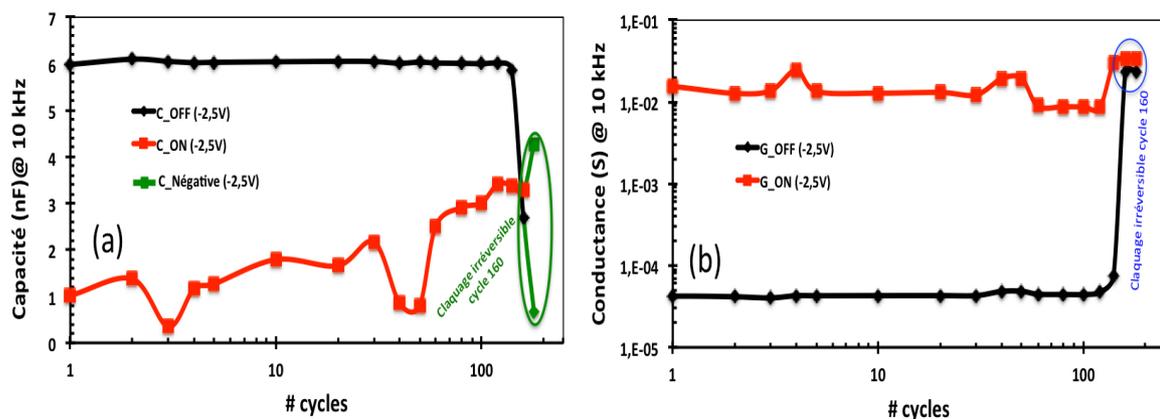


Figure 5\_8 : (a) Capacité, (b) conductance, en fonction du nombre de cycles pour la structure bicouche Au/  $\text{HfO}_x$  / $\text{HfO}_2$ / TiN (mesures à 10 kHz).

Ce résultat peut paraître surprenant. En effet, comme nous l'avons évoqué dans les chapitres précédents, nous aurions pu penser que l'état de forte conductance atteint dans l'état ON (uniquement limité par la résistance série de l'électrode TiN) allait limiter l'endurance (voire même empêcher un ReSET) [12][13]. Au-delà d'améliorer l'endurance, la structure bicouche offre également une meilleur reproductibilité de cycle à cycle (comparer par exemple les figures 5\_7\_a et 5\_7\_b), autrement dit une meilleure stabilité.

En conclusion, la structure bicouche  $\text{HfO}_x/\text{HfO}_2$  présente de meilleures performances que les structures monocouches ( $\text{HfO}_2$  élaboré dans un réacteur « Pulsar » ou « Fiji ») : meilleure rétention, plus grande stabilité, plus large gamme de variation de C, caractère inductif obtenu sur une large plage de tensions. Pour cette raison, nous avons étendu l'étude de cette structure en procédant à des caractérisations supplémentaires (réponse en fréquence des états ON et OFF, tests en température, rétention) qui vont être présentées dans les paragraphes suivants.

### e) Réponse en fréquence des états ON et OFF

La dispersion en fréquence de la capacité et de la conductance dans l'état ON est représentée en Figures 5\_9 et 5\_10.

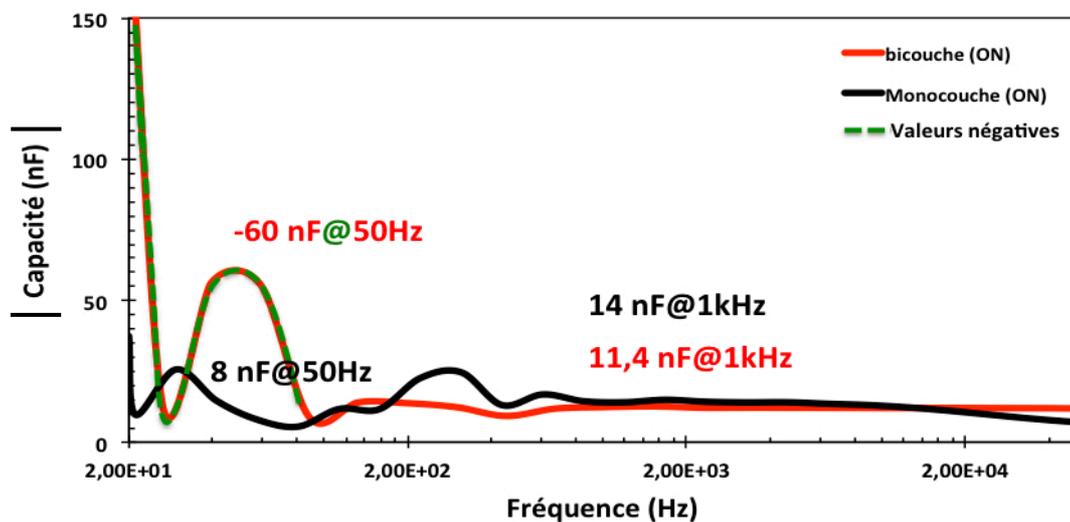


Figure 5\_9 : Capacité en fonction de la fréquence, dans l'état ON, pour la structure bicouche (Au/  $\text{HfO}_x$  (90 nm) /  $\text{HfO}_2$  (20 nm) / TiN) et monocouche (Au/  $\text{HfO}_2$  (20 nm) / TiN, réacteur "Fiji").

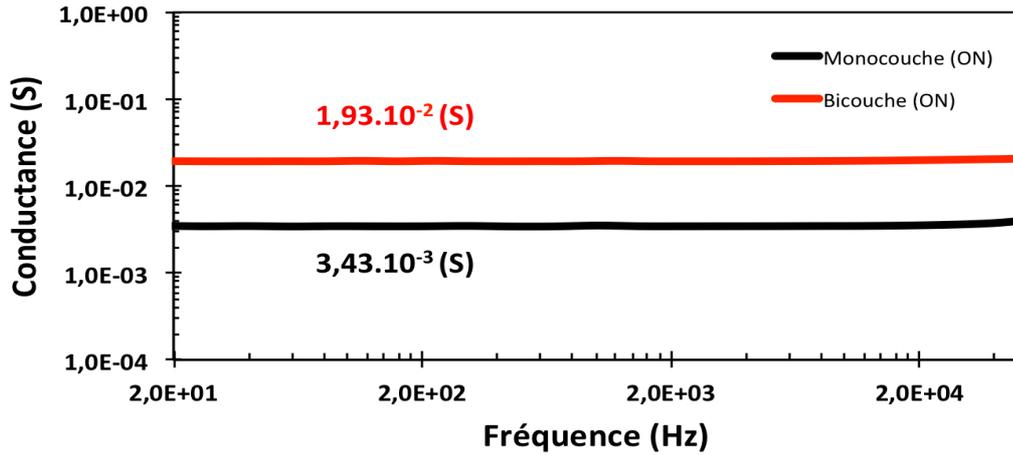


Figure 5\_10 : Conductance en fonction de la fréquence, dans l'état ON, pour la structure bicouche (Au/HfO<sub>x</sub> (90 nm)/ HfO<sub>2</sub> (20 nm) /TiN) et monocouche (Au/ HfO<sub>2</sub> (20 nm) /TiN, réacteur "Fiji").

A l'état ON, pour la structure monocouche nous avons déjà vu que la dispersion en fréquence de la conductance était nulle (transport par sauts avec une hauteur de barrière faible, due à la forte densité de défauts le long du chemin conducteur, voir chapitre III). Pour la structure bicouche, on mesure une conductance qui correspond à la résistance série de l'électrode TiN (absence de dispersion car on a un transport de type métallique).

La capacité du bicouche dans l'état ON montre des valeurs négatives de capacité à très basses fréquences (< 50 Hz), ce qui n'est pas observé pour le monocouche. Ceci est à relier à la conductance très élevée atteinte dans le bicouche ( $G > 2 \cdot 10^{-2}$  S).

Les figures 5\_11 et 5\_12 montrent les caractéristiques C-f et G-f après ReSET.

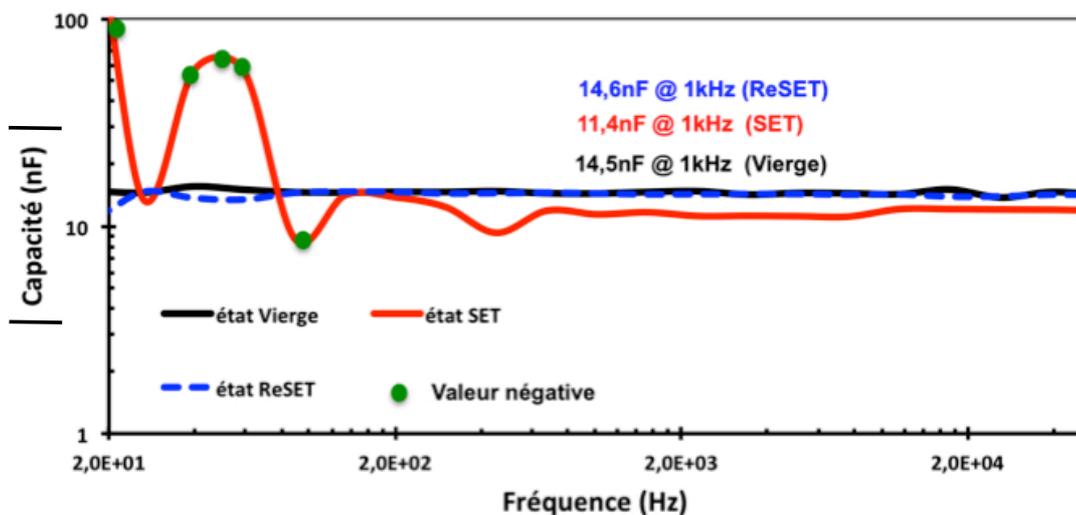


Figure 5\_11 : Capacité dans l'état vierge, SET (ON) et ReSET (OFF), en fonction de la fréquence pour la structure bicouche Au/HfO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN.

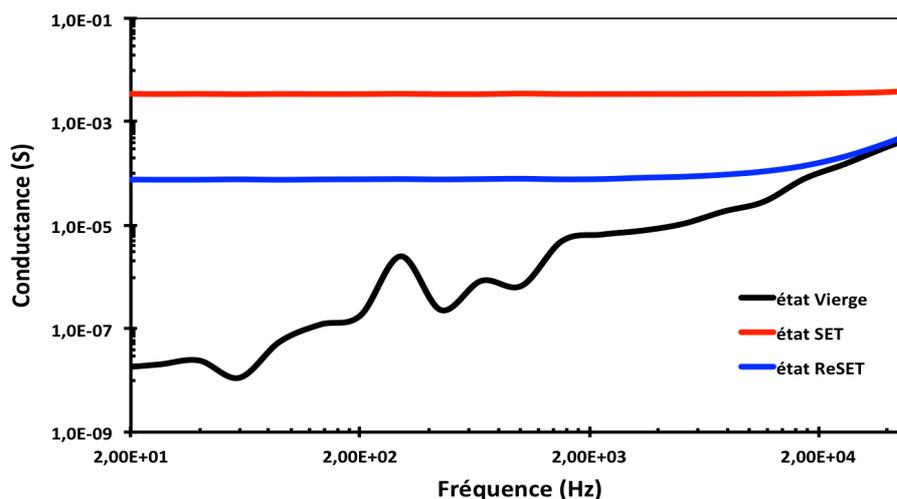


Figure 5\_12 : Conductance dans l'état vierge, SET (ON) et ReSET (OFF), en fonction de la fréquence pour la structure bicouche Au/HfO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN.

Après l'étape de ReSET, la cellule retrouve bien la valeur initiale de la capacité (figure 5\_11). Par contre, la conductance reste à un niveau plus élevé que l'état initial (figure 5\_12). Ceci n'était pas observé dans la structure monocouche, dont la conductance après ReSET était identique à l'état initial (cf. chapitre II). Il est intéressant de noter que la conductance résiduelle après ReSET ne conduit pas à une diminution de capacité (qui a rejoint sa valeur initiale). Au chapitre III, nous avons vu que  $\Delta C = \tau_f G$ , où  $\tau_f$  est la constante liée aux mécanismes de transport le long des chemins conducteurs. Comme la structure bicouche est amenée vers des niveaux de conductance très élevés dans l'état ON, nous pensons qu'après ReSET il subsiste des chemins conducteurs de type métallique qu'il est difficile d'annihiler lors de l'étape de ReSET. Ou, de manière équivalente, des chemins de conduction avec une constante de temps  $\tau_f$  très faible, si bien que  $\Delta C \approx 0$ .

Pour tenter de restaurer pleinement l'état initial après ReSET, nous avons appliqué un recuit à la structure (50 °C pendant 24 h). Capacité et conductance après recuit sont présentés en figures 5\_13 et 5\_14. On voit que le recuit conduit à une diminution de la conductance, ce qui confirme que nous avons affaire à un état métastable (chemins conducteurs résiduels) qu'il est possible de guérir. L'effet du recuit est probablement de faire diffuser les défauts (lacunes d'oxygène, ou ions Ti) qui constituent les chemins conducteurs résiduels, et donc de partiellement détruire ces derniers.

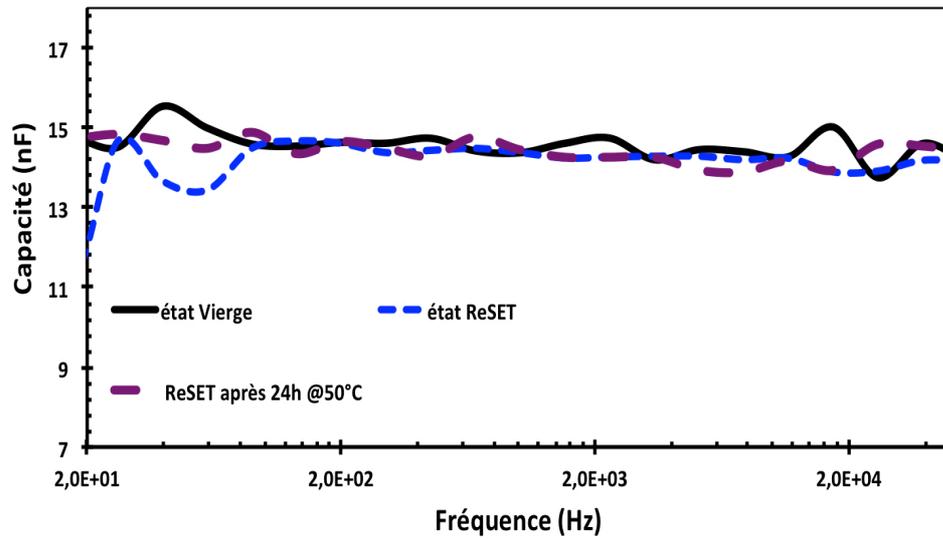


Figure 5\_13 : Capacité dans l'état vierge, dans l'état ReSET, et après relaxation de 24 heures à une température de 50 °C, en fonction de la fréquence, pour la structure bicouche Au/HfO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN.

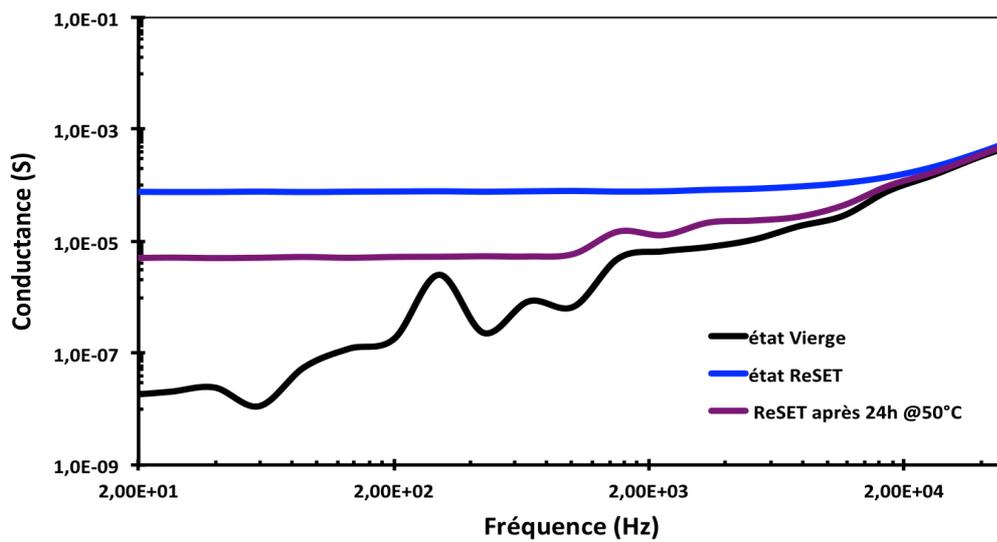


Figure 5\_14 : Conductance dans l'état vierge, dans l'état ReSET, et après relaxation de 24 heures à 50 °C.

## f) Tests en température

Pour les applications, il est important de tester l'influence de la température sur les caractéristiques mémoires (cycles C-V et G-V). Les Figures 5\_15 et 5\_16 présentent les courbes C-V et G-V enregistrées à quelques températures.

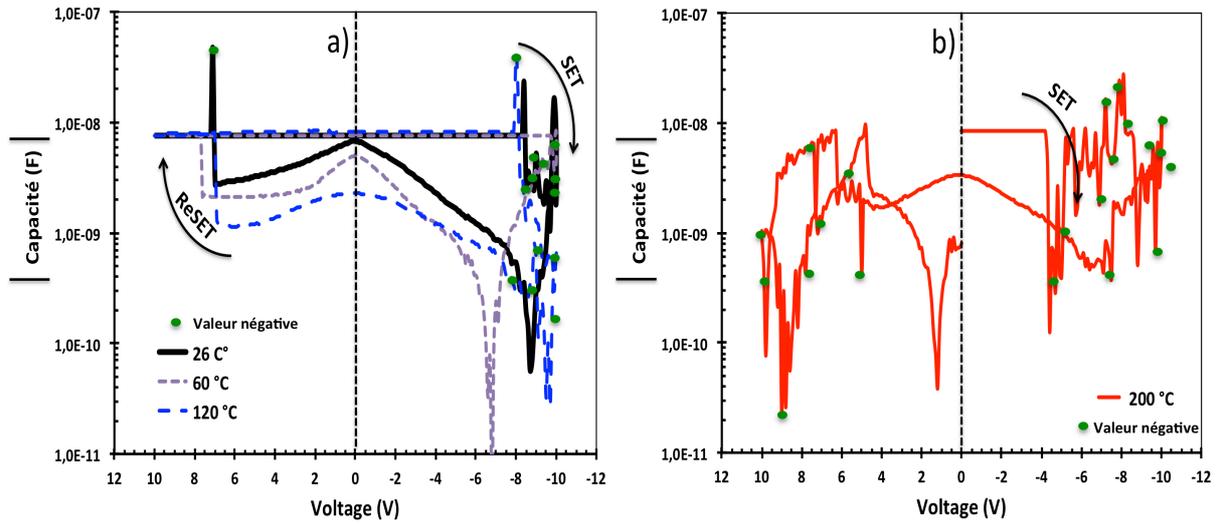


Figure 5\_15 : Influence de la température sur les cycles C-V (10 kHz); a) températures de 26 °C, 60 °C, 120 °C ; b) température de 200 °C. Structure Au / HfO<sub>x</sub> / HfO<sub>2</sub> / TiN.

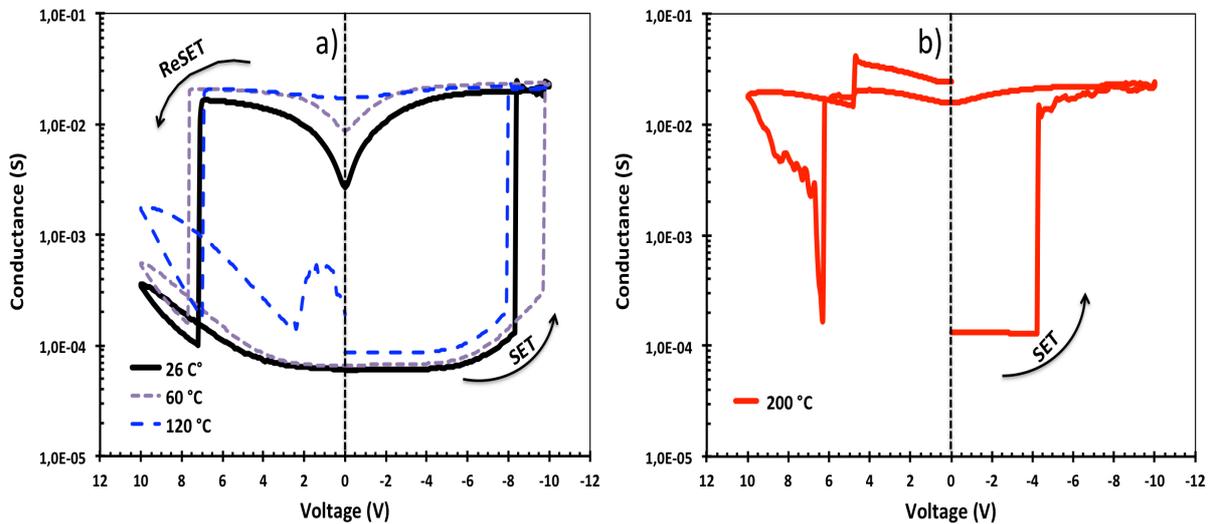


Figure 5\_16 : Influence de la température sur les cycles G-V (10 kHz); a) températures de 26 °C, 60 °C, 120 °C ; b) température de 200 °C. Structure Au / HfO<sub>x</sub> / HfO<sub>2</sub> / TiN.

Dans la gamme de températures allant de 26 °C à 120 °C (température limite "haute" généralement spécifiée pour les dispositifs électroniques), l'intégrité des cycles C-V et G-V est conservée. On observe une légère augmentation de la conductance dans l'état ON lorsque la température augmente. Jusqu'à présent, nous avons émis l'hypothèse que la conductance dans l'état ON était celle de l'électrode de TiN. Ce matériau est un métal, nous devrions donc observer une diminution de la conductance avec la température. Il se peut que le TiN originel soit oxydé en partie, fournissant un composé  $TiO_xN_y$  en surface des électrodes (nous avons déjà évoqué la présence de ces composés pour expliquer l'absence de ReSET dans les monocouches élaborés à partir de  $HfO_2$  "Pulsar", cf. chapitre II). Or les alliages  $TiO_xN_y$  présentent des propriétés légèrement semi-conductrices [14], ce qui pourrait expliquer la légère augmentation de G dans l'état ON.

La capacité dans l'état ON décroît lorsque la température augmente (gamme 26 °C – 120 °C, figure 5\_15\_a). La diminution de C est plus marquée que l'augmentation de G. Mais la conductance dans l'état ON du bicouche est masquée par celle de l'électrode TiN, aussi il n'est pas possible d'établir une corrélation entre la diminution de C et l'augmentation de G. La diminution de C (état ON) avec la température est néanmoins compatible avec une augmentation de G dans le bicouche (mécanismes de transport par sauts, cf. chapitre II).

A plus haute température (200 °C), les figures 5\_15\_b et 5\_16\_b montrent que la structure ne peut pas revenir à l'état OFF. Pendant la phase de ReSET, la structure se retrouve bloquée dans un état ON. Il pourrait s'agir d'un claquage irréversible, dû à un emballement thermique dans la structure.

Les tensions de SET et de ReSET varient peu avec la température (sauf à haute température, 200 °C). Cette quasi invariance des tensions de programmation avec la température (les variations restant dans la dispersion observée de cycle à cycle) est souvent reportée dans des mémoires résistives (à base de  $HfO_2$ ) [15][16]. Un mécanisme tunnel doit contrôler la commutation. Dans le cas d'un mécanisme de type OxRAM, nous avons supposé (chapitre II) que la génération de lacunes d'oxygène se faisait par injection d'électrons chauds. L'injection d'électrons par effet tunnel à la cathode Au est un mécanisme possible (injection Fowler-Nordheim), indépendant de la température. Dans le cas d'un mécanisme CBRAM, la diffusion des atomes de Ti nécessite un chemin de lacunes, et c'est encore la génération de lacunes d'oxygène qui est le mécanisme contrôlant la commutation [17].

## **g) Rétention**

Nous avons testé la capacité de la structure à conserver les deux états ON/OFF au cours du temps. Pour cela, après avoir commuté la cellule dans l'état ON (1/2 cycle C-V voir figure 5\_17) nous avons enregistré la capacité et la conductance en fonction du temps, sous différentes tensions DC (-2 V, -4 V et -8 V, voir figures 5\_18 et 5\_19).

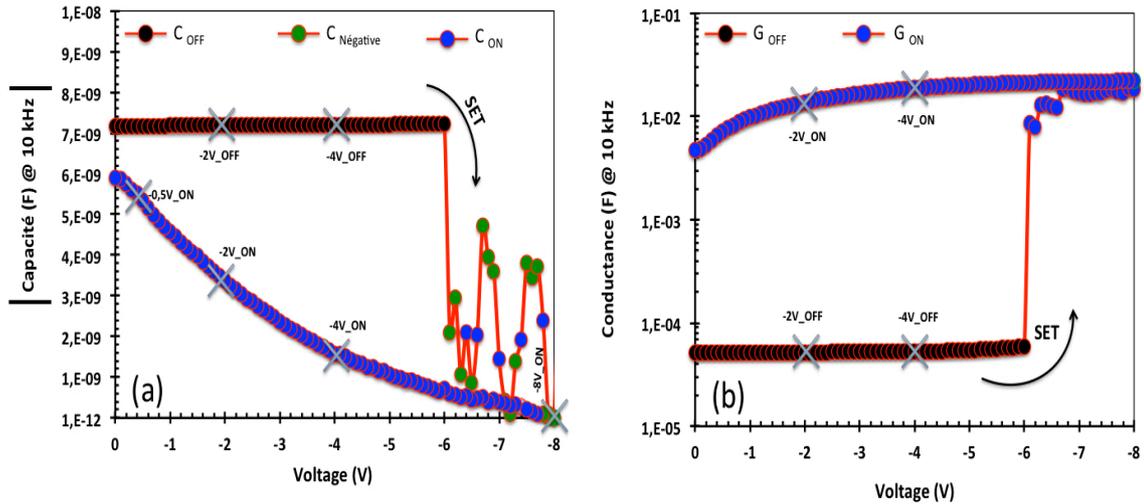


Figure 5\_17 : Cycle de programmation à la fréquence de 10 kHz; (a) variation de la capacité en fonction de la tension avec indication des tensions de test pour la rétention ; (b) variation de la conductance en fonction de la tension appliquée .

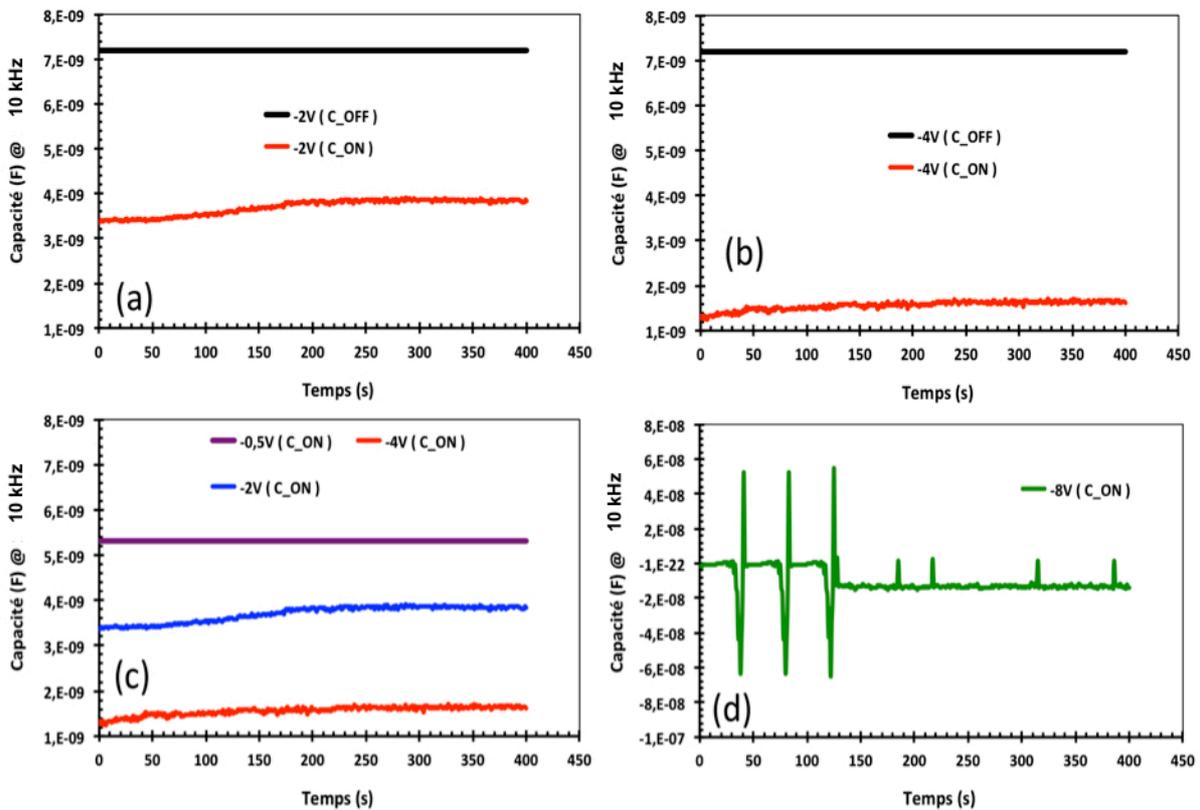


Figure 5\_18 : Capacité (à 10 kHz) en fonction du temps, pour les états OFF/ON et pour différentes tensions DC; (a) états OFF/ON à -2 V ; (b) états OFF/ON à -4 V ; (c) état ON pour -0.5 / -2 / -4 V (d) état ON pour -8 V.

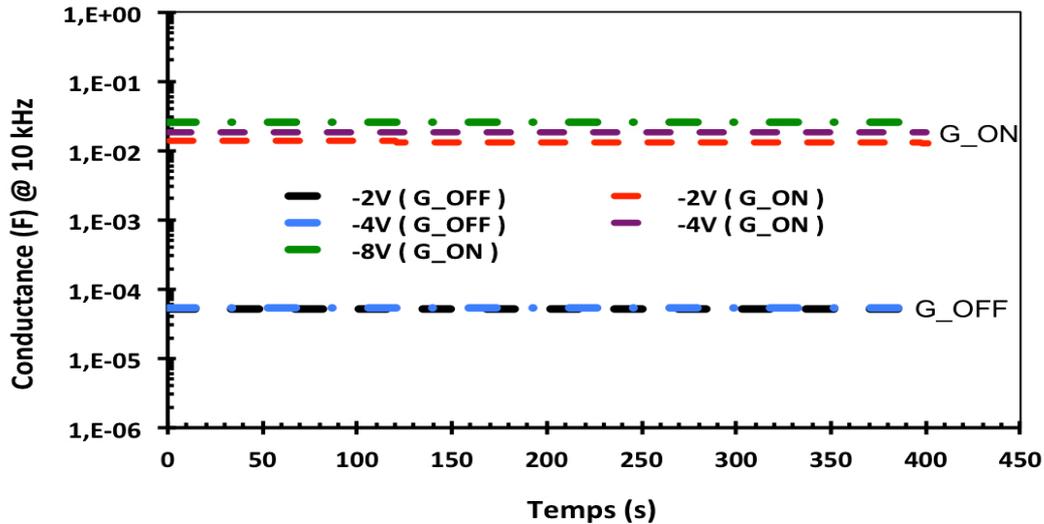


Figure 5\_19 : Conductance (à 10 kHz) en fonction du temps, pour les états OFF/ON et pour différentes tensions DC.

La conductance (Figure 5\_19) est stable dans le temps. Dans l'état ON nous mesurons la conductance du TiN, il est donc normal d'avoir une bonne stabilité au cours du temps. Dans l'état OFF, la structure conserve une faible valeur de conductance à -4 V (on aurait pu avoir un passage progressif vers l'état ON au cours du temps).

Dans l'état OFF, la capacité est stable. Dans l'état ON, et dans le domaine des capacités positives, on observe une légère dérive de la capacité, d'autant plus marquée que la tension (en valeur absolue) est élevée (figure 5\_18\_c). Lorsque la capacité est négative (état ON, -8 V), une instabilité apparaît, surtout durant les deux premières minutes de polarisation, avec de brèves alternances entre des valeurs négatives et positives (figure 5\_18\_d). Cette instabilité pourrait être due à une reconstruction locale des chemins conducteurs sous l'influence du champ, ou de la température (échauffement local). Remarquons que cette instabilité n'apparaît pas sur la conductance, car nous mesurons la conductance du TiN (comme déjà indiqué plus haut, la conductance du bicouche est masquée par celle de l'électrode de TiN).

Pour compléter cette étude, nous avons réalisé des mesures de rétention en température. Les résultats, présentés en Figure 5\_20, montrent les caractéristiques C-t et G-t en fonction de la température de mesure (tension de -2 V, fréquence de 10 kHz). La rétention des états ON et OFF reste bonne, même à 120 °C. L'augmentation de la température a même tendance à gommer la légère dérive de la capacité dans l'état ON que l'on observait à température ambiante (figure 5\_20\_a).

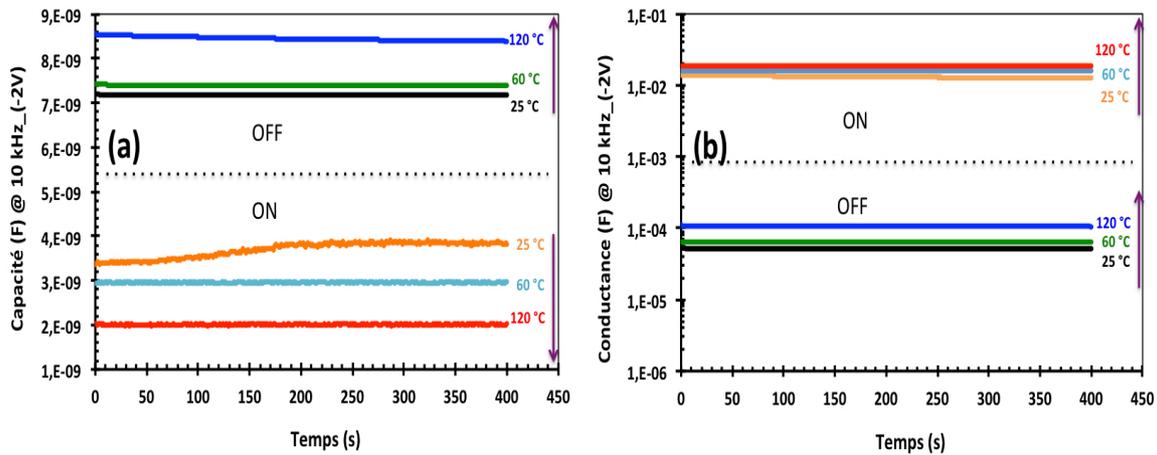


Figure 5\_20 : Caractéristiques (a) C-t et (b) G-t mesurées à l'état OFF/ON pour différentes températures (10 kHz polarisation de -2 V).

### 3. Etude de la cellule Au/ TiO<sub>2</sub>/ HfO<sub>2</sub>/ TiN

Dans cette partie nous présentons des résultats préliminaires concernant l'emploi de TiO<sub>2</sub> en association avec HfO<sub>2</sub> pour tenter d'améliorer les performances de nos cellules mémoires.

#### a) Structure Au/ TiO<sub>2</sub>/ TiN

Dans ce paragraphe nous présentons les caractéristiques du TiO<sub>2</sub> seul. Les films de TiO<sub>2</sub> sont élaborés par PEALD avec un précurseur TDMAT (Tetrakis diméthylamido titanium), à une température de 250 °C. Il s'agit du même réacteur ("Fiji") que celui employé pour nos dépôts de HfO<sub>2</sub>. Les électrodes supérieures (Au) et inférieures (TiN) ont été déposées de la même façon (PVD) que celles utilisées pour la structure HfO<sub>2</sub> (voir chapitre II). Comme rappelé en début de chapitre, nous avons voulu employer TiO<sub>2</sub> car ce matériau a généralement un caractère semiconducteur. Dans TiO<sub>2</sub>, la profondeur des niveaux associés aux lacunes d'oxygène est de "seulement" 0,75 eV (au lieu de 2 eV pour HfO<sub>2</sub>) et le transport par sauts entre ces défauts est donc plus efficace [8][18]. On espère ainsi pouvoir utiliser une couche de TiO<sub>2</sub> pour réaliser une résistance série.

Les caractéristiques obtenues avec l'empilement Au / TiO<sub>2</sub>(10nm) / TiN sont illustrées en Figure 5\_21. La caractéristique C-f montre, qu'à 20 Hz, on a une capacité de 181 nF, ce qui correspond à une constante diélectrique de 65. Ceci est en bon accord avec les valeurs que nous avons déjà mesurées pour des structures MIM Au / TiO<sub>2</sub> / RuO<sub>2</sub> élaborées dans le même réacteur [8]. Pour la conductance

on mesure  $G = 2 \cdot 10^{-2} \text{ S}$  (indépendamment de la fréquence), soit la valeur de la résistance série amenée par l'électrode TiN. Ce résultat indique que la conductance de la structure est très élevée. Nous n'avions pas ce résultat lorsque  $\text{TiO}_2$  était déposé sur  $\text{RuO}_2$  ( $10^{-8}$ – $10^{-7} \text{ S}$  à 20 Hz).

Dans les cycles C-V et G-V, aucune commutation n'est observée (figures 5\_21\_c et 5\_21\_d). La capacité décroît légèrement avec la tension continue, ce qui indique des effets non-linéaires comme observés dans la plupart des structures MIM [19], mais sans rapport avec une commutation de résistance.

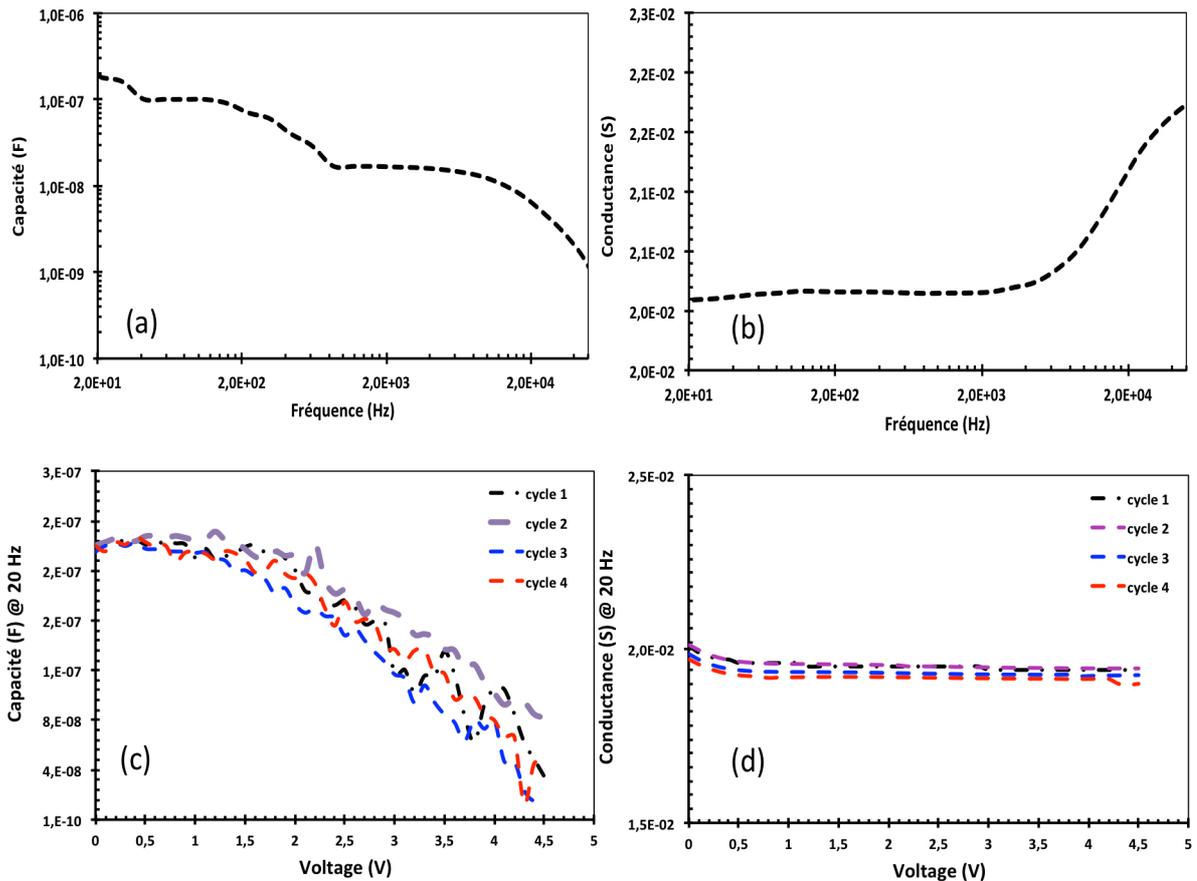


Figure 5\_21 : (a) Capacité en fonction de la fréquence, (b) conductance en fonction de la fréquence, (c) capacité en fonction de la polarisation (20 Hz), (d) conductance en fonction de la polarisation (20 Hz) pour un empilement Au /  $\text{TiO}_2$  (10 nm) / TiN.

## b) Structure Au/ $\text{TiO}_2$ / $\text{HfO}_2$ / TiN

Dans cette partie, nous présentons les caractéristiques de la structure Au/  $\text{TiO}_2$  (10 nm) /  $\text{HfO}_2$  (20 nm)/ TiN. Les figures 5\_22\_a et 5\_25\_b montrent les caractéristiques C-f et G-f dans l'état vierge.

Clairement, nous sommes dans le cas où  $C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$  et  $G = \frac{G_1 C_2^2 + G_2 C_1^2}{(C_1 + C_2)^2}$  (voir figure 5\_1). Nous avons  $C_1$  (HfO<sub>2</sub>) <  $C_2$  (TiO<sub>2</sub>), si bien que la capacité du bicouche est dominée par la couche de HfO<sub>2</sub>. La couche de TiO<sub>2</sub> est beaucoup plus conductrice que celle de HfO<sub>2</sub>,  $G_1$  (HfO<sub>2</sub>) <<  $G_2$  (TiO<sub>2</sub>), si bien que  $G \approx G_2 \frac{C_1^2}{(C_1 + C_2)^2}$ . Au chapitre III, pour une couche de HfO<sub>2</sub> seule, nous avons  $G_2 = 7 \cdot 10^{-6}$  S (à 20 Hz). Ici  $G = 2 \cdot 10^{-6}$  S (20 Hz). Nous ne savons pas si la conductance de la couche de HfO<sub>2</sub> a été modifiée par le dépôt de TiO<sub>2</sub>. Dans l'hypothèse où les constantes diélectriques des matériaux ne sont pas modifiées, nous avons  $C_1 \approx C \approx 30$  nF et  $C_2 \approx 180$  nF  $\approx 6 C_1$ , et donc  $G_2 \approx 7^2 G \approx 10^{-4}$  S (20 Hz). La conductance de la couche de HfO<sub>2</sub> aurait donc augmenté du fait du dépôt de TiO<sub>2</sub>.

Les cycles C-V et G-V de la cellule sont représentés en figures 5\_22\_c et 5\_22\_d. On remarque que la conductance dans l'état ON est légèrement inférieure à  $10^{-2}$  S, comme celle mesurée pour un monocouche HfO<sub>2</sub> (chapitre III, HfO<sub>2</sub> élaboré dans un réacteur « Fiji »), ce qui confirme que la couche de TiO<sub>2</sub> est très conductrice. Dans l'état OFF, on trouve une conductance de l'ordre de  $10^{-4}$  S, comme celle mesurée pour un monocouche HfO<sub>2</sub> (chapitre III, fréquence de 10 kHz). Notons que cette conductance est l'ordre de grandeur de celle estimée à 20 Hz. Les valeurs de C dans les états ON et OFF correspondent également à celles mesurées pour un monocouche de HfO<sub>2</sub> (chapitre III). Ainsi, la couche de TiO<sub>2</sub> ne semble jouer aucun rôle sur les valeurs de C et de G dans les états ON et OFF, et la couche de HfO<sub>2</sub> domine la réponse ( $G \approx G_1$  et  $C \approx C_1$  pour les états ON et OFF).

Si l'on compare à un monocouche HfO<sub>2</sub>, une différence importante apparaît sur les valeurs de tensions de programmation. La tension de SET est voisine de -5 V (contre -2,5 V pour un monocouche HfO<sub>2</sub>, voir chapitre III), et la tension de ReSET est voisine de 7 V (contre 2,5 / 3 V pour un monocouche HfO<sub>2</sub>, voir chapitre III). L'augmentation de la tension SET peut être reliée à la présence de TiO<sub>2</sub>. L'injection électronique ne se fait plus à travers l'interface Au / HfO<sub>2</sub>, mais à travers l'interface Au / TiO<sub>2</sub>. Les électrons « chauds » injectés, qui doivent posséder assez d'énergie pour briser des liaisons Hf-O (modèle développé au chapitre II), doivent d'abord traverser la couche de TiO<sub>2</sub> où ils se thermalisent (perte d'énergie). Il faut donc utiliser des tensions d'injection plus importantes au niveau de l'interface Au / TiO<sub>2</sub> pour que les électrons aient suffisamment d'énergie à leur entrée dans la couche de HfO<sub>2</sub>. L'augmentation de la tension de ReSET est plus difficile à expliquer. Dans le cas d'une OxRAM, lors du ReSET il faut faire rétro-diffuser l'oxygène stockée au niveau de l'interface HfO<sub>2</sub> / TiN. Or cette interface ne change pas entre une structure monocouche et une structure bicouche. On s'attendrait donc à avoir la même tension de ReSET (le champ est entièrement reporté sur la couche de HfO<sub>2</sub>). Dans le cas d'une CBRAM, le ReSET correspond à une rétro-diffusion du titane depuis l'interface TiO<sub>2</sub> / HfO<sub>2</sub> (au lieu de Au / HfO<sub>2</sub> dans le cas d'un monocouche). On peut imaginer que le titane soit en partie stocké dans la couche de TiO<sub>2</sub>, obligeant à augmenter la tension de ReSET pour complètement effacer les chemins de conduction. Sur certains cycles (par exemple le cycle 3 en figure 5\_22\_f), on voit par ailleurs que le ReSET se fait de manière progressive, ce qui tend

à confirmer cette hypothèse. Finalement, nous observons un forming (1<sup>er</sup> cycle nécessitant une tension de SET plus importante que les cycles suivants, ce qui n'était pas observé pour un monocouche), ce qui indiquerait que le 1<sup>er</sup> ReSET n'est pas complet (c'est-à-dire que le filament conducteur n'est pas complètement effacé au cours du 1<sup>er</sup> ReSET, et donc que la tension de SET est plus faible à partir du 2<sup>e</sup> cycle).

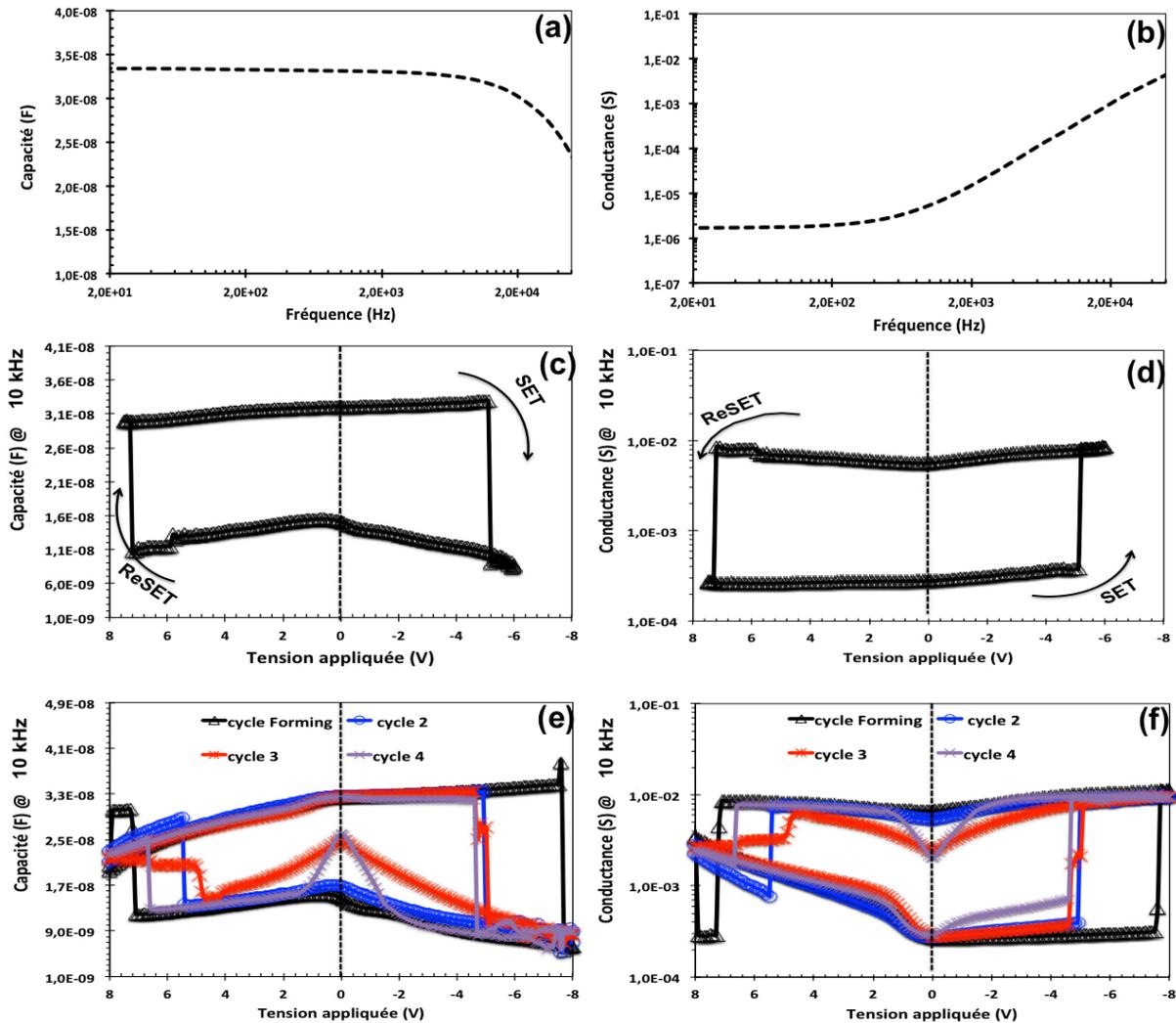


Figure 5\_22 : Cellule Au/TiO<sub>2</sub> (10 nm)/HfO<sub>2</sub> (20 nm)/TiN ; a) : Caractéristique C-f dans l'état vierge ; b) Caractéristique G-f dans l'état vierge ; c) un cycle C-V à 10 kHz ; d) un cycle G-V à 10 kHz ; e) cycles C-V incluant le forming (1<sup>er</sup> cycle) ; f) cycles G-V incluant le forming (1<sup>er</sup> cycle).

Au total, ces structures bicouches n'apportent pas d'amélioration par rapport à un monocouche HfO<sub>2</sub>. Au contraire, les quelques cellules testées en endurance montrent de mauvais résultats (voir figure 5\_23). On peut faire cycliser ces structures quelques fois (< 10) et elles se retrouvent rapidement dans un état ON irréversible. La stabilité des cycles est également mauvaise (figure 5\_22\_e\_f), avec une forte dispersion sur la tension de ReSET.

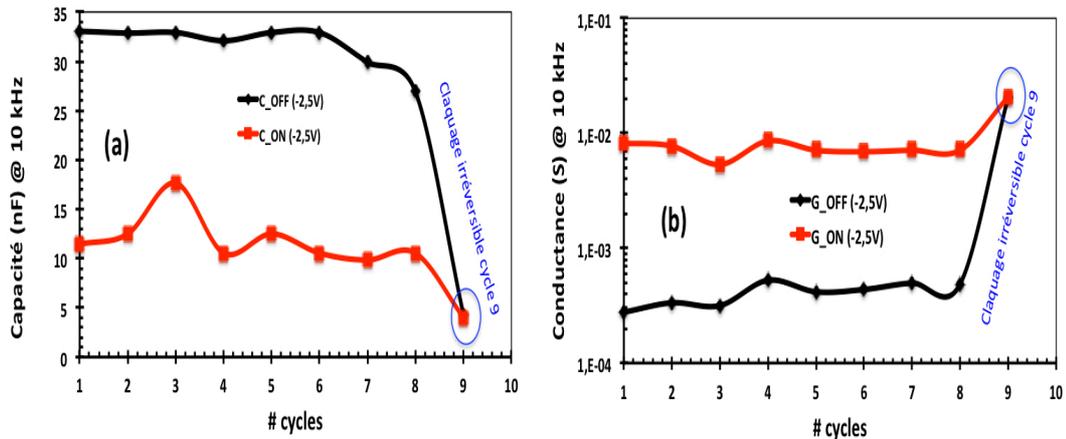


Figure 5\_23 : (a) Capacité, (b) conductance, en fonction du nombre de cycles pour la structure bicouche Au / TiO<sub>2</sub> (10 nm) / HfO<sub>2</sub> (20 nm) / TiN (mesures à 10 kHz).

## 4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons discuté de l'utilisation d'une structure bicouche pour améliorer les performances de nos dispositifs. Nous avons montré que la diminution de capacité est inévitablement corrélée à une augmentation de conductance : il n'est pas possible d'abaisser la capacité en commutant une couche dans l'état ON, tout en conservant une faible conductance avec la deuxième couche restée à l'état OFF (si d'autres mécanismes aux interfaces n'interviennent pas).

Néanmoins, des structures bicouches peuvent être employées pour améliorer certaines caractéristiques comme l'endurance, la stabilité de cycle à cycle, ou l'amplitude de variation de la capacité et de la conductance. Ainsi, nous avons réalisé une structure Au/HfO<sub>x</sub> (PVD)/HfO<sub>2</sub> (ALD)/TiN qui montre de telles améliorations. Cette structure apparaît également prometteuse du point de vue de la stabilité en température, puisque les cycles de commutation sont maintenus quasiment en l'état de la température ambiante jusqu'à 120 °C. Nous n'avons pas pu obtenir une structure auto-compliante comme espéré. De ce point de vue, il reste à mieux contrôler la résistivité de la couche de HfO<sub>x</sub> (qui apparaît trop résistive). Cette structure montre également quelques instabilités en rétention (lorsque la capacité est négative) qu'il conviendra de mieux maîtriser. Une autre structure bicouche a été testée, Au/TiO<sub>2</sub>(ALD)/HfO<sub>2</sub>(ALD)/TiN, mais cette dernière n'apporte pas d'amélioration. Cela est sans doute

dû au caractère trop conducteur de la couche de TiO<sub>2</sub>. Là aussi, il reste à mieux maîtriser la résistivité de la couche de TiO<sub>2</sub>.

Le tableau ci-dessous résume ces idées, ainsi que l'ensemble des structures étudiées dans ce travail.

Structure	Effet mémoire (RAM)	mem-resistor (RRAM)	mem-capacitor (CRAM)	inductance	stabilité	endurance
<b>Au/HfO<sub>2</sub>/TiN</b> (HfO <sub>2</sub> : ALD_20nm_250°C)	☑	☑	☑	☑	••	••
<b>Au/HfO<sub>2</sub>/TiN</b> (HfO <sub>2</sub> : ALD_350°C)	☑	☑	☒	☑	••	••
<b>Au/HfO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN</b> (HfO <sub>x</sub> : PVD_90nm_250°C) (HfO <sub>2</sub> : ALD_20nm_350°C)	☑	☑	☑	☑	•••	•••
<b>Au/TiO<sub>2</sub>/TiN</b> (TiO <sub>2</sub> : ALD_10nm_250°C)	☒	☒	☒	☒	••	•••
<b>Au/TiO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>/TiN</b> (TiO <sub>2</sub> : ALD_10nm_250°C) (HfO <sub>2</sub> : ALD_20nm_250°C)	☑	☑	☑	■	•	•
☑ : oui ☒ : non ■ : rarement		<u>Stabilité</u> faible : • moyenne : •• grande : •••		<u>endurance</u> entre (1-10) : • entre (10-30) : •• entre (30-100) : •••		

Tableau 4\_1 : Tableau récapitulatif des structures testées avec indication de leurs performances.

## RÉFÉRENCES DU CHAPITRE V

- [1] G. Niu, M. A. Schubert, S. U. Sharath, P. Zaumseil, C. Wenger, E. Hildebrandt, S. Bhupathi, E. Perez, L. Alff, « Electron holography on HfO<sub>2</sub>/HfO<sub>2-x</sub> bilayer structures with multilevel resistive switching properties », *Nanotechnology*, vol. 28, no 21, p. 215702, 2017.
- [2] J. Woo, K. Moon, J. Song, S. Lee, M. Kwak, J. Park, H. Hwang, « Improved synaptic behavior under identical pulses using AlO<sub>x</sub>/HfO<sub>2</sub> bilayer RRAM array for neuromorphic systems », *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 37, no 8, p. 994-997, 2016.
- [3] H. Ma, J. Feng, H. Lv, T. Gao, X. Xu, Q. Luo, T. Gong, P. Yuan, « Self-Rectifying Resistive Switching Memory with Ultralow Switching Current in Pt/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/HfO<sub>2-x</sub>/Hf Stack », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no 1, p. 118, 2017.
- [4] C. Ye, T. Deng, J. Zhang, L. Shen, P. He, W. Wei, H. Wang, « Enhanced resistive switching performance for bilayer HfO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> resistive random access memory », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 31, no 10, p. 105005, 2016.
- [5] S. Maidul-Haque, P. R. Sagdeo, S. Balaji, K. Sridhar, S. Kumar, D. Bhattacharyya, N. K. Sahoo, « Effect of substrate bias and oxygen partial pressure on properties of RF magnetron sputtered HfO<sub>2</sub> thin films », *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 32, no 3, p. 03D104, 2014.
- [6] P. Kondaiah, H. Shaik, et G. M. Rao, « Studies on RF magnetron sputtered HfO<sub>2</sub> thin films for microelectronic applications », *Electron. Mater. Lett.*, vol. 11, no 4, p. 592-600, 2015.
- [7] K. Xiong, J. Robertson, et S. Clark, « Passivation of oxygen vacancy states in HfO<sub>2</sub> by nitrogen », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no 4, p. 44105, 2006.
- [8] M. Kassmi, F. Jomni, P. Gonon, O. Khaldi, L. Latu-Romain, C. Mannequin, A. Bsiesy, « Reliability of HfO<sub>2</sub> metal-insulator-metal capacitors under AC stress », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, no 16, p. 165502, 2016.
- [9] M.-K. Kim et J.-S. Lee, « Design of Electrodeposited Bilayer Structures for Reliable Resistive Switching with Self-Compliance », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no 48, p. 32918-32924, 2016.
- [10] P.-H. Chen, T.-C. Chang, K. C. Chang, T. M. Tsai, C. H. Pan, C. C. Shih, C. C. Yang, Y. T. Su, C. Y. Lin, Y. T. Tseng, M. C. Chen, R. C. Wang, C. C. Leu, K. H. Chen, I. Lo, J. C. Zheng, S. M. Sze, « Obtaining Lower Forming Voltage and Self-Compliance Current by Using a Nitride Gas/Indium-Tin Oxide Insulator in Resistive Random Access Memory », *IEEE Trans. Electron*

Devices, vol. 63, no 12, p. 4769-4775, 2016.

[11] C.-T. Chou, B. Hudec, C.-W. Hsu, W.-L. Lai, C.-C. Chang, et T.-H. Hou, « Crossbar array of selector-less TaO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> bilayer RRAM », *Microelectron. Reliab.*, vol. 55, no 11, p. 2220-2223, 2015.

[12] M. Azzaz, E. Vianello, B. Sklenard, P. Blaise, A. Roule, C. Sabbione, S. Bernasconi, C. Charpin, C. Cagli, E. Jalaguier, S. Jeannot, S. Denorme, P. Candelier, M. Yu, L. Nistor, C. Fenouillet-Beranger, L. Perniola, « Endurance/retention trade off in HfO<sub>x</sub> and TaO<sub>x</sub> based RRAM », présenté à Memory Workshop (IMW), 2016 IEEE 8th International, p. 1-4, 2016.

[13] H. Lv, X. Xu, H. Liu, R. Liu, Q. Liu, W. Banerjee, H. Sun, S. Long, L. Li, M. Liu, « Evolution of conductive filament and its impact on reliability issues in oxide-electrolyte based resistive random access memory », *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 7764, 2015.

[14] F. Fabreguette, L. Imhoff, M. Maglione, B. Domenichini, M. C. Marco-De-Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois, M. Sacilotti, « Correlation Between the Electrical Properties and the Morphology of Low Pressure MOCVD Titanium Oxynitride Thin Films Grown at Various Temperatures », *Chem. Vap. Depos.*, vol. 6, no 3, p. 109-114, 2000.

[15] B. Govoreanu, S. Clima, I. P. Radu, Y.-Y. Chen, D. J. Wouters, et M. Jurczak, « Complementary Role of Field and Temperature in Triggering ON/OFF Switching Mechanisms in Resistive RAM Cells », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 60, no 8, p. 2471-2478, 2013.

[16] E. Pérez, C. Wenger, A. Grossi, C. Zambelli, P. Olivo, et R. Roelofs, « Impact of temperature on conduction mechanisms and switching parameters in HfO<sub>2</sub>-based 1T-1R resistive random access memories devices », *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 35, no 1, p. 01A103, 2017.

[17] M. Saadi, P. Gonon, C. Vallée, C. Mannequin, H. Grampeix, E. Jalaquier, F. Jomni, and A. Bseisy, « On the mechanisms of cation injection in conducting bridge memories: The case of HfO<sub>2</sub> in contact with noble metal anodes (Au, Cu, Ag) », *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no 11, p. 114501, 2016.

[18] D. Cronmeyer, « Infrared Absorption of Reduced Rutile TiO<sub>2</sub> Single Crystals », *Phys. Rev.*, vol. 113, no 5, p. 1222, 1959.

[19] O. Khaldi, P. Gonon, C. Vallée, C. Mannequin, M. Kassmi, A. Sylvestre, and F. Jomni, « Differences between direct current and alternating current capacitance nonlinearities in high-k dielectrics and their relation to hopping conduction », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no 8, p. 84104, 2014.



# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La variation de la partie capacitive des memristors, qui accompagne le changement d'état résistif (variation de la partie résistive), est un phénomène qui a été occasionnellement signalé dans la littérature. Jusqu'à présent, ce phénomène a été quelque peu délaissé, faisant l'objet de peu d'intérêt dans les travaux portant sur les memristors. Dans ce travail, nous avons voulu porter une attention plus particulière à ce phénomène. Nous avons discuté des mécanismes qui conduisent à la variation de capacitance dans les memristors. Nous avons également discuté de la possibilité d'utiliser ce phénomène pour réaliser des « mem-impédances ». Ce travail, qui est pour une large part basé sur l'expérimentation (mesures diélectriques, en lien avec les procédés matériaux), a conduit aux conclusions suivantes.

- Le procédé de dépôt ALD employé pour l'élaboration de  $\text{HfO}_2$  (dépôt sur  $\text{TiN}$ ) détermine la possibilité d'observer des cycles C-V (et G-V). En l'absence de compliance imposée par l'impédance-mètre, un ReSET n'est possible que pour le matériau amorphe (dépôt à  $250\text{ °C}$ ). Le matériau cristallin (dépôt à  $350\text{ °C}$ ) conduit à un claquage irréversible. La présence d'une couche interfaciale  $\text{TiON}$ , la diffusion de Ti (mode CBRAM), sont des causes possibles de la difficulté de ReSET pour des couches de  $\text{HfO}_2$  cristallines.

- Des cycles C-V (G-V) sont obtenus de manière reproductible pour des structures  $\text{Au} / \text{HfO}_2$  ( $250\text{ °C}$ ) /  $\text{TiN}$ . Après le SET, la valeur de capacité est nettement diminuée, atteignant même des valeurs négatives pour des polarisations aux alentours de la tension de SET. Il faut noter que seules les polarités négatives ( $\text{TiN}$  anode,  $\text{Au}$  cathode) permettent un SET, ce qui laisse supposer un comportement CBRAM (diffusion de Ti depuis l'électrode  $\text{TiN}$ ).

- Des caractérisations en fréquence (C-f et G-f), sous différentes polarisations continues, ont été effectuées pour mieux comprendre les mécanismes de conduction dans nos structures MIM. Les théories du transport par sauts entre états localisés semblent bien expliquer les caractéristiques G-f, dans l'état OFF et dans l'état ON. L'influence de la résistance série amenée par l'électrode en  $\text{TiN}$  a été soulignée.

- La diminution de capacitance dans l'état ON est attribuée au caractère inductif du filament formé pendant l'étape de SET. L'inductance du filament est très élevée (de l'ordre du mH). Une inductance "classique" (définie à partir du flux magnétique) est écartée, comme tout artefact de mesure (câbles). L'inductance du filament est d'origine "cinétique", c'est-à-dire que l'inductance est liée à un

phénomène de transport pour lequel le temps de relaxation est très important (de l'ordre de la  $\mu\text{s}$ ), ce qui conduit à un retard du courant sur la tension appliquée (effet inductif). Un transport de type métallique dans le filament, de même qu'un effet de taille, ont été écartés. Il est suggéré que le caractère inductif du filament est lié au mécanisme de transport par sauts évoqué pour expliquer la conductance dans l'état ON (transport par sauts entre lacunes d'oxygène, ou entre atomes de titane). Ceci est confirmé par une corrélation, clairement mise en évidence, entre la variation de capacitance et la conductance dans l'état ON :  $C_{\text{OFF}} - C_{\text{ON}} = \tau_f G_{\text{ON}}$ , où  $\tau_f$  est la constante de temps associée au transport dans le filament ( $\tau_f = L/R_{\text{ON}}$ ,  $L$  étant l'inductance équivalente du filament). Cette corrélation, entre capacitance et conductance, empêche de réaliser une véritable mem-impédance, c'est-à-dire un dispositif pour lequel il serait possible de faire varier indépendamment capacitance et conductance.

- Des valeurs de capacités négatives sont mesurées à très basses fréquences ( $< 100$  Hz), laissant entrevoir l'apparition de phénomènes plus complexes à ces fréquences (en plus du mécanisme de transport par sauts dans le filament). Ces phénomènes pourraient être liés à la diffusion de défauts chargés (diffusion rendue possible à basses fréquences), ou à la présence d'îlots conducteurs en dehors du filament (temps de relaxation beaucoup plus élevé que le transport par sauts dans le filament). Les capacités négatives mesurées dans les cycles C-V (pour des tensions aux alentours de la tension de SET) seraient dues aux mêmes phénomènes, activés par les fortes valeurs de polarisation (le champ électrique étant important, il favorise la diffusion de défauts chargés, ou la conduction entre îlots conducteurs). Dans tous les cas, les capacités négatives traduisent un caractère inductif et sont liées à un mécanisme de transport conduisant à un retard important du courant sur la tension.

- Des structures bicouches ont été réalisées pour tenter d'améliorer les performances des dispositifs (comme essayer de dé-corréler la variation de capacitance de la variation de conductance, ou encore d'améliorer l'endurance de la structure Au /  $\text{HfO}_2$  / TiN qui est très limitée). La diminution de capacité est inévitablement corrélée à une augmentation de conductance : il n'est pas possible d'abaisser la capacité en commutant une couche dans l'état ON, tout en conservant une faible conductance avec la deuxième couche restée à l'état OFF (ceci a été démontré de manière théorique). Néanmoins, des structures bicouches peuvent être employées pour améliorer certaines caractéristiques comme l'endurance, la stabilité de cycle à cycle, ou l'amplitude de variation de la capacité et de la conductance. Ainsi, nous avons réalisé une structure Au/ $\text{HfO}_x$  (PVD)/ $\text{HfO}_2$  (ALD) /TiN qui montre de telles améliorations. De plus, cette structure apparaît également prometteuse du point de vue de la stabilité en température, puisque les cycles de commutation sont maintenus quasiment en l'état de la température ambiante jusqu'à  $120$  °C.

- Nous avons montré que les variations de capacitance sont bien effectives, c'est-à-dire qu'une fois insérés dans un circuit de filtrage, nos dispositifs permettent de moduler la fréquence de coupure et le gain du filtre. Par exemple, dans le cas d'un filtre RC, lorsqu'on passe de l'état OFF à l'état ON, la

fréquence de coupure augmente (ceci est dû à la diminution de capacitance), et le gain diminue (ce qui est dû à l'augmentation de la conductance), le produit gain x bande passante restant constant. En rajoutant une polarisation continue, on peut atteindre un comportement inductif à basses fréquences. On a donc un composant passif dont la nature (capacitif / inductif) change en fonction de la fréquence, et ce, de manière contrôlable par une tension externe. Ceci laisse entrevoir de nouvelles potentialités d'application. Par exemple, nous avons montré que le filtre RC (passe bas) devient filtre RL à très basses fréquences (passe-haut), et qu'il était ainsi possible de réaliser une sorte de filtre passe-bande (avec une seule structure MIM, et une résistance externe). Ces résultats constituent un point marquant de ce travail : ils valident, par l'application, le concept de "mem-impédances" et le potentiel de ces dispositifs pour les circuits RF.

Comme suite à ce travail, plusieurs axes d'études sont envisageables. Un premier axe d'études serait de mieux cerner le lien entre la variation de capacitance et les procédés matériaux. On pourrait par exemple étudier l'influence de la nature des électrodes, de manière à confirmer le caractère CBRAM de nos dispositifs, ou à mieux cerner le rôle de l'injection électronique. Par ailleurs, la modification des paramètres d'élaboration de  $\text{HfO}_2$  (modifier la température de dépôt de  $\text{HfO}_2$ , effectuer un recuit thermique après dépôt) permettrait de mieux comprendre le lien entre propriétés structurales et cycles C-V. L'utilisation de structures bicouches, en maîtrisant mieux la seconde couche, devrait permettre une amélioration des caractéristiques, comme la possibilité d'obtenir des structures auto-compliantes ou présentant une meilleure endurance. Un deuxième axe d'études, plus théorique, serait d'établir un modèle analytique de transport permettant d'expliquer le caractère inductif du filament (dans le cadre d'un modèle de transport par sauts). C'est sans aucun doute la partie la plus ardue, mais qui semble essentielle pour comprendre les phénomènes. Enfin, on peut également penser à poursuivre sur la voie des applications, en cherchant à exploiter le changement d'état capacitif (au lieu du seul changement d'état résistif) pour réaliser des mémoires non volatiles, ou encore en essayant d'exploiter le changement de nature du composant (capacitif / inductif) pour réaliser des circuits pilotables en tension (filtres, oscillateurs...).



# RESUME

Les mémoires résistives ReRAM (ou memristors) sont destinées à remplacer les mémoires non volatiles Flash. Les ReRAM utilisent le changement de résistance d'une structure MIM (Métal-Isolant-Métal) soumise à un stress en tension. Jusqu'à présent, l'attention était focalisée sur les mécanismes qui régissent la commutation de résistance dans les dispositifs ReRAM. Moins d'attention a été accordée à la variation de capacitance, c'est-à-dire à la variation de capacité des structures MIM lorsque ces dernières sont soumises à un stress en tension. C'est sur ce dernier point que notre travail porte. Nous étudions la variation d'impédance (conductance et capacitance dans le domaine RF) dans des structures MIM à base de  $\text{HfO}_2$ . Au-delà d'une tension seuil (Set) une diminution de la capacitance est observée, conjointement à une augmentation de conductance. Des cycles mémoires capacité-tension (C-V) et conductance-tension (G-V) sont obtenus de manière reproductible. Des caractérisations en fréquence (C-f et G-f), sous différentes polarisations continues, sont effectuées pour mieux comprendre les mécanismes de commutation de l'impédance. La diminution de capacitance dans l'état conducteur (ON) est attribuée au caractère inductif des filaments conducteurs formés pendant l'étape de Set. Les mécanismes de transport conduisant à l'apparition de ce caractère inductif sont discutés. Nous montrons également l'influence du procédé de dépôt (ALD) de  $\text{HfO}_2$  sur les caractéristiques C-V et G-V, ainsi que les modifications apportées par l'emploi d'une structure bicouche. Ce travail ouvre la voie à la réalisation de dispositifs à mémoire de capacitance (mem-capacitors), et plus généralement de composants à mémoire d'impédance (ZRAM). Le potentiel de ces dispositifs pour réaliser un filtre reconfigurable (programmable en tension) est démontré d'une manière pratique.

Mots-clés : mémoires résistives, ReRAM, commutation de capacitance, mem-capacitors, mémoires d'impédance, structures MIM, stress en tension, capacité, admittance, impédance.

# ABSTRACT

Resistive random access memories (ReRAM) hold great potential for replacing Flash memories. A ReRAM memory (or MEMRISTOR) uses a resistive switching phenomenon found in Metal-Insulator-Metal (MIM) structures under a voltage stress. Most researches were focused on the mechanisms governing the resistance switching in ReRAM devices and less attention has been paid to capacitance variation of MIM structures under a voltage stress. Our work is focused on that latter phenomenon. We study impedance variation (conductance and capacitance in the RF domain) in  $\text{HfO}_2$ -based MIM structures. Above a threshold voltage (Set), concurrently to conductance increase, a decrease in the capacitance value is observed. Reproducible capacitance-voltage (C-V) and conductance-voltage (G-V) memory cycles are obtained. Frequency dependent characterizations (C-f and G-f), under different DC bias voltages, are performed with the aim of understanding the mechanisms of impedance switching. The capacitance decrease observed in the conducting (ON) state is attributed to the inductance of the filament created during the Set stage. Transport phenomena responsible for the filament inductive behavior are discussed. Impact of  $\text{HfO}_2$  deposition process (ALD), as well as the use of bi-layer structures, on C-V and G-V characteristics are shown. This work paves the way for the realization of new capacitance memory devices (mem-capacitors) and most generally for impedance memories (ZRAM). Potential of these devices to design reconfigurable filters (controlled by voltage bias) is demonstrated in a practical way.

Keywords: Resistive memories, ReRAM, capacitance switching, mem-capacitors, impedance memories, MIM structures, voltage stress, capacitance, admittance, impedance.